

## Температурная зависимость ширины зоны глубоких уровней в сильнодефектном кремнии

© Я. Партыка, П.В. Жуковский<sup>¶</sup>, П. Венгерэк, А. Родзик, Ю.В. Сидоренко\*, Ю.А. Шостак\*

Люблинский технический университет,  
20-618 Люблин, Польша

\* Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 28 февраля 2002 г. Принята к печати 19 марта 2002 г.)

Исследованы температурные зависимости положения максимума и полуширины полосы поглощения нейтральными дивакансиями в кремнии, облученном нейтронами дозой  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>. Полученные результаты анализируются на основании представлений о зоне дефектных уровней, ширина которой зависит от степени компенсации и температуры.

Характерной чертой полупроводников с большими концентрациями мелких примесей является образование примесных зон. В полупроводниках, легированных мелкими примесями одного типа, примесная зона приводит сначала к уменьшению энергии ионизации, а затем, с дальнейшим увеличением концентрации примесей, к вырождению. В компенсированных полупроводниках в области низких температур примесная зона подвергается дополнительному уширению, связанному с флуктуациями электростатического потенциала [1].

В кремнии, облученном большими дозами быстрых нейтронов [2–4] и ионов [5], вследствие компенсации радиационными дефектами появляется прыжковый обмен зарядами между нейтральными дефектами. Большинство радиационных дефектов в кремнии являются амфотерными, а основным зарядовым состоянием для них является нейтральное [6]. В связи с этим компенсация такими дефектами происходит иным образом, чем при одновременном легировании мелкими донорами и акцепторами, для которых степень компенсации  $K_{sh} = N_a/N_d$  (для полупроводника *n*-типа, когда  $N_d > N_a$ ).

Это означает, что в легированном компенсированном полупроводнике *n*-типа при низких температурах концентрация положительно заряженных доноров равна концентрации отрицательно заряженных акцепторов, а  $N_d - N_a$  доноров находятся в нейтральном зарядовом состоянии. Для достижения сильной компенсации концентрации примесей мелких доноров и акцепторов должны быть близки.

В случае компенсации амфотерными глубокими дефектами при больших дозах облучения нейтронами выполняется условие

$$N_D > N_{sh}, \quad (1)$$

где  $N_D$  — концентрация амфотерных дефектов,  $N_{sh}$  — концентрация мелких примесей.

Из неравенства (1) следует, что перекомпенсация амфотерными глубокими примесями при низких температурах не происходит. При  $N_D > N_d$  все электроны

с доноров перейдут на глубокие уровни дефектов, а дальнейшее увеличение концентрации  $N_D$  приведет к росту концентрации дефектов в нейтральном зарядовом состоянии.

В связи с этим кремний *n*-типа, облученный большими дозами радиации ( $N_D \gg N_d$ ), при отсутствии прыжкового обмена зарядами является полупроводником, слабо компенсированным глубокими амфотерными дефектами, поскольку

$$\frac{N_d}{N_D} \ll 1. \quad (2)$$

Степень компенсации дополнительно уменьшается вследствие образования при облучении примесно-дефектных комплексов, например фосфор–вакансия, которые, будучи глубокими центрами, уменьшают концентрацию мелких доноров. В этом случае степень компенсации кремния, облученного большими дозами радиации, есть

$$K_{ir} \ll \frac{N_d}{N_D} \ll 1. \quad (3)$$

Неравенство (3) означает, что степень компенсации сильнодефектного кремния необходимо искать в ином, чем  $N_d/N_D$ , виде.

В [5,7] показано, что в случае прыжкового обмена электрона между нейтральными амфотерными дефектами с глубокими уровнями возникают пары положительно и отрицательно заряженных дефектов, а их концентрация равна

$$N^+ = N^- = \frac{N_D P(T) \tau}{2P(T) \tau + 1}, \quad (4)$$

где  $P(T)$  — вероятность прыжковой перезарядки, которую можно записать, например, в виде, предложенном в [8];  $\tau$  — время существования дефекта в заряженном состоянии.

