

# Участие электронной подсистемы кристалла в реакциях между многозарядными центрами в полупроводниках

© Н.И. Бояркина, А.В. Васильев

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 21 января 1998 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Рассмотрены реакции образования комплексов дефектов в полупроводниках. Вклад электронной подсистемы в скорость реакции учитывается через изменение энергетического барьера реакции. На примере реакций радиационного образования  $A$ - и  $E$ -центров в  $n$ -кремнии проводится сравнение результатов расчета с известными экспериментальными данными по накоплению этих дефектов при облучении. Удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными свидетельствует в пользу предложенного механизма участия электронной подсистемы кристалла в процессах в атомной подсистеме.

## Введение

Известно, что скорости реакций образования и распада дефектных комплексов в полупроводниках зависят как от температуры кристалла, так и от зарядовых состояний электрически активных компонентов реакции. Такие зависимости наблюдались в экспериментах по облучению и отжигу монокристаллов кремния (см., например, [1–5]).

В работе [6] при расчете скоростей реакций радиационного комплексообразования влияние зарядовых состояний начальных компонентов реакции учитывалось через добавку кулоновского и деформационного барьеров к барьеру реакции. В литературе (см., например, [7]) обращалось внимание на то обстоятельство, что в результате протекания реакции между многозарядными центрами в полупроводниковом кристалле изменяется система электронных уровней дефектов в запрещенной зоне — исчезают уровни начальных и появляются уровни конечных компонентов реакции. Изменение системы энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне сопровождается перестройкой электронной подсистемы кристалла за счет обмена электронами между зонами проводимости и валентной и уровнями энергии компонентов реакции. В работе [8] получены выражения для констант скорости моно- и бимолекулярных реакций, учитывающие влияние на скорость реакции зарядовых состояний начальных и конечных реагентов. Энергия кулоновского взаимодействия начальных компонентов реакции, а также затраты энергии, связанные с их перезарядкой, были учтены путем добавки этих величин к энергетическому барьеру реакции.

Однако исчезновение (или появление) какого-либо многозарядного центра в любом, из возможных для него, зарядовом состоянии нарушает квазиравновесное распределение этих центров по зарядовым состояниям. Это нарушение влечет за собой обмен электронами между остальными центрами этого типа и разрешенными зонами, направленный на восстановление нарушенного распределения. Расходуемая на эти электронные переходы энергия не была учтена в [8] при получении формул

для расчета констант скорости реакций. Даже в случае "электронно-нейтральной" реакции, рассмотренной в [8],



( $A$ ,  $B$  и  $C$  — участники реакций, верхние индексы здесь и далее указывают их зарядовые состояния), изменение концентрации любого типа из нейтрально заряженных многозарядных центров ( $A$ ,  $B$  или  $C$ ) изменяет распределение этих центров по зарядовым состояниям.

В данной работе предлагается механизм участия электронной подсистемы кристалла в реакциях между многозарядными центрами в полупроводниках и способ учета затрат энергии, связанных с участием электронной подсистемы в этих реакциях.

## Расчетные формулы

Рассмотрим реакцию образования комплекса  $C$ , состоящего из компонентов  $A$  и  $B$ :

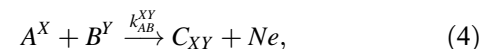


где  $k_{AB}$  — константа скорости реакции. Скорость реакции записывается в виде

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{AB}[A][B], \quad (3)$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  — концентрации центров  $A$ ,  $B$ ,  $C$  соответственно.

Следуя [8], полагаем, что реакция (2) идет параллельно по независимым друг от друга каналам, различающимся зарядовыми состояниями  $X$  и  $Y$  центров  $A$  и  $B$  соответственно:



где  $C_{XY}$  — часть комплексов  $C$ , образующаяся в каждом из этих каналов,  $k_{AB}^{XY}$  — константа скорости реакции, т. е.

$$\frac{d[C_{XY}]}{dt} = k_{AB}^{XY}[A^X][B^Y]; \quad (5)$$

член  $Ne$  характеризует "электронный выход" реакции ( $N$  — некоторая функция параметров  $X$ ,  $Y$ ,  $k_{AB}^{XY}$ ;

$e$  — электрон). Очевидно, что

$$[C] = \sum_{X,Y} [C_{XY}]. \quad (6)$$

Из соотношений (3), (5), (6) получим

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= \sum_{X,Y} \frac{d[C_{XY}]}{dt} = \sum_{X,Y} k_{AB}^{XY} [A^X] [B^Y] \\ &= \sum_{X,Y} k_{AB}^{XY} f_A^X f_B^Y [A] [B], \end{aligned} \quad (7)$$

где  $f_A^X, f_B^Y$  — вероятности нахождения центров  $A$  и  $B$  в зарядовых состояниях  $X$  и  $Y$  соответственно.

