

ДОЛГОЖИВУЩИЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ В АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский

*Институт радиотехники и электроники
Российской академии наук
103907, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20 ноября 1996 г.

Показано, что времена жизни носителей заряда в наименее возбужденных состояниях ряда примесей III и V групп в алмазе, кремнии и германии могут на много (4–6) порядков превышать времена жизни свободных носителей заряда. Накопление носителей на этих долгоживущих возбужденных уровнях приводит к возникновению ряда новых эффектов — прыжковой фотопроводимости по долгоживущим возбужденным состояниям примесей в постоянном и микроволновом электрических полях, медленной релаксации индуцированного поглощения и инфракрасному поглощению при энергиях, меньших энергии ионизации примеси.

1. ВВЕДЕНИЕ

В легированных и компенсированных алмазоподобных полупроводниках наиболее эффективным процессом, определяющим скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда при монополярном возбуждении, является захват на притягивающие примесные центры. Интенсивное исследование захвата на такие центры в полупроводниках ведется уже более тридцати лет. Физическая природа гигантских сечений захвата, на несколько порядков превышающих геометрические сечения невозбужденных примесей, впервые была объяснена М. Лэксом [1]. Разработанная к настоящему времени теория каскадного захвата на притягивающие примесные центры [2], основанная на идее Лэкса, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Суть каскадной модели состоит в том, что носитель захватывается не в основное состояние примеси, а в одно из высоких возбужденных состояний и затем диффундирует вниз по энергетической «лестнице» близко расположенных возбужденных уровней примеси, испуская и поглощая акустические фононы.

Однако модель каскадного захвата не учитывает дискретности энергетического спектра примесей и предполагает существование близко расположенных возбужденных уровней, расстояние между которыми намного меньше энергии характерного фона, с участием которого осуществляется переход. При этом узким местом считается захват свободного носителя из зоны на высокий возбужденный уровень, а темп релаксации возбужденных состояний предполагается достаточно большим. Однако, по мере того как носитель движется вниз по возбужденным уровням, величина энергетических ступенек между уровнями возрастает. В этом случае внутрицентровые безызлучательные переходы могут стать достаточно медленными, а время жизни носителей τ^* в таких возбужденных состояниях может существенно превысить времена жизни свободных носителей τ . Такие долгоживущие возбужденные состояния примесей должны существенно влиять на процессы релаксации неравновесных носителей заряда.

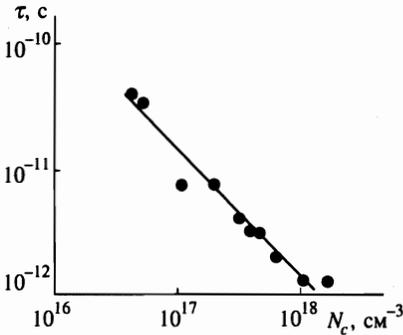


Рис. 1. Зависимость времени жизни дырок τ от концентрации компенсирующей примеси N_c в алмазе, легированном бором при 300 К

Возможность существования долгоживущих возбужденных состояний примесей в алмазоподобных полупроводниках связана с их сложной зонной структурой. Наинизшими возбужденными состояниями доноров V группы являются состояния $1S(\Gamma_5, \Gamma_3)$, образованные за счет долин-орбитального взаимодействия. В случае акцепторов в алмазе и кремнии наинизшими являются возбужденные состояния $1S(\Gamma_7^+)$, образованные за счет спин-орбитального взаимодействия [3]. В силу одинаковой четности дипольные излучательные переходы между этими возбужденными и основным состояниями запрещены. Расчет вероятностей таких переходов с участием фононов является сложной задачей. Поэтому экспериментальные исследования этих состояний имеют принципиальное значение.

Настоящая работа посвящена исследованию явлений, связанных с накоплением неравновесных носителей заряда на долгоживущих возбужденных состояниях ряда примесей III и V групп в алмазе, кремнии и германии.

2. АЛМАЗ

Исследования фотоэлектрических свойств синтетических алмазов, легированных бором, интересны в связи с тем, что примесь бора обладает высокой растворимостью, ей соответствует достаточно глубокий уровень с энергией ионизации $E_i \approx 370$ мэВ, а сильное взаимодействие дырок с оптическими фононами может обеспечивать субнаносекундные времена примесного фотоответа [4].

Исследовались монокристаллы полупроводникового алмаза кубической формы объемом около 10^{-5} см^{-3} , синтезированные в условиях высокого давления и температуры. Легирование образцов примесями бора и азота проводилось в процессе синтеза [5]. В отобранных кристаллах концентрация бора N_0 составляла (10^{16} – 10^{19} см^{-3}), а степень компенсации — (10–90)%. На грани кристаллов наносились токовые контакты. Электропроводность образцов в диапазоне температур 370–90 К определялась двумя механизмами: при высоких температурах — дырочной проводимостью по валентной зоне, при низких — прыжковой проводимостью по основному состоянию бора. В [5] показано, что величина прыжковой проводимости экспоненциально зависит от среднего расстояния между акцепторами, а боровский радиус основного состояния составляет ~ 10 Å.

Исследовались амплитудно-частотная, спектральная и температурная зависимости

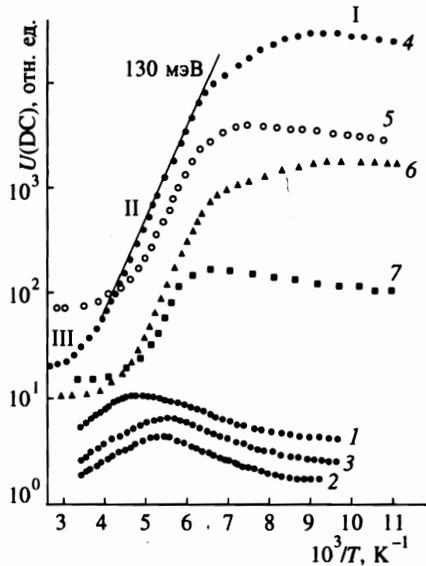


Рис. 2. Температурные зависимости фотоответа $U(\text{DC})$ алмаза, легированного бором. Концентрации примесей в образцах (см^{-3}):

Обр.	1	2	3	4	5	6	7
N_0	$2.6 \cdot 10^{17}$	$3.2 \cdot 10^{17}$	$9.6 \cdot 10^{17}$	$2.6 \cdot 10^{18}$	$2.7 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{18}$	$2.8 \cdot 10^{18}$
N_c	$2 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	$4.3 \cdot 10^{17}$

