

Электрические свойства полупроводников с двойными дефектами

© С.Ж. Каражанов, Э.В. Канаки

Физико-технический институт,
700084 Ташкент, Узбекистан

(Получена 19 июля 1999 г. Принята к печати 27 января 2000 г.)

Исследованы электрические свойства полупроводников с двойными дефектами. Показано, что время жизни электронов, удельное сопротивление и коэффициент Холла проявляют резко немонотонную зависимость от концентрации двойных дефектов. Предлагается механизм, объясняющий это явление, основанный на точной компенсации полупроводника. Показано, что при этом происходит резкое уменьшение суммы концентрации электронов и дырок и полупроводник становится чувствительным к внешним воздействиям, таким как интенсивность слабого освещения в области примесного и зона-зонного поглощения, температуры и др.

1. Введение

В целом ряде полупроводниковых соединений заметная доля точечных дефектов представляет собой примесные комплексы. В простейшем случае это — двойные дефекты, к которым относятся, например, донорно-акцепторные пары и пары примесь–вакансия [1–3]. Богатый электронный спектр, внутрицентровые переходы и конфигурационные перестройки, чувствительные к внешним воздействиям, делают возможным целенаправленное использование сложных дефектов для управления электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами полупроводниковых материалов и создания приборов нового типа.

До недавнего времени сложилось представление о том, что времена жизни электронов (τ_n) и дырок (τ_p) монотонно убывают с ростом концентрации глубоких примесей (N_R). Однако более детальные исследования [4–7] для условий рекомбинации через одно- [4–6] и двухзарядные [7] центры показали, что зависимости τ_n и τ_p от N_R могут быть немонотонными и в некотором интервале значений N_R может возрастать на несколько порядков. В данной работе будет показано, что аналогичный эффект может иметь место также в условиях рекомбинации электронов и дырок через двойные дефекты. Аналогичная задача рассмотрена в [7] для двухзарядного центра, который может находиться в нейтральном, одно- и двукратно отрицательно заряженном состояниях, и показано, что на зависимостях времен жизни τ_n и τ_p от N_R могут появиться два максимума. В отличие от [7], в данной работе мы рассмотрим двойной дефект, который может находиться в положительно заряженном, нейтральном и отрицательно заряженном состояниях. При этом на зависимости времени жизни электронов от плотности двойных дефектов имеет место всего один максимум, а аналогичная зависимость времени жизни дырок проходит через минимум.

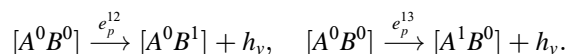
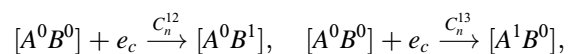
Отметим, что двойные дефекты и связанное с ними излучение экспериментально обнаружено во многих

полупроводниках, широко применяемых в современной оптоэлектронике (например, в карбиде кремния [2,3], фосфиде галлия [1] и т.д.).

2. Рекомбинационные процессы с участием двойных дефектов

Рассмотрим точечный дефект $[AB]$, образованный двумя соседствующими точечными компонентами A и B , который подобно донорно-акцепторной паре может находиться в трех различных зарядовых состояниях q_0 , q_1 и q_2 , где q_0 — заряд "пустого" дефекта $[A^0B^0]$, q_1 — заряд дефекта, содержащего один дополнительный электрон, обычно локализованный на одном из компонентов ($[A^0B^1]$, если электрон связан на B -компоненте, или $[A^1B^0]$, если на A -компоненте), q_2 — заряд дефекта, когда он имеет два дополнительных электрона, связанных на обоих компонентах $[A^1B^1]$. Итак, в самом простом случае трехзарядный двойной дефект может находиться в четырех различных квантовых состояниях, между которыми могут происходить переходы.

