

ОЖЕ-РЕКОМБИНАЦИЯ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ ГЕРМАНИИ

Карпова И. В., Перель В. И., Сыроевгин С. М.

Исследовалась зависимость времени жизни τ от концентрации основных носителей в *n*- и *p*-Ge в интервале $3 \cdot 10^{19} > n, p > 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Показано, что при $n, p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ время жизни определяется ударной рекомбинацией на глубоких уровнях остаточной фоновой примеси. Для *n*-Ge $\tau \sim n^{-k}$, $1 < k < 1.5$. Коэффициент рекомбинации $C_I \approx 10^{-26} \text{ см}^6/\text{с}$.

При концентрации $n, p > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ τ перестает уменьшаться с ростом концентрации основных носителей. Предложено возможное объяснение этого эффекта, связанное с тем, что при увеличении концентрации основных носителей уменьшается длина свободного пробега λ неосновного носителя. Когда λ становится меньше характерного размера ловушки, время жизни будет определяться временем диффузии носителя к центру рекомбинации.

Величина времени жизни носителей заряда τ и его концентрационная зависимость в сильно легированных полупроводниках в течение последних десятилетий вызывают неизменный интерес исследователей, что связано с поисками оптимальных условий работы приборов, изготавливаемых из таких материалов (солнечные батареи, силовые полупроводниковые приборы и др.).

В работах одного из авторов [1, 2] впервые было установлено, что при комнатной температуре время жизни носителей заряда в кристаллах *n*- и *p*-Ge начинает уменьшаться, когда концентрация легирующих примесей III или V группы и соответственно концентрация носителей заряда *n* или *p* становятся больше 10^{17} см^{-3} . В области спада кривой $\tau(n)$ при $10^{17} < n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ получено, что $\tau \sim n^{-k}$, $k=1.5$ для *n*-Ge и $\tau \sim p^{-k}$, $k=1.3$ для *p*-Ge. При меньших концентрациях ($10^{15} < n, p < 10^{17} \text{ см}^{-3}$) τ не зависело от концентрации и величина его на плато кривых $\tau(n, p)$ была равна 50—80 мкс (рис. 1, кривая 1). При $n, p < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ход кривых $\tau(n, p)$ соответствовал статистике Шокли—Рида—Холла и, по-видимому, определялся фоновым механизмом рекомбинации на глубоком центре с одним уровнем: $\tau = \tau_1 (1 + a/N_D, A)$, $a = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в *p*-Ge и $2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в *n*-Ge. Центрами рекомбинации являются остаточные неконтролируемые примеси, концентрация которых N_i зависит от используемой технологии изготовления кристаллов. Если считать, что остаточными центрами рекомбинации являются атомы меди, то наблюдаемая в области плато величина $\tau = \tau_1$ в *n*-Ge будет соответствовать концентрации меди $N_i \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. (Сечение захвата $S_p^{\equiv} = 10^{-16} \text{ см}^2$, глубина уровня $E_c - E_i = 0.26 \text{ эВ}$).

Чтобы выяснить роль глубоких центров, в уже исследованные образцы *n*-Ge с фосфором с помощью диффузионного отжига при 540 С была введена медь в концентрации $1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, в 10 раз превосходящей указанное выше значение. В результате τ на плато упало в 10 раз. Падение времени жизни с ростом *n* наблюдалось и в этом случае и начиналось при той же концентрации основных носителей ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$). При $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $\tau \sim n^{-k}$, $k \approx 1$ (рис. 1, кривая 2).

В образцах с концентрацией $n, p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ времена жизни слабо зависели от температуры.

Эти опыты свидетельствуют о том, что спад τ в *n*- и *p*-Ge при $n, p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ связан с оже-рекомбинацией на ловушках. То обстоятельство, что в исходных

кристаллах $k > 1$, может быть обусловлено некоторым увеличением концентрации фоновой глубокой примеси одновременно с увеличением легирования мелкими примесями. В образцах, дополнительно легированных медью, $k=1$, что связано с большим постоянством N_i , которое достигается благодаря диффузионному отжигу.

