

ЦИНК В КРЕМНИИ: ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ

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

Обнаружены взаимосвязанные эффекты тушения и регенерации фотопроводимости в кремнии *n*- и *p*-типа, легированном цинком. Полученные результаты объясняются в рамках модели глубокого дефекта с немонотонной зависимостью константы электрон-колебательного взаимодействия от числа электронов на центре. Показано, что тушение и регенерация фотопроводимости обусловлены долговременными процессами перезарядки двойного акцептора цинка, сопровождающимися его туннелированием между позициями разной симметрии в решетке кремния. Определена роль эффекта Штарка в динамике туннелирования изолированного центра цинка, которая управляет рекомбинацией неравновесных носителей в монокристаллах кремния.

Центр цинка в кремнии, по данным холловских измерений, формирует два взаимосвязанных глубоких акцепторных уровня с энергиями $0/ - -E_v + 0.31$ эВ [1] и $- / - - - E_v + 0.55$ эВ [2]. Са [3], используя емкостные методики, определил термические энергии ионизации этих уровней как $0/ - - E_v + 0.31$ эВ и $- / - - - E_v + 0.617$ эВ. Поскольку холловские измерения позволяют оценить энергетический зазор между потенциальными минимумами зарядовых состояний дефекта, а емкостные — энергетический барьер между ними, некоторое различие в результатах, полученных с помощью этих методик, свидетельствует об изменении позиции центра цинка при перезарядке в решетке кремния. В свою очередь энергии фотоионизации акцепторных уровней цинка близки к термическим [4, 5], что, на первый взгляд, не подтверждает предположение о туннелировании глубокого центра при перезарядке. Это противоречие не является, однако, существенным, так как фотоемкостные измерения [5] проводились в области высоких температур ($T = 93$ К), при которых доминируют непрямые оптические переходы, ответственные за вышеуказанное совпадение термических и оптических энергий ионизации центров цинка. В пользу туннельной природы этого дефекта свидетельствуют также данные о междоузельном характере Zn^{--} -центра [6] и сильная зависимость энергий термо- и фотоионизации от внешнего электрического поля [3-5].

Кроме того, цинк в кремнии легко формирует различные комплексы ($ZnCr$, $ZnCu$, ZnV) [7], которые также являются двойными акцепторами. Причем их холловские энергии имеют значения, близкие к полученным для изолированного центра цинка [8]. При этом данные емкостных измерений не совпадают с холловскими [9], что указывает на туннельную природу цинксодержащих комплексов.

Таким образом, перезарядка центра цинка, по-видимому, сопровождается туннелированием дефекта между различными позициями в решетке, что приводит к возникновению метастабильных эффектов. В настоящей работе эти эффекты изучались на основании данных исследования долговременных процессов тушения и регенерации фотопроводимости.

В работе использовались образцы кремния *n*- и *p*-типа с исходным удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Легирование цинком производилось путем высокотемпературной диффузии (1100°C) с последующей закалкой в масле. После введения цинка в образцах кремния *n*-типа изменялся тип проводимости. Спектральное распределение фотопроводимости регистрировалось в условиях различных длин волн и времен предварительной монохроматической накачки.

