

Влияние термообработки на фотоэлектрические свойства фотоприемников на основе Si(Zn)

© Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.А. Лебедев, А.Н. Лодыгин, А.Д. Ременюк

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 августа 1998 г. Принята к печати 7 сентября 1998 г.)

Установлено, что в дырочном кремнии, легированном цинком в высокой концентрации ($N_{Zn} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), в результате термообработки в диапазоне температур $450 \div 650^\circ\text{C}$ возникают неоднородности электропроводности, которые препятствуют устойчивой работе преобразователя изображения ионизационного типа. Их формирование приводит к сильному возрастанию фотопроводимости (до 10^2 раз), изменению ее спектральной характеристики, возникновению долговременной релаксации фототока и остаточной проводимости, появлению токовых шнуров. Наблюдаемые явления удастся объяснить в рамках модели, основанной на пространственном разделении носителей, когда рекомбинации неравновесных дырок с отрицательно заряженными центрами цинка препятствуют потенциальные барьеры, образованные этими неоднородностями. Предполагается, что неоднородности потенциала в p -Si(Zn) возникают в результате перераспределения центров цинка в кристалле с образованием включений i -типа проводимости в p -матрице.

Введение

Хорошо известно, что атом цинка, занимая положение в узле решетки кремния, проявляет свойства глубокого двухзарядного акцептора, создающего в запрещенной зоне уровни E_{Zn1} ($E_v + 0.3 \text{ эВ}$) и E_{Zn2} ($E_v + 0.6 \text{ эВ}$) [1]. Явление примесной фотопроводимости при низкой температуре ($T \leq 100 \text{ К}$) с участием уровня E_{Zn1} нашло применение для создания высокочувствительных фотоприемников ближнего инфракрасного (ИК) диапазона [2,3]. К ним также относятся преобразователи изображения ионизационного типа, способные превращать тепловое излучение объекта в видимый свет [4,5]. Принцип действия и возможности термографической системы такого типа описаны в [6].

Преобразователь представляет собой газоразрядный прибор с двумя электродами (один — кремниевая пластина, легированная цинком, другой — стеклянная пластина с прозрачным проводящим слоем), к которым прикладывается высокое постоянное напряжение. Разрядный промежуток толщиной $\sim 100 \text{ мкм}$ заполнен газом при давлении ниже атмосферного. Фоточувствительный кремниевый электрод определяет локальную плотность тока газового разряда и яркость его свечения, причем яркость этого свечения в видимой области спектра пропорциональна локальному изменению проводимости кремния. Работа фоторезистора в таком приборе выдвигает к нему ряд специальных требований, обеспечивающих поддержание стабильности горения газового разряда. В условиях высокой напряженности электрического поля $\mathcal{E} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ В/см}$ полупроводник должен работать как линейный резистивный электрод и иметь высокую однородность. При использовании кремния с цинком, Si(Zn), в ионизационной системе в ряде случаев наблюдается неустойчивость горения разряда с образованием шнуров тока в виде ярких светящихся точек [7], а также явления длительного послесвечения. В [7] было показано, что

при формировании токовых нитей разрядная область играет лишь пассивную роль, а причиной наблюдавшихся неустойчивостей являются неоднородности полупроводника. Настоящая работа ставила своей целью исследовать условия и причины возникновения указанных неоднородностей и временных задержек, препятствующих использованию фотоприемников Si(Zn) в ионизационных преобразователях изображения.

Изготовление образцов

Для легирования цинком использовался кремний, полученный бестигельной зонной плавкой, легированный фосфором, с удельным сопротивлением $\rho = 300 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (концентрация фосфора $N_p = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Диффузия цинка в пластины диаметром 30 мм проводилась в вакуумированной ампуле при температуре $T = 1180^\circ\text{C}$ и давлении паров цинка 2 атм. Скорость охлаждения до $\sim 700^\circ\text{C}$ составляла $\sim 8 \text{ град/с}$. За время диффузии ($\geq 29 \text{ ч}$) пластина толщиной 1 мм равномерно насыщалась цинком [8] в концентрации $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, близкой к максимальной растворимости. Тип проводимости изменялся на дырочный, при этом кремний был низкоомным при комнатной температуре (при $T = 300 \text{ К}$ $\rho = 12 \div 18 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и очень высокоомным при низкой температуре (при $T = 77 \text{ К}$ $\rho \geq 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Такой материал в дальнейшем будем называть p -Si(Zn). Для изготовления прозрачного омического контакта в одну из поверхностей пластины до или после диффузии Zn проводилась имплантация ионов бора B^+ . В первом случае активация B происходила в процессе диффузионного отжига, во втором случае проводился дополнительный импульсный фотонный отжиг при $T \approx 1050^\circ\text{C}$ в течение 20 с. Металлическое кольцо для присоединения фотоприемника к источнику напряжения в газоразрядной ячейке вжигалось при температуре $450 \div 650^\circ\text{C}$.

