

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПОСРЕДСТВОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Явид В. Ю.

Проанализированы возможности определения параметров рекомбинационных центров посредством дифференцирования температурных зависимостей времени жизни неосновных носителей заряда. Получены выражения, с помощью которых в рамках модели Шокли—Рида можно найти энергетическое положение уровней центров рекомбинации в запрещенной зоне, а также отношение коэффициентов захвата электронов и дырок на эти дефекты. Проведена апробация полученных выражений на примере нескольких известных центров в кремнии и германии. Показано, что дифференциальный анализ температурных зависимостей времени жизни существенным образом может повысить результативность обработки экспериментальных результатов, особенно когда процессы рекомбинации определяются несколькими типами дефектов.

Из температурных зависимостей времени жизни неосновных носителей заряда τ достоверные параметры рекомбинационных центров (РЦ) могут быть определены лишь в том случае, когда процессы рекомбинации в широком интервале температур определяются одним уровнем. Такая ситуация обычно реализуется при целенаправленном легировании полупроводникового кристалла глубокими примесями. Однако очень часто в процессе изготовления приборов, например на стадиях термического или радиационного воздействия, в базовых кристаллах, как правило, образуется несколько видов РЦ. Кроме того, если учесть, что концентрация различных РЦ может существенным образом изменяться от образца к образцу в зависимости от условий выращивания кристалла, наличия в нем неконтролируемых примесей, режимов термообработки или облучения, то часто невозможно определить не только всю совокупность параметров РЦ, но даже положение их уровней в запрещенной зоне.

Информативность температурных зависимостей τ можно существенным образом повысить, если проводить анализ не только кривых $\tau = f(10^3/T)$, но и зависимостей $kTd(1/\tau)/dE_F = f(E_F)$. Аналогичный подход был ранее разработан применительно к температурным зависимостям концентрации равновесных носителей заряда [1] и успешно использован при анализе экспериментальных результатов [2, 3].

В настоящей работе в рамках модели Шокли—Рида получены выражения, с помощью которых по экспериментальным температурным зависимостям τ можно определить энергетическое положение уровней РЦ в запрещенной зоне ΔE_c , а также отношение коэффициентов захвата электронов и дырок на эти дефекты. На примере нескольких известных центров в Si и Ge проиллюстрированы возможности предлагаемого метода.

Найдем $kTd(1/\tau)/dE_F$ в явном виде в материале n -типа проводимости. В случае, когда концентрация РЦ N меньше концентрации электронов проводимости n_0 , скорость рекомбинации $1/\tau$ через дискретные уровни дефектов в соответствии с моделью Шокли—Рида [4] может быть представлена в виде

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\gamma_p N}{1 + e^x}, \quad (1)$$

где

$$x = -\frac{\Delta E + E_F}{kT}, \quad (2)$$

если уровень в верхней половине запрещенной зоны, а

$$(n_0 + n_1) > \frac{\gamma_p}{\gamma_n} p_1, \quad (3)$$

γ_n и γ_p — коэффициенты захвата электронов и дырок на центр соответственно, $n_1 = N_c \exp(-\Delta E/kT)$ и $p_1 = P_v \exp[-(\Delta E_g - \Delta E)/kT]$ — концентрации электронов и дырок в s - и v -зонах при совпадении уровня Ферми E_F с уровнем дефекта ΔE .

Если (3) не выполняется, что обычно имеет место, когда уровень расположен в нижней половине ΔE_g ,

$$x = \alpha - \frac{(\Delta E_g - \Delta E) + E_F}{kT}, \quad (4)$$

где

$$\alpha = \ln \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_n} \frac{P_v}{N_c} \right). \quad (5)$$

Тогда

$$kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} = \frac{\partial(1/\tau)}{\partial x} \frac{dx}{dE_F} kT. \quad (6)$$

С учетом положения ΔE в запрещенной зоне (6) может быть записано в виде

$$kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} = \frac{\gamma_p N}{4} \frac{1}{\cosh^2(x/2)} \left[1 + x \frac{d(kT)}{dE_F} \right], \quad (7)$$

если уровень в верхней половине ΔE_g , или

$$kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} = \frac{\gamma_p N}{4} \frac{1}{\cosh^2(x/2)} \left[1 + (x - \alpha) \frac{d(kT)}{dE_F} \right], \quad (8)$$

если уровень расположен в нижней половине ΔE_g .