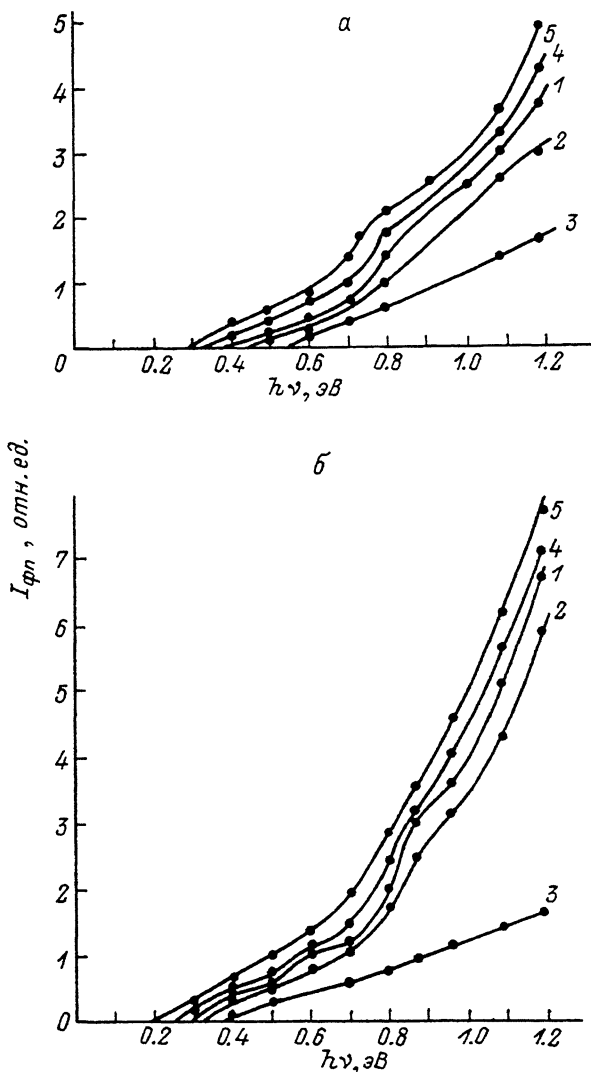


Рис. 1. Спектры фотопроводимости в зависимости от времени и длины волны предварительной оптической накачки кремния p -типа, легированного цинком ($T = 77$ К).

Напряжение на образце U , В: $a - 40$ ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см); $b - 120$ ($\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см). 1 — исходный спектр; 2 — тушение фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0.45$ эВ, $t = 10$ мин; 3 — $t = 20$ мин; 4 — последующая регенерация спектра фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0.89$ эВ, $t = 10$ мин; 5 — $t = 20$ мин.

В процессе измерений варьировалась величина приложенного к образцу электрического поля. Обнаружен спектральный интервал накачки, приводящей к тушению сигнала фотопроводимости во всем спектре (рис. 1, 2). Кроме того, показано, что спектр фотопроводимости может восстанавливаться при последующем облучении образца светом, индуцирующим переходы валентная зона—акцепторные уровни цинка. Вышеописанные 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.

В кремнии p -типа, легированном цинком, обнаружено тушение фотопроводимости во всем спектре в ходе предварительной оптической на-

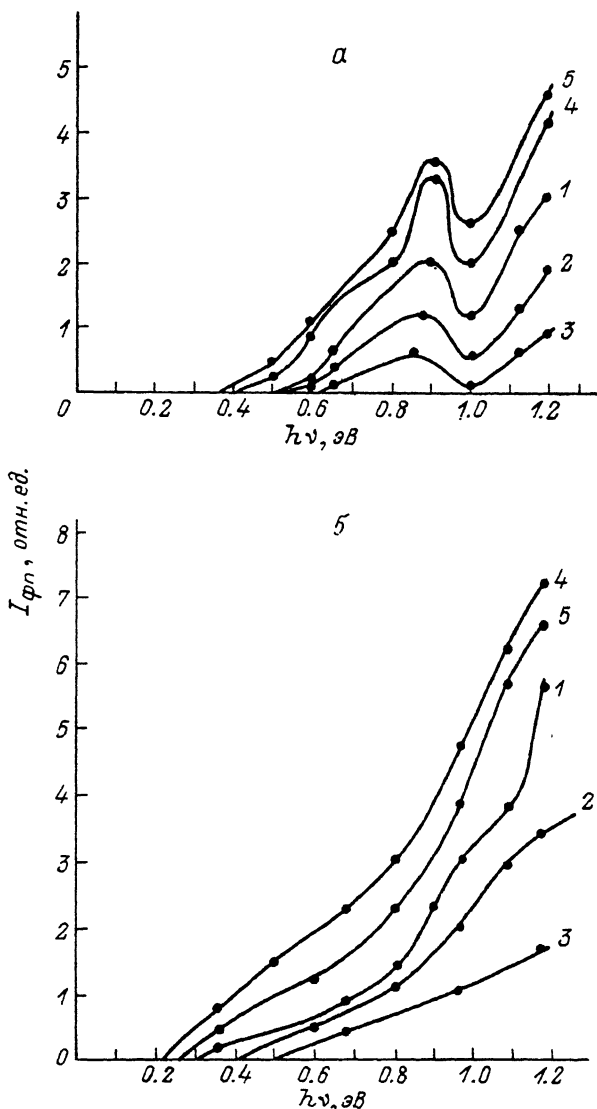


Рис. 2. Спектры фотопроводимости в зависимости от времени и длины волны предварительной оптической накачки кремния *n*-типа, легированного цинком ($T = 77$ К).

Напряжение на образце U , В: *a* — 40 ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см); *б* — 120 ($\epsilon \approx 1,2 \cdot 10^5$ В/см). 1 — исходный спектр; 2 — тушение фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0,45$ эВ, $t = 10$ мин; 3 — $t = 20$ мин; 4 — последующая регенерация спектра фотопроводимости после накачки светом с энергией $h\nu = 0,85$ эВ, $t = 10$ мин; 5 — $t = 20$ мин.