Будучи пустым, дефект $[A^0B^0]$ может захватить электрон из зоны проводимости (c) или валентной зоны (v) и оказаться в одном из однократно заряженных состояний $[A^0B^1]$ или $[A^1B^0]$. Эти процессы можно описать с помощью следующих квазихимических реакций:



Над стрелками приводятся кинетические коэффициенты соответствующих реакций в расчете на один дефект и один свободный носитель; размерность всех коэффициентов C_n^{ij} и C_p^{ij} равна $[L^3T^{-1}]$ коэффициентов e_n^{ij} и e_p^{ij} равна $[T^{-1}]$ (L — размерность длины, T — времени).

Находясь в однократно заряженном состоянии, дефект может захватить еще один электрон из разрешенной зоны и перейти в двукратно заряженное состояние, но может и отдать свой электрон в разрешенную зону,

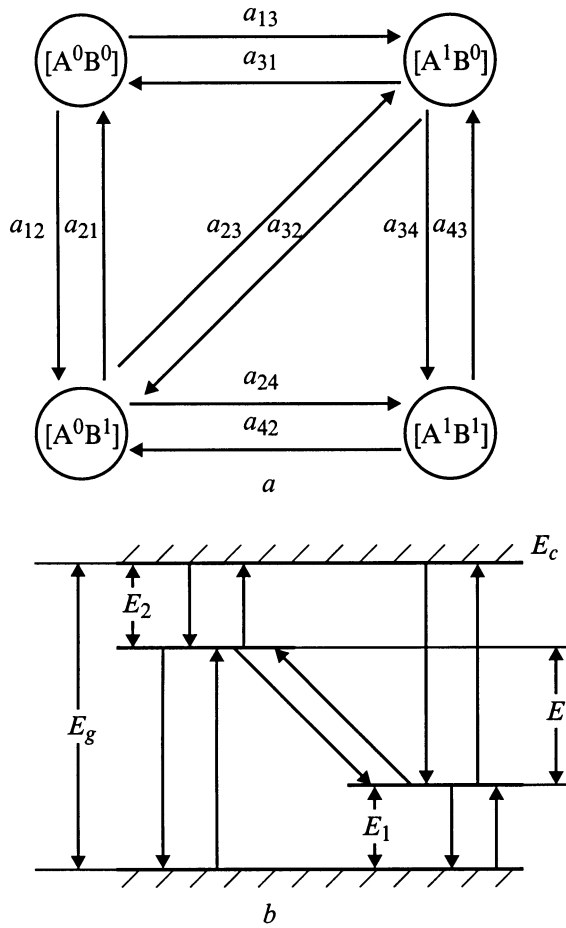
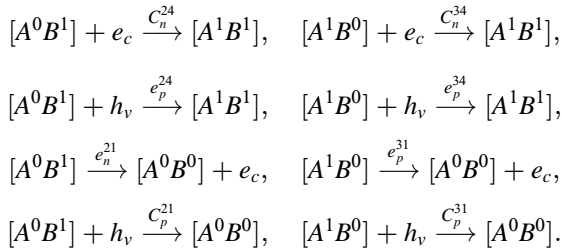
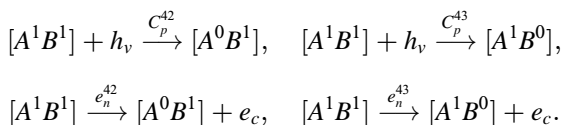


Рис. 1. Диаграммное представление взаимных превращений состояний двойного дефекта (а) и схема энергетических уровней (b).

