

# Прыжковая поляризационная фотопроводимость кремния с участием пар примесей III и V групп

© Я.Е. Покровский<sup>¶</sup>, Н.А. Хвальковский

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
125009 Москва, Россия

(Получена 11 февраля 2003 г. Принята к печати 3 марта 2003 г.)

В кремнии, легированном примесями В, Al, Ga, In, P, As, Sb в концентрациях  $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при низких температурах исследованы длинноволновые полосы поглощения парами примесей и фотопроводимость в микроволновом (8 мм) электрическом поле при примесном импульсном фотовозбуждении. Установлена корреляция между концентрацией пар и возникновением медленной компоненты релаксации фотопроводимости. Эта компонента связана с поляризационной прыжковой фотопроводимостью, возникающей в результате оптической перезарядки примесных состояний — ионизации изолированных примесей, примесей в парах и диполей (пар ионов основной и компенсирующей примесей). Проанализированы процессы прыжкового переноса заряда ионов в процессе релаксации. Показано, что основной вклад в поляризационную фотопроводимость при относительно небольших концентрациях дают прыжковые переходы в примесных парах, а при возрастании концентраций — прыжки с участием изолированных ионов.

## 1. Введение

В работах [1,2] было обнаружено, что в кремнии, легированном рядом примесей III и V групп в концентрациях  $N > 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и температуре  $T < 20 \text{ К}$  в электрическом микроволновом (MCW — microwaves) поле (8 мм, 36–40 ГГц), проявляется медленная компонента примесного фотоответа  $U_{MCW}$  [3]. Время релаксации, оцененное по зависимости величины фотоответа  $U_{MCW}$  от частоты периодической модуляции возбуждающего излучения  $f$  (100 Гц–10 МГц), оказалось порядка  $10^{-5} \text{ с}$  при 5 К. Время релаксации фотоответа в постоянном электрическом поле  $U_{DC}$  для примесей В, In и As при 30 К не превышало  $10^{-7} \text{ с}$  даже в слабо компенсированных образцах кремния. Оно уменьшалось на 2–3 порядка при понижении температуры и увеличении степени компенсации. Такие же времена релаксации фотоответа  $U_{MCW}$  и зависимости от температуры и компенсации были установлены при  $f > 1 \text{ МГц}$ , т.е. в обоих случаях процесс определялся каскадным захватом свободных носителей заряда на ионизованные примесные атомы [4]. При 5 К отношение MCW ответов при квазистационарном ( $f \approx 1000 \text{ Гц}$ ) и высокочастотном ( $f > 1 \text{ МГц}$ ) возбуждении достигало почти 3 порядков [2]. Таким образом, медленная релаксация примесного фотоответа в легированном кремнии преобладала лишь в MCW электрическом поле. Отсюда следовало, что это явление связано с прыжковой фотопроводимостью (PC — photoconductivity). Здесь имеется полная аналогия с работой [5], в которой исследована прыжковая проводимость легированного кремния в переменном электрическом поле. Прыжки носителей заряда между нейтральными и ионизованными примесями, индуцированные переменным полем, приводят к изменению расстояний между ионами основной и компенсирующей примесей, т.е. к изменению дипольных моментов. Сама же проводимость является поляризационной и даже при низких частотах (до  $1.6 \cdot 10^4 \text{ Гц}$  [5]) на несколько порядков

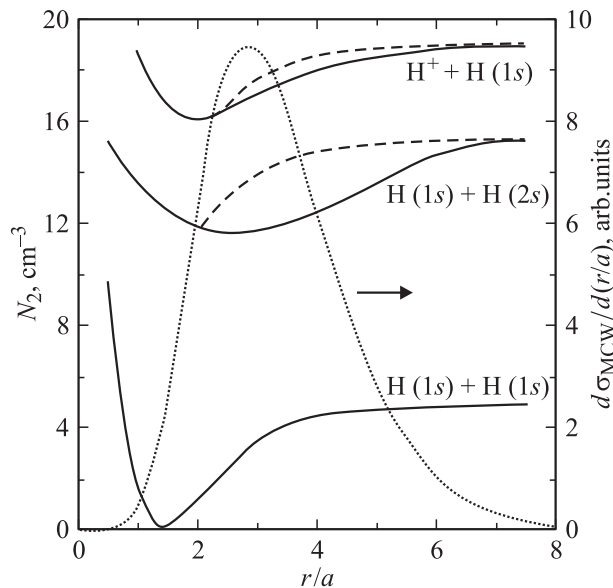
превышает перколяционную проводимость. Аналогичная ситуация имеет место и в случае MCW PC. Было предположено также, что медленная релаксация MCW PC связана с накоплением носителей заряда в долгоживущих возбужденных  $1s$ -состояниях примесей с большими орбиталами, оптические переходы с которых в основные состояния  $1s$  запрещены в дипольном приближении. Это подтверждалось тем, что в кремнии, легированном Вi и Ga при  $N < 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , медленная релаксация  $U_{MCW}$  не проявлялась [1,2]. Примеси Вi, Ga и Al имеют высокие возбужденные состояния, энергии которых близки к энергиям оптических фононов в кремнии [6]. Поэтому захваченный носитель заряда из этих более высоких состояний может быстро релаксировать в основное состояние, минуя возбужденные  $1s$ -состояния.

Модель MCW поляризационной PC с участием долгоживущих возбужденных состояний примесей, развитая в [7], согласуется с рядом экспериментальных результатов [8]. Однако некоторые эксперименты принципиально противоречат предложенной интерпретации. Так, уменьшение интенсивности возбуждения приводит к увеличению времени релаксации  $U_{MCW}$  от 10 мкс, измеренного в работах [1,2], до 500 мкс — в [8]. Столь сильное влияние условий возбуждения на внутрицентровую релаксацию не нашло объяснения. Далее, было установлено, что в кремнии, легированном Ga и Al, также проявляется медленная релаксация  $U_{MCW}$ , если  $N > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Наконец, оценки вероятности переходов с эмиссией акустического фонона [4] показали, что времена жизни возбужденных  $1s$ -состояний в кремнии не превышают  $10^{-10} \text{ с}$ . По этим причинам мы предлагаем новый подход к проблеме прыжковой поляризационной фотопроводимости легированного кремния [9].

