

СТАЦИОНАРНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Рассмотрены физические основы электрических методов исследования точечных дефектов компенсирующего типа в кристаллических полупроводниках. Обсуждаются особенности методов, базирующихся на измерении проводимости (фотопроводимости) в стационарных, нестационарных и квазиравновесных условиях, а также на измерении емкости диодных структур. Большое внимание уделено обоснованию методик определения параметров дефектов на основе их термодинамического описания, уравнений кинетики и критериев, которым подчиняется движение системы дефектов. Показано, что учёт критерия минимума скорости релаксации существенно увеличивает информативность и точность при идентификации параметров дефектов методом изотермической релаксации индуцированной проводимости.

Степень совершенства полупроводниковых кристаллов, зависящая от наличия в них кристаллографических дефектов и примесей, во многом определяет эффективность производства полупроводниковых приборов и может существенно влиять на их рабочие характеристики и ресурс работы /1/. Развитие аналитических методов исследования полупроводниковых материалов обусловлено следующими причинами:

- измерение электрических свойств полупроводников позволяет количественно описывать, контролировать и стандартизировать свойства кристаллов и приборов;
- исследование дефектов с целью установления их природы, механизмов их формирования в кристаллах, а также определение влияния дефектов друг на друга и на физические свойства материала имеет определяющее значение в совершенствовании технологии производства полупроводниковых материалов;
- исследование влияния дефектов полупроводников на параметры полупроводниковых приборов на этапе производства и на этапе эксплуатации позволяет разрабатывать методы повышения надежности и прогнозирования ресурса работы приборов в неблагоприятных условиях эксплуатации.

Если дефекты рассматривать как n -мерные нарушения в кристаллической решётке, то они могут быть точечными ($n=0$); линейными ($n=1$); плоскими ($n=2$) и объёмными ($n=3$). Различные n -мерные дефекты могут взаимодействовать друг с другом с образованием сложных ассоциированных дефектов. К точечным дефектам относятся: атомы посторонней примеси, расположенные в узлах или в междоузлиях решётки (матрицы) кристалла полупроводника; вакансии то есть пустые узлы матрицы; междоузельные собственные атомы матрицы; посторонние атомы адсорбированные на поверхности кристалла. Линейные дефекты представляют собой дислокации. К плоским дефектам принадлежат, в частности, границы зёрен кристаллов-двойников и границы самого кристалла. К объёмным дефектам относятся макроскопические нарушения типа пор, трещин и включений посторонней фазы. Дефекты в виде примесных атомов в зависимости от разности ковалентных радиусов атомов примеси и матрицы, а также от разности разницы электроотрицательностей примесного и матричного атомов, образуют твердые растворы замещения или внедрения.

Под воздействием высокоэнергетической радиации в кристалле возникают относительно устойчивые нарушения структуры называемые радиационными дефектами. К простейшим точечным радиационным дефектам относятся дефекты типа пары Френкеля (вакансия и собственный междоузельный атом). Такие дефекты образуются в результате либо ударного механизма с передачей атому решётки при упругом соударении энергии превышающей пороговое значение необходимое для перевода атома в междоузлие, либо в результате подпорогового механизма при распаде электронных возбуждений (ионизационный, примесно-ионизационный, плазменный и кумулятивный механизмы /2,3/). Радиационные технологии получения полупроводников с заданными свойствами широко применяются при изготовлении полупроводниковых приборов /4/.

Для определения параметров дефектов в полупроводниках используют методы, которые основаны на электрических измерениях, химическом анализе, а также на физических исследованиях с применением различных видов излучений /1/. Широкое применение нашли рентгеновский флуоресцентный анализ, активационный анализ тепловыми нейтронами, оже-электронная спектроскопия, эмиссионный спектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгеновские методы, просвечивающая и растровая электронная микроскопия и ряд других методов. Однако чувствительность этих методов сравнительно невысока. Для определения микроструктуры дефекта (симметрии волновой функции в ближайшем окружении) используется явление электронного парамагнитного резонанса /5-7/. Это явление заключается в резонансном поглощении в присутствии магнитного поля электромагнитного излучения СВЧ-диапазона парамагнитными дефектами,

содержащими неспаренные электроны. Метод электронного парамагнитного резонанса, в частности, эффективен для кремния, когда удаётся наблюдать узкие спектральные линии /8/. Но наибольшей чувствительностью к точечным дефектам характеризуются электрические (фотоэлектрические) методы исследований /6,13,14/.

Параметры (физические величины), характеризующие полупроводник могут сильно или слабо зависеть от дефектности кристалла. К первой группе относятся, например, удельная проводимость и концентрация свободных носителей заряда, ко второй группе относятся такие величины, как ширина запрещенной зоны кристалла и параметр кристаллической решетки. Методы исследования характеристических параметров, зависящих от дефектности кристалла полупроводника, можно разделить на стационарные и релаксационные /9/. Стационарные методы основаны на измерении независящих от времени характеристик полупроводника (температурная зависимость равновесной проводимости, спектр оптического поглощения и т. п.). Релаксационные же методы основаны на измерении переходных характеристик полупроводника в процессе релаксации в стационарное или равновесное состояние при воздействии или после воздействия такими факторами как поток излучения, электрическое поле, температура. Измеряемые релаксационные характеристики материала могут быть различны, например, люминесценция, емкость р-п перехода или проводимость. Время релаксации зависит от скорости обмена носителями заряда между свободной (валентной) энергетической зоной полупроводника и энергетическим уровнем дефекта, а также от скорости рекомбинации носителей заряда. Поскольку эти скорости, в свою очередь, зависят от свободной энергии ионизации и эффективных сечений захвата электронов и дырок дефектом, то исследование этих скоростей дает сведения, из которых можно получить электронные характеристики дефекта (энтальпию и энтропию ионизации, эффективные сечения захвата и др.).

В настоящем обзоре на основе модельных представлений о носителях тока и дефектах в полупроводниках рассмотрены физические основы электрических стационарных и релаксационных методов определения параметров точечных дефектов в полупроводниках типа германия и кремния. Показано что, электрические методы исследования дефектов базируются на использовании:

- зонной теории твердого тела для построения моделей носителей заряда и дефектов,
- статистической термодинамики для определения равновесной концентрации и зарядового состояния дефектов,
- уравнений кинетики для описания процессов рекомбинации и обмена носителями заряда между зонами и уровнями дефектов,
- критериев согласия, типа критерия наименьших квадратов, и универсальных критериев, которым подчиняются исследуемые процессы с участием дефектов.

Большое внимание уделено методам релаксации и, в частности, методу изотермической релаксации тока квазиравновесной проводимости. Показано, что использование дополнительного критерия, которому подчиняется квазиравновесная релаксация в полупроводниках, позволяет в одном измерении получить информацию как о параметрах, характеризующих как равновесное состояние полупроводника, так и о параметрах, характеризующих кинетику неравновесных носителей заряда.

1. Физические основы электрических методов исследования дефектов в полупроводниках.

1.1 Модельные представления о носителях тока и точечных дефектах в полупроводниках.

Полупроводниковый кристалл, как твердое тело, представляет собой систему из большого числа частиц – атомов и электронов, связанных между собой и любые физические процессы в такой системе, строго говоря, носят коллективный характер. Теоретическое описание поведения электронов в такой многочастичной системе представляет собой сложную квантово-механическую задачу, точное решение которой практически невозможно. Зонная теория твердых тел позволяет свести эту задачу к одноэлектронной на основе использования аппарата физики многих тел и того обстоятельства, что атомы занимают фиксированное положение в кристаллической решётке. В этом случае многочастичные взаимодействия включаются в периодический потенциал, создаваемый атомными ядрами и внутренними электронами атомов кристаллической решётки. Результатом решения одноэлектронной задачи для периодического потенциала является зонный спектр энергетических состояний. В этом спектре каждой разрешённой зоне соответствует своя зависимость энергии электрона как квазичастицы от величины и направления квазиимпульса.

При низкой температуре нижние разрешённые зоны, вплоть до валентной, заполнены электронами и беспримесный полупроводник проявляет свойства изолятора. Под действием

теплового, оптического или иного возбуждения электрон из валентной зоны может перейти в зону проводимости, расположенную на энергетическом расстоянии E_g от валентной зоны. При этом создаются два типа носителей заряда – электрон в зоне проводимости и дырка (электронная вакансия) в валентной зоне. Электрон и дырка являются элементарными возбуждениями электронной подсистемы кристалла и по своим свойствам существенно отличаются от обычного свободного электрона. Эти элементарные возбуждения способны перемещаться по кристаллу и могут рассматриваться как квазичастицы, имеющие заряд, некоторую эффективную массу и квазиимпульс. Движение обычной микрочастицы с массой m и скоростью v характеризуется импульсом $p = mv = \hbar k / (2\pi)$ и энергией $E(k) = p(k)^2 / (2m)$. Здесь $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число однозначно связанное с длиной волны де Бройля. В отличие от обычных свободных частиц, зависимость кинетической энергии квазичастиц от квазиимпульса отличается от простого параболического закона и характеризуется периодическими разрывами из-за чего шкала энергий и разбивается на области разрешённых и запрещённых энергий (зоны). Разрывы образуются при тех значениях волнового числа k , для которых на расстоянии равном постоянной кристаллической решётки укладывается целое число полуволи де Бройля. С учетом сложного характера кинетической энергии от импульса для характеристики квазичастицы вводится понятие эффективной массы m^* , которая сложным образом зависит от величины и направления квазиимпульса. В пределах зоны Бриллюэна, где энергия электрона изменяется непрерывно в зависимости от значения волнового числа, эффективная масса может изменяться существенно, вплоть до перемены знака.

