

УДК 621.315

© 1992

МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ ЦЕНТРА МАРГАНЦА В КРЕМНИИ

Н. Т. Баграев, Р. М. Мирсаатов, И. С. Половцев, А. Юсупов

Методом фотопроводимости исследованы центры марганца в кремнии. Обнаружены взаимосвязанные эффекты тушения и регенерации фотопроводимости, обусловленные долговременными процессами перезарядки дефекта, сопровождающимися его туннелированием между позициями разной симметрии в решетке кремния. Показано, что динамика тушения и регенерации фотопроводимости изменяется в условиях эффекта Штарка на глубоком центре, индуцированного внешним электрическим полем.

Изолированные центры марганца в кремнии проявляют как донорные (двойной донор), так и акцепторные свойства [1] и обладают тетраэдрической симметрией T_d [2]. Согласно [2], центры Mn^{++} , Mn^- и Mn^0 находятся в узле решетки, тогда как Mn^+ — в тетраэдрическом междоузлии. Зарядовым состоянием изолированного центра марганца соответствуют глубокие уровни с холловскими энергиями: $(-/0) - E_c - 0.13$ эВ, $(0/+)$ — $E_c - 0.45$ эВ, $(+/++) - E_v + 0.3$ эВ [1]. Емкостные и оптические методики дают несколько иные значения: $(+/++) - E_v + 0.27$ эВ, $(0/+)$ — $E_c - 0.42$ эВ, для термо[3]- и $(-/0) - E_c - 0.39$ эВ, $(0/+)$ — $E_c - 0.45$ эВ фотоионизации [4]. Подобное поведение данных указывает на возможность туннелирования центра марганца в решетке кремния в процессе его перезарядки, что должно приводить к возникновению метастабильных эффектов в фотопроводимости. В настоящей работе эти эффекты изучались путем исследования долговременных процессов тушения и регенерации фотопроводимости в условиях предварительной монохроматической накачки.

В работе использовались образцы кремния p - и n -типа с исходным удельным сопротивлением 10 и 600 Ом·см соответственно. Марганец вводился в образцы путем высокотемпературной диффузии (1200 °C) с последующей закалкой в масле. Регистрировалось спектральное распределение фотопроводимости при различных временах и длинах волн предварительной монохроматической накачки. Кроме того, варьировалась величина электрического поля, приложенного к образцу. Обнаружен спектральный интервал света накачки, приводящий к тушению сигнала фотопроводимости во всем спектре (рис. 1, кривые 2, 3; рис. 2, 3, кривые 2, 3). Показано, что спектр фотопроводимости может восстанавливаться при последующем облучении образца (рис. 1, кривая 4; рис. 2, 3, кривые 4, 5). Вышеописанные эффекты имели метастабильный характер при $T = 77$ К и не исчезали при выключении света накачки. После каждого цикла измерений производилось термическое восстановление сигнала фотопроводимости путем нагрева образца до комнатной температуры.

В кремнии p -типа, легированном марганцем, предварительная оптическая накачка светом с энергией в интервале 0.76 эВ $\leq h\nu \leq 1.0$ эВ приводила к тушению сигнала фотопроводимости во всем спектре (рис. 1, а, кривые 2, 3; рис. 2, а). Последующее облучение образцов светом с энергией 0.19 эВ $\leq h\nu \leq$

