

08

## Стимулированная электрическим полем фотопроводимость в области 3–8 $\mu\text{m}$ в кремнии с нанокластерами атомов марганца

© М.К. Бахадирханов<sup>1</sup>, С.Б. Исамов<sup>1,¶</sup>, Ш.Н. Ибодуллаев<sup>1</sup>, С.В. Ковешников<sup>1</sup>, Н. Норкулов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

<sup>¶</sup> E-mail: sobir-i@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 июля 2020 г.

В окончательной редакции 1 августа 2020 г.

Принято к публикации 21 августа 2020 г.

Показано, что, изменяя электрическое поле в материале фоторезистора на основе кремния, легированного атомами марганца с образованием нанокластеров  $\text{Mn}_4\text{V}$ , в диапазоне 0.1–30 В/см, можно изменять красную границу фотоответа и фоточувствительность. Установлено, что, меняя значение электрического поля, удастся смещать красную границу фотоответа образцов при  $T = 100\text{ K}$  от 4.6 до 8  $\mu\text{m}$ . Величина монохроматической фоточувствительности при  $h\nu = 0.4\text{ eV}$  возрастает на 2.5 порядка при изменении поля с 1 до 3 В/см.

**Ключевые слова:** кремний, кластер марганца, фоточувствительность.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.23.50347.18449

Разработка и создание полупроводниковых материалов с хорошей фоточувствительностью в области длин волн 3–12  $\mu\text{m}$  представляют большой практический интерес с точки зрения создания ИК-тепловизоров [1–4]. Как показано в работах [5–7], в кремнии с нанокластерами примесных атомов наблюдается ряд интересных физических явлений, которые авторы объясняют наличием многозарядных нанокластеров атомов марганца. Марганец в кремнии образует кластеры, состоящие из четырех частично или полностью ионизованных атомов Mn, находящихся в решетке кремния в ближайших междоузельных состояниях вокруг атомов бора [8]. Это означает, что в отличие от обычных квантовых точек нанокластеры атомов марганца являются многозарядными положительно заряженными центрами, создающими вокруг себя достаточно большое электрическое поле. В таком материале внешнее электрическое поле должно существенно влиять на рекомбинационные свойства и явления переноса, а следовательно, в таких материалах появляется возможность управления некоторыми явлениями с помощью электрического поля. В настоящей работе исследовано влияние достаточно низких электрических полей на фотопроводимость таких материалов.

В качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний  $p$ -типа с ориентацией [111], удельным сопротивлением  $\rho = 3\ \Omega \cdot \text{cm}$  ( $p_0 = 7 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$  — концентрация дырок), концентрацией кислорода  $N \sim (5–6) \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$  и плотностью дислокаций  $\sim 10^3\ \text{cm}^{-2}$ . Размеры образцов  $8 \times 3 \times 0.1\ \text{cm}$ . Легирование кремниевых образцов марганцем проводилось в откачанных кварцевых ампулах с давлением паров марганца 0.8 atm. Диффузия проводилась на основе разработанной технологии [9], позволяющей обеспечить максимальное участие введенных атомов марганца в формировании кластеров. Темпера-

тура и время диффузии выбирались таким образом, чтобы после диффузии образцы сохраняли  $p$ -тип проводимости, а удельное сопротивление было в диапазоне  $\rho \sim 10^3–10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$ . Это означает, что в полученных образцах донорные энергетические уровни марганца ( $E_1 = E_C - 0.27\ \text{eV}$ ,  $E_2 = E_C - 0.5\ \text{eV}$ ) [10] свободны от электронов и атомы марганца в основном находятся в состоянии  $\text{Mn}^{++}$ . Поэтому можно считать, что кластеры, состоящие из таких ионизованных атомов марганца, действуют как многозарядные центры. Наличие таких кластеров подтвердилось [11] при исследовании состояния атомов марганца в решетке кремния методами электронного парамагнитного резонанса и атомно-силовой микроскопии.