Тогда

$$K_{ir}(T) = \frac{N^+}{N_D} = \frac{P(T) \tau}{2P(T) \tau + 1}. \quad (5)$$

Как видно из (5), в кремнии, компенсированном глубокими амфотерными дефектами, степень компенсации

<sup>¶</sup> E-mail: pawel@elektron.pol.lublin.pl

является функцией температуры  $T$ , поскольку  $P(T)$  и  $\tau$  зависят от температуры. Ширина примесной зоны зависит как от концентрации примесей, так и от степени компенсации [9].

Флуктуации электростатического потенциала в полупроводнике можно описать среднеквадратичной амплитудой  $B$ . Согласно [10],

$$B \approx \frac{e^2(N_a + N_d)^{2/3}}{\chi(N_a - N_d)^{1/3}}. \quad (6)$$

В нашем случае  $N_a + N_d \approx N_D$ ;  $N_a - N_d$  — число дефектов в нейтральном зарядовом состоянии. Согласно [7],

$$N_0 = N_a - N_d = \frac{N_D}{2P(T)\tau + 1}. \quad (7)$$

Тогда

$$B \approx \frac{e^2 N_D^{1/3} [2P(T)\tau + 1]^{1/3}}{\chi}. \quad (8)$$

Распределение глубоких центров по энергиям в образовавшейся примесной зоне [10] есть

$$N(E) = \frac{N_D}{\sqrt{2\pi}B} \exp\left(\frac{-E^2}{2B^2}\right), \quad (9)$$

где энергия  $E$  отсчитывается от середины зоны глубоких уровней. Подставляя в (9) выражение (8), для  $B$  получим

$$N(E) = \frac{N_D^{2/3} \chi}{\sqrt{2\pi} e^2 [2P(T)\tau + 1]^{1/3}} \times \exp\left[-\frac{E^2}{2} \left(\frac{\chi}{e^2 N_D^{1/3} [2P(T)\tau + 1]^{1/3}}\right)^2\right]. \quad (10)$$

Полуширина зоны глубоких уровней

$$\begin{aligned} \Delta E(T) &= \sqrt{8 \ln 2} B \\ &= \sqrt{8 \ln 2} \frac{e^2 N_D^{1/3} [2P(T)\tau + 1]^{1/3}}{\chi}. \end{aligned} \quad (11)$$

Или, учитывая (5),

$$\begin{aligned} \Delta E(T) &= \sqrt{8 \ln 2} \frac{e^2 N_D^{1/3}}{\chi(1 - 2K_{ir})^{1/3}} \\ &= \Delta E(0)(1 - 2K_{ir})^{-1/3}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\Delta E(0)$  — полуширина зоны для случая отсутствия компенсации и при температурах, близких к 0 К. Можно считать, что  $\Delta E(0)$  это собственная ширина зоны глубоких уровней, обусловленная взаимодействием дефектов одного типа между собой. Электростатическое взаимодействие дефектов с мелкими примесями, а также изменение зарядового состояния дефектов при прыжковом обмене электронами должно привести, как видно из (12), к дополнительному уширению зоны.

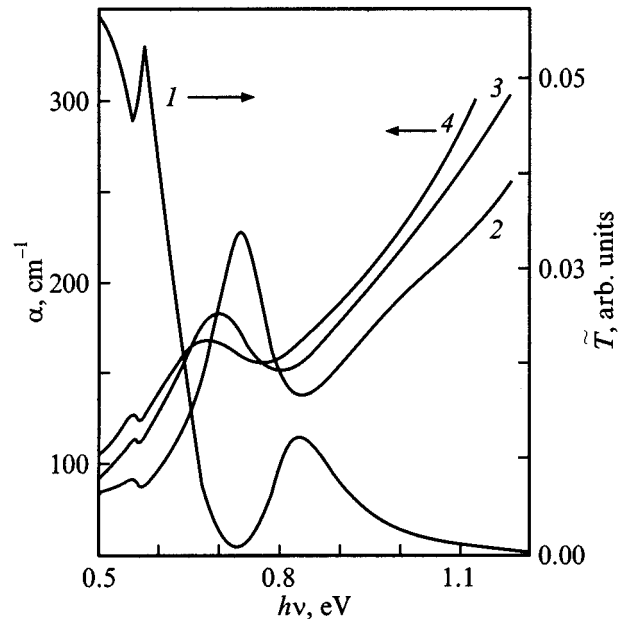
## 1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Одним из доминирующих собственных амфотерных дефектов в облученном большими дозами нейтронов кремнии являются дивакансии [11]. Их коэффициент введения составляет около  $1 \text{ см}^{-1}$  [12]. Поэтому при использованной нами дозе облучения  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  концентрация дивакансий значительно превосходит концентрацию примесно-дефектных комплексов, включающих в свой состав как мелкие, так и остаточные примеси [13]. С дивакансиями, находящимися в нейтральном зарядовом состоянии, связана полоса инфракрасного поглощения около 1.8 мкм. В данной работе были измерены спектры инфракрасного пропускания и отражения кремния с содержанием мелких доноров около  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Спектры регистрировались двухлучевым спектрометром с накопителем на персональном компьютере. Погрешность определения пропускания и отражения не превышала 0.03%. Измерения проводились в температурном диапазоне 77–420 К. Точность поддержания температуры образца составляла  $\pm 2$  К.

