

## АНОМАЛИИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

*Н.Т.Баграев, Л.С.Власенко, И.А.Меркулов,  
А.А.Лебедев, П.Юсупов*

Обнаружено аномальное поведение фотопроводимости в кремнии, легированном редкоземельными элементами. Показано, что варьируя концентрациями мелкой донорной примеси в РЗЭ примесей, можно управлять возникновением и исчезновением примесной фотопроводимости в полупроводниках.

В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты по исследованию фотопроводимости кремния, легированного фосфором и примесями редкоземельных элементов (гадолиния и празеодима).

Монокристаллы кремния, содержащие в качестве исходной примеси фосфор, были легированы РЗЭ при выращивании из расплава по методу Чохральского. Концентрация примеси РЗЭ в кристаллах определялась методом нейтронно-активационного анализа и варьировалась: 1) в кремнии, легированном гадолинием, от  $10^{13}$  см $^{-3}$  в верхней части слитка до  $10^{19}$  см $^{-3}$  в нижней части слитка (концентрация фосфора  $N(P) \approx 2 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ); 2) в кремнии, легированном празеодимом, от  $10^{13}$  см $^{-3}$  в верхней части слитка до  $10^{20}$  см $^{-3}$  в нижней части слитка ( $N(P) \approx 5 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ).

Регистрация спектров фотопроводимости производилась при  $T = -77$  К с помощью монохроматора ИКС-21 с призмой NaCl. Использовалась 100%-ная модуляция интенсивности света на частоте 30 Гц. Сосуд Дьюара имел окна из лейкосапфира. Измеренные амплитуды фотоответа нормировались на число падающих на образец квантов.

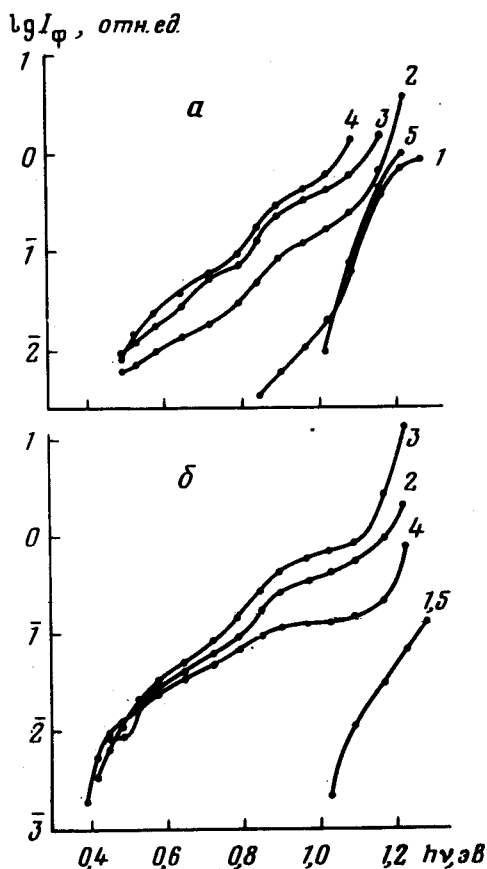


Рис. 1. Зависимость величины фототока от энергии квантов света для образцов кремния, легированных примесью РЗЭ: а — кремний, легированный гадолинием: 1 —  $N(\text{Gd})$  от  $10^{13}$  см $^{-3}$  до  $10^{16}$  см $^{-3}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ , 5 —  $3 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Концентрация фосфора во всех образцах была  $2 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ . б — Кремний, легированный празеодимом: 1 —  $N(\text{Pr})$  от  $10^{13}$  см $^{-3}$  до  $10^{16}$  см $^{-3}$ , 2 —  $10^{17}$  см $^{-3}$ , 3 —  $10^{18}$  см $^{-3}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ , 5 —  $5 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ . Концентрация фосфора во всех образцах была  $5 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$

Полученные экспериментальные спектры фотопроводимости приведены на рис. 1. Видно, что в исследованных кристаллах кремния, легированного РЗЭ примесью, наблюдается anomальное поведение примесной фотопроводимости. При малых концентрациях РЗЭ ( $10^{13} + 10^{16}$  см $^{-3}$ ) примесная фотопроводимость отсутствует. При этих концентрациях наблюдается только собственная фотопроводимость кремния (см. кривые 1, рис. 1, а, б). Примесная фотопроводимость появляется практически "скачком" при концентрациях примеси РЗЭ  $N > 10^{16}$  см $^{-3}$  (см. рис. 1,

а, б). При дальнейшем увеличении концентрации примеси РЗЭ наблюдается резкое исчезновение примесной фотопроводимости ( $N > (3 + 5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), (см. кривые 5, рис. 1, а, б). При этих больших концентрациях РЗЭ, как и при малых ( $N \lesssim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), существует только фотопроводимость, связанная с межзонными переходами.