Спад времени жизни должен начинаться при таких концентрациях основных носителей, когда не зависящая от n или p вероятность фоновой рекомбинации на остаточных центрах сравнивается с вероятностью оже-рекомбинации на этих же центрах. Теория оже-рекомбинации на ловушках впервые была развита Бонч-Бруевичем и Гуляевым [3, 4], которые получили выражение для коэффициента оже-рекомбинации, предполагая, что энергия, выделяемая при захвате

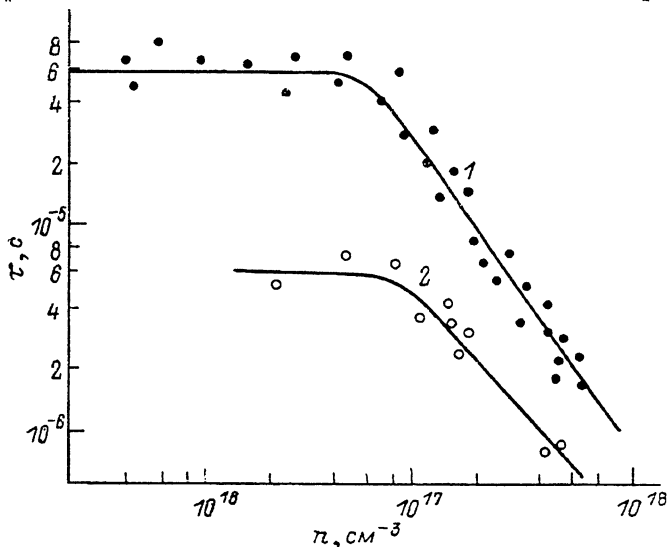


Рис. 1. Зависимость времени жизни от концентрации основных носителей в n -Ge, легированном Р или Sb (1), после введения меди (2).

на центр неосновного носителя, передается основному (рис. 2). В этом случае

$$\tau = (1 + \gamma n)^2 / C_I N_i n,$$

где γ — коэффициент, учитывающий экранирование основными носителями

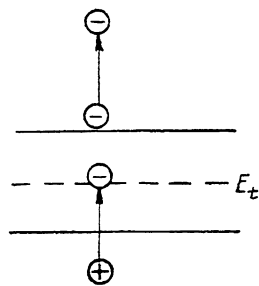


Рис. 2. Схема оже-рекомбинации на глубоком центре в n -Ge (при захвате дырки энергия передается электрону).

взаимодействия захватываемой дырки и электрона, которому передается энергия. Для коэффициента рекомбинации C_I в случае n -Ge была получена оценка $C_I = 2 \cdot 10^{-27}$ см⁶/с. Из опыта $C_I \approx 10^{-26}$ см⁶/с. Согласно теории, C_I слабо зависит от температуры. Зарядовое состояние центра практически несущественно.

В дальнейшем работы [1-4] неоднократно повторялись, анализировались и развивались другими авторами (см., например, [5, 6]). На кремнии падение τ с ростом концентрации мелких примесей выше 10^{17} см⁻³ впервые наблюдалось в [7]. В этой работе показано, что характер зависимости $\tau(n)$ в Ge и Si одинаков. Спад времени жизни в обоих случаях начинается в одной и той же области концентраций: $n, p > 10^{17}$ см⁻³, $\tau \sim n^{-k}$. В [5, 7] $k \approx 1.5$ при $n < 10^{19}$ см⁻³. Впоследствии появилось много работ, посвященных таким исследованиям. Их можно разделить на две группы. Типичные для первой группы результаты получены в [8-10]. В n -Si при $5 \cdot 10^{18} < n < 10^{20}$ см⁻³ $\tau \sim n^{-k}$, $k=2$. Авторы этих работ считают, что время жизни определяется оже-рекомбинацией зона-зона с участием фонона: $\tau_{\text{оже}} = 1/Cn^2$, $C = (1 \div 3) \cdot 10^{-31}$ см⁶/с. Максимальное значение $C = 10^{-30}$ см⁶/с получено в [11-13].

В экспериментальных работах, относящихся ко второй группе, в n -Si при $n > 10^{18}$ см⁻³ наблюдалась более слабая зависимость τ от n и получены гораздо большие значения τ , $C \approx 10^{-33} - 10^{-32}$ см⁶/с [14-16].

