

## Особенности релаксации примесной фотопроводимости в кремнии, легированном бором

© В.В. Румянцев<sup>†</sup>, С.В. Морозов, К.Е. Кудрявцев, В.И. Гавриленко, Д.В. Козлов

Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 25 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Проведен цикл исследований по изучению релаксации примесной фотопроводимости в Si:B при импульсном оптическом возбуждении узкополосным перестраиваемым источником излучения в слабых и „греющих“ (10–500 В/см) электрических полях. Показано, что зависимость времени захвата носителей в зоне от приложенного электрического поля является немонотонной и в больших полях (> 75 В/см) время захвата уменьшается с ростом поля, что связывается с подключением процессов релаксации с испусканием оптического фонона внутри зоны. Исследована зависимость темпов релаксации носителей от длины волны возбуждающего излучения, и обнаружено уменьшение времени захвата носителей в зоне в окрестности резонансов Брейта–Вигнера–Фано, обусловленное прямым захватом на примесь с испусканием оптического фонона.

### 1. Введение

Задача исследования темпов примесно-зонных переходов в электрическом поле остается актуальной и по сей день, как для изучения фундаментальных свойств полупроводников, так и для создания приемников дальнего инфракрасного (ИК) излучения. Дополнительный интерес к таким исследованиям связан с возможностью возникновения инверсии населенностей с участием состояний мелких примесей, необходимой для обеспечения лазерной генерации. Стимулированное излучение терагерцового диапазона уже наблюдалось в однооснодеформированном *p*-Ge на переходах между резонансными и локализованными состояниями акцепторов и в объемном *n*-Si на переходах между возбужденными и основными состояниями доноров V группы [1,2]. При исследовании излучательных свойств материала важно знать не только энергетические спектры, но и времена жизни носителей в зоне и на уровнях примеси, а также механизмы захвата возбужденных носителей на притягивающие центры. Подобную информацию часто удается извлечь из кинетики релаксации примесной фотопроводимости, при этом влияние приложенного электрического поля на темпы релаксации носителей может быть весьма существенным, особенно в области „греющих“ полей.

Первая информация о временах жизни неравновесных носителей в объемных полупроводниках при внутризонном возбуждении была получена из косвенных измерений (см., например, [3]). Для определения времени жизни  $\tau$  использовалось условие стационарного процесса  $G = n/\tau$ , где  $n$  — концентрация неравновесных носителей,  $G$  — скорость их генерации. В ряде более поздних работ этот метод также использовался для исследования времени жизни фотоносителей в гетероструктурах GaAs/InGaAs и GaAs/InGaAsP с квантовыми ямами, легированными мелкими донорами (см., например, [4]).

Очевидно, что такой подход в лучшем случае позволяет лишь оценить среднее время жизни. Другой способ определения времен жизни носителей в примесных полупроводниках основывался на использовании низкочастотной модуляции электромагнитной волны при смешении излучений с двумя близкими частотами на исследуемом образце (см., например, [5,6]). При этом время жизни определялось по зависимости величины фототоклика от частоты модуляции  $\omega$ :  $S(\omega) = S_0/\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}$ .

С появлением лазеров на свободных электронах, генерирующих мощное импульсное излучение в широком частотном диапазоне (4–250 мкм), существенно прогрессировали прямые методы определения времен жизни носителей. Из существующих на сегодняшний день методов исследования времен жизни носителей наиболее информативным и точным является оптический метод спектроскопии накачка–зондирование (pump–probe). В основе этого метода лежит эффект модуляции пропускания (или поглощения) в зависимости от времени на определенной энергии кванта за счет управляемой задержки зондирующего излучения относительно излучения накачки. Эта информация становится весьма полезной при поиске состояний с возможностью возникновения инверсной населенности, что необходимо для проектирования лазеров, работающих на данном принципе. В частности, спектроскопия накачка–зондирование позволяет непосредственно измерять время рекомбинации носителей при возбуждении структуры квантом с энергией, равной ширине запрещенной зоны. Однако данная методика в случае ее классической схемы, когда узкополосное возбуждение используется и в качестве накачки (pump), и для тестирующего импульса луча (probe), при исследовании примесных состояний не дает информации о временах захвата носителей на центры „прилипания“, так как изменение сигнала пропускания на фиксированной частоте возбуждающего импульса происходит только после возвращения носителя на основное состояние примеси. В случае достаточно глу-

