

ОПТИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ САМОКОМПЕНСАЦИЯ ХАЛЬКОГЕНОВ В КРЕМНИИ

Н. Т. Баграев, А. А. Лебедев, Р. М. Мирсаатов,
И. С. Половцев, А. Юсупов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 21 июня 1993 г. Принята к печати 8 июля 1993 г.)

В кремнии, содержащем центры теллура, селена и серы, обнаружены процессы тушения и регенерации фотопроводимости в ходе предварительной накачки монохроматическим светом, которые обусловлены обратимой фотодиссоциацией одноэлектронного состояния глубокого двойного донора халькогена в кремнии.

Примесные центры халькогенов в кремнии являются двойными донорами и формируют в запрещенной зоне два взаимосвязанных глубоких уровня (рис. 1) [1]. Исследования ЭПР показали, что однократно заряженное парамагнитное состояние глубокого центра халькогена в кремнии находится в узле решетки и характеризуется симметрией, близкой к T_d [1, 2]. Холловские энергии как фонового (+/++), так и коррелированного (0/+) электронов двойных доноров халькогенов практически совпадают с соответствующими энергиями термо- и фотоионизации (см. таблицу). Данный факт в совокупности с информацией о гелиеподобной волновой функции примесей халькогенов в кремнии, на первый взгляд, может свидетельствовать об отсутствии туннелирования халькогенов в решетке при перезарядке и, соответственно, связанных с этим проявлений метастабильности. Однако наличие в спектральной зависимости фото-ЭПР областей частичного тушения и регенерации парамагнитного состояния [1, 2], а также особенности в температурных зависимостях сечений захвата на центры халькогенов [1, 3] позволяют предположить, что дефект изменяет свое положение в решетке кремния при перезарядке. Поэтому для дополнительной идентификации модели центра и уточнения позиций зарядовых состояний халькогенов в решетке кремния представляет интерес исследовать поведение примесной фотопроводимости в условиях варьирования временем и длиной волны предварительной монохроматической оптической накачки, стимулирующей их перезарядку в различном по величине электрическом поле, ориентированном вдоль кристаллографических осей.

В работе исследовались образцы кремния p -типа проводимости, легированные селеном, серой и теллуrom путем высокотемпературной диффузии (1100 °С, 30 ч) с последующей закалкой в масле. Спектральное распределение фотопроводимости регистрировалось в условиях различных длин волн и времен предварительной монохроматической накачки. В процессе измерения варьировалась величина приложенного к образцу анизотропного электрического поля. Обнаружены интервалы света накачки, приводящие к тушению сигнала фотопроводимости во всем спектре (рис. 2а—4а). Кроме того, показано, что спектр может восстанавливаться при последующем облучении образцов монохроматическим светом другого спектрального диапазона (рис. 2б—4б). Выше-

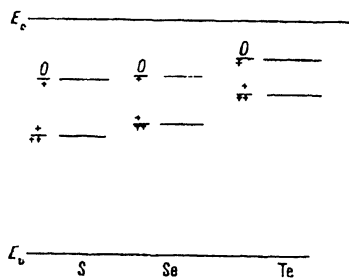


Рис. 1. Одноэлектронная зонная схема двойных доноров халькогенов в кремнии.

описанные эффекты имели метастабильный характер при $T = 77$ К и не исчезали при выключении света накачки. После каждого цикла измерений (тушение—регенерация) производилось термическое восстановление сигнала фотопроводимости путем нагрева образца до комнатной температуры. Следует отметить, что на рис. 2—4 приведены только

спектральные зависимости тушения и регенерации межзонной фотопроводимости (МФП) в кремнии с центрами халькогенов, хотя аналогичное поведение тушения и регенерации наблюдалось во всем спектре.

В образцах $\text{Si}(\text{Te})$ обнаружено тушение фотопроводимости в ходе предварительной оптической накачки светом с энергией в интервале $0.34 \text{ эВ} < h\nu < 0.69 \text{ эВ}$ (рис. 2, а). Последующее облучение светом с $0.1 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 0.34 \text{ эВ}$ и $0.75 \text{ эВ} < h\nu \leq 1.15 \text{ эВ}$ (рис. 2, в) приводило к регенерации сигнала фотопроводимости.

