

Участие электронной подсистемы кристалла в реакциях распада комплексов дефектов в полупроводниках

© Н.И. Бояркина

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 12 июля 1999 г. Принята к печати 27 октября 1999 г.)

Рассмотрены реакции распада комплексов дефектов в полупроводниках. Вклад электронной подсистемы в скорость реакции учитывается через добавку изменения энергии электронной подсистемы кристалла (в результате протекания реакции) к энергетическому барьеру реакции. Сравнение теории с экспериментом проводится на примере реакций распада E -центров в облученном кремнии n -типа проводимости, легированном фосфором. Объяснена зависимость температуры стадии изохронного отжига E -центров от концентрации донорной примеси. Первая стадия отжига ($T_{\text{ann}} \approx 400$ К) в низкоомном кремнии обусловлена распадом E -центров и объясняется с привлечением модели вакансии, как двойного акцепторного центра, обладающего отрицательной корреляционной энергией и значениями уровней перезарядки вакансии $E_V(0/-) = E_c - 0.09$ эВ, $E_V(-/-) = E_c = -0.39$ эВ. Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных получено: величина энергии диссоциации E -центра $U_{a0} \approx 0.96$ эВ, фактор вырождения $g_E^-/g_E^0 = 1/16$.

Введение

В ряде работ (см., например, [1,2]) обращалось внимание на тот факт, что дефекты — участники квазихимических реакций в полупроводниках, — как правило, электрически заряжены, что не может не сказаться на скоростях прямых и обратных реакций и, следовательно, на концентрациях тех или иных типов комплексов.

Реакции между заряженными центрами рассмотрены, в частности, в работе [3], в которой получены выражения для констант скорости реакций образования и распада комплексов дефектов в полупроводниках. При теоретическом рассмотрении реакций распада многозарядных центров, проведенном в работе [3], энергозатраты, связанные с захватом или выбросом носителей заряда начальными компонентами реакции, были учтены посредством добавки этих затрат к энергетическому барьеру реакции.

Но исчезновение или появление многозарядного центра в любом, из возможных для него, зарядовом состоянии нарушает квазиравновесное распределение этих центров по зарядовым состояниям. Например, даже в случае "электронно-нейтральной" реакции, рассмотренной в работе [3]:



(здесь A , B и C — участники реакции, верхние индексы указывают их зарядовые состояния), изменение концентрации любого из нейтрально заряженных многозарядных центров — A , B или C — влечет за собой изменение в распределении этого центра по зарядовым состояниям. Восстановление квазиравновесия в соответствии с положением уровня Ферми путем обмена электронами между реагентами и разрешенными зонами (проводимости и валентной) связано с энергозатратами, которые в этой работе не учитывались.

В данной работе предлагается способ учета энергозатрат, связанных с перестройкой электронной подсистемы кристалла в реакциях распада комплексов дефектов в полупроводниках.

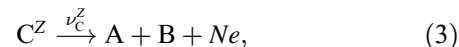
Учет вклада электронной подсистемы кристалла в скорость реакции распада комплексов дефектов

Рассмотрение проведем на примере реакции распада двухчастичного комплекса дефектов C на составляющие его компоненты:



где ν_C — константа скорости этой реакции.

Следуя [3], полагаем, что реакция (2) протекает параллельно по независимым друг от друга каналам, различающимся зарядовыми состояниями Z распадающегося комплекса C :



где ν_C^Z — константа скорости этой реакции, член Ne характеризует "электронный выход" реакции (N — функция параметров Z , ν_C^Z ; e — электрон). Зарядовые состояния высвобождающихся центров A и B определяются их функциями зарядовых состояний.