Характерным для обеих зависимостей $kT d(1/\tau)/dE_F$ от положения уровня Ферми в запрещенной зоне является наличие на них максимума в точке $x=0$, который связан с экстремальным поведением $\partial(1/\tau)/\partial x \sim \cosh^{-2}(x/2)$. Член же, заключенный в квадратные скобки выражения (7) или (8), слабо зависит от положения E_F и температуры по сравнению с изменением $\cosh^{-2}(x/2)$. Тем не менее местонахождение максимума на зависимости $kT d(1/\tau)/dE_F = f(E_F)$ при двух рассматриваемых положениях уровня в запрещенной зоне различным образом связано с параметрами РЦ. Действительно, когда уровень расположен в верхней половине запрещенной зоны, из (2) следует, что

$$E_F^{\max} = -\Delta E, \quad (9)$$

$$kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} (E_F^{\max}) = \frac{1}{4} \gamma_p N, \quad (10)$$

так как член в квадратных скобках выражения (7) обращается в единицу.

В другом рассматриваемом случае (ΔE в нижней половине ΔE_g) как положение максимума на кривой $kT d(1/\tau)/dE_F = f(E_F)$, так и абсолютное значение $kT d(1/\tau)/dE_F (E_F^{\max})$ зависят от соотношения коэффициентов захвата электронов и дырок на центр γ_p/γ_n и эффективных масс свободных электронов и дырок, так как $N_c/P_v \sim (m_e/m_h)^{3/2}$. Действительно, из (4) и (8) следует, что

$$E_F^{\max} = -(\Delta E_g - \Delta E) + kT\alpha, \quad (11)$$

$$kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} (E_F^{\max}) = \frac{\gamma_p N}{4} \left[1 - a \frac{d(kT)}{dE_F} \right]. \quad (12)$$

В соответствии с (11) для акцепторных центров ($\alpha > 1$) максимум на зависимости $kTd(1/\tau)/dE_F(E_F)$ будет наблюдаться при значениях E_F , меньших, чем расстояние от уровня дефекта до потолка валентной зоны. Так как в рассматриваемом случае $d(kT)/dE_F < 0$, то член, заключенный в квадратные скобки выражения (12), будет больше единицы, а $kTd(1/\tau)/dE_F(E_F^{\max}) > \gamma_p N/4$.

Аналогично для донорных центров ($\alpha < 1$) будет наблюдаться максимум при $E_F > -(\Delta E_g - \Delta E)$, а $kTd(1/\tau)/dE_F(E_F^{\max}) < \gamma_p N/4$. Наблюдающееся раз-

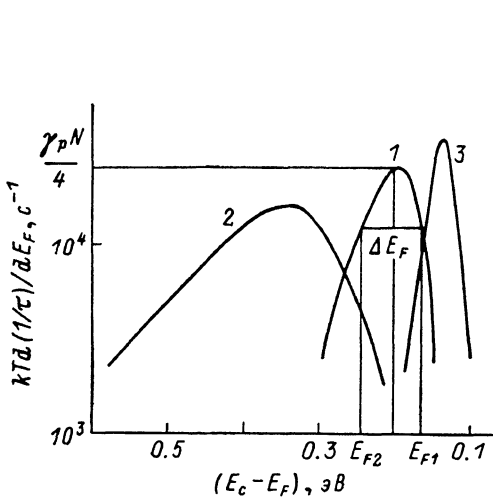


Рис. 1. Зависимость величины $kTd(1/\tau)/dE_F$ от положения уровня Ферми в запрещенной зоне для кремния n -типа.

