

## ОСОБЕННОСТИ ИК-ГАШЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ МАРГАНЦЕМ

*Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

Один из интересных эффектов фотоэлектрических явлений в полупроводниках – это инфракрасное гашение (ИКГ) фотопроводимости (ФП). Этот эффект позволяет не только получить очень ценную фундаментальную информацию об энергетических уровнях, сечении захвата осязательного центра, но и разработать принципиально новый класс фотоприемников ИК-излучения, работающих при наличии фонового освещения.

Эффект ИК-гашения ФП наблюдался в очень многих фоточувствительных материалах [1–4]. Анализ работ показывает, что кратность ИКГ ФП в материалах ( $k = \sigma_{\phi} / \sigma_{\phi+h\nu}$ , где  $\sigma_{\phi}$  – фотопроводимость при наличии фонового освещения,  $\sigma_{\phi+h\nu}$  – фотопроводимость при наличии одновременно фонового и ИК-излучения)  $k = 0,3–5,0$ . Оно наблюдается при определенных значениях фонового освещения и ИК-излучения, спектральная область существования ИКГ ФП достаточно узкая и в основном имеет место в материалах с определенным удельным сопротивлением. Полученные данные достаточно хорошо объясняются существующей двухуровневой моделью [5–8].

Экспериментальные исследования эффекта в компенсированном кремнии, легированном марганцем, показывают, что полученные результаты существенно отличаются от данных ИКГ ФП, обнаруженных в других материалах, поэтому их трудно объяснить на основании существующей модели.

### **Эксперимент**

Компенсированный кремний, легированный марганцем, получен с помощью высокотемпературной диффузии марганца в кремний. С учетом коэффициента диффузии, растворимости и параметров исходных материалов время и температура диффузии выбирались таким образом, чтобы получить компенсированный материал  $p$ -типа Si<B,Mn> с  $\rho = 10^2–10^5$  Ом·см и перекомпенсированный материал  $n$ -типа Si<B,Mn> с  $\rho = 10^2–10^5$  Ом·см при  $T = 300$  К. В качестве исходных образцов размеры которых составляли (8,0×3,0×0,5 мм), использовался промышленный монокристаллический кремний  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho = 1, 10, 100$  Ом·см, концентрация кислорода в них  $N = (5–6) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Механическая и химическая обработки образцов до и после диффузии проводились в одинаковых условиях. После диффузионного отжига их электрические параметры измерялись с помощью эффекта Холла и четырехзондового метода. Для каждого типа и удельного сопротивления было выбрано минимум три–четыре образца, чтобы обеспечить достоверность и воспроизводимость результатов.

Фотопроводимость определялась монохроматором ИКС-21 и специального криостата, интенсивность фонового освещения измерялась люксметром, а значение мощности ИК-излучения – с помощью ИМЛУ-2. Эксперименты проводились при идентичных условиях. ИК-гашение фотопроводимости исследовалось при наличии фонового интегрального освещения после установления стационарной фотопроводимости. Затем снимались спектральные зависимости фотопроводимости в интервале  $h\nu = 0,1–1,2$  эВ.

### **Результаты**

На рис.1 приведена спектральная зависимость ФП  $p$ -Si, компенсированного марганцем, с различным удельным сопротивлением, полученным на основе исходного  $p$ -Si с  $\rho = 1$  Ом·см при наличии постоянного фонового освещения. Как видно из рисунка, независимо от удельного сопротивления образцов в области спектра  $h\nu = 0,1–0,4$  эВ фототок слабо увеличивается, а при  $h\nu \geq 0,4$  эВ начинается его уменьшение, то есть наблюдается ИК-гашение фотопроводимости. Для сильно компен-

сированных образцов с  $\rho \sim 10^5$  Ом·см с ростом энергии фотонов фототок резко уменьшается и достигает минимума при  $h\nu = 0,47-0,48$  эВ. При этом кратность гашения достигает аномально больших значений  $K \sim 10^5$ . В области  $h\nu = 0,48-0,55$  эВ кратность гашения уменьшается, а при  $h\nu = 0,56$  эВ опять наблюдается увеличение фототока (кривая 1).