качки светом с энергией в интервале $0,4 < h\nu < 0,53$ эВ (рис. 1, *a*, кривые 2, 3). Последующее облучение светом с энергией $0,7 < h\nu < 0,95$ эВ приводило к регенерации спектра фотопроводимости (рис. 1, *a*, кривые 4, 5). Аналогичный эффект достигался при накачке светом с энергией $0,2 < h\nu < 0,4$ эВ. Спектральные зависимости тушения и регенерации межзонной фотопроводимости (МФП) представлены на рис. 3.

Тушение сигнала межзонной фотопроводимости после облучения светом с энергией $0,4 < h\nu < 0,5$ эВ обнаружено также в образцах, которые до введения цинка имели *n*-тип проводимости (рис. 2, *a*, кривые 2, 3, рис. 4, *a*). При этом, однако, регенерация фотопроводимости наблюдалась в интервале энергий $0,2 < h\nu < 0,38$, $0,6 < h\nu < 0,72$ и $0,78 < h\nu < 0,98$ эВ (рис. 2, *a*, кривые 4, 5, рис. 4, *б*). Следует отметить, что спектральные

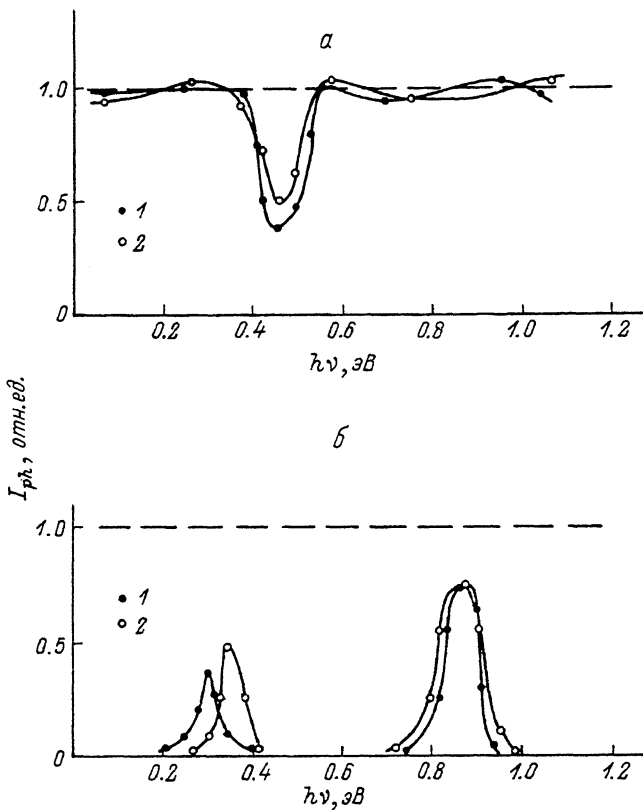


Рис. 3. Спектральная зависимость тушения (а) и регенерации (б) межзонной фотопроводимости в кремнии p -типа, легированном цинком.

Время предварительной (тушение) и последующей (регенерация) накачки $t = 20$ мин. $U, \text{В}$: 1 — 40 ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4 \text{ В/см}$); 2 — 120 ($\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^5 \text{ В/см}$).

зависимости фотопроводимости образцов перекомпенсированного кремния имели характерный провал при $h\nu = 1$ эВ.

Увеличение внешнего электрического поля стимулировало уменьшение величины тушения фотопроводимости (рис. 3, а) в кремнии p -типа. При этом спектр регенерации фотопроводимости сдвигался в сторону больших энергий (рис. 3, б, рис. 5, а).

В образцах перекомпенсированного кремния возрастание внешнего электрического поля также вызывало ослабление тушения фотопроводимости (рис. 2, б, рис. 4, а). Причем увеличение времени предварительной накачки приводило к полному его исчезновению (рис. 4, а). Кроме того, электрическое поле трансформировало спектр регенерации МФП, усиливая ее в интервале энергий $0.2 < h\nu < 0.38$ и подавляя при $0.52 < h\nu < 0.72$ эВ. Сложная кинетика регенерации МФП обнаружена в спектральной области $0.78 < h\nu < 0.98$ эВ: сначала происходило восстановление сигнала фотопроводимости, а в дальнейшем, со временем накачки, доминировали конкурирующие процессы ее тушения (рис. 4, б).

