

## АНИЗОТРОПНЫЙ ШТАРК-ЭФФЕКТ НА ГЛУБОКОМ ЦЕНТРЕ В КРЕМНИИ

*Н.Т.Баграев, И.С.Половцев*

*Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН  
194021, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 8 июня 1992 г.

Исследован анизотропный эффект Штарка на глубоком центре с отрицательной корреляционной энергией в решетке кремния, который проявляется в резком изменении фотоемкости в зависимости от направления внешнего электрического поля относительно кристаллографических осей.

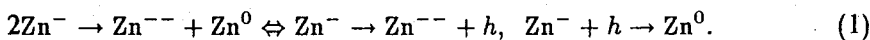
Глубокие дефекты в полупроводниках характеризуются взаимосвязанностью зарядовых и спиновых корреляций с локальными низкосимметричными искажениями решетки <sup>1-5</sup>. Андерсон показал <sup>1</sup>, что результатом подобной компенсации кулоновского отталкивания может быть инверсия в порядке уровней (negative-U-свойства) для первого и второго электронов, захваченных на двухзарядный глубокий центр, который в этом случае представляет собой аналог пары Купера с малым радиусом корреляции. Negative-U-свойства проявляют глубокие дефекты двух типов: "эластичные", где электронное спаривание обусловлено большой релаксацией решетки за счет динамического эффекта Яна-Теллера <sup>1-3</sup>; "жесткие" (метастабильные), для которых кулоновское отталкивание компенсируется туннелированием центра в решетке между позициями различной симметрии <sup>4,5</sup>. Кроме того, зависимость электрон-колебательного взаимодействия от числа электронов на центре стимулирует линейный и квадратичный эффекты Штарка <sup>5</sup>, которые в условиях внешнего электрического поля управляют метастабильностью глубокого дефекта и, тем самым, могут индуцировать или подавлять negative-U-свойства.

В настоящей работе важная роль штарк-эффектов для изучения взаимосвязанности метастабильности и negative-U-свойств глубоких дефектов иллюстрируется на примере результатов фотоемкостных исследований двойного акцептора цинка в кремнии. Демонстрируются преимущества использования в емкостной спектроскопии электрического поля, ориентированного вдоль определенных кристаллографических осей, что существенно расширяет ее возможности в идентификации моделей глубоких дефектов в полупроводниках.

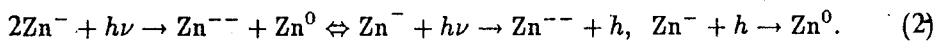
Фотоемкостные исследования легированных цинком планарных  $n^+p$ -диодов выполнялись при  $T = 92$  К. Условия диффузии цинка подбирались таким образом, чтобы его концентрация была порядка 10% концентрации исходной примеси бора. Спектральные зависимости сигнала фотоемкости регистрировались при различных значениях электрического поля в процессе облучения образцов монохроматическим светом, источником которого являлась лампа накаливания в комбинации с двойным монохроматором. Следует отметить, что в стандартном исполнении методика емкостной спектроскопии обеспечивает информацию только об энергетических характеристиках исследуемого точечного центра и практически неприменима для идентификации его позиции в кристаллической решетке. Эту функцию, однако, успешно выполняют ее пьезо- и штарковский варианты, которые позволяют изучать поведение емкостного сигнала в

зависимости от направления одноосного сжатия <sup>6</sup> и электрического поля <sup>7</sup> по отношению к кристаллографическим осям Si:Zn. Поэтому в настоящей работе исследуемые  $n^+p$ -переходы приготавливались строго перпендикулярно длине монокристалла, ориентированной вдоль одной из кристаллографических осей ([111], [100] или [110]). Это обеспечивало ориентацию электрического поля вдоль выделенного кристаллографического направления.