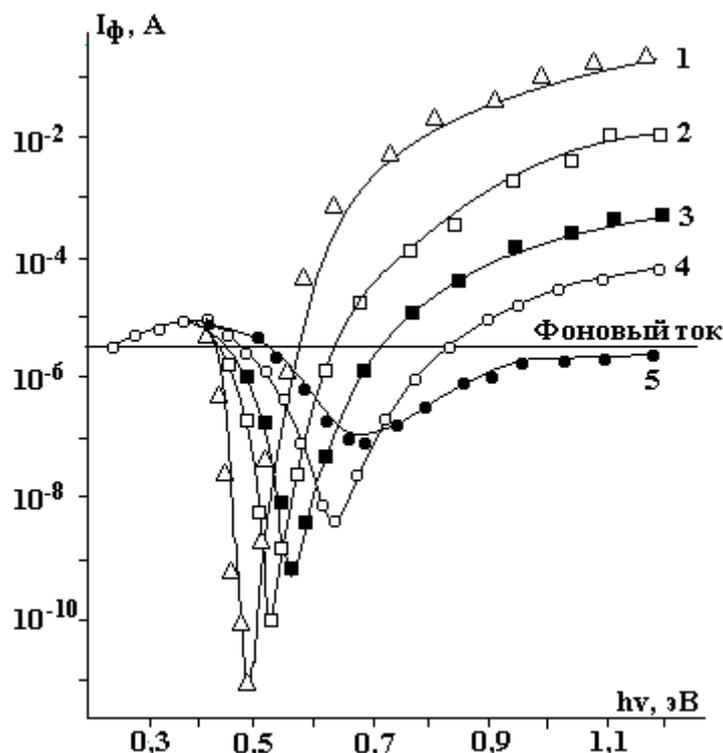


Рис. 1. Спектральная зависимость фототока в образцах  $\text{Si}\langle\text{B, Mn}\rangle$ .  $\rho$ , Ом·см: 1 –  $\approx 2 \cdot 10^5$ ; 2 –  $6 \cdot 10^4$ ; 3 –  $8 \cdot 10^3$ ; 4 –  $2 \cdot 10^3$ ; 5 –  $5 \cdot 10^2$ .  $T = 80$ ,  $E = 20$  В/см (исход. КДБ-1)

С уменьшением удельного сопротивления образцов  $p\text{-Si}\langle\text{B, Mn}\rangle$  наблюдаются следующие особенности:

- 1) кратность гашения существенно уменьшается (рис.1, кривые 2, 3);
- 2) значения энергии ИК-фотонов, при которых наблюдается максимальное ИКГ ФП, смещаются в сторону больших энергий;
- 3) спектральная область существования ИКГ ФП расширяется, если для образцов с  $\rho \sim 10^5$  Ом·см –  $h\nu = 0,40-0,56$  эВ, то для образцов с  $\rho \sim 5 \cdot 10^2$  Ом·см –  $0,4-1,1$  эВ.

Следует отметить, что ИКГ ФП наблюдается в образцах в достаточно широкой области удельного сопротивления, для  $p$ -типа  $\rho = 5 \cdot 10^2 - 10^5$  Ом·см, для  $n$ -типа –  $6 \cdot 10^3 - 10^5$  Ом·см.

Результаты исследования показали, что характер ИКГ ФП зависит от концентрации электроактивных атомов марганца в кремнии. Изготовлены сильно компенсированные образцы с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^5$  Ом·см (при  $T=300$  К) на основе исходного кремния с удельным сопротивлением  $\rho \sim 1, 10$  и  $100$  Ом·см, где концентрация бора меняется в пределах  $N_b = 2 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ , то есть в сильно компенсированных образцах на основе этих материалов концентрация электроактивных атомов марганца меняется соответственно  $N_{\text{Mn}} = 2 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ . Характер ИКГ ФП в этих образцах представлен на рис. 2. Несмотря на то что степень компенсации и удельное сопротивление образцов были одинаковы, с уменьшением концентрации электроактивных атомов марганца не только уменьшается кратность гашения ФП, но и энергия фотонов, при которых ИКГ ФП имеет максимальную кратность, смещается в сторону больших энергий, а также расширяется спектральная область ИКГ ФП.

Исследования характера ИКГ ФП в зависимости от интенсивности фонового освещения (или фонового фототока) и мощности ИК-излучения представляют большой практический интерес с точки зрения разработки фотоприемников ИК-излучения, работающих при наличии интегрального освещения. Спектральная зависимость ИКГ ФП в кремнии с  $\rho \sim 10^5$  Ом·см при различных уровнях интенсивности интегрального света представлена на рис. 3. Как следует из результатов, ИКГ ФП в компенсированном кремнии существует в достаточно широкой области интенсивности освещения интеграль-

ного света. При этом с ростом интенсивности интегрального света кратность гашения пропорционально уменьшается. Спектральная область гашения существенно не меняется, положение максимума и начала гашения практически остается постоянным независимо от интенсивности интегрального освещения.

