

УДК. 548.4: 537.39

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ДЕФЕКТОВ В КОВАЛЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© В.В.Свиридов

Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия
(Поступила в Редакцию 18 октября 1994 г.
В окончательной редакции 30 июня 1995 г.)

На основе общих представлений о природе ковалентной связи построена последовательная общая схема расчета зависимости скоростей реакций дефектов в полупроводнике от положения уровней и квазиуровней Ферми. При конкретизации вида электронного спектра дефекта на основе общей схемы становится возможным удобное аналитическое описание электронно-стимулированных реакций дефектов (ЭСРД). Такое описание построено для модели с симметричной динамикой электронных термов, предположительно отвечающей состоянию нарушенной валентной связи в кремнии. Из него непосредственно очевидны условия наступления ЭСРД и оценки возможной величины эффекта. Учет влияния многоэлектронных эффектов на заполнение электронных состояний дефекта оказывается принципиально необходимым, так как определяет величину и даже знак эффекта ЭСРД.

Целый ряд реакций дефектов в ковалентных полупроводниках (образование и отжиг дефектов [1,2], движение дислокаций [3] и др.), скорости которых подчиняются закону Аррениуса, $v = v_0 \exp(-E/kT)$, при освещении или ивжекции носителей в кристалл проявляет тенденцию к увеличению скорости до

$$v^* = \eta v_0 \exp\left(-\frac{E - \Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где параметр $\eta < 1$ характеризует степень возбуждения. Сюда же следует отнести и влияние легирования [4] (с оговоркой [5], что оно может и уменьшать скорость реакции, что соответствует отрицательным значениям ΔE (и $\eta > 1$)). Далее для указанного круга явлений используется общий термин «электронно-стимулированные реакции дефектов» (ЭСРД).

В [6] был предложен механизм ослабления связей (bond weakening [3]), описывающий в отличие от ранее известных [4,7-9] влияние как равновесных, так и неравновесных носителей на скорости реакций дефектов. Построим последовательную схему описания ЭСРД на основе предложенной в [6] качественной физической картины эффекта.

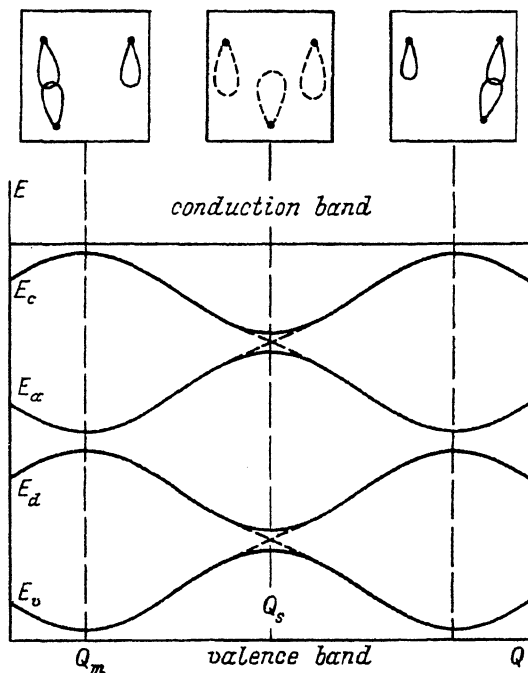


Рис. 1. Динамика электронных термов внизу при переключении нарушенной валентной связи (НВС) в ковалентном полупроводнике (вверху) [6].

E_a , E_d — состояния НВС, E_v , E_c — состояния деформированных связей в ядре дефекта. Штриховые линии — поведение термов без учета взаимодействия электронов. Q — конфигурационная координата, Q_m , Q_s — равновесная и седловая конфигурации.

В качестве элементарного рассматривается процесс возникновения или переключения нарушенной валентной связи (НВС). В [6] на основе общих представлений о природе ковалентной связи построена схема динамики электронного спектра при элементарном акте реакции дефектов, которая для кремния выглядит примерно так, как показано на рис. 1. Идея заключается в том, что заполнение электронами состояний E_v и E_a повышает активационный барьер реакции, так как их энергия в седловой конфигурации больше, чем в равновесной, а заполнение состояний E_c , E_d , напротив, снижает этот барьер.