оказавшись при этом пустым:



Кроме того, у однократно заряженного дефекта имеется возможность перехода электрона от одного компонента к другому; этот внутрицентровый переход описывается реакциями $[A^1B^0] \xrightarrow{\nu_{32}} [A^0B^1]$, $[A^0B^1] \xrightarrow{\nu_{23}} [A^1B^0]$. Размерность коэффициентов ν_{32} и ν_{23} равна $[T^{-1}]$. Наконец, находясь в двукратно заряженном состоянии $[A^1B^1]$, дефект может отдать электрон в разрешенную зону и оказаться в одном из однократно заряженных состояний:



Все описанные выше переходы схематично показаны на рис. 1. Там же приводятся вероятности этих переходов; a_{ij} — вероятность того, что дефект, находясь в i -м состоянии, за единицу времени перейдет в j -е состояние, и она имеет размерность $[T^{-1}]$. Например, a_{12} есть вероятность перехода пустого дефекта $[A^0B^0]$ за единицу времени в состояние $[A^1B^1]$, который может совершиться путем захвата электрона либо из зоны проводимости, либо из валентной зоны и потому полная вероятность равна сумме вероятностей каждого из таких процессов:

$$a_{12} = C_n^{12} n + e_p^{12}.$$

Остальные коэффициенты a_{ij} определяются аналогичным образом:

$$a_{21} = C_p^{21} p + e_n^{21}, \quad a_{13} = C_n^{13} n + e_p^{13}, \quad a_{31} = C_p^{31} p + e_n^{31},$$

$$a_{34} = C_n^{34} n + e_p^{34}, \quad a_{43} = C_p^{43} p + e_n^{43},$$

$$a_{24} = C_n^{24} n + e_p^{24}, \quad a_{42} = C_p^{42} p + e_n^{42}.$$

Коэффициенты $e_{n,p}^{ij}$ вычисляются исходя из гиббсовского распределения электронов по состояниям:

$$e_n^{21} = C_n^{12} g_1 g_2^{-1} n_i^2 N_v^{-1} \exp[E_1/kT],$$

$$e_n^{31} = C_n^{13} g_1 g_3^{-1} n_i^2 N_v^{-1} \exp[(E_1 + E)/kT],$$

$$e_n^{42} = C_n^{24} g_2 g_4^{-1} n_i^2 N_v^{-1} \exp[(E_1 + E)/kT],$$

$$e_n^{43} = C_n^{34} g_3 g_4^{-1} n_i^2 N_v^{-1} \exp[E_1/kT],$$

$$e_p^{12} = C_p^{21} g_2 g_1^{-1} N_v \exp[-E_1/kT],$$

$$e_p^{13} = C_p^{31} g_3 g_1^{-1} N_v \exp[-(E_1 + E)/kT],$$

$$e_p^{24} = C_n^{42} g_4 g_2^{-1} N_v \exp[-(E_1 + E)/kT],$$

$$e_p^{34} = C_n^{43} g_4 g_3^{-1} N_v \exp[-E_1/kT],$$

$$\nu_{32} = \nu_{23} \exp[-E/kT].$$

Здесь N_c и N_v — плотности квантовых состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно; g_1 , g_2 , g_3 и g_4 — факторы вырождения. Положение уровней показано на рис. 1, b.

Система уравнений, определяющая кинетику изменения концентрации дефектов в каждом из состояний с учетом всех указанных переходов и сохранения общего числа дефектов, имеет следующий вид:

$$\dot{N}_1 = -(a_{12} + a_{13})N_1 + a_{21}N_2 + a_{31}N_3, \quad (1)$$

$$\dot{N}_2 = -(a_{21} + a_{23} + a_{24})N_2 + a_{12}N_1 + a_{32}N_3 + a_{42}N_4, \quad (2)$$

$$\dot{N}_3 = -(a_{31} + a_{32} + a_{34})N_3 + a_{13}N_1 + a_{23}N_2 + a_{43}N_4, \quad (3)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_R, \quad (4)$$

где N_R — полная концентрация дефектов.

Выражения для скорости рекомбинации (U) и времен жизни электронов (τ_n) и дырок (τ_p) имеют вид

$$U = N_R(C_n^{12} + C_n^{13})nf_1 + (C_n^{24}n - e_n^{21})f_2 + (C_n^{34}n - e_n^{31})f_3 - (e_n^{43} + e_n^{42})f_4, \quad (5)$$

$$\tau_n = \Delta n/U, \quad \tau_p = \Delta p/U, \quad (6)$$

где $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$ — полные концентрации, Δn , Δp — избыточные концентрации, а n_0 , p_0 — равновесные концентрации свободных электронов и дырок.

