

## РЕАКЦИИ ЦЕНТРОВ ЗОЛОТА С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Si—Ge

Атабаев И. Г., Баграев Н. Т., Машков В. А., Саидов М. С.,  
Сирожов У., Юсупов А.

Исследованы процессы тушения и регенерации фотопроводимости в твердых растворах Si—Ge, содержащих центры  $Au^0$  и донорно-акцепторные пары  $P^+—Au^-$ . Полученные результаты объясняются в рамках модели глубокого центра с локальной отрицательной корреляционной энергией, туннелирующего при перезарядке между позициями off-центра и узлом решетки. Показано, что тушение и регенерация фотопроводимости определяются пиннингом уровня Ферми вблизи поверхности кристалла и динамикой туннелирования центров золота, которая в условиях внешнего и внутреннего электрических полей зависит от величины штарк-эффекта на глубоком дефекте.

Центры золота в кремнии и германии представляют собой модельные объекты для изучения механизмов самокомпенсации примесных центров с глубокими уровнями в полупроводниках [1]. Основное внимание уделяется исследованию взаимосвязанности процессов примесной фотопроводимости и рекомбинации неравновесных носителей в условиях усиления компенсации кулоновского отталкивания электрон-колебательным взаимодействием (ЭКВ) на центрах золота при переходе от Si  $\langle Au \rangle$  к Ge  $\langle Au \rangle$  [1-4]. В настоящей работе эта задача решалась с помощью исследований фотопроводимости в твердых растворах Si—Ge : Au различного состава.

1. *Спектры фотопроводимости в кристаллах Si—Ge : Au.* Образцы  $Si_{1-x}Ge_x$  : Au  $n$ -типа были получены путем высокотемпературной диффузии золота ( $1200^\circ C$ ) в монокристаллы твердых растворов, легированных фосфором. Для изучения поведения золота вблизи поверхности монокристалла были получены также образцы  $Si_{1-x}Ge_x$  : Au смешанного типа проводимости ( $n$ -тип в объеме кристалла и  $p$ -тип вблизи поверхности за счет перекомпенсации донорных центров золота глубокими термоакцепторами), что достигалось путем варьирования условиями закалки кристаллов после высокотемпературной диффузии.

Спектры фотопроводимости регистрировались при  $T=77^\circ K$  (рис. 1, 2) в различном внешнем электрическом поле. Кроме того, исследовались изменения примесной фотопроводимости в зависимости от числа проходов спектра (рис. 1, 2).

При наличии сильного пиннинга уровня Ферми вблизи поверхности монокристалла (рис. 1) во всех образцах Si—Ge : Au смешанного типа проводимости наблюдалось тушение фотопроводимости при  $0.4 \leq h\nu \leq 0.5$  эВ, величина которого зависела от внешнего электрического поля и от числа проходов спектра. Кроме того, в твердых растворах  $Si_{1-x}Ge_x$  : Au как смешанного, так и  $n$ -типа проводимости было зарегистрировано тушение фотопроводимости при  $h\nu \geq 0.85$  эВ (рис. 1, 2). Следует отметить, что влияние внешнего электрического поля проявлялось также в сдвиге спектра фотопроводимости в область низких энергий (рис. 2, б).

Основной вклад в спектральные зависимости фотопроводимости вносят донорные центры золота  $Au^0$  ( $E_p+0.35$  эВ) (рис. 1—3) [1, 3, 5] и донорно-акцепторные пары  $P^+ + Au^-$  (рис. 3), формирующиеся за счет корреляций в распределе-

ниях мелких и глубоких примесных центров [6] и ответственные за компенсацию в кремнии  $n$ -типа. Далее мы рассмотрим в рамках модели дефекта с локальной отрицательной корреляционной энергией  $U$  возможные типы реакций в системе центров  $Au^0$  и  $P^+ + Au^-$ , индуцирующих тушение и регенерацию фотопроводимости в различных областях спектра накачки.