<sup>†</sup> E-mail: rumyantsev@ipmras.ru

боких примесных центров время жизни носителя на возбужденных состояниях примеси может быть значительным [6] и вносить существенную погрешность в эксперимент. Для фотоэлектрических приемников излучения наибольший интерес представляют времена жизни носителей в зоне. Последние можно определить из исследований кинетики релаксации фотоотклика при возбуждении коротким оптическим импульсом.

Зависимость времени релаксации примесной фотопроводимости от приложенного электрического поля в кремнии, легированном бором, была впервые экспериментально исследована в работах группы Годика [3,7], в которых был обнаружен монотонный рост времени жизни носителей в зоне  $\tau$  при увеличении электрического поля. Подобное поведение времен релаксации нами было обнаружено и в объемном  $p$ -Ge [8], а также в структурах Ge/GeSi [9]. Однако исследования в работе [7] проводились лишь в области относительно слабых полей, до 75 В/см. Кроме того, в этой работе, как и в большинстве проведенных ранее исследований, время жизни носителей в зоне определялось с помощью непрямых методов, не позволяющих исследовать кинетику процесса релаксации. В настоящей работе использовался прямой метод измерения времени релаксации сигнала примесного фотоотклика с наносекундным временным разрешением, с помощью которого была детально исследована кинетика релаксации примесной фотопроводимости в кремнии, легированном бором, в диапазоне электрических полей от 10 до 500 В/см и при различной энергии кванта возбуждающего излучения (72–112 мэВ).

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой объемный Si:B с концентрацией мелких акцепторов  $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и степенью компенсации  $\sim 3\%$ . Измерения проводились при температуре жидкого гелия. Предварительно был получен спектр фотопроводимости образца на спектрометре Bruker Vertex 80v с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *a*). На рис. 1, *b* приведена зонная диаграмма, на которой схематически изображены переходы, соответствующие особенностям, отмеченным в спектре. При исследовании кинетики релаксации фотопроводимости сигнал, регистрируемый на цифровом осциллографе „Le Croy“ с верхней граничной частотой 1 ГГц, выводился с помощью 50-омного кабеля и усиливался усилителем с 50-омными входным и выходным сопротивлениями с полосой пропускания 400 МГц. В качестве источника узкополосного излучения использовался лазерный комплекс „Solar КТР ОРО“, основанный на генерации разностной частоты, перестраиваемой в диапазоне 588–909  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует энергии фотонов  $h\nu$  от 72 до 112 мэВ. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Временное разрешение методики