Скорости реакций (2), (3) записываются следующим образом:

$$\frac{d[C]}{dt} = -\nu_C[C], \quad (4)$$

$$\frac{d[C^Z]}{dt} = -\nu_C^Z[C^Z], \quad (5)$$

где $[C]$ и $[C^Z]$ — концентрации комплекса C полная и в зарядовом состоянии Z соответственно. Очевидно, что

$$[C] = \sum_Z [C^Z]. \quad (6)$$

Из соотношений (4), (6) получим

$$\frac{d[C]}{dt} = \sum_Z \frac{d[C^Z]}{dt} = - \sum_Z \nu_C^Z [C^Z] = - \sum_Z \nu_C^Z f_C^Z [C], \quad (7)$$

где f_C^Z — вероятность нахождения комплекса С в зарядовом состоянии Z. Сопоставляя выражения (4) и (7), для константы ν_C получим

$$\nu_C = \sum_Z \nu_C^Z f_C^Z. \quad (8)$$

При протекании реакции (3) изменяются концентрации центров А, В и С. Изменяется и распределение их по зарядовым состояниям. Отслеживая эти изменения, центры перезаряжаются для восстановления нарушенного квазиравновесия. Будем считать, что эта перезарядка проходит достаточно быстро — так, что время перезарядки τ_{rc} много меньше времени реакции τ_r . Качественно это предположение следует из известного адиабатического приближения. Энергия, расходуемая реагентами при перезарядке, составляет часть энергетического барьера реакции. Величина этой энергии равна изменению энергии электронной подсистемы кристалла в результате протекания реакции. Тогда выражение для констант скорости ν_C^Z запишется следующим образом:

$$\nu_C^Z = \theta_C^Z \exp\left(-\frac{\delta w_C^{Ze}}{kT}\right), \quad (9)$$

где θ_C^Z — константа скорости реакции распада комплекса С в зарядовом состоянии Z без учета вклада электронной подсистемы кристалла, δw_C^{Ze} — изменение энергии электронной подсистемы в результате протекания реакции (3) в расчете на один распавшийся комплекс С. Для константы θ_C^Z воспользуемся выражением (2.12) из работы [3]:

$$\theta_C^Z = \theta_{C0}^Z \exp\left(-\frac{U_C^Z}{kT}\right), \quad (10)$$

где U_C^Z — энергетический барьер реакции распада комплекса С в зарядовом состоянии Z без учета вклада электронной подсистемы, θ_{C0}^Z — предэкспоненциальный множитель, зависящий от радиуса реакции и частоты колебаний дефектов — компонентов комплекса.

Изменение энергии электронной подсистемы кристалла в результате протекания реакции (3) δw_C^{Ze} определится изменением концентраций заряженных центров А, В и С. Для определенности рассмотрим кристалл *n*-типа проводимости. С распадом комплекса С в количестве, равном $\delta[C]$, и образованием центров А и В в количествах $\delta[A] = \delta[B] = \delta[C]$ из зоны проводимости на уровни вновь образовавшихся центров А и В перейдут следующие количества электронов:

$$\begin{aligned} \delta n_A &= (f_A^- + 2f_A^{--} + \dots - f_A^+ - 2f_A^{++} - \dots) \delta[A], \\ \delta n_B &= (f_B^- + 2f_B^{--} + \dots \\ &\quad - f_B^+ - 2f_B^{++} - \dots) \delta[B], \end{aligned} \quad (11)$$

а с распавшихся комплексов С в зону проводимости перейдет число электронов, равное

$$\begin{aligned} \delta n_C &= (f_C^- + 2f_C^{--} + \dots \\ &\quad - f_C^+ - 2f_C^{++} - \dots) \delta[C]. \end{aligned} \quad (12)$$

Изменение энергии электронной подсистемы в расчете на один распавшийся комплекс С при этом составит

$$\delta w_C^{Ze} = (\Delta W_A^{Ze} + \Delta W_B^{Ze} + \Delta W_C^{Ze}) / \delta[C], \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta W_A^{Ze} &= [-[\varepsilon_A^- f_A^- + (\varepsilon_A^- + \varepsilon_A^{--}) f_A^{--} + \dots] \\ &\quad + [\varepsilon_A^+ f_A^+ + (\varepsilon_A^+ + \varepsilon_A^{++}) f_A^{++} + \dots]] \delta[A], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_B^{Ze} &= [-[\varepsilon_B^- f_B^- + (\varepsilon_B^- + \varepsilon_B^{--}) f_B^{--} + \dots] \\ &\quad + [\varepsilon_B^+ f_B^+ + (\varepsilon_B^+ + \varepsilon_B^{++}) f_B^{++} + \dots]] \delta[B], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_C^{Ze} &= [[\varepsilon_C^- f_C^- + (\varepsilon_C^- + \varepsilon_C^{--}) f_C^{--} + \dots] \\ &\quad - [\varepsilon_C^+ f_C^+ + (\varepsilon_C^+ + \varepsilon_C^{++}) f_C^{++} + \dots]] \delta[C]. \end{aligned} \quad (16)$$

