

Бистабильные амфотерные центры с обратным порядком электронных уровней в полупроводнике

© А.Г. Никитина, В.В. Зуев

Московский инженерно-физический институт (государственный университет),
115409 Москва, Россия

(Получена 3 июля 2006 г. Принята к печати 11 сентября 2006 г.)

Изучено влияние бистабильности амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией на концентрацию свободных носителей. Обнаружено, что в случае отсутствия компенсирующей примеси, в определенном интервале температур концентрация свободных носителей не зависит от концентрации бистабильных амфотерных U^- -центров. Энергия активации проводимости и положение уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника определяются не только такими электронными характеристиками центров, как энергия ионизации центра, но и параметрами перехода между двумя равновесными состояниями центра.

Приведены результаты численного расчета температурной зависимости концентрации свободных носителей в полупроводнике с бистабильными амфотерными U^- -центрами для различных условий компенсации. Показано, что имеет место эффект зависимости наблюдаемой энергии активации темновой проводимости от степени компенсации.

PACS: 61.72.-y, 61.72.Bb, 61.80.Az, 61.72.Ji

1. Введение

Неизменный интерес к дефектам с глубокими энергетическими состояниями обусловлен тем, что эти центры существенным образом могут изменять электрофизические характеристики полупроводниковых материалов, формируя дополнительные электронные состояния в запрещенной зоне или меняя их параметры. Для того чтобы объяснить такие особенности характеристик, как несоответствие между фото- и тепловой энергиями электронной ионизации дефектов, особенности освобождения температурой или излучением носителей заряда из связанного состояния на дефекте, гигантское увеличение времени жизни неравновесных носителей тока и долговременную релаксацию фототока, реалистичная модель дефекта должна включать в себя представления о зарядовой зависимости величин как энергии связи электрона на центре, так и энергий самих дефектов в среде [1–4]. Это касается как одноатомных кристаллических полупроводников [5–8], так и сложных полупроводниковых соединений с нарушением стехиометрии [9], а также аморфных и стеклообразных полупроводников [10].

Изменение зарядового состояния дефекта в решетке меняет пространственные характеристики потенциальных ям. Это обстоятельство может влиять на процессы диффузии при перезарядке примеси [1,2]. Изменение заряда должно приводить к изменению степени жесткости связи в решетке; это может проявляться в характеристиках локальных колебаний [1]. Особенности изменения полной энергии центра с величиной заряда дефектов могут отразиться и в температурной разрядке центров [5], и в особенностях проявления термостимулированных токов [6].

Цель данной работы, в развитие идей работ [5–7], состоит в выявлении особенностей влияния бистабильности амфотерных центров с обратным порядком расположения энергий электронных уровней в запрещенной зоне на концентрацию свободных носителей в полупроводнике.

2. Модель бистабильного амфотерного центра

Конфигурационно-координатная модель бистабильного амфотерного центра с отрицательной корреляционной энергией в среде (кристаллическом или аморфном полупроводнике) представлена на рис. 1. Здесь для центра, находящегося в конфигурации Q_1 , реализуются зарядовые состояния 0 и -1 , а в Q_2 — 0 и $+1$. При этом в нейтральном зарядовом состоянии дефект обладает большей энергией в конфигурации Q_1 , чем в Q_2 . Для нейтральных центров существует возможность динамических переходов между этими конфигурациями. Вероятности таких переходов — ω_{12} и ω_{21} — зависят от температуры и высоты соответствующих энергетических барьеров W_{12}^0 и W_{21}^0 . Иными словами, после ионизации отрицательно заряженного акцепторного состояния возможно перераспределение плотности заряда в ближайшем окружении. При этом изменится энергия центра в среде с возникновением двух состояний, разделенных барьером, при этом может измениться характер электрической активности — т.е. акцепторный центр после ионизации и изменения состояния окружения будет вести себя как донор. В этом смысле такой центр является амфотерным — амфотерные свойства будут проявляться с изменением конфигурационной координаты.