Связь между концентрациями свободных электронов, дырок, мелких доноров (N_d), положительно заряженных (N_1) и отрицательно заряженных (N_4) двойных дефектов задается уравнением электронейтральности:

$$p + N_d + N_1 = n + N_4. \quad (7)$$

Оценка удельного сопротивления (ρ), коэффициента Холла (R_H) и холловской подвижности (μ_H) проведена по формулам

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)},$$

$$R_H = \frac{r(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{n\mu_n + p\mu_p}, \quad \mu_H = \frac{R_H}{\rho}, \quad (8)$$

где q — заряд электрона, μ_n , μ_p — подвижности электронов и дырок соответственно.

Хотя система (1)–(4) поддается аналитическому решению, получаемые выражения для N_1 , N_2 , N_3 и N_4 очень громоздкие и поэтому приводить их считаем нецелесообразным. Далее проведем численное решение для конкретного материала.

3. Выбор материала и параметров для численного расчета

В качестве материала выберем один из наиболее широко используемых в современной электронике полупроводник — кремний, в котором имеются двойные глубокие центры. Предположим, что верхний уровень этого центра расположен на $E_2 = 0.5$ эВ от дна зоны проводимости (рис. 1, *b*), а нижний уровень выше края валентной зоны на $E_1 = 0.2$ эВ. Поскольку ширина запрещенной зоны кремния при комнатной температуре равна $E_g = 1.1$ эВ, нетрудно найти, что уровни E_1 и E_2 отдалены друг от друга на $E = E_g - E_1 - E_2 = 0.4$ эВ. Приняты следующие значения коэффициентов захвата [$\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$]: $C_n^{12} = 10^{-12}$, $C_n^{13} = 10^{-10}$, $C_n^{24} = 10^{-10}$, $C_n^{34} = 10^{-12}$, $C_p^{21} = 10^{-9}$, $C_p^{31} = 10^{-12}$, $C_p^{42} = 10^{-12}$, $C_p^{43} = 10^{-9}$. Коэффициент внутрицентрового перехода ν_{32} варьировали в пределах от 10^4 до 10^{10} с^{-1} ; $N_c = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_v = 1.04 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Оценку проведем для комнатной температуры $T = 300$ К в условиях, когда мелкие доноры в концентрации $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ полностью ионизованы.

4. Результаты и их анализ

Система уравнений (1)–(4) решалась для равновесных условий с учетом уравнения электронейтральности (7), и была изучена зависимость равновесной концентрации двойного дефекта в каждом из состояний N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , электронов n_0 , дырок p_0 , удельного сопротивления ρ , коэффициента Холла R_H , холловской подвижности μ_H от полной концентрации двойных центров N_R при фиксированном значении концентрации мелких доноров. Результаты приведены на рис. 2–4. Нетрудно видеть из рис. 2, что при $N_R < N_d$ основная доля двойных дефектов находится в состоянии N_4 , оба уровня которого заполнены электронами. Если $N_R > N_d$, то дефекты в основном находятся в состоянии N_2 , с занятым электроном нижним уровнем и пустым верхним уровнем. При этом концентрации N_2 и N_4 практически не зависят, а N_1 и N_3 существенно зависят от концентрации избыточных носителей заряда (рис. 2). Введение в полупроводник избыточных носителей заряда даже в ничтожной концентрации, сравнимой с собственной концентрацией n_i , приводит к изменению N_1 и N_3 на несколько порядков.

