

## О КОРРЕЛЯЦИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ДВУХУРОВНЕВОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В $\gamma$ , $e$ -ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ

Дикман С. М.

Предложена феноменологическая теория корреляционного механизма рекомбинации. В отличие от модели Шокли—Рида рекомбинационный центр рассмотрен в виде двухуровневой системы, в которой положение нижнего дырочного уровня зависит от заселенности верхнего электронного. Этот механизм позволяет объяснить большое сечение захвата дырок  $A$ -центром (радиационный дефект с уровнем  $E_c - 0.17$  эВ) в процессе многофононной рекомбинации носителей заряда. Получает объяснение также наличие в спектре люминесценции узкой линии, отвечающей внутреннему переходу на  $A$ -центре между двумя связанными состояниями.

1. В настоящее время существуют веские основания считать, что в монокристаллическом кремнии в весьма широком диапазоне концентраций мелкой примеси после облучения  $\gamma$ -квантами или быстрыми электронами основным рекомбинационным центром является так называемый  $A$ -центр, радиационный дефект — комплекс вакансия—кислород (см. [1–7], о структуре  $A$ -центра — [8–10]). Речь, разумеется, идет о материале, получившем достаточную дозу облучения, так что время жизни  $\tau$  неосновных носителей заряда (НЗ) оказывается порядка или меньше микросекунды.

Косвенные доказательства того, что  $A$ -центры определяют величину  $\tau$ , связывают с наблюдением кинетики отжига радиационных дефектов в кремнии, а именно восстановлением времени жизни НЗ при отжиге  $A$ -центров. Прямое доказательство содержится, например, в работе [5]. Важным результатом [5] является вывод о том, что  $A$ -центр определяет  $\tau$  не только в  $n$ -Si с уровнем легирования фосфором  $10^{13} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , но и в  $p$ -Si с концентрацией бора от  $10^{14}$  до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Эксперимент в [5] сравнивался с расчетом  $\tau$ , выполненным в рамках модели Шокли—Рида (ШР) [11], причем согласие было хорошим, если центр, захватывающий электроны, имеет глубину уровня  $E_c - (0.17 \pm 0.01)$  эВ, а сечения захвата электрона  $\sigma_n$  и дырки  $\sigma_p$  при  $T < 293$  К слабо зависят от температуры и близки к значениям  $10^{-14}$  и  $3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$  соответственно.

В то же время более детальный анализ с привлечением определенных представлений о микроскопическом механизме рекомбинации выявляет наличие серьезных противоречий в полученных результатах. Эти противоречия, как мы покажем, не могут быть разрешены в рамках модели ШР.

2. Если мы хотим хотя бы приблизительно оценить сечения  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$ , необходимо задаться конкретным механизмом взаимодействия, ответственным за изменение энергии носителя заряда (НЗ) на несколько десятых электрон-вольта при переходе из одного состояния в другое. Считается во всяком случае при температурах выше  $10^2$  К, что таким механизмом в кремнии, так же как и в других наиболее распространенных полупроводниках, является безызлучательный многофононный механизм [12, 13]. В этом случае для НЗ, локализованного вблизи дефекта, время перехода из возбужденного связанного состояния в основное можно оценить как  $\omega_0^{-1} \exp(\epsilon_r/\epsilon_0)$ , где  $\epsilon_r$  — разность энергий в рассматриваемых состояниях, а величины  $\omega_0$  и  $\epsilon_0$  порядка частоты оптического фона (в кремнии 0.063 эВ).

Если первоначально электрон находится в зоне проводимости, то время пролета через область взаимодействия с дефектом равно  $a/v_n$ , где  $a$  — характерный размер области взаимодействия,  $v_n$  — тепловая скорость электрона. Для незаряженного дефекта  $a$  порядка радиуса волновой функции захваченного электрона. У дефекта вакансионного типа можно ожидать, что  $a \approx 10^{-7}$  см (см. [14]). Отсюда оцениваем сечение захвата электрона на А-центр:

$$\sigma_n \sim a^2 \frac{a}{v_n} \omega_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0}\right) = \frac{V_d \omega_0}{v_n} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{\varepsilon_0}\right), \quad (1)$$

$V_c \sim 10^{-20}$  см<sup>3</sup> — характерный объем области взаимодействия. Таким образом,

$$\sigma_n \sim 10^{-13} \exp(-\varepsilon_t/\varepsilon_0) \text{ см}^2. \quad (1a)$$

