

# Выявление особенностей локализации электронов на $U^-$ -центрах в полупроводниках методом термостимулированных токов

© А.Г. Никитина<sup>†</sup>, В.В. Зуев

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

(Получена 15 октября 2008 г. Принята к печати 30 октября 2008 г.)

Теоретически исследованы особенности термостимулированных токов в полупроводнике в присутствии  $U^-$ -центров в сравнении с ситуациями, когда имеются дефекты с положительной корреляционной энергией или одноуровневые центры. Показано, что анализ нормированной на максимальное значение кривой термостимулированных токов по форме и по наличию или отсутствию смещения ее температурного максимума в зависимости от начального заполнения дает дополнительный необходимый признак для распознавания дефектов с различными характеристиками связи электронов на них. Полученные результаты могут быть использованы при анализе экспериментальных данных по термостимулированным токам, имеющих особенности, которые не получают объяснения в рамках часто эксплуатируемой модели одноуровневых центров.

PASC: 61.72.Bd, 61.80.Az, 72.20.Dp, 72.20.Ee, 72.20.Fr, 72.20.Jv

## 1. Введение

Для объяснения необычных оптических, электрических и магнитных свойств в халькогенидных стеклообразных полупроводниках Мотт и Стрит [1] использовали идею Андерсона [2] о локализации пары носителей заряда в разупорядоченных структурах и предложили модель точечных дефектов с отрицательной корреляционной энергией — модель  $U^-$ -центров. Особенности локализации носителей на дефектах с отрицательной корреляционной энергией обуславливают их необычные генерационно-рекомбинационные свойства: отдавать и захватывать носители парами [1–4]. Физическим основанием этой модели является наличие реакции среды на локализацию носителей. Именно реакция среды — перераспределение плотности заряда, происходящее в ближайшем окружении центра, обусловленное кулоновским и обменным взаимодействием при процессах как локализации, так и делокализации носителей заряда на дефекте в среде — обуславливает возможность возникновения эффективной отрицательной корреляционной энергии, которая способна в заметной мере компенсировать кулоновское отталкивание пары электронов при ее локализации на  $U^-$ -центре. В ходе дальнейших исследований центры с отрицательной корреляционной энергией были обнаружены не только в аморфных и стеклообразных полупроводниках, но и в кристаллических полупроводниковых материалах [5–7]. Необходимо отметить, что в случае с кристаллическими полупроводниками, так же как и с аморфными, учет особенностей локализации на  $U^-$ -центрах помог разрешить ряд кажущихся противоречий, которые возникали при попытках объяснить экспериментальные данные в рамках моделей, не учитывающих уникальные состояния и генерационно-рекомбинационные свойства центров с отрицательной

корреляционной энергией [5–7]. В свете этого представляется востребованным моделирование влияния подобных дефектов на макрохарактеристики полупроводниковых материалов с целью выявления признаков, позволяющих в свою очередь определять особенности локализации электронов на дефекте в полупроводнике (в том числе наличие или отсутствие  $U^-$ -свойств) [8–11], что должно обеспечить практический интерес к результатам исследований.

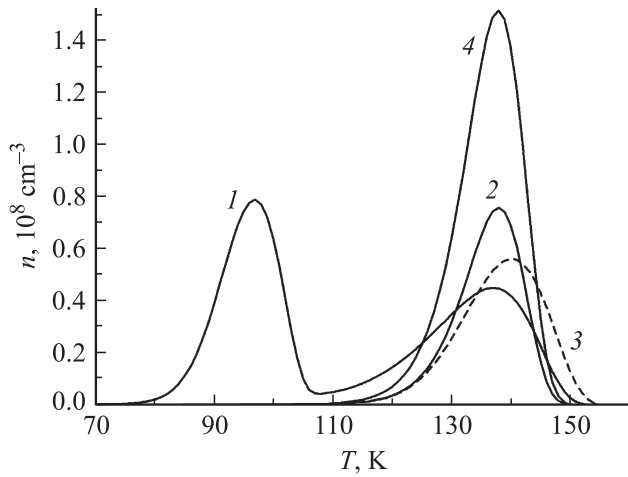
Цель работы — теоретическое исследование проявления различного характера локализации электронов на двухуровневых дефектах в параметрах кривых температурной зависимости концентрации неравновесных свободных носителей, определяемых из данных по термостимулированным токам (ТСТ).