В образцах кремния, легированного селеном, обнаружена более сложная кинетика процессов тушения и регенерации фотопроводимости. При малых временах облучения предварительная оптическая накачка светом с энергиями $0.4 \text{ эВ} < h\nu < 0.75 \text{ эВ}$ и $0.85 \text{ эВ} < h\nu < 1.0 \text{ эВ}$ (рис. 3, а) стимулировала тушение фотопроводимости, тогда как увеличение времени предварительного облучения приводило к регенерации спектра (рис. 3, б). Кроме того, сигнал фотопроводимости мог быть восстановлен в ходе оптической накачки светом с энергией $0.15 \text{ эВ} < h\nu < 0.4 \text{ эВ}$ (рис. 3, б).

В $\text{Si}(\text{S})$ также были обнаружены два спектральных интервала света предварительной накачки, стимулирующего тушение фотопроводимости ($0.4 \text{ эВ} < h\nu < 0.7 \text{ эВ}$ и $0.7 \text{ эВ} < h\nu < 0.85 \text{ эВ}$) (рис. 4, а). Последующее облучение образца светом с $0.15 \text{ эВ} < h\nu < 0.3 \text{ эВ}$ и $0.65 \text{ эВ} < h\nu < 1.1 \text{ эВ}$ приводило к

Энергии активации халькогенов в кремнии, полученные с помощью различных методик

		Метод Холла E_c , эВ	Емкостные измерения E_c , эВ	Оптические измерения E_c , эВ
S	+	-0.59	-0.62	-0.63
	—			
	++			
Sb	0	-0.3	-0.32	-0.36
	—			
	+			
Se	+	-0.52	-0.59	-0.65
	—			
	++			
Te	0	-0.28	-0.3	-0.32
	—			
	+			
Te	+	-0.36	-0.4	-0.45
	—			
	++			
Te	0	-0.19	-0.2	—
	—			
	+			

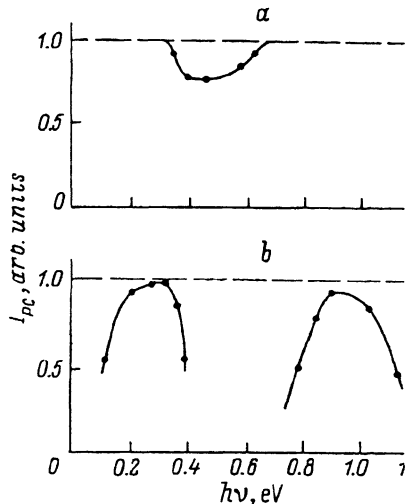


Рис. 2. Спектральная зависимость тушения (*a*) и регенерации (*b*) межзонной фотопроводимости в кремнии, легированном теллуром. Время предварительной (тушение) и последующей (регенерация) накачки — 20 мин. Напряжение на образце $U = 40$ В ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см).

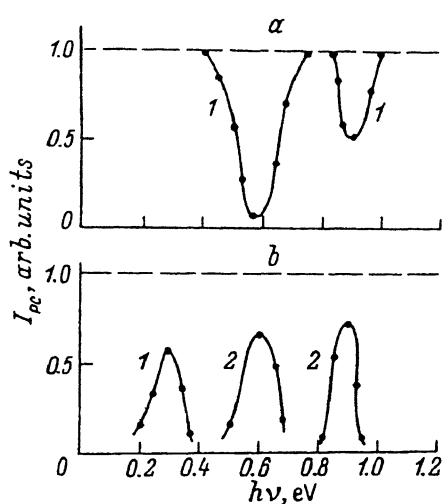


Рис. 3. Спектральная зависимость тушения (*a*) и регенерации (*b*) межзонной фотопроводимости в кремнии, легированном селеном. Время предварительной (тушение) и последующей (регенерация) накачки, мин: 1 — 10, 2 — 20. Напряжение на образце $U = 40$ В ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см).

восстановлению сигнала фотопроводимости (рис. 4, *b*). Кроме того, в образцах кремния, легированного серой, изучалось влияние внешнего электрического поля, направленного вдоль оси [111]. Обнаружено, что рост электрического поля приводит к изменению спектральных зависимостей тушения и регенерации фотопроводимости (рис. 4). При этом сильно ослабляется эффект тушения фотопроводимости в области энергий $0.4 \text{ эВ} < h\nu < 0.7 \text{ эВ}$ (рис. 4, *a*), тогда как вторая область тушения сдвигается в сторону больших значений энергии света предварительной накачки (рис. 4, *a*). Электрическое поле также резко усиливало эффект регенерации сигнала фотопроводимости и расширяло интервал света накачки ($0.15 \text{ эВ} < h\nu < 0.8 \text{ эВ}$), приводящей к ее восстановлению (рис. 4, *b*).