Все эти данные неоднократно сопоставлялись и анализировались во многих обзорах (см., например, [17]). Единой и убедительной точки зрения на природу наблюдаемых различий в величинах и характере зависимости $\tau(n)$ пока что нет.

Мы продолжили наши измерения $\tau(n, p)$ в Ge при концентрациях p, n выше 10^{18} см⁻³. Исследовались кристаллы n -Ge с Р или Sb и p -Ge с В. Кристаллы

выращивались в одних и тех же условиях в лабораторных печах. Наша технология позволяла обеспечивать постоянство N_i с точностью до фактора 2. Время жизни измерялось по спаду фотопроводимости и методом стационарной фотопроводимости. Были проведены также специальные исследования, чтобы исключить влияние поверхностной рекомбинации (менялись спектральный состав возбуждающего носители света, обработка поверхности и толщины образцов).

Результаты измерений τ при $3 \cdot 10^{19} > n, p > 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приведены на рис. 3. Здесь представлены данные для кристаллов, вырезанных из большого числа слитков как n -, так и p -типа. Этим объясняется большой разброс точек. Тем не менее видно, что при $n, p > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ τ перестает уменьшаться и даже несколько возрастает с увеличением концентрации.

На рис. 4 представлены кривые температурной зависимости τ для образцов n - и p -Ge с концентрацией $n, p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Видно, что τ не сильно зависит от температуры.

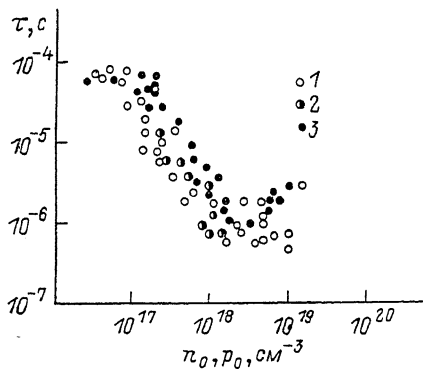


Рис. 3. Зависимость времени жизни от концентрации носителей заряда в образцах n - и p -Ge, легированных P (1), Sb (2) и В (3).

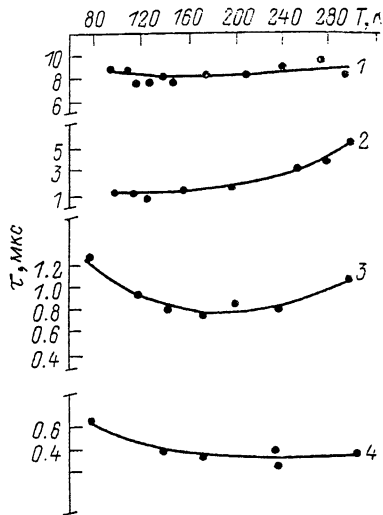


Рис. 4. Температурные зависимости времени жизни в образцах n - и p -Ge с разной концентрацией.

1 — p -Ge, $p = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; n -Ge, $n, \text{ см}^{-3}$: 2 — $1.9 \cdot 10^{17}$, 3 — $1.3 \cdot 10^{18}$, 4 — 10^{19} .

Как уже указывалось выше, мы полагаем, что зависимость $\tau(n, p)$ определяется ударной рекомбинацией на глубоких уровнях остаточных примесей. В области спада кривой

$$\tau_0 = 1/C_I N_i n. \quad (1)$$

Для n -Ge $N_i \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $C_I \approx 10^{-26} \text{ см}^3/\text{с}$.

Замедление падения τ и даже его рост с ростом концентрации основных носителей при $n, p > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ могут быть связаны с экранированием, которое рассматривалось в [3, 4]. В этих работах был проведен расчет на основе теории статического экранирования, который показал, что в Ge с глубокими центрами экранирование должно проявиться при концентрациях основных носителей $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Использование теории динамического экранирования дало близкие результаты. Из рис. 3 видно, что замедление падения τ наступает при гораздо меньших концентрациях p, n .