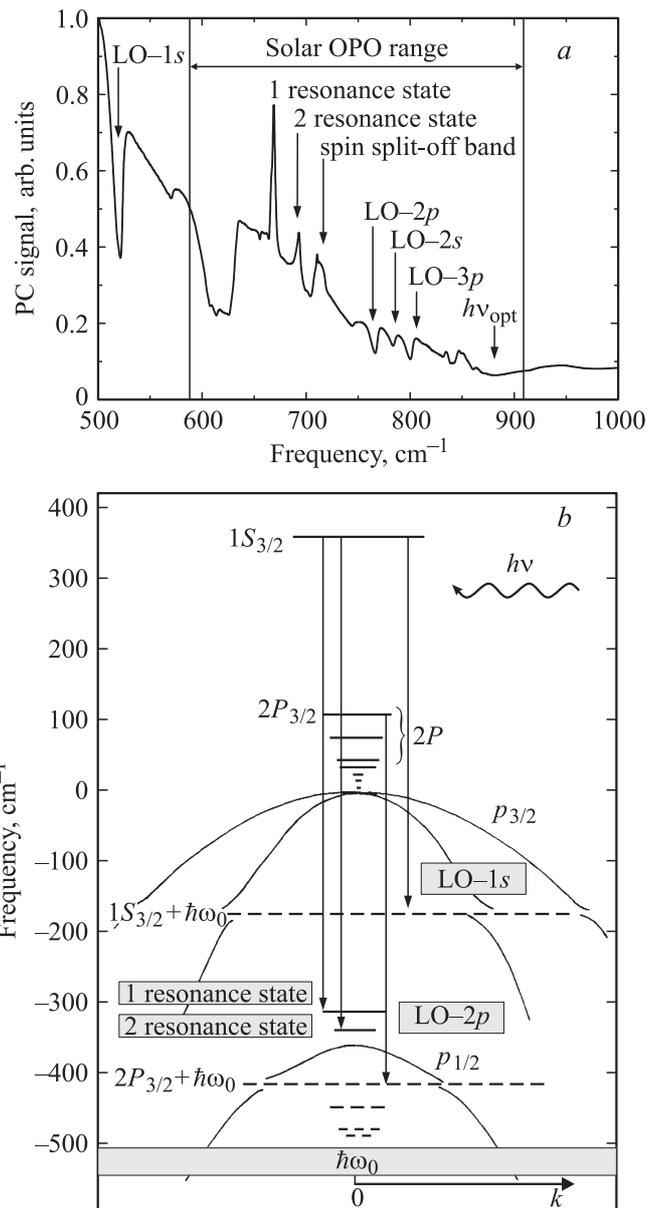


Рис. 1. *a* — участок спектра фотопроводимости (PC) образца (спектральное разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$ , приложенное поле 12 В/см); отмечены основные особенности и диапазон перестройки возбуждающего излучения при исследовании кинетики релаксации ФП. *b* — зонная структура Si:B [16].

определялась длительностью оптического импульса и составляло 7 нс.

## 3. Результаты и обсуждение

Качественно зависимость времени релаксации носителей от электрического поля  $E$  воспроизводилась для всех частот возбуждающего излучения (рис. 3). На начальном участке зависимости время растет с увеличением поля, достигает максимума в полях  $E \approx 75 \text{ В/см}$ , а затем убывает.

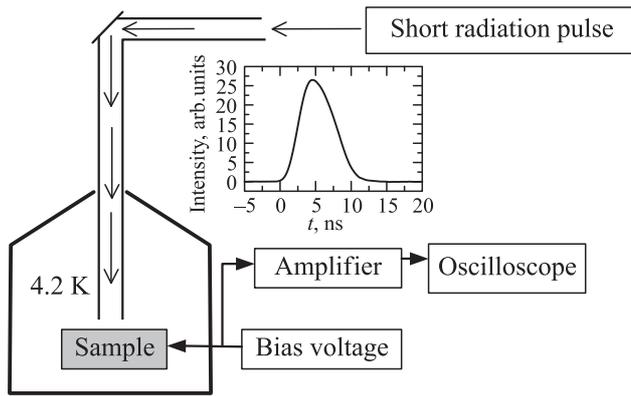


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики релаксации фотопроводимости.

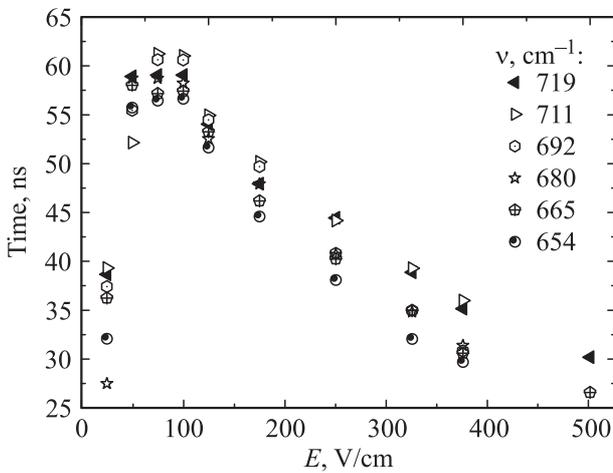


Рис. 3. Зависимость времени релаксации от приложенного электрического поля для различных энергий кванта возбуждающего излучения (различных частот  $\nu$ ).