примесного фотоответа в постоянном электрическом поле $U(\text{DC})$, пропорционального величине изменения проводимости. При высоких температурах, $T > 200$ К, примесь бора лишь частично ионизована и проводимость экспоненциально (с энергией активации $E_i = 370$ мэВ) зависит от температуры. В этой области при низких частотах модуляции возбуждающего излучения, $f < 10^4$ Гц, $U(\text{DC})$ определялся болометрическим эффектом, инерционность которого составляла $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} с. Используя относительно высокие частоты f , можно было полностью подавить болометрический ответ и исследовать фотопроводимость [6]. Сравнивая квазистационарные значения фотопроводимости и болометрического ответа и измеряя постоянную времени последнего, можно определить значение $\mu\tau$, где μ — подвижность. Это позволило оценить времена жизни τ свободных дырок в алмазе, которые в исследованных кристаллах малы ($\tau < 10^{-10}$ с), и определение их другими методами является достаточно сложной задачей. При этом τ обратно пропорционально концентрации компенсирующей примеси N_c (рис. 1), а сечение захвата на ионизованные атомы бора $\sim 10^{-13}$ см^2 при 300 К в согласии с [2].

В относительно слабо легированных образцах алмаза ($N_0 < 10^{18}$ см^{-3}) примесная фотопроводимость обусловлена свободными дырками [7] и слабо зависит от T (рис. 2, кривые 1–3). Однако в сильно легированных ($N_0 > 10^{18}$ см^{-3}) и компенсированных кристаллах оказалось, что температурные и спектральные зависимости $U(\text{DC})$ имеют совершенно аномальный вид и резко отличаются от зависимостей в слабо легированных образцах (рис. 2, кривые 4–7). Квазистационарная фотопроводимость за счет свобод-

ных дырок наблюдалась только вблизи комнатной температуры (участок III на кривых 4–7, рис. 2). При понижении температуры фотоответ $U(\text{DC})$ экспоненциально возрастал (участок II рис. 2). При этом в сильно легированных и компенсированных образцах фотоответ увеличивался на три порядка. Энергия активации E_i на участке экспоненциального роста ответа при увеличении энергии кванта $\hbar\omega$ возбуждающего излучения периодически изменялась, принимая значения близкие к 130 или 170 мэВ. $U(\text{DC})$ экспоненциально возрастал при понижении температуры также и при внутрицентровом фотовозбуждении ($\hbar\omega = 347$ мэВ). Спектральная зависимость фотоответа в сильно легированных образцах имела осциллирующий характер с периодом, соответствующим энергии оптического фонона $\hbar\omega_0 \simeq 165$ мэВ [8, 9].

Характерные времена фотоответа τ^* намного превышали времена жизни свободных дырок. При $T = 90$ К и энергиях фотонов, соответствующих энергии активации $E_i \simeq 130$ мэВ, значение τ^* составляло 40 нс, а при $E_i \simeq 170$ мэВ было равно 200 нс (см. ниже рис. 12), в то время как время жизни свободных дырок, по нашей оценке, не превышало 10^{-3} нс. Из сравнения температурных зависимостей фотоответа и темновой проводимости установлено, что экспоненциальный рост фотопроводимости при понижении температуры происходил в области температур, где темновая проводимость определялась прыжковым механизмом.

Возрастание на несколько порядков времени релаксации фотопроводимости, резкое изменение спектральных и температурных зависимостей фотоответа при увеличении легирования и компенсации в образцах алмаза обусловлены накоплением носителей на долгоживущих возбужденных состояниях примесей. Дырки, возбужденные светом в валентную зону или высокие возбужденные состояния примеси, релаксируют в глубокие возбужденные состояния, увеличивая их заселенность. Изменение заселенности возбужденных состояний приводит к возрастанию прыжковой проводимости по этим глубоким состояниям. Величина такой фотопроводимости определяется концентрацией носителей на возбужденных состояниях и вероятностью прыжка носителя. Эта вероятность должна экспоненциально зависеть от боровского радиуса [10] и для возбужденного состояния должна быть намного выше, чем для основного.

Вызванное светом изменение проводимости по возбужденным состояниям примесей может превысить фотопроводимость в зоне свободных носителей заряда лишь при большой заселенности возбужденных уровней, намного превышающей концентрацию фотодырок в валентной зоне. Это возможно, если время жизни дырок в возбужденных состояниях τ^* много больше времени жизни свободных носителей заряда τ . Модель прыжковой фотопроводимости, основанная на учете эффекта накопления носителей в долгоживущих возбужденных состояниях примесей, объясняет наблюдаемые на опыте аномальные температурные зависимости фотопроводимости в сильно легированных образцах [8].

Действительно, при низких температурах, когда термический выброс носителей с глубоких возбужденных состояний мал, а их заселенность определяется балансом между захватом дырок из валентной зоны или более высоких возбужденных состояний и релаксацией в основное состояние, прыжковая фотопроводимость по этим глубоким уровням практически не зависит от температуры (участки I кривых 4–7 на рис. 2). С повышением температуры заселенность долгоживущих возбужденных состояний начинает уменьшаться вследствие термической ионизации и в температурной зависимости наблюдается экспоненциальное убывание фотоответа с энергией активации, соответствующей энергии ионизации долгоживущих уровней, заселенных при возбуждении (участки II кривых

4-7 на рис. 2). Простой расчет показывает, что температура T^* , при которой должно начинаться экспоненциальное убывание прыжковой фотопроводимости, определяется энергией ионизации возбужденного уровня E_i , обеспечивающего проводимость, и отношением времен жизни носителей в валентной зоне и на этом возбужденном уровне, что может быть представлено как

$$kT^* > \frac{E_i}{\ln(N_v\tau^*/N_c\tau)}, \quad (1)$$

где N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне, N_c — концентрация компенсирующей примеси. При достаточно высоких температурах прыжковая фотопроводимость перестает быть доминирующей и фотоответ определяется проводимостью за счет свободных дырок (участки III на рис. 2).