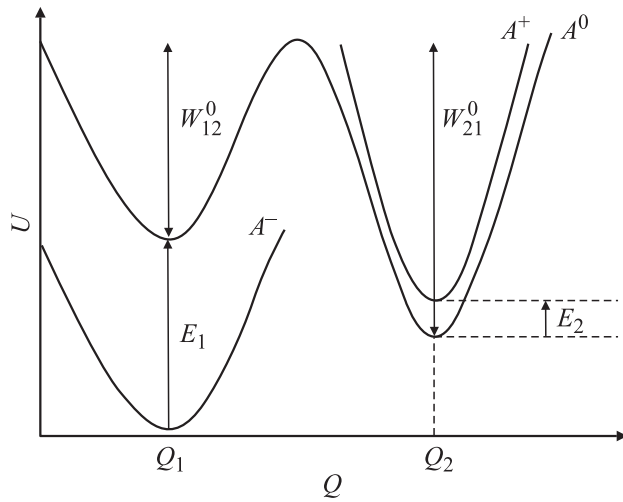


Рис. 1. Конфигурационно-координатная диаграмма бистабильного амфотерного центра с отрицательной корреляционной энергией: Q_1 и Q_2 — конфигурационные координаты устойчивых состояний бистабильного амфотерного центра; $E_{1,2}$ — энергия ионизации бистабильного амфотерного центра в соответствующих конфигурациях; W_{12}^0 и W_{21}^0 — энергии активации соответствующих переходов бистабильного амфотерного центра в нейтральном состоянии.

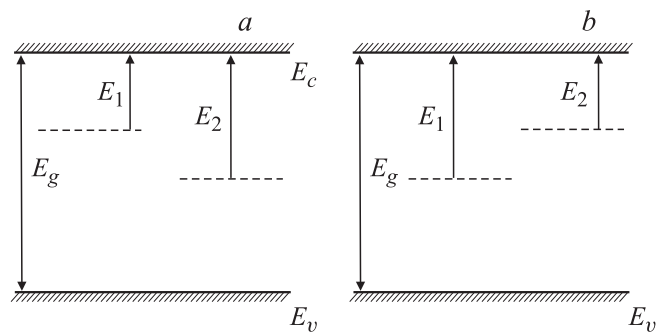


Рис. 2. Схема электронных энергетических уровней бистабильного амфотерного центра. Здесь E_1 — энергия ионизации отрицательно заряженного акцепторного состояния бистабильного амфотерного центра (конфигурационная координата Q_1); E_2 — энергия ионизации донорного состояния бистабильного амфотерного центра (конфигурационная координата Q_2): a — прямой порядок ($E_1 < E_2$), b — обратный порядок ($E_1 > E_2$).

На рис. 2, a и b показаны возможные схемы соответствующих электронных уровней для этих центров в запрещенной зоне полупроводника — прямой (рис. 2, a) и обратный (рис. 2, b) порядки следования. Прямой порядок следования электронных уровней характеризуется тем, что для такого центра энергия связи избыточного электрона E_1 меньше энергии связи собственного E_2 . Для центра с обратным порядком энергия связи избыточного электрона E_1 больше энергии связи собственного E_2 , т.е. выполняется неравенство $E_1 > E_2$. Такой центр называют еще центром с отрицательной корреляционной энергией или U^- -центром.

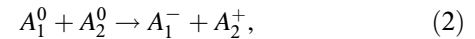
3. Зависимость концентрации свободных носителей от температуры

В полупроводнике, содержащем амфотерные дефекты с отрицательной корреляционной энергией, даже без введения компенсирующих центров может протекать реакция распада нейтрального состояния [7]



где A^0 , A^+ и A^- — нейтральное, положительно заряженное и отрицательно заряженное состояния бистабильного амфотерного U^- -центра.

Это эффект „самокомпенсации“ дефектов, в котором участвуют одновременно два амфотерных U^- -центра — обычных [7] или бистабильных. В результате электрон с донорного состояния одного центра уходит через зону проводимости на акцепторный уровень другого такого центра. Для бистабильных амфотерных U^- -центров реакция распада нейтрального состояния (1) имеет следующий вид:



где A_1^0 , A_2^0 , A_1^- и A_2^+ — нейтральные, положительно заряженное и отрицательно заряженное состояния бистабильного амфотерного U^- -центра в соответствующих конфигурациях Q_1 и Q_2 .

Для бистабильного U^- -центра такая реакция возможна, если выигрыш по энергии за счет электронных переходов больше, чем суммарные затраты на переход центра из одной конфигурации в другую:

$$E_1 - E_2 > W_{21}^0 - W_{12}^0, \quad (3)$$

где $E_{1,2}$ — энергия ионизации бистабильного амфотерного центра с отрицательной корреляционной в соответствующих конфигурациях Q_1 и Q_2 ; W_{12}^0 и W_{21}^0 — энергии активации соответствующих переходов бистабильного амфотерного U^- -центра в нейтральном состоянии ($W_{12}^0 < W_{21}^0$).