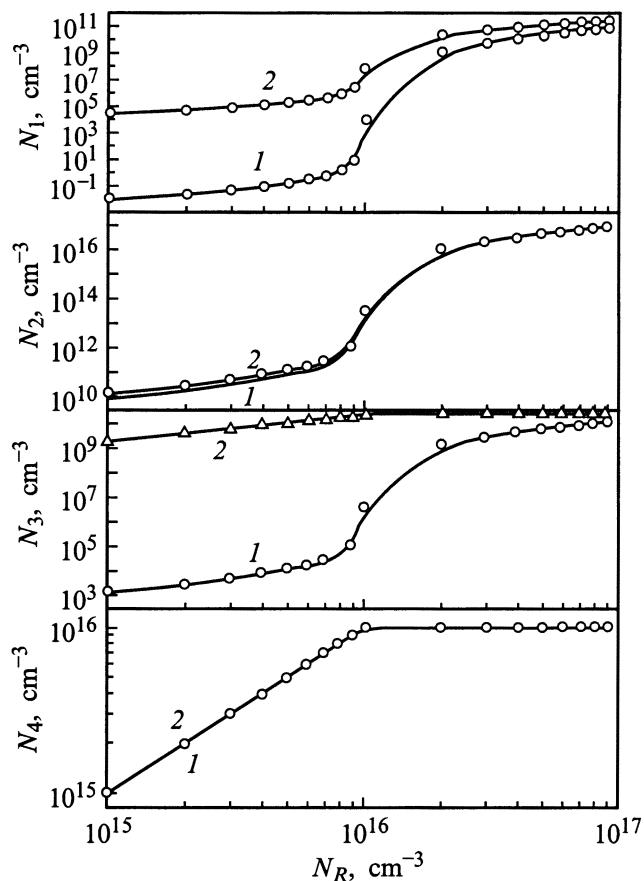


Рис. 2. Зависимость равновесной (1) и неравновесной (2) концентраций двойных дефектов разных типов от их полной концентрации N_R при 300 К, $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\nu_{32} = 10^7 \text{ с}^{-1}$.

