

Определение энергии и концентрации амфотерных дефектов методом дифференциальной обработки температурной зависимости концентрации свободных носителей

© А.Г. Никитина[¶], В.В. Зуев^{¶¶}

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

(Получена 20 августа 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Исследовано применение дифференциальной обработки температурной зависимости концентрации свободных носителей в полупроводниках в присутствии амфотерных центров как с положительной, так и с отрицательной корреляционной энергией и для различных условий компенсации. Обнаружено, что высота и положение максимума дифференциальной характеристики, обусловленных акцепторным состоянием, зависит от степени компенсации. Такая ситуация может ошибочно восприниматься как изменение концентрации центров и их энергетического спектра в запрещенной зоне полупроводника или образование новых дефектов в зависимости от условий компенсации.

PACS: 61.72.Bb, 71.55.-i, 72.20.Mu

1. Введение

Необходимость получения достоверной информации о микроскопическом устройстве дефектов делает актуальной задачу поиска соответствующих методов обработки макроскопических характеристик, в частности температурной зависимости концентрации основных носителей (ТЗКН) в полупроводнике при различных степенях компенсации в соответствующих температурных интервалах. Один из таких методов был предложен в работе [1], развитие его получило в работах [2–7]. Основная идея метода состоит в применении дифференциальной обработки ТЗКН в условиях различного темпа изменения концентрации свободных носителей n и энергии ферми E_F с температурой T . Было замечено что если электронные уровни дефектов расположены достаточно далеко друг от друга, то функция

$$Y(E_F) \equiv -k_B T \frac{dn}{dE_F}$$

(k_B — постоянная Больцмана) от энергии Ферми имеет вид спектральных полос. По положению максимумов этой функции на оси E_F и их величине определяют энергетический спектр дефектов в запрещенной зоне и их концентрацию соответственно. Сравнивая полуширину полосы с температурой, при которой наблюдается максимум, как было показано в работах [3,4], можно определить, обладает ли данный дефект свойствами U^- -центра.

1) Для обычных центров параметры дефектов определяют из следующих соотношений:

$$Y^{\max}(E_F = E_F^{\max}) = \frac{N_t}{4},$$

$$E_F^{\max} = E_t, \quad \delta E_F \approx 3.5 k_B T^{\max}. \quad (1a)$$

2) Для U^- -центров параметры определяются из выражений

$$Y^{\max}(E_F = E_F^{\max}) = N_t,$$

$$E_F^{\max} = \frac{E_1 + E_2}{2}; \quad \delta E_F \approx 1.8 k_B T^{\max}, \quad (1б)$$

где Y^{\max} — максимальное значение функции $Y(E_F)$; E_t — энергия электронного уровня, отсчитанная от дна зоны проводимости; N_t — полная концентрация дефектов; E_F^{\max} — значение энергии Ферми, при которой наблюдается максимум функции $Y^{\max}(E_F)$; δE_F — полуширина максимума характеристики $Y(E_F)$, т. е.

$$\delta E_F \equiv E_{F2} - E_{F1},$$

T^{\max} — температура, при которой наблюдается максимум функции $Y^{\max}(E_F)$, E_1 и E_2 — электронные энергии двухуровневого центра, E_{F1} и E_{F2} — значения E_F , при которых $Y(E_F) = Y^{\max}/2$.

На практике, используя экспериментальные данные по ТЗКН — $n(T)$, строят функцию $Y(E_F)$ по формуле

$$Y(E_F) = -k_B \frac{T_{i+1} + T_i}{2} \frac{n(T_{i+1}) - n(T_i)}{E_F(T_{i+1}) - E_F(T_i)},$$

где $n(T_i)$ — экспериментальное значение концентрации свободных носителей при температуре T_i ,

$$E_F(T_i) \equiv E_c - k_B T_i \ln \frac{N_c(T_i)}{n(T_i)}$$

— энергия Ферми, рассчитанная на основе экспериментальных данных по $n(T_i)$ для невырожденного полупроводника и отсчитанная от дна зоны проводимости E_c ; $N_c(T_i)$ — плотность состояний в зоне проводимости при температуре T_i . Выбор шага $\{T_{i+1}, T_i\}$ определяется экспериментальной точностью двух различных значений n .

Данный метод использовался, в частности, для определения параметров таких дефектов, как вакансии в кремнии [3,4], кислородные термодоноры в Si [7,8] и Ge [9], а также водородсодержащие доноры в кремнии [10].