Следует отметить, что после выключения света накачки, стимулирующего тушение фотопроводимости в кремнии, содержащем центры халькогенов, ее восстановление не наблюдалось, и спектры фотопроводимости не могли быть измерены даже после долгого ожидания при $T = 77$ К. Только нагрев до комнатной температуры приводил к восстановлению фотопроводимости во всем спектре.

Полученные результаты могут быть объяснены с помощью модели реконструированного точечного дефекта с немонотонной зависимостью константы электрон-колебательного взаимодействия (ЭКВ) от числа электронов на центре; в рамках которой дефект туннелирует в процессе перезарядки между позициями, характеризующимися различной симметрией решетки полупроводниковый кристалла [4, 5]. Изменение симметрии компенсирует влияние кулоновского отталкивания, возникающего в ходе перезарядки глубокого центра [6]. Предлагаемая модель учитывает характеристики зарядовых состояний двойных доноров халькогенов в кремнии: одноэлектронное состояние D^+ находится в узле решетки (T_D), а пустое — D^{++} и двухэлектронное — D^0 состояния находятся соответственно в гексагональном (D_{2D}) и тетраэдрическом (C_{3V}) междоузлиях.

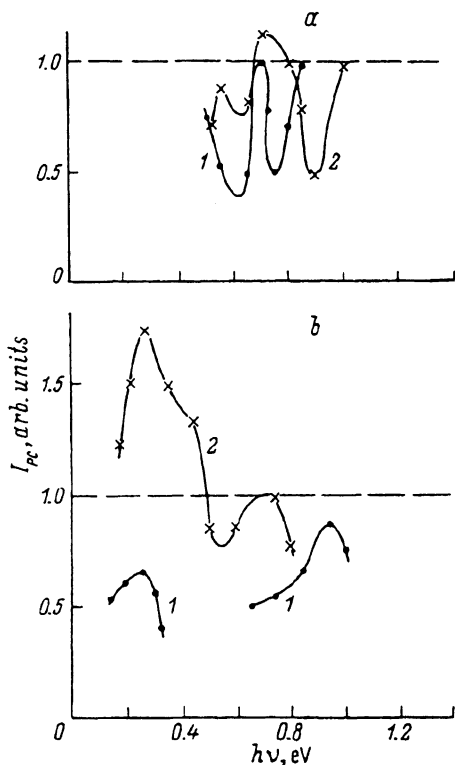
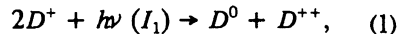
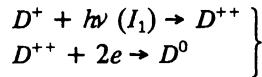


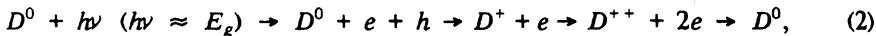
Рис. 4. Спектральная зависимость тушения (а) и регенерации (б) межзонной фотопроводимости в кремнии, легированном серой. Время предварительной (тушение) и последующей (регенерация) накачки — 20 мин. Напряжение на образце U , В: 1 — 40 ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см), 2 — 120 ($\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см).

Дальнейшее рассмотрение результатов эксперимента будет проведено с помощью двухэлектронных адиабатических потенциалов, расстояния между минимумами которых соответствует реальным позициям зарядовых состояний центров S, Se и Te в кремнии (рис. 5—7) [4—6].

Согласно предложенной модели, тушение фотопроводимости возникает после предварительной накачки светом с $h\nu \geq I_1$ (рис. 1) (I_1 — энергия ионизации фонового электрона на дефекте — (+/++)-процесс), стимулирующим фотоионизацию D^+ -состояния (рис. 5—7)

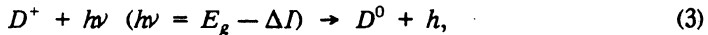


сопровождаящуюся процессом двухэлектронного захвата [5]. Новое долгоживущее состояние $D^0 + D^{++}$ является центром интенсивной Оже-рекомбинации [7—9]



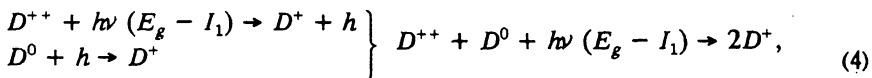
что приводит к резкому снижению времени жизни неравновесных носителей и соответствующему тушению фотопроводимости во всем спектре.