## 2. Пары примесей

Подход основан на учете роли пар примесей при прыжковых переходах в MCW электрическом поле. В отличие от быстро диффундирующих примесей (Li,

<sup>¶</sup> E-mail: yaep@mail.cplire.ru



**Рис. 1.** Одноэлектронные термы молекулы водорода. Разности между сплошными и штриховыми линиями соответствуют уменьшению энергий ионизации и возбуждения  $E$  относительно изолированных атомов ( $r/a = 8$ ). Пунктирная кривая — вклад электронных переходов между нейтральным и ионизованным атомами в проводимость  $\sigma$ , вызванный МСВ электрическим полем (8 мм) [5].

доноры VI группы), образующих ближние пары, примеси III и V групп распределены в узлах кристаллической решетки кремния случайным образом. В последнем случае нет четкой границы между парами и изолированными примесями. Однако можно выделить группу примесей, которая может играть основную роль в прыжковой поляризационной фотопроводимости. Поясним ситуацию, исходя из простейшего аналога — системы из двух протонов и двух электронов. Эта известная картина одноэлектронных термов молекулы водорода представлена на рис. 1 [10]. Здесь разности энергий между штриховыми и сплошными линиями соответствуют уменьшению энергий ионизации и возбуждения электрона в  $2s$ -состояние по сравнению с энергиями для удаленных протонов. Видно, что области заметного уменьшения этих энергий соответствуют относительным расстояниям между протонами  $r/a = (2-5)$ , где  $a$  — борковский радиус. При этом как энергия нейтральной, так и ионизованной „молекулы“ ниже, чем у изолированного атома и иона водорода. Этот кажущийся парадокс связан с тем, что такая система не является одноэлектронной. Аналогичная ситуация должна иметь место и в случае примесных пар в кристаллах [11], но в иных масштабах расстояний и энергий, зависящих от величины боровских радиусов примесей  $a$ .

На рис. 1 приведена также зависимость вклада прыжков носителей заряда в поляризационную проводимость  $d\sigma_{\text{MCW}}/d(r/a)$  от  $r/a$ , рассчитанная для МСВ электрического поля (8 мм) при случайном распределении примесей [5]. При расчете опущены активационные сомно-

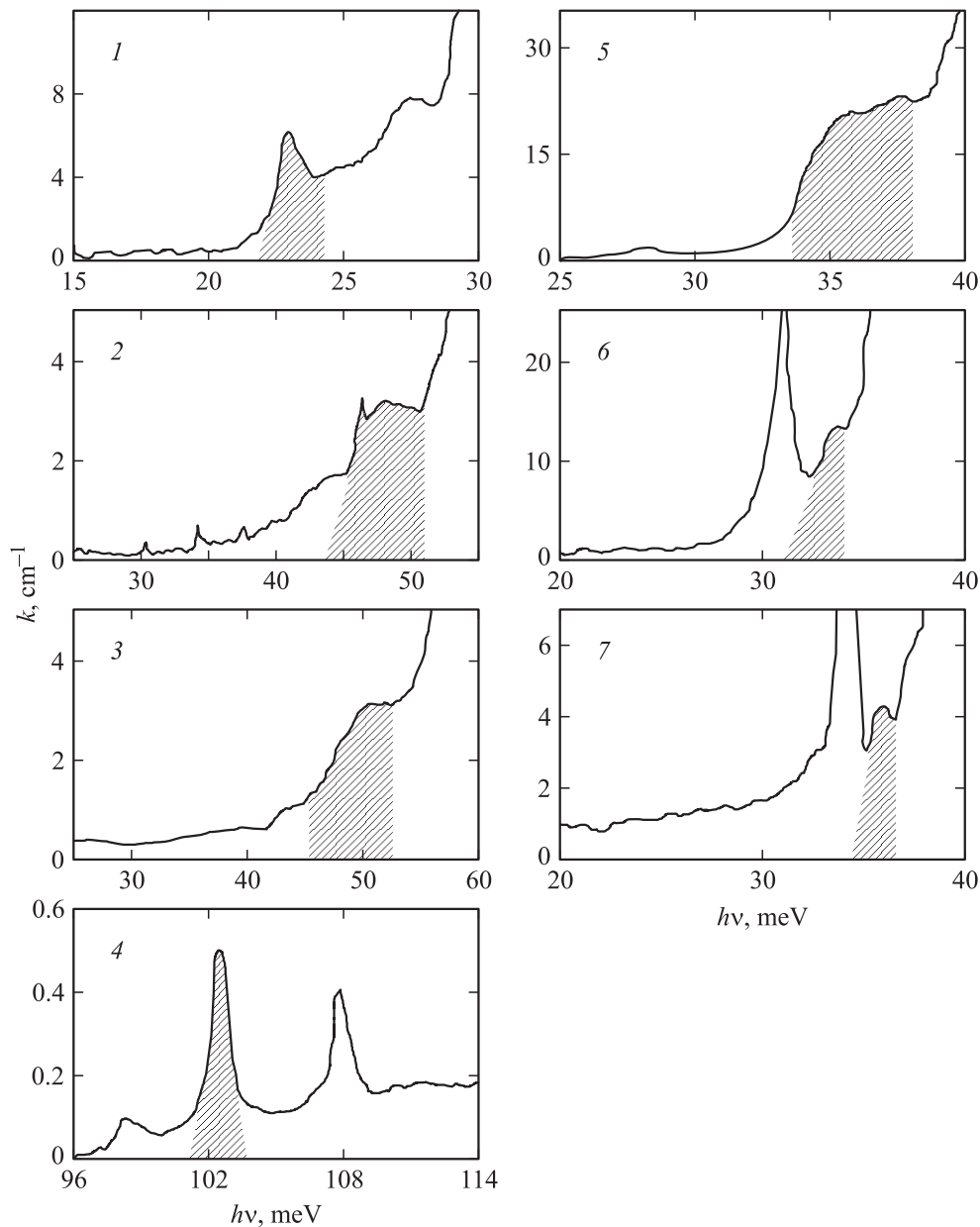
жители, зависящие от  $\Delta E/2kT$ . Это не должно влиять на последующие оценки, поскольку крупномасштабные флуктуации потенциала в легированном кремнии не могут вызвать значительного изменения энергии  $\Delta E$  при прыжках на малые расстояния в парах. Видно, что основной вклад в прыжковую МСВ проводимость также дают пары примесей, локализованные в области  $r/a = (2-5)$ .