Концентрация неравновесных свободных носителей  $n(T)$  пропорциональна термостимулированному току  $j(T)$  в полупроводнике при слабом электрическом поле  $E$  и слабой температурной зависимости подвижности  $\mu(T)$ , согласно соотношению  $j = e\mu(T)n(T)E$ , где  $e$  — заряд электрона,  $T$  — температура [12]. В отличие от работы [13] рассмотрение проводится в более общих условиях — с учетом возможности быстрого и медленного повторного захвата в пределах исследуемого интервала температур, в котором наблюдается разрядка неравновесно заполненных состояний центров локализации электронов.

## 2. Основные результаты и их обсуждение

В методике ТСТ максимум в концентрации неравновесных свободных носителей обусловлен тем, что с повышением температуры за счет роста коэффициентов термической эмиссии темп термической генерации носителей растет, а далее за счет заметного уменьшения

<sup>†</sup> E-mail: AGNikitina@hotmail.com



**Рис. 1.** Результаты численного расчета  $n(T)$  в ТСТ для различных моделей дефектов. 1 — двухуровневые центры с положительной корреляционной энергией,  $E^{(1)} = 0.30$  эВ,  $E^{(2)} = 0.20$  эВ,  $N' = 10^{15}$  см $^{-3}$ ,  $N'^-(0) = N'$ ,  $N'^0(0) = N'^+(0) = 0$  ( $N'^-(0)$ ,  $N'^0(0)$ ,  $N'^+(0)$  — начальное заполнение двухуровневых центров, т.е. после засветки при низкой температуре). 2 — одноуровневые центры в приближении медленного повторного захвата,  $E_t = 0.30$  эВ,  $N_t = 10^{15}$  см $^{-3}$ ,  $N_t^0(0) = N_t$ ,  $N_t^+(0) = 0$  ( $N_t^0(0)$ ,  $N_t^+(0)$  — начальное заполнение одноуровневых центров). 3 — одноуровневые центры в приближении быстрого повторного захвата,  $E_t = 0.30$  эВ,  $N_t = 10^{15}$  см $^{-3}$ ,  $N_t^0(0) = N_t$ ,  $N_t^+(0) = 0$ . 4 —  $U^-$ -центры,  $E^{(2)} = 0.30$  эВ,  $E^{(1)} = 0.20$  эВ,  $N = 10^{15}$  см $^{-3}$ ,  $N^-(0) = N$ ,  $N^0(0) = N^+(0) = 0$  ( $N^-(0)$ ,  $N^0(0)$ ,  $N^+(0)$  — начальное заполнение  $U^-$ -центров, т.е. после засветки при низкой температуре). Для всех кривых  $\tau = 10^{-6}$  с,  $\gamma^+ = 2 \cdot 10^{-7}$  см $^{-3} \cdot$  с $^{-1}$ ,  $\gamma^0 = 2 \cdot 10^{-9}$  см $^{-3} \cdot$  с $^{-1}$ .

концентрации предварительно неравновесно заполненных центров генерации падает.

На рис. 1 представлены результаты численного расчета концентрации  $n(T)$  для различных моделей дефектов.

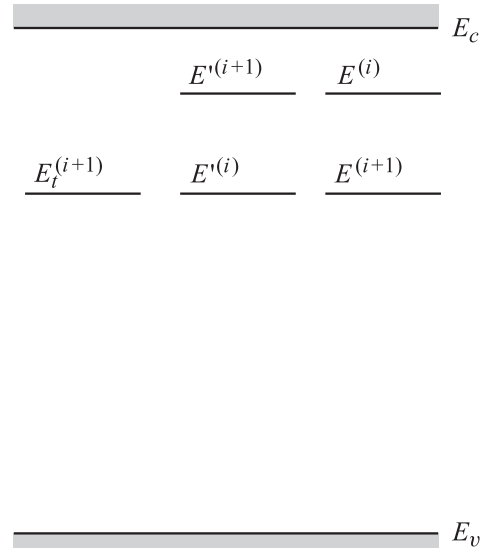
— Модель двухуровневых центров с положительной корреляционной энергией (рис. 1, кривая 1), полная концентрация которых  $N'$ . Дефект может находиться в трех зарядовых состояниях —  $A'^{(i-1)}$ ,  $A'^{(i)}$  и  $A'^{(i+1)}$ , где верхний индекс отражает заряд центра. При этом выполняется условие  $N' \equiv N'^{(i-1)} + N'^{(i)} + N'^{(i+1)}$ , где  $N'^{(i-1)}$ ,  $N'^{(i)}$  и  $N'^{(i+1)}$  — концентрации дефектов в соответствующих зарядовых состояниях. Положение электронных уровней в запрещенной зоне полупроводника для этих центров показано на рис. 2.

