

НАБЛЮДЕНИЕ СМЕЩЕНИЯ ПОРОГА ПОДВИЖНОСТИ D^- -ЗОНЫ КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПО СПЕКТРАМ ФОТОПРОВОДИМОСТИ

А.П.Мельников, Ю.А.Гурвич, Л.Н.Шестаков, Е.М.Гершензон

Московский педагогический государственный университет,
119882 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 декабря 1995 г.

Обнаружено, что спектр примесной фотопроводимости (ФП) легированного некомпенсированного кристаллического Si при гелиевых температурах, качественно меняется в электрических полях E , превышающих критическое значение E_c . В частности, красная граница ФП, связанная с фотоионизацией нейтральной примеси, сильно смещается в сторону низких частот. Результат объясняется возникновением порога подвижности в D^- -зоне (верхней зоне Хаббарда) и его смещением с ростом E .

PASC 72.20-i, 72.80-r

1. Полоса состояний мелких примесей в кристаллических легированных полупроводниках состоит из двух зон: зоны основных состояний и D^- -зоны, соответственно, нижняя (НЗХ) и верхняя (ВЗХ) зоны Хаббарда (для определенности, речь идет о полупроводнике n -типа). При очень малых компенсациях (K) и низких температурах (T) D^- -зона оказывает существенное влияние на свойства полупроводника [1, 2].

Так как радиус D^- -состояния a_i ($\sim 100 \text{ \AA}$) в несколько раз больше радиуса основного состояния нейтрального донора, то делокализация в D^- -зоне при малых K наступает при концентрации доноров (N) на два порядка меньших, чем переход металл – изолятор.

В настоящее время получен Si с $K \sim 10^{-5}$. Этот материал стал очень удобным объектом для изучения свойств ВЗХ и явления делокализации. Было установлено, что D^- -зона может оказывать определяющее влияние на статическую проводимость в слабых и сильных электрических полях [3, 4] и фотопроводимость (ФП) по зоне проводимости (c -зоне). Обнаружена и изучена ФП по D^- -зоне в малых полях (E) [5, 6].

В настоящей работе изучаются спектры ФП по D^- -зоне в сильных E .

2. Измерялись спектры ФП образцов Si:B и Si:P в диапазоне энергий квантов $\hbar\omega = 5 \div 50 \text{ мэВ}$ в различных E при гелиевых температурах. Использовался материал, близкий к порогу делокализации в D^- -зоне: $N > 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $K < 10^{-4}$.

Источником монохроматического излучения служил спектрометр Fis-3. Спектры нормировались на поток квантов. Помимо модулированного монохроматического излучения (сигнала), образец подвергался воздействию фона – излучения от теплой части криостата, создававшего стационарное возбуждение электронов в c -зону. Интенсивность фона была малой и регулировалась фильтрами из Si:Ga. Толщина образцов (0.5 мм) подбиралась так, чтобы обеспечить равномерное поглощение в образце.

3. На рис.1 показаны спектры ФП (зависимость от ω отношения $\delta\sigma(\omega)/\sigma \equiv S(\omega)$, где $\delta\sigma$ – проводимость в присутствии сигнала на частоте ω , σ –