Ситуация упрощается, если температура кристалла является не слишком высокой и основная часть носителей оказывается сосредоточенной вблизи экстремумов зон. Тогда при описании динамических свойств квазичастиц можно ограничиться квадратичным приближением в разложении $E(k)$ по k вблизи экстремума и рассматривать носители тока как квазичастицы, обладающие постоянной эффективной массой, являющейся независимым параметром – скаляром или тензором, в зависимости от закона дисперсии $E(k)$, свойственного данному экстремуму. Это приближение, называемое приближением эффективной массы, может быть использовано не только при описании поведения носителя тока вблизи экстремума, но и при описании квазиатомных и других состояний носителей тока, масштаб которых превышает межатомные расстояния в кристалле. Приближение эффективной массы справедливо также при наличии внешнего поля, если поле слабо изменяется на расстоянии порядка постоянной решётки и частота его изменения во времени меньше $2\pi E_g / \hbar$, где E_g – ширина запрещённой зоны.

Электроны и дырки в рамках квазичастичного рассмотрения выступают как обычные отрицательные и положительные частицы, которые могут перемещаться по кристаллу в поле внешних сил. Они обладают определённой энергией, квазиимпульсом и подчиняются законам квантовой статистике как обычные ферми-частицы. Под действием сил кулоновского притяжения они могут образовать водородоподобные связанные состояния – экситоны и квазиатомные мелкие примесные центры. В квазиатомных центрах носитель тока удерживается силами кулоновского притяжения около однократно заряженного иона примеси, замещающего собственный атом решётки кристалла. Возможно образование и более сложных связанных состояний молекулярного типа.

В отличие от обычных частиц носители тока в полупроводниках, являясь элементарными возбуждениями, обладают конечным временем жизни. Это время зависит от строения энергетического спектра полупроводника и от совершенства и чистоты кристалла. Следует иметь в виду, что носители тока как квазичастицы образуют кулоновские квазиатомные и квазимолекулярные состояния не в изотропном вакуумном пространстве, а в диэлектрической среде, характеризующейся пространственной анизотропией. Кроме того, возможно существование вырожденных состояний различных квазичастиц в одной и той же точке квазиимпульсного пространства. Следствием этого является более сложное строение квазиатомных связанных состояний и их энергетических спектров по сравнению с атомом водорода. Из-за малых значений эффективных масс электронов и дырок и диэлектрического экранирования характерный масштаб энергий и расстояний, соответствующий коллективным и связанным состояниям носителей тока в полупроводнике, существенно отличается от масштаба, характерного для обычных атомов. Типичные энергии связи квазичастиц в этих состояниях на два-три порядка меньше энергии связи атома водорода, а характерные размеры примерно в такое же число раз больше атомного боровского радиуса. Это можно увидеть на примере донорных и акцепторных примесей, соответственно элементов V и III групп в германии или кремнии. Так примесь атомов мышьяка (элемент V группы) образует в германии (элемент IV группы) твердый раствор замещения, когда атомы примеси находятся в узлах решётки германия. При этом четыре из пяти валентных электронов каждого атома мышьяка образуют прочные ковалентные связи с четырьмя ближайшими атомами германия. Пятый электрон мышьяка не входит в ковалентную связь и продолжает обращаться вокруг атома мышьяка подобно электрону водородоподобной системы, взаимодействуя при этом с большим числом соседних узлов кристаллической решётки и

электронным газом кристалла. В результате энергия связи этого электрона с атомом мышьяка оказывается ослабленной, а параметры орбиты сильно увеличиваются так, что орбита охватывает сотни узлов кристаллической решётки. Это позволяет учесть влияние кристалла на энергию отрыва электрона от примесного атома введением в расчет диэлектрической проницаемости полупроводника и эффективной массы. Из-за большого значения диэлектрической проницаемости (например, $\epsilon = 16$ в германии) энергия отрыва электрона от примесного атома (0.05 эВ для мышьяка в германии) оказывается малой величиной по сравнению с шириной запрещённой зоны. Это означает, что в рассмотренном случае примесные атомы в отсутствие взаимодействия между ними вносят в энергетическую диаграмму полупроводника локальный донорный уровень, расположенный в запрещённой зоне. Аналогично примесные атомы III группы, расположенные в узлах решётки германия и кремния приводят к появлению локальных акцепторных уровней в запрещённой зоне полупроводника (уровней испускающих дырки при ионизации). В любом случае локальные нарушения периодичности потенциального поля кристалла, обусловленные примесными и структурными дефектами кристаллической решётки, вызывают появление разрешённых локальных энергетических уровней, в том числе расположенных в запрещённой зоне. Локальные уровни, располагающиеся в непосредственной близости к границам разрешённых энергетических зон, называются мелкими. Ряд примесей вносит в энергетическую диаграмму полупроводника глубокие локальные уровни, то есть уровни, расположенные далеко от границ разрешённых зон. Для германия и кремния примесями, образующими глубокие центры, являются элементы группы (Cu, Ag) и элементы группы (Mn, Fe, Co, Ni). Следует иметь в виду, что некоторые из этих примесей создают не один, а несколько уровней, часть из которых могут быть мелкими, а часть - глубокими. Глубокие уровни играют значительную роль в процессах рекомбинации носителей заряда.

Локальные уровни в запрещённой зоне существенно изменяют электрические свойства полупроводника. Это обстоятельство используется в электрических методах исследования дефектов.

1.2 Термодинамика дефектов.

Концентрация дефектов, таких как вакансии, зависит от температуры. Кроме того, дефекты в полупроводнике могут находиться в различных зарядовых состояниях. Для оценки равновесной концентрации и зарядового состояния дефектов исходят из статистической термодинамики. Рассмотрим основные термодинамические представления, следуя работе /5/.

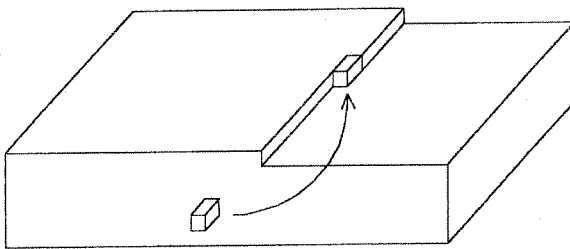


Рис.1 Процесс образования вакансии.

Процесс образования вакансии включает удаление атома из занимаемого им узла решетки и помещение его на поверхности кристалла, то есть включает добавление нового атомного узла к объёму (рис. 1). Как известно, энтальпия $H(S, p, x, N)$ связана с внутренней энергией $U(S, V, x, N)$ соотношением $H = U + pV$, где V - объём, занимаемый системой. Здесь S - энтропия, p - давление, x - некоторый обобщённый параметр, N - число частиц. Полный дифференциал имеет вид

$$dH = TdS + Vdp - \sum X_i dx_i + \mu dN,$$

где X_i - обобщённые силы, μ - химический потенциал. Энтальпия (термодинамический потенциал) процесса образования вакансии H_{FV} (при постоянном давлении) это энергия необходимая для этого процесса. По аналогии энтальпия образования междузлия H_{FL} есть энергия, необходимая для удаления атома с поверхности и помещения его в выбранное междуузельное положение. В отсутствие взаимодействия между вакансией и междуузлем энтропия образования френкелевской пары (вакансия-междузлие) есть $H_{FV} + H_{FL}$. При заданной температуре T свободная энергия G кристалла

$$G = H - TS$$

имеет минимум. Здесь $S = k_B \ln W$ - энтропия, определяемая числом состояний системы W , а k_B - постоянная Больцмана. Наличие дефектов увеличивает как энтальпию H так и энтропию S кристалла. Если H_0 - энтальпия идеального кристалла, а H_F - энтальпия образования изолированных дефектов, то в пределе, когда число дефектов n мало и их можно рассматривать независимо друг от друга, $H = H_0 + nH_F$. Увеличение энтропии происходит из-за увеличения степени беспорядка, связанной как с конфигурационным беспорядком по возможным узлам решётки кристалла, так и с беспорядком, происходящим от колебаний решётки. Эти части энтропии обозначим соответственно S_D и S_F .

Величина S_F может быть определена по изменению в колебаниях решётки в окрестности изолированного дефекта.