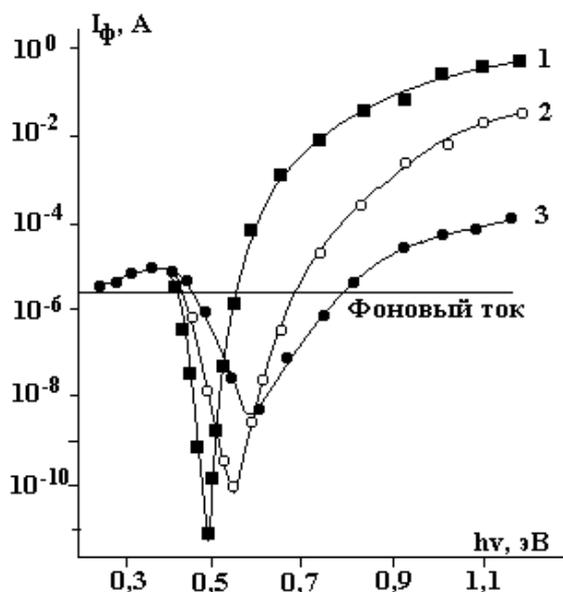


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока в образцах  $Si\langle B, Mn \rangle$  при температуре  $T=80$  К,  $E = 20$  В/см.  $\rho$ , Ом·см: 1 –  $10^5$  (исх. КДБ-1); 2 –  $10^5$  (исх. КДБ-10); 3 –  $10^5$  (исх. КДБ-100)

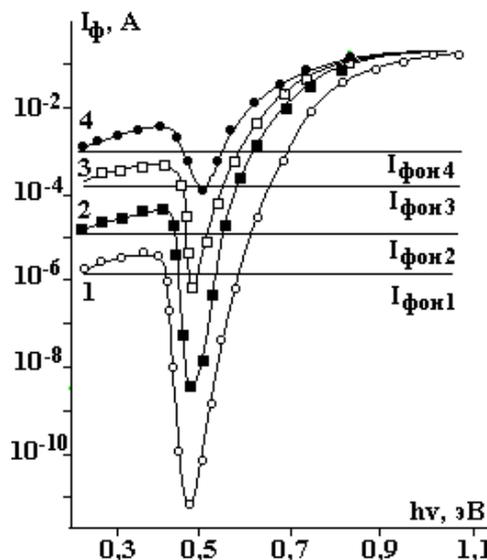


Рис. 3. Спектральная зависимость фотопроводимости в образцах  $Si\langle B, Mn \rangle$  при различной интенсивности фонового освещения.  $\rho = 10^5$  Ом·см,  $E = 20$  В/см,  $T = 80$  К:  $I_4 > I_3 > I_2 > I_1$  (исх. КДБ-1),  $I_1 = 10^{-3}$  лк,  $I_4 = 0,5$  лк

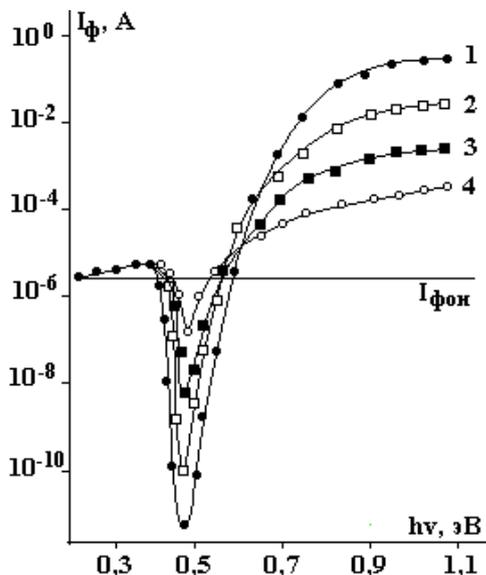


Рис. 4. Спектральная зависимость фотопроводимости в образцах  $Si\langle B, Mn \rangle$  с  $\rho = 2 \cdot 10^3$  Ом·см при различных мощностях ИК-излучения.  $E = 20$  В/см,  $T = 80$  К (исх. КДБ-1).  $P$ , Вт/(см<sup>2</sup>·с): 1 –  $10^{-5}$ ; 2 –  $1,2 \cdot 10^{-6}$ ; 3 –  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; 4 –  $3 \cdot 10^{-8}$

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты по исследованию ИКГ ФП в зависимости от мощности падающего ИК-излучения при наличии постоянного фонового интегрального освещения. Как видно из рисунка, с увеличением мощности ИК-излучения пропорционально уменьшается кратность гашения, не существенно сужается его спектральная область. Энергетическое положение максимума и начала гашения практически не зависит от мощности падающего ИК-излучения. Следует отметить, что ИКГ ФП в компенсированном кремнии наблюдается в широкой области мощности ИК-излучения.