Рассмотрим возможные причины такого поведения неравновесной фотопроводимости. После возбуждения квантами света определенной частоты изоэнергетический ансамбль носителей перераспределяется в зоне благодаря процессам рассеяния и разогреву в электрическом поле. Формирующаяся при этом функция распределения тем сильнее отличается от равновесной, чем больше приложенное электрическое поле, так как часть носителей разогревается до больших энергий и формирует высокоэнергетический „хвост“ функции распределения. В полях до 75 В/см поведение времени релаксации в зависимости от электрического поля и их значения по порядку величины хорошо согласуются с данными работы [7]. Теоретическую интерпретацию подобной зависимости времени релаксации получила в работе [10], где выполнены расчеты времени жизни неравновесных носителей в рамках модели каскадного захвата с испусканием акустических фононов. В этой работе увеличение времени с ростом поля, наблюдающееся в эксперименте, связывается с двумя обстоя-

тельствами: разогревом газа свободных носителей в поле и разрушением возбужденных состояний примеси, которые играют важную роль при каскадном захвате на центр. Отметим, что авторы работы [7] в описании зависимости времени фотоотклика от электрического поля не затрагивают возможный механизм релаксации через  $A^+$ -центры, хотя, как известно из цикла работ [11,12], при определенных условиях этот механизм может быть доминирующим. Однако в работе [7] и в наших исследованиях использовались образцы Si:B с достаточно высокой степенью компенсации ( $\sim 3\%$ ), в то время как из работ [12,13] известно, что определяющее влияние на захват носителей  $A^+$ -центры оказывают при уровне компенсации  $K < 1\%$ . Более того, мощность падающего на образец излучения по оценкам составляла 1–100 Вт в импульсе, что соответствует возбуждению 2–10% примесных центров и, таким образом, дополнительно увеличивает количество заряженных центров при захвате.

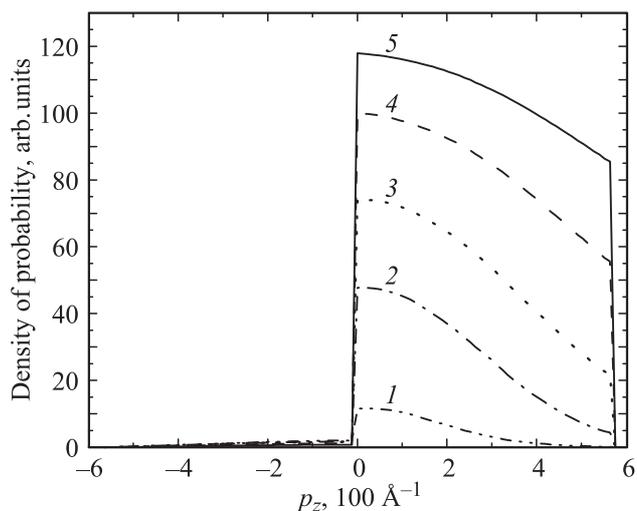
Уменьшение времени в полях  $E > 75$  В/см, обнаруженное нами впервые, мы связываем с добавлением к процессу релаксации на основе каскадного захвата механизма релаксации с испусканием оптического фона внутри зоны. С ростом поля число носителей, достигающих энергии, достаточной для испускания оптического фона, увеличивается, и происходит „перекачка“ данных носителей на дно зоны, после чего их релаксация продолжается по механизму каскадного захвата. В греющих полях испускание оптического фона обеспечивает гораздо более быстрое остывание носителя, чем каскадная релаксация с участием акустических фононов, что приводит в итоге к уменьшению времени жизни дырок в зоне.