Наблюдаемые в эксперименте два значения энергии активации фотопроводимости, периодически сменяющие друг друга в зависимости от $\hbar\omega$, указывают на то, что прыжковая фотопроводимость осуществляется по одному из двух возбужденных состояний примеси бора с энергией ионизации $\simeq 130$ и $\simeq 170$ эВ, времена жизни носителей на которых составляют соответственно 40 и 200 нс. Период изменения E_i приблизительно соответствует энергии $\hbar\omega_0$. Это обстоятельство позволяет заключить, что захват свободных дырок на долгоживущие уровни происходит с испусканием оптических фононов. Спектральная зависимость фотоответа в сильно легированных и компенсированных образцах объясняется заселением тех же двух возбужденных долгоживущих уровней с разными τ^* . Рассчитанное по (1) значение T^* для этих двух уровней хорошо согласуется с экспериментом [8].

Прыжки носителей, находящихся в возбужденных состояниях, происходят на ионизованные атомы основной примеси. Вероятность прыжка может быть достаточно велика лишь в том случае, когда концентрация ионизованных центров, равная концентрации компенсирующей примеси N_c , велика. Величина прыжковой подвижности μ_h должна экспоненциально зависеть от расстояния между ионизованными атомами основной примеси. Оценить эту зависимость из экспериментальных данных можно путем сравнения величин квазистационарного ответа в области прыжковой фотопроводимости $U(\text{DC})_I$ (участки I на рис. 2) и ответа $U(\text{DC})_{III}$ (участок III на рис. 2), обусловленного свободными дырками, в образцах с различными N_c .

Действительно, $U(\text{DC})_I \propto \tau^*\mu_h$, а $U(\text{DC})_{III} \propto \mu/N_c$ (рис. 1), откуда $\mu_h \propto U(\text{DC})_I/U(\text{DC})_{III}N_c$. На рис. 3 приведены такие зависимости, соответствующие заселению долгоживущих состояний с энергиями ионизации 130 и 170 мэВ. Видно, что μ_h экспоненциально зависит от $N_c^{-1/3}$. Характерные радиусы возбужденных состояний, оцененные из рис. 3, близки к 20 Å.

Состояния с энергиями ионизации 130 и 170 мэВ лежат значительно ниже состояний серии $P_{3/2}$ [3], хорошо известных из спектров поглощения и фотопроводимости алмаза, легированного бором. Слабое оптическое поглощение в области энергий около 200 мэВ наблюдалось ранее только в сильно легированном алмазе [11], что указывает на то, что оптические переходы между основным и этими возбужденными состояниями являются «запрещенными». На это же указывает большое время жизни дырок в этих состояниях. Оба обстоятельства свидетельствуют о том, что эти возбужденные и основное состояния имеют одинаковую четность, а их происхождение связано со спин-орбитальным расщеплением основного состояния.

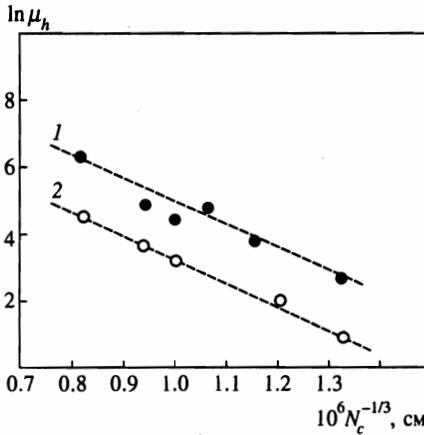


Рис. 3. Функциональная зависимость прыжковой подвижности $\mu_h \propto U(\text{DC})_I / U(\text{DC})_{III} N_c$ по возбужденным уровням примеси бора в алмазе с $E_i \sim 130$ (1) и 170 (2) мэВ от концентрации компенсирующей примеси N_c при 90 К

3. КРЕМНИЙ

Исследовались образцы кремния, легированного примесями III и V групп — В, Ga, In, As, P, Sb, Bi в концентрациях N_0 (10^{15} – 10^{18} см $^{-3}$) в процессе бестигельной зонной плавки. Энергии ионизации этих примесей лежат в интервале от 43 (Sb) до 157 (In) мэВ [3]. Компенсирующая примесь фосфора в концентрациях N_c (10^{12} – 10^{14} см $^{-3}$) вводилась в ряд образцов с дырочной проводимостью путем нейтронного трансмутационного легирования. В другие образцы компенсирующие примеси в заданной концентрации вводились при зонной кристаллизации. Контакты к образцам создавались ионной имплантацией.

Как уже отмечалось, в сильно легированном алмазе прыжковая фотопроводимость преобладала в той области концентраций и температур, в которой проводимость также была прыжковой. Следовало ожидать, что и в кремнии аналогичные явления должны проявляться при $N_0, N_c > 10^{17}$ см $^{-3}$. Действительно, в образцах с такой концентрацией при 4.2 К и возбуждении CO $_2$ -лазером проявлялась медленная ($\sim 10^{-2}$ с) релаксация $U(\text{DC})$. Однако известно, что кремний с такими концентрациями примесей используется для изготовления охлаждаемых болометров, имеющих приблизительно такие же времена релаксации. Как будет видно из дальнейшего, времена релаксации возбуждения примесей в кремнии имеют тот же порядок величины. Поэтому в кремнии нельзя использовать различие времен релаксации фотопроводимости и болометрического ответа для их разделения, как это было сделано в легированном алмазе. При меньших N_0 времена релаксации $U(\text{DC})$ составляли 10^{-7} – 10^{-10} с и определялись временем жизни свободных носителей заряда τ .

Совершенно другая ситуация реализовалась при исследовании примесного фототовета легированного кремния в микроволновом (36–40 ГГц) электрическом поле $U(\text{MCW})$ [12].