Другое возможное объяснение насыщения и последующего роста τ при $n, p > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ может быть связано с тем, что с ростом легирования уменьшается коэффициент диффузии неосновных носителей и, следовательно, затрудняется их доступ к центрам рекомбинации. Рекомбинация, ограниченная диффузией, рассматривалась в [18, 19]. Будем считать, что рекомбинация происходит, когда носитель попадает в сферу радиуса a вокруг центра рекомбинации. Если длина свободного пробега $\lambda \gg a$, то время жизни выражается обычной формулой

$$\tau_0 = 1/\sigma v N_i, \quad (2)$$

где $\sigma = \pi a^2$ — сечение рекомбинации, v — тепловая скорость. В сильно легированном материале возможно, что $\lambda \ll a$. Тогда доступ носителей к центру рекомбинации ограничивается диффузией. В приближении, в котором сфера радиуса a считается черной стенкой, время жизни определяется формулой

$$\tau_D = 1/4\pi D a N_i. \quad (3)$$

Коэффициент диффузии $D = \lambda v/3$, поэтому

$$\tau_D = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N_i v a \lambda}. \quad (4)$$

Сравнивая (2) и (4), видим, что если $\lambda > a$, то τ_D меньше τ_0 , и, следовательно, диффузия практически не ограничивает доступ к центру. Если $\lambda < a$, то основную роль в ограничении рекомбинации играет диффузия. Можно написать для τ [18, 19] общую формулу

$$\tau = \tau_0 + \tau_D, \quad (5)$$

приводящую к правильному ответу в обоих предельных случаях $\lambda \gg a$ и $\lambda \ll a$. Найдем зависимость τ от концентрации основных носителей. Сравнивая (1) с (2), имеем $\sigma v = C_I n$, откуда $a = (C_I n / \pi v)^{1/2}$. Кроме того, положим $D = a/n$. Тогда вместо (5) получим

$$\tau = \frac{1}{C_I n N_i} + \frac{(nv)^{1/2}}{(\pi C_I)^{1/2} 4 a N_i}. \quad (6)$$

Видно, что τ в зависимости от n имеет минимум и он достигается при

$$n_{\min} = (64\pi a^2 / v C_I)^{1/2}. \quad (7)$$

Минимальное значение τ будет

$$\tau_{\min} = \frac{3}{4} \frac{1}{N_i} \left(\frac{v}{\pi a^2 C_I} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Перейдем к оценкам. Главная трудность — оценить α . Рассмотрим зависимость подвижности основных носителей — дырок от их концентрации в p -Ge: $\mu_{\text{осн}}^p = e\tau_p/m$. При рассеянии на ионизированных акцепторах $\tau_p = (N_A v \sigma_{\text{кул}})^{-1}$, $\sigma_{\text{кул}}$ — сечение кулоновских столкновений: $\sigma_{\text{кул}} = \pi (e^2/\varepsilon)L$, L — кулоновский логарифм, ε — энергия основных носителей. В случае вырождения $\varepsilon = \varepsilon_F$

$$\varepsilon_F = (1/2m) (3\pi^2 p \hbar^3)^{2/3}. \quad (9)$$

Учитывая, что $v \sim \sqrt{\varepsilon_F}$, находим

$$\mu_{\text{осн}}^p \sim \varepsilon_F^{3/2} / N_A. \quad (10)$$

Для дырок — неосновных носителей в n -типе при $N_D = N_A$ и $n = p$ надо сделать два изменения: ε_F заменить на kT и учесть, что дырки рассеиваются не только на донорах, но и на электронах. Поэтому

$$\frac{\mu_{\text{неосн}}^n}{\mu_{\text{осн}}^p} \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^{3/2} \sim \frac{1}{n}. \quad (11)$$

Отсюда можно найти α . Учитывая (9), из (11) получаем

$$\mu_{\text{неосн}}^n = \frac{1}{2} \frac{(kT)^{3/2}}{3\pi^2 n \hbar^3} \mu_{\text{осн}}^p, \quad (12)$$

$$\mu_{\text{неосн}}^n = \frac{2 \cdot 10^{18}}{n} \mu_{\text{осн}}^p, \quad (13)$$