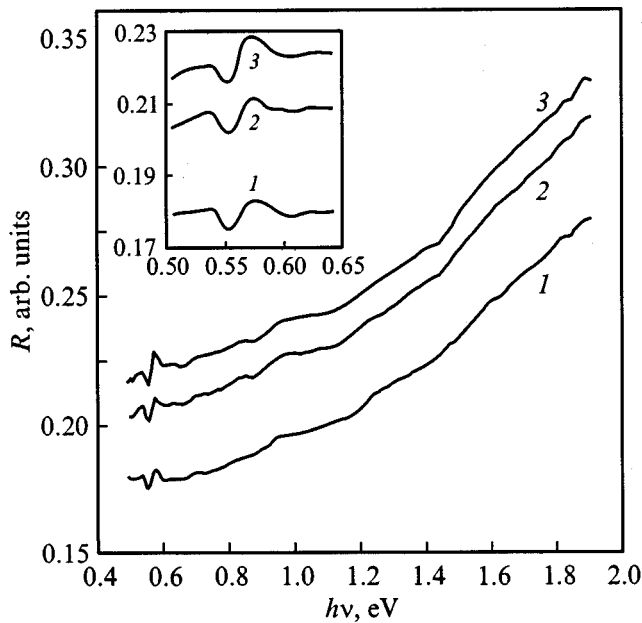
На рис. 1 представлены спектральные зависимости пропускания и коэффициента поглощения при разных температурах измерений. Коэффициент поглощения  $\alpha$  рассчитывался по формуле, приведенной в [14], учитывающей многократные отражения от обеих поверхностей образца:

$$\tilde{T} = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (13)$$

где  $d$  — толщина образца,  $\tilde{T}$  — коэффициент пропускания,  $R$  — коэффициент отражения.



**Рис. 1.** Спектры пропускания (1) и коэффициента поглощения (2–4) кремния, облученного быстрыми реакторными нейтронами потоком  $10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Температуры измерений, К: 1, 2 — 77; 3 — 293; 4 — 413.



**Рис. 2.** Спектральные зависимости коэффициента отражения кремния, облученного нейтронами.  $T, K$ : 1 — 77, 2 — 293, 3 — 413.

Обычно при вычислении  $\alpha(E)$  используют табличные данные коэффициента отражения  $R(E)$ , которые можно найти, например, в [15].