Уравнение зарядовой нейтральности в условиях компенсации имеет следующий вид:

$$n + N_1^- = p + N_2^+ + N_d^+. \quad (4)$$

Здесь N_1^- и N_2^+ — концентрация отрицательно и положительно заряженных бистабильных амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией соответственно; N_d^+ — концентрация положительно заряженных мелких доноров с энергией активации E_d и полной концентрацией N_d ; n — концентрация свободных электронов; p — концентрация свободных дырок. При этом $N_1^- = N_1 \cdot f(E_1)$ и $N_2^+ = N_2(1 - f(E_2))$, где N_1 — концентрация акцепторных центров с конфигурационной координатой Q_1 ; $f(E_1)$ — функция заполнения уровня Ферми с энергией E_1 ; N_2 — концентрация донорных

центров с конфигурационной координатой Q_2 ; $f(E_2)$ — соответствующая функция заполнения уровня Ферми с энергией E_2 (см. рис. 1 и 2, *b*). Конечно, сумма $N_1 + N_2$ равна полной концентрации бистабильных амфотерных U^- -центров N .

Для бистабильных центров в нейтральном состоянии в условиях равновесия выполняются также соотношения $N_1(1 - f(E_1))\omega_{12} = N_2f(E_2)\omega_{21}$. Здесь $\omega_{12} = \nu_{12} \exp(-W_{12}^0/k_B T)$ и $\omega_{21} = \nu_{21} \exp(-W_{21}^0/k_B T)$; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; ν_{12} и ν_{21} — частотные факторы, принимаемые далее равными, т.е. $\nu_{12} = \nu_{21}$.

Когда концентрация свободных электронов n гораздо меньше концентрации отрицательно заряженных бистабильных амфотерных центров N_1^-

$$n \ll N_1^-, \quad (5)$$

и компенсирующие донорные центры полностью ионизованы, уравнение нейтральности можно переписать в виде

$$N_1^- = N_2^+ + N_d. \quad (6)$$

При $(N_d/N) < 1$ температурная зависимость концентрации свободных электронов n будет иметь следующий вид:

$$n = ((1 + K)/(1 - K))^{1/2} N_c \times \exp[-(E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0))/(2k_B T)], \quad (7)$$

где $K = N_d/N$ — степень компенсации; N_c — плотность состояний в зоне проводимости. Решение (7) будет иметь место, только если выполняется условие (5), т.е. если температура T ниже $T_2(N, N_d)$:

$$T \ll T_2(N, N_d), \quad (8)$$

где введено обозначение

$$T_2(N, N_d) \equiv [E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)]/k_B \times [\ln((N + N_d)/(N - N_d)) + 2 \ln(2N_c/(N + 2N_d))]. \quad (9)$$

В этом интервале температур изменение положения уровня Ферми E_F будет определяться следующим выражением:

$$E_F = [E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)]/2 - (k_B T/2) \times \ln[(1 + K)/(1 - K)]. \quad (10)$$

Отличие от обычного случая состоит в том, что положение уровня Ферми будет определяться не только энергиями ионизации центра в соответствующих конфигурациях, а также и параметрами, определяющими затраты на изменение конфигурации центра W_{21}^0 и W_{12}^0 .

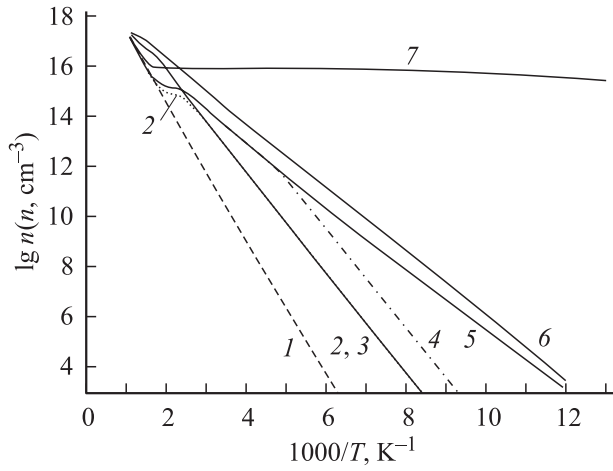


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации свободных носителей в полупроводнике, содержащем бистабильные амфотерные U^- -центры с энергиями ионизации акцепторного $E_1 = 0.55$ и донорного состояния $E_2 = 0.30$ эВ; $W_{12}^0 = 0.2$ и $W_{21}^0 = 0.3$ эВ — энергии активации соответствующих переходов бистабильного амфотерного центра в нейтральном состоянии для различных концентраций бистабильных амфотерных U^- -центров N и компенсирующей донорной примеси N_d, cm^{-3} : 1 — собственная проводимость; 2 — $N = 10^{15}, N_d = 0$; 3 — $N = 10^{17}, N_d = 0$; 4 — $N = 10^{15}, N_d = 0.9995 \cdot 10^{15}$; 5 — $N = 10^{15}, N_d = 10^{15}$; 6 — $N = 10^{17}, N_d = 10^{17}$; 7 — $N = 10^{17}, N_d = 10^{18}$.