Электрические параметры образцов после механической и химической обработки поверхности исследовались методом эффекта Холла, а их значения приведены в таблице. Как видно из таблицы, подвижность дырок в полученных образцах имеет аномально маленькие значения, что соответствует результатам работы [12], а также свидетельствует о наличии в решетке многозарядных центров, эффективно рассеивающих дырки.

Фотоэлектрические свойства исследовались на установке спектрометра ИКС-21. Образцы помещались в криостат, позволяющий управлять температурой и электрическим полем в образце. В окне криостата был установлен фильтр из полированного кремния с толщиной 380  $\mu\text{m}$ , что позволило ограничить попадание на образец рассеянного в монохроматоре излучения с энергией фотонов  $h\nu \geq E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны кремния). В процессе эксперимента мощность излучения ИК-света поддерживалась постоянной с точностью 10% и во всех исследованиях была одинаковой.

На рис. 1 представлена спектральная зависимость фотопроводимости (ФП) образцов  $p$ -типа с

Электрические параметры образцов кремния с нанокластерами атомов марганца

Номер образца	Удельное сопротивление $\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Концентрация носителей $p, n$ , $\text{cm}^{-3}$	Подвижность носителей $\mu$ , $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	Положение уровня Ферми $F$ , eV
1	$5.0 \cdot 10^3$	$1.30 \cdot 10^{13}$	70	$E_V + 0.358$
2	$6.3 \cdot 10^3$	$1.80 \cdot 10^{13}$	55	$E_V + 0.350$
3	$5.8 \cdot 10^4$	$1.60 \cdot 10^{12}$	64	$E_V + 0.386$
4	$2.0 \cdot 10^5$	$1.40 \cdot 10^{11}$	184	$E_V + 0.476$
5	$2.5 \cdot 10^5$	$2.55 \cdot 10^{10}$	980	$E_C - 0.529$

Примечание.  $p$  — концентрация дырок,  $n$  — концентрация электронов,  $F$  — уровень Ферми,  $E_V$  — граница валентной зоны,  $E_C$  — граница зоны проводимости.

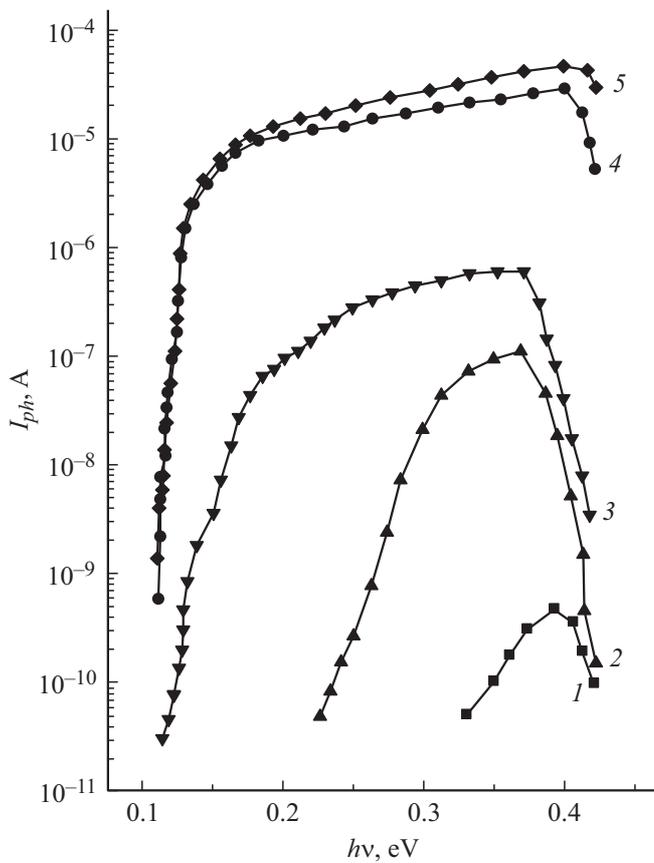


Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости кремния с нанокластерами атомов марганца при значениях электрического поля в образце, равных 1 (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4), 40 V/cm (5).