Влияние термообработки на параметры фотоприемников *p*-Si(Zn)

№ пластины	После диффузии Zn		После фотонного отжига (1050°C, 20 с)		После металлизации (450 ÷ 650°C, 20 ÷ 30 мин)	
	$j_b, 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	$R, \text{ A/Вт}$	$j_b, 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	$R, \text{ A/Вт}$	$j_b, 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	$R, \text{ A/Вт}$
7-10	0.9	0.33	2.1	0.6	5.6	3.0
8-2	0.15	0.08	0.92	0.37	1.8	1.0
9-1	0.16	0.77	2.1	0.91	500	Брак
62-8	1.6	0.31	0.44	0.10	2.4	2.4
10-1	0.18	0.12	0.52	0.29	3.8	2.0
11-1	0.18	0.14	0.7	0.26	6.0	3.1
13-1	0.16	0.07	0.56	0.15	1.3	0.9
14-11	0.13	0.02	0.64	0.15	4	2.7

Функциональную пригодность и основные параметры фотоприемника определяли, помещая его в газоразрядную камеру (рис. 1). Свет от лампы накаливания фокусировался на кремниевую пластину со стороны p^+ -контакта, и создавалась однородная засветка, интенсивность которой регулировалась с помощью нейтральных фильтров. Фотоприемник охлаждался до $T = 85 \text{ K}$, между электродами прикладывалось напряжение $V_c \leq 1000 \text{ В}$. Система работала в режиме, когда поддерживалось горение таундсеновского разряда с постоянным падением напряжения на газоразрядном промежутке $\sim 300 \text{ В}$. Критерием функциональной пригодности фотоприемника служили равномерное свечение разряда по всей площади, линейность вольт-амперной и люкс-амперной характеристик (ВАХ и ЛАХ). Из наклона ЛАХ при напряжении между электродами $V_c = 800 \text{ В}$ (т.е. 500 В на Si-пластине) определяли ампер-ваттную чувствительность приемника R . Темновой ток, который точнее следует называть фоновым из-за высокой чувствительности Si(Zn) к тепловому излучению комнатной

температуры, определяли при том же напряжении при выключенном источнике света. Плотность темнового тока j_b тем не менее служила удобным параметром для характеристики фотоприемников в условиях одинаковой фоновой засветки.

Результаты эксперимента

Установлено, что в результате термообработок (ТО) фотоприемника Si(Zn), которым он подвергается в процессе изготовления контактов, происходит увеличение плотности "темнового" тока j_b и фоточувствительности R . В таблице приведены данные, полученные для пластин из 8 партий фотоприемников до и после ТО, по одной пластине из каждой партии. Несмотря на имеющийся разброс параметров от партии к партии, общая закономерность неизменна. Фотоприемники с высокой фоточувствительностью $R \geq 2 \text{ A/Вт}$ ($V = 500 \text{ В}$) обнаружили медленные нарастание и спад фототока с характерными временами порядка десятков секунд, а также остаточную проводимость после выключения света, причем поведение таких фотоприемников в разных спектральных диапазонах различалось. Так, к примеру, если до освещения значение "темнового" тока ($V = 500 \text{ В}$) было $j_{bo} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, то после освещения светом с интенсивностью $\sim 10^{-3} \text{ Вт/cm}^2$ через Si-фильтр величина его возрастала до $j_{br} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, т.е. в ~ 4 раза, и сохранялась неизменной до тех пор, пока образец не отогревали (остаточная проводимость). При использовании Ge-фильтра "темновой" ток после выключения света возвращался к исходному значению.

Увеличение R и j_b после ТО сопровождалось появлением неоднородностей удельного сопротивления материала. Свечение газового разряда позволяло регистрировать такую неоднородность. Следует отметить, что светящиеся точки диаметром $\sim 1 \text{ мм}$, свидетельствующие о шнуровании тока, возникали не только при подаче некоторого порогового напряжения, как описано в [7], но появлялись во многих случаях и при увеличении интенсивности света при неизменном напряжении между электродами. Последовательный отжиг в температурном

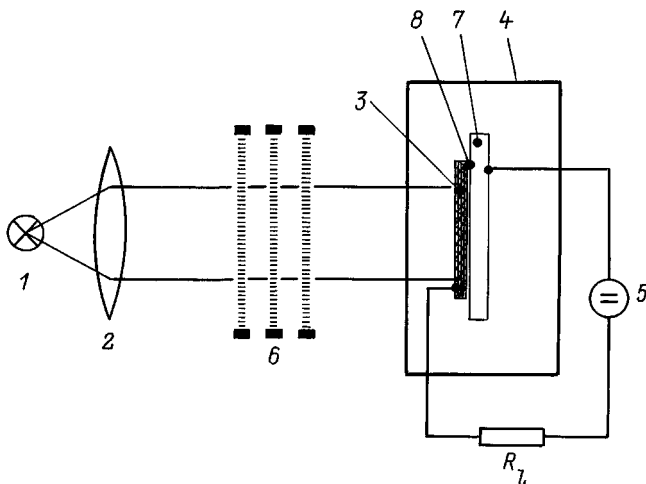


Рис. 1. Схема преобразователя изображения ионизационного типа. 1 — лампа накаливания, 2 — линза, 3 — электрод *p*-Si(Zn), 4 — газоразрядная камера, 5 — источник питания, 6 — сетчатые фильтры, 7 — прозрачный электрод, 8 — газоразрядный зазор, R_l — нагрузочное сопротивление.

диапазоне $T_a = 450 \div 650^\circ\text{C}$ приводил сначала к плавному увеличению R и j_b , а затем к резкому их нарастанию.

Таким образом, в результате термообработок (ТО) фотоприемника p -Si(Zn) с ним происходят следующие изменения:

- увеличиваются плотность темнового тока и фоточувствительность;
- в области пропускания Si-фильтра проявляются медленный рост и еще более медленный спад фотоответа;
- появляется неустойчивость в виде неоднородности тока через фотоприемник.