Оценим концентрацию таких пар. Вероятность того, что примесь не имеет соседей на расстоянии меньше  $r_0$ , есть  $\exp(-r_0/r_{\text{av}})^3$ ,  $r_{\text{av}} = [(4/3)\pi N]^{-1/3}$  — среднее расстояние между примесями [12]. Отсюда концентрация примесей  $N_2$ , имеющих единственную соседнюю примесь на расстояниях, меньших  $r_0$ , есть

$$N_2 = N[1 - \exp(-r_0/r_{\text{av}})^3] = N[1 - \exp(-v_0N)], \quad (1)$$

где  $v_0 = (4/3)\pi r_0^3$ . При  $v_0N \ll 1$ ,  $N_2 \approx v_0N^2$ . Такие квадратичные зависимости, характерные для концентрации пар с пониженной энергией ионизации, были обнаружены в кремнии для примеси In [13] по температурной зависимости постоянной Холла и для примеси P [14] по зависимости коэффициентов поглощения  $k$  в полосах, смещенных в области меньших энергий относительно узких пиков возбуждения изолированных примесных атомов. Аналогичные квадратичные зависимости  $k$  от  $N$  были установлены для ряда других примесей III и V групп [15]. Широкие спектры поглощения этих полос (рис. 2) являются суперпозицией вклада пар при различных расстояниях между примесями. Структура полос различна как для разных примесей, так и для переходов в различные возбужденные состояния, но не зависит от концентрации примесей  $N$ .

Для сопоставления данных, полученных в [15], с выражением (1) в спектрах на рис. 2 штриховкой выделены области, интегральное поглощение в которых соответствует концентрациям  $N_2$  примесей, локализованных на расстояниях не более  $r_0 = 5a$ . При этом боровские радиусы примесей  $a$  приняты равными  $e^2/2\epsilon E_i$  ( $\epsilon = 12$  диэлектрическая проницаемость,  $E_i$  — энергия ионизации). Ширина областей определена из отношения их площадей к площадям узких пиков поглощения при переходах в аналогичные возбужденные состояния тех же примесей с известными невысокими ( $N < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) концентрациями. В таком выделении областей есть некоторый произвол из-за перекрытия полос при переходах в различные возбужденные состояния, однако для качественных оценок это несущественно. Зависимости концентрации примесей в парах ( $N_2$ ) от концентрации легирующих примесей ( $N$ ), полученные на основании (1), [15] и рис. 2, приведены на рис. 3. Там же для примеси In приведена зависимость  $N_2$  от  $N$  из работы [13] и значения  $N_2$ , оцененные по спектру фотопроводимости [13] и по спектру поглощения [16]. Видно, что значения  $N_2$ , определенные из различных экспериментов, согласуются. Сплошные линии соответствуют (1) для примеси В ( $a = 1.3 \text{ нм}$ ) и In ( $a = 0.38 \text{ нм}$ ). Длинноволновое поглощение начинает проявляться при  $Nv_0 > 10^{-2}$ . Таким образом,



**Рис. 2.** Спектральные зависимости коэффициентов поглощения  $k$  кремния, легированного примесями в концентрациях  $N$  ( $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ): 1 — В (7.6), 2 — Al (15), 3 — Ga (16), 4 — In (40, [16]), 5 — As (18), 6 — Sb (2.6); 7 — P (1.5). Температура измерений 4.2 К.

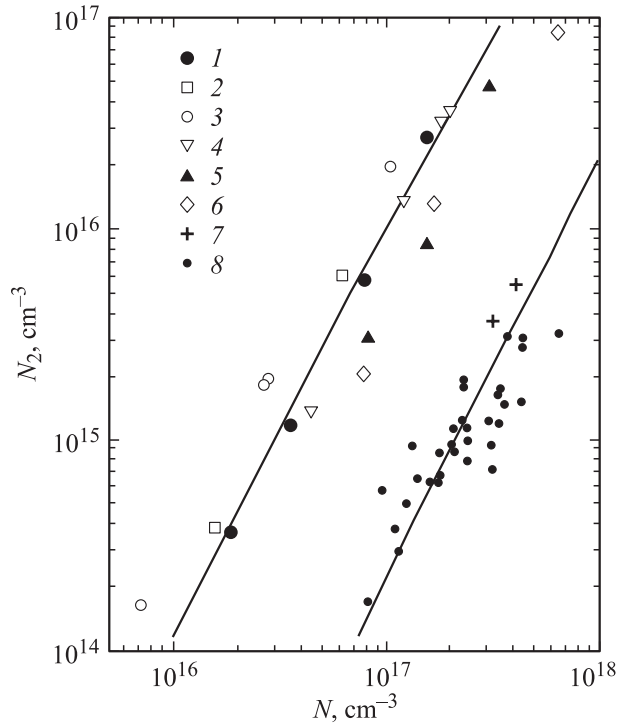
чем сильнее локализация носителей заряда в основном состоянии примесей, тем при больших концентрациях регистрируется поглощение парами примесей. Более того, медленная релаксация  $U_{\text{MCW}}$  возникает в тех же областях концентраций различных примесей. Это является важным указанием на участие примесных пар в MCW PC. Заметим, что на рис. 3 значения  $N_2$  в двух образцах, легированных Sb в концентрации  $N = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , совпадают. Эти образцы имеют различные концентрации компенсирующих примесей  $N_c$  ( $1.5 \cdot 10^{15}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Отсюда следует, что компенсация не уменьшает заметно концентрацию нейтральных пар, даже если  $N_2 < N_c$ . Это согласуется с рис. 1, поскольку взаимодействие между

примесями приводит к понижению энергии пар при любых значениях  $r/a > 1$ .