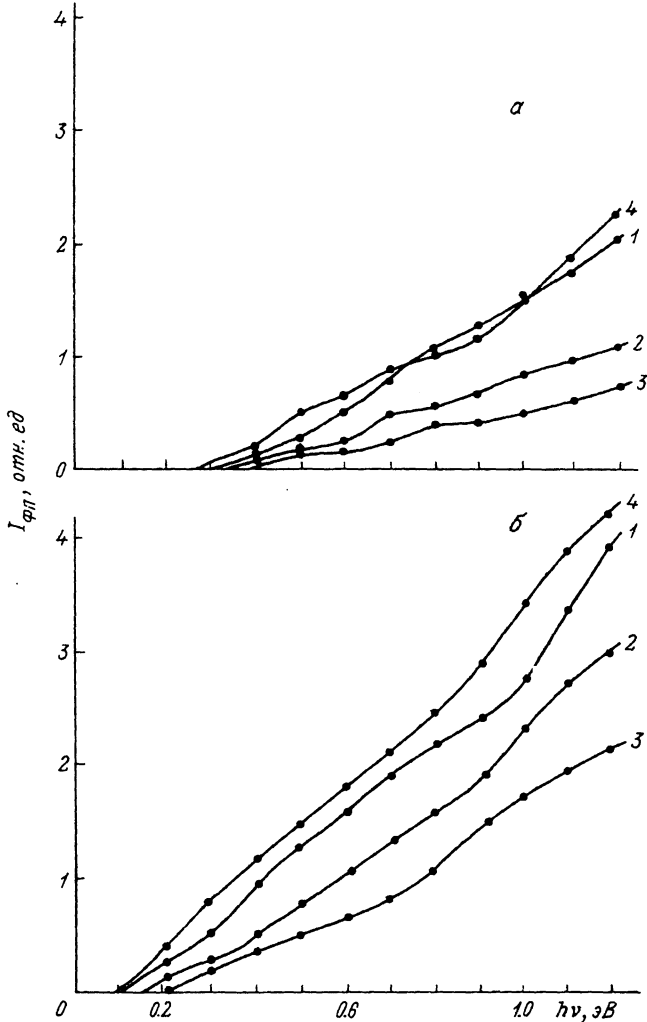


Рис. 1. Спектры фотопроводимости в зависимости от времени и длины волны предварительной оптической накачки кремния *p*-типа, легированного марганцем ($T = 77$ К).

a — напряжение на образце $U = 40$ В ($\mathcal{E} \approx 4 \cdot 10^4$ В/см), *b* — $U = 120$ В ($\mathcal{E} \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см). 1 — исходный спектр; 2 — тушение фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0.89$ эВ, $t = 10$ мин; 3 — $t = 20$ мин; 4 — последующая регенерация спектра фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0.45$ эВ, $t = 20$ мин.

≤ 0.57 эВ вызывало регенерацию спектра фотопроводимости (рис. 1, *a*, кривая 4; рис. 2, *a*).

В кремнии *n*-типа, легированном марганцем, обнаружено тушение спектра фотопроводимости после предварительной накачки светом с энергией 0.35 эВ $\leq h\nu \leq 0.55$ эВ и 0.78 эВ $\leq h\nu \leq 0.97$ эВ (рис. 2, *b*; рис. 3, *a*, кривые 2, 3). Регенерация фотопроводимости наблюдалась в условиях последующей накачки светом с энергией 0.07 эВ $\leq h\nu \leq 0.18$ эВ (рис. 2, *b*; рис. 3, *a*, кривые 4, 5).

Возрастание внешнего электрического поля в кремнии *p*-типа приводило к уменьшению скорости тушения фотопроводимости (рис. 4, *a*), а также к его исчезновению с увеличением времени предварительной оптической накачки (рис. 2, *a*). Кроме того, рост электрического поля индуцировал сдвиг спектра тушения фотопроводимости в сторону больших энергий (рис. 2, *a*) и полностью подавлял процесс его регенерации.