— Модель одноуровневых дефектов в приближении медленного и быстрого обратного захвата (рис. 1, кривые 2 и 3 соответственно). Дефекты, полная концентрация которых  $N_t$ , могут находиться в двух зарядовых состояниях —  $A_t^{(i)}$  и  $A_t^{(i+1)}$ . При этом выполняется условие  $N_t \equiv N_t^{(i)} + N_t^{(i+1)}$ , где  $N_t^{(i)}$  и  $N_t^{(i+1)}$  — концентрации центров в соответствующих зарядовых состояниях. Положение уровней в запрещенной зоне полупроводника для этих центров показано на рис. 2.

— Модель центров с отрицательной корреляционной энергией (рис. 1, кривая 4), полная концентрация которых  $N$ .  $U^-$ -центры могут находиться в трех зарядовых состояниях —  $A^{(i-1)}$ ,  $A^{(i)}$  и  $A^{(i+1)}$ . При этом выполняется условие  $N \equiv N^{(i-1)} + N^{(i)} + N^{(i+1)}$ , где  $N^{(i-1)}$ ,  $N^{(i)}$  и  $N^{(i+1)}$  — концентрации  $U^-$ -дефектов в различных зарядовых состояниях. Положение энергетических уровней электронов в запрещенной зоне полупроводника для этих центров показано на рис. 2.

В полупроводнике при низкой температуре после неравновесного заполнения электронами двухуровневых дефектов с положительной корреляционной энергией (т.е. после действия внешней подсветки) и при последующем повышении температуры образца с постоянной скоростью нагрева (условие наблюдения ТСТ для наиболее прямого извлечения информации о параметрах дефектов) наблюдалось бы два пика ТСТ, что соответствует последовательному опустошению неравновесно заполненных электронами уровней с ростом температуры (рис. 1, кривая 1).

В случае двухуровневых центров с отрицательной корреляционной энергией будет наблюдаться только один максимум на кривой ТСТ (рис. 1, кривая 4), что обусловлено особенностями локализации и делокализации носителей на  $U^-$ -центрах. Известно, что для дефектов с отрицательной корреляционной энергией неравновесное заполнение электронами при внешней подсветке приводит к одновременному заполнению обоих состояний, а делокализация носителей в силу природы дефектов с отрицательной корреляционной энергией происходит парами [1–3] после достижения условий (по температуре)

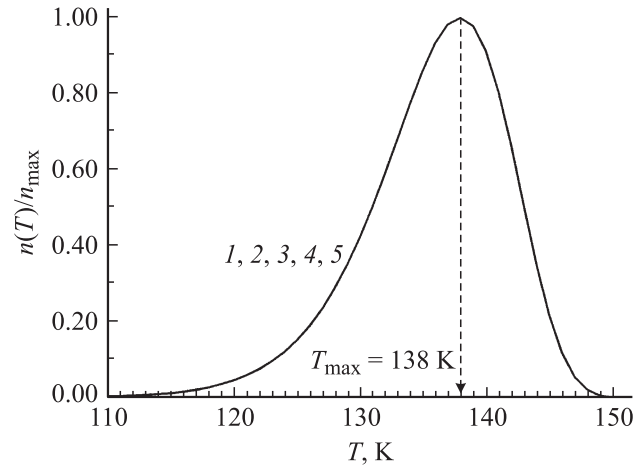


**Рис. 2.** Схема уровней в запрещенной зоне полупроводника:  $E_t^{(i+1)}$  — одноуровневый дефект,  $E_t^{(i)}$  и  $E_t^{(i+1)}$  — двухуровневый центр с положительной корреляционной энергией,  $E^{(i)}$  и  $E^{(i+1)}$  —  $U^-$ -центры.  $E_t^{(i+1)} = E_t^{(i)} = E^{(i+1)} = 0.30$  эВ,  $E_t^{(i+1)} = E^{(i)} = 0.20$  эВ.  $E_c$  — зона проводимости,  $E_v$  — валентная зона.