Подобное поведение фотопроводимости в полупроводниках может быть объяснено следующим образом. Энергия примесного обменного уровня в запрещенной зоне полупроводников порядка константы обменного взаимодействия электрона в зоне проводимости с магнитной примесью (оператор энергии этого взаимодействия имеет вид  $\mathcal{H} = a(\hat{S}\hat{L})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ , где  $\hat{S}$ ,  $\mathbf{r}$  — спин и радиус вектор электрона в зоне проводимости,  $\hat{L}$  и  $\mathbf{R}$  — спин и радиус вектор редкоземельной примеси,  $a$  — константа обменного взаимодействия электрона в зоне проводимости с  $f$ -электронами примеси РЗЭ [1]). Ввиду узости потенциальной ямы сечение захвата из зоны проводимости на примесь РЗЭ чрезвычайно мало. Поэтому захват электрона из зоны проводимости на обменный уровень возможен лишь при участии мелкой донорной примеси (в данном случае фосфора), когда электрон первоначально захватывается на мелкий донорный уровень, а затем переходит на РЗЭ (сечение захвата электрона из зоны проводимости на центр фосфора велико  $\sigma_{\text{захв}} = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$  [2]). Таким образом, фотоэлектрическую активность проявляют только центры фосфор + РЗЭ.

Считая, что вероятность перехода электрона с фосфора на РЗЭ пропорциональна  $|\Psi(r)|^2 \sim \exp(-2r/r_B)$ , для характерного времени захвата электрона из зоны проводимости через фосфор на обменный уровень  $\tau$  имеем:

$$\frac{1}{\tau} \approx N(P) \sigma_{\text{захв}} v \exp\left(-\frac{2r}{r_B}\right), \quad (1)$$

где  $r$  — расстояние между фосфором и РЗЭ,  $r_B$  — боровский радиус электрона, локализованного на мелком донорном центре, для фосфора в кремнии  $r_B = 17 \text{ \AA}$ ,  $v = 1,03 \cdot 10^7 \text{ см/сек}$  — средняя скорость электронов в зоне проводимости.

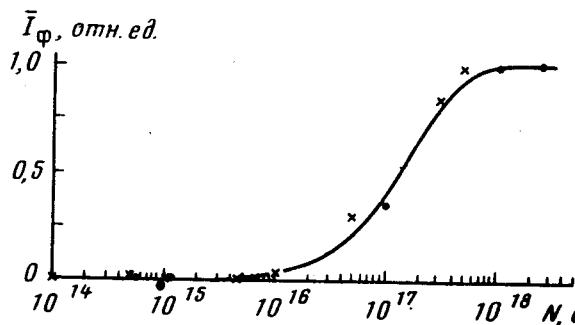


Рис. 2. Зависимость примесного фототока от концентрации РЗЭ:  $\times$  — для кремния, легированного гадолинием,  $\bullet$  — для кремния, легированного празеодимом. Сплошная кривая — расчетная зависимость.

Поскольку в фотопроводимости проявляются лишь центры, для которых  $\tau \lesssim T$  (где  $T$  — период модуляции  $T = 1/\nu_0$ ,  $\nu_0 = 30 \text{ Гц}$  — частота модуляции) фотоэлектрически активными являются лишь те атомы РЗЭ,

которые на расстоянии  $r < r_{кр}$  от мелкого донорного центра. Здесь  $r_{кр}$  определяется из условия  $\tau(r_{кр}) = T$ :

$$r_{кр} = \frac{r_B}{2} \ln [N(P)\sigma_{захв}vT]. \quad (2)$$

Концентрацию активных центров PЗЭ  $N_a$ , т. е. центров, находящихся на расстоянии  $r < r_{кр}$  от центров фосфора, легко найти, если считать, что PЗЭ случайным образом распределены по объему образца:

$$N_a = N(P)[1 - \exp(-NV)] \quad (3)$$

$N$  — концентрация примеси PЗЭ,  $V = \frac{4}{3} \pi r_{кр}^3$ .