[¶] E-mail: AGNikitina@hotmail.com

^{¶¶} E-mail: VVZuev@MEPHLRU

Цель нашей работы состоит в выявлении условий, при которых возникают трудности интерпретации данных, полученных методом дифференциального анализа ТЗКН, которые могут приводить к ошибочным заключениям об образовании новых дефектов при внешних воздействиях.

2. Определение параметров амфотерных дефектов методом дифференциального анализа ТЗКН

Уже в работе [6] было обнаружено, что при определенных уровнях компенсации в полупроводнике n -типа для акцепторных центров положение максимумов характеристики $Y(E_F)$ не соответствует положению электронных уровней этих центров. Другими словами, положение максимума $Y^{\max}(E_F)$ зависит от уровня компенсации.

Как показали результаты наших исследований, применение метода дифференциального анализа ТЗКН для определения параметров амфотерных центров может привести к похожим трудностям при определении параметров акцепторного уровня амфотерного дефекта.

2.1. Амфотерный центр с положительной корреляционной энергией

На рис. 1 представлены результаты численного расчета функции $Y(E_F)$ для амфотерного центра с прямым порядком следования электронных уровней (т.е. $E_a < E_d$, где E_a и E_d — энергии акцепторного и донорного состояний амфотерного центра в запрещенной зоне полупроводника, отсчитанные от дна зоны проводимости E_c соответственно). Видно, что в случае некомпенсированного полупроводника ($N_d = 0$) будет наблюдаться максимум характеристики $Y(E_F)$, связанный только с донорным уровнем амфотерного центра (рис. 1, кривая 1). При незначительном уровне компенсации (т.е. когда компенсация мелких доноров N_d много меньше концентрации амфотерных центров N) можно наблюдать дополнительный пик, который связан с акцепторным состоянием дефекта. При этом положение максимума характеристики $Y(E_F)$ не соответствует энергии ионизации данного акцепторного уровня, а смещено в область больших энергий (рис. 1, кривые 2 и 3). Такое поведение характеристики $Y(E_F)$ связано с тем, что уровень Ферми в данных условиях не пересекает электронный уровень акцепторного состояния амфотерного центра с изменением температуры. Следует отметить, что концентрация акцепторных состояний, определенная методом дифференциального анализа ТЗКН при незначительном уровне компенсации, соответствует концентрации компенсирующих мелких донорных центров и существенно отличается от концентрации донорных состояний амфотерных центров, определенной тем же способом. Так что представляется затруднительным связывать полученные результаты с одним и тем же дефектом.

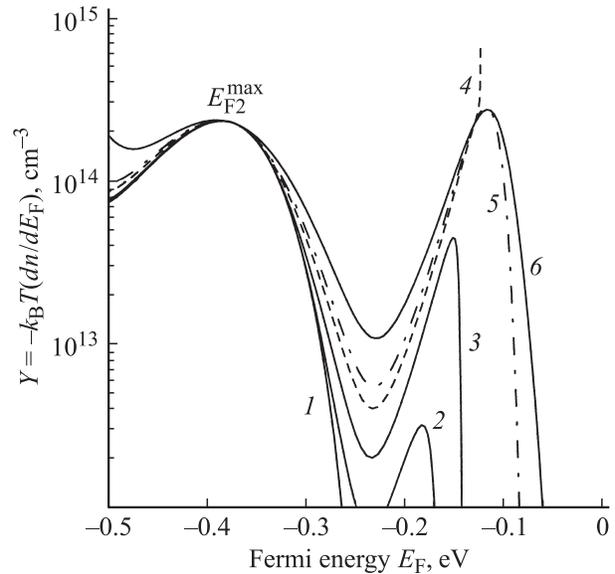


Рис. 1. Результаты численного расчета $Y(E_F)$ для амфотерного центра с прямым порядком следования электронных уровней (энергия ионизации акцепторного $E_a = 0.13$ эВ и донорного состояния $E_d = 0.37$ эВ) для концентрации амфотерных центров $N = 10^{15}$ см $^{-3}$ и компенсирующей донорной примеси N_d . В исследуемом интервале температур уровень Ферми удалялся от дна зоны проводимости с ростом температуры (для случаев 1–3, 5, 6). Для всех кривых $E_{F2}^{\max} \approx -0.37$ эВ. Значения N_d , 10^{14} см $^{-3}$: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 50. Значения $-E_{F1}^{\max}$, эВ: 1 — не наблюдался, 5, 6 — 0.13.