Для оценки влияния механизма релаксации с участием оптического фона на темпы релаксации носителей был выполнен расчет функции распределения дырок путем решения уравнения Больцмана с интегралом столкновений, включающим рассеяние на акустических и оптических фононах:

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = -eE \frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial p_z} + g\delta\left(\frac{p^2}{2m} - \epsilon_0\right) + \int d^3\mathbf{q} W_{\mathbf{p}\rightarrow\mathbf{q}} [-f(\mathbf{p}, t) + f(\mathbf{q}, t)].$$

Здесь  $W_{\mathbf{p}\rightarrow\mathbf{q}}$  — вероятность перехода дырки в единицу времени из состояния с квазимпульсом  $\mathbf{p}$  в состояние с квазимпульсом  $\mathbf{q}$ ,  $E$  — напряженность электрического поля,  $g\delta(p^2/2m - \epsilon_0)$  — скорость генерации носителей, при этом  $g \neq 0$  при  $t < 7$  нс и  $g = 0$  при  $t > 7$  нс;  $\epsilon_0 = 50$  мэВ — начальная кинетическая энергия забрасываемых частиц. Закон дисперсии дырок полагался изотропным и параболическим с эффективной массой, равной эффективной массе тяжелых дырок.

На рис. 4 приведены рассчитанные профили функции распределения в плоскости  $p_{x,y} = 0$  (поле направлено вдоль оси  $z$ ). При  $E = 75$  В/см, соответствующем началу спадающего участка экспериментальной зависимости времени релаксации (рис. 3), носители начинают



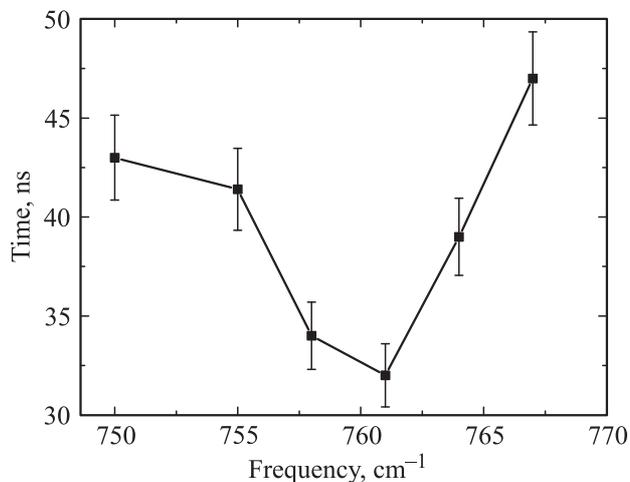
**Рис. 4.** Рассчитанные профили функции распределения при различных напряженностях электрического поля  $E$ , В/см: 1 — 25, 2 — 75, 3 — 150, 4 — 300, 5 — 600.

достигать „фононной крыши“. Испускание оптических фононов такими носителями оказывает существенное влияние на профиль функции распределения, которая при этом вытягивается вдоль направления поля. Отметим, что равновесная функция распределения устанавливается за время от 0.3 до 1 нс в сильных и слабых полях соответственно. Расчет показывает, что при этом средняя кинетическая энергия носителей растет при увеличении напряженности поля до 75 В/см, а затем начинает уменьшаться за счет сжатия функции распределения в поперечных полю направлениях. Отметим, что, согласно [10], время захвата на притягивающие центры быстро растет с ростом кинетической энергии, поэтому естественно предположить, что наблюдаемый эффект уменьшения времени релаксации фотопроводимости в полях  $> 75$  В/см связан с уменьшением средней кинетической энергии носителей.