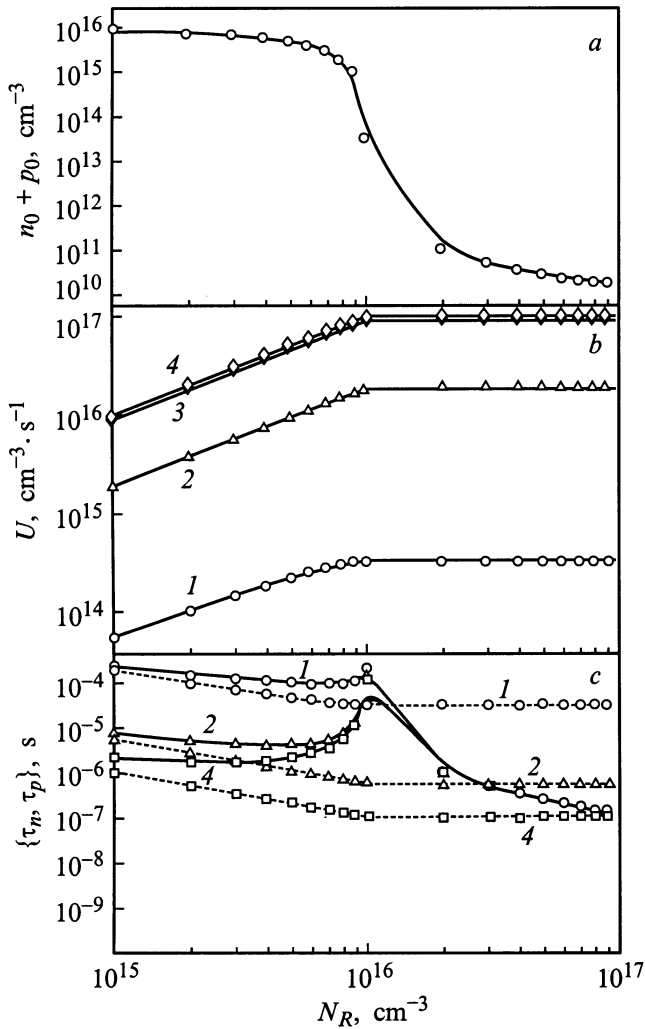


Рис. 3. Зависимость суммы равновесной концентрации электронов n_0 и дырок p_0 (*a*), скорости рекомбинации U (*b*) и времен жизни электронов τ_n (сплошная линия) и дырок τ_p (штриховая) (*c*) от концентрации двойных дефектов N_R при 300 К, $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и разных значениях вероятности внутрицентрового перехода $\nu_{32}, \text{ с}^{-1}$: 1 — 10^4 , 2 — 10^6 , 3 — 10^8 , 4 — 10^{10} .

Полученные зависимости долей двойных дефектов от их полной концентрации определяют зависимость равновесной концентрации электронов (n_0) и дырок (p_0) от N_R . Проведено исследование зависимости суммы $n_0 + p_0$ от N_R , результаты которого представлены на рис. 3, *a*. При $N_R < N_d$ равновесная концентрация основных носителей заряда определяется концентрацией мелких доноров $n_0 \approx N_d \gg p_0$ и слабо убывает с ростом N_R . Когда $N_R > N_d$, равновесная концентрация n_0 определяется плотностью электронов, термически генерированных с верхнего уровня глубокой примеси. Поскольку в расчете полагали $E_2 = 0.5 \text{ эВ}$, то $n_0 \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$, что и имеет место при $N_R > N_d$. Когда $N_R = N_d$, т.е. при полной компенсации, плотность равновесных электронов резко убывает от $n_0 \approx N_d$ до уровня плотности термогенерированных с примесного уровня электронов $n_0 \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

При $N_R > N_d$ слабо убывает с ростом N_R , при этом положение остальных уровней и вероятность электронного обмена между ними не влияют на величину n_0 .

Подобная закономерность (рис. 3, *a*) должна привести к соответствующим резким изменениям всех электрических параметров полупроводника, определяемых концентрацией носителей заряда. К таким параметрам относятся скорость рекомбинации, времена жизни электронов и дырок, удельное сопротивление, коэффициент Холла, холловская подвижность, эдс Дембера и т.д.

На рис. 3, *b* приведена зависимость скорости рекомбинации U от N_R . Видно, что она возрастает с ростом N_R при $N_R < N_d$ и выходит на насыщение, когда $N_R \geq N_d$. Причину такой зависимости $U(N_R)$ можно легко понять, анализируя рис. 2. Возрастание U с ростом N_R при $N_R < N_d$ связано с тем, что, чем больше глубоких примесей, тем выше темп захвата свободных носителей заряда и тем больше рекомбинация. Когда $N_R > N_d$, то, как показано на рис. 2, $N_2 \gg N_1, N_3, N_4$. Следовательно, можно упростить выражение для скорости рекомбинации и найти асимптотику

$$U \approx C_n^{24} n N_2. \quad (9)$$

Поскольку N_2 слабо растет (рис. 2, *b*), а концентрация свободных электронов слабо убывает (рис. 3, *a*) с ростом N_R , скорость рекомбинации будет оставаться постоянной.

Исследование зависимости $U(N_R)$ при разных вероятностях внутрицентрового перехода ν_{32} показало, что с ростом ν_{32} кривые $U(N_R)$ параллельно сдвигаются вверх, быстро возрастая при малых ν_{32} . При больших значениях ν_{32} $U(N_R)$ медленно возрастает и выходит на насыщение. Следовательно, ν_{32} вносит только количественное, но не качественное изменение в зависимости U от N_R .