Экспериментальные значения  $\sigma_n$ , полученные разными методами [4–7, 15–18], согласуются с (1) при  $\exp(-\varepsilon_t/\varepsilon_0) \sim 0.1 \div 0.01$ , что является вполне удовлетворительным и подтверждает правильность выбора многофононного механизма захвата.<sup>1</sup>

Соответственно для захвата дырки на тот же уровень имеем

$$\sigma_p = \frac{V_h}{v_p} \omega_0 \exp\left(-\frac{E_g - \varepsilon_t}{\varepsilon_0}\right), \quad (2)$$

$V_h$  — объем взаимодействия, который больше, чем  $V_c$ , так как дырка захватывается отрицательно заряженным дефектом. На больших расстояниях потенциал взаимодействия является кулоновским, поэтому  $V_h \sim 4/3\pi (\chi \hbar^2 / P^2 m_h)^3 \sim 10^{-19}$  см<sup>3</sup>, но теперь в (2) экспонента очень мала, так что получаем  $\sigma_p \leq 10^{-3} \sigma_c$ . Отсюда легко оценить, что, согласно модели ШР, время жизни НЗ оказалось бы на 3–4 порядка больше наблюдаемого.

3. Следует отметить, что феноменологическая модель рекомбинации, которую мы далее используем, в принципе уже была предложена Вернером, Копаевым и Корняковым [20]. Авторы, однако, не связали свою работу с каким-либо конкретным экспериментально наблюдаемым случаем рекомбинации, а ограничились лишь абстрактным рассмотрением. По-видимому, из-за этого их работа осталась малозамеченной. Кроме того, при записи одного из кинетических уравнений была допущена существенная ошибка, приведшая к неверному ответу для рекомбинационного тока.

Схема рекомбинации в предлагаемой нами двухуровневой системе показана на рисунке. Она происходит в несколько этапов. Первоначально А-центр нейтрален, т. е. верхний уровень свободен, а нижний занимает положение  $i_2$  ниже края валентной зоны (см. рисунок, а). Если симметрия центра не слишком низка по сравнению с симметрией решетки, то оправдано приближение, в котором взаимодействие электрона с локальным колебанием центра описывается одной конфигурационной координатой условного «ядра» [13]. На схеме адиабатических термов (см. рисунок, б) первоначальному состоянию соответствует верхняя кривая. Совокупная энергия центра и еще свободного электрона равна

$$E^{(0)} = \varepsilon_2^{(0)} + \beta_2^{(0)} x + \alpha x^2 + E_g = U_0 + \alpha (x - x_0)^2 + E_g.$$

Здесь  $E_g$  — энергия электрона в зоне проводимости,  $\alpha x^2$  — энергия ядра,  $\varepsilon_2^{(0)} + \beta_2^{(0)} x$  — энергия связанного электрона на нижнем уровне,  $x_0$  — первоначальное положение равновесия ядра.

<sup>1</sup> Значение  $\sigma_n$ , рассчитанное при другом механизме захвата электрона, так называемом каскадном [19], оказывается порядка  $10^{-17}$  см<sup>2</sup> при  $T \approx 293$  К, что противоречит опыту.

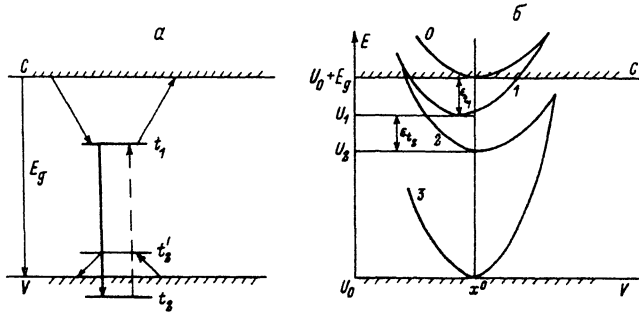


Схема рекомбинации (а) и схема адиабатических термов (б).

После захвата электрона на верхний уровень  $t_1$  (переход  $C \rightarrow t_1$ ) положение нижнего уровня меняется вследствие кулоновского отталкивания (энергия отталкивания  $e^2/a$  порядка 0.1 эВ). Этот уровень «всплывает», занимая положение  $t_2'$  в запрещенной зоне (см. рисунок, б, кривая 1).

Энергия системы

$$E^{(1)} = \varepsilon_1^{(1)} + \beta_1^{(1)}x + \varepsilon_2^{(1)} + \beta_2^{(1)}x + \alpha x^2 = U_1 + \alpha (x - x_1)^2,$$

где  $\varepsilon_1^{(1)} + \beta_1^{(1)}x$ ,  $\varepsilon_2^{(1)} + \beta_2^{(1)}x$  — энергии электронов на верхнем и нижнем уровнях заряженного  $A^-$ -центра.