Полученные результаты находят объяснение в рамках модели глубокого дефекта с немонотонной зависимостью константы электрон-колебательного взаимодействия от числа электронов на центре [10, 11]. При этом позиция центра в решетке зависит от его зарядового состояния: D^0 (Zn^0)- и D^{--} (Zn^{--})-состояния находятся в гексагональном и тетраэдрическом междоузлиях и соответственно имеют D_{2d} и C_{3v} -симметрии, тогда как D^- (Zn^-)-состояние обладает C_{2v} -

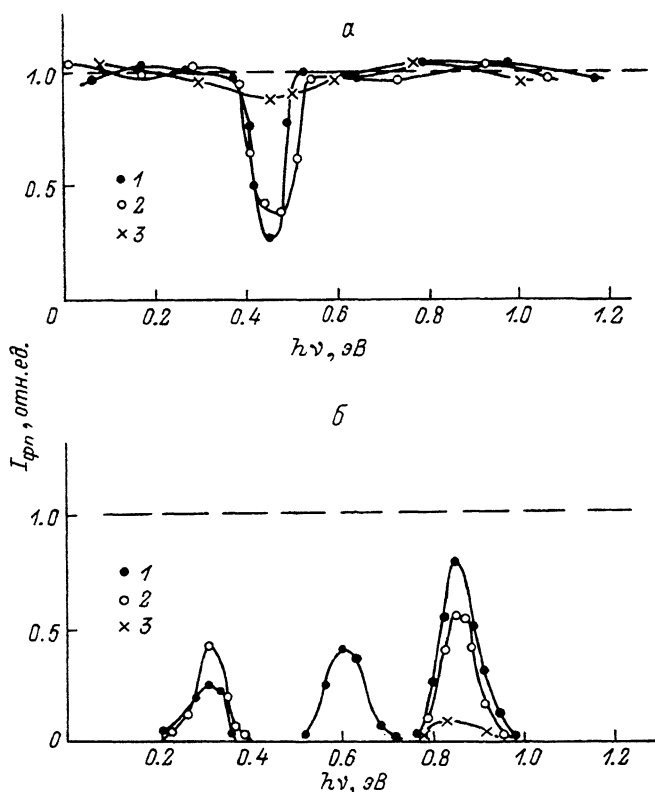


Рис. 4. Спектральная зависимость тушения (а) и регенерации (б) межзонной фотопроводимости в кремнии n -типа, легированном цинком.

Время предварительной (тушение) и последующей (регенерация) накачки t , мин: 1, 2 — 20; 3 — 30. Напряжение на образце U , В: 1 — 40 ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см); 2, 3 — 120 ($\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см).

симметрией $[^{11-13}]$ (рис. 6). Туннелирование глубокого центра в решетке при перезарядке компенсирует кулоновское отталкивание электронов. Соответствующие адиабатические потенциалы зарядовых состояний изолированного центра цинка представлены на рис. 7, а.

Благодаря электрон-колебательной природе описываемых эффектов модель туннельного центра цинка автоматически учитывает линейный и квадратичный эффекты Штарка, возникающие вследствие изменения позиций зарядовых состояний дефекта во внешнем электрическом поле (рис. 7, 8) $[^{11}]$.

Исследования фотоемкостной спектроскопии $[^{14}]$ и фото-ЭПР $[^{12, 13}]$ показали, что изолированный центр цинка представляет собой $negative-U$ -дефект, вследствие чего Zn^- -состояние нестабильно и спонтанно диссоциирует в решетке кремния (рис. 8) $[^{14}]$:



т. е. центр туннелирует в процессе перезарядки из положения с симметрией C_{2v} в гексагональное и тетраэдрическое междуузлия.

Оптическая накачка светом с энергией $h\nu \approx I_1$ (I_1 — энергия ионизации однократно заряженного акцептора) индуцирует оптический аналог реакции (1) (рис. 8):