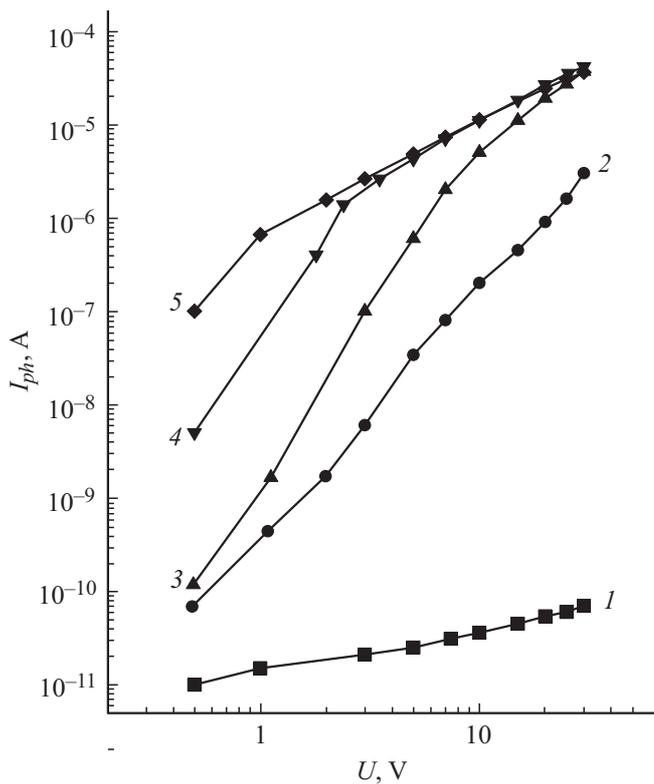
$\rho \sim 5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Как видно из рисунка, при электрическом поле  $E = 1 \text{ V/cm}$  значение темнового тока было  $I_d < 10^{-11} \text{ A}$ , и только при  $h\nu = 0.27 \text{ eV}$  наблюдался фототок. С ростом энергии фотона значение фототока непрерывно и достаточно медленно растет и при  $h\nu = 0.4 \text{ eV}$  ( $\lambda = 3 \mu\text{m}$ ) достигает  $I_{ph} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ A}$  (кривая 1). При электрическом поле  $E = 3 \text{ V/cm}$  (кривая 2) наблюдается не только смещение начала фототок в сторону низких энергии фотона ( $h\nu = 0.2 \text{ eV}$ ), но и су-

щественный рост фоточувствительности с повышением энергии падающих фотонов (при  $h\nu = 0.4 \text{ eV}$  фототок достигает  $I_{ph} = 10^{-7} \text{ A}$ ). Фототок при этом увеличивается на 2.5 порядка по сравнению со значением при  $E = 1 \text{ V/cm}$ , т.е. наблюдается существенное (неомическое) влияние электрического поля на фототок. Этот эффект имеет место во всей исследуемой спектральной области.

Спектральная зависимость ФП при наличии электрического поля  $E = 10 \text{ V/cm}$  (рис. 1, кривая 3) показывает, что при этом начало фототок смещается в сторону еще более низких энергий фотонов ( $h\nu = 0.15 \text{ eV}$  или  $\lambda = 8 \mu\text{m}$ ), а величина фототока существенно увеличивается по сравнению с фототоком при  $E = 1-3 \text{ V/cm}$  во всей исследуемой области спектра. Исследования спектральной зависимости ФП в области  $E = 10-40 \text{ V/cm}$  показали, что наблюдаемый эффект достигает своего максимального значения при  $E = 30 \text{ V/cm}$ . Установлено, что указанный эффект имеет место во всех полученных образцах  $p$ -типа, но в образцах с  $\rho \sim (4-6) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  имеет максимальную величину. Однако подобные эффекты не наблюдаются в перекомпенсированных марганцем образцах ( $n$ -типа) независимо от их удельных сопротивлений.