### 3. Оптическая перезарядка примесных состояний и релаксация возбуждения

Рассмотрим ситуацию в кремнии  $n$ -типа при термодинамическом равновесии и низких температурах.

Пары легирующей примеси при  $N \gg N_c$  находятся преимущественно в нейтральном состоянии. Поскольку ионы компенсирующей примеси также распределены



**Рис. 3.** Зависимости концентраций примесей в парах ( $N_2$ ) от концентраций основных примесей ( $N$ ) в Si, легированном: 1 — В, 2 — Р, 3 — Sb, 4 — As, 5 — Al, 6 — Ga, 7 — In — по поглощению [16] и фотопроводимости [13], 8 — In — по эффекту Холла [13].

случайно, их концентрация „внутри“ пар должна быть равной

$$N_c N_2 v_0 / 2 \ll N_c, N_2,$$

если  $N_c, N_2 \ll N$ . Именно по этой причине компенсация мало влияет на поглощение парами примесей. Однако ионы легирующей примеси распределены не случайно. Они локализируются в основном на минимальных расстояниях от компенсирующих ионов, образуя пары другого типа — диполи в концентрации  $N^{+-}$ . Так, при условиях  $T = 5 \text{ К}$ ,  $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$  концентрация не связанных в диполи ионов  $N^+$  не превышает  $0.1N_c$  и уменьшается при возрастании  $N$  и  $N_c$ , т.е.  $N^{+-} \approx N_c$  [4]. При низких температурах связанные в диполи ионы не могут давать вклада в МСВ проводимость, поскольку прыжки электронов с более удаленных примесей на диполи возможны лишь при поглощении энергии.

Возбуждение вызывает случайную ионизацию основной примеси, а захват электронов — оптическую перезарядку, уменьшающих  $N^{+-}$  и увеличивающих  $N^+$  и  $N_2^+$ . Прыжки электронов между такими ионизованными и нейтральными примесями дают вклад в МСВ РС. Рассмотрим ситуацию при возбуждении кремния импульсами излучения интенсивности  $I$  и длительности  $\Delta t$ , много большей времени жизни свободных носителей заряда  $\tau_r$ , но много меньшей времени релаксации фототовета  $U_{\text{МСВ}}$ . Тогда за время, превышающее  $\tau_r = 1/\alpha N_c$ , установится концентрация свободных носителей заряда

$n \approx ISN/\alpha N_c$ , где  $S$  — сечение фотоионизации,  $\alpha$  — коэффициент захвата. В действительности величина  $n$  может изменяться в процессе возбуждения, поскольку коэффициенты захвата носителей на ионы и диполи различны [4]. Однако это не должно повлиять на последующие качественные заключения и процесс перезарядки можно описать уравнениями

$$dN^{+-}/dt = ISN - \alpha n N^{+-}, \quad N^{+-} = N_c - N^+ \ll N, \quad (2)$$

$$dN_2^+/dt = IS(N_2 - N_2^+) - \alpha n N_2^+,$$

откуда

$$N^+ = N/(1 + N/N_c)[1 - \exp(-IS(1 + N/N_c)t)], \quad (3)$$

$$N_2^+ = N_2/(1 + N/N_c)[1 - \exp(-IS(1 + N/N_c)t)].$$

При  $N \gg N_c$  амплитуды  $U_{\text{МСВ}}$ , обусловленные оптической перезарядкой как изолированных примесей, так и примесей в парах, пропорциональны  $N_c$ . Из соотношений (3) также следует, что если за время  $t$  в единице объема произошло более  $N_c$  ионизаций ( $ISNt > N_c$ ), то достигается предельная оптическая перезарядка примесей. Тогда в кристалле установится стационарное неравновесное состояние

$$N^+ \approx N_c; \quad N^{+-} \approx N_c^2/N \ll N_c;$$

$$N_2^+ \approx N_2 N_c/N = v_0 N N_c \ll N_2, N^+. \quad (4)$$

Дальнейшее возрастание интенсивности должно приводить лишь к увеличению концентрации свободных носителей, но не к заметному изменению концентраций ионов. Из соотношений (4) видно, что лишь малая доля примесей в парах ионизируется при перезарядке, а  $N_2^+ \ll N^+$ . Поэтому вклад в фототок  $U_{\text{МСВ}}$  прыжков электронов с участием изолированных ионов примеси также следует учесть, несмотря на то что вероятность прыжков в этом случае существенно меньше, чем в парах.

Релаксация возбуждения возможна за счет прыжковых переходов носителей заряда между нейтральными и ионизованными примесями. Нейтрализация ионизованной примеси в паре может происходить в результате единственного прыжкового перехода с выделением энергии при любых  $r/a > 1$ , и ее скорость не должна существенно зависеть от температуры. Однако вероятность присутствия третьей примеси на малом или даже среднем расстоянии должна уменьшаться при уменьшении  $r/a$ . Поэтому темп релаксации заряда у „ближних“ пар должен быть более медленным, чем у „дальних“, а релаксация величины  $U_{\text{МСВ}}$  — неэкспоненциальной. Грубую оценку темпа релаксации для примеси бора в исследованных нами образцах при случайном распределении примесей можно получить из формулы (13а) в работе [5]. Так, для минимально возможного расстояния до ближайших нейтральных примесей  $r/a = 5$  скорость релаксации оказывается порядка  $10^7 \text{ с}^{-1}$ , а для  $r/a = 10$  — не более  $10 \text{ с}^{-1}$ , т.е. время релаксации может охватывать диапазон в 6 порядков. Но скорость

релаксации должна изменяться пропорционально  $Na^3$  и слабо зависеть от  $N_2$ , поскольку примеси в окружении пар в основном нейтральны.