Будем описывать многоэлектронные состояния (МЭС) дефекта числами заполнения одноэлектронных состояний в порядке их следования от валентной зоны. Так, $|1100\rangle$ соответствует дефекту, у которого состояния E_v и E_d заполнены, а E_a и E_c пусты. Скорость реакции запишем как

$$v = \sum_{i,j,k,l=0}^1 v_{ijkl} = \sum_{i,j,k,l=0}^1 v_0 g_{ijkl} \exp\left(-\frac{E_{ijkl}}{kT}\right), \quad (2)$$

где v_{ijkl} — парциальные скорости, g_{ijkl} — статистический вес МЭС $|ijkl\rangle$, v_0 предполагается для простоты одним и тем же для всех МЭС,

$$E_{ijkl} = \Delta E_r - (i\delta E_v + j\delta E_d + k\delta E_a + l\delta E_c) - (1-i)lU_3 + (1-j)kU_4. \quad (3)$$

— энергетический барьер реакции дефектов в МЭС $|ijkl\rangle$, ΔE_r — неизменный вклад окружающей матрицы, δE_x ($x = v, d, a, c$) — разница энергий x -го термина в начальной и седловой конфигурациях дефекта.

Второе слагаемое в правой части (3) описывает основной эффект заполнения электронных состояний на высоту барьера. Третье учитывает понижение на U_3 барьера реакции по каналам $|0jkl\rangle$ за счет увеличения энергии связи vc -экситона (дырка в E_v + электрон в E_c) в седловой конфигурации [6], а четвертое — противоположный эффект для da -экситона.

Статистический вес

$$g_{ijkl} = Z^{-1} \exp \left(\frac{i\Phi_p + (j+k)\Phi_{da} + l\Phi_n - H(i, j, k, l)}{kT} \right), \quad (4)$$

где Z — статистическая сумма, определяемая условием $\sum g_{ijkl} = 1$,

$$H(i, j, k, l) = H_0 + H_1 + H_2, \quad (5)$$

где

$$H_0 = iE_v + jE_d + kE_a + lE_c, \quad (6)$$

$$H_1 = U_1 [jk + (1-j)(1-k)], \quad (7)$$

$$H_2 = U_2 [ijkl + (1-i)(1-j)(1-k)(1-l)]. \quad (8)$$

H_0 представляет собой сумму энергий заполненных одноэлектронных состояний дефекта, H_1 описывает кулоновское отталкивание сильно локализованных электронов или дырок в состояниях E_d и E_a , а наличие члена H_2 делает еще более невыгодным захват двух лишних носителей одного знака.

Заполнение мелких состояний E_v и E_c характеризуется дырочным Φ_p и электронным Φ_n квазиуровнями Ферми соответственно. Для глубоких состояний E_d и E_a вводится общий квазиуровень Ферми Φ_{da} . Естественно, в равновесии все они сливаются в единый уровень Ферми F .

В рамках схемы (2)–(8) удобно, задаваясь значениями параметров E_x , δE_x , U_i , моделировать зависимость скорости реакции от положения уровня (квазиуровней) Ферми численно (рис. 2,3). Введя дополнительные предположения о характере электронного спектра дефекта, можно построить и аналитическое описание ЭСРД, имеющее прозрачный физический смысл. Предположим, например, что спектр и его динамика при переключении НВС симметричны относительно середины запрещенной зоны, как на рис. 1. Такая симметрия, по-видимому, свойственна НВС в кремнии [6]. При этом в выражении (2) для скорости реакции существенны лишь слагаемые $|1100\rangle$, $|1101\rangle$, $|0100\rangle$ и $|0101\rangle$. В формуле для статистической суммы оказывается возможным ограничиться шестью слагаемыми (добавляются $|1000\rangle$ и $|1110\rangle$) при любых положениях квазиуровней Ферми внутри запрещенной зоны. В этом приближении скорость реакции равна

$$v = v_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \xi^{-1} \left[1 + \exp \left(\frac{\delta E_h}{kT} \right) + \exp \left(\frac{\delta E_e}{kT} \right) + \exp \left(\frac{\delta E_{ex}}{kT} \right) \right], \quad (9)$$