$n_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $\gamma_p N = 1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. 1 — $E_0 = 0.20$ или $E_0 + 0.20 \text{ эВ}$, $\gamma_p/\gamma_n = 2.47$ ($\alpha = 0$); 2, 3 — $E_0 + 0.20 \text{ эВ}$; γ_p/γ_n : 2 — $2.47 \cdot 10^{-2}$, 3 — $2.47 \cdot 10^2$.

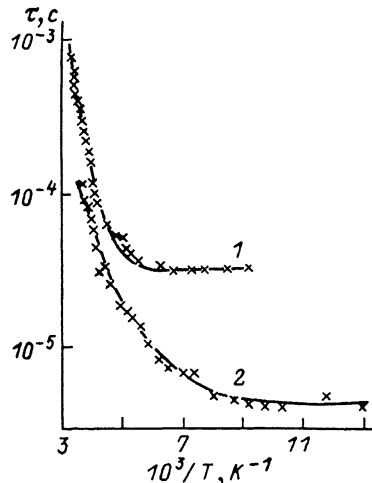


Рис. 2. Зависимости τ от температуры для германия p -типа (1) и кремния n -типа (2).

Сплошные линии — расчет.

личие в зависимостях $kTd(1/\tau)/dE_F = f(E_F)$ для рекомбинационных уровней в различных половинах запрещенной зоны позволяет при анализе экспериментальных результатов, во-первых, указать, в какой из разрешенных зон расположен уровень, а, во-вторых, если уровень в нижней половине ΔE_g , определить γ_p/γ_n . Полученные в работе соотношения (7)–(12) проиллюстрированы на рис. 1 теоретически рассчитанными зависимостями $kTd(1/\tau)/dE_F = f(E_F)$ для кремния n -типа проводимости, содержащего либо РЦ с различными уровнями в верхней половине ΔE_g , либо центр с уровнем $E_0 + 0.20 \text{ эВ}$, но различными значениями γ_p/γ_n .

Проведенный анализ выражений (7) и (8) показал невозможность однозначного определения величины ΔE только из положения максимума на зависимости $kTd(1/\tau)/dE_F = f(E_F)$. Найдем связь полуширины линии ΔE_F с параметрами РЦ. Под полушириной линии будем подразумевать в дальнейшем разность $E_{F2} - E_{F1}$, где E_{F2} и E_{F1} соответствуют значения

$$\left[kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} \right]_{1,2} = \frac{1}{2} kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} (E_F^{\max}) \quad (13)$$

по обе стороны максимума (рис. 1). Однако точное решение уравнения (13) относительно E_{F1} и E_{F2} невозможно из-за его трансцендентности. Тем не менее полуширина линии с достаточно высокой точностью может быть оценена, если $kTd(1/\tau)/dE_F$ аппроксимировать вблизи максимума функцией $\gamma_p N \cosh^{-2}(x/2)/4$. Для дефекта с уровнем в верхней половине запрещенной зоны

$$\Delta E_F = 2 \ln(3 - \sqrt{8})^{1/2} k(T_1 + T_2) \approx 3.5kT_{\max}, \quad (14)$$

$$\Delta E_F = k[\alpha(T_2 - T_1) + 2 \ln(3 - \sqrt{8})^{1/2}(T_1 + T_2)]. \quad (15)$$

Сравнение значений полуширины линий, определенных из численного решения уравнения (13), с вычисленными из выражений (14) и (15) для всех кривых, представленных на рис. 1, показало, что расхождение между точным и приближенными значениями ΔE_F не превысило нескольких процентов.

Характерная особенность дефектов с рекомбинационным уровнем в верхней половине запрещенной зоны состоит в том, что ΔE_F не зависит ни от свойств центров, ни от свойств материала и приблизительно равна $3.5 kT_{\max}$. В другом случае, когда положение уровня отсчитывается от потолка v -зоны, ΔE_F определяется логарифмом отношения коэффициентов захвата и эффективных плотностей состояний электронов и дырок. Так как P_p/N_c для большинства полупроводников в настоящее время хорошо известно, то, используя (5) и (15), легко найти γ_p/γ_n .