На рис. 4 представлены временные зависимости $U(\text{MCW})$ для двух образцов кремния, легированного In и В, при их примесном фотовозбуждении импульсами излучения СО- или СО $_2$ -лазеров длительностью $\Delta t \simeq 50$ мкс. Видно, что проявляются две компоненты ответа — быстрая, с длительностью меньше ширины строба (50 мкс), и медленная, постоянная времени которой τ^* различна для этих образцов. Существование

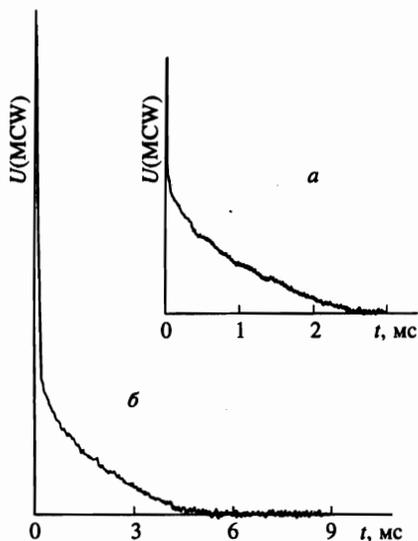


Рис. 4. Временные зависимости $U(\text{MCW})$ ($T = 5 \text{ K}$) при импульсном фотовозбуждении кремния, легированного бором ($N_0 = 2.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$) (а), индием ($N_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_c = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) (б)

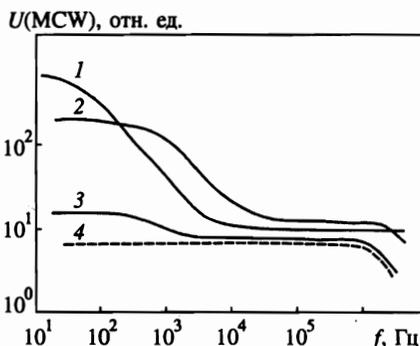


Рис. 5. Зависимости $U(\text{MCW})$ (1-3) и $U(\text{DC})$ (4) от частоты модуляции f возбуждающего излучения при 5 К в кремнии, легированном различными примесями в концентрациях N_0 и N_c (см^{-3}): 1 — Sb ($2.7 \cdot 10^{16}$; $1.4 \cdot 10^{15}$), 2 — In ($9 \cdot 10^{16}$, 10^{13}), 3, 4 — В ($2.8 \cdot 10^{16}$, $5 \cdot 10^{12}$)

быстрой и медленной компонент $U(\text{MCW})$ хорошо видно из амплитудно-частотных зависимостей, приведенных на рис. 5 для образцов кремния, легированного различными примесями. Установлено, что постоянная времени релаксации медленной компоненты τ^* зависит от химической природы как основной, так и компенсирующей примеси, но практически не зависит от их концентраций при $N_0 > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и температуры при $T < 15 \text{ K}$ [13]. Значения τ^* , определенные из импульсных и (или) частотных измерений, приведены в таблице. Видно, что медленная релаксация наблюдается для всех исследованных основных примесей, кроме Ga и Bi. В кремнии, легированном этими примесями, $U(\text{MCW})$ имел лишь быструю компоненту, соответствующую релаксации свободных носителей заряда.

Времена τ^* (мс) медленной релаксации $U(\text{MCW})$ в кремнии, легированном различными основными N_0 и компенсирующими N_c примесями

N_0/N_c	B	Ga	In	P	As	Sb	Bi
B	—	—	—	0.5	—	—	1.6
Ga	—	—	—	$< 10^{-5}$	—	—	—
In	—	—	—	2	—	—	—
P	0.7	—	—	—	—	—	—
As	0.6	—	—	—	—	—	—
Sb	0.8	4	8	—	—	—	—
Bi	$< 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—

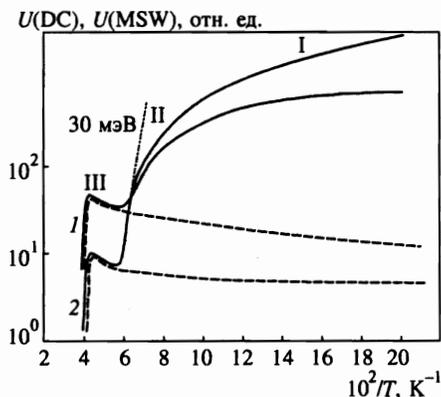


Рис. 6. Температурные зависимости $U(\text{DC})$ (штрих) и $U(\text{MCW})$ (сплошные кривые) при квазистационарном возбуждении кремния, легированного Sb и компенсированного В в концентрациях N_0 и N_c (см^{-3}): 1 — $2.7 \cdot 10^{16}$, $1.4 \cdot 10^{15}$, 2 — 10^{17} , $2 \cdot 10^{16}$

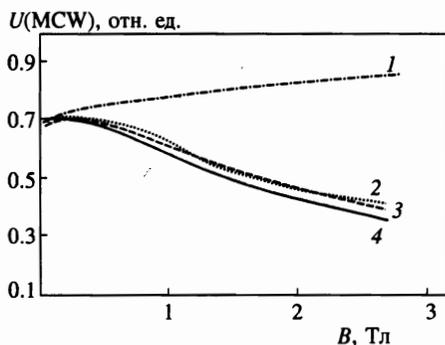


Рис. 7. Зависимость $U(\text{MCW})$ ($T = 5 \text{ K}$) от индукции магнитного поля B в кремнии, легированном бором ($N_0 = 3.5 \cdot 10^{16}$; $N_c = 10^{13} \text{ см}^{-3}$), при частоте модуляции возбуждающего излучения f (Гц): 1, 2 — $1.2 \cdot 10^3$, 3, 4 — $1.8 \cdot 10^6$ и скорости фотовозбуждения G : 1, 3 — G_1 ; 2, 4 — G_2 ; $G_2/G_1 = 20$

Температурные зависимости быстрой $U(\text{DC})$ и медленной $U(\text{MCW})$ компонент фотопроводимости для образцов кремния, легированного Sb, при квазистационарном фотовозбуждении представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что, как и в алмазе, здесь выделены 3 характерных участка — участок III, где $U(\text{MCW})$ и $U(\text{DC})$ совпадают; участок II, где $U(\text{MCW})$ экспоненциально возрастает с энергией $E_i \approx 30 \text{ мэВ}$, приблизительно соответствующей энергиям ионизации возбужденных уровней $1S(\Gamma_3, \Gamma_3)$ примеси Sb; участок I, на котором $U(\text{MCW})$ превышает $U(\text{DC})$ на два-три порядка. Аналогичные зависимости установлены и для других примесей III и V групп в кремнии [13, 14]. Температурный интервал I, в котором медленная компонента доминирует над фотопроводимостью за счет свободных носителей, определялся как видом примеси, так и ее концентрацией, а также содержанием компенсирующей примеси. Различие амплитуд быстрой и медленной компонент фотопроводимости было тем больше, чем выше концентрация как основной, так и компенсирующей примесей. При низких температурах это различие могло достигать трех порядков. Амплитуда медленной компоненты фотоответа насыщалась с увеличением скорости возбуждения и при больших уровнях возбуждения быстрая компонента преобладала [14].