Концентрацию дефектов можно определить путём минимизации изменения ΔG свободной энергии:

$$\Delta G = G - G_0 = n(H_F - TS_F) - TS_D,$$

(где G_0 - свободная энергия идеального кристалла), то есть исходя из уравнения

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = G_F - T \frac{\partial S_D}{\partial n}. \quad (1)$$

В этом уравнении $G_F = H_F - TS_F$ - это свободная энергия образования отдельного изолированного дефекта. Энтропия S_D , обусловленная конфигурационным беспорядком, равна

$$S_D = k_B \ln W, \quad (2)$$

где $W = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ это число возможных способов

распределения n дефектов по N возможным узлам. Используя формулу Стирлинга $\ln x! = x(\ln x - 1)$, получим $S_D = k_B [N(\ln N - 1) - (N-n)[\ln(N-n) - 1] - n(\ln n - 1)]$. Тогда для производной от энтропии имеем

$$\frac{\partial S_D}{\partial n} = k_B \left(\frac{\partial N}{\partial n} \ln \frac{N}{N-n} + \ln \frac{N-n}{n} \right) \quad (3)$$

Если n велико, то может оказаться, что число конфигураций N , в которых может оказаться дефект может зависеть от N и это следует учитывать при вычислении производной. В случае, когда $N \gg n$ (то есть концентрация дефектов мала), получим, приравняв последнее соотношение к нулю и учитывая (1),

$$G_F + k_B T \ln \frac{n}{N} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{G_F}{k_B T}\right). \quad (4)$$

С учетом зависимости n от N выражение (4) усложняется. Пусть идеальный кристалл содержит N_0 атомов. При создании вакансии атом убирается из объёма и помещается на "ступеньку" у поверхности (рис. 1), что эквивалентно созданию нового узла решётки. При возникновении n вакансий число возможных положений для них становится $N_0 + n$. Использование точной формулы (3) при $\partial N / \partial n = 1$ даёт

$$\frac{n}{N_0 + n} = \exp\left(-\frac{G_{FV}}{k_B T}\right),$$

где G_{FV} - свободная энергия образования вакансии.

Для случая междоузлий следует принять во внимание, что на каждый атом в объёме приходится одно междоузельное положение. Если каждое междоузелье приходит с поверхности, уменьшая число междоузельных положений в объёме, то для n междоузлий существует $(N - n)$ возможных положений, что даёт $\partial N / \partial n = -1$. Тогда из (3) получим

$$\frac{n(N_0 - n)}{(N_0 - 2n)^2} = \exp\left(-\frac{G_{FI}}{k_B T}\right).$$

В случае нескольких независимых типов дефектов соотношение (4) выполняется для каждого из типов дефектов. Действительно, когда потенциалы дефектов короткодействующие или общая концентрация дефектов мала, то изменение свободной энергии можно представить в виде выражения $\Delta G = \sum n_i G_{Fi} - k_B T \ln(\Pi W_i)$, где n_i - число дефектов i -го типа, G_{Fi} - свободная энергия, а W_i - комбинаторное число изолированного дефекта. Здесь общее комбинаторское число W записано как произведение ΠW_i чисел W_i , соответствующих отдельным типам дефектов. Это соответствует случаю, когда дефекты не могут оказаться в одном положении, что имеет место, например, для вакансий и междоузлий. Если n - общее число дефектов, то обобщением (3) является выражение

$$\frac{\partial S_D}{\partial n_i} = k_B \left(\frac{\partial N}{\partial n_i} \ln \frac{n}{N-n} + \ln \frac{N-n}{n_i} \right). \quad (5)$$

Когда n не зависит от N и в пределе $n \ll N$ правая часть (5) сводится к $k_B \ln(N/n_i)$ и мы имеем выражение

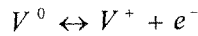
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} = G_{Fi} + k_B T \ln \frac{n_i}{N} \quad \text{или} \quad \frac{n_i}{N} = \exp\left(-\frac{G_{Fi}}{k_B T}\right). \quad (6)$$

С учётом внутренних степеней свободы, например, с учётом спинового вырождения, число возможных конфигураций N следует заменить на величину $Z_i N$, где Z_i – число эквивалентных состояний учитывающих внутренние степени свободы. При этом если один дефект находится в одном из Z_i возможных состояний, связанных с данным узлом, то это препятствует другому дефекту занять оставшиеся $Z_i - 1$ состояний на этом же узле. В этом случае (6) имеет вид:

$$\frac{n_i}{Z_i N} = \exp\left(-\frac{G_{Fi}}{k_B T}\right),$$

где к величине G_{Fi} добавляется энтропийный член $-k_B \ln Z_i$.

В полупроводнике дефект данного типа может находиться в различных зарядовых состояниях. В кремнии, например, наблюдаются четыре заряженных состояния вакансии V^+ , V^0 , V^- , и V^{--} . Их относительные концентрации в тепловом равновесии определяются положением уровня Ферми, который находится из условия зарядовой нейтральности полупроводника. Концентрации дефектов в различных зарядовых состояниях могут быть определены исходя из реакции с участием заряженного дефекта, которая автоматически удовлетворяет условию зарядовой нейтральности и требования минимума свободной энергии в состоянии равновесия. Например, положительная вакансия (V^+) возникает в результате ионизации нейтральной вакансии с выделением свободного электрона (e^-)



Диссоциированные пары $V^+ + e^-$ находятся в равновесии с нейтральными дефектами V^0 . Свободная энергия G это функция от числа нейтральных n_0 и заряженных n_+ вакансий. В равновесии должен наблюдаться минимум G по отношению к n_0 и n_+ :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_0} dn_0 + \frac{\partial G}{\partial n_+} dn_+ = 0,$$

где n_0 и n_+ связаны в соответствии с уравнением реакции (7), а именно $dn_0 + dn_+ = 0$ или $\partial G / \partial n_0 = -\partial G / \partial n_+$. Последнее соотношение означает равенство химических потенциалов. Для невзаимодействующих дефектов, с учётом (6), имеем

$$\frac{\partial G}{\partial n_0} = G_F(V^0) + k_B \ln \frac{n_0}{N_0}$$

и

$$\frac{\partial G}{\partial n_+} = \frac{\partial G(V^0)}{\partial n_+} + \frac{\partial G(e^-)}{\partial n_+},$$

или

$$\frac{\partial G}{\partial n_+} = G_F(V^+) + k_B T \ln \frac{n_+}{N_+} + \mu_e.$$

Здесь $G_F(V^0)$ и $G(V^+)$ – свободные энергии образования изолированных вакансий V^0 и V^+ ; N_0 и N_+ – числа возможных положений вакансии (с учётом возможного внутреннего вырождения), $\mu_e = \partial G_F(e^-) / \partial n_+$ – химический потенциал электрона (то есть уровень Ферми E_F в статистике Ферми-Дирака). При этом учтено, что свободная энергия отдельных пар (V^+, e^-) есть сумма свободных энергий $G(V^+)$ и $G(e^-)$ для каждой компоненты пары.

На основании полученных соотношений можно записать

$$\frac{n_+}{N_+} \frac{N_0}{n_0} = \exp\left[-\frac{G_F(V^+) - G_F(V^0) + E_F}{k_B T}\right].$$

Выражая концентрации вакансий $C(V^0)$ и $C(V^+)$ в виде отношений величин n_0 и n_+ к общему числу атомных узлов и обозначая кратности внутреннего вырождения, соответственно, через $Z(V^0)$ и $Z(V^+)$ получим:

$$\frac{C(V^+)}{C(V^0)} = \frac{Z(V^+)}{Z(V^0)} \exp\left[\frac{E_i(V^0) - E_F}{k_B T}\right], \quad (8)$$

где $E_i = G(V^0) - G(V^+)$, то есть энергия, равная взятой с обратным знаком свободной энергии ионизации вакансий V^0 .

Аналогично для реакции $V \leftrightarrow V^0 + e^-$ можно записать

$$\frac{C(V^-)}{C(V^0)} = \frac{Z(V^-)}{Z(V^0)} \exp\left[\frac{E_i(V^-) - E_F}{k_B T}\right]. \quad (9)$$

Соотношения (8) и (9) позволяют найти относительные концентрации заряженных вакансий через относительную концентрацию нейтральных вакансий и электронный химический потенциал, который определяется из условия зарядовой нейтральности полупроводника.

Учет взаимодействия дефектов в ряде случаев можно свести к короткодействующим силам, при которых образуются устойчивые комплексы дефектов. Примером могут служить пара вакансий (дивакансия) и пара вакансии-междоузлие. В этом случае всё изложенное применимо к комплексам дефектов. Как и ранее в пределе низких концентраций каждый тип дефекта можно рассматривать независимо. Если N является числом атомных узлов, которые может занимать дефект, то существует N положений, в которых мы можем зафиксировать одну из компонент пары. Каждому из таких положений соответствует фактор вырождения. Если каждый атом имеет Z ближайших соседей, то фактор вырождения равен $Z/2$, поскольку каждая пара соответствует двум соседним узлам, а в кристалле на каждый атом приходится $Z/2$ связей. Таким образом, в пределе низких концентраций общая формула принимает вид:

$$\frac{n_i}{N} = Z_i \exp\left[-\frac{G_{Fi}}{k_B T}\right],$$

где Z_i - фактор вырождения каждого дефекта на одном атомном узле (для пар одинаковых дефектов типа дивакансий $Z_i = Z/2$, для пар неодинаковых дефектов $Z_i = Z$).

Свободная энергия образования пары дефектов часто записывается в виде:

$$G_{Fp} = G_{F1} + G_{F2} + \Delta G_p,$$

где G_{F1} и G_{F2} - свободная энергия образования отдельных компонент пары, а ΔG_p - свободная энергия связи. В тепловом равновесии число пар можно выразить через произведения n_1 и n_2 отдельных дефектов:

$$p = \frac{n_1 n_2}{(N + p)} Z \exp\left(\frac{\Delta G_p}{k_B T}\right),$$

где Z - фактор вырождения для пар (равный числу ближайших эквивалентных узлов); $n_1 = N_1 - p$ и $n_2 = N_2 - p$ это числа дефектов (например, примесных атомов типа 1 и 2), не образовавших пары.