2. Обсуждение экспериментальных результатов в модели метастабильных центров  $Au^0$  и  $P^+ + Au^-$  с локальной отрицательной корреляционной энергией.

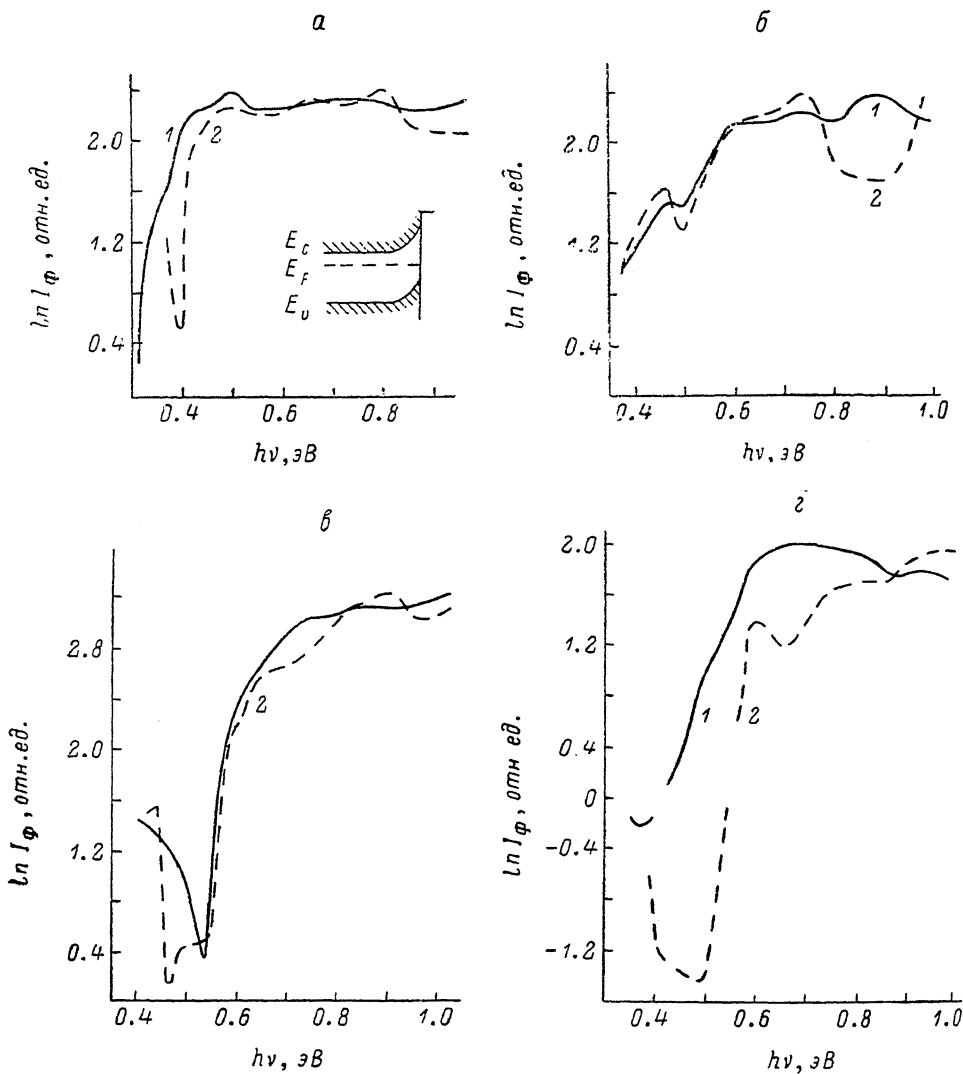


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости  $Si_{1-x}Ge_x$ : Au смешанного типа проводимости.

$x$ : а — 0, б — 0.02, в — 0.13; напряжение, В: 1 — 50, 2 — 100.  $\sigma$  —  $x=0.02$ ; 1 — 1-й проход, 2 — 2-й проход. На вставке — одноэлектронная зонная схема кремния смешанного типа проводимости.