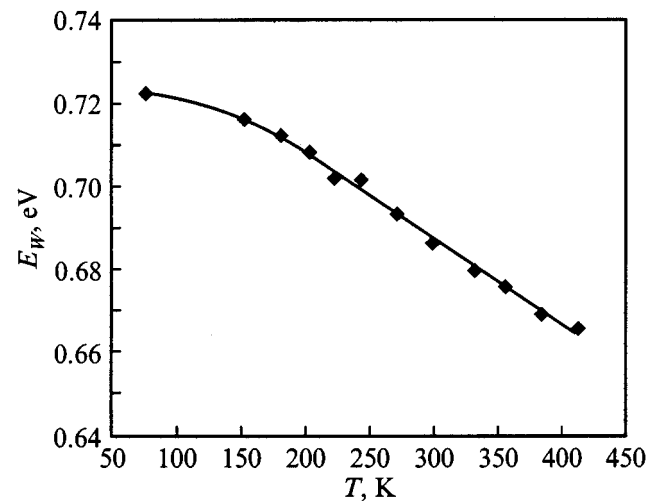
На величину  $R(E)$  влияют как качество обработки поверхности образца, так и облучение материала. Поэтому при вычислении коэффициентов поглощения нами были использованы экспериментально определенные спектральные зависимости  $R(E)$  для аналогично обработанного облученного образца значительно большей толщины (для измерения спектров пропускания  $d = 0.3$  мм, для измерения спектров отражения  $d = 2.5$  мм). Примеры спектров отражения, полученных при разных температурах, приведены на рис. 2. В исследованном спектральном диапазоне наблюдаются две линии поглощения — широкая с максимумом  $\sim 0.7$  эВ, связанная с поглощением нейтральными дивакансиями, и узкая, с максимумом  $\sim 0.56$  эВ и полушириной  $\sim 0.02$  эВ. Кроме того, в спектре присутствует близкраевое поглощение. С целью определения основных параметров полосы поглощения дивакансий — энергетического положения максимума  $E_w$  и полуширины полосы поглощения  $\Delta E_w$  — из спектральной зависимости  $\alpha(E)$  мы вычли величину коэффициента близкраевого поглощения, которое может привести к некоторому изменению  $E_w$  и  $\Delta E_w$ . Определенные таким образом величины представлены на рис. 3, 4.

Как видно из рис. 3, в интервале температур 77–420 К величина  $E_w$  уменьшается сначала сублинейно (до  $\sim 200$  К), а затем практически линейно. На участке 200–420 К температурный коэффициент изменения положения максимума полосы поглощения дивакансий составляет около  $(-2.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-4}$  эВ  $\cdot$  К $^{-1}$ . Изменения  $E_w$  происходят подобным образом, как и температурное

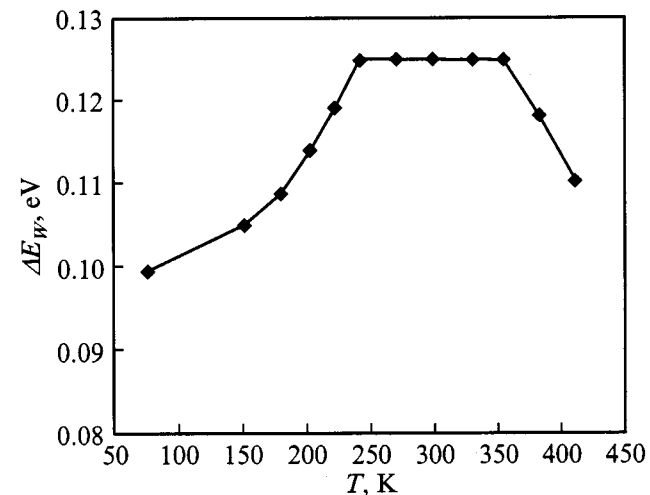
изменение ширины запрещенной зоны, которая в области температур до 220 К уменьшается нелинейно, а при  $T > 220$  К — линейно. Температурный коэффициент изменения  $\Delta E_g$  составляет  $-2.84 \cdot 10^{-4}$  эВ  $\cdot$  К $^{-1}$  [16].

Принято считать, что полоса поглощения около 0.7 эВ связана с внутрицентровыми электронно-колебательными переходами нейтральных дивакансий.

Если предполагать, что полоса поглощения около 0.7 эВ связана с переходами электронов с уровней основного состояния нейтральных дивакансий, то значительная полуширина полосы (около 0.1–0.12 эВ, см. рис. 4) связана с тем, что глубокие уровни дивакансий образуют зону. Как следует из рис. 4, полуширина полосы поглощения дивакансиями начинает увеличиваться при  $T > 100$  К, в области 250–350 К остается постоянной, а при  $T > 350$  К уменьшается. Таким образом, и положение максимума, и ширина зоны глубоких уровней дивакансий зависят от температуры.