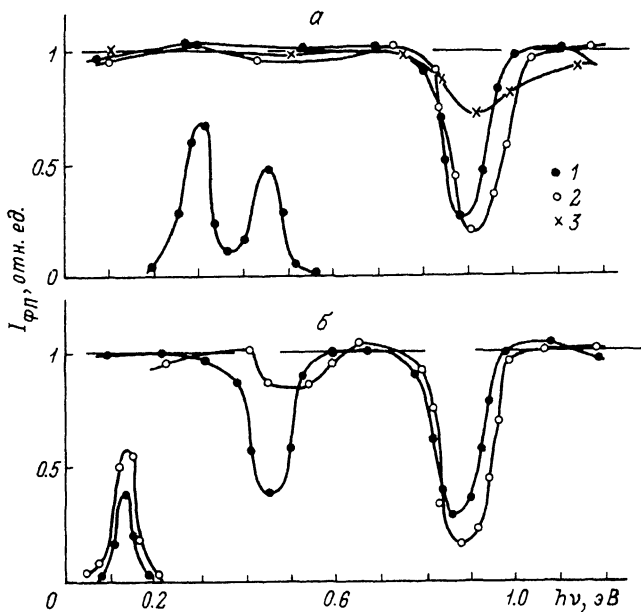


Рис. 2. Спектральная зависимость тушения и регенерации межзонной фотопроводимости в кремнии p (а)- и n -типа (б), легированном марганцем.

Время предварительной (тушение) и последующей (регенерации) накачки $t = 20$ (1, 2) и 30 мин (3). U — напряжение на образце $U = 40$ В ($\mathcal{E} \approx 4 \cdot 10^4$ В/см); 2, 3 — $U = 120$ В ($\mathcal{E} \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см).

В образцах кремния n -типа, легированного марганцем, увеличение электрического поля ослабляло эффекты тушения фотопроводимости в интервале $0.43 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 0.6 \text{ эВ}$ и стимулировало их при $0.72 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 1.0 \text{ эВ}$ (рис. 2, б). В этих условиях также наблюдался сдвиг спектра тушения фотопроводимости в сторону больших энергий (рис. 2, б). В отличие от Si (Mn) p -типа в образцах n -типа электрическое поле резко усиливало процесс оптической регенерации фотопроводимости (рис. 2, б).

Полученные результаты могут быть объяснены с помощью модели точечного дефекта с немонотонной зависимостью константы электрон-колебательного взаимодействия от его зарядового состояния, в рамках которой глубокий центр туннелирует в процессе перезарядки между позициями, характеризующимися различной симметрией решетки полупроводникового кристалла [5, 6]. Процесс туннелирования компенсирует влияние кулоновского отталкивания, возникающего при перезарядке глубокого центра [7]. Предлагаемая модель учитывает разную симметрию зарядовых состояний центра марганца: $D^0 = (\text{Mn}_i\text{V}_{\text{Si}})^0$ и $D^{++} = (\text{Mn}_i\text{V}_{\text{Si}})^{++}$ находятся соответственно в тетраэдрическом (C_{3v}) и гексагональном (D_{2d}) междуузлиях, а $D^+ = (\text{Mn}_i\text{V}_{\text{Si}})^+$ и $D^- = (\text{Mn}_i\text{V}_{\text{Si}})^-$ характеризуются симметрией, близкой к C_{2v} (рис. 5). На первый взгляд более низкая симметрия центров марганца, чем тетраэдрическая, противоречит данным ЭПР [2]. Однако следует учитывать, что энергетические барьеры, разделяющие эквивалентные положения точечного центра в решетке кремния, могут быть достаточно низкими, что позволяет примесному атому быстро туннелировать между ними даже в условиях сверхнизких температур [8]. При этом подобное сверхбыстрое туннелирование примесного атома между шестью эквивалентными позициями вокруг кремниевой вакансии обеспечивает повышение симметрии точечного центра вплоть до T_d , что проявляется при регистрации ЭПР различных зарядовых состояний марганца в крем-