Эти результаты показывают, что в кремнии с нанокластерами атомов марганца при достаточно низких электрических полях  $E = 1-30 \text{ V/cm}$  имеет место явление стимулирования фоточувствительности электрическим полем в примесной области спектра  $\lambda = 3-8 \mu\text{m}$ , а также, что, меняя значение электрического поля, удается смещать красную границу фототок образцов от  $4.6$  до  $8 \mu\text{m}$ .

Все это позволяет предполагать, что кластеры атомов марганца в кремнии создают ряд энергетических состояний (минизону), лежащих в интервале энергий  $0.2-0.4 \text{ eV}$  от потолка валентной зоны, с достаточно высокой концентрацией и большим сечением захвата электронов (в силу большого положительного заряда кластеров). Изменение электрического поля приводит к изменению средней кинетической энергии подвижных дырок, что сильно изменяет сечение неупругого рассеяния дырок на кластерах. Это в свою очередь изменяет степень заполнения минизоны электронами. При



**Рис. 2.** ВАХ образцов кремния с нанокластерами атомов марганца: в темноте (1),  $h\nu = 0.2$  (2),  $0.25$  (3),  $0.3$  (4),  $0.35$  eV (5).

полном опустошении минизоны переходы валентная зона–минизона требуют минимальной энергии фотонов, а также имеют максимальное сечение.

При низких температурах и малых электрических полях минизона частично заполнена электронами, поэтому возможны только переходы валентная зона–верхушка минизоны, что дает минимальное сечение и максимальную красную границу примесного фототока. В этом случае более вероятны переходы минизона–зона проводимости, также имеющие небольшую вероятность из-за малой концентрации примеси марганца.

Согласно этому механизму, в области достаточно низких температур должен наблюдаться максимум примесной фоточувствительности. Некоторое повышение температуры должно увеличивать фоточувствительность за счет освобождения кластеров марганца от захваченных электронов, а дальнейшее увеличение температуры приведет к сильному росту темнового тока и снижению фоточувствительности. Эти предположения подтверждаются результатом исследований температурной зависимости тока фоторезистора в исследуемых образцах. Установлено, что в диапазоне температур 95–165 К действительно наблюдается рост фототока почти на 2–2.5 порядка, а в области 165–210 К наблюдается уменьшение значения фототока, связанного эффектом температурного гашения фотопроводимости [13].

На тех же образцах измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) как в темноте, так и при освещении светом с различной длиной волны (рис. 2). Установлено, что в темноте ВАХ образцов в исследуемой области электрического поля ( $E = 0.5–30$  V/cm) имеет сублинейный характер  $I_{ph} \sim U^n$  со значением  $n < 1$  (рис. 2, кривая 1). При освещении образцов ИК-излучением с энергией фотона  $h\nu = 0.2$  eV (рис. 2, кривая 2) фототок увеличивается со значением  $n = 2.45$ , т.е. быстрее, чем по квадратичному закону. При  $h\nu = 0.25$  eV, когда энергия фотона увеличивается всего на  $\Delta h\nu = 0.05$  eV, в области электрического поля  $E = 0.5–1$  V/cm наблюдается рост фототока, близкий к квадратичному ( $n \sim 1.8$ ), однако в области  $E = 1–5$  V/cm имеет место суперлинейная ВАХ с  $n = 5.46$ . При дальнейшем росте электрического поля в области  $E = 5–30$  V/cm ВАХ снова меняется по квадратичному закону (рис. 2, кривая 3).

ВАХ образцов при освещении ИК-излучением с  $h\nu = 0.3$  и  $0.35$  eV показали (рис. 2, кривые 4, 5), что в области низких значений электрического поля  $0.2–8$  V/cm ток увеличивается быстрее, чем по квадратичному закону, но медленнее, чем при  $h\nu = 0.25$  eV, значение  $n$  при этом уменьшается с ростом энергии падающего фотона, а при  $E \geq 2$  V/cm зависимость тока от напряжения близка к линейному закону.