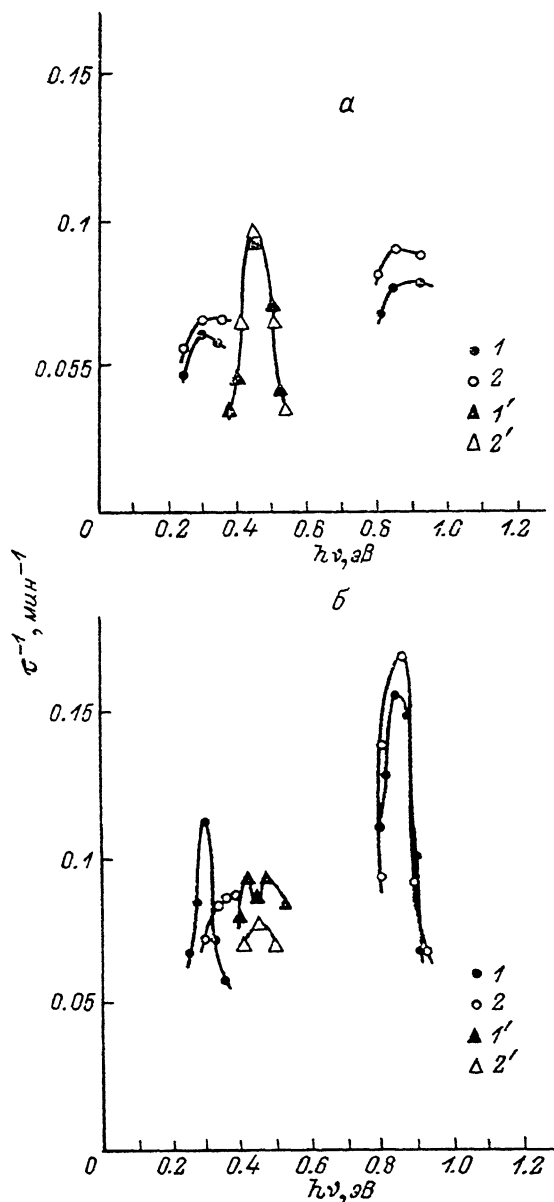
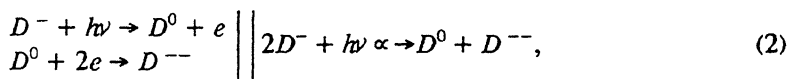


Рис. 5. Спектральные зависимости скорости тушения ($1'$, $2'$) и регенерации (1 , 2) межзонной фотопроводимости в кремнии p - (a) и n -типа (b), легированном цинком.

Напряжение на образце U , В: 1 , $1'$ — 40 ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$ В/см); 2 , $2'$ — 120 ($\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^5$ В/см).



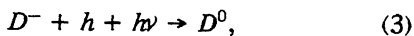
которая приводит к уменьшению остаточной концентрации Zn^- -состояния и, как следствие, к тушению фото-ЭПР [12, 13]. Этот процесс также вызывает уменьшение времени жизни неосновных носителей, что проявляется в ограничении регенерации МФП при $h\nu > 1.0$ эВ (рис. 3, б, 4, б). Кроме того, реакция (2),

Рис. 6. Положение зарядовых состояний центра цинка в решетке кремния в отсутствие внешнего электрического поля.

a — D^{--} -тетраэдрическое междоузлие (C_{3v} -симметрия); *б* — D^- - C_{2v} -симметрия; *в* — D^0 -гексагональное междоузлие (D_{2d} -симметрия).

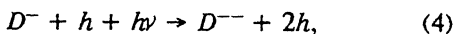
по-видимому, ответственна за появление характерного провала при $h\nu = 1$ эВ в спектральной зависимости фотопроводимости в перекомпенсированном кремнии.

Тушение МФП в интервале энергий света накачки $0.4 < h\nu < 0.53$ эВ (рис. 3, *a*, 4, *a*), наблюдавшееся как в кремнии *p*-типа, так и в перекомпенсированном кремнии, обусловлено реакцией перезарядки (рис. 8)



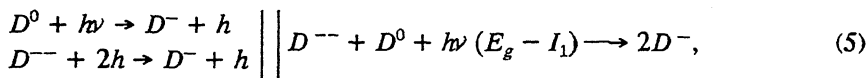
которая стимулируется фотоиндуцированным захватом дырок и также приводит к уменьшению остаточной концентрации D^- -состояния. Этот процесс сопровождается туннелированием центра из положения с симметрией C_{2v} в гексагональное междоузлие (рис. 6, 7).

Оптическая накачка светом с энергией $0.52 < h\nu < 0.72$ эВ стимулирует фотоэмиссию дырок в валентную зону (рис. 8):



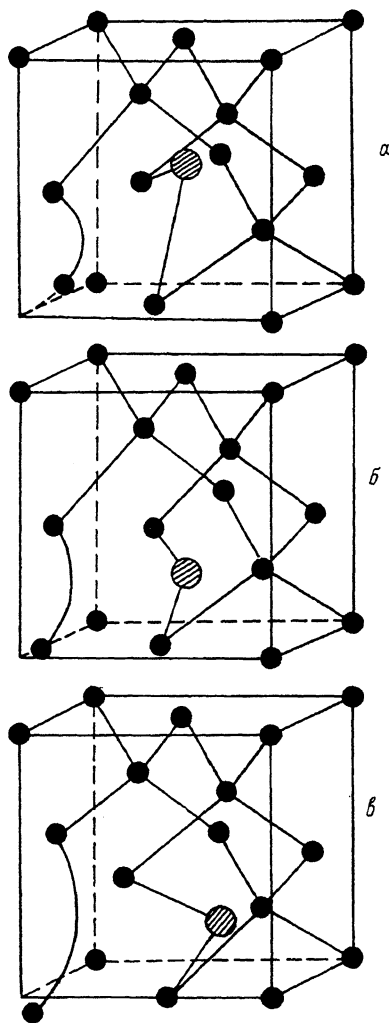
что вызывает тушение фотопроводимости вследствие уменьшения концентрации D^- -центров. При этом изолированный центр цинка туннелирует из положения с симметрией C_{2v} в тетраэдрическое междоузлие.