Как известно, чувствительность фоторезистора в примесной области спектра определяется концентрацией генерируемых светом свободных носителей заряда, в нашем случае свободных дырок (p). Для простой модели, когда в запрещенной зоне полупроводника имеется один уровень акцепторов E_{Zn1} и компенсирующий его донорный уровень E_D , полностью ионизованный при рассматриваемой температуре, концентрация дырок для низкого уровня возбуждения равна [9]

$$p = \left(\frac{N_{Zn1}}{N_D} - 1 \right) \left[\frac{\kappa_p^0 I}{v_p \sigma_p^-} + N_v \exp \left(-\frac{E_{Zn1}}{kT} \right) \right], \quad (1)$$

где κ_p^0 — сечение фотоионизации центра Zn^0 , σ_p^- — сечение захвата дырок на Zn^- , v_p — тепловая скорость дырок, N_v — плотность состояний в валентной зоне, $E_{Zn1} = 0.3 \text{ эВ}$ — энергия ионизации центра $Zn^{0/-}$, I — интенсивность примесного света. Первый член в квадратных скобках определяет концентрацию дырок в результате конкурирующих процессов фотовозбуждения и обратного захвата на отрицательно заряженные центры. Число последних определяется степенью компенсации материала, т. е. концентрацией доноров. Второй член определяет количество термически ионизованных дырок. Оценки показывают, что при $T = 85 \text{ К}$ концентрация последних мала ($\sim 10^2 \text{ см}^{-3}$) и ею можно пренебречь. С учетом того что $N_{Zn1} \gg N_D$, из (1) получаем

$$p = \frac{N_{Zn1}}{N_D} \frac{\kappa_p^0 I}{v_p \sigma_p^-} = N_{Zn1} \kappa_p^0 I \tau_p, \quad (2)$$

где $\tau_p = (v_p \sigma_p^- N_D)^{-1}$ — время жизни дырок, т. е. фоточувствительность при прочих равных условиях определяется отношением N_{Zn1}/N_D , а не их абсолютными значениями. Подвергая пересыщенный твердый раствор цинка в кремнии дополнительным отжигам, казалось бы, следовало ожидать уменьшения концентрации электрически активного цинка и, соответственно, снижения фоточувствительности и темнового тока. Однако наблюдается обратная картина, что заставляет предположить, что степень компенсации в результате отжигов уменьшается.

Дополнительные эксперименты

Чтобы разобраться в причине наблюдаемых явлений, нами были выполнены следующие дополнительные эксперименты: измерены вольт-фарадные характеристики

(ВФХ) диодов Шоттки на Si(Zn,B), исходно легированном бором ($\rho = 10$ и $40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и насыщенном цинком в том же технологическом процессе, что и пластины фотоприемников; на образцах, вырезанных из пластин фотоприемников, проведены исследования спектров фотопроводимости (ФП), ее кинетики и спектров гашения примесной ФП при собственной подсветке.

Для измерения спектров ФП из пластин Si(Zn) вырезались образцы с размерами $10 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$, которые травилась в CP-4 и обрабатывались в HF для снижения поверхностной проводимости. Омические контакты изготавливались путем втирания металла с помощью Ga-Al-карандаша. Измерения проводились в режиме продольной ФП, когда направление света и тока совпадали. Интенсивность света не превышала $10^{15} \text{ фот/см}^2 \cdot \text{с}$. Температура измерений $T = 77 \text{ К}$. Величину фототока определяли как разность между током в освещенном и неосвещенном образце при приложении к последнему напряжения 100 В , что соответствовало полю $\mathcal{E} = 10^3 \text{ В/см}$, и нормировали на постоянное число падающих квантов.

Как показали эти исследования, спектр энергетических уровней в Si(Zn) оказался гораздо более сложным, чем в упомянутой выше модели. Кроме акцепторов цинка в материале после ТО образуются донорные центры D_x , концентрация которых, найденная из ВФХ, составила $N_{D_x} = 5.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Образующиеся доноры, как видно, значительно превосходят по концентрации уровень легирования фосфором исходного материала.

Одной из наиболее распространенных неконтролируемых примесей в Si является железо, создающее глубокий донорный уровень $E_v + 0.4 \text{ эВ}$ в запрещенной зоне [1]. Чтобы проверить, не являются ли обнаруженные в Si(Zn) доноры центрами железа, была проведена ТО и закалка кремния в том же режиме, что и при легировании цинком. В кремниевых образцах с концентрацией бора $< 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ происходила компенсация, и они становились высокоомными. Компенсация снималась в результате отжига уже при $T_a = 400^\circ\text{C}$, что характерно для железа, обладающего низкой термостабильностью, в то время как доноры в образцах Si(Zn) проявляли стабильность при ТО вплоть до $T_a = 800^\circ\text{C}$. Ранее сообщалось об обнаружении доноров цинка в Si(Zn,B), которым приписывался уровень $E_c - 0.11 \text{ эВ}$ [10]. В ряде работ также наблюдали уровень с энергией $E_c - (0.41 \div 0.49) \text{ эВ}$ [11–14], который может быть обусловлен межзельным цинком. В [15] обнаружено 2 донорных уровня цинка $E_c - 0.1 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.4 \text{ эВ}$, образующихся в результате распада твердого раствора цинк-кремний при 900°C . Известно также, что цинк склонен к образованию донорно-акцепторных пар с переходными металлами [16]. Возможно, что донорный центр D_x представляет собой комплекс железо-цинк.