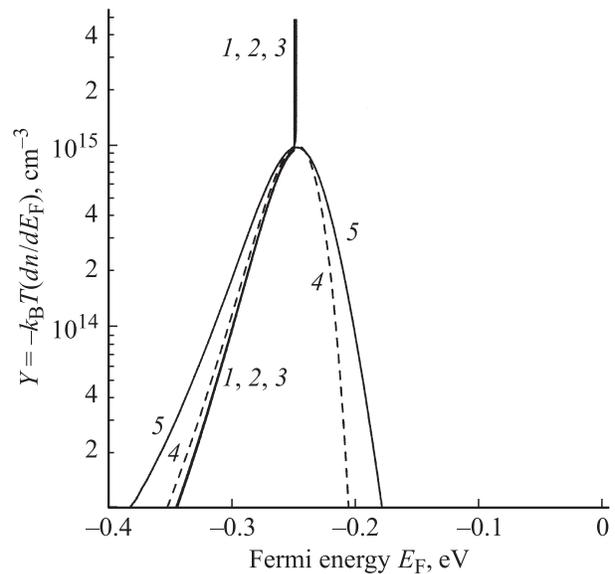


Рис. 2. Результаты численного расчета $Y(E_F)$ для амфотерного U^- -центра с отрицательной корреляционной энергией (энергия ионизации акцепторного $E_a = 0.37$ эВ и донорного состояния $E_d = 0.13$ эВ) для концентрации амфотерных центров $N = 10^{15}$ см $^{-3}$ и компенсирующей донорной примеси N_d , 10^{14} см $^{-3}$: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 10, 5 — 100. Значения $-E_F^{\max}$, эВ: 4, 5 — 0.25.

В случае, когда уровень компенсации близок к 0.5 (т.е. $2N_d \approx N$), то в определенном интервале энергий E_F , где функция $Y(E_F)$ определяется акцепторным состоянием амфотерного центра, будет наблюдаться полюс (рис. 1, кривая 4). В этих условиях невозможно определить концентрацию акцепторных состояний по дифференциальному анализу ТЗКН, но возможно определение энергии акцепторного уровня в запрещенной зоне. Наличие полюса у характеристики $Y(E_F)$ связано с тем, что в этой области температур положение уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника изменяется немонотонно с изменением температуры.

Только в случае, когда концентрация компенсирующих мелких доноров равна или больше (сравнима) концентрации амфотерных центров (рис. 1, кривые 5 и 6), параметры амфотерных дефектов (т.е. концентрация и электронный энергетический спектр в запрещенной зоне полупроводника), определенные по данной методике, будут соответствовать реальным параметрам амфотерных центров:

$$Y^{\max}(E_F = E_{Fi}^{\max}) = \frac{N_t}{4},$$

$$E_{F1}^{\max} = E_a \quad \text{и} \quad E_{F2}^{\max} = E_d, \quad \delta E_{Fi} \approx 3.5k_B T_i^{\max}, \quad (2)$$

где $i = 1, 2$.

2.2. Амфотерный центр с отрицательной корреляционной энергией

При определении параметров амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией (т.е. $E_a > E_d$) по характеристике $Y(E_F)$ будет также наблюдаться ряд особенностей: в отсутствие компенсации затруднительно ввести понятие полуширины пика характеристики $Y(E_F)$, так как $Y(E_F)$ имеет особую форму (рис. 2, кривая 1) — максимальное значение характеристики $Y(E_F)$ (полюс) находится около значения $E_F = (E_a + E_d)/2$. Наличие полюса у характеристики $Y(E_F)$ делает невозможным определение концентрации амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией (амфотерных U^- -центров).

Наличие полюса у характеристики $Y(E_F)$ связано со стабилизацией (пиннингом) уровня Ферми, т.е. $dE_F/dT = 0$ в соответствующей области температур.

Если концентрация мелких доноров меньше концентрации амфотерных U^- -центров, тогда характеристика $Y(E_F)$ практически не отличается от некомпенсированного случая (рис. 2, кривые 2 и 3).