Дальнодействующее взаимодействие между дефектами может быть упругого или электростатического происхождения. Вблизи дефекта из-за релаксации и искажения решетки кристалла существует связанная с дефектом энергия деформации. Спаривание дефект может привести к уменьшению энергии деформации, если дефект, производящий сжатие решетки, образует пару с дефектом, производящим расширение решетки. Кулоновское взаимодействие приводит к образованию пар дефектов в случае, когда дефекты несут заряды противоположного знака. Если дефект имеет заряд q_i , то относительная атомная концентрация n_i/N любого заряженного дефекта имеет вид /5/:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{n_{i0}}{N} \exp\left[-\frac{q_i^2}{2(R + L_D)k_B T}\right],$$

где R - расстояния наибольшего сближения с другими дефектами, а L_D - радиус Дебая (обычно $L_D \gg R$).

1.3 Испускание и рекомбинация носителей заряда.

Дефект, уровень которого лежит в запрещенной зоне, обменивается носителями с зоной проводимости и валентной зоной посредством процессов испускания и рекомбинации электронов и дырок. Изучение электронных переходов между уровнем E_t дефекта и зонами позволяет определить

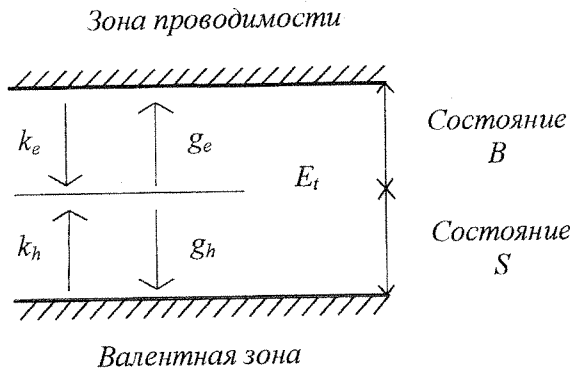


Рис.2 Диаграмма энергетических уровней, включая уровень дефекта E_t , и процессов обмена дефекта носители заряда с зонами.

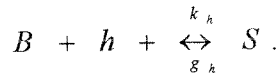
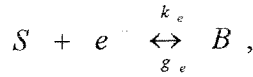
среднее время, которое электроны проводят на дефекте, и тем самым оценить заселенность уровня. Исследуя скорость испускания электронов и дырок с уровня дефекта в зоны и скорость рекомбинации, можно (на основе зависимости этих скоростей от свободной энергии ионизации и эффективных сечений захвата электронов и дырок дефектом) получить практически все электронные характеристики дефекта (энгальпию и энтропию ионизации, эффективные сечения захвата и др.) [6].

Скорости испускания и захвата определяют равновесную заселенность дефекта и то, каким образом эта заселенность достигается. Таким образом, кинетика возврата к равновесию определяется такими величинами как

эффективное сечение, концентрации носителей и температура.

Процессы испускания и захвата носителей заряда для уровня дефекта E_t приведены на рис. 2. Состояния дефекта B и S различаются тем, что дефект в состоянии B содержит на один электрон больше, чем в состоянии S . Буквами k_e и k_h обозначены скорости захвата (вероятность захвата в единицу времени) электронов (e) и дырок (h), а буквами g_e и g_h обозначены скорости испускания (вероятность испускания в единицу времени) электронов (e) и дырок (h).

Уравнения реакций для переходов имеет вид



Пусть s и b — концентрация дефектов в состоянии S и B соответственно, тогда динамика изменения заряда на уровне дефекта определяется соотношениями:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{db}{dt},$$

$$\frac{ds}{dt} = (k_h + g_e)b - (k_e + g_h)s.$$

Если ввести α как относительную долю заполнения (заселенность) уровня, то последнее уравнение принимает вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_h + g_e)(1 - \alpha) - (k_e + g_h)\alpha$$

При равновесии $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ или $\alpha = \frac{k_h + g_e}{k_h + g_e + k_e + g_h}$.

Вероятность захвата электронов (дырок) пропорциональна концентрации электронов (дырок) в зоне проводимости (валентной зоне)

$$k_h = c_h n_h, \quad \text{где } c_h = \sigma_h v_h \text{ — коэффициент пропорциональности, равный произведению}$$

эффективного сечения захвата σ_h на среднюю тепловую скорость v_h электронов (дырок). Из-за

различия эффективных масс m_e^* и m_h^* электронов и дырок эти скорости для электронов и дырок различны.

Вероятности g_e и g_h зависят от числа свободных состояний в соответствующих зонах. При условии, что полное число состояний в зонах много больше концентрации свободных носителей заряда ($N_c \gg n_e$ и $N_v \gg n_h$), вероятности g_e и g_h можно считать не зависящими от концентрации свободных носителей. Тогда полная скорость, то есть изменение концентрации в единицу времени, определяется произведением вероятности в единицу времени (k_e , k_h , g_e и g_h) на концентрацию s и b дефектов в соответствующем начальном зарядовом состоянии. То есть скорость захвата электронов равна $k_e s = c_e n_e s$, скорость испускания электронов равна $g_e b$, скорость захвата дырок $k_h b = c_h n_h b$, скорость испускания дырок равна $g_h s$. Коэффициенты c_e , g_e , c_h и g_h взаимозависимы, поскольку в термодинамическом равновесии каждая скорость испускания равна соответствующей скорости поглощения. Отсюда следует:

$$g_e = c_e n_e^0 \frac{s^0}{b^0},$$

$$g_h = c_h n_p^0 \frac{b^0}{s^0},$$

где индекс 0 указывает на термодинамическое равновесие. Равновесное зарядовое состояние дефекта определяется соотношением [6]:

$$\frac{s^0}{b^0} = \gamma \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B T}\right),$$

где E_T — отрицательная свободная энергия ионизации дефекта, соответствующая изменению его

зарядового состояния от В к S. Множитель $\gamma = \frac{Z(S)}{Z(B)}$ — это фактор вырождения, E_F — энергия

Ферми, определяемая на основе сохранения зарядовой нейтральности.

Используя основанное на статистике Ферми-Дирака выражение для равновесных концентраций электронов и дырок:

$$n_e^0 = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right)$$

$$n_h^0 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right),$$

где n_i — собственная концентрация, а E_i — положение собственного уровня Ферми, можно получить выражение для g_e и g_h в виде

$$g_e = c_e \gamma n_i \exp\left(\frac{E_T - E_i}{k_B T}\right)$$

$$g_h = \frac{c_e}{\gamma} n_i \exp\left(\frac{E_i - E_T}{k_B T}\right)$$

Принимая во внимание известные соотношения

$$n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right) = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right)$$

и

$$n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right),$$

где E_c и E_v — края зоны проводимости и валентной зоны, а N_c и N_v — эффективные числа состояний в этих зонах в случае отсутствия вырождения, получим

$$g_e = \sigma_e v_e \gamma N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{k_B T}\right)$$

$$g_h = \frac{\sigma_h v_h}{\gamma} N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_T}{k_B T}\right)$$
(10)

Величины E_c-E_T и E_v-E_T — это свободные энергии ионизации дефекта с выбросом электрона в зону проводимости в первом случае и дырки в валентную зону — во втором. Разделяя свободные энергии на энтропийную ΔS и энтальпийную ΔH части, можно (10) формально представить в виде /6/:

$$g_h = v_e \sigma_e N_e \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right),$$

где факторы вырождения γ и $1/\gamma$ включены в энтропию. Учитывая температурную зависимость входящих в это выражение величины, получим:

$$g_e = \eta_e T^2 \sigma_e(T) \exp\left(\frac{\Delta S_e(T)}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_e(T)}{k_B T}\right)$$

$$g_h = \eta_h T^2 \sigma_h(T) \exp\left(\frac{\Delta S_h(T)}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_h(T)}{k_B T}\right),$$

где η_e и η_h — коэффициенты, не зависящие от температуры. Энтропийные части $\Delta S_e(T)$ и $\Delta S_h(T)$ содержат два слагаемых /5/. Первое обусловлено фактором вырождения γ (или $1/\gamma$):

$$\Delta S_{1e} = k \ln \gamma \text{ или } \Delta S_{1h} = -k \ln \gamma.$$

Второе слагаемое обусловлено изменением связи дефекта с кристаллической решеткой в результате ионизации.

Кинетика возврата к равновесию определяется скоростями испускания и захвата и, следовательно, такими величинами, как эффективное сечение, концентрация носителей и температура. В зависимости от соотношения между величинами k_e , k_h , g_e и g_h , которые являются функциями концентрации легирующей примеси, температуры и степени компенсации, дефект называют центром захвата, рекомбинации, генерации и т.д.

Дефект действует как ловушка для электронов, если он, будучи незаполненным (т.е. в состоянии S), захватывает электрон из зоны проводимости, а будучи заполненным (т.е. в состоянии B), он стремится испустить электрон в зону проводимости. Таким образом, когда центр заполнен, то вероятность g_e испускания электрона в единицу времени существенно больше вероятности k_h захвата дырки из валентной зоны. Для незаполненного состояния вероятность k_e должна быть больше g_h ($k_e \gg g_h$). Для ловушки дырок выполняются соотношения $g_h \gg k_e$ и $k_h \gg g_e$. При $g_e \gg k_h$ и $g_h \gg k_e$ центр рассматривается как центр генерации и при $k_h \gg g_e$ и $k_e \gg g_h$ центр является центром рекомбинации.