Переходы носителей заряда с участием изолированных ионов примесей с  $r/a > 5$  могут давать вклад в прыжковую MCW PC (рис. 1) до тех пор, пока они не свяжутся в диполи. Локализация происходит в результате прыжкового дрейфа заряда изолированных ионов в притягивающем электрическом поле точечных зарядов компенсирующей примеси. При  $N^+ \approx N^-$  характерное время дрейфа заряда со среднего расстояния  $R$  до ближайшего иона компенсирующей примеси есть  $\tau_m = \epsilon R^3 / 3e\mu = \epsilon / 4\pi e\mu N^+$ , где  $\mu$  — прыжковая подвижность заряда. Отметим, что  $\tau_m$  по своей структуре является максвелловским временем релаксации пространственного заряда  $\tau_m = \epsilon / 4\pi\sigma$  и определяется эффективной проводимостью среды  $e\mu N^+$ . При предельной оптической перезарядке временную зависимость концентрации  $N^+$  можно описать выражением

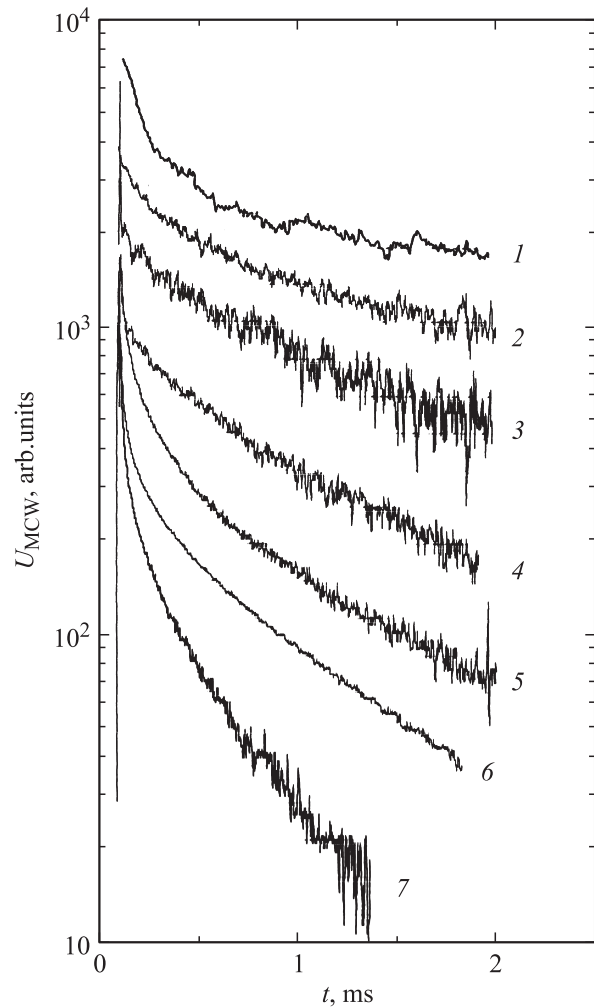
$$N^+ = N_c \exp(-t/\tau_m). \quad (5)$$

При этом время  $\tau_m$  само зависит от концентрации изолированных ионов  $N^+$ . Для сравнения с экспериментом выражение (5) удобно преобразовать к виду

$$t = -(\epsilon / 4\pi e\mu N_c)(N_c / N^+) \ln(N^+ / N_c). \quad (6)$$

Характерным проявлением этой компоненты  $U_{MCW}$  должно быть возрастание темпа релаксации как при увеличении  $N_c$ , так и при увеличении  $N$  и  $T$  благодаря возрастанию прыжковой подвижности  $\mu$ . Следует ожидать, что прыжки с участием ионов  $N^+$  будут проявляться при относительно высоких концентрациях  $N$ . При меньших же концентрациях, когда время релаксации пространственного заряда больше периода импульсного возбуждения, установится квазистационарная концентрация  $N^+$ , и эта переменная компонента  $U_{MCW}$  не будет регистрироваться. Таким образом, влияние концентраций примесей и температуры на релаксацию MCW PC с участием пар и изолированных примесей должно быть существенно различным. Это позволяет выяснить условия, при которых каждый из процессов преобладает.

Для выяснения этого вопроса исследовалась кинетика примесного фотоответа. Образцы легированного кремния размещались в замкнутом торце 8-миллиметрового волновода [3] и возбуждались импульсами излучения CO<sub>2</sub>-лазера (10.6 мкм,  $h\nu = 117$  мэВ) с частотой следования около 200 Гц. Фотоответы в постоянном  $U_{DC}$  и микроволновом  $U_{MCW}$  электрических полях регистрировались стробинтегратором с апертурами 0.5 и 5 мкс. Длительность импульса  $\Delta t \approx 0.5$  мкс была много больше времени жизни свободных носителей заряда  $\tau_r$ , но много меньше времени релаксации  $U_{MCW}$ . Энергия импульсов при  $N_c \leq 10^{14}$  см<sup>-3</sup> обычно не превышала  $10^{-6}$  Дж и была достаточной для насыщения медленной компоненты MCW сигнала. Дальнейшее увеличение интенсивности вызывало возрастание лишь быстрой компоненты  $U_{MCW}$ ,



**Рис. 4.** Временные зависимости величины фотоответа  $U_{MCW}$  для Si, легированного примесями в концентрациях  $N$  ( $10^{16}$  см<sup>-3</sup>): 1 — In (10), 2 — Sb (2.6), 3 — Ga (6), 4 — B (2.4), 5 — Al (6), 6 — P (6), 7 — As (18).