Глубокие дефекты  $Au^0$  и  $P^+ + Au^-$  в кремнии представляют собой туннельные системы центров типа «узел—междоузлие», характеризующиеся взаимосвязанностью ЭКВ с зарядовыми и спиновыми корреляциями [2, 4]. В этом случае двухэлектронные состояния  $D_s^- = Au_s^-, A_s^- = P^+ + Au_s^-$  ( $n=2$ ) с  $U < 0$  стабильны в узле решетки ( $Q=0$ ) (рис. 3), а одноэлектронные  $(D_s V)^0 = (Au_s V_{Si})^0, (A_s V)^0 = (Au_s V_{Si})^0 + P^+$  ( $n=1$ ) и положительно заряженные  $(D_s V)^+ = (Au_s V_{Si})^+, (A_s V)^+ = (Au_s V_{Si})^+ + P^+$  ( $n=0$ ) ( $Q=Q_0$ ) с  $U > 0$  существуют только в нецентральной междоузельном положении (позиция off-центра) ( $V_{Si}$  — вакансия в решетке кремния), т. е. изолированные центры золота и золото в донорно-акцепторных парах в монокристаллах кремния представляют собой off-центры, туннелирую-

щие между узельной и междоузельной позициями при перезарядке. При этом туннелирование центров между положениями равновесия с различной локальной эффективной корреляционной энергией  $U$  (рис. 3) компенсирует кулоновское отталкивание электронов в отсутствие сильных искажений в системе решетки [3, 4].