Проведено также исследование времен жизни электронов и дырок при фиксированной концентрации избыточных дырок, равной 10^{10} см^{-3} . Такое условие можно реализовать при воздействии на кристалл светом в области примесного поглощения. Нетрудно заметить, что время жизни электронов убывает с ростом N_R (рис. 3, *c*) при $N_R < N_d$. Дело в том, что скорость рекомбинации возрастает (рис. 3, *b*), а равновесная концентрация слабо убывает (рис. 3, *a*). При $N_R = N_d$ имеет место резкий рост τ_n на несколько порядков, обусловленный резким убыванием n_0 и соответственно количества рекомбинирующих электронов. Максимальное значение τ_n определяется количеством электронов, поставляемых термическим путем с уровня глубокой примеси в зону проводимости, и убывает с ростом концентрации избыточных носителей заряда. Следовательно, τ_n управляется температурой, уровнем освещения в области зонального и примесного поглощения, давлением и типом глубокой примеси. Максимум на зависимости $\tau_n(N_R)$ полностью исчезает при очень высоких температурах и уровнях инжекции, дающих концентрацию, сравнимую с концентрацией мелких доноров. При $N_R > N_d$ τ_n

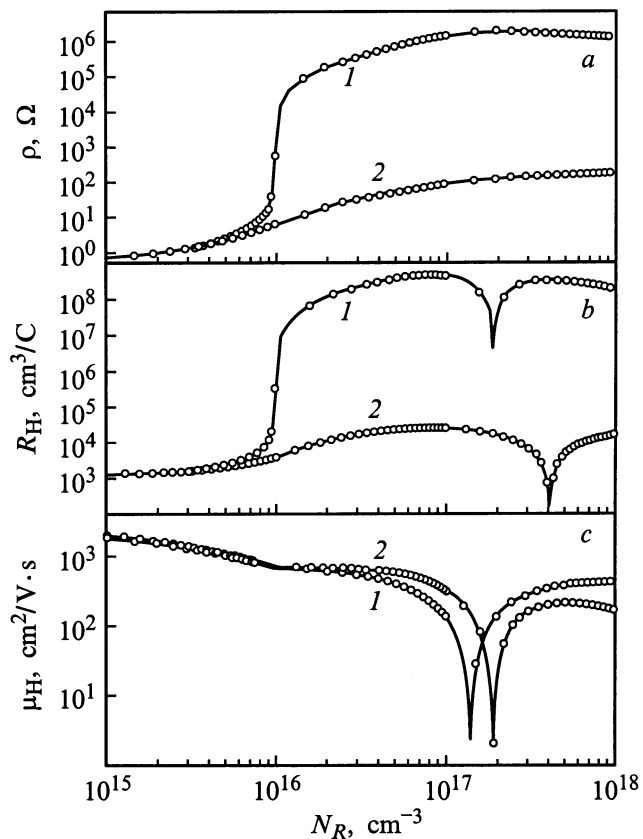


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ρ (a), коэффициента Холла R_H (b) и холловской подвижности μ_H (c) от концентрации двойных дефектов N_R при 300 К, $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n = 0$ (1) и 10^{10} см^{-3} (2).

с ростом N_R медленно убывает, что вызвано слабым убыванием n_0 и постоянством U .

Зависимость времени жизни дырок от N_R повторяет ход зависимости величины $1/U$ от N_R (рис. 3, c), поскольку, как сказано выше, при расчете для всех значений N_R избыточную концентрацию дырок полагали постоянной. Большое различие в значениях τ_n и τ_p (рис. 3, c) связано с различием в избыточных концентрациях электронов Δn и дырок Δp . В этом нетрудно убедиться, если разделить первое уравнение (6) на второе,

$$\frac{\tau_n}{\tau_p} = \frac{\Delta n}{\Delta p}. \quad (10)$$

Исследование зависимости времен жизни τ_n и τ_p от вероятности внутрицентрового электронного перехода ν_{32} показывает (рис. 3, c), что ν_{32} не вносит качественных изменений в зависимости $\tau_n(N_R)$ и $\tau_p(N_R)$.