На рис. 7 приведены зависимости $U(\text{MCW})$ от индукции магнитного поля B для образца кремния, легированного бором, при различных скоростях возбуждения G и частотах модуляции f возбуждающего излучения. Видно, что при 5 K в условиях, когда преобладает быстрая компонента фотопроводимости (высокие G или f), эта зависимость соответствует обычному эффекту поперечного магнитосопротивления при подвижности свободных дырок $\sim 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Однако при низких G и f фотоответ $U(\text{MCW})$ слабо возрастал с ростом B , что не может быть обусловлено фотопроводимостью за счет свободных дырок.

Совокупность приведенных экспериментальных результатов указывает на то, что

причиной возникновения медленной компоненты $U(MCW)$ является накопление фотоносителей на долгоживущих возбужденных уровнях примесей. При этом и в алмазе, и в кремнии основные закономерности аналогичны, но в кремнии они проявляются в микроволновом электрическом поле при меньших концентрациях и степени компенсации. Прямое участие долгоживущих состояний примесей в наблюдаемых явлениях подтверждается отсутствием медленной релаксации $U(MCW)$ в случае примесей Ga и Bi. Быстрая внутрицентровая релаксация неравновесных носителей в этих примесях может происходить за счет испускания оптического фона [3]. Энергии возбужденных состояний B, In, P, Sb и As лежат вне области энергий оптических фононов, и носители заряда при релаксации могут накапливаться на долгоживущих возбужденных уровнях.

Количественная интерпретация результатов экспериментов базируется на модели поляризационной фотопроводимости в микроволновом электрическом поле [15], в основе которой лежит модель равновесной прыжковой проводимости в низкочастотном электрическом поле [16]. Поляризационная проводимость возникает в легированном и компенсированном полупроводнике вследствие изменения дипольного момента пар ионизованных атомов основной и компенсирующей примесей, индуцированного переменным электрическим полем. Она может на много порядков превышать проводимость в постоянном электрическом поле. При примесном возбуждении вклад в поляризационную фотопроводимость дают прыжки носителей заряда между возбужденным и ионизованным атомом основной примеси. Так как боровский радиус a^* возбужденного состояния больше радиуса основного состояния примеси a , поляризационная проводимость при возбуждении должна возрастать, и проблема сводится к вычислению вероятности таких прыжков. В наших экспериментах частота электрического поля была более чем на 6 порядков выше, чем в [16]. При таких частотах вклад в поляризационную проводимость могут давать только близкие пары. Рассмотрим ситуацию для полупроводника с дырочной проводимостью.

Накопление носителей на долгоживущих возбужденных состояниях происходит в результате захвата их как на изолированные ионы основной примеси, так и на диполи (пары ионов основной и компенсирующей примесей). Процессы фотоионизации и захвата являются случайными, поэтому при малом уровне возбуждения вероятность образования близких пар, состоящих из возбужденного атома и изолированного иона основной примеси, мала. При захвате на диполи возбужденные атомы локализируются вблизи ионов компенсирующей примеси, образуя положительно заряженные пары. И в этом случае сразу после захвата возбужденный и ионизованный атомы основной примеси достаточно удалены друг от друга. Однако электростатическое притяжение между изолированными отрицательно заряженными ионами основной примеси и положительно заряженными парами приводит к тому, что отрицательный заряд «дрейфует» к положительно заряженному комплексу. Дрейф происходит за счет прыжков носителей между атомами основной примеси. Если время дрейфа не превышает существенно время жизни возбужденных атомов, то в результате образуются комплексы, состоящие из возбужденного и ионизованного атомов основной примеси и иона компенсирующей примеси. Расчет показывает [15], что концентрация таких троек-комплексов N_{*+-} при температурах, когда термической ионизацией возбужденных примесей можно пренебречь, равна при стационарном возбуждении

$$N_{*+-} = CG\tau^*/(1 + \tau_M/\tau^*), \quad (2)$$

при возбуждении импульсами длительностью $\Delta t < \tau_M$

$$N_{*+-} = CG\Delta t \exp(-t/\tau^*) [1 - \exp(-t/\tau_M)] \quad (3)$$

и определяется:

а) долей рекомбинационного потока носителей, которые захватываются на диполи:

$$C = \frac{\alpha(+-)N(+)}{\alpha(+-)N(+)+\alpha(-)N(-)}, \quad (4)$$

где $N(-)$, $N(+)$ — концентрации соответственно одиночных и дипольных центров захвата, $\alpha(-)$, $\alpha(+)$ — соответствующие коэффициенты захвата;

б) прыжковой проводимостью σ_h в постоянном электрическом поле по основному состоянию примеси:

$$\tau_M = \varepsilon/4\pi\sigma_h \propto \exp(\beta r_s/a), \quad (5)$$

где $r_s = (4\pi N_0/3)^{-1/3}$, β — параметр «протекания» [10], ε — диэлектрическая проницаемость;

в) временем жизни носителей на возбужденном состоянии τ^* и скоростью фотовозбуждения G .

Величина поляризационной прыжковой фотопроводимости определяется выражением [15]

$$\sigma(\text{MCW}) = \frac{N_{*+-}}{2r_s^2} \frac{\varepsilon}{5 \cdot 10^{-13}} \left(\frac{a^*}{2}\right)^5 \frac{\Gamma(13/2)}{2^{13/2}}. \quad (6)$$

Из (6) видно, что концентрация троек-комплексов N_{*+-} (2), (3) определяет функциональные зависимости $\sigma(\text{MCW})$ от скорости фотовозбуждения, концентраций основной и компенсирующей примесей и температуры.

Апробация модели была выполнена для большой серии образцов кремния, легированного бором и компенсированного фосфором, при квазистационарном фотовозбуждении [14]. Было установлено, что медленная компонента $U(\text{MCW})$ линейно возрастает при увеличении скорости возбуждения G и насыщается, когда концентрация возбужденных атомов превышает концентрацию компенсирующей примеси ($G\tau^* > N_c$). Это значит, что при таком уровне фотовозбуждения создается максимальная концентрация троек атомов, определяющих прыжковую фотопроводимость, так как вблизи каждого иона компенсирующей примеси локализованы возбужденный и ионизованный атомы основной примеси, и дальнейшее увеличение возбуждения не должно приводить к возрастанию $\sigma(\text{MCW})$.