В итоге для изменения энергии электронной подсистемы получим

$$\begin{aligned} \delta w_C^{Ze} &= -[\varepsilon_A^- f_A^- + (\varepsilon_A^- + \varepsilon_A^{--}) f_A^{--} + \dots] \\ &\quad + [\varepsilon_A^+ f_A^+ + (\varepsilon_A^+ + \varepsilon_A^{++}) f_A^{++} + \dots] \\ &\quad - [\varepsilon_B^- f_B^- + (\varepsilon_B^- + \varepsilon_B^{--}) f_B^{--} + \dots] \\ &\quad + [\varepsilon_B^+ f_B^+ + (\varepsilon_B^+ + \varepsilon_B^{++}) f_B^{++} + \dots] \\ &\quad + [\varepsilon_C^- f_C^- + (\varepsilon_C^- + \varepsilon_C^{--}) f_C^{--} + \dots] \\ &\quad - [\varepsilon_C^+ f_C^+ + (\varepsilon_C^+ + \varepsilon_C^{++}) f_C^{++} + \dots]. \end{aligned} \quad (17)$$

Видно, что δw_C^{Ze} зависит от температуры и положения уровня Ферми в запрещенной зоне, но одинаково для всех зарядовых состояний распадающегося комплекса С, т. е. $\delta w_C^{Ze} = \delta w_C^e$. Выражения (9), (8) принимают вид

$$\nu_C^Z = \theta_C^Z \exp\left(-\frac{\delta w_C^e}{kT}\right), \quad (18)$$

$$\nu_C = \sum_Z \theta_C^Z f_C^Z \exp\left(-\frac{\delta w_C^e}{kT}\right). \quad (19)$$

Отжиг E-центров. Расчет и сравнение с экспериментом

Для сопоставления полученного результата с экспериментальными данными рассмотрим конкретный пример распада E-центра в кремнии (комплекса

(вакансия V)—(атом легирующей донорной примеси D V группы)):



где ν_E — константа скорости этой реакции. В соответствии с формулами (19), (17), (10) получим выражение для ν_E :

$$\nu_E = \exp(-\delta w_E^e/kT) \left(\theta_{E0}^0 f_E^0 + \theta_E^{-1} f_E^- \right), \quad (21)$$

где

$$\delta w_E^e = \varepsilon_E f_E^- + \varepsilon_D f_D^+ - \varepsilon_V^- f_V^- - (\varepsilon_V^- + \varepsilon_V^{--}) f_V^{--}; \quad (22)$$

$$\theta_E^Z = \theta_{E0}^Z \exp\left(-\frac{U_E^Z}{kT}\right), \quad Z = -1, 0. \quad (23)$$

Результаты расчета восстановления концентрации электронов в зоне проводимости кристаллов кремния с разными уровнями легирования при изохронном отжиге E -центров, выполненные в соответствии с формулами (21)–(23), представлены на рис. 1. Предполагалось, что отжиг идет по механизму распада комплекса на составляющие его компоненты. Энергия активации отжига E -центра в обоих зарядовых состояниях — нулевом (U_E^0) и отрицательном (U_E^-) — принималось одной и той же, равной $U_{a0} = 0.96$ эВ. На рис. 1 представлена доля невосстановленной концентрации электронов

$$f = \frac{n_0 - n_T}{n_0 - n_{\text{rad}}},$$

где n_0 — концентрация электронов до облучения, n_{rad} — после облучения, n_T — после отжига при температуре $T = T_{\text{ann}}$; степень компенсации при облучении $(n_0 - n_{\text{rad}})/n_0 \approx 0.25$.