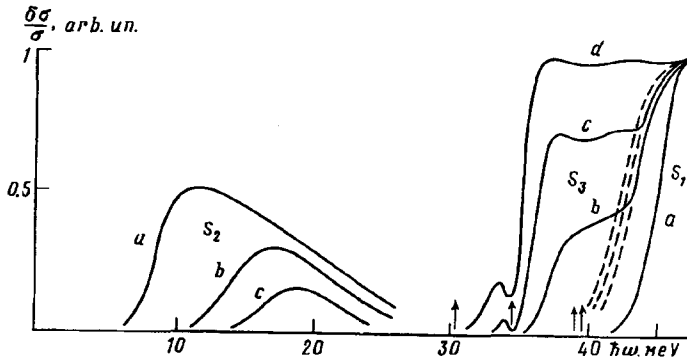


Рис.1. Сплошные линии – ФП для образца N1 при разных E (В/см): а – 10, б – 160, с – 180, d – 200. Области спектра связаны с оптическими переходами электрона: S_1 – из основного состояния примеси в с-зону; S_2 – с комплексов в с-зону; S_3 – из основного состояния в D^- -зону. Пунктир – спектры ФП для образца N2 при E (В/см): 160, 180 и 200 (справа налево). Стрелками указаны энергии переходов в возбужденные состояния примеси

проводимость, обусловленная наличием фона) при разных E для образца N1 (Si:B, $N = 6 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$, $K = 3 \cdot 10^{-5}$) при $T = 4.2 \text{К}$. В малых полях ФП наблюдается в двух областях: при $\hbar\omega > 45 \text{мэВ}$ (высоочастотный отклик $S_1(\omega)$) и в интервале $\hbar\omega = 10 \div 25 \text{мэВ}$ (низкочастотный отклик $S_2(\omega)$). С ростом E спектр сначала меняется мало. При E больше некоторого критического значения E_c ($\approx 140 \text{В/см}$) возникают существенные изменения. Красная граница отклика S_1 смещается в сторону низких частот (влево). Красная граница отклика S_2 смещается вправо. Высота отклика S_2 уменьшается. В конце концов, отклик S_2 исчезает совсем. И, наконец, слева от отклика S_1 появляется дополнительная ФП – "плечо" $S_3(\omega)$. С ростом E край плеча смещается влево, а его высота увеличивается. Подчеркнем, что отклик S_3 и смещение красной границы отклика S_2 возникают одновременно, а смещение их красных границ происходит навстречу друг другу.

На рис.2 приведены зависимости от E откликов S_1 ($\omega = \omega_1$), S_2 ($\omega = \omega_2$) и S_3 ($\omega = \omega_3$), где $\hbar\omega_1 = 46$, $\hbar\omega_2 = 15$ и $\hbar\omega_3 = 37.4 \text{мэВ}$, соответственно. Видно, что $S_1(\omega_1)$ от E зависит слабо. При $E > E_c$ $S_2(\omega_2)$ резко падает до нуля, $S_3(\omega_3)$ возникает пороговым образом и при больших E сравнивается с $S_1(\omega_1)$.

4. Переходя к обсуждению результатов, сделаем следующее замечание. В образцах Si при $K \leq 10^{-4}$ и $N > 10^{16} \text{см}^{-3}$ время жизни свободных носителей (оно определяется захватом на нейтральные примеси) при $T \approx 4.2 \text{К}$ очень мало по сравнению со временем жизни в D^- -зоне. Поэтому, при фотовозбуждении электронов в с-зону, если уровень фона невелик, проводимость определяется, в основном (а при наличии делокализации, полностью), электронами D^- -зоны [5]. Ниже во всех случаях (если нет специальной оговорки) фототок обусловлен движением электронов по D^- -зоне.

Отклик S_1 связан с фотопереходом носителя из основного состояния примеси (энергия связи $\epsilon_1 = 45 \text{мэВ}$) в с-зону (переход 1, рис.3). Затем электрон захватывается в D^- -зону. Происходит заселение электронами D^- -зоны через с-зону. Возникает фототок, обусловленный движением электрона по D^- -зоне. Эта ФП изучалась ранее в малых E [5]. С ростом E красная граница

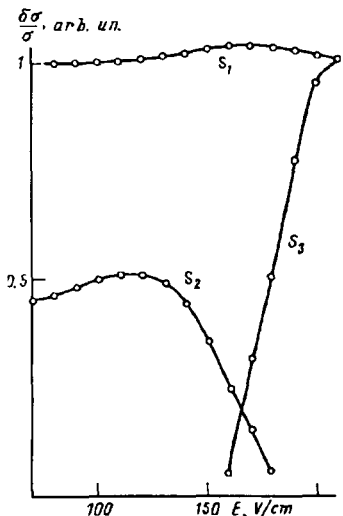


Рис.2. Изменения с E откликов S_1 , S_2 и S_3 на частотах $\hbar\omega = 46.15$ и 37.4 МэВ соответственно