Зависимость N_{*+-} от концентрации компенсирующей примеси определяется долей потока C неравновесных носителей заряда, которые захватываются на диполи (4). При этом $C(N_c)$ можно определить из температурных зависимостей $U(\text{DC})$, обусловленных свободными дырками, в образцах с различным N_c [15]. Экспериментальные зависимости $U(\text{MCW})$ и C от N_c представлены на рис. 8.

Скорость образования активных троек примесных атомов определяется величиной σ_h и экспоненциально зависит от концентрации основной примеси N_0 . В образцах с $N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и переменной N_0 при низких температурах (5 К) амплитуда медленной компоненты $U(\text{MCW})$ слабо зависит от концентрации основной примеси, если

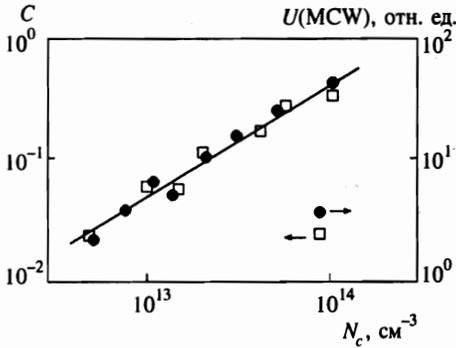


Рис. 8. Зависимость $U(\text{MCW})$ и параметра C (формула (4)) от концентрации фосфора N_c в кремнии, легированном бором ($N_0 = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), при 5 К

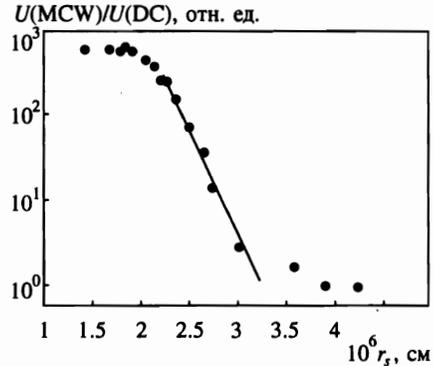


Рис. 9. Зависимость $U(\text{MCW})/U(\text{DC})$ в кремнии, легированном бором в различных концентрациях N_0 и фосфором ($N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$), от $r_s = (4\pi N_0/3)^{-1/3}$ при 5 К

$N_0 > 2.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а при меньших N_0 — экспоненциально убывает с ростом среднего расстояния между атомами основной примеси (рис. 9). Такая зависимость следует из выражений (2) и (5) и определяется соотношением между τ^* и τ_M .

При повышении температуры происходит медленное уменьшение $U(\text{MCW})$ вследствие термического разрушения троек [15], которое затем сменяется участком экспоненциального спада ($T > 15 \text{ К}$), вызванного термической ионизацией возбужденных уровней (рис. 6). Определенные по экспоненциальному участку энергии активации E_i для примесей В и Sb составляют 23 [14] и 30 мэВ (рис. 6), что соответствует энергиям ионизации наименее возбужденных состояний этих примесей [3].

Как уже отмечалось, время жизни возбужденных состояний τ^* зависит от химической природы не только основной, но и компенсирующей примеси (таблица). Этот результат может быть следствием участия в процессе релаксации активных троек. Действительно, присутствие в непосредственной близости от возбужденного атома основной примеси тяжелого компенсирующего иона может привести к возмущению спектра локальных фононов и повлиять на время релаксации τ^* .

При заселении долгоживущих возбужденных состояний в спектре поглощения возбужденного кристалла должно появиться дополнительное поглощение, соответствующее ионизации долгоживущих возбужденных уровней. Однако в спектральных экспериментах всегда неизбежно присутствует фоновое излучение комнатной температуры, попадающее на кристалл от теплых частей криостата. Максимальный поток квантов фонового излучения приходится на область энергий, соответствующих максимальной примесной фоточувствительности кремния, легированного большинством примесей III и V групп. Таким образом, в образцах, находящихся под воздействием фона, долгоживущие возбужденные состояния части атомов основной примеси оказываются заселенными. Действительно, при исследовании поглощения в условиях фонового возбуждения было обнаружено поглощение в ИК области спектра при энергиях меньших энергии ионизации основного состояния примеси [13]. Вместе с тем фон является мощным источником инфракрасного излучения, поглощение которого должно зависеть от заселенности долгоживущих возбужденных состояний примесей. Воздействие модули-

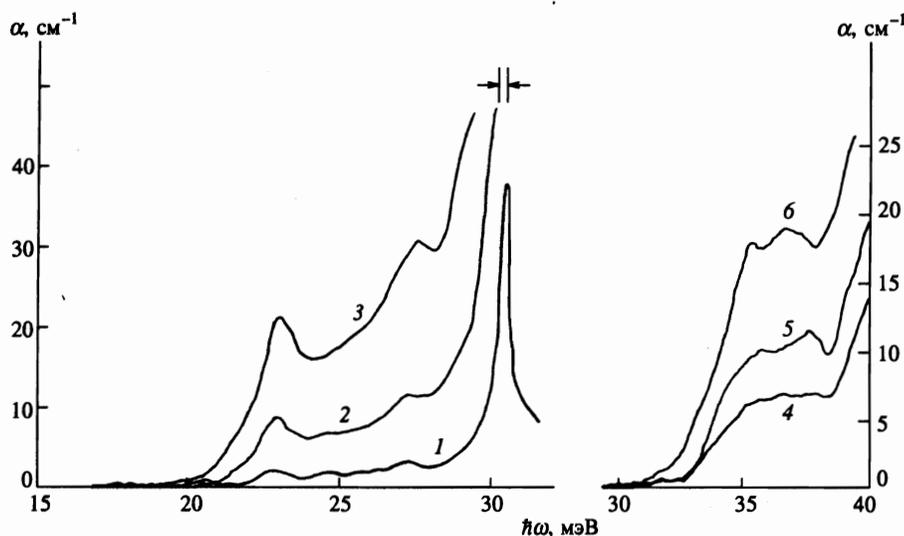


Рис. 10. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α кремния при 4.2 К, легированного в концентрациях N_0 (10^{16} см^{-3}) бором (1 — 3.5, 2 — 7.6, 3 — 15) и мышьяком (4 — 12, 5 — 18, 6 — 20)

рованного примесного возбуждения на образцы кремния приводило к модуляции заселенности долгоживущих возбужденных состояний примесей и вызывало модуляцию поглощения фонового излучения возбужденными примесями. Такое индуцированное поглощение проявлялось при возбуждении образцов кремния модулированным излучением лазеров [17]. Для регистрации изменения поглощения фонового излучения за образцом располагалось фотосопротивление, перед которым помещался защитный светофильтр, предотвращавший засветку фотосопротивления лазерным излучением. Для выделения определенной спектральной области можно было размещать светофильтры как за образцом, так и перед ним. Было обнаружено [13], что, действительно, при примесном возбуждении образцов легированного кремния возникает отклик фотосопротивления, соответствующий увеличению поглощения в образцах кремния. При этом характерные времена релаксации τ^* индуцированного поглощения были близки к временам релаксации $U(\text{MCW})$ в тех же образцах. Использование различных светофильтров и фотосопротивлений позволило определить, что для примесей мышьяка и бора индуцированное поглощение фонового излучения при примесном фотовозбуждении образцов наиболее эффективно в диапазоне энергий квантов 20–40 мэВ.