Считая, что примесный фототок пропорционален числу фотоэлектрически активных примесных центров, получаем, что при концентрации PЗЭ  $N_{кр} \sim V^{-1}$  возникает примесная фотопроводимость (см. рис. 1). Расчетная зависимость примесного фототока от концентрации  $N$  примеси PЗЭ представлена на рис. 2. На этом же рисунке показаны экспериментальные значения примесного фототока  $T_{\phi}$  в образцах с различной концентрацией PЗЭ, полученные из данных рис. 1, а, б. Величина  $T_{\phi}$  получена путем интегрирования спектров фотопроводимости в примесной области. Причем  $I_{\phi}(Pr) = 2,5 I_{\phi}(Gd)$ , так как в первом случае  $N(P) = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  в 2,5 раза больше, чем в кремнии, содержащем гадолиний.

Как видно из рис. 2, при малых значениях концентраций PЗЭ ( $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) вероятность возникновения фотоактивных центров  $N_a$  крайне мала и примесный фототок равен нулю, что мы и видим на рис. 1 и рис. 2. С увеличением концентрации PЗЭ ( $N > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) число фотоэлектрически активных центров  $N_a$  возрастает, что приводит к быстрому росту  $T_{\phi} \sim N_a$ . При дальнейшем увеличении  $N$  концентрация  $N_a$  достигает значений  $N(P)$ , что приводит к насыщению примесного фототока (см. рис. 1) и рис. 2).

Теперь рассмотрим причину исчезновения примесной фотопроводимости при больших значениях концентрации PЗЭ. Примесная фотопроводимость исчезает практически при концентрациях, когда наблюдается выпадение второй фазы. Области второй фазы, образующиеся при больших концентрациях PЗЭ, имеют значительные линейные размеры  $R > 0,1 \text{ мкм}$  [3]. Поэтому электроны начинают интенсивно захватываться этими областями, энергия которых также понижена на величину относительно дна зоны проводимости из-за  $s$ - $f$ -обменного взаимодействия. (Следует отметить, что подобная задача была рассмотрена в работе [4]).

Сечение захвата электронов проводимости областями второй фазы  $\sigma_1 \sim R^2$  и концентрация областей второй фазы  $N$  значительно превос-

ходят сечение захвата и число донорных центров  $N(P)$  т. е.:

$$N \sim \frac{N}{N_2 \frac{4}{3} \pi R^3} > N(P); \quad \sigma_1 \sim R^2 > \sigma_{\text{захв}} \sim 10^{13} \text{ см}^2$$

(здесь  $N_2$  — концентрация РЗЭ в области второй фазы,  $N_2 \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для центров гадолиния в кремнии,  $N$  — концентрация РЗЭ в кристалле). Поэтому все электроны захватываются областями второй фазы, и населенность глубоких обменных центров, связанных с фосфором (фосфор + РЗЭ) стремится к нулю. Это, естественно, приводит к наблюдавшемуся в эксперименте исчезновению примесной фотопроводимости (см. кривые 5, рис. 1, а, б). Этот вывод подтверждается результатами по измерению удельного сопротивления при  $T = 77\text{К}$  в образцах, содержащих вторую фазу. Образование второй фазы приводит к резкому увеличению удельного сопротивления.

Таким образом, варьируя значениями концентраций мелкой донорной примеси и РЗЭ примесей, можно управлять возникновением и исчезновением примесной фотопроводимости в полупроводниках.

Аналогичные результаты были получены нами при исследовании кремния, легированного другими примесями РЗЭ и различными переходными элементами.

Авторы благодарят Ю.А.Карпова за предоставление образцов для экспериментов.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
13 мая 1980 г.

## Литература

- [1] С.В.Вонсовский. Магнетизм. М., изд. Наука, 1971, стр. 553.
- [2] Н.Т.Баграев, Л.С.Власенко, Р.А.Житников. Письма в ЖТФ, 3, 269, 1977.
- [3] А.Р.Салманов, Г.И.Александрова, Г.И.Воронкова, М.А.Ильин, В.П.Гришин, Ю.А.Карпов. Известия АН СССР, серия Неорганические материалы, 12, 85, 1978.
- [4] Э.Л.Нагаев. Физика магнитных полупроводников, М., изд. Наука, 1979, стр. 225.