Переход электрона с уровня  $t_2'$  в валентную зону ( $t' \rightarrow V$ , захват дырки) снова вернет нижний уровень в положение  $t_2$ . Энергия  $E^{(2)} = \varepsilon_1^{(2)} + \beta_1^{(2)}x + \alpha x^2 = U_2 + \alpha (x - x_2)^2$  соответствует терму 2 на рисунке, б. Центр теперь опять нейтрален, но находится в возбужденном состоянии  $A^*$ , так как уровни  $t_1$  и  $t_2$  инверсно заселены. Это состояние по существу представляет собой связанный экситон на глубоком центре. Оно релаксирует после перехода электрона с верхнего уровня на нижний ( $t_1 \rightarrow t_2$ ), т. е. из одного связанного состояния в другое. Переход показан на рисунке, а вертикальной стрелкой (штрихами показан обратный переход), ему отвечает на рисунке, б переход с терма 2 на терм 3. Наконец, в конечном состоянии энергия системы имеет вид

$$E^{(3)} = \varepsilon_2^{(0)} + \beta_2^{(0)}x + \alpha x^2 = U_0 + \alpha (x - x_0)^2.$$

Переходы, показанные на рисунке, а стрелками, описываются следующими характерными частотами ( $n$  и  $p$  — концентрации НЗ,  $N_c$  и  $N_v$  — плотности состояний в зонах):

$$C \rightarrow t_1: \nu_e = n v_n \sigma_n;$$

$$t_1 \rightarrow C: \nu_e' = \frac{g_2}{g_1} N_c v_n \sigma_n \exp(-\varepsilon_{t1}/T), \quad \varepsilon_{t1} = E_g + U_0 - U_1;$$

$$t_2' \rightarrow V: \nu_p = p v_p \sigma_p;$$

(3)

$$v \rightarrow t_2': \nu_p' = \frac{g_1}{g_2} N_v v_p \sigma_p \exp(-\varepsilon_{t2}/T), \quad \varepsilon_{t2} = U_1 - U_2;$$

$$t_1 \rightarrow t_2: \nu_t \sim \omega_0 \exp\left(-\frac{E_g - \varepsilon_{t1} - \varepsilon_{t2}}{\varepsilon_0}\right);$$

$$t_2 \rightarrow t_1: \nu'_i = \nu_i \exp\left(-\frac{E_g - \varepsilon_{i1} - \varepsilon_{i2}}{T}\right).$$

Здесь соотношение (3) предполагает многофононный механизм перехода системы с терма 2 на терм 3;  $g_1$  и  $g_2$  — степени вырождения уровней  $t_1$  и  $t_2$ . Очевидно, что для А-центра  $g_1 = 2$ . Что же касается значения  $g_2$ , то оно равно единице, если  $t_2$  — одноэлектронный уровень и направление спина на нем коррелирует с направлением спина «верхнего» электрона.<sup>2</sup>

Рассчитаем рекомбинационный ток в стационарном случае, когда скорость генерации неравновесных НЗ в точности равна их скорости рекомбинации. Для этого расчета достаточно рассмотреть только уравнения, описывающие заселенность уровней  $t_1$  и  $t_2$ . Пусть  $N_i$  — концентрация центров, а  $N_{if_1}$  — число центров с занятым уровнем  $t_1$ . Из них  $N_{if_1}f_2$  с заполненным нижним уровнем, а остальные  $N_{if_1}(1-f_2)$  имеют на нижнем уровне дырку. Очевидно, справедливы кинетические соотношения

$$\frac{df_1}{dt} = \nu_c(1-f_1) - \nu'_c f_1 - \nu_p f_1(1-f_2) + \nu'_i(1-f_1) = 0, \quad (4)$$

$$\frac{d(f_1 f_2)}{dt} = \nu_c(1-f_1) - \nu'_c f_1 f_2 - \nu_p f_1 f_2 + \nu_p f_1(1-f_2) = 0. \quad (5)$$

В отличие от [20] мы не рассматриваем переходы  $C \rightleftharpoons t_2$ , т. е. считаем по понятным причинам соответствующие частоты очень малыми. Кроме того, согласно этой работе, мы должны были бы записать второе слагаемое в уравнении (5) не в виде  $-\nu'_c f_1 f_2$ , а в виде  $-\nu'_c f_1$ , что, разумеется, неправильно. Решая (4), (5), находим рекомбинационный ток  $I = N_i[\nu_c(1-f_1) - \nu'_c f_1]$ :

$$I = \frac{\nu_p \nu_i \nu_c - \nu'_c \nu'_i (\nu_p + \nu'_p + \nu'_c)}{(\nu_c + \nu'_c + \nu'_i) (\nu_p + \nu'_p + \nu'_c) + \nu_i (\nu_p + \nu_c + \nu'_c)}. \quad (6)$$