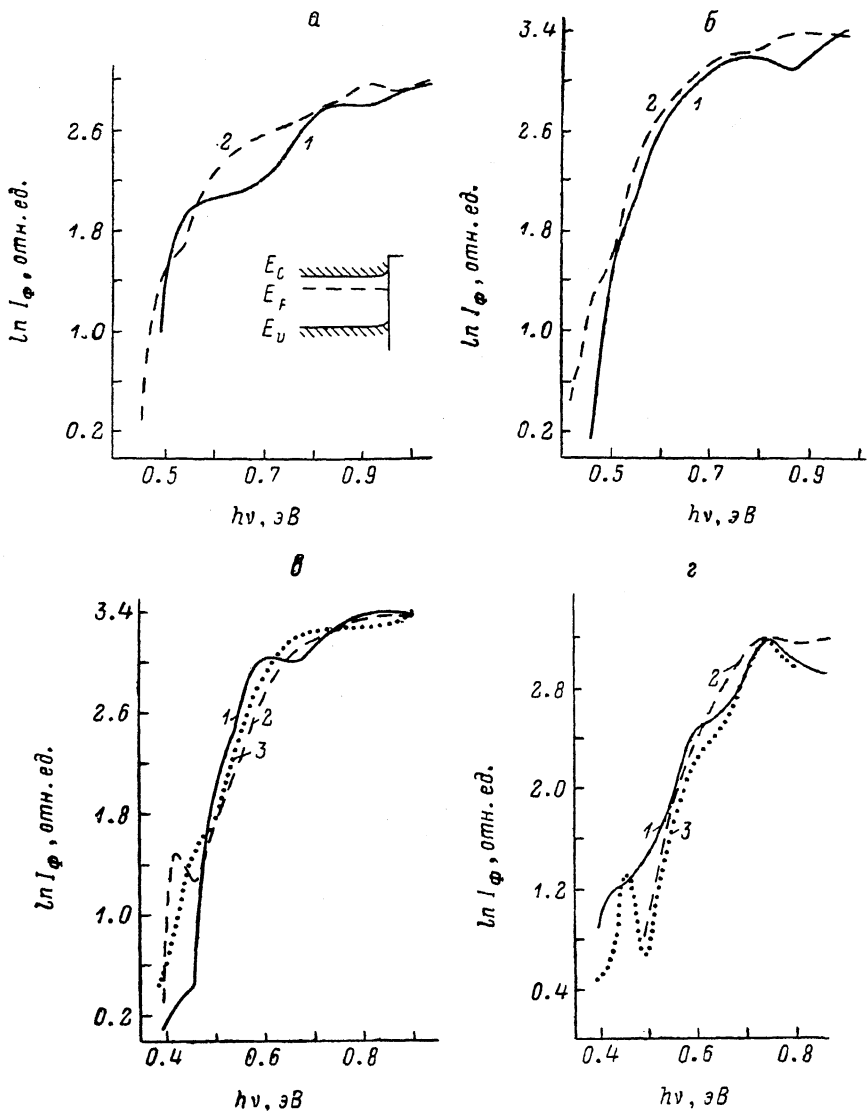


Рис. 2. Спектральные зависимости фотопроводимости  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ : Au  $n$ -типа.  
 $x$ : а — 0, в — 0.12, г — 0.15. 1 — 1-й проход, 2 — 2-й проход, 3 — 3-й проход. б —  $x=0.12$ ; напряжения, В: 1 — 50, 2 — 100.

Гамильтониан для глубоких центров золота в электрическом поле  $\mathcal{E}$  имеет следующий вид:

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{\kappa}{2} Q^2 + E_0 (n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) + U n_{\uparrow} n_{\downarrow} - FQ, \quad (1)$$

$$F = (F_0 + \delta F) \beta_0 + F_1 \beta_1 + (F_2 - \delta F) \beta_2, \quad (2)$$

$$\beta_n^2 = \beta_n, \quad n=0, 1, 2, \quad \beta_0 = (1 - n_{\uparrow})(1 - n_{\downarrow}), \quad \beta_1 = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} - 2n_{\uparrow}n_{\downarrow}, \quad \beta_2 = n_{\uparrow}n_{\downarrow}, \quad \delta F = e\mathcal{E} \cos \theta, \quad (3)$$

где  $P$  и  $Q$  — канонический импульс и координата центра;  $M$  и  $\kappa$  — его масса и силовая постоянная локальной колебательной моды дефекта;  $E_0$  и  $U_0$  — за-

травочная одноэлектронная энергия и синглетное межэлектронное взаимодействие на центре;  $F_n$  и  $\beta_n$  — константы ЭКВ и проекционные операторы для зарядовых состояний дефекта с полным числом электронов  $n=0, 1, 2$ ;  $F_n$  немонотонно зависит от  $n$ ;  $n_s$  — числа заполнения дефекта электронами со спиновой проекцией  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ;  $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ ; величина  $\delta F$  описывает возмущение зарядовых состояний дефекта при помещении его в электрическое поле  $\mathcal{E}$ ;  $\theta$  — угол между направлением поля  $\mathcal{E}$  и координатой  $Q$ .

Согласно (1), механизм связывания электрона на глубоком центре определяется некулоновским короткодействующим потенциалом. Гамильтониан взаимодействия глубокого центра золота с внешним и внутренним (в донорно-акцепторной паре) электрическими полями автоматически приводит к учету линейного и квадратичного эффектов Штарка [3, 7, 8], которые, как будет показано