Все полученные выражения для материала n -типа проводимости являются пригодными и для анализа температурных зависимостей в кристаллах p -типа при условии, что ΔE и E_F отсчитываются от потолка v -зоны, а величины γ_p и α заменяются на γ_n и $-\alpha$.

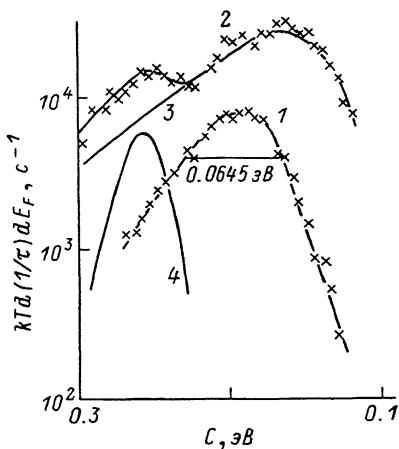


Рис. 3. Зависимости $kTd(1/\tau)dE_F$ от положения уровня Ферми в запрещенной зоне для германия p -типа (1) и кремния n -типа (2-4).

Сплошные линии — расчет. С: 1 — $(E_F - E_p)$; 2-4 — $(E_c - E_F)$; 3, 4 — парциальные вклады дефектов с уровнями $E_p + 0.07$ и $E_p + 0.55$ эВ соответственно.

Рассмотрим применимость полученных выражений для анализа конкретных экспериментальных зависимостей $\tau = f(10^3/T)$. На рис. 2 и 3 (кривые 1) приведены температурная зависимость τ_n и зависимость $kTd(1/\tau_n)dE_F$ для германия p -типа проводимости ($p_0 = 1.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Рекомбинация неосновных носителей в данном материале определяется хорошо изученным дефектом с уровнем $E_p + (0.20 \pm 0.02)$ эВ [5, 6]. Экспериментальная зависимость $\tau_n = f(10^3/T)$ полностью определяется перезарядкой только одного уровня и поэтому удобна для апробации полученных в настоящей работе соотношений. Из рис. 3 (кривая 1) видно, что зависимость $kTd(1/\tau_n)dE_F = f(E_F)$ имеет ярко выраженный экстремальный характер с максимумом при $E_F = -\Delta E = 0.195$ эВ и полушириной линии $\Delta E_F = 0.0645$ эВ $\approx 3.5 kT_{\max}$. Значения $\gamma_n N = 3.15 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, определенные в точке максимума и из температурной зависимости τ_n , в области низких температур совпали. Представленная на рис. 3 сплошной линией теоретическая зависимость $kTd(1/\tau_n)dE_F = f(E_F)$ хорошо описывает полученные из эксперимента данные.

Как уже отмечалось ранее, температурные зависимости τ , описывающиеся корректно с помощью одного рекомбинационного уровня, на практике встречаются довольно редко. В том случае, когда рекомбинация неравновесных носителей заряда определяется несколькими типами РЦ, концентрация которых меньше концентрации основных равновесных носителей заряда, в условиях низкого уровня возбуждения величина τ определяется следующим простым выражением [7]:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^k \frac{1}{\tau_i}, \quad (16)$$

где τ_i — время жизни относительно i -го центра по Шокли—Риду [4]. Это означает, что

$$kT \frac{d(1/\tau)}{dE_F} = kT \sum_{i=1}^k \frac{d(1/\tau_i)}{dE_F}. \quad (17)$$

Из (17) следует, что $d(1/\tau)/dE_F$ есть простая сумма производных для скоростей рекомбинации на отдельных центрах и может быть выражена посредством (7) и (8).