Сопоставляя (3) и (7), получим выражение для  $k_{AB}$ :

$$k_{AB} = \sum_{X,Y} k_{AB}^{XY} f_A^X f_B^Y. \quad (8)$$

В работе [8] считалось, что обмен электронами между компонентами реакции  $A, B, C$  и разрешенными зонами — проводимости и валентной — происходит до начала реакции или после ее окончания. В данной работе полагаем, что обмен идет в течение времени протекания реакции — так, что электронная подсистема успевает отслеживать процессы перестройки в атомной подсистеме. Это допущение основано на известном адиабатическом приближении.

Энергия электронной подсистемы кристалла в течение времени протекания реакции изменяется. При увеличении энергии электронной подсистемы на  $\delta u$  энергия атомной подсистемы уменьшается на  $\delta u$ . Это изменение энергии атомной подсистемы будем трактовать как увеличение энергетического барьера реакции на величину  $\delta u$ . Вклад электронной подсистемы кристалла в константу скорости реакции (2) учтем через добавку к барьеру реакции изменения энергии электронной подсистемы в результате протекания реакции

$$k_{AB}^{XY} = \varkappa_{AB}^{XY} \exp(-\Delta W_{AB}^e/kT), \quad (9)$$

где  $\varkappa_{AB}^{XY}$  — константа скорости реакции взаимодействия реагентов  $A^X$  и  $B^Y$  без учета вклада электронной подсистемы кристалла;  $\Delta W_{AB}^e$  — изменение энергии электронной подсистемы в результате протекания реакции в расчете на один образовавшийся комплекс  $C$ .

Для  $\varkappa_{AB}^{XY}$  воспользуемся выражениями (1.40), (2.11a), (2.11б) из работы [8]. Для вычисления  $\Delta W_{AB}^e$  рассмотрим кристалл единичного объема. В результате протекания реакции (2) с образованием комплексов  $C$  в количестве, равном  $\delta[C]$ , осуществляются следующие электронные переходы (для определенности рассматриваем кристалл  $n$ -типа проводимости).

1) Из зоны проводимости на уровни образовавшихся центров  $C$  перейдут  $\delta n = \delta[C^-] + 2\delta[C^{--}] + \dots - (\delta[C^+] + 2\delta[C^{++}] + \dots)$  электронов. Изменение энергии электронной подсистемы при этом составит

$$\begin{aligned} \delta w_C^e &= (E_C^- - E_c) \delta[C^-] + [(E_C^- - E_c) \\ &+ (E_C^{--} - E_c)] \delta[C^{--}] + \dots - (E_C^+ - E_c) \delta[C^+] \\ &- [(E_C^+ - E_c) + (E_C^{++} - E_c)] \delta[C^{++}] - \dots \\ &= -[\varepsilon_C^- f_C^- + (\varepsilon_C^- + \varepsilon_C^{--}) f_C^{--} + \dots] \delta[C] \\ &+ [\varepsilon_C^+ f_C^+ + (\varepsilon_C^+ + \varepsilon_C^{++}) f_C^{++} + \dots] \delta[C], \end{aligned} \quad (10)$$

где  $E_C^-, E_C^{--}, E_C^+, E_C^{++}$  — уровни энергии комплекса  $C$  в зарядовых состояниях  $-1, -2, +1, +2$  соответственно в запрещенной зоне;  $E_c$  — энергетическое положение дна зоны проводимости.

2) Исчезновение центров  $A$  с зарядовым состоянием  $X$  в количестве, равном  $\delta[A^X]$ , влечет за собой обмен электронами между этими центрами и зоной проводимости. По окончании реакции сохраняются соотношения  $[A^j] = f_A^j [A]$  для всех значений  $j$ . Отсюда  $\delta[A^j] = f_A^j \delta[A]$ , а так как  $\delta[A] = -\delta[C]$ , то  $\delta[A^j] = -f_A^j \delta[C]$ .