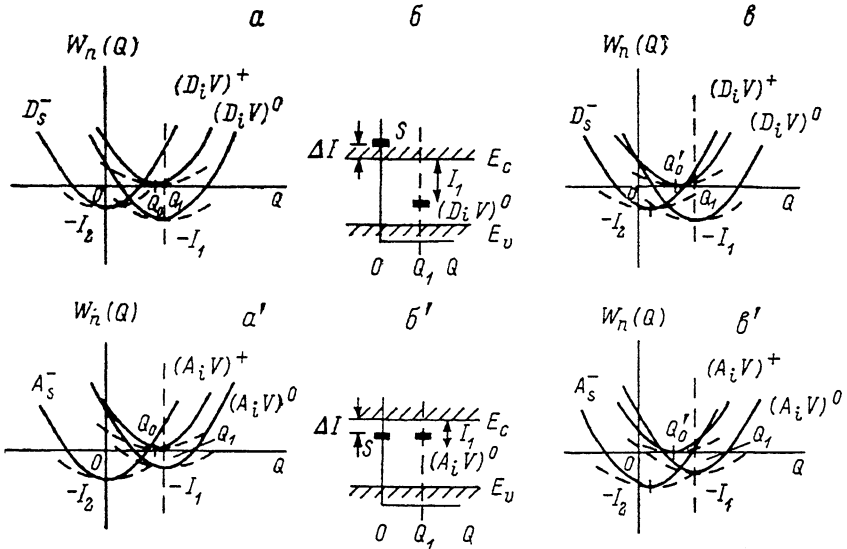


Рис. 3. Адиабатические потенциалы ( $a, б, а', б'$ ) и эквивалентные одноэлектронные зонные схемы ( $б, б'$ ) для изолированных центров золота ( $a, б, б$ ) и золота в донорно-акцепторных парах  $P^+ - Au^-$  ( $а', б', б'$ ) в  $Si_{1-x}Ge_x$ .

$a, а' - \varepsilon = 0, б, б' - \varepsilon \neq 0$ . Штриховые линии соответствуют увеличению содержания германия.

далее, в значительной степени определяют полевые зависимости фотоионизации центров золота и скорости рекомбинации неравновесных носителей.

После диагонализации гамильтониана по зарядовым состояниям глубокого центра получаем выражения для адиабатических термов электрон-колебательной системы (рис. 3)

$$W_n(Q) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{x}{2} (Q - Q_0 - \delta Q)^2, \quad n=0; \quad -I_1(\delta) + \frac{z}{2} (Q - Q_1)^2, \quad n=1; \\ -I_2(\delta) + \frac{z}{2} (Q + \delta Q)^2, \quad n=2 \end{array} \right\}, \quad (4)$$

$$Q = \frac{F_0}{z}, \quad Q_1 = \frac{F_1}{z}, \quad \delta Q = \frac{\delta F}{z}, \quad Q'_0 = Q_0 - \delta Q,$$

где потенциалы одно- и двухэлектронной ионизации глубокого центра зависят от внешнего электрического поля:

$$\begin{aligned} I_1(\delta) &= I_1 - \frac{1}{z} F_0 \delta F, \quad I_1 = -\left( E_0 + \frac{F_0^2 - F_1^2}{2z} \right), \\ I_2(\delta) &= I_2 - \frac{1}{z} F_0 \delta F, \quad I_2 = -\left( 2E_0 + U_0 + \frac{F_0^2}{2z} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

При равновесном положении центров золота в решетке кремния уровень состояний  $(D_i V)^+, (A_i V)^+$  совпадает с дном зоны проводимости. Это условие фиксирует выбор начала отсчета энергии электрон-колебательной (вибронной)

системы глубокого центра с зависящей от поля локальной отрицательной корреляционной энергией. На одноэлектронной зонной схеме (рис. 3) зарядовые состояния центров золота учитываются путем введения уровней фонового и коррелированного электронов. Для изолированного центра золота уровень коррелированного электрона находится в зоне проводимости (рис. 3), поскольку  $I_2 < I_1$  [2, 4]. При оптической накачке светом с энергией  $\Delta I \leq h\nu < I_2$  свободный электрон со дна зоны проводимости переходит в локальное метастабильное состояние коррелированного электрона с образованием  $D_s^-$ -центра (рис. 3):



Данная реакция стимулирует откачку электронов из зоны проводимости, что приводит к отрицательной persistent проводимости, индуцированной монохроматическим светом ( $\Delta I \leq h\nu < I_2$ ) [2]. Регистрация отрицательной persistent проводимости является тестом для определения концентрации донорных изолированных центров  $Au^0$  [2, 3]. Подобные эксперименты были выполнены на образцах Si—Ge : Au как смешанного, так и *n*-типа, причем в первых концентрация центров  $Au^0$  была больше, что, по-видимому, связано с различиями в условиях закалки этих образцов.