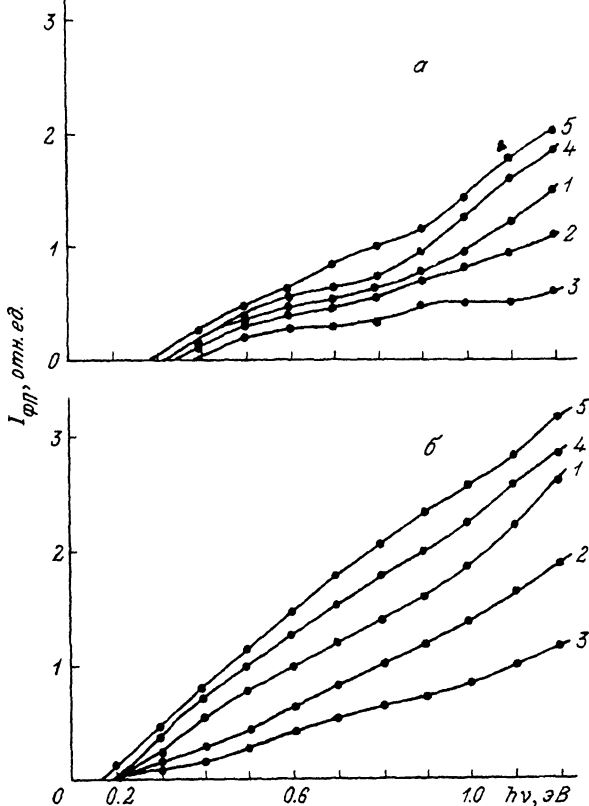
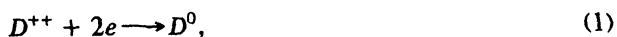
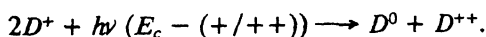
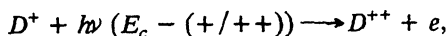


Рис. 3. Спектры фотопроводимости в зависимости от времени и длины волны предварительной оптической накачки кремния *n*-типа, легированного марганцем ($T = 77$ К).

a — напряжение на образце $U = 40$ В ($\mathcal{E} \approx 4 \cdot 10^4$ В/см), *b* — $U = 120$ В ($\mathcal{E} \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см). 1 — исходный спектр; 2 — тушение фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0.89$ эВ, $t = 10$ мин; 3 — $t = 20$ мин; 4 — последующая регенерация спектра фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0.13$ эВ, $t = 10$ мин; 5 — $t = 20$ мин.

нии [2]. Исходя из вышеизложенного, дальнейшее рассмотрение результатов эксперимента будет проведено с помощью двухэлектронных адиабатических потенциалов, расстояние между минимумами которых соответствует реальным позициям атома марганца в тетраэдрическом (C_{3v}), гексагональном (D_{2d}) и ромбоэдрическом (C_{2v}) междуузлиях решетки кремния (рис. 5; 6, *a*; 7, *a*).

Согласно предложенной модели, тушение фотопроводимости возникает после предварительной накачки светом, стимулирующим фотоионизацию D^+ -состояния в кремнии как *n*-, так и *p*-типа (рис. 6—9)



а также D^0 -состояния в кремнии *n*-типа (рис. 7, 9)

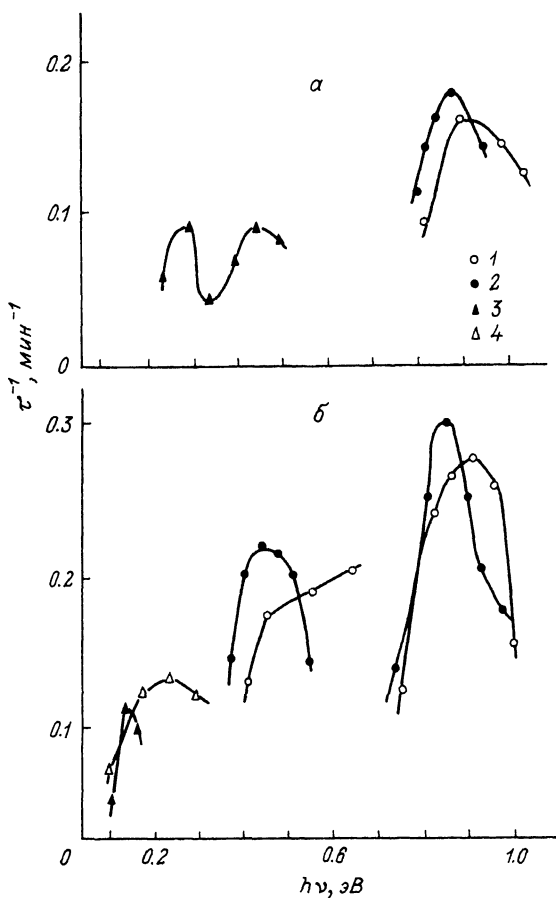
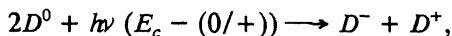
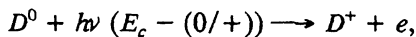


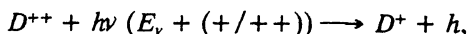
Рис. 4. Спектральные зависимости скорости тушения (1, 2) и регенерации (3, 4) межзонной фотопроводимости в кремнии *p* (а)- и *n*-типа (б), легированном марганцем.