В некомпенсированном полупроводнике (т.е. $K = 0$), или, если уровень компенсации мал ($K \ll 1$), температурную зависимость концентрации свободных носителей можно переписать в виде

$$n = N_c \exp[-(E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0))/(2k_B T)], \quad (11)$$

т.е. концентрация свободных носителей не зависит от концентрации бистабильных амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией N (рис. 3, кривые 2 и 3). Такое поведение температурной зависимости концентрации свободных носителей можно объяснить эффектом самокомпенсации: в результате реакции распада нейтрального состояния (2) образовалось одинаковое количество положительно и отрицательно заряженных центров (рис. 4, кривые 1 и 2). Конечно, это справедливо только в температурном интервале, где выполняется условие (5). Верхнюю границу этого интервала $T_2(N, 0)$ определяет концентрация бистабильных амфотерных U^- -центров N , т.е. условие (8) можно переписать следующим образом:

$$T \ll T_2(N, 0).$$

Здесь $T_2(N, 0) \equiv [E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)]/(2k_B \ln(2N_c/N))$.

В этих условиях положение уровня Ферми E_F , как следует из выражения (11), не изменяется с температурой, а его значение определяется не только энергиями ионизации соответствующих электронных уровней E_1 и E_2 , но

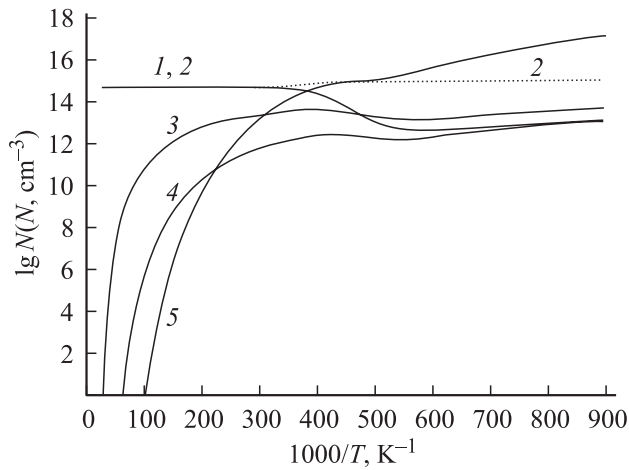


Рис. 4. Температурная зависимость концентраций бистабильных амфотерных U^- -центров в различных зарядовых состояниях в некомпенсированном полупроводнике. Параметры для численного моделирования — энергии ионизации: акцепторного $E_1 = 0.55$ и донорного состояния $E_2 = 0.30$ эВ, энергии активации соответствующих переходов бистабильного амфотерного центра в нейтральном состоянии: $W_{12}^0 = 0.2$ и $W_{21}^0 = 0.3$ эВ, концентрация бистабильных амфотерных U^- -центров $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, концентрация компенсирующей донорной примеси $N_d = 0$. 1 — концентрация отрицательно заряженных центров N_1^- ; 2 — концентрация положительно заряженных центров N_2^+ ; 3 — концентрация нейтральных центров во второй конфигурации N_2^0 ; 4 — концентрация нейтральных центров в первой конфигурации N_1^0 ; 5 — концентрация основных свободных носителей n .

и разностью энергий перехода из одной конфигурации в другую:

$$E_F = [E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)]/2. \quad (12)$$

Если амфотерный U^- -центр не является бистабильным [7], то положение уровня Ферми определяется полусуммой энергий ионизации соответствующих электронных уровней E_1 и E_2 , т.е. $E_F = (E_1 + E_2)/2$.