4. Корреляционный механизм рекомбинации формально проявляется в том, что формула (6) ни при каких соотношениях между частотами не переходит в аналогичную формулу модели ШР. Мы остановимся на том случае, когда частотой  $\nu'_i$  можно пренебречь. Тогда

$$I = \frac{\nu_p \nu_i \nu_c N_i}{\nu_i (\nu_p + \nu_c + \nu'_c) + (\nu_c + \nu'_c) (\nu_p + \nu'_p + \nu'_c)}. \quad (7)$$

Время жизни НЗ запишем в более привычных обозначениях в виде

$$\tau = \delta n / I = \frac{\delta n}{n} \left\{ \tau_c \left[ 1 + \frac{n + n_1}{\nu_i} \sigma_c \nu_c \left( 1 + \frac{p_1}{p} \right) \right] + \tau_p \frac{n + n_1}{p} \left( 1 + \frac{n_1 \sigma_c \nu_c}{\nu_i} \right) \right\}, \quad (8)$$

где  $\delta n = \delta p$  — неравновесная концентрация НЗ,  $\tau_c^{-1} = N_i \sigma_c \nu_c$ ,  $\tau_p^{-1} = N_i \sigma_p \nu_p$ ,  $n_1 = (g_2/g_1) N_c \exp(\varepsilon_{i1}/T)$ ,  $p_1 = (g_1/g_2) N_v \exp(-\varepsilon_{i2}/T)$ .

Из всех величин, входящих в формулу (7), наибольшую неопределенность в оценке допускает величина  $\nu_i$ . По существу  $\nu_i^{-1}$  — это время жизни связанного

<sup>2</sup> Многофононный переход  $t_1 \rightarrow t_2$  происходит с подавляющей вероятностью без переворота спина, так что дырка, захваченная на уровень  $t_2$ , должна иметь направление спина, противоположное направлению спина электрона на уровне  $t_1$ . Если же переход  $t_1 \rightarrow t_2$  оптический, то возможен переход с изменением знака проекции спина.

экситона на рассматриваемом центре. Переход  $t_1 \rightarrow t_2$  может быть излучательным, тогда время  $\nu_t^{-1}$  определяется люминесцентной рекомбинацией экситона на глубоком центре. Такие измерения проводились для бинарных полупроводников при гелиевых температурах [21]. Если переход разрешен, это время может составлять всего несколько наносекунд. С ростом температуры появляются другие каналы релаксации  $A^*$ -состояния. Однако измерения [22, 23] показывают, что и при азотной температуре наблюдается сильная люминесценция, связанная с  $A$ -центром в кремнии, причем в спектре присутствует узкая линия, которая может быть приписана только переходу между двумя локализованными состояниями. Эту линию, соответствующую энергии  $(0.969 \pm 0.002)$  эВ, впервые наблюдали в работе [22], а затем более детально спектр исследовался в [23]. Ширина ее не превосходит 0.002 эВ, что гораздо меньше не только тепловой ширины, но вообще говоря и ширины, возникающей из-за квантовых флуктуаций положения ядра,  $\Delta x \sim (\hbar/M\omega_0)^{1/2}$  ( $M \sim \alpha/\omega_0^2$  — эффективная масса ядра). Сама «квантовая» ширина оказывается порядка  $\omega_0|x_1 - x_2|$   $(\hbar\omega_0 M)^{1/2}$  (см. рисунок, б и [13]). Узость линии может быть объяснена близостью координат вершин термов 1 и 2,<sup>3</sup> оценка даёт  $|x_1 - x_2| \leq 10^{-2}$  Å. Заметим, что наблюдение оптического перехода между двумя связанными состояниями является косвенным, но достаточно серьезным аргументом в пользу избранной модели рекомбинации.