1, 4 — $U = 120$ В ($\mathcal{E} \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см); 2, 3 — $U = 40$ В ($\mathcal{E} \approx 4 \cdot 10^4$ В/см).



Реакции (1) и (2), сопровождающиеся процессами двухэлектронного захвата, приводят к диссоциации D^+ - и D^0 -состояний соответственно. Возникающие в ходе реакций новые метастабильные состояния $D^0 + D^{++}$ и $D^- + D^+$ являются центрами интенсивной Оже-рекомбинации (см., например, [5]), что приводит к резкому снижению времени жизни неравновесных носителей и соответствующему тушению фотопроводимости (рис. 2).

Адекватной проверкой предложенной модели является наличие оптической регенерации фотопроводимости при $h\nu = E_v + (+/++)$ (рис. 8, 9)



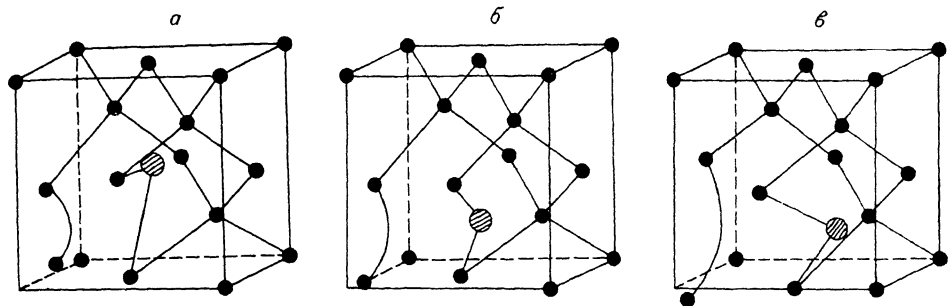
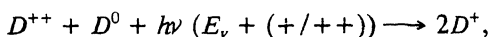


Рис. 5. Положения зарядовых состояний центра марганца в решетке кремния в отсутствие внешнего электрического поля.

a — D^0 , тетраэдрическое междоузлие (C_{3v} -симметрия), *b* — D^- и D^+ , C_{2v} -симметрия, *v* — D^{++} , гексагональное междоузлие (D_{2d} -симметрия).



которая наблюдалась в образцах кремния *p*-типа при последующей накачке светом с энергией $0.19 \text{ эВ} \ll h\nu < 0.38 \text{ эВ}$ (рис. 1, *a*, кривая 4 и рис. 2, *a*; спектр оптической регенерации в области низких энергий). Кроме того, регенерация D^+ -состояния в кремнии *p*-типа может индуцироваться в условиях оптических