Изменение энергии электронной подсистемы кристалла определится изменением концентрации заряженных центров  $A$ :

$$\begin{aligned} \delta w_A^e &= (E_A^- - E_c) \delta[A^-] + [(E_A^- - E_c) \\ &+ (E_A^{--} - E_c)] \delta[A^{--}] + \dots - (E_A^+ - E_c) \delta[A^+] \\ &- [(E_A^+ - E_c) + (E_A^{++} - E_c)] \delta[A^{++}] - \dots \\ &= [\varepsilon_A^- f_A^- + (\varepsilon_A^- + \varepsilon_A^{--}) f_A^{--} + \dots] \delta[C] \\ &- [\varepsilon_A^+ f_A^+ + (\varepsilon_A^+ + \varepsilon_A^{++}) f_A^{++} + \dots] \delta[C]. \end{aligned} \quad (11)$$

3) Проведя аналогичные рассуждения для центров  $B$ , получим

$$\begin{aligned} \delta w_B^e &= [\varepsilon_B^- f_B^- + (\varepsilon_B^- + \varepsilon_B^{--}) f_B^{--} + \dots] \delta[C] \\ &- [\varepsilon_B^+ f_B^+ + (\varepsilon_B^+ + \varepsilon_B^{++}) f_B^{++} + \dots] \delta[C]. \end{aligned} \quad (12)$$

Окончательно для  $\Delta W_{AB}^e$  получим выражение

$$\begin{aligned} \Delta W_{AB}^e &= \frac{\delta w_C^e + \delta w_A^e + \delta w_B^e}{\delta[C]} \\ &= - \left[ \varepsilon_C^- f_C^- + (\varepsilon_C^- + \varepsilon_C^{--}) f_C^{--} + \dots \right] \\ &\quad + \left[ \varepsilon_C^+ f_C^+ + (\varepsilon_C^+ + \varepsilon_C^{++}) f_C^{++} + \dots \right] \\ &\quad + \left[ \varepsilon_A^- f_A^- + (\varepsilon_A^- + \varepsilon_A^{--}) f_A^{--} + \dots \right] \\ &\quad - \left[ \varepsilon_A^+ f_A^+ + (\varepsilon_A^+ + \varepsilon_A^{++}) f_A^{++} + \dots \right] \\ &\quad + \left[ \varepsilon_B^- f_B^- + (\varepsilon_B^- + \varepsilon_B^{--}) f_B^{--} + \dots \right] \\ &\quad - \left[ \varepsilon_B^+ f_B^+ + (\varepsilon_B^+ + \varepsilon_B^{++}) f_B^{++} + \dots \right]. \quad (13) \end{aligned}$$

Заметим, что  $\Delta W_{AB}^e$  не зависит от  $X$  и  $Y$  — зарядовых состояний центров  $A$  и  $B$ , вступающих в реакцию (2).

## Сопоставление расчета с экспериментом

В качестве конкретных примеров рассмотрим образование  $A$ - и  $E$ -центров при облучении  $n$ -Si легкими частицами — электронами или  $\gamma$ -квантами.

Для реакции образования  $A$ -центра (комплекса вакансия–атом кислорода)



получим

$$\begin{aligned} \Delta W_{VO}^e &= -\varepsilon_A f_A^- + \varepsilon_V^- f_V^- + (\varepsilon_V^- + \varepsilon_V^{--}) f_V^{--}; \quad (15) \\ k_{VO} &= \sum_X k_{VO}^{X0} f_V^X f_O^0 \\ &= \exp(-\Delta W_{VO}^e/kT) \sum_X \varkappa_{VO}^{X0} f_V^X f_O^0 \\ &= \exp(-\Delta W_{VO}^e/kT) \\ &\quad \times (\varkappa_{VO}^{00} f_V^0 + \varkappa_{VO}^{-10} f_V^- + \varkappa_{VO}^{-20} f_V^{--}). \quad (16) \end{aligned}$$

Для реакции образования  $E$ -центра (комплекса вакансия–атом легирующей донорной примеси  $V$  группы, например, фосфора)