Регенерация фотопроводимости стимулировалась накачкой светом с энергией $h\nu = E_g - I_1$ (рис. 3, *б*, 4, *б*, 8):



что восстанавливает концентрацию D^- -центров. Этот процесс ответствен за регенерацию фотопроводимости при облучении образца светом с энергией $h\nu > 0.5$ эВ. Отсутствие регенерации фотопроводимости в образцах кремния *p*-типа, легированных цинком, после оптической накачки светом с энергией $0.5 < h\nu < 0.07$ эВ обусловлено, по-видимому, конкуренцией реакции (5) с процессами (3) и (4).

Восстановление концентрации D^- -состояния вызывает также фотоиндуцированный захват дырок из валентной зоны (рис. 8):



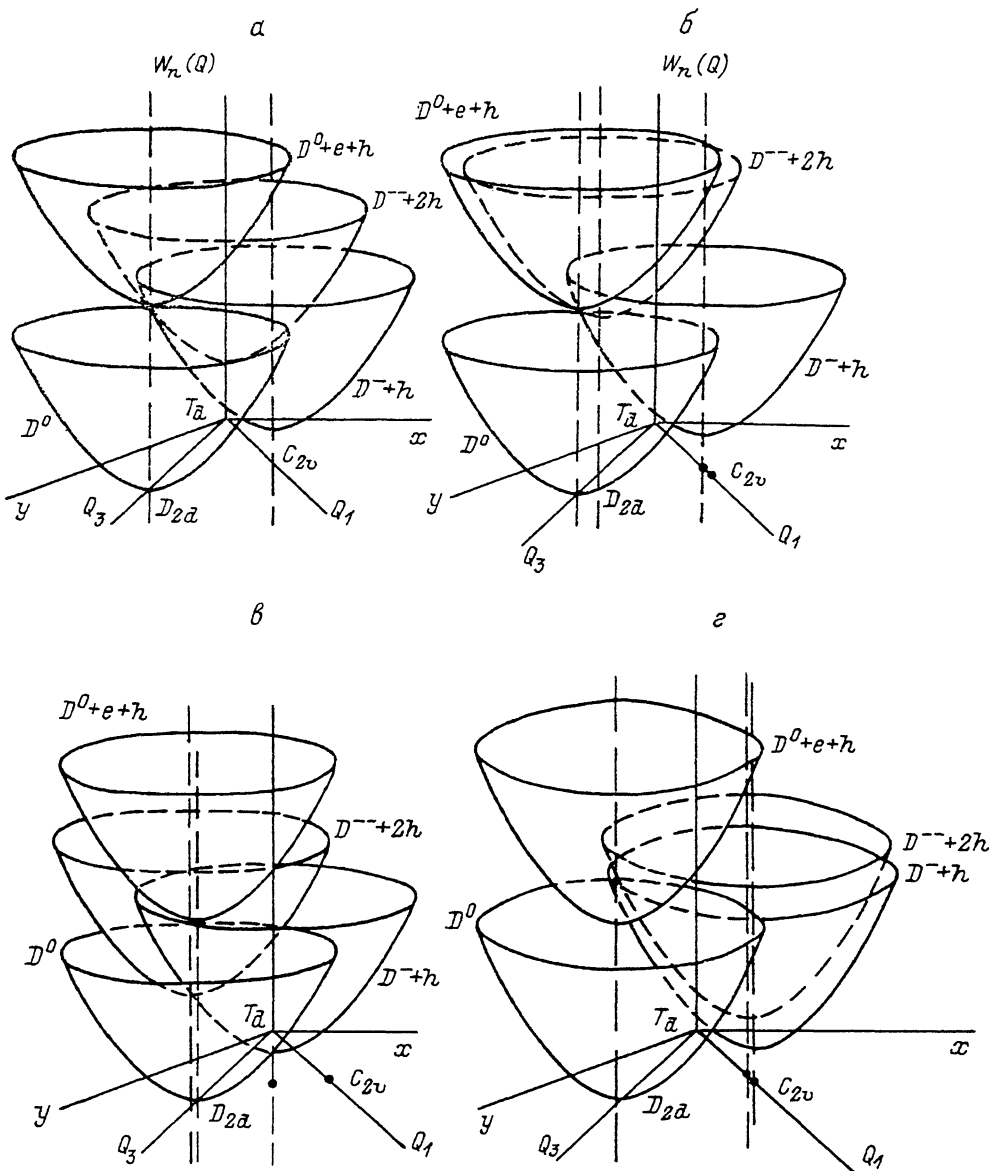


Рис. 7. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра цинка в кремнии.