Помимо донорных уровней, в p -Si(Zn) после ТО появляется новый глубокий уровень с энергией 0.6 эВ . На рис. 2 показано, как изменяется спектр фототока j_{ph} образца, подвергнутого отжигу в вакууме при $T_a = 600^\circ\text{C}$ при последовательном наборе длительности ТО t_a , а на вставке к нему соответствующие значения

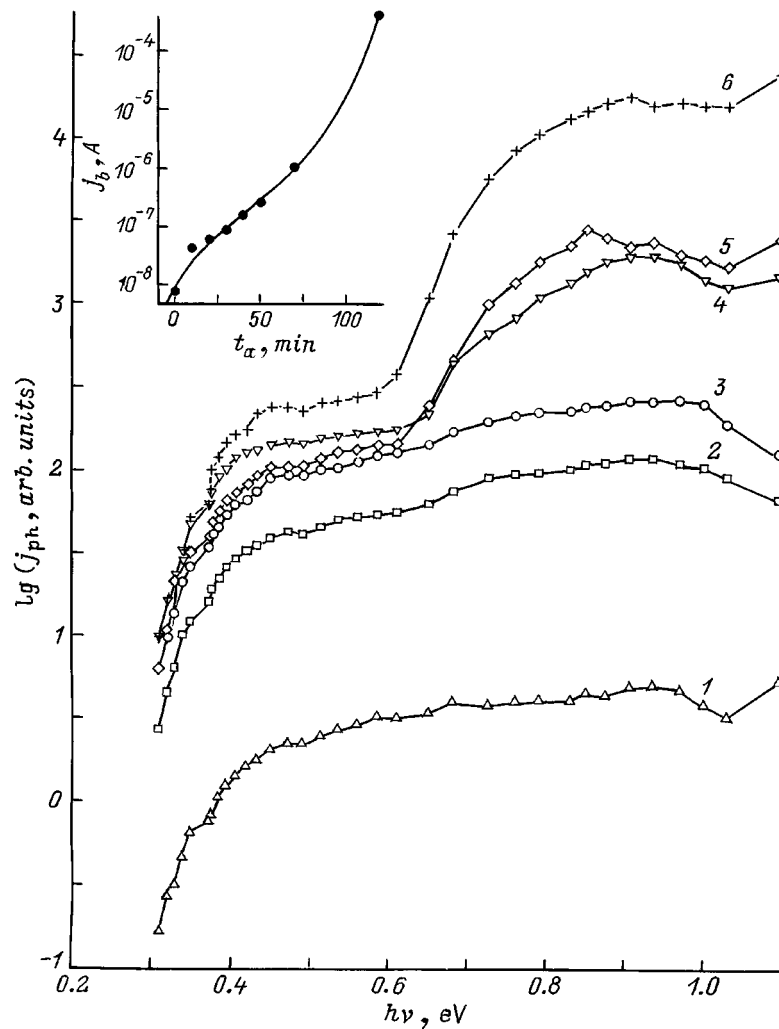


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока в образце p -Si(Zn) без отжига (1) и после отжига при $T_a = 600^\circ\text{C}$ в течение t_a , мин: 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50, 5 — 60, 6 — 70. $T = 77\text{ K}$, $\mathcal{E} = 10^3\text{ В/см}$. На вставке — изменение "темнового" тока в процессе отжига того же образца.

"темнового" тока j_b . Видно, что исходный спектр имеет одну ступеньку при энергии фотона $h\nu = 0.3$ эВ, соответствующую фотоионизации уровня $\text{Zn}^{0/-}$, что согласуется с многочисленными данными по ФП в p -Si(Zn) (см., например, [17,18]). Увеличение времени ТО приводит к сильному возрастанию фототока во всем спектральном диапазоне $h\nu = 0.3 \div 1.1$ эВ. Начиная с длительности отжига в 50 мин на спектре появляется хорошо выраженная вторая ступенька при $h\nu = 0.6$ эВ, свидетельствующая о появлении еще одного уровня. По мере отжига фоточувствительность в коротковолновой области нарастает с большей скоростью, чем в области $h\nu < 0.6$ эВ, достигая 10^4 раз от исходного значения для длительности отжига 120 мин. "Темновой" ток при этом становится больше на 5 порядков. Проверка показала, что не только фоновый, но и темновой ток, измеренный в условиях полного экранирования от фонового излучения, также сильно возрастает в результате отжига, и

концентрация дырок при этом отличается от расчетной на несколько порядков ($p = 10^5 \div 10^9\text{ см}^{-3}$). Эти данные свидетельствуют о том, что кроме уровня цинка E_{Zn1} (с энергией активации 0.3 эВ) в запрещенной зоне появляются более мелкие акцепторные уровни. С помощью метода DLTS в Si(Zn,B) [14,19] действительно зарегистрированы уровни $E_v + 0.23$ эВ и $E_v + 0.33$ эВ. Концентрация их претерпевает значительные изменения в процессе ТО: число центров с энергией активации 0.23 эВ возрастает при отжигах, когда $T_a < 500^\circ\text{C}$, и уменьшается, когда $T_a > 500^\circ\text{C}$, а уровень $E_v + 0.33$ эВ исчезает после ТО при $T_a > 400^\circ\text{C}$ [20].

Обращает на себя внимание тот факт, что кинетика нарастания и спада фототока в образцах после длительной ТО была различной для двух спектральных диапазонов — $h\nu > 0.6$ эВ и $h\nu < 0.6$ эВ. В коротковолновом диапазоне она была медленной с характерным временем в десятки и сотни секунд (см. рис. 3 и 4),