Факторы, влияющие на скорости перехода носителей заряда в полупроводниках, и ряд статистических особенностей поведения неравновесных носителей заряда описаны в справочных монографиях /10 -12/.

2. Стационарные электрические методы определения компенсирующих дефектов в полупроводниках.

Стационарные методы исследования электрически активных примесей и дефектов полупроводников основаны на измерении установившегося значения проводимости в зависимости от влияющего фактора, например, температуры или длины волны излучения подсветки. Определение характеристик примесей и дефектов осуществляется на основе физико-математических моделей с применением критериев согласия. Наиболее употребительным критерием является критерий наименьших квадратов.

Особенности стационарных методов исследования компенсирующих примесей в полупроводниках рассмотрены ниже на примерах метода температурной зависимости равновесной концентрации носителей заряда /13,14/ и метода фотоэлектрической спектроскопии примесей /15,16/. Измерение проводимости примесного полупроводника в равновесных условиях позволяет, кроме оценки концентраций основной и фоновой примесей и их энергий ионизации, определить такую характеристику полупроводника, как степень компенсации. В то время как метод фотоэлектрической спектроскопии, основанный на измерении стационарной проводимости в неравновесных условиях, позволяет, в основном, лишь идентифицировать примеси.

2.1 Метод температурной зависимости концентрации носителей заряда.

Реальный полупроводник всегда содержит электрически активные дефекты, например, примесные атомы, которые создают уровни энергии E_i в запрещенной зоне. Дефект донорного типа будучи ионизованным становится положительно заряженным, отдавая электрон в зону проводимости, а дефект акцепторного типа становится отрицательно заряженным, если создаёт дырку в валентной

зоне (захватывая электрон). В простейшем случае полупроводник имеет один донорный уровень с энергией E_D один акцепторный уровень с энергией E_A . Мелкий уровень с наибольшей концентрацией играет роль уровня легирующей примеси.

Обратимся к статистическому описанию газа электронных квазичастиц в полупроводнике в равновесных условиях [6,10]. В случае полупроводника n типа, когда концентрация доноров N_D превосходит концентрацию акцепторов N_A , концентрации носителей заряда в зонах (n и p), а также на донорных и акцепторных уровнях (n_D и p_A), определяются исходя из статистики Ферми-Дирака и уравнения электрической нейтральности. В отсутствие вырождения, когда $\exp[(E_C - E_F)/(k_B T)] \gg 1$ и $\exp[-(E_V - E_F)/(k_B T)] \gg 1$ и (где E_C и E_V – соответствующие энергиям дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, а E_F – энергия Ферми), система уравнений для определения концентраций носителей заряда имеет вид:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (11)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (12)$$

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E_C - E_D - E_F)/k_B T]} \quad (13)$$

$$p_A = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E_F - E_V - E_A)/k_B T]} \quad (14)$$

$$n + n_D - p - p_A = N_D - N_A \quad (15)$$

где $N_C = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{4\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ и $N_V = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{4\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ – плотность состояний

соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне. При этом в уравнении электрической нейтральности (15) величина $(N_D - n_D)$ это концентрация ионизованных доноров, а величина $(N_A - p_A)$ это концентрация ионизованных акцепторов. Уравнения (13) и (14) включают в себя электронные факторы вырождения, которые соответствуют спиновому вырождению. Эти формулы получаются из уравнения типа (8) следуя реакции ионизации доноров $D^0 \leftrightarrow D^+ + e^-$ при величинах спинового вырождения $Z(D^+) = 1$ и $Z(D^0) = 2$. Аналитическое решение системы (11)-(15) может быть получено в области низких и высоких температур.

При низких температурах p и p_A пренебрежимо малы по сравнению с n и n_D . Исключая E_F из (11) и (13), получим

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} N_C / n \exp[-E_D / k_B T]} \quad (16)$$

$$\frac{2n(N_D - n_D)}{n_D N_C} = \exp[-E_D / k_B T]. \quad (17)$$

Используя уравнение нейтральности при $p = p_A = 0$, исключаем n_D . Окончательный результат имеет вид [6]:

$$\frac{2n(N_D - n_D)}{n_D N_C} = \exp[-E_D / k_B T]. \quad (18)$$

$$n = \left[\frac{N_C (N_D - N_A)}{2} \right]^{1/2} \exp[-E_D / (2k_B T)].$$

Если $n \ll N_A$ и $n \ll N_D - N_A$, то

$$n = \frac{N_C (N_D - N_A)}{2N_A} \exp[-E_D / (2k_B T)].$$

При $N_A \ll n$ и $n \ll N_D - N_A$ (высокая степень легирования при малой степени компенсации $k = N_A / N_D \ll 1/2$) концентрация электронов в зоне проводимости равна

При высокой температуре, когда $\exp(E_D / k_B T) \approx 1$ и в отсутствие вырождения ($n \ll N_C$), выполняется соотношение $n_D \ll N_D$. В этих условиях все доноры и акцепторы ионизованы и система уравнений (11)-(15) сводится к уравнению

$$np = n_i^2, \quad (19)$$

$$\text{где } n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left[-\frac{(E_C - E_V)}{2k_B T}\right]$$

- концентрация носителей в собственном полупроводнике (в отсутствие доноров и акцепторов); а также к уравнению нейтральности $n - p = N_D - N_A$. (20)

В результате решение принимает вид

$$n = \frac{1}{2} \left\{ N_D - N_A + \left[(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (21)$$

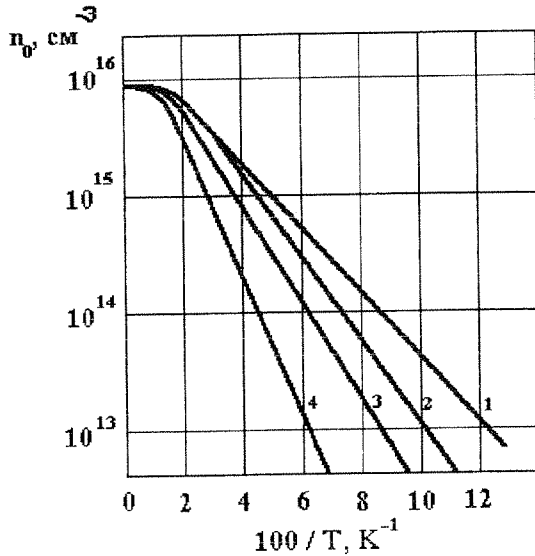


Рис.3 Расчетная зависимость $n(100/T)$ при $N_D - N_A = 10^{16}$ см⁻³ и степени компенсации: $k=0$ (1), $k=0,01$ (2), $k=0,09$ (3), $k=0,5$ (4)

Для легированного полупроводника, когда $N_D - N_A \gg n$, уравнение (21) сводится к виду $n \approx N_D - N_A$ при $p \ll N_D - N_A$. Аналогичные рассуждения для полупроводника p-типа, когда $N_A \gg N_D$, позволяют получить температурную зависимость концентрации свободных дырок.

Методика экспериментальной оценки концентрации легирующей примеси и концентрации компенсирующих центров основана на зависимости концентрации свободных носителей заряда от температуры $n(T)$ (рис.3). Концентрация n определяется, главным образом, двумя методами: вольт-ёмкостных характеристик и эффекта Холла в совокупности с измерениями электропроводности [6].

В методе вольт-ёмкостных характеристик измеряется ёмкость резкого p-n перехода (или барьера Шоттки) в зависимости от напряжения обратного смещения V_b на переходе. При подаче обратного напряжения на переход образуется обеднённая свободными носителями зона толщиной d , при этом концентрация нескомпенсированных ионизованных примесей равна $(N_D - N_A)$. Распределение потенциала по глубине обеднённой зоны получается интегрированием уравнения Пуассона, в котором объёмная плотность заряда $\rho(x) = e(N_D - N_A)$, где e - элементарный заряд. Как известно, результат интегрирования в одномерном случае имеет вид:

$$V(x) = \frac{e(N_D - N_A)}{\epsilon} \left(xd - \frac{x^2}{2} \right),$$

где ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника. При $x = d$ напряжение на переходе равно $V_b + V_i$, где V_i - контактная разность потенциалов. Отсюда получим

$$V_d + V_i = \frac{e(N_D - N_A)}{2\epsilon} d^2.$$

Следовательно, ёмкость обеднённого слоя, приходящаяся на единицу площади и определяемая как $C = \epsilon/d$, равна

$$C = \left[\frac{e(N_D - N_A)\epsilon}{2(V_b + V_i)} \right]^{1/2}.$$

Таким образом, зависимость C^{-2} от V для резкого (p-n) - перехода линейна при условии, что $V_b \gg V_i$. Это позволяет найти величину $n \approx (N_D - N_A)$.