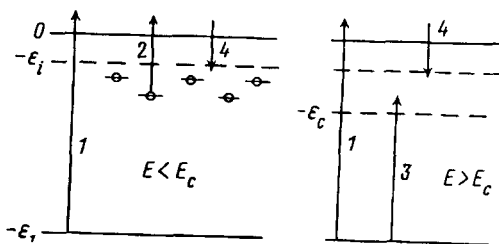


Рис.3. Схема электронных переходов в малых и больших E . 1,2,3 - фотопереходы, ответственные за отклики S_1 , S_2 и S_3 соответственно; 4 - захват в D^- -зону. Кружками изображены электроны, связанные в комплексах

фотоперехода несколько смещается влево вследствие понижения кулоновского барьера в электрическом поле.

Очевидно, природа фоновой проводимости и отклика $\delta\sigma_1(\omega)$ совершенно одинакова. Их отношение $S_1(\omega)$ определяется только интенсивностью сигнала и почти не зависит от E . Это видно из рис.2.

5. Обсудим теперь природу отклика S_2 . Фон, как и сигнал, заселяет D^- -зону через c -зону. Перемещаясь в образце по D^- -состояниям, электрон локализуется на нейтральном доноре, ближайшем к некоторому ионизованному донору - D^+ -центру. Образуется диполь-комплекс $D^+ - D^-$ с энергией связи

$$\epsilon_k(R) = \epsilon_i + \frac{e^2}{\kappa R}, \quad (1)$$

где $\epsilon_i \approx 2$ мэВ - энергия связи изолированного D^- -центра, $R (\gg a_i)$ - расстояние между D^+ - и D^- -центрами, $\kappa = 12$ - диэлектрическая проницаемость кремния.

Время жизни электрона комплекса относительно рекомбинации с D^+ -центром зависит от ϵ_k (то есть от R) и варьируется в очень широких пределах. Оно может быть малым: порядка времени внутрицентровых переходов, если ϵ_k близко к энергии связи одного из низших возбужденных состояний нейтрального центра, - короткоживущие или рекомбинационные комплексы. Если такая близость не имеет места, то время жизни может достигать очень больших значений ($\approx 10^3$ с). Это - метастабильные или долгоживущие комплексы. Таким образом, фон создает стационарную концентрацию долгоживущих комплексов, число которых может быть весьма значительным ($\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$). В услови-

ях нашего эксперимента большинство долгоживущих комплексов попадает в интервал $\epsilon_k = 10 \div 20$ мэВ [1,2].

Сигнал на частоте $\omega = \epsilon_k/\hbar$ разрушает комплекс, забрасывая электрон в c -зону (переход 2, рис.3), откуда он захватывается в D^- -зону. Движение этого электрона по D^- -зоне дает вклад в отклик S_2 . Ранее эта ФП наблюдалась в малых полях и при более высоких уровнях фона. В силу последнего обстоятельства основной вклад в ток давала c -зона (разумеется, это никак не сказывается на положении отклика $S_2(\omega)$ на шкале частот и его форме).

В больших полях кулоновский барьер понижается и комплексы разрушаются. Первыми начинают разрушаться комплексы с наименьшими ϵ_k . Этим объясняется обнаруженное в настоящей работе смещение красной границы отклика $S_2(\omega)$ с ростом E .

Таким образом, отличие откликов S_1 и S_2 заключается в двух моментах: 1) фотопереход происходит из различных начальных состояний; 2) поле E влияет в случае S_1 на конечное состояние фотоперехода, а в случае S_2 – и на начальное. Последнее обстоятельство объясняет тот факт, что смещение красных границ S_1 и S_2 происходит в противоположных направлениях.