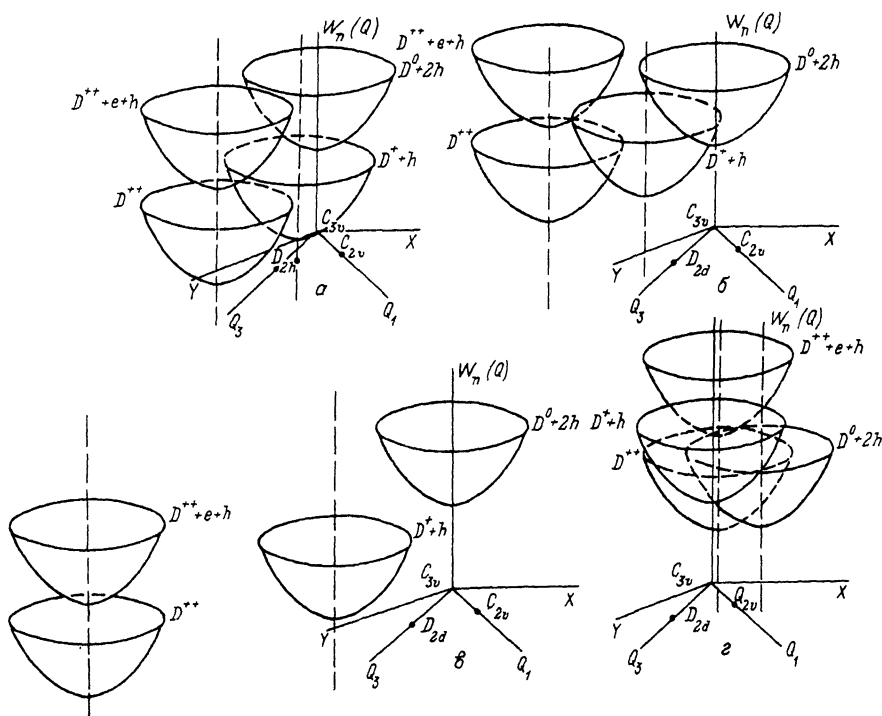


Рис. 6. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра марганца в кремнии *p*-типа. *a* — в отсутствие поля; *b* — *z* — проекции их положения на плоскость треугольника $D_{2d}-C_{3v}$ (тетраэдрическое междоузлие) — C_{2v} (см. рис. 5) в случае внешнего электрического поля, направленного вдоль оси $[111]$ (*b*), $[100]$ (*б*), $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (*z*).

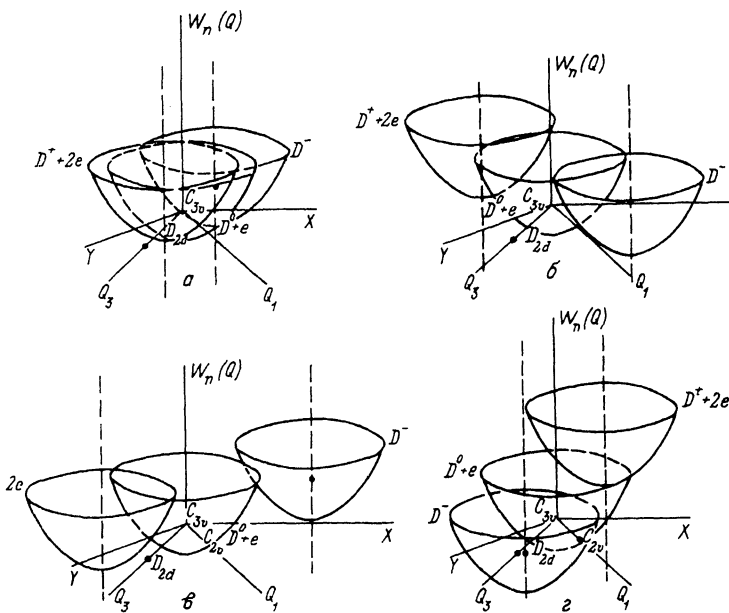


Рис. 7. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра марганца в кремнии n -типа. a — отсутствие поля; $б-г$ — проекции их положения на плоскость треугольника $D_{2d}-C_{3v}$ (тетраэдрическое междоузлие) — C_{2v} (см. рис. 5) в случае внешнего электрического поля, направленного вдоль оси $[111]$ ($б$), $[100]$ ($в$), $[111]$ ($г$).