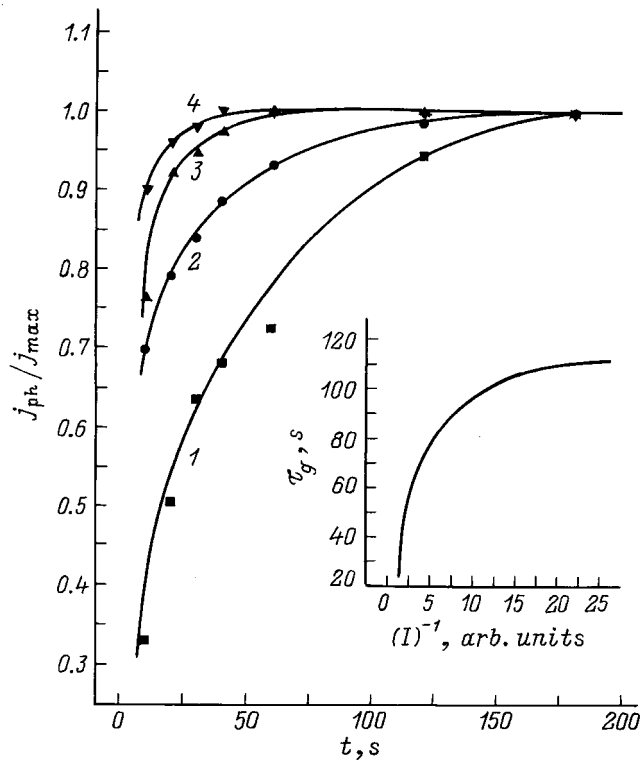


Рис. 3. Кинетика нарастания фототока в образце $p\text{-Si}(\text{Zn})$ после отжига при $T_a = 600^\circ\text{C}$ в течение $t_a = 70$ мин для разной интенсивности света с $h\nu = 0.79$ эВ. Фототок нормирован на его стационарное значение j_{\max} при каждой интенсивности I : 1 — I_0 , 2 — $4I_0$, 3 — $9I_0$, 4 — $16I_0$. На вставке — зависимость постоянной времени нарастания фототока τ_g от обратной интенсивности света I^{-1} . $T = 77$ К.

а в длинноволновом — быстрой. Увеличение фототока в коротковолновом диапазоне после включения света хорошо описывалось экспонентой, а его уменьшение после выключения — скорее гиперболическим законом, характерным для квадратичной рекомбинации [21]. Причем скорость нарастания фототока при $h\nu > 0.6$ эВ увеличивалась с ростом интенсивности света, в то время как скорость спада была независима от уровня освещенности. Несмотря на низкий уровень возбуждения в обоих спектральных диапазонах, ЛАХ в коротковолновой области оказалась сублинейной, в то время как в длинноволновой области она оставалась линейной (рис. 5). Кроме долговременной релаксации ФП в диапазоне $h\nu > 0.6$ эВ наблюдалась остаточная темновая проводимость, превышающая "темновую" до засветки в ~ 20 раз, т.е. проявился весь набор явлений в полном согласии с тем, что обнаружено при анализе работы фотоприемников в газоразрядной камере.

Появление второй ступеньки на спектре ФП говорит о включении фотоактивного глубокого уровня, хорошим кандидатом на роль которого является второй уровень цинка $\text{Zn}^{-/2-}$. Сечение захвата электронов на Zn^- при $T = 77 \div 90$ К очень мало и составляет $\sigma_n^- = 5 \cdot 10^{-21}$ cm^2 [22], в то время как сечение захвата

дырок на центр Zn^{2-} $\sigma_p^{2-} = 2 \cdot 10^{-14} \div 2 \cdot 10^{-15}$ cm^2 [11,19], что при освещении собственным светом делает его центром очувствления, увеличивающим время жизни электронов в 10^4 раз [13]. Однако в спектре ФП уровень $E_{\text{Zn}2}$ может проявляться лишь в сильно компенсированном $n\text{-Si}(\text{Zn})$, где $N_{\text{Zn}} < N_D < 2N_{\text{Zn}}$. Фотоэлектрические свойства такого рода высокоомного $n\text{-Si}(\text{Zn})$ привлекали внимание многих исследователей. В материале были обнаружены долговременная задержка фототока [10] и эффект инфракрасного гашения собственной стационарной ФП [13,23].

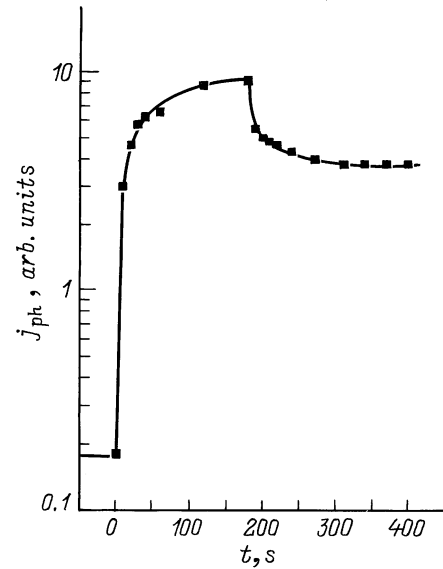


Рис. 4. Кинетика спада фототока в отожженном образце $p\text{-Si}(\text{Zn})$ после выключения света с $h\nu = 0.79$ эВ. Ток до освещения $j_{b0} = 0.18$ мкА, остаточный "темновой" ток после засветки $j_{br} = 3.8$ мкА.

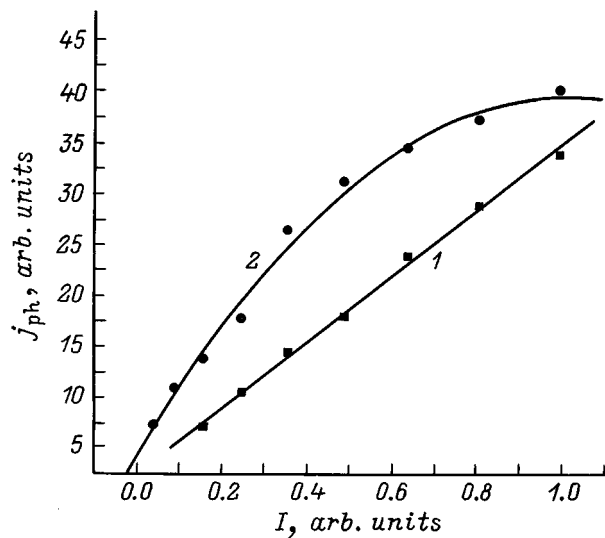


Рис. 5. ЛАХ отожженного образца $p\text{-Si}(\text{Zn})$ в разных спектральных диапазонах — при $h\nu = 0.51$ (1) и 0.79 эВ (2).