Другой метод определения концентрации носителей заряда в легированном полупроводнике основан на использовании эффекта Холла - гальваномагнитного явления, возникающего при совместном действии на полупроводник электрического и магнитного полей. Если в изотропном полупроводнике прямоугольной формы электрическое и магнитное поля направлены соответственно вдоль осей x и z декартовой системы координат, то под действием напряжённости электрического поля E_x протекает ток I_x . На носители заряда, например, электроны, имеющие подвижность μ_n и дрейфующие со скоростью $\mu_n E_x$ в магнитном поле с индукцией B_z , в направлении оси действует сила Лоренца $F_y = e\mu_n E_x B_z$, причём её направление одинаково для электронов и дырок. В состоянии равновесия составляющая тока $I_y = 0$, поскольку объёмный заряд, образовавшийся у граней образца в направлении y , создаёт электрическое поле напряжённостью E_y , которое уравнивает ток, протекающий под действием силы F_y . Соответствующая электрическому полю F_y разность потенциалов U представляет собой эдс Холла, определяемая соотношением

$$U_H = R \frac{I_x B_z}{w}, \quad (22)$$

где
$$R = \frac{r}{e} \frac{\mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{(\mu_p p + \mu_n n)^2}$$

- коэффициент Холла для слабого магнитного поля ($\mu_n^2 B \gg 1$ и $\mu_p^2 B \gg 1$), r - Холл-фактор, зависящий от механизма рассеяния носителей заряда; μ_n, n и μ_p, p - подвижности и концентрации электронов и дырок соответственно, а w - размер полупроводникового образца в направлении магнитного поля. В полупроводнике n -типа, когда $n \gg p$,

$$R = - \frac{r}{en}$$

Холл - фактор изменяется от 1 до 2 в зависимости от преобладающего механизма рассеяния носителей заряда, от степени вырождения и величины магнитного поля. В слабых магнитных полях при преобладании рассеяния на тепловых колебаниях решётки $r = 3\pi/8$; при рассеянии на примесях $r = 1,93$; в вырожденном полупроводнике $r = 1$. В сильных магнитных полях, когда $\mu_n^2 B \ll 1$ и $\mu_p^2 B \ll 1$, $r = 1$ независимо от механизма рассеяния.

Если в соотношении (22) использовать единицы измерения СИ, то коэффициент Холла имеет размерность $\text{м}^3/\text{Кл}$. На практике часто магнитную индукцию измеряют в гауссах ($1\text{T} = 10^4 \text{Гс}$), длину - в сантиметрах. При этом $R, \text{см}^3/\text{Кл} = 10^8 w U_H / (I B)$. Таким образом, для определения коэффициента Холла необходимо измерить четыре величины: холловскую разность потенциалов, ток через образец, магнитную индукцию и геометрический размер образца в направлении магнитного поля. При измерении высокоомных образцов возникает трудность, связанная с необходимостью использования схемы с высоким импедансом. В этом случае имеет смысл измерение тока Холла /14/, хотя это связано с необходимостью использования омических контактов работающих в широком диапазоне температур. В ряде случаев требуется учёт вклада поверхностных эффектов в ток через образец и устранение вклада эффекта Эттингсхаузена в измерение напряжения. В последнем случае результат достигается измерением на переменном токе в переменном магнитном поле достаточно высокой частоты /14/.

Приведённые ранее соотношения для температурной зависимости концентрации носителей заряда $n(T)$ в полупроводнике n -типа показывают, что график зависимости $\ln(n)$ от $1/T$ состоит из прямых линий, наклон которых изменяется с ростом температуры и составляет соответственно E_D , $E_D/2$, 0 и $(E_C - E_V)/2$. В области температур, где n - постоянная величина (все некомпенсированные донорные примеси ионизованы) выполняется соотношение

$$n = N_D - N_A.$$

Этот режим возникает в области температур близкой к комнатной. Обычно собственная концентрация носителей тока n_i пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией легирующей примеси N_D , поскольку $n_i = 10^{10} \text{см}^{-3}$ и 10^{13}см^{-3} для Si и Ge соответственно, а $N_D \geq 10^{14} \text{см}^{-3}$. Ионизация легирующей примеси осуществляется при температурах ниже 200 К в кремнии и ниже 100 К в германии. Если величины $N_D - N_A$ и E_D можно определить достаточно точно, то нахождение величин N_A и N_D путём подгонки к экспериментальной зависимости менее эффективно.

В общем случае для определения параметров полупроводника n -типа используется соотношение (18) для температурной зависимости равновесной концентрации электронов. При этом учитывается температурная зависимость плотности состояний N_C . По предельному значению концентрации в области насыщения определяется $(N_D - N_A)$; по углу наклона зависимости $\lg(nT^{-3/2})$ при низких температурах оценивается энергия ионизации примеси E_D ; далее, если фактор спинового

вырождения известен, то с использованием зависимости (18) находится концентрация легирующей примеси N_A . Таким образом, параметры N_D , N_A и E_D оказываются определенными.

В более общем случае, когда фактор вырождения неизвестен, подбором параметров добиваются совпадения теоретической и экспериментальной зависимостей во всей области температур в линеаризующих координатах. В качестве критерия согласия используют критерий наименьших квадратов.

2.2 Фотоэлектрическая спектроскопия примесей.

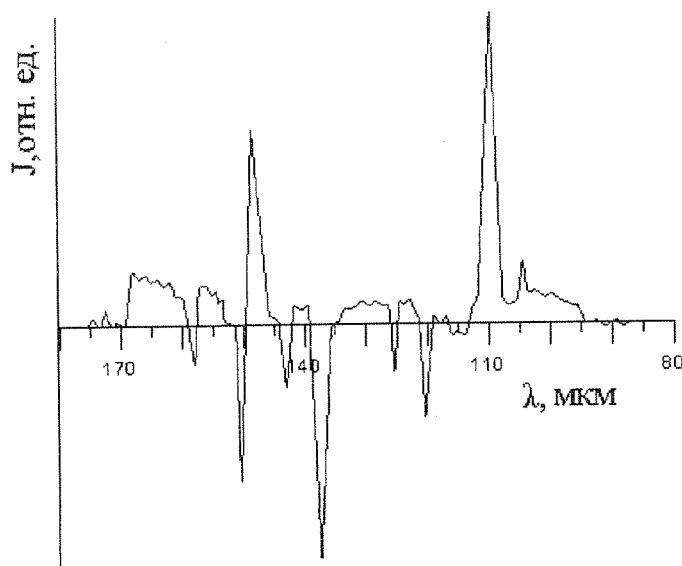


Рис.4 Спектр фотопроводимости германия с примесями, перезаряженными подсветкой.

Метод фотоэлектрической спектроскопии (ФЭС) нашёл применение для идентификации остаточных примесей в чистых и сверхчистых полупроводниковых материалах [17,18]. При анализе методом ФЭС измеряют спектр примесной фотопроводимости при энергиях фотонов, меньших энергии ионизации примесей. Носители тока возникают в результате фототермической ионизации примесей: при поглощении фотона электрон (дырка) переходит из активного состояния в возбужденное, откуда с некоторой вероятностью выходит в зону путем поглощения одного или нескольких фотонов [18]. Для одновременной идентификации как основных, так и компенсирующих примесей используется подсветка из области собственного поглощения, которая

приводит к «нейтрализации» примесей. Фототермическая ионизация компенсирующих примесей в условиях такой подсветки приводит к отрицательной проводимости. Спектральная характеристика такой фотопроводимости имеет вид серии пиков, положение которых на шкале энергий фотонов соответствует энергии переходов атомов в соответствующие возбужденные состояния и, таким образом, отражает свойственный атомам данной примеси энергетический спектр. На рис. 4 приведен пример спектра ФЭС для образца германия [17,18]. Спектр фотопроводимости, обусловленной фототермической ионизацией примесей в оптически перезаряженном образце, обнаруживает все содержащиеся в нем мелкие доноры и акцепторы. При этом оба эти сорта примесей непосредственно различаются на спектрограмме по различному относительно нулевой линии направлению пиков фотосигнала.

Сигнал фотопроводимости не зависит ни от концентрации примесей, ни от степени компенсации образца. По мере уменьшения концентрации примесей линии спектра становятся уже и выше, а сигнал фотопроводимости в пиках растет. Однако, такое поведение имеет место до некоторой характерной концентрации. Верхний предел концентраций, при котором еще возможен анализ, определяется концентрационным уширением линий, вследствие которого структура в спектре становится размазанной (для германия и кремния $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$). В материалах с резко неоднородным распределением примесей при высокой их концентрации слабо легированные участки дают основной вклад в высоту линий фототермической ионизации, и поэтому последние хорошо видны.

При измерении спектров фотопроводимости, обусловленной фототермической ионизацией примесей в образцах германия, содержащих 10^{11} - 10^{12} см^{-3} некомпенсированных примесей атомов, отношение сигнал/шум достигало нескольких сотен. Если принять, что при меньших концентрациях примесей сохранится концентрационная зависимость сигнал/шум для примесной фотопроводимости

$$\frac{U_{\text{сиг}}}{U_{\text{шум}}} \sim (N_1 - N_2)^{1/2},$$

где N_1 и N_2 — концентрации основной и компенсирующей примесей, то можно ожидать, что данным методом можно анализировать остаточные примеси в полупроводниках даже в случаях, когда их концентрация будет порядка 10^8 см^{-3} .

Метод ФЭС это по существу метод химического анализа содержащихся примесей. При этом концентрация носителей заряда определяется весьма условно. Поэтому метод ФЭС используют совместно с методом Холла, посредством которого определяют энергию активации и концентрации примесей.

3. Релаксационные методы исследования компенсирующих дефектов.

3.1 Общие принципы исследования дефектов на основе процессов релаксации.