a — в отсутствие поля; *б* — проекции их положений на плоскость треугольника $D_{2d}-C_{3v}$ (тетраэдрическое междоузлие) — C_{2v} (см. рис. 6) в случае внешнего электрического поля, направленного вдоль оси [111]; *в* — [100]; *г* — [111].

Эта реакция ответственна за регенерацию фотопроводимости в интервале энергий света накачки $0.2 < h\nu < 0.4$ в кремнии *p*-типа (рис. 3, б) и $-0.2 < h\nu < 0.38$ эВ — в перекompенсированном кремнии (рис. 4, б).

Индукцированный внешним электрическим полем эффект Штарка приводит к изменению положения зарядовых состояний дефекта относительно позиций, занимаемых ими в решетке кремния в отсутствие поля. Нами исследовалась кинетика процессов тушения и регенерации фотопроводимости в случае электрического поля, направленного вдоль оси [111] (рис. 7, г, рис. 8).

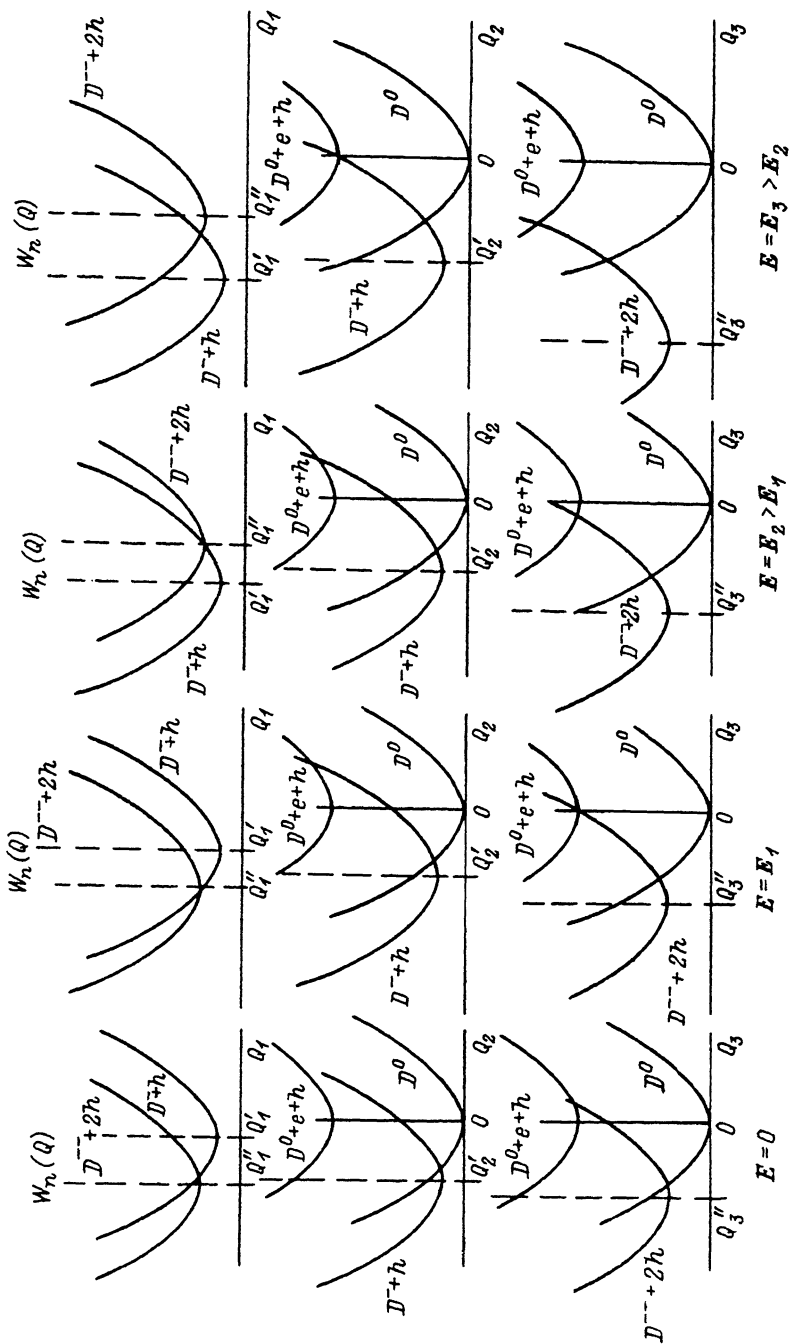


Рис. 8. Схемы адиабатических потенциалов зарядовых состояний центра цинка в кремнии в случае внешнего электрического поля E , направленного вдоль кристаллографической оси $[111]$