6. Появление плеча $S_3(\omega)$ в сильных E – главный результат настоящей работы. Ниже мы попытаемся объяснить его.

В присутствии фона в образце имеются два типа центров, создающих случайный потенциал. Это ионизованные отрицательно заряженные акцепторы и положительно заряженные доноры. Концентрация тех и других равна или несколько больше концентрации компенсирующей примеси $K \cdot N$ ($\sim 10^{12}$ см $^{-3}$). Другой тип центров – долгоживущие комплексы $D^+ - D^-$. Концентрация комплексов превосходит $K \cdot N$ примерно на 3 порядка. Флуктуации потенциала, обусловленные наличием комплексов, создают большой разброс энергий D^- -центров. Все D^- -состояния оказываются при этом локализованными.

Сильное электрическое поле разрушает комплексы. Замороженные прежде на долгоживущих комплексах электроны, перемещаясь по кристаллу, получают теперь возможность образовать короткоживущий комплекс с подходящим D^+ -центром, с которым он быстро рекомбинирует. Комплексы исчезают. Флуктуационный разброс D^- -уровней резко уменьшается. Теперь он обусловлен только наличием компенсирующей примеси. Вследствие уменьшения разброса уровней возникает делокализация D^- -состояний и формируется порог подвижности ϵ_c . С ростом E полоса делокализации расширяется и порог ϵ_c смещается вниз.

Матричный элемент оптического перехода между локализованными состояниями, находящимися на расстоянии R , пропорционален $e^{-R/a}$ (интеграл перекрытия), где a – наибольший из радиусов начального и конечного состояний. Для перехода из основного состояния донора в локализованное D^- -состояние соседнего нейтрального донора этот множитель мал ($a = a_i, R \simeq N^{-1/3}$). Матричный элемент перехода из основного состояния в делокализованное состояние D^- -зоны не содержит этого множителя. Вероятность такого перехода велика по сравнению с вероятностью первого [7] (в нашем случае разница составляет примерно два порядка).

Поэтому, при наличии порога ϵ_c вероятность оптического перехода основное состояние – D^- -зона с ростом ω резко возрастает при $\hbar\omega \simeq \epsilon_c$. Возникает порог поглощения и, следовательно, порог ФП.

С ростом E при $E > E_c$ порог ϵ_c , а значит, и порог ФП смещаются вниз. Это приводит к появлению плеча и смещению его красной границы влево с ростом E . Оптический переход, приводящий к появлению плеча, показан на рис.3 (переход 3).

Для переходов 1 и 3 рис.3 начальные состояния одинаковы. Проводящими состояниями в случае S_1 и S_3 являются одни и те же состояния. В достаточно больших E справа от соответствующих порогов S_1 и S_2 сравниваются по величине (рис.1 и 2). Это говорит о том, что сечения фотопереходов из основного состояния в s -зону и в состояния, лежащие вблизи порога подвижности, сравнимы.

С ростом K при $N = \text{const}$ плечо должно исчезнуть: с увеличением концентрации компенсирующей примеси $K \cdot N$ флуктуации потенциала становятся большими и условия делокализации нарушаются уже в отсутствие комплексов ("в темноте"). На рис.1 приводится отклик $S_1(\omega)$ для второго образца, имеющего то же самое N , но "сильно" компенсированного: $K = 1.7 \cdot 10^{-2}$. (Там, где этот отклик не совпадает с откликом $S_1(\omega)$ первого образца, он дан штриховой линией.) Видно, что у этого образца плечо отсутствует.