Скорость испускания (генерации) электронов g_e изменяется экспоненциально с обратной температурой. При достаточно низких температурах скорость испускания g_e мала и электроны остаются замороженными на дефектах, когда между электронным уровнем Ферми и уровнем дефекта выполняется соотношение $E_{Fe} > E_T$. Если температура растёт, то возникает испускание при тех температурах, для которых величиной g_e уже нельзя пренебречь. Испускание проявляется в инжекции тока в контур, содержащий данный полупроводник. Если электроны заморожены на уровнях дефектов в обеднённой области обратного смещенного диода (рис.5), то испускание при росте температуры проявляется не только в инжекции тока в контур, содержащий диод, но и в изменении ёмкости диода (ёмкости (p-n) – перехода). Методы определения параметров дефектов, которые основаны на контроле изменения ёмкости или тока с ростом температуры называют соответственно ТСЕ (термостимулированная ёмкость) и ТСТ (термостимулированный ток). Количественные результаты получаются с учётом знания закона изменения температуры, который в простейшем случае выбирается линейным.

Измерение нестационарной ёмкости или проводимости в процессе изотермической релаксации даёт результаты более чувствительные к параметрам дефектов. При этом, поскольку нестационарная ёмкость $\Delta C(t)$ изменяется по экспоненциальному закону, то постоянная времени g_e^{-1} легко определяется по зависимости $\ln \Delta C(t)$ от t^{-1} , если известно стационарное значение $\Delta C(t \rightarrow \infty)$. Однако трудности, связанные с вкладом от других дефектов с заметными скоростями испускания заряда, не дают возможности реализовать высокую чувствительность при определении параметров дефекта, дающего максимальный вклад в процесс релаксации.

Особый интерес с точки зрения исследования параметров дефектов представляет процесс квазиравновесной релаксации проводимости полупроводника после возбуждения его излучением, генерирующим электронно-дырочные пары. Если методы стационарной проводимости позволяют (с достаточной для практики точностью) определять такие параметры как энергия ионизации и концентрации дефектов, а релаксационные (фотоэлектрические) методы позволяют определять такие параметры дефектов как энергия ионизации и сечения захвата и рекомбинации носителей заряда, то методы квазиравновесной релаксации потенциально позволяют определять оба типа параметров. Как будет показано ниже трудности связанные с идентификацией параметров на основе изотермического

процесса квазиравновесной релаксации, в известной степени, преодолимы.

Особенности методов ТСЕ, ТСТ и метода квазиравновесной релаксации проводимости при исследовании мелких и глубоких уровней рассмотрим более подробно.

3.2 Нестационарная ёмкостная спектроскопия глубоких уровней.

Нестационарный метод спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) является обобщенным методом термостимулированной ёмкости [15,16]. Особенность данного метода состоит в том, что применяются электронные устройства, реализующие операцию фильтрации. Это обеспечивает

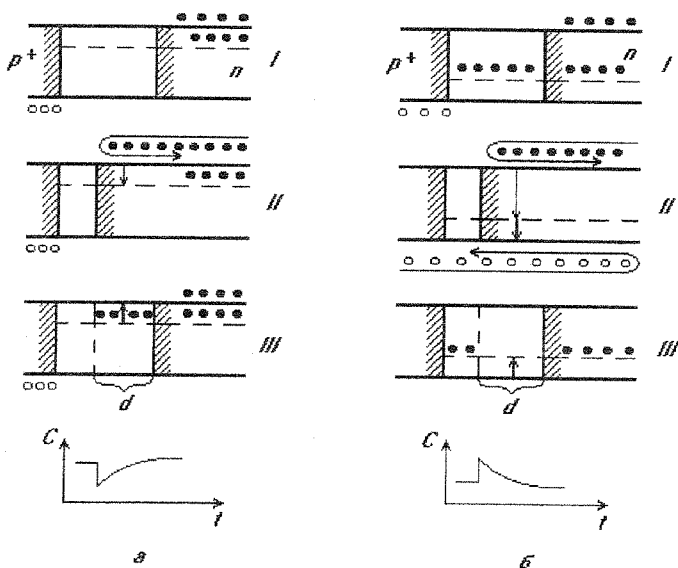


Рис. 5 Наложение импульса основных носителей и импульса инжекции на (p-n)-переход для получения релаксации с испусканием основных носителей заряда (а) и неосновных носителей заряда (б)

чувствительность лишь к глубоким уровням, для которых скорость испускания носителей зарядов находится в узкой заданной области ее значений.

При реализации метода к обратному смещенному диоду ((p-n)-переход, диод Шоттки или МДП-структура) прикладываются два типа периодических импульсов, заполняющих обеднённую зону носителями заряда. Один тип импульсов – это импульс основных носителей заряда, который убирает обратное смещение диода и вводит основные носители в область исследования d , показанную на рис. 5а. Второй тип импульсов – это импульс инжекции, при котором на диод подаётся прямое смещение, и в исследуемую область d инжектируются неосновные носители заряда (рис. 5б). Для определённости рассматривается асимметричный (p⁺-n)-диод, в котором область истощения лежит в слабо легированном материале n-типа и, следовательно, методика более чувствительна к уровням, лежащим на этой стороне перехода. На рис. 5 для простоты изгиб зон не обозначен, меткой I отмечено исходное состояние диода с обратным смещением, меткой II отмечен импульс основных носителей, меткой III – импульс насыщающей инжекции, а меткой III – релаксация емкости. В процессе подачи кратковременного импульса смещения стационарное заполнение глубоких уровней электронами определяется только скоростями захвата k_e и k_h

$$n_t = \frac{k_e}{k_e + k_h} N_T,$$

где N_T – концентрация уровней. В течение кратковременного времени смещения скоростями испускания носителей заряда можно пренебречь по сравнению со скоростями захвата. Релаксация происходит после восстановления обратного смещения на диоде. В таком состоянии скоростями захвата можно пренебречь и заполнение уровней определяется скоростями термического опустошения g_e и g_h . В этом случае стационарное заполнение уровней равно

$$n_t = \frac{g_e}{g_e + g_h} N_T.$$

Стационарное заполнение уровня электронами происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени $\tau = 1/(g_e + g_h)$. Для уровней в верхней половине запрещенной зоны $g_e \gg g_h$ и $\tau = 1/g_e$, а для уровней в нижней половине запрещенной зоны $g_e \ll g_h$ и $\tau = 1/g_h$. Нестационарная ёмкость в процессе релаксации изменяется по экспоненциальному закону

$$\Delta C(t) = -\Delta C_0 \exp(-g_e t).$$

Постоянную времени нестационарной емкости можно определить, вычислив производную сигнала в заданный момент времени t_0

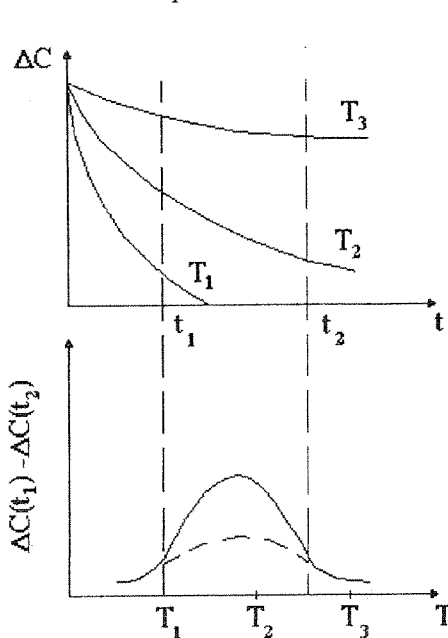


Рис.6 Нестационарная емкость при разных температурах ($T_1 > T_2 > T_3$) и результирующий спектр НСГУ.

$$\left(\frac{d\Delta C}{dt} \right)_{t_0} = \Delta C_0 g_e \exp(-g_e t_0)$$

При изменении температуры T изменяется g_e и производная $|(d\Delta C/dt)_{t_0}|$ проходит через максимум при температуре, соответствующей условию $t_0 = g_e^{-1}$, так как

$$\frac{d}{dg_e} \left(\frac{d\Delta C}{dt} \right)_{t_0} = \Delta C_0 (1 - g_e t_0) \exp(-g_e t_0).$$

Следовательно, задание t_0 эквивалентно выбору заданного значения скорости испускания $g_e(T_0)$. Температура T_0 , при которой достигается максимум производной, соответствует равенству $g_e(T_0) = 1/t_0$.

При реализации метода производную от сигнала $\Delta C(t)$ получают [16], определяя разность $\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)$, где t_1 и t_2 – два заданных момента времени в процессе релаксации (рис.6). Измерительная система даёт максимальный сигнал, когда попадает в заданный интервал, то есть в заданную область температур. Для нестационарного сигнала $S(g_e, t) = S_0$

$$R(g_e) = \int_0^{t_f} F(t) \exp(-g_e t) dt,$$

$\exp(-g_e t)$ отклик измерительной системы имеет вид
 где t_T - период повторения импульсов, а $F(t)$ - функция определяющая свойства фильтра. Для предложенного в работе /16/ фильтра $F(t) = \delta(t-t_1) - \delta(t-t_2)$ и отклик системы $R(g_e) = S_0[\exp(g_e t_1) - \exp(g_e t_2)]$ максимален при

$$g_e = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \quad (23)$$

Переходя к нормированному сигналу

$$[\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)] / \Delta C_0 = \varphi(T),$$

получим $\varphi(T) = \exp(t_1/\tau) - \exp(t_2/\tau)$, где $\tau = 1/g_e$.