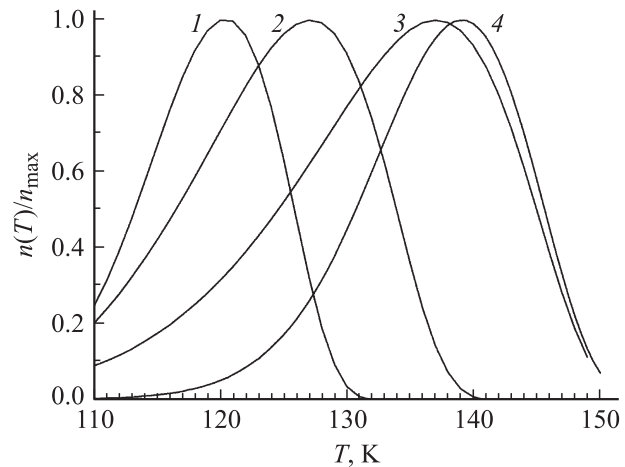
для ионизации более глубокого состояния  $U^-$ -центра  $A^{(i+1)}$ , как и в методике DLTS [5]. Необходимо отметить, что в образовании этого максимума одновременно принимают участие электроны из обоих состояний  $U^-$ -центра —  $A^{(i+1)}$  и  $A^{(i)}$ .

На рис. 3 и 4 приведены результаты численных расчетов концентрации  $n(T)$ , определяемой по данным ТСТ и нормированной на максимальное значение  $n_{\max} \equiv n(T_{\max})$  для центров с отрицательной корреляционной энергией и для одноуровневых дефектов (энергия электронного состояния одноуровневого дефекта принята равной энергии глубокого состояния  $U^-$ -центра) соответственно. Видно, что в случае с  $U^-$ -центрами форма нормированной на максимальное значение кривой концентрации неравновесных свободных носителей  $n(T)/n_{\max}$ , ее ширина на полувысоте и положение по температуре максимума пика ТСТ не зависят от условий начального неравновесного заполнения и (или) от полной концентрации таких дефектов в пределах возможностей наблюдения  $n(T)$  (рис. 3), в случае же с одноуровневыми центрами такая зависимость прослеживается (рис. 4). Поведение  $n(T)/n_{\max}$  объясняется особенностями локализации и делокализации носителей на дефекте с отрицательной корреляционной энергией: даже при заметном опустошении более глубокого состояния  $U^-$ -центра  $A^{(i+1)}$  не удается создать заметную концентрацию центров обратного захвата носителей  $N^{(i)}$  из-за быстрого превращения состояний  $A^{(i)}$  в центры следующей зарядности  $A^{(i-1)}$ . Таким образом, в ТСТ поведение дефектов с отрицательной корреляционной энергией определяется глубоким состоянием  $A^{(i+1)}$ , причем ионизация  $U^-$ -центра при соответствующих температурах приводит к делокализации пары носителей, а невозможность образования заметной концентрации центров обратного захвата на это состояние  $N^{(i)}$  приводит к тому, что независимо от условий начального заполнения и от полной концентрации дефектов более глубокое состояние  $U^-$ -центра  $A^{(i+1)}$  находится в режиме медленного повторного захвата.

Для одноуровневых центров по мере опустошения с ростом температуры неравновесно заполненных состояний растет концентрация центров обратного захвата. В этом случае, если выполняется условие  $\tau \gamma N_t^{(i)} \gg 1$  (т.е. когда время рекомбинации  $\tau$  больше постоянной времени захвата на соответствующее состояние  $(\gamma N_t^{(i)})^{-1}$ ), может наблюдаться переход из режима медленного повторного захвата в режим быстрого повторного захвата. По сравнению с режимом медленного повторного захвата такой переход приводит к уменьшению максимального значения наблюдаемой концентрации свободных носителей в ТСТ, уширению пика и сдвигу максимума ТСТ в область более высоких температур (рис. 1, кривые 2 и 3 соответственно), при этом происходит увеличение эффективного времени пребывания электронов на центрах из-за заметного вклада процесса прилипания (быстрого повторного захвата).



**Рис. 3.** Результаты численного расчета  $n(T)$  в ТСТ, нормированной на максимальное значение  $n_{\max}$ , модель  $U^-$ -центров. 1 —  $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N^-(0) = N$ ,  $N^0(0) = N^+(0) = 0$ ; 2 —  $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N^-(0) = N^+(0) = N_t/2$ ,  $N^0(0) = 0$ ; 3 —  $N = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $N^-(0) = N$ ,  $N^0(0) = N^+(0) = 0$ ; 4 —  $N = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $N^-(0) = N$ ,  $N^0(0) = N^+(0) = 0$ ; 5 —  $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N^-(0) = N$ ,  $N^0(0) = N^+(0) = 0$ . Для всех кривых  $\tau = 10^{-6} \text{ с}$ ,  $\gamma^+ = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\gamma^0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . (1–4) —  $E^{(2)} = 0.30 \text{ эВ}$ ,  $E^{(1)} = 0.20 \text{ эВ}$ ; 5 —  $E^{(2)} = 0.30 \text{ эВ}$ ,  $E^{(1)} = 0.10 \text{ эВ}$ .