На рис. 2 и 3 (кривые 2) представлены зависимости времени жизни дырок τ_p от температуры и $kTd(1/\tau_p)/dE_F$ от уровня Ферми в кремнии n -типа проводимости ($n_0=2.1 \cdot 10^{13}$ см⁻³), выращенном зонной плавкой. Температурная зависимость τ_p не позволяет дать четкого ответа даже на такой вопрос, как с одним или несколькими типами локальных уровней связана рекомбинация дырок в данном материале. Напротив, зависимость $kTd(1/\tau_p)/dE_F(E_F)$ показывает, что τ_p определяют два РЦ, которым соответствуют максимумы при $E_F^1=0.17$ эВ и $E_F^2=0.25$ эВ. Определим параметры данных центров. Полуширина первого из них $\Delta E_F^1=0.094$ эВ заметно отличается от $3.5 kT_{\max}=0.046$ эВ, что однозначно указывает на положение уровня в нижней половине ΔE_g . Используя выражения (11), (12) и (15), оценим величины γ_{p1}/γ_{n1} , ΔE_1 и $\gamma_{p1}N_1$, которые соответственно оказались равными $1.07 \cdot 10^{-3}$, 0.07 эВ и $2.25 \cdot 10^5$ с⁻¹. Поскольку данный дефект обладает ярко выраженными донорными свойствами ($\gamma_n \gg \gamma_p$), а его концентрация возрастает с длительностью термообработки при 1100 °С, можно предположить, что он связан с известными термодонорами [8, 9], которые образовались в процессе изготовления материала.

Оценить параметры другого РЦ значительно сложнее, так как имеющихся данных недостаточно для того, чтобы с необходимой точностью определить ΔE_F^2 , что связано с небольшой амплитудой второго максимума. Поэтому для нахождения параметров РЦ был проведен обсчет экспериментальной зависимости $kTd(1/\tau_p)/dE_F(E_F)$ методом наименьших квадратов по формуле (17) в двух случаях: когда второй уровень расположен в верхней половине ΔE_g и когда в нижней. Расчет показал, что хорошее согласие с экспериментом имеет место лишь во втором случае. Причем $\Delta E_2=E_g+0.55$ эВ, $\gamma_p/\gamma_n=1.9 \cdot 10^7$ (215 К), $\gamma_{p2}N_2=1.5 \cdot 10^4$ с⁻¹. На рис. 2 и 3 представлены сплошными линиями теоретические зависимости $\tau_p=f(10^3/T)$ и $kTd(1/\tau_p)/dE_F=f(E_F^1)$, а также парциальные вклады каждого из центров.

С целью сведения возможной погрешности к минимуму при определении параметров РЦ следует учитывать по крайней мере два обстоятельства: во-первых, соблюдать условия, налагаемые статистикой Шокли—Рида, а именно относительно невысокую концентрацию РЦ и низкий уровень возбуждения, а, во-вторых, проявлять определенную осторожность при оценке величины ΔE в тех случаях, когда смещение E_F слабо зависит от температуры, например, вблизи середины запрещенной зоны. И тем не менее дифференциальный анализ температурных зависимостей времени жизни неосновных носителей заряда может существенным образом повысить результативность при обработке экспериментальных данных, особенно когда рекомбинационные процессы определяются несколькими типами дефектов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Hoffmann H. J. — Appl. Phys., 1979, v. 19, N 3, p. 307—312.
- [2] Литвинов В. В., Пальчик Г. В., Уренев В. И. — ФТП, 1985, т. 19, в. 8, с. 1366—1370.
- [3] Latushko Ya. I., Makarenko L. F., Markevich V. P., Murin L. I. — Phys. St. Sol. (a), 1986, N 2, p. K181—K184.
- [4] Shockley W., Read W. T. — Phys. Rev., 1952, v. 87, N 5, p. 835—842.
- [5] Литовченко П. Г., Гаврилов Г. М., Бородавский Я. А. — ФТП, 1974, т. 8, в. 5, с. 954—962.
- [6] Шадурская Л. И., Явид В. Ю. — ФТП, 1982, т. 16, в. 4, с. 758—759.
- [7] Okada J. — J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, p. 1338—1344.
- [8] Галкин Г. Н., Нолле Э. Л., Вавилов В. С. — ФТТ, 1961, т. 3, в. 8, с. 2355—2361.
- [9] Tomek K. — Czech. J. Phys., 1970, v. 20, N 2, p. 222—229.