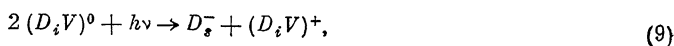
В спектральную зависимость фотопроводимости  $Au^0$ -центры могут давать вклад при облучении образцов светом с энергией  $h\nu \geq I_1$  (рис. 3). В этих условиях становится возможной реакция



с образованием «горячего» электрона в зоне проводимости, который, релаксируя, может индуцировать двухэлектронный захват с образованием  $D_s^-$ -центров [8]:



что проявляется в виде характерного провала на спектральных характеристиках фотопроводимости при  $h\nu \simeq I_1$  [8] (рис. 1, 2), т. е. в процессе регистрации спектров фотопроводимости при  $h\nu \simeq I_1$  наблюдается трансформация центров  $Au^0 = (D_i V)^0$  в центры  $Au^- = D_s^-$  и  $(Au_i V_{Si})^+ = (D_i V)^+$ :



что, кроме тушения при  $h\nu \simeq I_1$ , стимулирует изменения формы спектра фотопроводимости в зависимости от числа проходов. Например, в  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$  : Au *n*-типа после первого прохода спектра фотопроводимости, где было зарегистрировано тушение при  $h\nu \geq 0.75$  эВ (рис. 2, з) (что соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны в  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$  по сравнению с Si), были созданы условия для тушения фотопроводимости в низкоэнергетичной части спектра (рис. 2, з). В этом случае после реакции (9) во время второго прохода спектра фотопроводимости стимулируются переходы валентная зона—уровень фонового электрона (рис. 3):  $(E_g - I_1) \leq h\nu < I_1$ ,

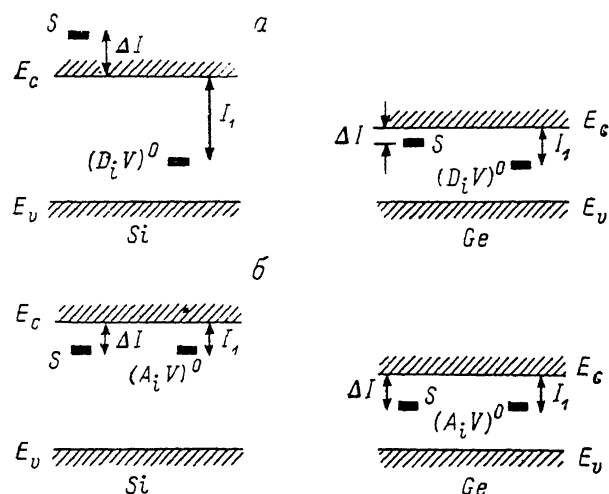


что и приводит к тушению фотопроводимости в низкоэнергетичной части спектра (рис. 2, з, кривая 2).

Наиболее сильное тушение фотопроводимости реакция (10) индуцирует в области пиннинга уровня Ферми вблизи поверхности монокристаллов, что проявляется в виде характерного провала при  $h\nu \geq 0.4$  эВ в спектре фотопроводимости в образцах Si—Ge : Au смешанного типа проводимости (рис. 1, а—з). Кроме того, фотостимулированная реакция (10) может индуцировать инверсию типа проводимости как в объеме, так и вблизи поверхности образцов Si—Ge : Au (см., например, рис. 1, в, з).

Таким образом, метастабильность глубоких центров  $Au^0$  определяется вероятностями переходов узлов—междуузлия  $[Au^0 \leftrightarrow Au^- \rightleftharpoons (D_i V)^0 \leftrightarrow D_s^-]$  при перезарядке, которые зависят от жесткости центра (от крутизны адиабатических потенциалов; рис. 3) и степени компенсации кулоновского отталкивания ЭКВ.