Спектры поглощения образцов кремния, легированного бором и мышьяком, при воздействии фонового излучения приведены на рис. 10. Спектры имеют ступенчатый вид. Длинноволновая граница поглощения соответствует 32 мэВ для примеси мышьяка и совпадает с энергией ионизации наинизших возбужденных состояний $1S(\Gamma_3, \Gamma_3)$, образованных за счет долин-орбитального расщепления [3]. Для примеси бора длинноволновая граница 23 мэВ может соответствовать как ионизации возбужденного состояния $1S(\Gamma_7^+)$, так и возбуждению дырки в это состояние из основного [18]. Учитывая, что состояние $1S(\Gamma_7^+)$ является синглетным, в то время как основное состояние вырождено и должно расщепляться при деформации [3], были исследованы спек-

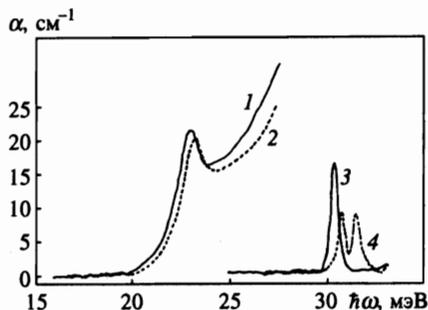


Рис. 11. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α кремния при 4.2 К, легированного бором в концентрациях N_0 : 1, 2 — $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3, 4 — $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при сжатии в направлении [110] давлением P (МПа): 1, 3 — 0; 2, 4 — 44

тры поглощения при одноосном сжатии образцов. На рис. 11 приведены такие спектры поглощения при небольшом давлении в направлении [110]. Видно, что в сильно легированном образце длинноволновый край полосы поглощения лишь сдвигается в область больших энергий, но не расщепляется, а величина поглощения практически не изменяется. Эти результаты подтверждают заключение о том, что и в случае примеси бора поглощение связано с ионизацией наинизшего возбужденного состояния, заселенного при поглощении фонового излучения.

В кремнии, легированном фосфором и сурьмой, в интервале энергий 10–40 мэВ наблюдались только сильные линии поглощения, связанные с переходами из основного состояния примесей в возбужденные состояния серии $P_{3/2}$. Энергии ионизации наинизшего возбужденного уровня сурьмы и фосфора ($E_i \approx 30$ мэВ) попадают в область этих переходов, и спектры поглощения, обусловленные переходами из долгоживущих состояний в зону проводимости, не могут быть выделены на фоне этого сильного поглощения. Тем не менее отсутствие дополнительного поглощения в области энергий 10–20 мэВ подтверждает справедливость вывода о том, что поглощение, вызванное переходами из основного в наинизшие возбужденные состояния этих доноров, не играет заметной роли.

Таким образом, установлено, что у ряда примесей III и V групп в кремнии существуют долгоживущие ($\tau^* \sim 0.5\text{--}8$ мс) возбужденные состояния. Они проявляются в прыжковой фотопроводимости в микроволновом электрическом поле, спектрах и кинетике индуцированного инфракрасного поглощения.

4. ГЕРМАНИЙ

К настоящему времени имеется небольшое число работ по исследованию долгоживущих возбужденных состояний примесей в германии. Расчеты, проведенные в [19] для акцепторов, показывают, что вероятности переходов между высокими возбужденными состояниями примесей на 1–2 порядка превышают вероятность фоновонного перехода из низшего возбужденного состояния $1\Gamma_8^-$ в основное состояние акцептора $1\Gamma_8^+$. Время жизни ($\sim 10^{-7}$ с) возбужденного состояния $1\Gamma_8^-$ согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании магнитопримесных осцилляций [20] и субмиллиметровой фотопроводимости [21] в p -Ge. Времена жизни возбужденных состояний $2p_0$ доноров в германии намного меньше ($\sim 10^{-9}$ с [22]) и в условиях эксперимента [21] не превышали времени жизни свободных электронов.

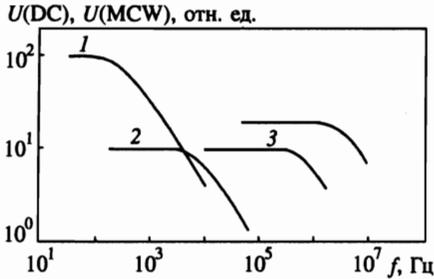


Рис. 12. Зависимости фотоответа алмазоподобных полупроводников от частоты возбуждающего излучения f (Гц): 1 — $U(\text{MCW})$ кремния с бором, $T = 5$ К; 2 — $U(\text{MCW})$ германия с мышьяком, $T = 2.2$ К; 3 — $U(\text{DC})$ алмаза с бором, $T = 90$ К

Рис. 13. Температурные зависимости квазистационарного фотоответа алмазоподобных полупроводников с примесями в концентрациях N_0 (см^{-3}): а) $U(\text{DC})$ алмаза с бором 1 — ($5 \cdot 10^{17}$), 2 — ($3 \cdot 10^{18}$); б) кремния с бором ($3.5 \cdot 10^{16}$) 1 — $U(\text{DC})$, 2 — $U(\text{MCW})$; в) германия с мышьяком (10^{16}) 1 — $U(\text{DC})$, 2 — $U(\text{MCW})$