Резкое изменение на зависимости $n_0 + p_0$ от N_R (рис. 2, a) при полной компенсации обуславливает соответствующее резкое изменение других параметров полупроводника, характеризующих его электрические свойства. К числу таких параметров относится удельное сопротивление ρ (рис. 4, a), коэффициент Холла R_H

(рис. 4, b) и холловская подвижность μ_H (рис. 4, c), оцененные по формулам (8). Максимальные значения удельного сопротивления и коэффициента Холла убывают с ростом температуры и концентрации инжектированных носителей заряда. Зависимость подвижностей электронов и дырок от концентрации заряженных примесей не вносит качественных изменений в ход зависимостей $\rho(N_R)$ и $R_H(N_R)$. Кроме того, зависимости $R_H(N_R)$ и $\mu_H(N_R)$ являются немонотонными и имеют минимум при $\mu_n n^2 = \mu_p p^2$, что обусловлено изменением n_0 и p_0 с ростом N_R .

Заключение

Таким образом, резкое изменение суммы равновесной концентрации, удельного сопротивления, коэффициента Холла, времен жизни носителей заряда являются родственными эффектами и характерны для точно компенсированных полупроводников. Эти эффекты отчетливо проявляются в полупроводниках, в которых концентрация мелких доноров (акцепторов) на несколько порядков больше, чем концентрация электронов (дырок), поставляемых в зону проводимости (валентную зону) близлежащим уровнем глубокой примеси. Еще одним характерным признаком точной компенсации полупроводника и, соответственно, проявления названных выше эффектов является повышенная чувствительность полупроводника к вариациям внешних воздействий, таких как интенсивность слабого излучения в области зона-зонного и примесного поглощения, температура и др.

Отметим, что эффект резкого роста удельного сопротивления ранее наблюдался экспериментально во многих полупроводниковых материалах: в поликристаллическом кремнии [8], монокристаллическом кремнии [9,10], теллуриде кадмия [11] и т. д.

В работе [7] сообщалось о возможности появления двух максимумов на зависимостях $\tau_n(N_R)$ и $\tau_p(N_R)$. Мы считаем, что такой случай возможен, если в полупроводнике есть два типа независимых друг от друга, глубоких рекомбинационных центров разных концентраций N_{R1} и N_{R2} . Только тогда возможно два резких пика τ_n при $N_d = N_{R1}$ и N_{R2} . Поскольку в данной работе мы рассмотрели только один тип глубоких центров, точная компенсация возможна только при одной концентрации глубоких центров при заданной концентрации мелкого донора. Соответственно наблюдается всего один максимум на зависимости $\tau_n(N_R)$.

Работа выполнена в рамках UNDR Fellowship и при финансовой поддержке Академии наук Республики Узбекистан.

Работа выполнена в рамках NATO Linkage Grants по контракту PST SLG 975758.

Список литературы

- [1] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979).
- [2] Л.И. Бережинский, Ф.К. Джапарова, Н.В. Кицюк, В.Е. Родионов. *УФЖ*, **36**, 513 (1992).
- [3] В.В. Евстропов, И.Ю. Линков, И.В. Морозенко, Ф.П. Пикус. *ФТП*, **26**, 969 (1992).
- [4] В.А. Холоднов. *ФТП*, **30**(6), 1011 (1996).
- [5] A.A. Drugova, V.A. Kholodnov. *Sol. St. Electron.*, **38**(6), 1247 (1995).
- [6] В.А. Холоднов. *Письма ЖЭТФ*, **67**(9), 655 (1998).
- [7] В.А. Холоднов, П.С. Серебренников. *Письма ЖТФ*, **23**(7), 39 (1997).
- [8] J.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.*, **46**(12), 5247 (1975).
- [9] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
- [10] А.Н. Марченко. *Управляемые полупроводниковые резисторы* (М., Энергия, 1978).
- [11] Ш.А. Мирсагатов, В.М. Рубинов, Ф.Н. Джамалов. *Гелиотехника*, № 2, 12 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical properties of double defect semiconductors

S.Zh. Karazhanov, E.V. Kanaki

Physicotechnical Institute,
700084 Tashkent, Uzbekistan