В случае точной компенсации амфотерных U^- -центров мелкими донорами параметры пика характеристики $Y(E_F)$ будут аналогичны параметрам характеристики $Y(E_F)$ для донорных U^- -центров (рис. 2, кривая 4), т.е.

$$Y^{\max}(E_F = E_F^{\max}) = N_t,$$

$$E_F^{\max} = \frac{E_a + E_d}{2}, \quad \delta E_F \approx 1.8k_B T^{\max}. \quad (3)$$

Когда концентрация компенсирующих мелких донорных центров больше концентрации амфотерных дефектов с отрицательной корреляционной энергией (рис. 2, кривая 5), ширина полосы на полувысоте характеристики $Y(E_F)$ зависит от уровня компенсации (возрастает с ростом уровня компенсации), а концентрация амфотерных U^- -центров, определенная по максимуму функции $Y(E_F)$, соответствует реальной концентрации амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией.

3. Заключение

Темп изменения концентрации свободных носителей со смещением уровня Ферми dn/dE_F определяется электронными свойствами дефектов. Так как U^- -центры отдают носители парами, а не по одному электрону, как это характерно для одноуровневых дефектов и для центров с положительной корреляционной энергией, понятно, что в случае U^- -центров скорость dn/dE_F должна быть примерно в 2 раза больше, чем в обычном случае. Этим обстоятельством объясняется сужение полосы характеристики $Y(E_F)$ для U^- -центров. Это можно увидеть, если сравнить приведенные в соотношениях (2) и (3) величины δE_F .

Наличие максимума на характеристике $Y(E_F)$ связано с тем, что с повышением температуры темп генерации αN^- (при $N^- \gg n$, где α — коэффициент эмиссии электрона, N^- — концентрация центров генерации) возрастает, а далее за счет заметного опустошения центров генерации — падает.

Следует отметить, что если с изменением температуры уровень Ферми не пересекает электронный уровень дефекта, то в этом случае использование метода дифференциального анализа ТЗКН не позволяет корректно определять концентрацию дефектов и их энергетический спектр в запрещенной зоне.

Таким образом, нами получены следующие результаты.

— Показано, что, как и в случае с акцепторными центрами, вид функции $Y(E_F)$ для амфотерных центров существенным образом зависит от уровня компенсации.

— При определенных условиях компенсации характеристика $Y(E_F)$ может иметь полюс (разрыв), который обусловлен либо немонотонной температурной зависимостью уровня Ферми, либо его стабилизацией (пиннингом) в соответствующем интервале температур. Понятно, что в этом случае невозможно корректно определить концентрацию амфотерных центров методом дифференциального анализа ТЗКН.

— Возникновение новых максимумов характеристики $Y(E_F)$ и их смещение для разных условий компенсации может ошибочно интерпретироваться как образование различных дефектов или кластеров в зависимости от уровня компенсации, который может меняться при тер-

мообработке, или от воздействия ионизирующего излучения.

Следовательно, для корректной интерпретации результатов исследования данные, полученные методом дифференциального анализа ТЗКН, необходимо дополнить данными, которые получены другими физическими методами [11].

Список литературы

- [1] A. Rose. Phys. Rev., **97**, 1538 (1955).
- [2] H.J. Hoffmann. Appl. Phys. A, **19**, 307 (1979).
- [3] H.J. Hoffmann. Phys. Rev. Lett., **45**, 1733 (1980).
- [4] H.J. Hoffmann. Phys. Rev. B, **23**, 5603 (1981).
- [5] H.J. Hoffmann. J. Appl. Phys., **52**, 4070 (1981).
- [6] H.J. Hoffmann. Appl. Phys. A, **27**, 39 (1982).
- [7] H.J. Hoffmann, H. Nakayama, T. Nishino, Y. Hamakawa. Appl. Phys. A, **33**, 47 (1984).
- [8] Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. ФТП, **19**, 1935 (1985).
- [9] V.V. Litvinov, G.V. Palchik, V.I. Urenev. Phys. Status Solidi A, **108**, 311 (1988).
- [10] Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.В. Литвинов, В.Г. Цвырко. ФТП, **39**, 802 (2005).
- [11] А.Г. Гончарова, В.В. Зуев. ФТП, **25**, 1249 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

Determination of the energy and concentration of amphoteric defects by the method of differential treatment of the free carrier concentration temperature dependence

A.G. Nikitina, V.V. Zuev

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

Abstract Application of differential treatment of temperature dependence of free carrier concentration in semiconductors at presence of the amphoteric centers both with positive, and with negative correlation energy and for various doping levels has been investigated. It has been revealed, that value and position of a maximum of the differential characteristic caused by acceptor state, depends on a doping level. Such situation can wrongly be perceived as change of concentration of the centers and their electronic spectrum in the band-gap of the semiconductor or formation of new defects that are depending on doping level.