Эластичные свойства центров золота могут быть улучшены, например, путем увеличения процентного содержания Ge в сплавах Si—Ge, что приведет к снижению  $\chi$  и соответствующему уменьшению крутизны адиабатических потенциалов (рис. 3) [8]. Это в значительной степени смягчает условия двухэлектронного захвата (9) и приводит к более интенсивному тушению фотопроводимости при  $h\nu \approx I_1$  (рис. 1, 2). Кроме того, эластичность центров золота, определяющая вероятности процессов, ответственных за тушение фотопроводимости, зависит от соотношения величин  $Q_0$ ,  $Q_1$  и  $\delta Q$  (рис. 3), т. е. рекомбинационные свойства глубоких центров золота могут изменяться в условиях штарк-эффекта, индуцированного внешним и внутренним электрическими полями. Например, возрастание внешнего электрического поля может, так же как и увеличение содержания Ge в твердых растворах Si—Ge, стимулировать тушение фотопроводимости при  $h\nu \approx I_1$  (рис. 1, а, б). Последнее обстоятельство, однако, зависит



от структуры изолированного центра золота (от начального расположения адиабатических потенциалов состояний  $Au^+$  и  $Au^-$  при  $\epsilon = 0$  [8]). Поэтому в ряде случаев увеличение внешнего электрического поля может даже подавлять процессы двухэлектронного захвата (рис. 1, а, 2, б).

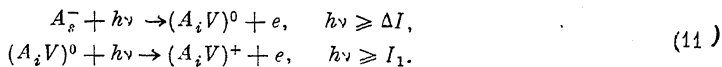
Рис. 4. Одноэлектронные зонные схемы для изолированных центров золота (а) и золота в донорно-акцепторных парах (б) в кремнии и германии.

Согласно результатам исследований оптической поляризации ядерных моментов [6], золото участвует в компенсации донорных центров фосфора только путем образования донорно-акцепторных пар  $P^+—Au^-$ , причем расстояние между компонентами пар, формирующихся в условиях коррелированного распределения фосфора и золота, не более  $50 \text{ \AA}$  [6]. В условиях сильной корреляции в распределениях фосфора и золота константа ЭКВ  $F_1$  начинает зависеть от расстояния между компонентами в донорно-акцепторных парах, что приводит к «выравниванию» уровней фонового и коррелированного электронов для центров золота (рис. 3, б).

Следует отметить, что при легировании кремния и твердых растворов Si—Ge золотом могут быть получены донорно-акцепторные пары с широким спектром значений  $\Delta I \leq I_1$  ( $\Delta I < E_I$ ,  $I_1 \leq I_2 - E_I$ , где  $E_I$  — энергия ионизации фосфора). Случай  $I_1 = \Delta I = I_2/2 = 0.27 \text{ эВ}$  соответствует самокомпенсации центров золота в кремнии.

Исследования спектральных зависимостей фотопроводимости в твердых растворах Si—Ge : Au различного состава показали, что уровни фонового и коррелированного электронов, принадлежащих центру золота в донорно-акцепторной паре (рис. 3), формируются из  $s$ -зоны, в то время как для изолированного центра золота уровень фонового электрона сформирован из валентной зоны, а уровень коррелированного электрона принадлежит зоне проводимости (см. эквивалентную зонную схему для Si : Au и Ge : Au, представленную на рис. 4). Другими словами, в процессе компенсации за счет образования донорно-акцепторных пар  $P^+ + Au^-$  в кремнии может происходить «инверсия» принадлежности уровня фонового электрона от валентной зоны к зоне проводимости (рис. 4). Одной из причин данного эффекта, по-видимому, является подавление  $s-d$ -обмена, участвующего в формировании уровня фонового электрона  $Au^0$ -центра в кремнии [9].