$Q_1 \rightarrow Q_3$ — конфигурационные координаты, направление которых определяется внешним электрическим полем.

При этом изменение положения зарядовых состояний дефекта (рис. 8) приводит к увеличению вероятности процесса фотоиндуцированного захвата дырок (3) в интервале энергий света накачки $0.52 < h\nu < 0.72$ эВ, что вызывает подавление реакции (5). Это позволяет объяснить соответствующее исчезновение регенерации фотопроводимости (рис. 4, б) в перекompенсированном кремнии с цинком. Эффект Штарка усиливает конкуренцию процесса (3) с процессом фотостимулированного захвата дырок из валентной зоны (4), проявляющуюся в исчезновении со временем тушения МФП в образцах с тем же типом проводимости (рис. 4, б, 8). Подавление регенерации МФП при больших временах облучения светом $0.78 < h\nu < 0.98$ эВ также может быть обусловлено фотоэмиссией дырок в валентную зону (4), которая в сильных электрических полях гораздо интенсивнее реакции (5) (рис. 4, б, 8).

В образцах кремния *p*-типа увеличение электрического поля индуцирует изменение вероятности реакций (3) и (6) (рис. 8), что отражается в соответствующем сдвиге области регенерации $0.2 < h\nu < 0.4$ эВ в сторону больших энергий.

Полученные результаты были положены в основу схемы адиабатических потенциальных зарядовых состояний центра цинка в электрическом поле, ориентированном вдоль различных кристаллографических осей (рис. 7, б, в).

Таким образом, в настоящей работе исследованы взаимосвязанные эффекты тушения и регенерации фотопроводимости в кремнии *n*- и *p*-типа, легированном цинком. Показано, что эти метастабильные эффекты обусловлены долговременными процессами перезарядки изолированного центра цинка, которые находят объяснение в рамках модели глубокого акцептора, туннелирующего между позициями различной симметрии в решетке кремния: $Zn^{--} - C_{3v}$, $Zn^- - C_{2v}$, $Zn^0 - D_{2d}$. Обнаружено влияние внешнего электрического поля на спектры тушения и регенерации фотопроводимости, что свидетельствует о значительной роли линейной и квадратичного эффектов Штарка на глубоком центре в одно- и двухэлектронных процессах захвата и рекомбинации неравновесных носителей в полупроводниках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Fuller C. S., Morin F. J. // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 379—380.
- [2] Carlson R. O. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 1390—1393.
- [3] Herman J. M., Sah C. T. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 14. P. 405—410.
- [4] Herman J. M., Sah C. T. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 3. P. 1259—1267.
- [5] Wang C. Alex., Luke Su Lu, Sah C. T. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 10. P. 5896—5890.
- [6] Лебедев А. А., Султанов Н. А., Экке В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 2. С. 321—324.
- [7] Lemke H. // Phys. St. Sol. (a). 1982. N 72. P. 179—187.
- [8] Stolz P., Pensl G. // Mater. Sci. a. Eng. 1989. N B4. P. 31—42.
- [9] Weiss S., Beckman R., Kassing R. // J. Appl. Phys. 1990. V. A50. P. 151—159.
- [10] Баграев Н. Т. // Письма ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 548—553.
- [11] Bagraev N. T., Mashkov V. A. // Sol. St. Commun. 1988. V. 65. P. 1111—1115.
- [12] Altink H. E., Bagraev N. T., Gregorkiewicz T., Ammerlaan C. A. J. // Proc. XX Int. Conf. Phys. Semicond. / Ed. by E. M. Anastassakis, J. D. Ioannopoulos. 1990. P. 589—594.
- [13] Altink H., E., Gregorkiewicz T., Ammerlaan C. A. J. // Sol. St. Commun. 1990. V. 75. N 2. P. 115—120.
- [14] Bagraev N. T. // Hyperfine Interactions of Defects in Semiconductor / Ed. by G. Langoushe. Amsterdam, 1991.