имеем

$$\begin{aligned} \Delta W_{VP}^e &= -\varepsilon_E f_E^- - \varepsilon_P f_P^+ + \varepsilon_V^- f_V^- + (\varepsilon_V^- + \varepsilon_V^{--}) f_V^{--}; \quad (18) \\ k_{VP} &= \sum_{X,Y} k_{VP}^{XY} f_V^X f_P^Y \\ &= \exp(-\Delta W_{VP}^e/kT) \sum_{X,Y} \varkappa_{VP}^{XY} f_V^X f_P^Y \\ &= \exp(-\Delta W_{VP}^e/kT) \sum_X f_V^X (\varkappa_{VP}^{X0} f_P^0 + \varkappa_{VP}^{X1} f_P^+). \quad (19) \end{aligned}$$

Если  $\varkappa_{VP}^{X0} f_P^0 \ll \varkappa_{VP}^{X1} f_P^+$  и  $f_P^+ \simeq 1$ , то

$$\begin{aligned} k_{VP} &= \exp(-\Delta W_{VP}^e/kT) \\ &\quad \times (\varkappa_{VP}^{01} f_V^0 + \varkappa_{VP}^{-11} f_V^- + \varkappa_{VP}^{-21} f_V^{--}). \quad (20) \end{aligned}$$

Отношение констант скорости реакций образования  $E$ - и  $A$ -центров есть

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{k_{VP}}{k_{VO}} = \exp\left(\frac{\Delta W_{VO}^e - \Delta W_{VP}^e}{kT}\right) \\ &\quad \times \frac{\varkappa_{VP}^{01} f_V^0 + \varkappa_{VP}^{-11} f_V^- + \varkappa_{VP}^{-21} f_V^{--}}{\varkappa_{VO}^{00} f_V^0 + \varkappa_{VO}^{-10} f_V^- + \varkappa_{VO}^{-20} f_V^{--}} \\ &= \exp\left(\frac{\varepsilon_E f_E^- + \varepsilon_P f_P^+ - \varepsilon_A f_A^-}{kT}\right) \\ &\quad \times \frac{\varkappa_{VP}^{01} f_V^0 + \varkappa_{VP}^{-11} f_V^- + \varkappa_{VP}^{-21} f_V^{--}}{\varkappa_{VO}^{00} f_V^0 + \varkappa_{VO}^{-10} f_V^- + \varkappa_{VO}^{-20} f_V^{--}}. \quad (21) \end{aligned}$$

Скорости накопления  $A$ - и  $E$ -центров вычисляются следующим образом [9]:

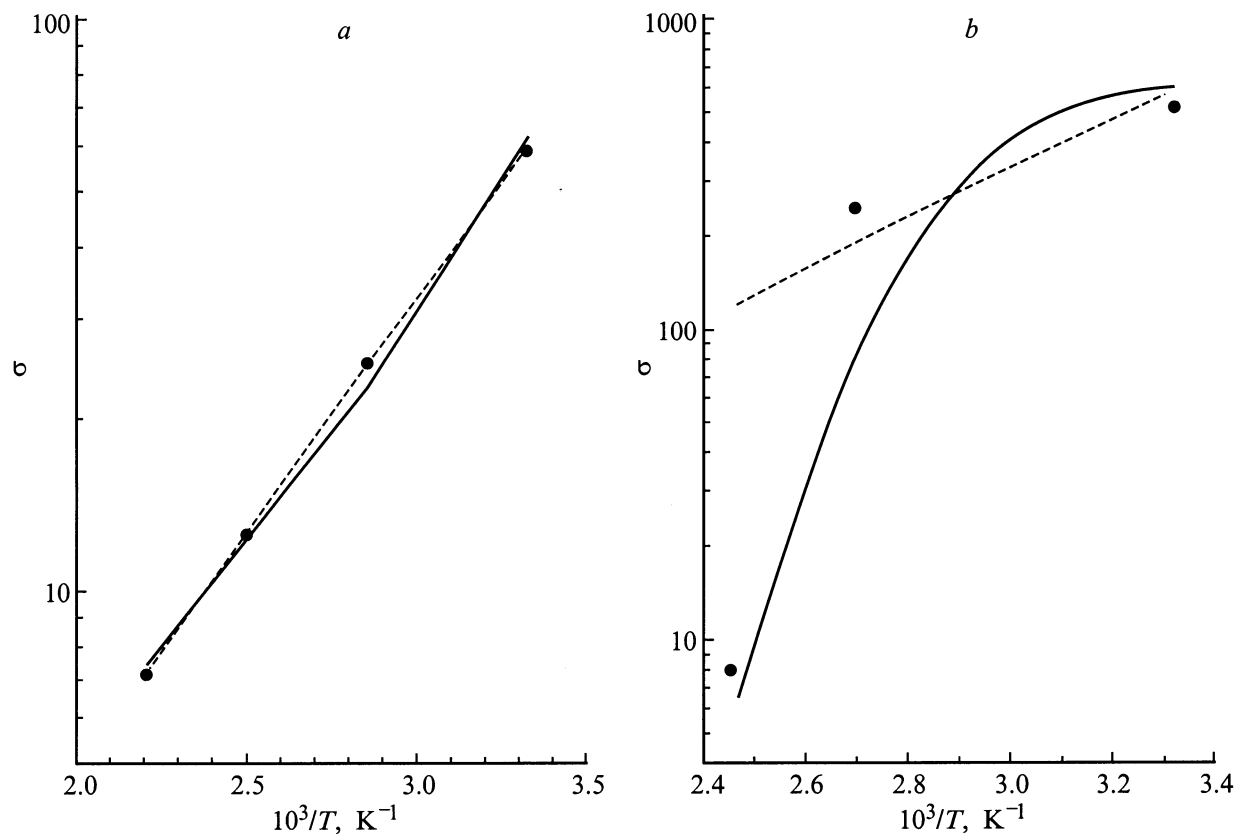
$$\eta_A = \beta \frac{1}{1 + \sigma[P]/[O]}, \quad \eta_E = \beta \frac{\sigma[P]/[O]}{1 + \sigma[P]/[O]}, \quad (22)$$