В случае точной компенсации ($K = 1$) зависимость концентрации свободных электронов от температуры в определенной области будет иметь следующий вид (рис. 3, кривая 5):

$$n = (2N_c^2 N)^{1/3} \exp[-(E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0))/(3k_B T)]. \quad (13)$$

Такой вид температурной зависимости будет иметь место, только если выполняется условие (5), т.е. если температура T ниже $T_2(N, N_d = N)$:

$$T \ll T_2(N, N_d = N). \quad (14)$$

Здесь

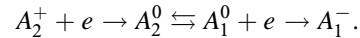
$$T_2(N, N_d = N) \equiv [E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)]/2k_B \ln(2N_c/N). \quad (15)$$

Положение уровня Ферми E_F в этом случае также определяется не только энергиями ионизации соответствующих электронных уровней E_1 и E_2 , а и разностью

энергий перехода из одной конфигурации в другую:

$$E_F = [E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)]/3 - (k_B T/3) \ln(2N/N_c). \quad (16)$$

Сумма энергий $E_1 + E_2$ обусловлена двумя последовательными выбросами электронов в зону проводимости с отрицательно заряженного и нейтрального состояний бистабильного амфотерного U^- -центра. Множитель $1/3$ обусловлен тем, что в случае равенства концентрации бистабильных амфотерных U^- -центров N и компенсирующей примеси N_d концентрация центров захвата N_2^+ равна концентрации свободных электронов n , а процесс захвата проходит в две стадии согласно реакции



В случае, когда концентрации компенсирующих центров N_d и бистабильных амфотерных U^- -центров N близки, т.е. $(1 - K) \ll 1$, на температурной зависимости концентрации свободных носителей n могут наблюдаться два наклона. Энергии активации на разных участках соотносятся примерно как 2:3 (рис. 3, кривая 4).

На рис. 3 представлены результаты численного решения уравнения (3) для концентрации основных свободных носителей в полупроводнике с бистабильными амфотерными U^- -центрами в различных условиях компенсации мелкой донорной примесью. Все указанные выше особенности зависимости концентрации свободных носителей от температуры отчетливо видны.

На рис. 4 представлены результаты численного расчета изменения с температурой концентрации бистабильных амфотерных U^- -центров в различных зарядовых состояниях в некомпенсированном полупроводнике (т.е. при $K = 0$). Видно, что в заметном интервале температур концентрация нейтральных центров значительна. При этом концентрация в конфигурации Q_1 (рис. 4, кривая 4) меньше концентрации нейтральных центров в конфигурации Q_2 (рис. 4, кривая 3), поскольку конфигурация Q_2 энергетически более выгодна (рис. 1). При низкой температуре центры в основном находятся в заряженном состоянии (рис. 4, кривые 1 и 2), причем одна половина заряжена отрицательно, а другая положительно. Это обстоятельство приводит к тому, что в этом интервале температур положение уровня Ферми не изменяется, т.е. наблюдается закрепление (так называемый *pinning*) уровня Ферми. Такая система по концентрации основных носителей будет нечувствительна к уровню компенсации до тех пор, пока концентрация компенсирующей примеси не станет порядка или больше концентрации рассматриваемых центров (рис. 3, кривые 2–4). Кроме того, видно, что в той области, где концентрация электронов n (рис. 4, кривая 5) гораздо меньше концентрации отрицательно заряженных центров (рис. 4, кривая 1), т.е. выполняется условие (5), концентрация свободных носителей изменяется с температурой по закону (11) (рис. 3, кривые 2 и 3).

4. Заключение

Таким образом, суть полученных результатов состоит в следующем.

а) Показано, что так же, как и в случае обычных амфотерных U^- -центров [7], для модели бистабильных амфотерных U^- -центров, которые при переходе из одной конфигурации в другую меняют тип электрической активности (т.е. имеет место переход донор \rightarrow акцептор или наоборот), в отсутствие заметной компенсации мелкими донорами существует интервал температур, в котором концентрация свободных носителей n не зависит от концентрации бистабильных амфотерных U^- -центров N (см. рис. 3, кривые 2 и 3), но ее величина определяется комбинацией таких параметров, как энергии ионизации бистабильного амфотерного центра в соответствующих конфигурациях (E_1 и E_2) и разность энергий активации соответствующих переходов (W_{12}^0 и W_{21}^0).

б) В отсутствие заметной компенсации мелкими донорами положение уровня Ферми в определенном температурном интервале не меняется с изменением температуры в меру температурной независимости E_1 , E_2 , W_{12}^0 и W_{21}^0 , т.е. наблюдается закрепление уровня Ферми.

в) При заметной компенсации $K \lesssim 1$ будет иметь место эффект зависимости наблюдаемой энергии активации темновой проводимости E_A от степени компенсации K .