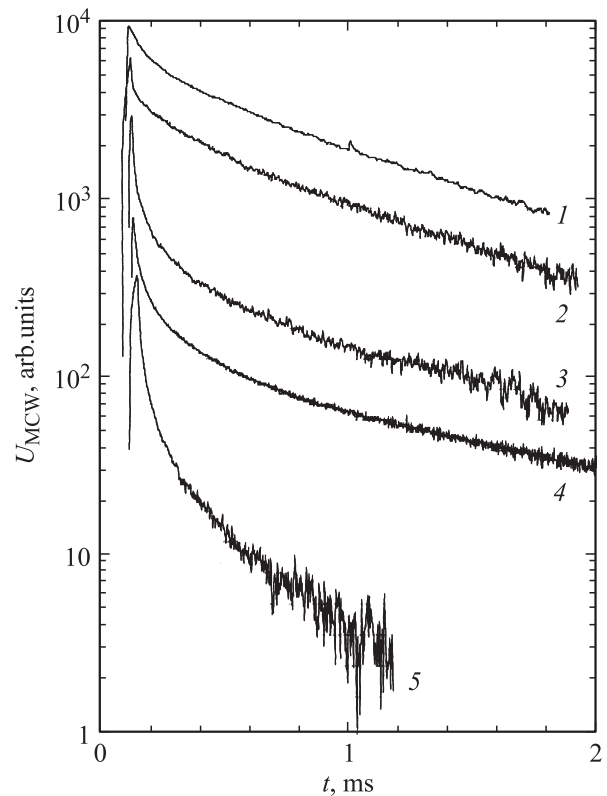
повторявшей ответ  $U_{DC}$  и обусловленной свободными носителями заряда. Быстрая и медленная компоненты  $U_{MCW}$  были в одинаковой полярности, соответствовавшей увеличению поглощения MCW излучения из-за возрастания проводимости образцов при возбуждении носителей заряда. Для достижения стабильности ответа и удовлетворительного отношения сигнала к шуму при замене образцов была необходима настройка системы MCW. Кроме того, эффективность возбуждения  $ISN$  зависела как от концентрации, так и от природы примесей. По этим причинам количественное сравнение амплитуд ответов  $U_{MCW}$  для разных образцов не проводилось, а исследовалась лишь релаксация возбуждения.

На рис. 4 приведены временные зависимости фотоответа  $U_{MCW}$  для кремния, легированного рядом примесей III и V групп. Из рисунка видно, что для всех примесей релаксация ответа неэкспоненциальна. При этом начальное время релаксации соответствует 10–50 мкс и увеличивается до 0.5–2.5 мс при увеличении

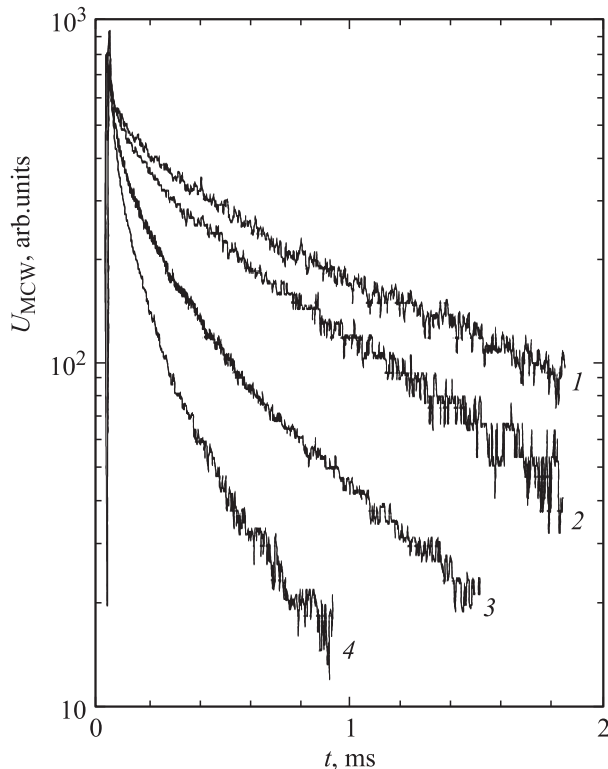


задержки регистрации. Следует особо отметить, что в кремнии с примесями Al и Ga медленная релаксация возбуждения проявлялась, если концентрация этих примесей  $N > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Как было отмечено, ранее в работах [1,2] были исследованы образцы кремния с Ga и Bi в меньших концентрациях, при которых медленная релаксация не наблюдалась. В кремнии с In при возбуждении  $\text{CO}_2$ -лазером также проявлялась медленная релаксация  $U_{\text{MCW}}$ . Кванты с энергией 117 мэВ могут ионизовать только пары примесей с энергиями взаимодействия более 5 мэВ (край фотопроводности — 112 мэВ [13]). Это подтверждает вклад пар основной примеси в прыжковую РС. Однако фотоответ при таком возбуждении был слишком слабым и его нельзя было надежно исследовать. Поэтому для кремния с In на рис. 4 приведена временная зависимость ответа при возбуждении  $\text{CO}$ -лазером ( $h\nu = 250$  мэВ). Эта зависимость такая же, как и для других примесей при меньших концентрациях. Из рисунка видно также, что темп релаксации зависит от природы примесей. Так, при  $N = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  темп релаксации в кремнии с P, Al и Ga уменьшается по мере уменьшения боровских радиусов этих примесей.

Время релаксации  $U_{\text{MCW}}$  зависит также и от концентрации основной примеси  $N$ . На рис. 5 приведены временные зависимости  $U_{\text{MCW}}$  для кремния, легированного бором в относительно небольших концентрациях. Видно, что начальное время релаксации изменяется от 25 мкс ( $N = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) до 10 мкс ( $N \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), а при



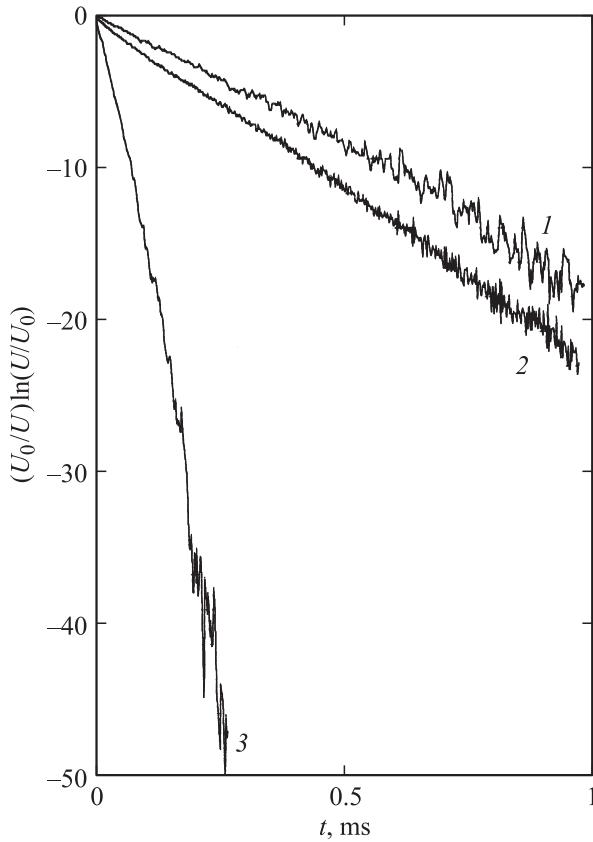
**Рис. 6.** Временные зависимости величины фотоответа  $U_{\text{MCW}}$  для Si, легированного В и Р в концентрациях  $N$ ,  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ : 1, 2 — 2.4; 3 — 11.5; 4, 5 — 5.5.  $N_c$ ,  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ : 1–3 — 0.1; 4, 5 — 5.  $T$ , К: 1, 3, 4 — 4.2; 2, 5 — 10.5.