Спектральные зависимости фотоемкости Si:Zn при различных значениях анизотропного электрического поля представлены на рис.1. Видно, что ориентация и величина электрического поля могут оказывать как стимулирующее, так и тормозящее воздействие на  $Zn^0 \rightarrow Zn^-$  и  $Zn^- \rightarrow Zn^{--}$ -оптические переходы, ответственные за рост фотоемкости в кремнии  $p$ -типа. Это является несколько неожиданным, поскольку в случае прямого порядка уровней двойного акцептора цинка в запрещенной зоне кремния термические и оптические переходы типа валентная зона - примесный уровень должны всегда приводить к увеличению емкостного сигнала <sup>8</sup>. Однако подобное возрастание фотоемкости наблюдается только в больших электрических полях при ориентациях  $E \parallel [111]$  и  $E \parallel [110]$  (рис.1). В слабом электрическом поле, при всех трех его ориентациях, после охлаждения образцов и процедуры "short-circuit" ( $V_R = 1\text{ В} \rightarrow V_R = 0 \rightarrow V_R = 1\text{ В}$ ) было зарегистрировано гигантское тушение фотоемкости, которое ускорялось при  $h\nu < 0,4\text{ эВ}$  (рис.1). Если точечный центр обладает прямым порядком акцепторных уровней, то на начальном этапе процедуры short-circuit, в ходе снижения электрического поля на  $n^+p$ -переходе до нулевого значения ( $V_R = 0$ ), происходит их опустошение от электронов за счет рекомбинации с инжектируемыми дырками, что проявляется в уменьшении емкостного сигнала. Последующее увеличение электрического поля ( $V_R > 0$ ) индуцирует термоэмиссию или фотоэмиссию дырок ( $Zn^- \rightarrow Zn^{--} + h$ ), которые должны сопровождаться постепенным возрастанием емкости исследуемого образца. Поэтому аномальное тушение емкостного сигнала в слабых электрических полях ( $V_R = 1\text{ В}$ ) однозначно свидетельствует о стабилизации дырок в области  $n^+p$ -перехода (сужение "области обеднения"), что в свою очередь является "атрибутом" negative-U-реакции, запускаемой процедурой short-circuit:



Поскольку  $Zn^-$ -центры находятся в более сильных полях по мере удаления от границ "области обеднения" в глубину  $n^+p$ -перехода, для фотодиссоциации их остаточной концентрации необходимо облучение светом с большей энергией, чем  $h\nu = 0,4\text{ эВ}$ . Данный эффект фотодиссоциации  $Zn^-$ -центров, сопровождаемый дополнительным сужением области обеднения, наблюдался при  $0,55\text{ эВ} \leq h\nu \leq 0,62\text{ эВ}$  в ориентациях электрического поля  $E \parallel [111]$  и  $E \parallel [110]$  (рис.1а,б).



Negative-U-механизм фотодиссоциации центров цинка дополнительно подтверждается двумя экспериментальными фактами: равенством положительной ( $h\nu < 0,55\text{ эВ}$ ) и отрицательной ( $h\nu < 0,62\text{ эВ}$ ) ступенек фотоемкости (генерация и захват фотовозбужденной дырки); кинетикой поведения фотоемкости при  $h\nu = 0,55\text{ эВ}$ , которая адекватно отражает кинетику negative-U-реакции (см. рис.1). При дальнейшем увеличении энергии света накачки negative-U-реакция подавляется все более возрастающим вкладом (0/-)-переходов ( $h\nu > 0,6\text{ эВ}$ ),

которые перестают доминировать только при  $h\nu > 1 \text{ эВ}$ , когда стимулируется тушение фотоэмиссии за счет оптических переходов электронов в зону проводимости  $\text{Zn}^{2-} + h\nu \rightarrow \text{Zn}^- + e$ ,  $\text{Zn}^- + h\nu \rightarrow \text{Zn}^0 + e$ . Таким образом, спектральные зависимости фотоэмиссии свидетельствуют, что двойной акцептор цинка в кремнии является *negative-U*-дефектом с оптическими энергиями ионизации первого (0/-) и второго (-/--) уровней  $E_v + 0,62 \text{ эВ}$  и  $E_v + 0,5 \text{ эВ}$ , соответственно.