г) На температурной зависимости концентрации свободных носителей n могут наблюдаться два участка с разными энергиями активации, если $(1-K) \ll 1$, т.е. когда концентрации компенсирующих центров N_d и бистабильных амфотерных U^- -центров N близки. Энергии активации на разных температурных участках $n(T)$ соотносятся примерно как 2:3.

В рамках данного подхода можно качественно оценить влияние высоты энергетических барьеров (W_{12}^0 и W_{21}^0) на некоторые наблюдаемые явления. Понятно, что если барьеры будут столь высоки, что центр не будет успевать менять конфигурацию за время изменения заряда на нем, то такие центры, находящиеся в различных конфигурациях, могут рассматриваться как независимые доноры и акцепторы. При этом для разных режимов охлаждения или нагрева результаты по экспериментально наблюдаемым концентрациям основных носителей могут не повторяться. Так, более быстрое охлаждение будет фиксировать полупроводник, например, в низкоомном, компенсированном состоянии, а медленное — в более высокоомном.

Из предлагаемой модели также видно, что перевод электрона из состояния E_1 в зону проводимости внешним излучением открывает возможность для перехода центра из конфигурации Q_1 и Q_2 , где он отдает еще один электрон при соответствующей температуре решетки. Обратный захват электрона затруднен из-за необходимости преодоления центром барьера W_{21}^0 (рис. 1). Так возникают условия для долговременной релаксации фотопроводимости.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что по экспериментальному исследованию только температурной зависимости равновесной концентрации свободных носителей нельзя однозначно определить уровни ионизации такого бистабильного U^- -центра. С другой стороны, для того чтобы сделать правильные как качественные, так и количественные оценки температурной зависимости концентрации свободных носителей в полупроводнике, а также при определении положения уровня Ферми, необходимо учитывать не только энергии ионизации центров в различных пространственных конфигурациях, а также и энергетические затраты на изменение конфигурации центра. Об энергиях ионизации можно судить по спектральным кривым примесной фотопроводимости в условиях различной степени компенсации или по термостимулированным токам [6].

Таким образом, при исследовании полупроводниковых материалов, содержащих бистабильные амфотерные U^- -центры, только анализ совокупных данных по примесной фотопроводимости, термостимулированным токам и т.п. вместе с температурной зависимостью концентрации свободных основных носителей с применением понятий предложенной модели может восстановить реалистическую картину параметров дефекта. Это приведет к качественному согласию между наблюдаемыми величинами энергий активации темновой и фотопроводимости, а также положением уровня Ферми. В противном случае, т.е. без учета сложного поведения дефекта, определенные из экспериментальных данных параметры могут приводить к кажущимся несоответствиям, физически трудно объяснимым.

Выражаем благодарность сотрудникам кафедры Физики твердого тела МИФИ за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. *Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение)* (М., Изд-во Физ.-мат. лит., 2004).
- [2] А.Н. Крайчинский, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец. *ФТП*, **34**, 148 (2000).
- [3] Ю.А. Капустин, Б.М. Колокольников, А.А. Свешников. *ФТП*, **24**, 318 (1990).
- [4] В.Д. Ткачев, Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мури. *ФТП*, **18**, 526 (1984).
- [5] А.Г. Никитина, В.В. Зуев. *ФТП*, **27**, 1211 (1993).
- [6] А.Г. Гончарова, В.В. Зуев. *ФТП*, **25**, 1249 (1991).
- [7] А.Г. Гончарова, В.В. Зуев. *ФТП*, **24**, 660 (1990).
- [8] G.D. Watkins, J.R. Troxell. *Phys. Rev. Lett.*, **44** (9), 593 (1980).
- [9] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. *ФТП*, **39**, 309 (2005).
- [10] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цендина (СПб., Наука, 1996).

Редактор Л.В. Беляков

Bistable amphoteric centers with negative correlation energy in semiconductors

A.G. Nikitina, V.V. Zuev

Moscow Engineering Physics Institute
(State University),
115409 Moscow, Russia

Abstract The influence of the bistability of the amphoteric centers with negative correlation energy on free carrier concentration is studied. It is revealed, that in case of absence of doping compensation, at appointed temperature range the free carrier concentration does not depend on the bistable amphoteric U^- -centers concentration. The activation energy of conductivity and the Fermi level position in the band-gap of semiconductor define not only such electronic characteristics of the centers, as band-gap level ionization energies, but also parameters of the transition between two equilibrium configurations of the center.

Numeric calculations results of temperature dependence of the free carrier concentration in the semiconductor with bistable amphoteric U^- -centers for a various doping levels are also presented.