где  $\eta_A$ ,  $\eta_E$  — скорости накопления  $A$ - и  $E$ -центров при облучении;  $[O]$ ,  $[P]$  — концентрации кислорода и фосфора соответственно;  $\beta$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от интенсивности облучения.

На рисунке представлены зависимости отношения констант скорости образования  $E$ - и  $A$ -центров от температуры облучения  $n$ -Si, определенные из экспериментальных данных [1,2] по температурным зависимостям скоростей накопления этих комплексов:

$$\sigma = \frac{\eta_E}{\eta_A} \frac{[O]}{[P]}. \quad (23)$$

Результаты, полученные из данных работы [1] (концентрация фосфора  $[P] = 4.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , положение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  изменяется от  $E_c - 0.23 \text{ эВ}$  до  $E_c - 0.36 \text{ эВ}$  при изменении температуры от 300 до 450 К), хорошо ложатся на зависимость  $\sigma \sim \exp(0.16/kT [\text{эВ}])$  (точки и штриховая линия на рисунке,  $a$ ). В данном случае эта зависимость может быть получена без учета вклада электронной подсистемы кристалла по причине слабой зависимости  $\Delta W_{VO}^e - \Delta W_{VP}^e = \varepsilon_E f_E^- + \varepsilon_P f_P^+ - \varepsilon_A f_A^-$  от положения уровня Ферми. Однако уже результаты работы [2] ( $[P] = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , уровень Ферми изменяется от  $E_c - 0.35 \text{ эВ}$  при  $T = 300 \text{ К}$  до  $E_c - 0.47 \text{ эВ}$  при  $T = 405 \text{ К}$ ) нельзя описать такой зависимостью (рисунок,  $b$ , штриховая линия), потому что  $f_E^-$ , а значит, и  $\sigma$  заметно уменьшаются при этом. Расчет, проведенный с учетом как кулоновского взаимодействия реагирующих центров, так и вклада электронной подсистемы кристалла, дает удовлетворительное



Расчетные и экспериментальные зависимости  $\sigma$  от температуры облучения  $n$ -Si электронами. Сплошные линии — расчет по формуле (21); штриховые —  $\sigma \sim \exp(0.16/kT$  [эВ]); точки — эксперимент [1] (a) и [2] (b). a:  $[P] = 4.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $[O] = 8.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , энергия электронов 3.5 МэВ; b:  $[P] = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $[O] = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , энергия электронов 2.2 МэВ.

согласие расчетных данных с экспериментальными в том и другом случае (рисунок, *a, b*, сплошные линии).