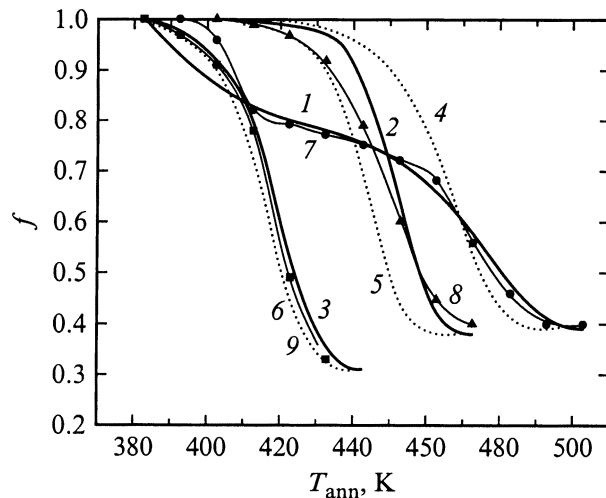


Рис. 1. Доля невосстановленной концентрации электронов в зоне проводимости облученного кремния n -типа проводимости в зависимости от температуры изохронного отжига T_{ann} . Линии 1–6 — расчет, точки и проведенные через них кривые 7–9 — эксперимент [1]. Удельное сопротивление исходного кремния ρ , Ом · см: 1, 4, 7 — 0.1; 2, 5, 8 — 1.0; 3, 6, 9 — 10. Начальная концентрация электронов перед отжигом n_{rad} , 10^{14} см $^{-3}$: 1, 4, 7 — 500; 2, 5, 8 — 37; 3, 6, 9 — 2.1.

Экспериментально отжиг E -центров исследовался во многих работах (см., например, [1,4–8]). Авторами работы [4] был предложен механизм отжига E -центра путем миграции его как целого к стокам и получено значение энергии активации отжига для нейтрально заряженного E -центра, равное (0.93 ± 0.05) эВ. В работе [5] по результатам изотермического отжига высокоомного кремния ($\rho \geq 50$ Ом · см), облученного γ -квантами, было определено, что этот процесс — реакция 1-го рода с энергией активации $E_a \approx 0.94$ эВ для кремния, легированного фосфором, и $E_a \approx 1.5$ эВ — для легированного мышьяком. Авторы [1] привели соображения в пользу другого механизма — диссоциации E -центра на составляющие его компоненты — атом легирующей донорной примеси и вакансию, мигрирующую по кристаллу после высвобождения. В работе [6] на основании анализа результатов отжига E -центров, введенных электронным облучением в кремний, легированный мышьяком, сделан вывод о том, что доминирующим процессом при удалении E -центра является его диссоциация.

Наблюдающееся в экспериментах увеличение температуры, соответствующей стадии изохронного отжига E -центров, с ростом концентрации доноров авторы [1] объяснили влиянием зарядового состояния центров на скорость их термического распада. В той же работе были сделаны оценки энергии активации отжига E -центра (в нулевом зарядовом состоянии) $E_a \approx 0.9$ – 1.2 эВ, и в отрицательно заряженном — $E_a \approx 1.2$ – 1.6 эВ.

Эксперименты по отжигу E -центров (см., например, [1]) показали, что низкоомный кремний ($\rho \leq 1$ Ом · см) отжигается в две стадии: при $T_{\text{ann}} \approx 400$ и $T \approx 460$ К, причем обе стадии, как предположено в [1] и показано в [7], обусловлены отжигом E -центров.

В предположении, что $U_E^- = U_E^0 = U_{a0}$, эффективная энергия активации процесса отжига E -центра U_a^{eff} определяется следующим выражением:

$$U_a^{\text{eff}} = U_{a0} + \delta w_E^e + U_{\text{mv}}, \quad (24)$$

где U_{a0} — энергия диссоциации комплекса без учета вклада электронной подсистемы; δw_E^e — изменение энергии электронной подсистемы кристалла в результате протекания реакции; U_{mv} — энергия миграции вакансии, высвобождающейся при распаде комплекса ($U_{\text{mv}^-} = U_{\text{mv}^{--}} = 0.18$ эВ, $U_{\text{mv}^0} = 0.38$ эВ).

Таким образом,

$$U_a^{\text{eff}} = U_{a0} + \varepsilon_E f_E^- + \varepsilon_P f_P^+ - \varepsilon_V^- f_V^- - (\varepsilon_P^{--} + \varepsilon_V^-) f_V^{--} + U_{\text{mv}}. \quad (25)$$

Видно, что U_a^{eff} зависит от положения уровня Ферми и температуры. Различие в характере отжига при изменении уровня легирования материала обусловлено зависимостью эффективной энергии активации процесса U_a^{eff} от положения уровня Ферми. Этим же объясняется разная кинетика отжига E -центров в материале, облученном разными дозами и, следовательно, по-разному закомпенсированном (см., например, [8], рис. 3).