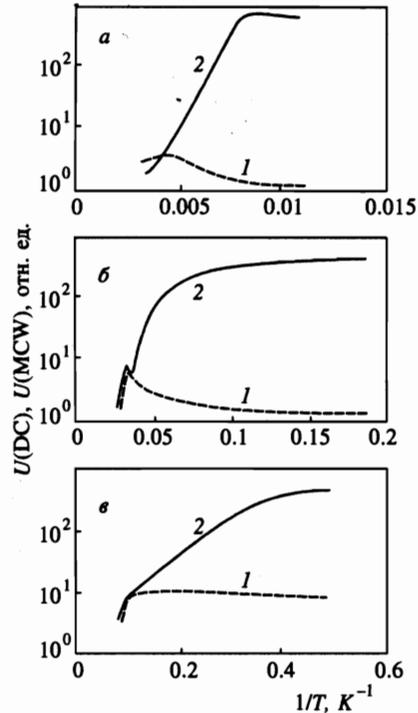


Рис. 13

Тем не менее в германии удается реализовать условия, при которых проявляется глубокое долгоживущее возбужденное состояние [23]. В отличие от алмаза и кремния спин-орбитальное расщепление в германии велико (290 мэВ), поэтому возбужденные состояния $1S(\Gamma_7^-)$ акцепторов, образованные за счет спин-орбитального взаимодействия, должны попадать в валентную зону [3] и не могут влиять на процесс релаксации носителей заряда. Но в случае доноров ситуация в кремнии и германии аналогична, поэтому можно было ожидать, что и в легированном германии состояние доноров $1S(\Gamma_5)$ окажется долгоживущим.

Наиболее подходящей для наблюдения прыжковой фотопроводимости в германии является примесь мышьяка, имеющая наибольшие энергию ионизации 14.18 мэВ и долин-орбитальное расщепление 4.24 мэВ [3]. Величина прыжковой фотопроводимости в микроволновом электрическом поле сильно зависит от соотношения боровских радиусов долгоживущего и основного состояний примеси. Так как энергии ионизации возбужденных состояний Γ_5 доноров V группы в германии одинаковы (~ 10 мэВ [3]), был выбран донор с минимальным боровским радиусом основного состояния, т. е. с максимальной энергией ионизации.

Исследовался примесный фотоответ образцов германия, легированных As в концентрациях $1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и 10^{16} см^{-3} , содержащих компенсирующие акцепторы в концентрациях $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Изучались зависимости фотоответа в постоянном и микроволновом электрических полях от частоты модуляции f и интенсивности возбуждающего

примесного излучения и температуры (2.2–15 К). Было установлено, что в более сильно легированном германии проявляется медленная ($\tau^* \simeq 30$ мкс) компонента $U(\text{MCW})$ (рис. 12). Амплитуда медленной компоненты при 2.2 К почти на два порядка превышала $U(\text{DC})$, обусловленную свободными фотоэлектронами (рис. 13), а характерное время τ^* , по крайней мере, на четыре порядка превышало время жизни свободных электронов. Как и в кремнии, $U(\text{MCW})$ насыщался при увеличении уровня фотовозбуждения выше некоторого предела, а повышение температуры вызывало уменьшение $U(\text{MCW})$. Эти результаты качественно согласуются с моделью прыжковой поляризационной фотопроводимости [15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 93-2-2070, 93-2-16243).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что долгоживущие глубокие возбужденные состояния примесей в алмазоподобных полупроводниках проявляются в алмазе, кремнии и германии при различной концентрации примесей и в разных областях температур (рис. 12, 13). Это связано прежде всего с различным масштабом энергий, особенностями зонной структуры и энергетического спектра примесей в этих полупроводниках. Происхождение долгоживущих возбужденных состояний связано с долин-орбитальным или спин-орбитальным расщеплением основного состояния примесей. Можно ожидать, что и в других полупроводниках со сходной зонной структурой существуют долгоживущие глубокие возбужденные состояния примесей, влияющие на неравновесные электронные процессы. Действительно, недавно было обнаружено, что в фосфиде галлия проявляется долгоживущее ($\tau^* \simeq 7$ мс) возбужденное состояние $1S(\Gamma_5)$ донорной примеси теллура, отщепленное от основного состояния долин-орбитальным взаимодействием [24].

Литература

1. M. Lax, Phys. Rev. **119**, 1502 (1960).
2. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясневич, ФТП **12**, 3 (1978).
3. A. K. Ramdas and S. Rodrigues, Rep. Progr. Phys. **44**, 1287 (1981).
4. *The properties of natural and synthetic diamond*, ed. by E. Field, Academic Press, London (1992).
5. О. И. Смирнова, А. Г. Гонтарь, Сверхтвердые материалы № 1, 12 (1993).
6. О. И. Смирнова, Э. Э. Годик, А. Г. Гонтарь, ФТП **19**, 646 (1985).
7. О. И. Смирнова, Э. Э. Годик, А. Г. Гонтарь, ФТП **20**, 869 (1986).
8. О. И. Смирнова, Э. Э. Годик, А. Г. Гонтарь, ФТП **21**, 1278 (1987).
9. O. I. Smirnova and A. G. Gontar, Solid State Comm. **93**, 458 (1995).
10. Б. И. Шкловский, А. А. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
11. E. C. Lightowers, P. J. Dean, and W. F. Sherman, Phys. Rev. **140**, 1272 (1965).
12. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Письма в ЖЭТФ **51**, 377 (1990).
13. Ya. E. Pokrovskii and O. I. Smirnova, Solid State Comm. **93**, 405 (1995).

14. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, ЖЭТФ **102**, 660 (1992).
15. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, ЖЭТФ **103**, 1411 (1993).
16. M. Pollak and T. M. Geballe, Phys. Rev. **122**, 1742 (1961).
17. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Письма в ЖЭТФ **54**, 100 (1991).
18. H. R. Chandrasekhar, A. K. Ramdas, and S. Rodrigues, Phys. Rev. B **12**, 5780 (1975).
19. С. В. Мешков, Э. И. Рашба, ЖЭТФ **76**, 2206 (1979).
20. В. Ф. Гантмахер, В. Н. Зверев, С. В. Мешков и др., Известия АН СССР, сер. физ. **42**, 1160 (1978).
21. Е. М. Гершензон, Г. Н. Гольцман, Н. Г. Птицына, ЖЭТФ **76**, 711 (1979).
22. С. В. Мешков, ФТТ **21**, 1114 (1979).
23. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский, Письма в ЖЭТФ **61**, 609 (1995).
24. S. D. Ganichev, E. Zepezaueg, and I. N. Yassievich, Phys. Rev. B **55**, 4 (1997).