**Рис. 3.** Температурная зависимость положения максимума полосы поглощения дивакансий в кремнии, облученном нейтронами.



**Рис. 4.** Температурная зависимость ширины полосы поглощения дивакансий.

При данной дозе облучения дивакансии являются преобладающими дефектами. Поэтому прыжковый обмен электронами происходит между соседними нейтральными дивакансиями. При достаточно низких температурах, когда вероятность прыжкового обмена мала, т.е.  $P(T)\tau \approx 0$ , из формулы (11) следует, что собственная ширина зоны глубоких уровней  $\Delta E(0)$  зависит от концентрации дефектов  $N_D$ . Полагая в формуле (11)  $P(T)\tau = 0$ , найдем связь собственной ширины зоны с концентрацией:

$$N_D = \left( \frac{\Delta E(0)\chi}{\sqrt{8 \ln 2} e^2} \right)^3. \quad (14)$$

Формула (14) позволяет по результатам низкотемпературных измерений полуширины линии поглощения  $\Delta E(0)$  рассчитать концентрацию дефектов.

Как видно из рис. 4, для нейтральных дивакансий при  $T = 77$  К  $\Delta E(0) = 0.10$  эВ. Этому, согласно формуле (14), соответствует концентрация дивакансий около  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с результатами спектроскопических исследований, приведенными в [12].

В работе [17] получено выражение, дающее приближенную оценку ширины примесной зоны:

$$\Delta E \approx \frac{2e^2}{\chi R}, \quad (15)$$

где  $R \approx N_D^{-1/3}$  — среднее расстояние между примесями или дефектами. Концентрации дивакансий  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , рассчитанной нами по формуле (14) на основании экспериментальных данных, соответствует, согласно формуле (15), ширина зоны глубоких уровней около 0.1 эВ. Таким образом, приведенная в работе модель хорошо согласуется с известными ранее данными [17] для области низких температур, где  $\Delta E = \text{const}$ . Проведенный нами учет влияния степени компенсации и температуры приводит к дополнительному уширению примесной зоны — формула (12). При степени компенсации, близкой к 0.5, ширина зоны может увеличиться в несколько раз по сравнению со случаем отсутствия компенсации при низких температурах.

Дивакансии в зависимости от зарядового состояния вносят в запрещенную зону четыре уровня. Положительному зарядовому состоянию соответствует уровень  $E_v + 0.21$  эВ ( $E_c - 0.94$  эВ), отрицательному —  $E_c - 0.39$  эВ, а двукратно отрицательному —  $E_c - 0.22$  эВ [13,17].

Зона уровней, соответствующих нейтральному зарядовому состоянию, находится между уровнями положительного и отрицательного зарядовых состояний, и в зависимости от температуры ее максимум занимает положение от  $E_c - 0.72$  эВ при  $T = 77$  К до  $E_c - 0.67$  эВ при  $T = 400$  К (рис. 3). Обращает на себя внимание факт, что полуширина зоны уровней нейтральных дивакансий (рис. 4) всего в несколько раз меньше, чем энергетический зазор от максимума зоны до уровней

положительных (для  $\Delta E(0/+) = 0.18$  эВ) и отрицательных (для  $\Delta E(0/-) = 0.33$  эВ) зарядовых состояний. Это означает, что в случае гауссова распределения уровней нейтральных дивакансий по энергиям (формула (11)) часть из них будет находиться выше уровня отрицательных, а часть — ниже уровня положительных дивакансий. Таким образом, даже при низких температурах, когда вероятность прыжковой перезарядки равна нулю, возникновение зоны уровней нейтральных дивакансий приведет к тому, что некоторая их часть будет находиться в положительном и отрицательном зарядовых состояниях. Концентрацию заряженных дивакансий можно определить в этом случае по формуле

$$N(\pm) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{N_D}{\Delta E(T)} \int_{-\infty}^{c(\pm)} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) d\xi, \quad (16)$$

где

$$c(+)= -\sqrt{8 \ln 2} \frac{\Delta E(0/+)}{\Delta E(T)} \quad (17)$$

для положительных дивакансий и

$$c(-)= -\sqrt{8 \ln 2} \frac{\Delta E(0/-)}{\Delta E(T)} \quad (18)$$

для отрицательных.