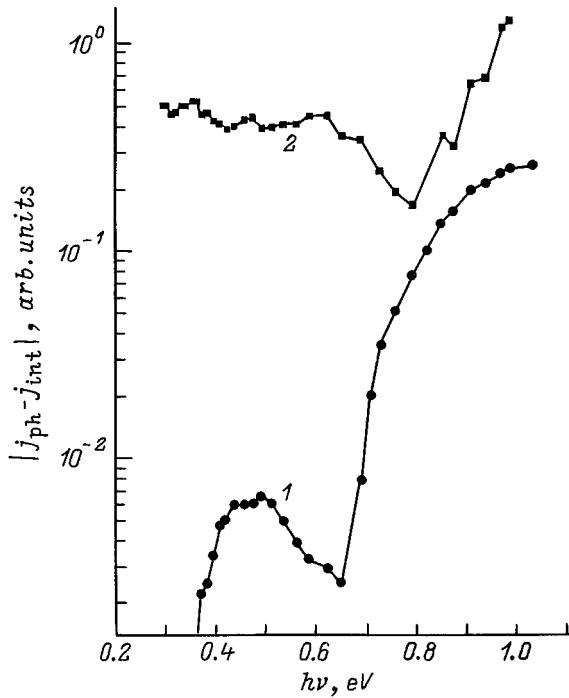


Рис. 6. Спектры ИК гашения собственной фотопроводимости в отожженных образцах p -Si(Zn) (1) и n -Si(Zn) (2). $T = 77$ K, $\mathcal{E} = 100$ В/см. Энергия фотонов собственной подсветки $h\nu = 1.55$ эВ.

Нами также были проведены исследования такого сильно компенсированного n -Si(Zn). Для этого в ампулу, где проводилась диффузия Zn, был помещен образец n -кремния с исходным $\rho = 0.2$ Ом · см ($N_p = 2.5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$), который после диффузии цинка стал высокоомным уже при комнатной температуре ($\rho \geq 2$ кОм · см). Его спектр ФП при $T = 77$ K имел длинноволновый край при $h\nu \approx 0.5$ эВ, а при комбинированном воздействии собственным и примесным светом в нем обнаруживалось гашение фототока. Кроме того, в этом образце наблюдались медленное

нарастание и спад фототока, аналогичные тем, что и в отожженном p -Si(Zn). Спектр гашения фототока в обоих образцах приведен на рис. 6.

Обсуждение результатов

Попробуем разобраться в описанных экспериментальных фактах. Рассмотрим влияние низкотемпературного, $T_a = 450 \div 650^\circ\text{C}$, отжига на p -Si(Zn). Возрастание темнового тока и фоточувствительности свидетельствуют об увеличении отношения N_{Zn1}/N_D в соответствии с выражением (2). Как показали измерения ВФХ, уменьшение концентрации электрически активного цинка в результате таких отжигов невелико (< 1.5 раз), т.е. следует предположить, что основной причиной столь резкого роста фотоответа служит уменьшение концентрации доноров N_{Dx} . С другой стороны, новая ступенька на спектре ФП при $h\nu = 0.6$ эВ свидетельствует о том, что появляются фотоэлектрические переходы на второй уровень цинка E_{Zn2} . Это возможно, если все уровни E_{Zn1} заполнены электронами, т.е. уровень Ферми (E_F) располагается ближе к середине запрещенной зоны: $E_{Zn1} < E_F \leq E_{Zn2}$. Тогда, однако, следует предположить обратное, а именно, что компенсация в результате ТО увеличивается, т.е. концентрация доноров возрастает.

Разрешить это противоречие можно, только если допустить, что в объеме Si возникают пространственные неоднородности за счет перераспределения атомов примеси. Например, обогащение одних областей цинком за счет обеднения других (преципитация на дефектах решетки, образование примесной атмосферы вокруг дислокаций и т.п.), либо формирование скоплений доноров D_x при "очистке" от них остальной части кристалла. В обоих случаях появляются локальные области, отделенные от остальной матрицы потенциальными барьерами и окруженные слоем объемного заряда (см. рис. 7). Пред-

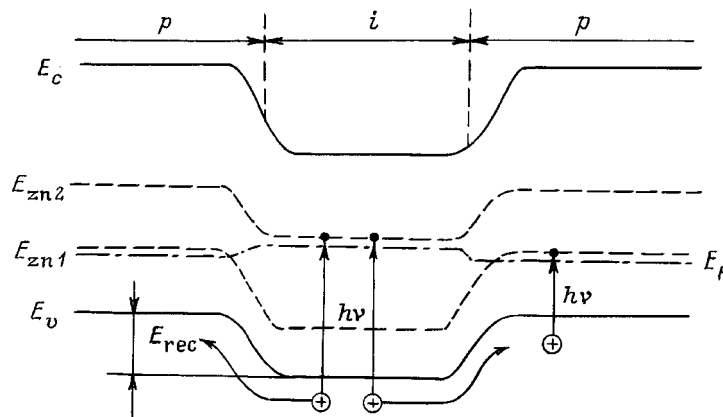


Рис. 7. Потенциальный барьер вокруг включения i -типа проводимости в p -матрице Si(Zn) и пространственное разделение на нем дырок, возбужденных примесным светом.

лагаемая модель подкрепляется данными эксперимента, которые можно условно разделить на 3 группы:

1) непосредственное наблюдение возникающих в результате отжига неоднородностей электропроводности;

2) наличие эффектов, характерных для фотопроводника с неоднородностями и связанных с аномально высоким временем жизни свободных носителей (см. обзор [24] и ссылки в нем на более ранние работы);

3) идентификация уровня с энергией 0.6 эВ как второго уровня цинка E_{Zn2} , свидетельствующая об образовании высокоомных областей.