Полученные результаты исследования ВАХ образцов подтверждают результаты измерения спектральной зависимости фотопроводимости при различных электрических полях, т.е. показывают стимулирование фотопроводимости электрическим полем. Хотя ВАХ образцов очень похожи на токи в высокоомных полупроводниках, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ), имеются следующие существенные различия: 1) эффект имеет место при достаточно низких значениях электрического поля и только при освещении примесным светом малой интенсивности  $\sim 10^{-4}$  W/cm<sup>2</sup>; 2) в исследуемых образцах отсутствуют области очень сильного (вертикального) роста тока, характерные для ТОПЗ; 3) характер ВАХ исследуемых образцов в основном зависит от энергии фотонов падающего ИК-излучения, а не от мощности излучения.

В настоящей работе мы не останавливаемся на физическом механизме образования ВАХ типа ТОПЗ в таких образцах, так как он рассмотрен в работе [14].

Согласно теории [15], наличие участков фототока с квадратичной зависимостью от электрического поля свидетельствует о механизме ТОПЗ. При возникновении механизма биполярной фотопроводимости, т.е. возникновении переходов валентная зона–зона проводимости, фототок должен иметь линейную зависимость от поля, что не наблюдается в эксперименте. Поэтому мы предполагаем, что примесный свет влияет на заполненность минизоны (которая является сильной ловушкой для электронов), а ее конечная ширина вызывает особенности поведения ТОПЗ даже при низких электрических полях.

Таким образом, можно утверждать, что изменение электрического поля в интервале  $E = 0.5\text{--}30\text{ V/cm}$  позволяет не только значительно повысить величину примесной фоточувствительности кремниевого фоторезистора с нанокластерами атомов марганца, но и существенно расширить саму спектральную область чувствительности, доведя ее до  $8\text{ }\mu\text{m}$ . Важной технической особенностью является то, что красная граница фоточувствительности легко регулируется приложенным к образцу напряжением.

Оптимальными параметрами обладают образцы кремния с  $\rho = (6\text{--}11) \cdot 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 300\text{ K}$ . Оптимальная температура применения фотодатчиков близка к  $165\text{ K}$ . Полученные результаты показывают, что на основе кремния с нанокластерами атомов марганца можно создать чувствительные фотоприемники в области  $3\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$  с управляемыми параметрами.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Якушев М.В., Варавин В.С., Ремесник В.Г., Марин Д.В. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 6. С. 788–792.
- [2] Rao G., Wang X., Wang Y., Wangyang P., Yan C., Chu J., Xue L., Gong C., Huang J., Xiong J., Li Y. // InfoMat. 2019. V. 1. N 3. P. 272–288.
- [3] Chen M., Lu H., Abdelazim N.M., Zhu Y., Wang Z., Ren W., Kershaw S.V., Rogach A.L., Zhao N. // ACS Nano. 2017. V. 11. N 6. P. 5614–5622.
- [4] Rogalski A. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. N 8. P. 4355–4391.
- [5] Yunusov Z.A., Yuldashev Sh.U., Igamberdiev Kh.T., Kwon Y.H., Kang T.W., Bakhadyrkhanov M.K., Isamov S.B., Zikrillaev N.F. // J. Korean Phys. Soc. 2014. V. 64. N 10. P. 1461–1465.
- [6] Бахадирханов М.К., Исамов С.Б. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 3. С. 140–142.
- [7] Бахадирханов М.К., Илиев Х.М., Мавлонов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б., Тачилин С.А. // ЖТФ. 2019. Т. 89. В. 3. С. 421–425.
- [8] Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Исамов С.Б. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 6. С. 426–429.
- [9] Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Мавлонов Г.Х., Саттаров О.Э. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 16. С. 11–18.
- [10] Czaputa R., Feichtinger H., Oswald J. // Solid State Commun. 1983. V. 47. N 4. P. 223–226.
- [11] Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 8. P. 490.
- [12] Бахадирханов М.К., Мавлонов Г.Х., Исамов С.Б., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Сапарниязова З.М., Тачилин С.А. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 545–550.
- [13] Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: ИИЛ, 1962. С. 67.
- [14] Бахадирханов М.К., Исамов С.Б., Зикrillaев Н.Ф. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 4. С. 353–357.
- [15] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИИЛ, 1962. 559 с.