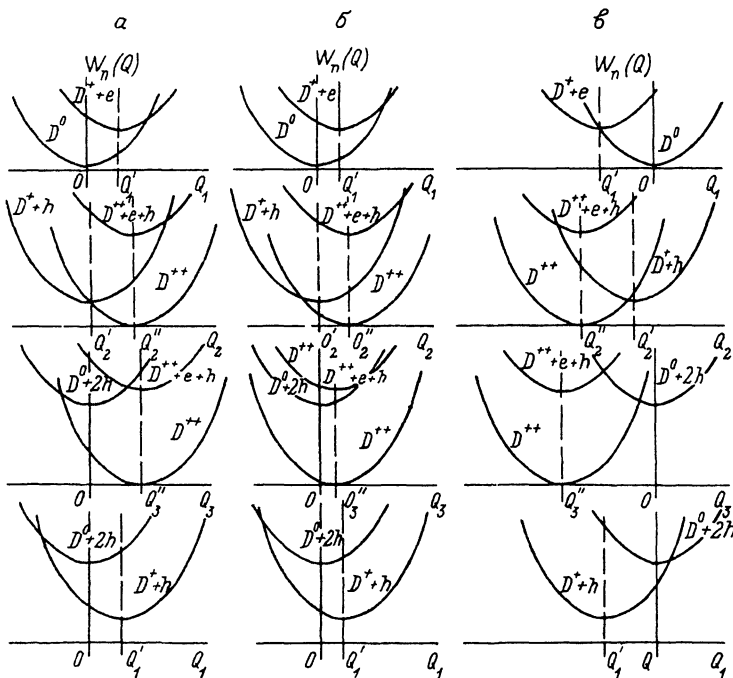


Рис. 8. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра марганца в кремнии p -типа в случае внешнего электрического поля \mathcal{E} , направленного вдоль кристаллографической оси $[111]$. $\mathcal{E}=0$ (a), $\mathcal{E}=\mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$ ($б$), $\mathcal{E}=\mathcal{E}_3 > \mathcal{E}_2$ ($в$). Q_1, Q_2, Q_3 — конфигурационные координаты, направление которых определяется внешним электрическим полем.

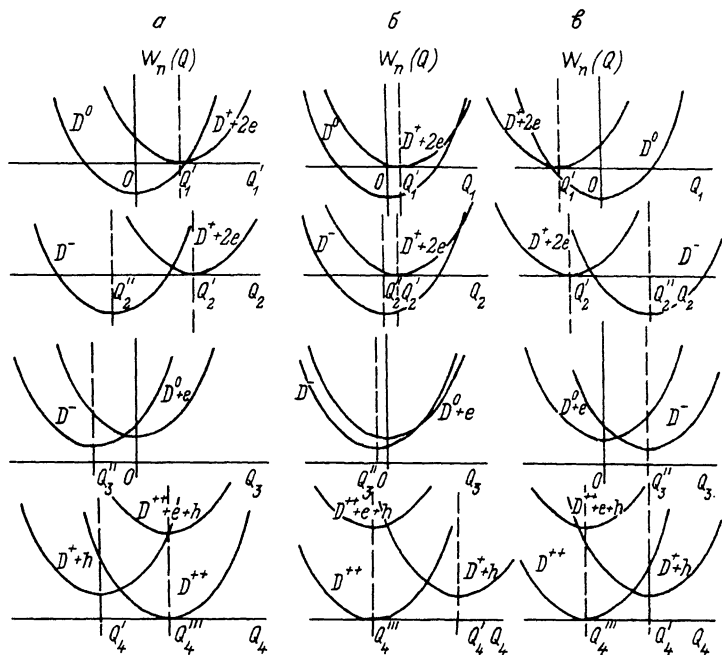
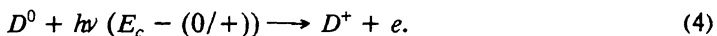


Рис. 9. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра марганца в кремнии n -типа в случае внешнего электрического поля \mathcal{E} , направленного вдоль кристаллографической оси [111]. $\mathcal{E} = 0$ (а), $\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$ (б), $\mathcal{E} = \mathcal{E}_3 > \mathcal{E}_2$ (в). Q_1, Q_2, Q_3 — конфигурационные координаты, направление которых определяется внешним электрическим полем.

переходов электронов в зону проводимости при фотоионизации метастабильного D^0 -состояния (рис. 8)



Данный процесс, по-видимому, является ответственным за появление дополнительного пика в спектре оптической регенерации при $0.38 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 0.57 \text{ эВ}$.