**Рис. 5.** Временные зависимости величины фотоответа  $U_{\text{MCW}}$  для Si, легированного В в концентрациях  $N$ ,  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 1.8, 2 — 2.4, 3 — 3.3, 4 — 3.95.  $N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

задержке регистрации  $\sim 1$  мс — от 1.2 до 0.5 мс, т.е. уменьшается приблизительно как  $1/N$ . Однако при равных значениях  $N$  временные зависимости  $U_{\text{MCW}}$  совпадали, даже если концентрации  $N_c$  в образцах отличались в несколько раз. Амплитуда же фотоответа возрастает при увеличении  $N_c$ . Это согласуется с данными работы [2], где для серии образцов, легированных В с  $N = 3.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и компенсированных Р, было установлено, что при частоте модуляции 800–1200 Гц интенсивного (20–50 мВт) возбуждения  $U_{\text{MCW}} \propto N_c$ . В таком режиме ответы соответствовали началу процесса релаксации, т.е. были приблизительно пропорциональны амплитуде сигналов.

Такие простые зависимости наблюдались лишь при концентрациях бора  $N < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Начиная с этой концентрации вновь проявлялась медленная компонента релаксации  $U_{\text{MCW}}$  (рис. 6). Из рисунка видно, что при 4.2 К временные зависимости  $U_{\text{MCW}}$  при  $t > 0.5$  мс сходны, хотя концентрации  $N$  и  $N_c$  в образцах сильно различаются. Однако при повышении температуры до 10.5 К темп релаксации при  $N = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  не изменялся, в то время как при  $N = 5.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  он сильно возрастал. Отсюда следует, что при относительно небольших концентрациях бора основной вклад в поляризационную РС дают прыжковые переходы между близкими парами основной примеси (рис. 5), в то время как



**Рис. 7.** Временные зависимости функции МСВ фотоответа  $(U_0/U) \ln(U/U_0)$  для Si, легированного В и Р в концентрациях  $N, 10^{16} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 11.5, 2 — 5.5, 3 — 5.5.  $N_c, 10^{15} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 0.1; 2, 3 — 5.  $T, \text{ К}$ : 1, 2 — 4.2; 3 — 10.5.

при возрастании  $N$  проявляется медленная релаксация  $U_{MCW}$ , связанная с вкладом в РС изолированных ионов. В последнем случае временная зависимость  $U_{MCW} \propto N^+$  должна описываться уравнением (6).

На рис. 7 приведены временные зависимости  $U_{MCW}$  для двух образцов, представленные, согласно (6), в виде

$$[U(0)/U(t)] \ln[U(t)/U(0)] = t. \quad (7)$$

Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии, согласно (7). Отсюда следует, что подвижность  $\mu$  не зависит от времени и имеет обычный физический смысл. Наклон прямых линий должен соответствовать величине  $\epsilon/4\pi e \mu N_c$ . Из рис. 7 следует, что для образца с концентрациями  $N = 5.5 \cdot 10^{16}$ ,  $N_c = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 4.2 \text{ К}$   $\sigma(0) = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , при  $10.5 \text{ К}$   $\sigma(0) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ . Соответственно прыжковые подвижности  $\mu$  равны  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Для образца с  $N = 1.15 \cdot 10^{17}$ ,  $N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при  $4.2 \text{ К}$   $\sigma(0) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $\mu = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Эти результаты подтверждают вклад прыжковых переходов изолированных ионов  $N^+$  в поляризационную РС. Однако абсолютные значения прыжковой проводимости в постоянном электрическом поле, оцененные нами, на

несколько порядков выше величин, типичных для легированного кремния при термодинамическом равновесии. Более того, проводимость образца с  $N = 5.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  возрастает при повышении температуры от 4.2 до 10.5 К всего на 1 порядок, в то время как при энергии активации  $E_3 = 4.3 \text{ мэВ}$ , соответствующей этой концентрации, следовало бы ожидать возрастания  $\sigma$  приблизительно в 250 раз (см. [17,18] и ссылки там же). Такое расхождение естественно по двум причинам. Во-первых, при низких температурах в отсутствие возбуждения большинство ионов основной примеси связано в диполи [4], которые не дают вклада в прыжковую проводимость. Во-вторых, дрейф заряда ионов основной примеси происходит в результате нескольких прыжков в потенциальной яме по состояниям примесей с энергиями, уменьшающимися по мере приближения к ионам компенсирующей примеси. Такой перенос заряда не является активационным и его скорость может вообще не зависеть от температуры. Возможно, что наблюдаемая температурная зависимость связана с термической ионизацией диполей при 10.5 К [4], приводящей к увеличению равновесной концентрации  $N^+$  и возрастанию темпа релаксации. Это, безусловно, имеет место для сильно легированного и слабо компенсируемого образца ( $N = 1.15 \cdot 10^{17}$ ,  $N_c = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), у которого при 10.5 К проявлялся лишь начальный короткий спад  $U_{MCW}$ , а при увеличении задержки наблюдалось только шумовое плато. Таким образом, прыжковая проводимость в постоянном электрическом поле точечных зарядов, определяющая скорость релаксации микроволновой РС, принципиально отличается от перколяционной прыжковой проводимости во внешнем электрическом поле. При величинах проводимости, определенных из рис. 7, медленную компоненту релаксации РС в постоянном электрическом поле было бы легко обнаружить уже при 4.2 К. Однако даже при повышенных температурах и достаточно чувствительном методе регистрации (отношение сигнала к шуму  $\sim 10^3$ ) такую компоненту  $U_{DC}$  выделить не удалось. Детальное обсуждение температурной и концентрационной зависимостей поляризационной РС из-за ограниченности экспериментальных данных представляется преждевременным.