Тушение фотопроводимости может также возникать при оптической накачке с $h\nu = (E_g - \Delta I)$ в ходе процесса



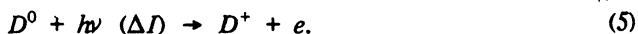
где ΔI — энергия ионизации коррелированного электрона, $I_1 + \Delta I = I_2$, I_2 — энергия двухэлектронной фотоионизации центра (рис. 5—7) [6].

Регенерация спектров фотопроводимости становится возможной при облучении образца светом с $h\nu = E_g - I_1$ (рис. 5—7) [5, 8, 9]



в ходе которой восстанавливается концентрация D^+ -состояний и возрастает время жизни неравновесных носителей.

Кроме того, регенерация D^+ -состояния может индуцироваться в условиях оптических переходов в зону проводимости при ионизации долгоживущего D^0 -состояния (рис. 5—7)



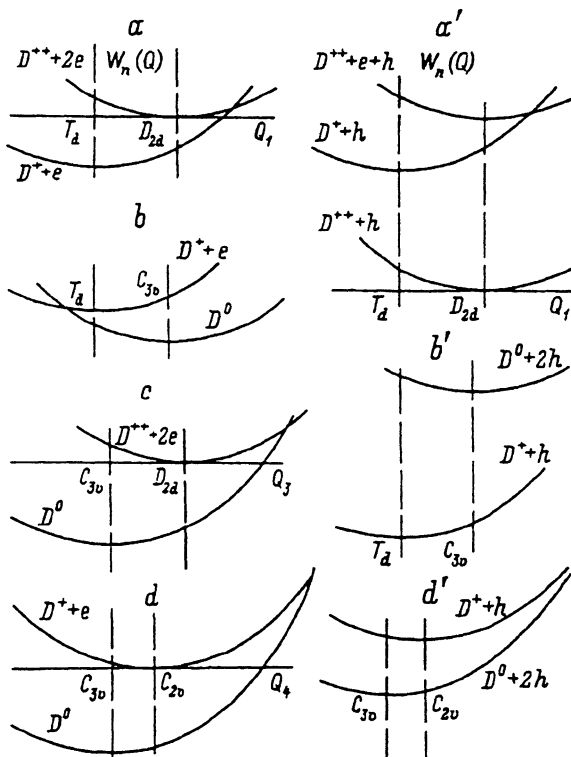


Рис. 5. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра теллура в кремнии в отсутствие электрического поля, которые соответствуют переходам типа примесный уровень—зона проводимости (*a*, *b*, *c*, *d*) и валентная зона—примесный уровень (*a'*, *b'*, *d'*).

Наиболее детально спектры тушения и регенерации разделяются в образцах кремния, легированного теллуrom, где тушение фотопроводимости в интервале энергий $0.34 \text{ эВ} < h\nu < 0.69 \text{ эВ}$ (рис. 2, *a*) обусловлено процессом (1) (рис. 5), тогда как регенерация спектра фотопроводимости становится возможной при оптической накачке светом с $0.1 \text{ эВ} < h\nu < 0.34 \text{ эВ}$ (рис. 2, *b*) за счет реакции (5) (рис. 5), а в интервале $0.75 \text{ эВ} < h\nu < 1.15 \text{ эВ}$ (рис. 2, *b*) в ходе процесса (4) (рис. 5).

В Si(S) и Si(Se) энергии света накачки, стимулирующей тушение и регенерацию, близки по величине. Поэтому наблюдается более сложная кинетика поведения сигнала фотопроводимости со временем предварительной оптической накачки (рис. 3, 4). В случае селена тушение фотопроводимости в ходе предварительной оптической накачки $0.4 \text{ эВ} < h\nu < 0.75 \text{ эВ}$ (рис. 3, *a*) вызвано процессом (1) (рис. 6), а при $0.85 \text{ эВ} < h\nu < 1.0 \text{ эВ}$ (рис. 3, *a*) — стимулируется реакцией (3) (рис. 6). С увеличением времени предварительного облучения растет вероятность реакции (4) (рис. 6), что приводит к полному подавлению процесса (1) (рис. 6).