В работе [9] приведены результаты расчета зависимостей скоростей накопления  $E$ - и  $A$ -центров от концентрации донорной примеси (фосфора) при  $\gamma$ -облучении  $n$ -Si. При расчете значение  $\sigma$  принималось постоянным, равным  $20 \pm 5$ , т.е. без учета как кулоновского взаимодействия реагентов, так и вклада электронной подсистемы кристалла. Получено хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. Однако это значение  $\sigma$ , которое может быть получено из экспериментальных данных по формуле (23), фактически включает в себя влияние зарядовых состояний реагентов и электронной подсистемы кристалла. Наши расчетные зависимости  $\eta_E$ ,  $\eta_A$  от концентрации донорной примеси, полученные с учетом кулоновского взаимодействия компонентов реакции и вклада электронной подсистемы кристалла, практически совпадают с результатами расчета из работы [9]. Разность энергетических барьеров реакций образования  $E$ - и  $A$ -центров при расчете принималась равной  $0.59 \pm 0.01$  эВ.

Следует отметить, что в процессе облучения, когда имеется ионизация кристалла под пучком, зарядовые состояния центров могут, вообще говоря, отличаться от равновесных, если избыточная концентрация электронно-дырочных пар  $\Delta n$  окажется сопоставимой с

равновесной концентрацией электронов  $n_0$ . Как показывают оценки, для обычно используемых плотностей тока пучка бомбардирующих частиц  $\sim 1 \text{ мкА/см}^2$  и времени жизни электронно-дырочных пар под пучком  $\sim 10^{-6} \text{ с}$  величина  $\Delta n$  составляет  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , так что для кристаллов с удельным сопротивлением  $\rho \leq 60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  выполняется условие  $\Delta n \ll n_0$ , и ионизацией можно пренебречь.

## Заключение

Предложенная модель участия электронной подсистемы кристалла в реакциях между многозарядными центрами в полупроводниках приводит к результатам, удовлетворительно согласующимся с экспериментальными данными по накоплению  $A$ - и  $E$ -центров при облучении кремния  $n$ -типа проводимости. Следовательно, при расчете скоростей реакций комплексообразования в полупроводниках участие электронной подсистемы кристалла может быть учтено через изменение энергетического барьера реакции предложенным способом.

Авторы выражают признательность С.С. Шаймееву, А.И. Баранову, Л.С. Смирнову и Л.Н. Сафронову за полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-15-97272).

## Список литературы

- [1] А.В. Васильев, В.И. Панов, С.А. Смагулова, С.С. Шаймеев. ФТП, **21**, 573 (1987).
- [2] Л.С. Милевский, Т.А. Пагава. ФТП, **10**, 1287 (1976).
- [3] V.I. Gubskaya, P.V. Kuchinskii, V.M. Lomako. Phys. St. Sol. (a), **85**, 585 (1984).
- [4] Е.Ф. Уваров, М.В. Чукичев. *Радиационная физика неметаллических кристаллов* (Киев, Наук. думка, 1971) с. 305.
- [5] L.C. Kimerling, H.M. DeAngelis, C.P. Carnes. Phys. Rev. B, **3**, 427 (1971).
- [6] В.В. Михнович. Автореф. докт. дис. (Лыткарино, 1990).
- [7] А.И. Баранов, А.В. Васильев, Л.С. Смирнов. ФТП, **20**, 1132 (1986).
- [8] А.И. Баранов, А.В. Васильев, В.Ф. Кулешов, А.Ф. Вяткин, Л.С. Смирнов. *Константы скорости реакций между многозарядными центрами в полупроводниках*. Препринт (Черноголовка, 1985).
- [9] А.С. Зубрилов, С.В. Ковешников. ФТП, **25**, 1332 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

## Contribution of the electron subsystem of crystals into reactions between multicharge centers in semiconductors

N.I. Boyarkina, A.V. Vasiliev

Institute of Physics of Semiconductors,  
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The defect complex formation reactions in semiconductors has been considered. The contribution of the electron subsystem of crystals into the reaction rate was regarded as an addition of the change in the electron subsystem energy to the reaction energy barrier. The weighing up of the results calculated against the experimental data was carried out in the case of the accumulation of the radiation-induced *A*- and *E*-centers in silicon. Satisfactory agreement between theoretical and experimental results gives evidence in favour of the suggested mechanism that the crystal electron subsystem exerts influence over processes in the atomic subsystem.