Влияние оптических фононов на темпы релаксации носителей было отмечено в работе [14], где в спектрах фотопроводимости Si:B были обнаружены осцилляции сигнала с периодом, равным энергии оптического фонона. Один из провалов, обусловленных данными осцилляциями, отмечен на рис. 1, а. Нами были проведены исследования кинетики релаксации фотопроводимости при возбуждении носителей с энергией кванта, близкой к сумме энергий ионизации примеси и энергии оптического фонона. Однако в полях  $\sim 10$  В/см величины времени релаксации находятся на границе временного разрешения установки и не позволяют уверенно наблюдать изменения времени при перестройке частоты возбуждающего излучения. В более сильных полях ( $E > 25$  В/см) в зависимости времени релаксации от длины волны фотовозбуждения также не удалось обнаружить никаких особенностей, так как из-за разогрева носителей эффект „замывается“.

Кроме вышеупомянутых провалов, в спектре фотопроводимости кремния, легированного бором, наблюдаются особенности на частотах  $LO-1s = 521 \text{ см}^{-1}$ ,  $LO-2p = 764 \text{ см}^{-1}$ ,  $LO-2s = 784 \text{ см}^{-1}$ ,  $LO-3p = 801 \text{ см}^{-1}$ . Энергия кванта, соответствующая частоте  $521 \text{ см}^{-1}$ , совпадает с энергией оптического фонона в кремнии, частоты  $LO-2p = 764 \text{ см}^{-1}$ ,  $LO-2s = 784 \text{ см}^{-1}$ ,  $LO-3p = 801 \text{ см}^{-1}$  с высокой точностью равны сумме энергий оптического фонона и энергий переходов  $1s-2p$ ,  $1s-2s$ ,  $1s-3p$  соответственно. Впервые эти провалы были обнаружены в спектрах примесного поглощения в работе [15], а затем и в работе [16]. На рис. 1, b представлена зонная структура валентной зоны, заимствованная из [16], на которой соответствующие особенности отмечены как разрывы в непрерывном спектре дырок. Авторы работы [16] связали появление провалов в спектрах поглощения кремния, легированного бором, с резонансами Брейта-Вигнера-Фано между дырочным континуумом и таким состоянием, когда дырка находится в одном из состояний акцептора, но в системе присутствует еще испущенный оптический фонон. Эти два состояния обладают одинаковой энергией, и их резонансное взаимодействие приводит к тому, что дырку и оптический фонон нельзя рассматривать отдельно — волновая функция дырки при этом состоит из двух слагаемых, одно из которых соответствует свободному носителю, а второе — локализованному на состоянии примеси. Последнее приводит к перенормировке коэффициента поглощения для данной длины волны и возникновению особенности в спектре поглощения и соответственно в спектре фотопроводимости.

Вопрос о влиянии резонансных состояний Брейта-Вигнера-Фано на релаксацию носителей в процессе каскадного захвата ранее не изучался. Так как в данном случае особенности в спектре связаны с локализованными состояниями, влияние разогрева носителей на



**Рис. 5.** Зависимость времени релаксации фотопроводимости от частоты возбуждающего излучения в окрестности резонанса Фано. Приложенное поле 25 В/см.

эти особенности должно быть слабее по сравнению с особенностями, обусловленными релаксацией с участием оптического фона внутри зоны. При детальном исследовании кинетики релаксации фотопроводимости от длины волны фотозбудения в окрестности особенности  $\text{LO}-2p = 764 \text{ см}^{-1}$  был обнаружен заметный провал в зависимости времени от длины волны фотозбудения (рис. 5). Учитывая, что амплитуда провала  $\text{LO}-2p = 764 \text{ см}^{-1}$  гораздо меньше величины провала  $\text{LO}-1s = 519 \text{ см}^{-1}$ , можно ожидать, что влияние последнего на темпы релаксации носителей окажется гораздо сильнее.