Расчеты по формулам (16)–(18) показали, что при  $N_D = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$   $N(+)$  при температуре жидкого азота и ниже составляет около  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а при комнатной — около  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация отрицательных дивакансий при низких температурах составляет около  $2.5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$  и возрастает при комнатной температуре до  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, в кристаллах с областями скопления дефектов, созданных нейтронным облучением, уже при низких температурах небольшая часть дивакансий может перейти в положительное и отрицательное зарядовые состояния. Степень компенсации при этом составляет около  $2.5 \cdot 10^{-5}$ . При температурах выше жидкого азота начинается прыжковый обмен зарядами между нейтральными дивакансиями, что приводит к дальнейшему увеличению ширины примесной зоны (рис. 4).

При отличной от нуля степени компенсации, что характерно для более высоких температур, например комнатной, формула (11) позволяет определить произведение вероятности прыжковой перезарядки  $P(T)$  и времени существования дефектов в заряженном состоянии  $\tau$ :

$$P(T)\tau = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\Delta E(T)}{\Delta E(0)} \right)^3 - 1 \right]. \quad (19)$$

Расчеты величин  $K_{ir}(T)$  и  $P(T)\tau$ , выполненные на основании экспериментальной зависимости  $\Delta E_w$  от температуры по формулам (5) и (19), приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, при  $T = 300$  К степень компенсации достигает величины 0.23, т.е. концентрация дефектов, находящихся в заряженных состояниях, составляет около  $0.46N_D$ . Дальнейший рост температуры практически

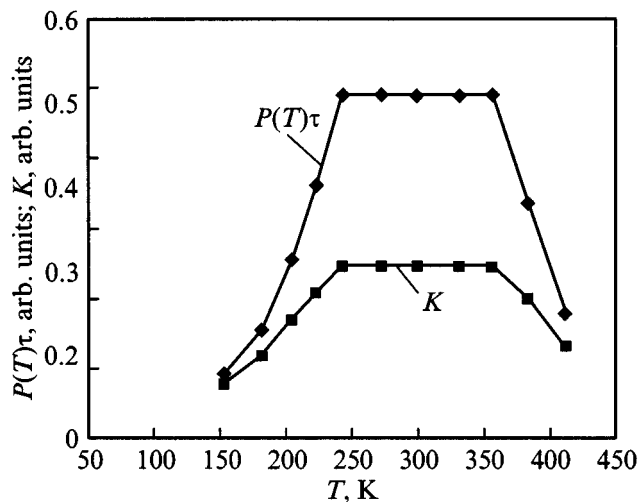


Рис. 5. Температурные зависимости  $P(T)\tau$  (15) и степени компенсации  $K_{ir}$  (5).

не изменяет полуширины полосы поглощения и степени компенсации до  $T = 350$  К. При  $T > 350$  К величины  $K_{ir}(T)$  и  $P(T)\tau$  начинают уменьшаться.

Вероятность прыжковой перезарядки  $P(T)$  должна расти с температурой. Уменьшение  $P(T)\tau$  и  $K_{ir}(T)$  при  $T > 350$  К связано, по нашему мнению, с гетерогенной структурой облученного нейтронами кремния. Известно [6], что при таком виде радиационного воздействия дивакансии группируются преимущественно в областях скоплений, в которых их концентрация может достигать  $10^{20}$  см $^{-3}$ . Оставшаяся между областями скоплений часть кремния содержит значительно меньшую концентрацию дивакансий. В связи с этим прыжковый обмен начинается именно в областях скоплений. Когда в этих областях практически все дефекты станут заряженными, нейтральные дивакансии останутся только в пространстве между областями скоплений. Поскольку в менее нарушенных областях концентрация дивакансий значительно меньше, чем в областях скоплений, в этом диапазоне температур полуширина полосы поглощения нейтральными дивакансиями, согласно формулам (11) и (12), должна уменьшиться.