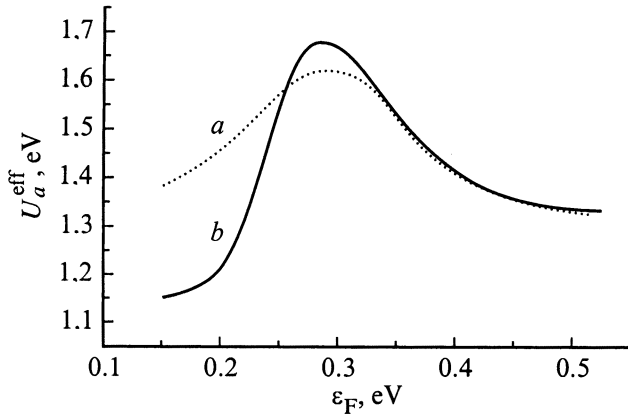


Рис. 2. Расчет зависимости эффективной энергии активации процесса отжига E -центров (U_a^{eff}) от положения уровня Ферми в запрещенной зоне n -Si (ϵ_F) при температуре $T = 390$ К ($U_{a0} = 0.96$ эВ, $g_E^-/g_E^0 = 1/16$) для случаев, когда вакансия представляет собой: a — обычный двойной акцепторный центр, b — двойной акцепторный центр с отрицательной корреляционной энергией.

Эффективная энергия активации изменяется и в процессе отжига. Стадия отжига при $T_{\text{ann}} \approx 400$ К в низкоомном кремнии обусловлена изменением U_a^{eff} при прохождении уровня Ферми через уровень смены зарядового состояния вакансии ($E_c - \epsilon_V^-$) либо ($E_c - \epsilon_V^-$). При этом изменение энергии активации δU_a^{eff} равно ϵ_V^- либо ϵ_V^- соответственно. Определенное из экспериментальных данных работы [1] значение уровня Ферми, при котором происходит это изменение U_a^{eff} , составляет величину $\epsilon_F \approx 0.24$ эВ. Изменение энергии активации δU_a^{eff} задается этой величиной. Но, по результатам проведенных расчетов, такое значение δU_a^{eff} оказалось недостаточным для наблюдения стадии отжига при $T_{\text{ann}} \approx 400$ К.

Лучшее согласие с экспериментом было получено при использовании представления о вакансии как системе $\{V^0, V^-, V^{--}\}$, обладающей отрицательной корреляционной энергией (см. [9]). В этом случае $f_V^- \ll 1$ и значение уровня энергии в запрещенной зоне, при прохождении уровня Ферми через который изменяется величина U_a^{eff} , составляет $(\epsilon_V^- + \epsilon_V^{--})/2 = 0.24$ эВ. Изменение энергии активации δU_a^{eff} при этом составит величину $(\epsilon_V^- + \epsilon_V^{--})/2 = 0.48$ эВ. Если положить $\epsilon_V^- = E_c - E_V(0/-) = 0.09$ эВ, то получим, что $\epsilon_V^{--} = E_c - E_V(-/--) = 0.39$ эВ. На рис. 2 изображены зависимости U_a^{eff} от положения уровня Ферми ϵ_F , определенные формулой (25) при $T = 390$ К для случаев:

(a) вакансия представляет собой двойной акцепторный центр

$$E_V(0/-) = E_c - \epsilon_V^- = E_c - 0.09 \text{ эВ},$$

$$E_V(-/--) = E_c - \epsilon_V^{--} = E_c - 0.39 \text{ эВ}; \quad (26)$$

(b) вакансия — двойной акцепторный центр с отрицательной корреляционной энергией

$$E_V(0/-) = E_c - \epsilon_V^- = E_c - 0.09 \text{ эВ},$$

$$E_V(-/--) = E_c - \epsilon_V^{--} = E_c - 0.39 \text{ эВ}. \quad (27)$$

Линиями 1–3 на рис. 1 представлены результаты расчета восстановления концентрации электронов в зоне проводимости n -Si при отжиге E -центра в предположении, что вакансия представляет собой двойной акцепторный центр с отрицательной корреляционной энергией. Пунктирные линии 4–6 — результат расчета, выполненного в предположении, что вакансия — обычный двойной акцепторный центр. Результаты расчета, выполненного без учета вклада электронной подсистемы и с энергиями активации отжига E -центра 1.19 эВ в нулевом зарядовом состоянии и 1.6 эВ в отрицательном (см. [1]), практически совпадают с результатами, полученными с учетом вклада электронной подсистемы и моделью вакансии как обычного двойного акцепторного центра — кривые 4–6 на рис. 1. На том же рисунке приведены экспериментальные данные, полученные в работе [1] при отжиге n -Si, облученного электронами — кривые 7–9, проведенные через экспериментальные точки. Видно хорошее согласие результатов расчета (кривые 1–3) с экспериментальными данными по отжигу E -центров в облученном n -Si (кривые 7–9).

Заключение

С использованием предложенного в данной работе механизма участия электронной подсистемы кристалла в реакциях распада комплексов дефектов в полупроводниках получено объяснение зависимости температуры, соответствующей стадии изохронного отжига E -центров в облученном n -Si, от концентрации донорной примеси. С привлечением модели вакансии как двойного акцепторного центра с отрицательной корреляционной энергией объяснен двухстадийный отжиг E -центров в низкоомном кремнии. Определены значения некоторых параметров E -центра и вакансии в n -Si, легированном фосфором: энергия диссоциации E -центра $U_{a0} \simeq 0.96$ эВ, фактор вырождения $g_E^-/g_E^0 = 1/16$, $E_V(0/-) = E_c - \epsilon_V^- = E_c - 0.09$ эВ, $E_V(-/--) = E_c - \epsilon_V^{--} = E_c - 0.39$ эВ.

Удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными свидетельствует в пользу предложенного механизма участия электронной подсистемы кристалла в реакциях распада комплексов дефектов в полупроводниках.

Автор выражает признательность С.С. Шаймееву, Л.Н. Сафронову и А.В. Васильеву за полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-15-97272).

Список литературы

- [1] L.C. Kimerling, H.M. DeAngelis, C.P. Carnes. Phys. Rev. B, **3**, 427 (1971).
- [2] А.И. Баранов, А.В. Васильев, Л.С. Смирнов. ФТП, **20**, 1132 (1986).
- [3] А.И. Баранов, А.В. Васильев, В.Ф. Кулешов, А.Ф. Вяткин, Л.С. Смирнов. *Константы скорости реакций между многозарядными центрами в полупроводниках* (Препринт, Черноголовка, 1985).
- [4] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., **134**, A1359 (1954).
- [5] M. Hirata, M. Hirata, H. Saito. J. Appl. Phys., **37**, 1867 (1966).
- [6] A.O. Evwaray. J. Appl. Phys., **48**, 1840 (1977).
- [7] A.O. Evwaray. Appl. Phys. Lett., **29**, 476 (1976).
- [8] L.C. Kimerling, C.P. Carnes. J. Appl. Phys., **42**, 3548 (1971).
- [9] G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Shluter. Phys. Rev. B, **21**, 5662 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Participation of the electron subsystem in the defect complex breakdown reactions in semiconductors

N.I. Boyarkina

Institute of Physics of Semiconductors,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The defect complex breakdown reactions in semiconductors have been considered. The contribution made by the crystal electron subsystem into the reaction rate is taken into account by adding a change in the electron subsystem energy. The comparison of the calculated results against experimental data is carried out on the example of annealing radiation-induced *E*-centers in phosphorus-doped silicon. The dependence of the isochronal annealing stage temperature on the donor impurity concentration was explained. From the comparison of theoretical and experimental data were obtained the *E*-center dissociation energy $U_{a0} \approx 0.96$ eV and degeneracy factor $g_E^-/g_E^0 = 1/16$. The first ($T \simeq 400$ K) annealing stage in the low-resistance silicon has been caused by the *E*-center decay and can be explained by employing the vacancy model as a double-acceptor center with the negative correlation energy and the values of vacancy recharge levels $E_V(0/-) = E_c - 0.09$ eV, $E_V(-/-) = E_c - 0.39$ eV.