Подробное изучение токовых структур Si(Zn) в системе "полупроводник-газоразрядный промежуток" проводилось в работе [7]. Неоднородности ρ были видны как яркие светящиеся точки на фоне равномерного свечения газового разряда. При этом основное внимание уделялось темновым ВАХ, а для освещения фотоприемника использовалось ИК излучение с широким спектром. Как следует из наших измерений, поведение системы сильно отличается для двух областей спектрального диапазона с $h\nu < 0.6$ и $h\nu > 0.6$ эВ, т.е. все явления, связанные с неоднородностями, проявляются только в коротковолновой части спектра.

Остановимся подробнее на второй группе экспериментальных данных. В соответствии с барьерной моделью [24] долговременная релаксация и остаточная проводимость обязаны присутствию в материале коллективных (макроскопических) потенциальных барьеров, связанных с неоднородностями. Электрические поля этих барьеров вызывают пространственное разделение возбужденных светом носителей. Так, дырки, возбужденные с уровня E_{Zn2} в высокоомной области p -Si(Zn) (рис. 7), перетекают в более низкоомную проводящую матрицу и принимают участие в фототоке. Чтобы им прорекомбинировать с электронами на оставшихся в i -области центрах, надо преодолеть рекомбинационный барьер высотой E_{rec} , поэтому время жизни дырок, возбужденных светом с $h\nu > 0.6$ эВ, аномально большое. Высокая остаточная проводимость в p -Si(Zn) после ТО говорит о том, что i -области занимают значительную часть общего объема фоторезистора.

Поскольку электрические поля, возникающие в результате разделения носителей, частично компенсируют потенциальный рельеф неоднородностей, то по мере роста концентрации фотоносителей E_{rec} убывает, и ЛАХ образца становится сублинейной. Действительно, если сравнить ЛАХ такого образца для двух спектральных областей (рис. 5), то хорошо видно, что при $h\nu = 0.51$ эВ она линейна, а при $h\nu = 0.79$ эВ сублинейна. Для неоднородных полупроводников также характерны уменьшение постоянной времени нарастания фототока τ_g с ростом интенсивности освещения I по закону, более медленному, чем I^{-1} [24]. Зависимость $\tau_g = f(I^{-1})$, получения нами из кривых нарастания фототока (рис. 3) и показанная на вставке, действительно сублинейна.

Скорость спада фототока в отожженных образцах p -Si(Zn) не изменялась при увеличении интенсивности

света с $h\nu > 0.6$ эВ и имела быстрый участок, а затем очень медленный спад, который воспринимался как остаточная проводимость (рис. 4) — явления, также характерные для неоднородных материалов с потенциальными барьерами [23].

Перейдем к третьей группе фактов. Чтобы показать, что наблюдаемый в наших фотоприемниках глубокий уровень 0.6 эВ связан с фотовозбуждением дырок на уровень E_{Zn2} в сформировавшихся i -областях, мы использовали характерное для такого материала свойство ИК гашения собственной фотопроводимости. Обнаруживаемое при засветке собственным светом большое время жизни электронов в высокоомном n -Si(Zn) ($\tau_n = 100$ мс) [13] объясняется тем, что центр очувствления Zn^{-2} хорошо захватывает дырки и плохо электроны. В результате дырки, застрявшие на нем, исключаются из рекомбинации через другие центры, τ_n увеличивается и проводимость становится практически монополярной. Если проводить комбинированное освещение образца одновременно примесным и собственным светом с определенным соотношением интенсивностей так, чтобы интенсивность освобождения дырок ИК излучением с центра Zn^{2-} была больше, чем интенсивность захвата на него электронов $\kappa_p^- I > n\nu_n \sigma_n^-$, где n — концентрация свободных электронов, зависящая от интенсивности собственного света, κ_p^- — сечение фотоионизации Zn^- , то время жизни электронов будет падать и фототок уменьшаться, т.е. будет наблюдаться ИК гашение. На рис. 6 приведены спектры, полученные при комбинированном воздействии на образцы собственным светом с $h\nu = 1.55$ эВ и примесным светом с разной длиной волны. Фототок, $|j_{ph} - j_{int}|$, отложенный по оси ординат, есть абсолютная величина разности между фототоком j_{ph} и собственным фототоком j_{int} . Соотношения интенсивностей собственного и примесного света таковы, что для образца p -Si(Zn) эта разность положительна, для n -Si(Zn) — отрицательна. В образце n -Si(Zn) наблюдавшийся нами спектр гашения согласуется с длинноволновым краем при $h\nu = 0.6$ эВ, наблюдавшимся в работах [13,23]. В отожженном образце p -Si(Zn) наблюдается аналогичная картина. В образцах p -Si(Zn), не подвергшихся отжигу, ИК гашение не обнаруживалось. Появление на спектрах примесной ФП ступеньки при $h\nu = 0.6$ эВ и ИК гашение позволяют идентифицировать этот уровень как соответствующий переходу из зарядового состояния Zn^- в состояние Zn^{2-} .

Таким образом, все рассмотренные свойства фотоприемников после ТО подтверждают справедливость вывода о формировании в них неоднородностей. Какие именно центры образуют скопления при ТО, остается неясным. Один и тот же результат, а именно локальное увеличение степени компенсации, может достигаться как в результате обогащения донорными центрами (высокомные области с пониженным N_{Zn}/N_D), так и за счет обеднения этих же областей цинковыми акцепторами, расположенными в узлах решетки. Попытка обнаружить преципитаты цинка с помощью рентгеновской дифракционной топографии

не увенчалась успехом, так что микроскопическая картина происходящего требует специального исследования.