где

$$\xi = 2 + \exp \left(-\frac{U_1}{kT} \right) \left[\exp \left(\frac{E_d - \Phi_{da}}{kT} \right) + \exp \left(\frac{\Phi_{da} - E_a}{kT} \right) \right], \quad (10)$$

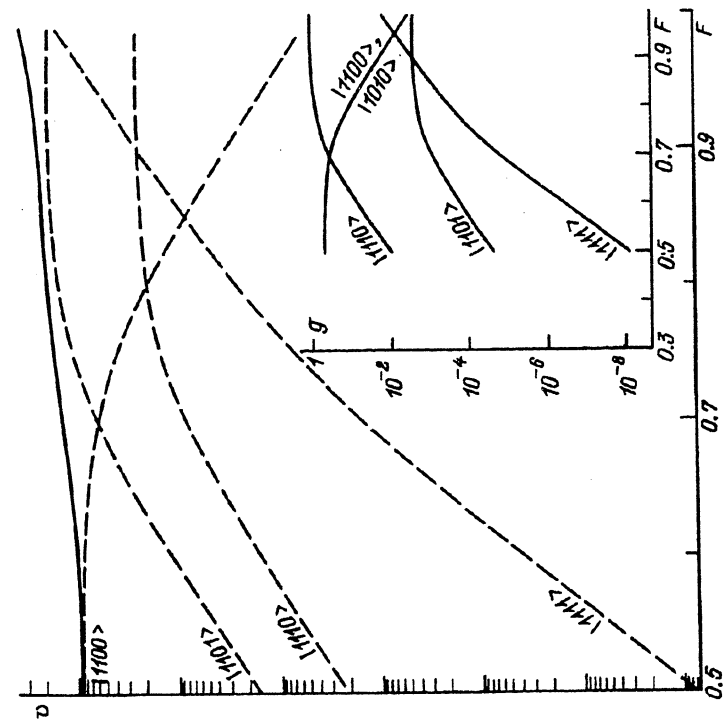


Рис. 2. Равновесный эффект ЭСРД в материале с параметрами кремния. Расчет по схеме (2)-(8) при $E_v = 0$, $E_d = E_a = 0.5$, $E_c = 1$, $kT = 0.05$, $\delta E_c = -\delta E_v = 0.3$, $\delta E_a = -\delta E_d = -0.1$, $U_1 = U_2 = 0.2$, $U_3 = \delta E_c/2$, $U_4 = \delta E_d/2$. v — скорость реакции (произв. ед.), F — уровень Ферми. Сплошная кривая — полная скорость реакции, штриховые кривые — парциальные скорости. Все энергии нормированы на ширину запрещенной зоны. На врезке — статистический вес некоторых состояний дефекта при тех же условиях.