#### 4. Заключение

В данной работе обнаружена немонотонная зависимость времени релаксации неравновесных носителей заряда от приложенного электрического поля в Si:B. В полях  $> 75 \text{ В/см}$  наблюдается увеличение темпов релаксации примесной фотопроводимости. Расчет функции распределения показывает, что наблюдающийся в сильных электрических полях спад времени релаксации неравновесных дырок может быть объяснен уменьшением их средней энергии за счет активного рассеяния на оптических фононах. Обнаружено также влияние резонансных состояний Брейта–Вигнера–Фано на кинетику релаксации ФП, обусловленное прямым захватом носителей на локализованные состояния примесей с испусканием оптического фонона.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-02-00966-а, РФ НШ-4756.2012.2 и Министерства образования, ГК № 16.518.11.7018.

#### Список литературы

- [1] И.В. Алтухов, М.С. Каган, К.А. Королев, М.А. Одноблудов, В.П. Синис, Е.Г. Чиркова, И.Н. Ясиевич. ЖЭТФ, **115** (1), 89 (1999).
- [2] H.-W. Hübers, S.G. Pavlov, V.N. Shastin. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 211 (2005).
- [3] Э.Э. Годик. ФТТ, **8**, 1545 (1966).
- [4] Н.А. Бекин, Р.Х. Жукавин, К.А. Ковалевский, С.Г. Павлов, Б.Н. Звонков, Е.А. Ускова, В.Н. Шастин. ФТП, **39** (1), 76 (2005).
- [5] Е.М. Гершензон, Г.Н. Гольцман, В.В. Мултановский, Н.Г. Птицина. ЖЭТФ, **77** (4), 1134 (1979).
- [6] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова. Письма ЖЭТФ, **51** (7), 377 (1990).
- [7] Э.Э. Годик, Ю.А. Курицын, В.П. Синис. ФТП, **12**, 351 (1978).
- [8] С.В. Морозов, К.В. Маремьянин, И.В. Ерофеева, А.Н. Яблонский, А.В. Антонов, Л.В. Гавриленко, В.В. Румянцев, В.И. Гавриленко. ФТП, **44** (11), 1523 (2010).
- [9] S.V. Morozov, K.V. Maremyanin, A.V. Antonov, A.N. Yablonskiy, L.V. Gavrilenko, E.E. Orlova, I.V. Erofeeva, V.V. Rumyantsev, V.I. Gavrilenko. *Proc. 18th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“* (St. Petersburg, 2010) p. 75.
- [10] В.Н. Абакумов, П.М. Крещук, И.Н. Ясиевич. ФТП, **12**, 264 (1978).
- [11] А.П. Мельников. ФТП, **7** (1), 185 (1973).
- [12] Е.М. Гершензон, Ю.П. Ладьжинский, А.П. Мельников. ФТП, **7** (6), 1100 (1973).
- [13] Э.Э. Годик, Ю.А. Курицын, В.П. Синис. Письма ЖЭТФ, **14**, 377 (1971).
- [14] В.Ф. Банная, Е.М. Гершензон, Ю.Н. Ладьжинский, Т.Г. Фукс. ФТП, **7** (6), 1092 (1973).
- [15] H.J. Hrostowski, R.H. Kaiser. *J. Phys. Chem. Sol.*, **4**, 148 (1958).
- [16] G.D. Watkins, W.B. Fowler. *Phys. Rev. B*, **16**, 4524 (1977).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Paculiarities of the impurity photoconductivity relaxation in silicon doped with boron

V.V. Rumyantsev, S.V. Morozov, K.E. Kudryavtsev, V.I. Gavrilenko, D.V. Kozlov

Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** In this paper we report on studies of the impurity photoconductivity relaxation in Si:B excited by short pulses of a narrow-band tunable radiation source in case of weak and „heating“ (10–500 V/cm) electric fields. It is shown that the dependence of carrier lifetime vs applied electric field is non-monotonic, and in high fields ( $> 75 \text{ V/cm}$ ) the lifetime decreases with field increasing, what is associated with relaxation processes connected with optical phonon emission within the band. The dependence of the relaxation rate of carriers on the pump wavelength is also studied and the decrease in the lifetime of carriers in the vicinity of Breit–Wigner–Fano resonances is observed, due to direct capture by an impurity with emission of an optical phonon.