где $\mu_{\text{осн}}^p$ — подвижность дырок в p -Ge, $\mu_{\text{неосн}}^n$ — подвижность дырок в n -Ge. Для $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, по нашим данным и данным литературы [20], $\mu_{\text{осн}}^p = 200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, тогда из (13) $\mu_{\text{неосн}}^n = 40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Это значение совпадает с ве-

личивой, полученной с помощью обычно используемой экстраполяции данных [21], где измерялась подвижность неосновных носителей методом Шокли—Хейнса. В настоящее время практически нет сведений о величинах D и подвижности неосновных носителей в Ge при $n > 10^{18}$ см⁻³. В Si эти величины определялись в нескольких работах, результаты которых противоречивы [15, 22, 23]. Наши представления соответствуют данным [15, 23], где показано, что подвижность неосновных носителей — дырок с концентрацией $n \sim 10^{18} \div 10^{19}$ см⁻³ существенно ниже подвижности электронов.

Для коэффициента диффузии дырок в n -Ge из соотношения Эйнштейна имеем

$$D = \frac{1}{2} \frac{(kT)^{3/2}}{e} \frac{2m}{3\pi^2 n \hbar^3} \mu_{осн}^p \quad (14)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{(kT)^{3/2} (2m)^{3/2}}{6e\pi^2 \hbar^3} \mu_{осн}^p \quad (15)$$

При $n = 10^{19}$ см⁻³ $\mu_{осн}^p = 200$ см²/В·с, $\alpha = 10^{19}$ с⁻¹·см⁻¹, $D = 10^{19}/n = 1$ см²/с. Из (7) и (8) $n_{min} \approx 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и $\tau_{min} \approx 3 \cdot 10^6/N_i$, при $N_i \approx 10^{13}$ см⁻³ $\tau_{min} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ с. Эти оценки не сильно отличаются от наблюдаемых результатов. Приведенные выше

оценки подвижности довольно грубы. Например, из них следует, что $\mu_{осн}^p$ в вырожденном полупроводнике не зависит от p . Из эксперимента же известно, что $\mu_{осн}^p$ с ростом p слабо уменьшается. В результате вклад τ_D в τ может увеличиться, значение n_{min} уменьшиться, а τ_{min} возрастет.

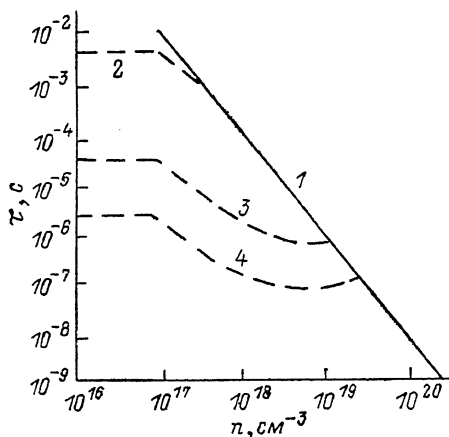


Рис. 5. Ход кривых $\tau(n)$ в случае оже-рекомбинации зона—зона (1) и зона—примесь (2—4) при разных концентрациях примеси.

N_i , см⁻³: 2 — 10^{11} (чистый кристалл), 3 — 10^{13} , 4 — 10^{14} (грязный кристалл).

Из (8) следует, что температурная зависимость τ вблизи его минимального значения будет $\tau_{min} \sim T^{-1.5}$, если считать, что C_I от температуры не зависит. Поскольку τ_0 слегка увеличивается с ростом T (рис. 4, кривая 2), τ_{min} зависит от T еще слабее.

Экспериментальная зависимость τ_{min} от температуры приведена на рис. 4 (кривая 4). Видно, что τ_{min} зависит от T слабо.

Таким образом, из приведенных оценок следует, что в условиях наших опытов при концентрациях n , $p > 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ рекомбинация может ограничиться диффузией носителей к центру захвата.