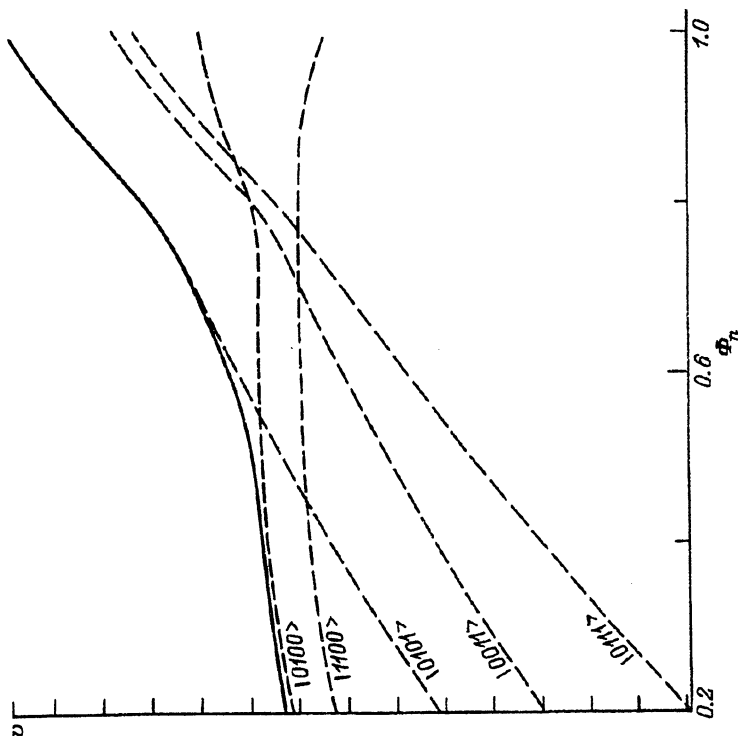


Рис. 3. Неравновесный эффект ЭСРД при том же наборе параметров, что и для рис. 2. Равновесный уровень Ферми $F = 0.2$. v — скорость реакции (произв. ед.), Φ_n — электронный квазиуровень Ферми. Дырочный квазиуровень принимался равным $\Phi_p = \begin{cases} F, & \Phi_n < 1 - F, \\ 1 - \Phi_n, & \Phi_n > 1 - F. \end{cases}$ Сплошная кривая — полная скорость реакции, штриховые кривые — парциальные скорости. Все энергии нормированы на ширину запрещенной зоны.

$$\delta E_h = (E_v - \delta E_v) - \Phi_p, \quad \delta E_e = \Phi_n - (E_c - \delta E_c), \quad \delta E_{ex} = \delta E_h + \delta E_e + U_3,$$

$E = E_{1100}$ (активационный барьер реакции в собственном полупроводнике). Эффект ЭСРД наблюдается, когда аргумент какой-либо из экспонент в квадратных скобках в (9) становится положительным.

Существенное отличие (9) от результата, полученного в [6] качественными методами, заключается в множителе ξ^{-1} , уменьшающем возможную скорость реакции при $\Phi_{da} > E_a + U_1$ или $\Phi_{da} < E_d - U_1$. За эффект ингибирования отвечает второе слагаемое в правой части (10), происходящее от вклада МЭС $|1000\rangle$ и $|1110\rangle$ в статистическую сумму. Механизм ингибирования можно пояснить следующим образом.

Пусть в полупроводник вводятся донорные примеси. При этом растет вклад в скорость реакции заряженных состояний $|1110\rangle$, $|1101\rangle$ и $|1111\rangle$. Из них первое имеет наименьшую энергию и соответственно наибольший статистический вес (рис. 2). Однако барьер реакции для него выше, чем для $|1101\rangle$. Чем меньше кулоновское отталкивание U_1 , тем больше вес «медленного» канала реакции $|1110\rangle$ и тем сильнее им вытесняются «быстрые» каналы. Если U_1 и δE_c достаточно малы, это может привести даже к изменению знака равновесного эффекта ЭСРД.

Список литературы

- [1] Белявский В.И., Капустин Ю.А., Свиридов В.В. ФТП **25**, 7, 1204 (1991).
- [2] Lang D.V. Ann. Rev. Mater. Sci. **12**, 377 (1982).
- [3] Maeda K., Takeuchi S. Techn. Rep. ISSP Ser. A, **10**, 2806 (1994).
- [4] Hirsch P.V. Inst. Phys. Conf. Ser. **67**, 1 (1983).
- [5] Бондаренко И.Е., Ерофеев В.Н., Никитенко В.Н. ЖЭТФ **64**, 6, 2196 (1973).
- [6] Белявский В.И., Даринский Б.М., Свиридов В.В. ФТТ **27**, 4, 1088 (1985).
- [7] Weeks J.D., Tully J.C., Kimerling L.C. Phys. Rev. **B12**, 8, 3286 (1975).
- [8] Петухов Б.В., Сухарев В.Я. ФТТ **13**, 12, 3679 (1981).
- [9] Шейнкман М.К. Письма в ЖЭТФ **38**, 6, 278 (1983).