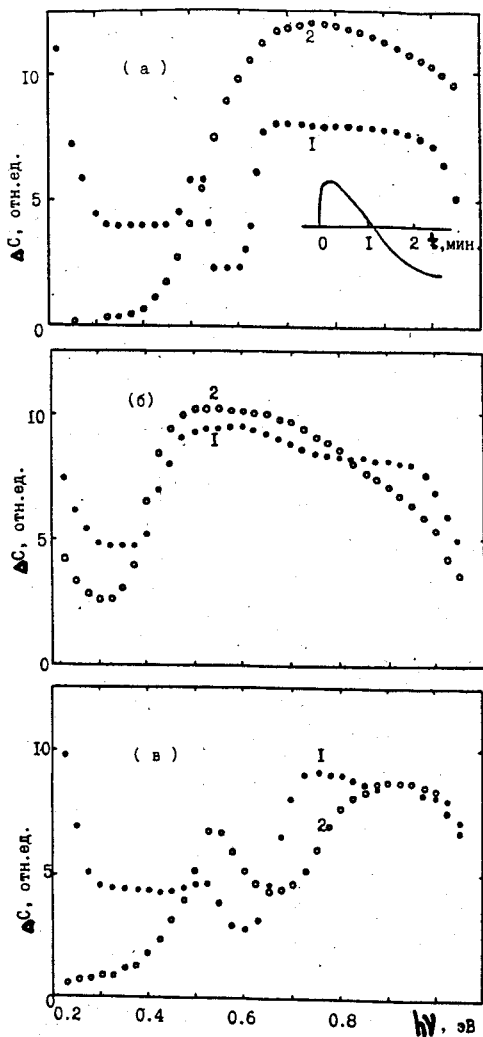


Рис.1

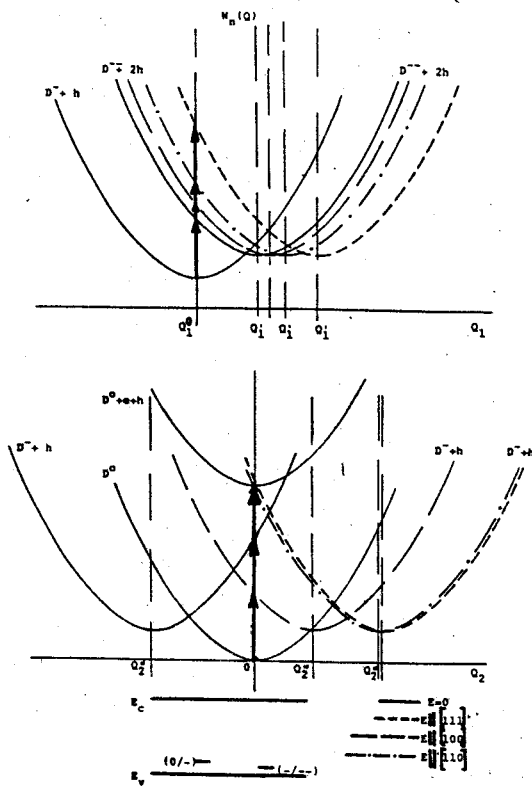


Рис.2

Рис.1. Спектральные зависимости фотоэмиссии в Si:Zn при различной ориентации электрического поля: *a* -  $E \parallel [111]$ , *b* -  $E \parallel [100]$ , *в* -  $E \parallel [110]$ ; 1 -  $V_R = 1 \text{ В}$ , 2 -  $V_R = 20 \text{ В}$ ; на вкладке - кинетическая зависимость фотоэмиссии при  $h\nu = 0,55 \text{ эВ}$ ,  $V_R = 1 \text{ В}$ ,  $E \parallel [111]$

Рис.2. Двухэлектронные адиабатические потенциалы и эквивалентная одноэлектронная зонная схема центра цинка в кремнии. Стрелками показаны оптические переходы

Как было отмечено выше, ориентация электрического поля влияет на процессы тушения фотоемкости. Наиболее ярко это проявляется при  $E \parallel [111]$  и  $E \parallel [100]$  (рис.1). В первом случае наблюдается полное подавление negative-U-реакции (1) при увеличении электрического поля, а во втором – наоборот, ее активизация. Таким образом, анизотропное влияние электрического поля на спектры фотоемкости свидетельствует о взаимосвязанности negative-U-свойств и симметрии различных зарядовых состояний центра цинка в кремнии. Причем, динамика изменения энергии резонансных  $Zn^- \longleftrightarrow Zn^{--}$  и  $Zn^0 \longleftrightarrow Zn^-$  оптических переходов в электрическом поле описывается в рамках модели глубокого реконструированного дефекта, туннелирующего при перезарядке между междуузельными позициями разной симметрии:  $D_{2d}(D^0 = (Zn_i V_{Si})^0)$ ,