7. Несколько заключительных замечаний. На рис.1 спектры для $E = 180$ и 200 В/см имеют в области плеча узкий глубокий провал (показан стрелкой). Этот провал связан с переходом нейтрального центра из основного в возбужденное состояние. Оно является локализованным и этот переход не дает вклада в ФП. Центр очень быстро возвращается в основное состояние. Более высокие возбужденные состояния, более долгоживущие и более протяженные, оказываются практически делокализованными и почти не проявляются в спектре ФП.

Заметим, что возникновение делокализации при разрушении комплексов должно происходить также с ростом T при $E = 0$. Такой эффект действительно наблюдался в [1,8] по изменению вида спектра ФП в диапазоне $\hbar\omega = 10 \div 25$ мЭВ с увеличением температуры.

В настоящей работе обсуждается, по существу, косвенное влияние E на делокализацию – влияние посредством разрушения комплексов. Существуют соображения, что поле E само по себе должно приводить к делокализации (прямое влияние, см., например, [9]). Из наших измерений трудно заключить, насколько существенно это прямое влияние. Можно только сделать вывод, что оно не является доминирующим. Это следует из того, что расширение плеча влево происходит "синхронно" с разрушением комплексов.

В принципе, кроме комплексов $D^+ - D^-$ могут существовать комплексы D_n^- – сгущения (кластеры) n -нейтральных центров + электрон, захваченный в поляризационную яму кластера [10]. Однако, в настоящее время трудно оценить степень влияния этих комплексов на спектры ФП.

Прямым подтверждением основного результата настоящей работы – существование края подвижности в D^- -зоне могли бы стать измерения спектра поглощения. Поглощение за счет переходов в D^- -зону в близких по своим свойствам образцах Si было исследовано в [10]. В спектре поглощения порог не проявился (заметим, что такая задача в [10] и не ставилась). На самом деле, он и не мог быть обнаружен. Измерения проводились в отсутствие электрического поля и при высоком уровне фона. Поэтому, делокализация в D^- -зоне отсутствовала. Заметим, что подавление фона в таких экспериментах

является весьма трудной задачей, в связи с чем большой интерес представляли бы измерения поглощения в электрическом поле.

Исследования, описанные в настоящей публикации, были выполнены при поддержке Международного научного фонда (грант MFZ300) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-06289 а).

-
1. E.M.Gershenson, A.P.Melnikov, and R.I.Rabinovich, In: *Electron - electron interactions in disordered systems*, Eds. A.L.Efros and M.Pollak, North Holland, 1985, p.483.
 2. Е.М.Гершензон, А.П.Мельников, Р.И.Рабинович, Н.А.Серебрякова, УФН **132**, 353 (1980).
 3. Е.М.Гершензон, Ю.А.Гурвич, А.П.Мельников, Л.Н.Шестаков, ФТП **25**, 160 (1991).
 4. Yu.A.Gurvich, A.P.Melnikov, L.N.Shestakov, and E.M.Gershenson. *Pisma v ZETF* **60**, 845 (1994); **61**, 717 (1995).
 5. Л.А.Воржцова, Е.М.Гершензон, Ю.А.Гурвич и др., ЖЭТФ **93**, 1419 (1987); **94**, 350 (1988).
 6. Е.М.Гершензон, Ю.А.Гурвич, А.П.Мельников, Л.Н.Шестаков, ЖЭТФ **100**, 1547 (1991).
 7. Н.Мотт и Э.Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, 2-е изд, т.1, М.: Мир, 1982. (H.F.Mott and E.A.Devis, *Electron processes in noncrystalline materials*, Clarendon press, Oxford, 1979).
 8. В.Ф.Банная, Е.М.Гершензон, А.П.Мельников и др., ЖЭТФ **85**, 746 (1983).
 9. T.R.Kirkpatrick, *Phys. Rev. B*, **33**, 780 (1986).
 10. R.F.Milligan, T.F.Rozenbaum, R.N.Bhatt, and G.A.Thomas, In: *Electron - electron interactions in disorders systems*, Eds. A.L.Efros and M.Pollak, North Holland 1985, p.231.