#### Обсуждение результатов

Двухуровневая модель ИКГ ФП в полупроводниках предполагает наличие двух энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника – очувствляющего центра  $E_m$ , который имеет асимметричное сечение захвата носителей заряда ( $\sigma_n \gg \sigma_p$ , или  $S_n \gg S_p$ ), и центра рекомбинации  $E_R$ . Согласно этой модели началу гашения соответствует энергия фотонов, которые освобождают очув-

ствляющий центр от захваченных неосновных носителей тока,  $h\nu = E_m$ , а максимум гашения имеет место при энергии фотона, когда начинаются двойные оптические переходы через очувствляющий центр, то есть при  $h\nu = E_g - E_0$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. При этом кратность гашения определяется соотношением

$$K = \sqrt{\frac{S_{Rp}}{S_{mp}}},$$

где  $S_{Rp}$  и  $S_{mp}$  – сечение захвата дырок на рекомбинационных и очувствляющих центрах соответственно.

Анализ экспериментальных данных показывает, что двухуровневая модель ИКГ ФП качественно объясняет полученные результаты. Однако имеют место несколько противоречий:

1) максимум ИКГ ФП имеет место при  $h\nu = 0,47-0,48$  эВ, что не соответствует началу двойного оптического перехода. И если энергия ионизации очувствляющего центра  $h\nu$  равна 0,4 эВ, с которой начинается область ИКГ, то максимум ИКГ должен наблюдаться при  $h\nu = E_g - 0,4$  эВ =  $1,16 - 0,4 = 0,76$  эВ;

2) максимальное положение ИКГ ФП существенно зависит от концентрации электроактивных атомов марганца и удельного сопротивления материала. Как видно из рис. 1 и 2, оно имеет место при  $h\nu = 0,47-0,62$  эВ;

3) максимальная кратность гашения  $K$  достигается  $10^5-10^6$ , это означает, что сечение захвата дырок очувствляющего центра на  $10^{12}$  порядков больше, чем сечение захвата дырок на центрах рекомбинации

$$K = \sqrt{\frac{S_{pR}}{S_{pm}}}.$$

Если принять  $S_{pR} \approx 10^{-14}$  см<sup>-3</sup>, тогда  $S_{pm} \approx 10^{-26}$  см<sup>-3</sup>. Такие аномально маленькие сечения захвата трудно представить для обычных очувствляющих центров. Кроме того, спектральная зависимость кратности ИК-гашения, как известно, определяется спектральной зависимостью сечения фотоионизации очувствляющего центра  $\alpha_m(h\nu)$ . На основе экспериментальных значений  $\alpha_m(h\nu)$  для уровня марганца [9] вычислены  $\alpha_m(h\nu)$  при постоянной интенсивности собственного и ИК-освещения в области  $h\nu = 0,4-0,5$  эВ. Как следует из расчета,  $\alpha_m(h\nu)$  меняется в этом интервале максимум на 40–60%, в то время как экспериментальные результаты показывают, что кратность гашения в интервале  $h\nu = 0,40-0,48$  эВ меняется на пять порядков.

Для объяснения экспериментальных данных проведены расчеты на основе двухуровневой модели с учетом спектральной зависимости сечения фотоионизации атомов марганца. Как показали результаты исследования, между расчетными и экспериментальными данными имеет место существенное различие не только по величине, но и по характеру ИКГ ФП. Поэтому можно предположить, что в условиях сильной компенсации примесные атомы не имеют фиксированный энергетический уровень, то есть состояние примесных атомов в этом случае не будет определенным и стабильным в решетке и может существенно изменяться. Это означает, что в условиях сильной компенсации, когда концентрация равновесных носителей в десятки миллионов раз меньше, чем ионизированных примесных атомов, не только отсутствует локальная электронейтральность, но и существенно меняются условия взаимодействия примесных атомов между собой и с другими дефектами. Это стимулирует образование молекул типа  $(Mn)_2$  и  $(Mn)_4$  [10] и кластеров примесных атомов. Если учесть, что практически все примесные атомы марганца полностью ионизованы  $(Mn)^{++}$ , то появляются такие «мощные» отталкивающие центры для дырок со сверхантисимметричным сечением захвата носителей заряда  $\sigma_n \gg \sigma_p$ . Чем больше степень компенсации и концентрация электроактивных атомов марганца, тем больше концентрация таких центров. Таким образом, при этом одновременно будут действовать такие центры, как  $Mn^+$ ,  $Mn^{++}$ ,  $(Mn)_2^{+(2+4)}$ ,  $(Mn)_4^{+(2+8)}$ , и атомы примесных кластеров с различным зарядовым состоянием. В зависимости от степени компенсации (положение уровня Ферми) и концентрации электроактивных атомов марганца в материале будут более эффективно действовать только отдельные центры марганца, что определит фотоэлектрические свойства материала. Расчеты на основании экспериментальных результатов показывают, что энергетические уровни, создаваемые этими центрами, могут занимать место определенной полосы в запрещенной зоне, которая имеет расположение от  $E_c-0,4$  до  $E_v+0,5$  эВ (где  $\Delta E = 0,22$  эВ), в зависимости от степени компенсации материала и концентрации электроактивных атомов марганца. Поэтому, начиная с  $E_c-0,4$  эВ, меняется не