Выражение  $P(T)\tau$  входит в формулу статической диэлектрической восприимчивости, обусловленной прыжковым обменом электронами между нейтральными амфотерными дефектами [5]:

$$\chi_p = \frac{N_D P(T)\tau e^2 R^2}{\epsilon_0 k T}. \quad (20)$$

На основании измерений ширины линии оптического поглощения нейтральными дивакансиями, проведенной на рис. 4, можно, используя формулу (19), определить величину  $P(T)\tau$ , которая входит в формулу (20), описывающую температурную зависимость дополнительной поляризации сильнодефектных полупроводников. Проведенные нами прямые измерения диэлектрической прони-

цаемости для образца кремния, аналогичного использованному нами в оптических измерениях, обсуждаемых выше, при комнатной температуре на частоте 100 Гц дали величину  $\chi_p \approx 50$ . Подставляя в формулу (20) значения  $N_D$  — формула (14) и  $P(T)\tau$  — формула (19), вычисленные из спектров поглощения для  $T = 300$  К (рис. 3), получаем  $\chi_p \approx 70$ , что хорошо согласуется с величиной, полученной из прямых измерений.

## 2. Заключение

Показано, что в полупроводниках, компенсированных амфотерными дефектами с глубокими уровнями, вследствие прыжкового обмена зарядами появляются диполи, которые приводят к увеличению флуктуаций электростатического потенциала и уширению зоны глубоких уровней основного (нейтрального) состояния дефектов. Это может проявляться, например, в изменении ширины полосы оптического поглощения нейтральными дефектами. Исследована температурная зависимость ширины полосы инфракрасного поглощения нейтральными дивакансиями в кремнии, облученном быстрыми реакторными нейтронами дозой  $10^{19}$  см $^{-2}$ . Из величины полуширины полосы оценены концентрация дивакансий, которая составляет около  $4 \cdot 10^{19}$  см $^{-2}$  и диэлектрическая восприимчивость образца  $\chi_p \approx 70$ . Полученные величины согласуются с результатами прямых измерений.

## Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [2] P.W. Żukowski, S.B. Kantorow, K. Kiszczak, D. Maczka, A. Rodzik, V.F. Stelmakh, E. Czarnicka-Such. *Phys. St. Sol. (a)*, **128**, K117 (1991).
- [3] П.В. Жуковский, С.Б. Канторов, Д. Мончка, А. Родзик, К. Кишак, В.Ф. Стельмах. *ДАН Беларуси*, **37**, № 16, 41 (1993).
- [4] P. Żukowski, J. Partyka, P. Węgierek, M. Kozak. *Nukleonika*, **44**, 281 (1999).
- [5] P. Żukowski, J. Partyka, P. Węgierek. *Phys. St. Sol. (a)*, **159**, 509 (1997).
- [6] L. Cheng, I. Lori. *Phys. Rev.*, **171**, 856 (1968).
- [7] П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак. *ФТП*, **31**, 714 (1997).
- [8] S. Kirkpatrick. *Proc. 5th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors* (Garmisch-Partenkirchen) 1973, ed. by J. Stuke, W. Brenig (Taylor&Frances, London, 1974) p. 183.
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **60**, 867 (1971).
- [10] М.А. Мессерер, Э.М. Омеляновский, А.Н. Пантюхов, Л.Я. Первова, Ю.Я. Ткач, В.И. Фистуль. *ФТП*, **8**, 2279 (1974).
- [11] R.S. Newman, D.M.J. Totterdell. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **8**, 3944 (1975).
- [12] П.В. Жуковский, С.Б. Канторов, В.Ф. Стельмах, Н.Н. Тадеуш, Г. Шилагарди. *ФТП*, **24**, 1473 (1990).

- [13] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [14] J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, USA, 1971).
- [15] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [16] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники* (М., Высш. шк., 1986).
- [17] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (М., Мир, 1985).

Редактор Л.В. Беляков

## **Temperature dependence of the deep level band width in a strongly imperfect silicon**

*Ya. Partyka, P.V. Zhukovskij, P. Vengerek, A. Rodzik, Yu.V. Sidorenko\*, Ya.A. Shostak\**

Lublin Technical University,  
20-618 Lublin, Poland

\* Belorussian State University,  
220050 Minsk, Belarus