В кремнии, легированном серой, также наблюдаются две области тушения фотопроводимости $0.4 \text{ эВ} < h\nu < 0.7 \text{ эВ}$ [процесс (1)] и $0.7 \text{ эВ} < h\nu < 0.85 \text{ эВ}$ [реакция (3)] (рис. 4, *a*; 7). Последующая регенерация фотопроводимости обусловлена реакцией (4) (рис. 4, *b*, 7).

Кроме того, в области малых энергий света накачки регенерация одноэлектронных состояний серы [$0.15 \text{ эВ} < h\nu < 0.3 \text{ эВ}$ (рис. 3, *b*)] и селена [0.15 эВ

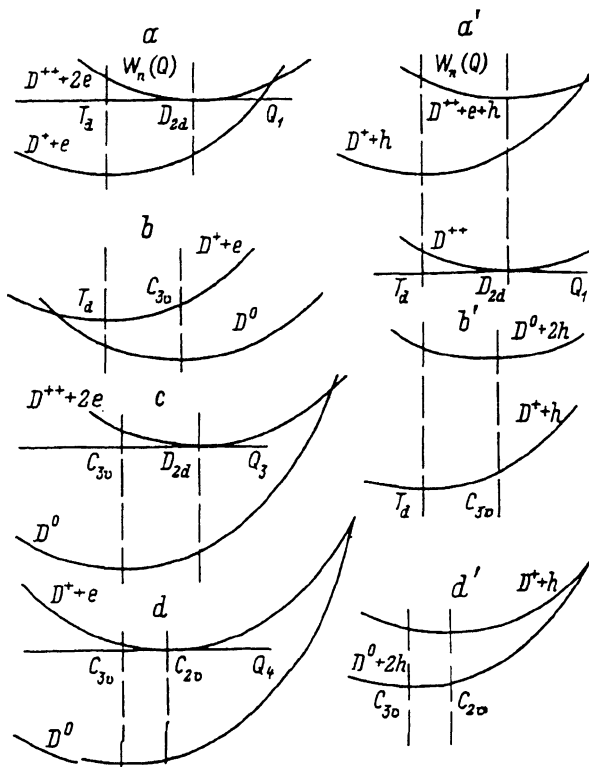


Рис. 6. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра селена в кремнии в отсутствие электрического поля, которые соответствуют переходам типа примесный уровень—зона проводимости (a, b, c, d) и валентная зона—примесный уровень (a', b', d').

$< h\nu < 0.4$ эВ (рис. 4, b)] обусловлена фотоионизацией D^0 -состояния [см. (5)] (рис. 6, 7).

Следует отметить, что в образцах, легированных селеном и серой, наблюдался дополнительный канал регенерации фотопроводимости, связанный с оптическим возбуждением коррелированного электрона в L -долину зоны проводимости, из волновых функций которой преимущественно сформировано двухэлектронное D^0 -состояние (рис. 6, 7) [8, 10].

$$D^0 + h\nu \rightarrow D^+ + e. \quad (6)$$

Данный процесс сопровождается междолинным рассеянием с соответствующей трансформацией позиции центра ($C_{3v} \rightarrow C_{2v}$) и ответствен за регенерацию сигнала фотопроводимости в области больших энергий света накачки [$0.8 \text{ эВ} < h\nu < 0.98 \text{ эВ}$ (селен) и $0.8 \text{ эВ} \leq h\nu < 1.1 \text{ эВ}$ (сера)] (рис. 3, b; 4, b). Следует отметить, что одноэлектронное состояние в узле решетки формируется преимущественно из волновых функций валентной зоны или Γ -долины зоны проводимости в случае, если центр обладает T_d -симметрией, тогда как его позиция, характеризующаяся C_{2v} -симметрией, взаимосвязана с [110] минимумом зоны проводимости [10]. В свою очередь пустое состояние формируется преимущественно из волновых функций X -долины зоны проводимости [10].