Донорно-акцепторные пары ответственны за низкоэнергетичную часть спектра фотопроводимости в  $\text{Si}-\text{Ge} : \text{Au}$  (рис. 1, 2), где основной вклад вносят последовательные реакции фотоионизации  $A_s^-$ -центра (рис. 3):



Кроме того, при  $h\nu \geq I_2$  ( $I_2 \approx 0.54$  эВ [1, 2, 4]) необходимо учитывать возможность двухкратной фотоионизации  $A_s^-$ -центров:



Вероятности процессов (11) и (12) зависят от взаимного расположения адиабатических потенциалов, принадлежащих различным зарядовым состояниям центра золота, которое может изменяться в условиях внешнего и внутреннего электрических полей (штарк-эффект) (рис. 3), что позволяет объяснить соответствующий сдвиг края спектральной зависимости фотопроводимости в низкоэнергетичную область света иначе (рис. 2, б).

Метаустойчивость центров  $P^+ + \text{Au}_s^-$  была исследована при регистрации спектров фотопроводимости в зависимости от числа проходов (рис. 2, а—г). После фотоионизации  $A_s^-$ -центров при первом проходе спектра рекомбинация неравновесных носителей может происходить с образованием  $(A_s V)^0$ -центров:



поскольку двухэлектронный захват не всегда является оптимальным. Поэтому при втором и третьем проходах спектра фотопроводимость при  $h\nu \approx I_1$  возрастает (рис. 2, г, кривые 2, 3) за счет оптимизации условий фотоионизации  $(A_s V)^0$ -центра:



Аналогичный эффект был зарегистрирован при наблюдении сдвига края спектра фотопроводимости в  $\text{Si} : \text{Au}$  (рис. 2, а) при втором проходе спектра.

Следует отметить, что донорно-акцепторные пары могут давать вклад в тушение фотопроводимости при  $h\nu \approx I_1$  (рис. 3, б) за счет двухэлектронного захвата [см. (7)—(9)]. Однако этот процесс тушения фотопроводимости в низкоэнергетичной области спектра в  $\text{Si}-\text{Ge} : \text{Au}$ , по-видимому, несколько слабее, чем рассмотренные выше [см. (9), (10)].

В заключение еще раз отметим, что процессы тушения и регенерации различных частей спектра фотопроводимости в  $\text{Si}-\text{Ge} : \text{Au}$  зависят от пиннинга уровня Ферми вблизи поверхности кристалла и величины штарк-эффекта на глубоких центрах золота с локальной отрицательной корреляционной энергией, которые туннелируют при перезарядке между позициями off-центра и узлом решетки. Увеличение степени эластичности центров золота при возрастании процентного содержания Ge в  $\text{Si}-\text{Ge} : \text{Au}$  позволяет увеличить скорость рекомбинации и расширить спектральный диапазон примесной фотопроводимости.

Авторы благодарят А. А. Лебедева за помощь и поддержку при проведении настоящего исследования.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.
- [2] Баграев Н. Т., Машков В. А. // Mat. Sci. Forum. 1986. V. 10-12. P. 435—443.
- [3] Баграев Н. Т., Машков В. А., Саидов М. С., Юсупов А. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 745—747.
- [4] Баграев Н. Т., Машков В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. В. 2. С. 251—255.
- [5] Бадалов А. З. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 11. С. 1707—1709.
- [6] Баграев Н. Т., Вихнин В. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. В. 11. С. 200—211.
- [7] Баграев Н. Т., Колчанова Н. М., Машков В. А. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. В. 5. С. 231—234.
- [8] Баграев Н. Т., Машков В. А. // Sol. St. Commun. 1988. V. 65. N 10. P. 1111—1117.
- [9] Постников В. С., Кириллов В. И., Капустин Ю. А., Аммер Г. А., Козлов Ю. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 11. С. 3509—3511.