Интересно отметить, что в кремнии n -типа процесс восстановления концентрации D^+ -состояния (3), как и процесс фотоионизации D^0 -состояния (4), подавляется более интенсивным оптическим тушением (2). Вместе с тем в кремнии n -типа существует другой канал регенерации D^0 -состояний (рис. 9)



который, по-видимому, проявляется при оптической накачке светом с энергией $0.07 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 0.18$ (рис. 2, б).

При рассмотрении точечных дефектов с немонотонной зависимостью константы электрон-колебательного взаимодействия от числа электронов на центре существенным является влияние эффекта Штарка [5], который стимулирует изменение позиции зарядовых состояний глубокого центра в решетке кремния в условиях внешнего электрического поля (рис. 6—9)

$$\delta Q \approx Z\mathcal{E} \cos \theta, \quad (6)$$

где δQ — величина смещения примесного атома из исходного состояния в условиях внешнего электрического поля; Z — заряд дефекта; \mathcal{E} — внешнее электрическое поле; θ — угол между направлением поля и кристаллографической осью, взаимо-

связанной с симметрией центра. Влияние Штарк-эффекта на процессы перезарядки глубокого дефекта может быть наглядно продемонстрировано на языке адиабатических потенциалов, взаимное расположение которых изменяется при увеличении внешнего электрического поля (рис. 8, 9 соответствуют направлению поля вдоль оси $[111]$, что коррелирует с условиями эксперимента).

На основе данных исследования эффекта Штарка в ориентированном электрическом поле [9] можно получить объемные схемы адиабатических потенциалов (рис. 6, 7), которые представляют собой основу для идентификации моделей различных зарядовых состояний марганца в кремнии, а также процессов их термо- и фотоионизации.

Исчезновение эффекта тушения фотопроводимости с увеличением внешнего электрического поля при больших временах предварительной накачки образцов кремния p -типа (рис. 2, а) обусловлено конкуренцией фотоиндуцированной самокомпенсации (1) с реакцией фоторегенерации D^+ -состояния (3). Кроме того, рост электрического поля подавляет регенерацию фотопроводимости, поскольку в этих условиях спектральные диапазоны реакций (1) и (3), по-видимому, перекрываются (рис. 2, а; 8).

В кремнии n -типа, легированном марганцем, внешнее электрическое поле сдвигает спектральную область тушения в сторону больших энергий (рис. 2, б) из-за изменения расстояния между зарядовыми состояниями глубокого центра в решетке кремния (рис. 9, верхний ряд).

Таким образом, на основании исследования кинетики долговременных процессов тушения и регенерации фотопроводимости, возникающих после предварительной оптической накачки монохроматическим светом, предложена модель изолированного центра марганца, туннелирующего между позициями различной симметрии в решетке кремния ($Mn^0 - C_{3v}$, $Mn^{++} - D_{2d}$, Mn^+ и $Mn^- - C_{2v}$). Показано, что динамика тушения и регенерации фотопроводимости зависит от величины внешнего электрического поля, которое в условиях эффекта Штарка на глубоком центре марганца в кремнии определяет относительный вклад процессов одно- и двухэлектронного захвата.

Список литературы

- [1] Czaputa R., Feichtinger H., Oswald J. // Sol. St. Commun. 1983. V. 47. N 4. P. 223—226.
- [2] Ludwig G. W., Woodbury H. H. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 5. N 3. P. 98—107.
- [3] Lemke H. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 64. P. 549—556.
- [4] Ахмедова М. М., Берман Л. С., Костина Л. С., Лебедев А. А. // ФТП. 1983. Т. 9. С. 2351—2354.
- [5] Bagraev N. T., Mashkov V. A. // Sol. St. Commun. 1980. V. 65. P. 1111—1116.
- [6] Баграев Н. Т. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 548—553.
- [7] Bagraev N. T., Mashkov V. A. // Sol. St. Commun. 1984. V. 51. N 7. P. 515—520.
- [8] Anderson F. G., Ham F. S., Grossmann G. // 16th International Conference on Defects in Semiconductors. Abstracts, Bethlehem, USA, 1991. P. 123.
- [9] Баграев Н. Т. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 4(10). С. 1378—1391.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
2 октября 1991 г.