**Рис. 4.** Результаты численного расчета  $n(T)$  в ТСТ, нормированной на максимальное значение  $n_{\max}$ , одноуровневая модель. 1 —  $N_t = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_t^0(0) = N_t$ ,  $N_t^+(0) = 0$ ; 2 —  $N_t = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_t^0(0) = N_t$ ,  $N_t^+(0) = 0$ ; 3 —  $N_t = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_t^0(0) = N_t$ ,  $N_t^+(0) = 0$ ; 4 —  $N_t = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_t^0(0) = N_t^+(0) = N_t/2$ .  $E_t = 0.30 \text{ эВ}$ ,  $\tau = 10^{-6} \text{ с}$ ,  $\gamma^+ = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Тем не менее необходимо отметить, что если в температурном интервале наблюдения ТСТ всегда время рекомбинации  $\tau$  меньше постоянной времени захвата на соответствующее состояние  $(\gamma N)^{-1}$ , т.е.  $\tau N \gamma \ll 1$ , а концентрация дефектов и их начальное неравновесное заполнение не известны, то в этом случае определенная по данным ТСТ температурная зависимость  $n(T)/n_{\max}$  для  $U^-$ -центров и одноуровневых дефектов (с энергией ионизации, соответствующей более глубокому состоя-

нию  $U^-$ -центра) неразличимы. Однако если концентрация дефектов и их начальное заполнение известны, то наблюдаемые концентрации неравновесных носителей  $n(T)$  в случае  $U^-$ -центров будут в 2 раза больше, чем это ожидалось бы для соответствующего одноуровневого дефекта с той же концентрацией и теми же параметрами начального заполнения (рис. 1, кривые 2 и 4). Такое поведение температурной зависимости концентрации  $n(T)$  связано с тем, что в обоих случаях энергия активации делокализации электрона одна и та же, но в случае с  $U^-$ -центром при достижении соответствующей температуры в зону проводимости поступает одновременно пара носителей, а не один, как в случае с одноуровневым дефектом.

### 3. Заключение

Как показали результаты проведенных расчетов и представленный выше анализ, изменение исходного заполнения состояний  $U^-$ -центров (достигаемое при различных продолжительностях и(или) интенсивностях предварительной засветки при низких температурах) не влияет на вид зависимости концентрации неравновесных свободных носителей от температуры  $n(T)$  по данным ТСТ, нормированной на максимальное значение  $n_{\max}$ : форма кривой  $n(T)/n_{\max}$ , температура наблюдения максимума  $T_{\max}$  и ширина пика ТСТ на полувысоте не меняются. Таким образом, анализ нормированной на максимальное значение кривой концентрации неравновесных носителей в ТСТ дает дополнительный необходимый признак для распознавания дефектов с отрицательной корреляционной энергией.

Полученные результаты могут быть использованы при анализе экспериментальных данных по ТСТ, не получающих логически согласованного объяснения в рамках часто эксплуатируемой модели одноуровневых центров.

### Список литературы

- [1] R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
- [3] M. Kastner, D. Adler, H. Eritzsche. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
- [4] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цендина (СПб., Наука, 1996).
- [5] G.D. Watkins, J.R. Troxell. Phys. Rev. Lett., **44**(9), 593 (1980).
- [6] G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Schlüter. Phys. Rev. Lett., **43**, 956 (1979).
- [7] R.D. Harris, J.L. Newton, G.D. Watkins. Phys. Rev. Lett., **48**, 1271 (1982).
- [8] H.J. Hoffmann. Appl. Phys. A, **19**, 307 (1979).
- [9] H.J. Hoffmann. Phys. Rev. Lett., **45**, 1733 (1980).
- [10] H.J. Hoffmann. Appl. Phys. A, **27**, 39 (1982).
- [11] А.Г. Никитина, В.В. Зуев. ФТП, **42**(4), 389 (2008).

- [12] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977) с. 290.
- [13] А.Г. Гончарова, В.В. Зуев. ФТП, **24**, 660 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

### Determination of features of electron localisation on the $U^-$ -centres in semiconductors by the thermal stimulated current method

A.G. Nikitina, V.V. Zuev

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

**Abstract** Features of thermally stimulated currents in a semiconductor at presence  $U^-$ -centres are theoretically investigated. It is shown, that the analysis of normalised to the maximal value thermally stimulated current curve (form of the curve and character of the temperature maximum change depending on initial filling) allows to distinguish defects with various features of electron interaction on them. The obtained results can be used for the analysis of experimental data on thermally stimulated currents having features which do not get an explanation within the frames of the often used model of single-level centres.