Рост фоточувствительности при $h\nu > 0.6$ эВ, происходящей после отжига, связан с увеличением τ_p , обусловленным пространственным разделением дырок и отрицательно заряженных центров Zn^{2-} . В то же время в диапазоне $h\nu < 0.6$ эВ τ_p возрастает, скорее всего, за счет уменьшения степени компенсации в матрице p -типа, так как ЛАХ остается линейной. В свете предлагаемой модели, по-видимому, может быть несколько пересмотрен и механизм образования токовых шнуров [7], базирующийся на явлении двойной инжекции.

Заключение

В результате проделанной работы установлено, что неоднородности удельного сопротивления, возникающие в p -Si(Zn), образуются в процессе ТО при $T_a = 450 \div 650^\circ\text{C}$. Амплитуда этих неоднородностей возрастает по мере увеличения длительности отжига. Формирование пространственных неоднородностей связано с перераспределением примесных центров в материале, в результате которого образуются сильно компенсированные высокоомные области. Уровень Ферми в них смещается к середине запрещенной зоны, и становятся возможными фотоэлектрические переходы дырок с уровня E_{Zn2} в валентную зону. Перераспределение примеси в объеме Si приводит к существенному росту фоточувствительности за счет возрастания τ_p . Аномально большое время жизни дырок в спектральном диапазоне $0.6 < h\nu < 1.1$ эВ обусловлено пространственным разделением носителей и центров рекомбинации потенциальными барьерами вокруг неоднородностей. Оно приводит к снижению быстродействия фотоприемников, появлению остаточной проводимости и возникновению множественных нитей тока.

Авторы выражают свою признательность Д.В. Тархину, В.В. Чалдышеву, Ю.А. Астрову, Л.М. Порцелю, В.В. Емцеву и И.Л. Шульпиной за обсуждение и полезные советы.

Исследование инициировано работой по контракту с Мюнстерским университетом (Германия) и выполнено благодаря поддержке грантов Министерства науки по программе "Физика наноструктур", проекты № 96-1012 и 97-1039.

Список литературы

- [1] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
- [2] N. Sclar. *Infr. Phys.*, **17**, 71 (1977).
- [3] *Приборы с зарядовой связью*, под ред. Д.Ф. Барба (М., Мир, 1982).
- [4] Ш.С. Касымов, Л.Г. Парицкий, С.М. Рывкин. *Деп. ВИНТИ*, № 2693, 29 (1974).

- [5] Ю.А. Астров, Ш.С. Касымов, Л.Г. Парицкий, С.М. Рывкин. *Деп. ВИНТИ*, № 1032, 35 (1975).
- [6] H. Willebrand, Yu. Astrov, L. Potsel, S. Teperik, T. Gauselmann. *Infr. Phys. Technol.*, **36**, 809 (1995).
- [7] Ю.А. Астров. *ФТП*, **27**, 1971 (1993).
- [8] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer. *Phys. Rev. B*, **52**, 16 542 (1995).
- [9] А.А. Лебедев, Е.В. Астрова. *Препринт № 1165 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л., 1987)*.
- [10] Ю.И. Завадский, Б.В. Корнилов. *ФТП*, **1**, 1326 (1967).
- [11] А.А. Лебедев, Н.А. Султанов, В. Экке. *ФТП*, **21**, 10 (1987).
- [12] А.А. Лебедев, Н.А. Султанов, В. Экке. *ФТП*, **21**, 193 (1987).
- [13] A.F. Sklensky, R.H. Bube. *Phys. Rev. B*, **6**, 1328 (1972).
- [14] S. Weiss, R. Beckmann, R. Kassing. *Appl. Phys. A*, **50**, 151 (1990).
- [15] Б.И. Болтакс, М.К. Бахадырханов, Г.С. Куликов, Э.М. Педяш. *ФТП*, **4**, 873 (1970).
- [16] C.A.J. Ammerlan, H.E. Altink. *Sol. St. Phenomena*, **19 & 20**, 639 (1991).
- [17] R.O. Carlson. *Phys. Rev.*, **108**, 1390 (1957).
- [18] N. Sclar. *Sol. St. Electron.*, **24**, 203 (1981).
- [19] P. Stolz, G. Pensl, D. Gruenebaum, N. Stolwijk. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 31 (1989).
- [20] P. Stolz. *Ph. D. Thesis (Erlangen–Nuernberg University, 1990)*.
- [21] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., ФМ, 1963).
- [22] A.C. Wang, L.S. Lee, C.T. Sah. *Phys. Rev. B*, **30**, 5896 (1984).
- [23] А.А. Лебедев, А.Т. Мамадалимов. *ФТП*, **7**, 1470 (1973).
- [24] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП*, **10**, 209 (1976).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of heat treatment on photoelectrical properties of Si(Zn) photodetectors

E.V. Astrova, V.B. Voronkov, A.A. Lebedev, A.N. Lodygin, A.D. Remenyuk

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Studies of p -type silicon heavily doped with zinc ($N_{Zn} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) after heat treatment in the temperature range $450 \div 600^\circ\text{C}$ reveal formation of resistivity inhomogeneities which corrupt performance of photodetectors in an image converter cell. The inhomogeneity formation leads to a strong photosensitivity increase (up to 10^2 times), spectral response change, emergence of photocurrent longtime relaxation and residual conductivity, current filamentation. The observed phenomena are interpreted in the framework of a model based on spatial division of carriers, when recombination process of holes with negatively charged zinc centers is limited with potential barriers formed by this inhomogeneities. The potential inhomogeneities in p -Si(Zn) are supposed to be caused by a redistribution of zinc centers in silicon crystal and formation of i -type inclusions in p -matrix.

E-mail: east@pop.ioffe.rssi.ru