В условиях нелинейной зависимости ЭКВ от числа электронов на центре индуцированный внешним электрическим полем квадратичный эффект Штарка приводит к сдвигам положений зарядовых состояний дефекта и соответствующим изменениям в энергиях прямых оптических переходов и кинетики

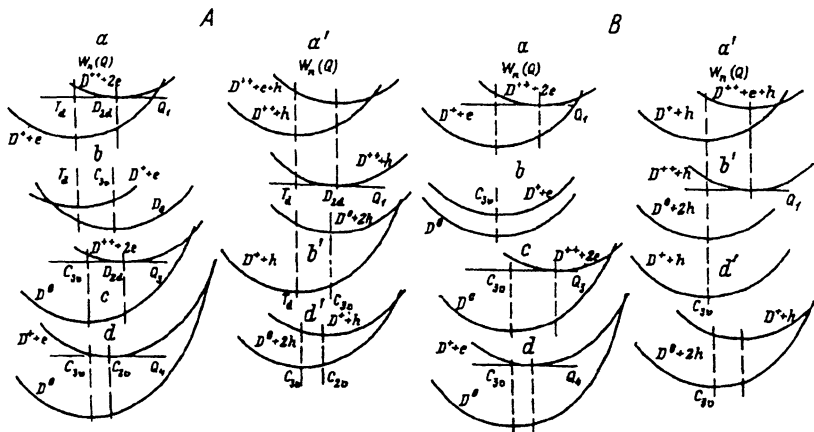


Рис. 7. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра серы в отсутствие электрического поля (А) и в электрическом поле, направленном вдоль оси [111] (В). Схемы соответствуют переходам типа примесный уровень—зона проводимости (а, б, с, d) и валентная зона—примесный уровень (а', б', d').

процессов перезарядки глубоких центров [5, 8, 9]. Нами исследовалась кинетика процессов тушения и регенерации фотопроводимости в случае электрического поля, направленного вдоль оси [111] (рис. 6) в кремнии, легированном серой.

В этом случае изменение положения зарядовых состояний дефекта (рис. 7) приводит к уменьшению вероятности процесса (1) и проявляется в уменьшении тушения фотопроводимости (рис. 4, а), а также в сдвиге области тушения, обусловленного процессом (3) (рис. 7), в область больших энергий (рис. 4, а). С другой стороны, внешнее электрическое поле усиливает вероятность процессов (4)—(6) (рис. 7), ответственных за регенерацию фотопроводимости, и приводит к расширению спектрального интервала накачки [0.15 эВ < $h\nu$ < 0.8 эВ (рис. 4, б)], стимулирующего регенерацию.

Таким образом, обнаружены эффекты тушения и регенерации фотопроводимости, возникающие после предварительной оптической накачки монохроматическим светом, которые объясняются долговременными процессами перезарядки глубокого центра. Предложены модели глубоких изолированных центров халькогенов, туннелирующих в процессе перезарядки между позициями различной симметрии в решетке кремния ($D^0 - C_{3v}$, $D^+ - T_d$ и $D^{++} - D_{2d}$). Показано, что динамика тушения и регенерации фотопроводимости зависит от величины внешнего электрического поля, которое в условиях квадратичного эффекта Штарка на глубоком дефекте в кремнии определяет относительный вклад процессов одно- и двухэлектронного захвата в рекомбинацию неравновесных носителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] H. G. Grimmeiss, E. Janzen. In: Deep Centers in Semiconductors (ed. by S. T. Pantelides), 87. N. Y. (1986).
- [2] H. G. Grimmeiss, E. Janzen, H. Ennen, O. Schirmer, J. Schneider, R. Wörner, C. Holm, E. Sirtl, P. Wagner. Phys. Rev. B, 24, 45 (1981).
- [3] H. G. Grimmeiss, E. Janzen, B. Skarstam. J. Appl. Phys., 51, 4212 (1980).
- [4] N. T. Bagraev, V. A. Mashkov. Mater. Sci. Forum. 10—12, 435 (1986).
- [5] N. T. Bagraev, V. A. Mashkov. Sol. St. Commun., 65, 1111 (1988).
- [6] N. T. Bagraev, V. A. Mashkov. Sol. St. Commun., 51, 515 (1984).

- [7] M. Kleverman, H. G. Grimmeiss, A. Litwin, E. Janzen. Phys. Rev. B, 24, 3659 (1985).
- [8] N. T. Bagraev. J. Phys. I (France), 1, 1511 (1991).
- [9] N. T. Bagraev. J. Phys. I (France), 2, 1907 (1992)
- [10] N. T. Bagraev. Mater. Sci. Forum, 103, 65 (1993).

Редактор В. В. Чалдышев