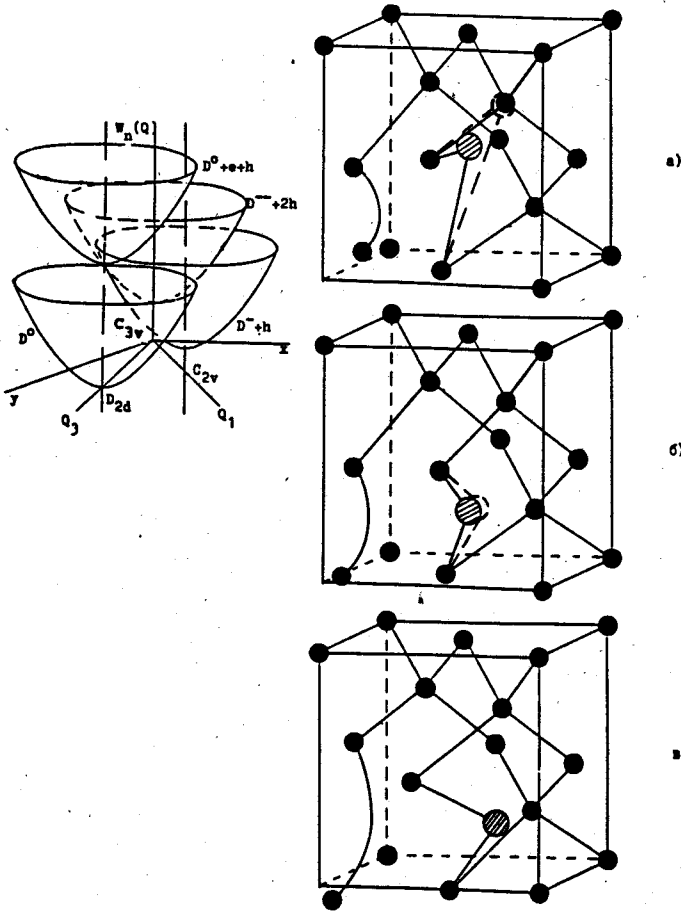


Рис.3. Модель реконструированного двойного акцептора в кремнии: а -  $D^{--}$ -состояние, б -  $D^{-}$ , в -  $D^0$ -состояние. Объемная схема двухэлектронных адиабатических потенциалов для центра цинка в кремнии. Пунктиром показано смещение центра цинка в электрическом поле ( $E \parallel [111]$ )

$C_{2v}(D^- = (Zn_i V_{Si})^-)$ ,  $C_{3v}(D^{--} = (Zn_i V_{Si})^{--})$ , (рис.2, 3), которые могут изменяться в условиях линейного и квадратичного эффектов Штарка <sup>5</sup>. В этом случае процессы перезарядки центра цинка целесообразно рассматривать в трехмерной системе адиабатических потенциалов (рис.2,3), которая, в отличие от одномерной, наглядно демонстрирует штарковские сдвиги зарядовых состояний вдоль различных кристаллографических осей. Конфигурационные

координаты  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  соединяют пары различных зарядовых состояний центра цинка (рис.3). Положения минимумов адиабатических потенциалов отличаются на величину холловских энергий первого ( $E_v + 0,2$  эВ, рис.1б) и второго ( $E_v + 0,17$  эВ, рис.1а) уровней, соответственно, которые были обнаружены в данных образцах при исследовании фото-Холла. Величины штарковских сдвигов  $D^-$  и  $D^{--}$  состояний также зависят от ориентации внешнего электрического поля:  $\delta Q'_1 = 2\delta F'/\kappa$  для  $D^{--}$ -состояния и  $\delta Q''_2 = \delta F''/\kappa$ , здесь  $\kappa$  – силовая постоянная, а  $\delta F$  – соответствующее изменение константы электрон-колебательного взаимодействия в электрическом поле <sup>5</sup>

$$\delta F' = eE \cos(E, [111]), \quad \delta F'' = eE \cos(E, [110]). \quad (3)$$

Видно, что поведение адиабатических потенциалов с учетом штарковских сдвигов хорошо описывает подавление negative-U-реакции при увеличении электрического поля, ориентированного вдоль [111], а также – ослабление метастабильных свойств центра цинка при  $E \parallel [100]$ .

Таким образом, обнаруженный штарк-эффект позволил идентифицировать модель двойного акцептора цинка в кремнии, в рамках которой глубокий центр туннелирует при перезарядке ( $Zn^0 - Zn^- - Zn^{--}$ ) между позициями разной симметрии ( $D_{2d} - C_{2v} - C_{3v}$ ). Показано, что использование "анизотропного" электрического поля в емкостной спектроскопии позволяет определить симметрию различных зарядовых состояний и идентифицировать метастабильные свойства глубоких дефектов в полупроводниках.

- 
1. P.W.Anderson, Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).
  2. G.D.Watkins, Festkorperprobleme **24**, 163 (1984).
  3. I.A.Drabkin, and B.Ya.Moizhes, Sov. Phys. Semicond. **15**, 357 (1981).
  4. N.T.Bagraev, and V.A.Mashkov, Materials Science Forum **10-12**, 435 (1986).
  5. N.T.Bagraev, and V.A.Mashkov, Sol. St. Commun. **65**, 1111 (1988).
  6. M.Levinson, and J.A.Kafalas, Phys. Rev. B **35**, 9383 (1987).
  7. L.Dobaczewski, Materials Science Forum **38-41**, 113 (1989).
  8. L.D.Yau, and C.T.Sah, Phys. Stat. Sol. (a) **6**, 561 (1971).