только плотность состояния этих центров, но и, главное, – сечение захвата на них носителей заряда. При этом сечение захвата дырок на таких центрах будет носить активационный характер:

$$S_{pm} = S_{pm}^0 \exp\left(\frac{-\varphi}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\varphi$  – потенциал, создаваемый различными центрами;  $S_{pm}^0$  – сечение захвата дырок на изолированных двукратно заряженных атомах марганца  $Mn^{++}$ .

Тогда кратность гашения будет определяться следующим образом:

$$K = \left(\frac{S_{pR}}{S_{pm}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right). \quad (2)$$

На основе экспериментальных результатов определены значения  $\varphi$  – потенциала взаимодействия от зарядового состояния и структуры центров марганца.

Полученное значение потенциала  $\varphi$  в зависимости от степени компенсации материала меняется в интервале 0,05–0,13 эВ. На основе такого предположения можно объяснить полученные экспериментальные результаты и особенности фотоэлектрических свойств сильно компенсированного кремния.

Таким образом, в условиях сильной компенсации состояние примесных атомов в решетке существенно меняется и свойства материалов при этом не определяются определенно стабильным состоянием примесных атомов. При изменении степени компенсации практически меняются положение, зарядовое состояние и энергетические уровни примесных атомов и концентрация примесных атомов в разных состояниях. В общем случае свойства материалов будут определяться совокупным действием примесных атомов, но при данной степени компенсации материала – преимущественным состоянием примесных атомов, характерных для данного случая. Такие предположения объясняют наблюдаемые многочисленные энергетические уровни отдельных примесных атомов, обнаруженные разными авторами в литературе. Эти данные дают основание считать, что целенаправленное изменение степени компенсации материала, или по-другому, целенаправленное управление состоянием и концентрацией примесных атомов в зависимости от степени компенсации материала, открывает новое, весьма перспективное направление в разработке новых материалов и создании на их основе принципиально новых функциональных приборов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев А.А., Мамадалимов А., Махкамов Ш. Исследование ФП и ИК гашение в Si<S> // ФТП. 1974. № 8. С. 262–266.
2. Шнейдер А.Д. Кинетика нарастания фототока и явление гашения фотопроводимости сернистого кадмия // ЖТФ. 1956. Т. 26. № 7. С. 1428–1432.
3. Кельдыш Л.В., Прошко Г.П. Инфракрасное поглощение в сильнолегированном германии // ФТТ. 1963. № 5. С. 3378–3381.
4. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Определение параметров рекомбинационных центров в сульфиде кадмия с помощью кинетики ИК гашения // ДАН СССР. 1965. В.6. С. 1717–1720.
5. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. ИЛ. М., 1962.
6. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Комплексное исследование кинетики процессорекombинации инфракрасного гашения фототока в сульфиде кадмия // ФТТ. 1965. № 7. С. 1717–1721.
7. Калашиников С.Г. К теории температурного гашения фотопроводимости // ФТП. 1971. № 5. С. 522–530.
8. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962.
9. Ахмедов М.М., Берман Л.С., Костина Л.Т., Лебедев А.А. Исследование параметров уровней марганца в кремнии емкостными методами // ФТП. 1975. Т. 9. № 12. С. 2351–2354.
10. Людвиг Д., Вудбери Г. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. ИЛ. М., 1968.

Поступила 03.02.04

## Summary

The present work contains the experimental results on the investigation of infra-red quenching of photoconductivity (IRQ PC) in strongly compensated Silicon. It has been shown that IRQ PC in such materials is characterized by anomalous high values, which is difficult to explain using the existing physical models. The physical model of IRQ PC in such materials is presented.