В заключение отметим, что некоторые противоречия между данными различных авторов по абсолютным значениям τ и характеру зависимости $\tau(n, p)$ в сильно легированных полупроводниках могут быть устранены, если считать, что время жизни τ определяется суммарной вероятностью оже-рекомбинации на глубоких остаточных центрах τ_{II} и оже-рекомбинации зона—зона $\tau_{з-з}$: $1/\tau = 1/\tau_{II} + 1/\tau_{з-з}$. На рис. 5 представлен ход кривых $\tau_{з-з} = 1/Cn^2$ для $C = 10^{-32}$ см⁶/с (кривая 1) и $\tau_{II} = \tau_0 + \tau_D$ для трех различных значений N_i (кривые 2—4). Видно, что в чистых кристаллах оже-рекомбинация на ловушках может практически не проявиться. Тогда наклон кривой $\tau \sim n^{-k}$ будет соответствовать $k=2$. В [13] в очень чистых кристаллах Si ($N < 10^{11}$ см⁻³) наблюдалась оже-рекомбинация зона—зона при $n \approx 10^{16}$ см⁻³. В образцах с большей концентрацией фоновой примеси спад кривой $\tau(n)$ будет определяться τ_{II} и k будет меньше 2 [7]. При достаточно больших N_i в области $n \approx 5 \cdot 10^{18} \div 10^{19}$ см⁻³ могут наблюдаться по указанным выше причинам замедление падения τ [14]

и даже его рост [15] до тех значений n , при которых сравниваются вероятности примесной и зона-зонной оже-рекомбинаций. После этого при высоких концентрациях основных носителей будет наблюдаться уменьшение $\tau \sim n^{-2}$ [8, 9].

Список литературы

- [1] Карпова И. В., Калашников С. Г. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 2. С. 301—307.
- [2] Карпова И. В., Калашников С. Г. // Тр. Межд. конф. по физике полупроводников. Эксетер (Англия), 1962. С. 880—885.
- [3] Бонч-Бруевич В. Л., Гуляев Ю. В. // ФТТ. 1960. Т. 3. В. 3. С. 465—473.
- [4] Гуляев Ю. В. // Автореф. канд. дис. М., 1962.
- [5] Conradt R., Aengenhelster J. // Sol. St. Commun. 1972. V. 10. N 3. P. 321—323.
- [6] Landsberg P. T., Evans O. A., Phys-Roberts C. // Proc. Phys. Soc. 1964. V. 83. P. 325—326; 1965. V. 84. P. 915—918.
- [7] Beck J. D., Conradt R. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. N 1. P. 93—95.
- [8] Dziejwior J., Schmid W. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 5. P. 346—348.
- [9] Wieder A. W. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1980. V. ED-27. N 7. P. 1402—1408.
- [10] Вайткус Ю., Гривицкас В. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 10. С. 1894—2001.
- [11] Терехов И. В., Делимова Л. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 8. С. 1692—1693.
- [12] Делимова Л. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 7. С. 1349—1352.
- [13] Yablonovitch E., Gmitter T. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. N 10. P. 587—590.
- [14] Pes P. A., Soclof S. I. // 11 IEEE Phot. Spec. Conf. Record. 1975. P. 19—24.
- [15] Mertens R. R., Van Meerberg J. L., Nijs J. F., Van Overstraeten R. J. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1980. V. ED-27. N 5. P. 949—955.
- [16] Possin G. E., Adler M. S., Boliga B. J. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1980. V. ED-27. N 5. P. 983—998.
- [17] Fossum J. G., Mertens R. P., Lee D. S., Nijs J. F. // Sol. St. Electron. 1983. V. 26. N 6. P. 569—576.
- [18] Пекар С. И. // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. В. 3. С. 267—270.
- [19] Антонов-Романовский В. В., Калпиль Ю. X. // ФТТ. 1971. Т. 13. В. 5. С. 1376—1380.
- [20] Sze S. M., Irvin J. C. // Sol. St. Electron. 1968. V. 11. N 6. P. 599—602.
- [21] Prince M. B. // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 1204—1210.
- [22] Neugroschel A., Lindholm E. A. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. N 2. P. 176—180.
- [23] Dziejwior J., Sibler D. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. N 2. P. 170—172.

Институт радиотехники
и электроники АН СССР
Москва

Получена 21.12.1988
Принята к печати 27.12.1988