#### 4. Заключение

Предложено новое объяснение физической природы поляризационной прыжковой фотопроводимости легированного кремния в МСВ электрическом поле. Оно основано на учете оптической перезарядки различных состояний примесей III и V групп — изолированных ионов, пар основной примеси и примесных диполей (пар основной и компенсирующей примесей). По спектрам полос поглощения оценены концентрации  $N_2$  пар примесей в кремнии, легированном В, Al, Ga, In, P, As, Sb в концентрациях  $N = 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Установлено, что эти полосы проявляются, если  $N_2 > 10^{-2} N$ . При этом

чем меньше боровский радиус  $a$  основного состояния примесей, тем при больших концентрациях проявляется длинноволновое поглощение. Показано, что медленная релаксация MCW PC и длинноволновое поглощение парами примесей возникают в одних и тех же областях концентраций. Исследована кинетика релаксации MCW PC при примесном возбуждении короткими импульсами. Установлено, что релаксация неэкспоненциальна и что ее темп возрастает при увеличении  $N$  и  $a$ , но слабо зависит от температуры. На примере примеси В показано, что эти закономерности выполняются при  $N < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а при больших концентрациях вновь возникает более медленная релаксация MCW PC, темп которой возрастает при возрастании температуры. Предложены простые уравнения, позволяющие объяснить основные экспериментальные результаты.

Фотовозбуждение полупроводника вызывает случайную ионизацию примесей, а захват носителей заряда — оптическую перезарядку примесных состояний. При этом концентрация диполей  $N^{+-}$ , в которые до возбуждения были связаны ионы основной и компенсирующей примесей, уменьшается, а концентрации ионизованных примесей в парах  $N_2$  и изолированных ионов  $N^+$  возрастает. Эти ионы участвуют в прыжковых переходах и дают вклад в MCW PC. При увеличении интенсивности возбуждения достигается предельная оптическая перезарядка, при которой медленная компонента MCW PC насыщается. Релаксация перезарядки происходит в результате прыжкового переноса зарядов ионов. Для нейтрализации ионизованных пар достаточно одного прыжка и этот быстрый процесс релаксации PC преобладает при небольших концентрациях  $N$ . Изолированные ионы участвуют в PC до тех пор, пока в результате прыжкового дрейфа заряда в притягивающем поле ионов компенсирующей примеси они не свяжутся в диполи, не дающие вклада в PC. Скорость процесса в этом случае определяется временем релаксации заряда, сильно зависящим от концентраций основной и компенсирующей примесей. Таким образом, MCW PC с участием изолированных ионов проявляется при больших  $N$  и значительной компенсации. Дрейф происходит в потенциальных ямах, созданных ионом компенсирующей примеси и не связан с перколяцией. Оценены величины проводимости, определяющие скорости дрейфа заряда ионов, которые на несколько порядков больше величин хорошо изученной перколяционной проводимости кремния с близким примесным составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-2-16272).

## Список литературы

- [1] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова. Писма ЖЭТФ, **51**, 377 (1990).
- [2] Ya.E. Pokrovskii, O.I. Smirnova. *Material Science Forum*, ed. by G. Davis (Trans. Tech. Publ., Zurich, 1990 v. 65–67, p. 271).
- [3] И.В. Алтухов, Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова и др. ФТП, **24**, 1134 (1990).
- [4] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., Изд-во Петербургского ин-та физики им. К.И. Константинова РАН, 1997).
- [5] M. Pollak, T.M. Geballe. *Phys. Rev.*, **122**, 1724 (1961).
- [6] A.K. Ramdas, S. Rodrigues. *Rep. Progr. Phys.*, **44**, 1278 (1981).
- [7] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова. ЖЭТФ, **103**, 1411 (1993).
- [8] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова. ЖЭТФ, **102**, 660 (1992).
- [9] Ya.E. Pokrovskii, N.A. Khvalkovskii. *Phys. St. Sol.(c)*, No 1 (2003).
- [10] *Таблицы физических величин* (М., Атомгиз, 1976).
- [11] Sh.M. Kogan, A.F. Polupanov. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No 95, 527 (1988).
- [12] Л.Б. Лопатин, Я.Е. Покровский. ЖЭТФ, **87**, 1381 (1984).
- [13] V. Baron, M.H. Young, Neeland, O.J. Marsh. *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 694 (1977).
- [14] G.A. Thomas, M. Capizzi, F. DeRosa et al. *Phys. Rev.*, **23**, 5472 (1981).
- [15] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова, Н.Ф. Хвальковский. ЖЭТФ, **122**, 97 (2002).
- [16] W. Scott. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 540 (1978).
- [17] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [18] R.K. Ray, H.Y. Fan. *Phys. Rev.*, **121**, 768 (1961).

Редактор Т.А. Полянская

## Hopping polarization photoconductivity of silicon with the assistance of III and V group impurity pairs

Ya.E. Pokrovskii, N.A. Khvalkovskii

Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences,  
125009 Moscow, Russia

**Abstract** In Si doped with B, Al, Ga, In, P, As, Sb in concentrations  $10^{16}–10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , at low temperatures far infrared absorption bands of impurity pairs and photoconductivity in microwave 8-mm electric field under pulsing extrinsic excitation are investigated. The correlation between the pair concentrations and the appearance of a slow relaxation component of photoconductivity is established. The component occurs due to the polarization hopping photoconductivity as a result of optical re-charge of impurity states — ionization of isolated impurities, impurities in pairs and dipoles (ion pairs of majority and minority impurities). In order to explain the relaxation processes, the hopping transport of ion charges has been analyzed. It is shown that hopping transitions in pairs give the principal contribution in polarization photoconductivity at relatively low concentrations, while at higher concentrations — it is hopping due to participation of individual ions that maintains the process.