Теперь можно оценить величину, стоящую в числителе показателя экспоненты (3):  $E_g - \varepsilon_{t1} - \varepsilon_{t2} \approx 0.97$  эВ. Если считать, что  $E_g$  при азотной температуре составляет 1.18 эВ, то найдем, что  $\varepsilon_{t2} \approx 0.04$  эВ. При переходе к более высоким температурам эти величины, однако, должны измениться, и все же, полагая, что  $\exp(-\varepsilon_{t1}/\varepsilon_0) \sim 0.1$ , находим  $\nu_t$  порядка  $10^9 + 10^{11}$  с<sup>-1</sup>, а сечение захвата дырки

$$\sigma_p \sim (V_h/\nu_p) \omega_0 \exp(-\varepsilon_{t2}/\varepsilon_0) \approx 10^{-13} \text{ см}^2.$$

Величина  $\nu_t$  в стандартном кремнии может оказаться большой по сравнению с остальными частотами, входящими в (6), (7). Выражения (7), (8) в этом случае совпадают с соответствующими формулами для рекомбинации ШР, если в последних положить  $\nu_p' = p_1 = 0$ . Это понятно, поскольку в нашей модели при бесконечно большой  $\nu_t$  вероятность перехода  $V \rightarrow t_2'$  становится равной нулю.

Время жизни в  $p$ -Si в результате имеет вид

$$\tau = \tau_e + \tau_p \frac{n + n_1}{p}, \quad \nu_t = \infty;$$

а в  $n$ -Si

$$\tau = \tau_p \left( 1 + \frac{n_1}{n} \right) + \frac{\delta p}{n} \tau_e, \quad \nu_t = \infty.$$

Сравнение с соответствующими формулами [5] показывает, что различие находится в пределах экспериментальной ошибки.

В настоящее время не существует прямых экспериментальных доказательств того, что рассмотренная здесь модель рекомбинации действительно реализуется. Однако, как уже указывалось, косвенным доказательством являются наблюдения внутризонного оптического перехода между двумя связанными состояниями на  $A$ -центре. Заметим также, что корреляционная модель объясняет отсутствие прямых наблюдений донорного уровня (ловушки для дырок) у  $A$ -центра.

<sup>3</sup> Должны быть близки и координаты вершин термов 0 и 1, так как различные экспериментальные методы дают одинаковые значения энергии  $\varepsilon_{t1} = (0.17 \pm 0.01)$  эВ [8—10, 13—17]. В результате оказывается, что все три координаты  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$  можно считать совпадающими.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Галкин Г. Н. // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 630—631.
- [2] Brotherton S. D., Bradley P. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 5720—5732.
- [3] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 294 с.
- [4] Watkins G. D. // Lattice Defects in Semiconductors. Conf. 1974. London—Bristol, 1975. P. 1—22.
- [5] Зубрилов А. С., Ковешников С. В. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1989. № 1342.; ФТП. 1991. Т. 25. В. 8. С. 1332—1338.
- [6] Corbett J. W., Bourgoiu J. C., Cheng L. J., Corelli J. C., Lee Y. H., Mooney P. M., Weigel C. // Radiation Effects in Semiconductors. Conf. 1976. London—Bristol, 1977. P. 1—11.
- [7] Hirata M., Saito H. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 1867—1872.
- [8] Corbett J. W., Watkins G. D., Chrenko R. M., McDonald R. S. // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 1015—1022.
- [9] Kimmerling L. C. // Radiation Effects in Semiconductors. Conf. 1976. London—Bristol, 1977. P. 221—230.
- [10] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 247 с.
- [11] Shockley W., Read Jr. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 835—842.
- [12] Scher N., Holstein T. // Phil. Mag. В. 1981. V. 44. P. 343—356.
- [13] Абакумов В. Н., Меркулов И. А., Перель В. И., Яссиевич И. Н. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 1472—1486.
- [14] Sprenger M., Muller S. H., Sieverts E. G., Ammerlaan C. A. J. // Phys. Rev. В. 1987. V. 35. P. 1566—1581.
- [15] Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 175 с.
- [16] Chen J. W., Milnes A. G. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1980. V. 10. P. 157—228.
- [17] Benton J. L., Kimmerling L. S. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 2098—2102.
- [18] Mooney P. M., Cheng L. J. // Phys. Rev. В. 1977. V. 15. P. 3836—3843.
- [19] Абакумов В. Н., Перель В. И., Яссиевич И. Н. // ФТП. 1978. Т. 12. С. 3—32.
- [20] Вернер И. В., Копаев Ю. В., Корняков Н. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 2070—2075.
- [21] Cuthbert J. D., Thomas D. G. // Phys. Rev. 1967. V. 154. P. 763—771.
- [22] Юхневич А. В. // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 322—323.
- [23] Spry R. J., Compton W. D. // Phys. Rev. 1968. V. 175. P. 1010—1020.

Институт источников тока  
Москва

Получена 25.10.1991  
Принята к печати 4.03.1992