Варьируя параметры t_1 и t_2 можно найти зависимость $\tau_m(T)$, где τ_m - значение времени релаксации в максимуме температурной зависимости. Энергетическое положение уровня E_t относительно края зоны можно затем определить, используя соотношение (10), из наклона графика зависимости $\ln(1/\tau)$ от обратной температуры. Концентрация дефектов N_t находится по зависимости /6/

$$\frac{\Delta C}{C} \approx - \frac{N_T}{2N_D} \frac{W_1^2 - W_0^2}{W_1^2} \exp(-g_e t),$$

где $W_1 = [2\varepsilon V_1 / (qN_D)]^{1/2}$ и $W_0 = [2\varepsilon V_0 / (qN_D)]^{1/2}$ - протяженности области пространственного заряда соответственно при приложении обратного смещения V_1 к диоду и при его отсутствии. Эта формула упрощается при $W_1 \gg W_0$ (то есть при $V_1 \gg V_0$, где V_0 - контактная разность потенциалов, ε - диэлектрическая проницаемость).

Ловушки неосновных носителей заряда наблюдаются при инжекции этих носителей в обеднённую область перехода, когда на диод подано прямое смещение. Захваченные в этом процессе дырки испускаются затем при приложении к диоду обратного смещения. Это испускание наблюдается в процессе релаксации как изменение положительной ёмкости (рис.6).

Стандартный измеритель ёмкости с чувствительностью 10^{-3} позволяет обнаруживать дефекты при концентрации $N_T \geq 2 \cdot 10^{-3} N_D$. При применении метода следует иметь в виду, что если исследуемый образец представляет собой последовательное сопротивление R с ёмкостью C , то амплитуда нестационарной ёмкости уменьшается, поскольку эффективная ёмкость образца в этом случае на угловой частоте ω является эквивалентной ёмкостью последовательной RC-цепи: $C_{ef} = C / (1 + R^2 C^2 \omega^2)$. Кроме того, наблюдаемая эффективная нестационарная ёмкость может иметь знак противоположный ΔC , если произведение $RC\omega > 1$. Это означает, что ловушки основных носителей заряда будут проявляться как ловушки неосновных носителей заряда и наоборот /6/.

Основным недостатком метода является его применимость только к структурам с р-п переходом или к переходам металл-полупроводник.

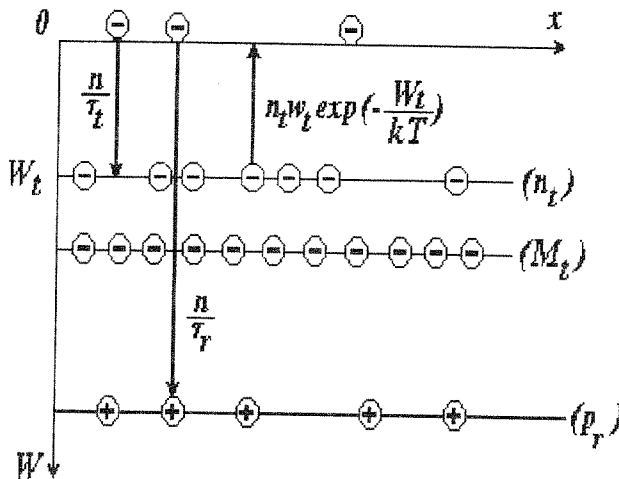


Рис.7 Энергетические уровни и схема электронных переходов.

3.3 Метод термостимулированного тока (термоактивационная токовая спектроскопия).

Метод основан на явлении термостимулированной проводимости, то есть на изменении неравновесной проводимости предварительно возбужденного ионизирующим излучением полупроводника при повышении его температуры /19/. Изменение неравновесной проводимости полупроводника вызвано процессами термического опустошения заполненных центров захвата и последующей рекомбинацией освободившихся носителей заряда. Простейшая теория термостимулированной проводимости может быть получена в предположении, что свободные и локализованные

носители заряда в полупроводнике распределены однородно и образец полупроводника имеет омические контакты.

В примесном полупроводнике n-типа, ток через образец полупроводника в зависимости от времени t может быть представлен в виде:

$$j(t) = q\mu n(t)E_0,$$

где $n(t)$ - концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости, E_0 - напряженность приложенного электрического поля, μ - подвижность, а q - заряд электрона. Температурная зависимость концентрации $n(t)$ носителей заряда определяется на основе кинетических уравнений и модельных представлений.

Следуя /19/, рассмотрим простейшую модель высокоомного полупроводника (рис.7), в котором электроны могут находиться как в свободном состоянии в концентрации n , так и в локализованном состоянии на центрах захвата. Эти центры обусловлены мелкими уровнями с концентрацией N_t и энергией ионизации W_t , и более глубокими уровнями захвата, которые заполнены и не опустошаются в процессе релаксации заряда. Концентрацию электронов на мелких центрах захвата обозначим n_t , а концентрацию электронов на глубоких центрах обозначим M_t . Рекомбинация электронов осуществляется через центры рекомбинации, концентрация дырок на которых p_r определяется из условия электрической нейтральности

$$n(t) + n_t(t) + M_t = p_r(t) \quad (24)$$

Процесс перераспределения электронов в процессе релаксации может быть описан системой кинетических уравнений:

$$\frac{dn_t}{dt} = -\omega_t \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right)n_t + \frac{n}{\tau_t}, \quad (25)$$

$$\frac{dn}{dt} = \omega_t \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right)n_t - \frac{n}{\tau_t} - \frac{n}{\tau_r}, \quad (26)$$

где $\omega_t = N_t S_t v_T$ - частный фактор центров захвата (N_t - эффективная плотность состояний в зоне проводимости, S_t - сечение захвата для центров N_t , v_T - тепловая скорость свободных электронов);

$$\tau_t = \frac{1}{(N_t - n_t)S_t v_T} \quad \text{- время захвата электронов центрами с энергией } W_t;$$

$$\tau_r = \frac{1}{p_r S_r v_T} \quad \text{- время рекомбинации (} S_r \text{ - сечение рекомбинации).}$$

Система уравнений (25)-(26) может быть решена численно (при некоторых упрощающих предположениях). Практически решение может быть найдено на основе принципа квазистационарности:

$$n \ll n_t, \quad \frac{dn}{dt} \ll \frac{dn_t}{dt}.$$

В квазистационарном приближении, которое часто реализуется на практике, система уравнений (25) - (26) приводится в виду:

$$n(t) \approx \tau \omega_t \exp\left(-\frac{W_t}{k_B T}\right) n_t(t) \quad (27)$$

$$\frac{dn_t}{dt} \approx -\frac{\tau}{\tau_r} \exp\left(-\frac{W_t}{k_B T}\right) n_t(t), \quad (28)$$

$$\text{где } \tau = \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_r + \tau_t}; \quad \tau_r = \frac{1}{[n_t(t) + M_t] S_r v_T}. \quad (29)$$

В зависимости от соотношений концентраций на мелких и глубоких центрах захвата, а также от соотношения между τ и τ_r , можно рассмотреть случаи "мономолекулярной", бимолекулярной и смешанной рекомбинации. для этих случаев можно провести анализ температурных зависимостей токов термостимулированной проводимости /19/. При этом в системе уравнений (27) и (29) следует перейти от временной переменной к температурной переменной ($T = T_0 + \beta t$, где T_0 - начальная температура, β - скорость нагрева).

Рассмотрим это на примере мономолекулярной рекомбинации, когда в исследуемой области температур $M_t \gg N_t$ и время рекомбинации остается практически постоянной величиной в процессе нагрева.

При сильном перзахвате ($\tau_t \ll \tau_r, \tau \approx \tau_t$) ток термостимулированной проводимости равен / 19/

$$j(t) = q\mu\tau_t\omega_t E_0 n_{t0} \exp\left[-\frac{W_t}{k_B T} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_t \tau_t}{\beta \tau_r} \exp\left(-\frac{W_t}{k_B T'}\right) dT'\right]$$

При этом зависимость тока термостимулированной проводимости имеет вид колоколообразной кривой с максимумом при температуре, определяемой из уравнения:

$$\frac{W_t}{k_B T_m^2} = \frac{\omega_s}{\beta} \exp\left(-\frac{W_t}{k_B T_m}\right),$$

где ω_s - эффективный частотный фактор центров захвата. Величина ω_s для слабого перзахвата совпадает с ω_t , а для сильного перзахвата $\omega_s = \omega_t \tau_t / \tau_r$, при этом $\omega_s \ll \omega_t$. Аналогичный анализ может быть проведен для случаев бимолекулярной рекомбинации, когда время рекомбинации $\tau_r = 1/(n_t(t) \cdot S_r \cdot V_r)$ растет в процессе опустошения центров захвата, и для смешанной рекомбинации.

Результаты теоретических исследований показывают, что независимо от механизма и порядка кинетики процесса неізотермической релаксации заряда начальный участок кривой термостимулированного тока I (вблизи начальной температуры T_0) в координатах Аррениуса $\ln I(1/k_B T)$ линеаризуется. Наклон линейного участка пика термостимулированного тока после линеаризации позволяет рассчитать энергию активации по зависимости $d \ln I(T) / d(1/k_B T) \approx -W$. В работе /20/ оценена область начального участка пика ($0.3I_m \geq I(T)$), в пределах которой способ начального подъема может быть использован с достаточной точностью.

3.4 Метод ізотермического затухания тока.

3.4.1 Способ исследования и влияющие факторы.

Параметры центров захвата можно определить методом ізотермического затухания тока (ИЗТ). В методе ИЗТ, в отличие от метода ТСТ, после заполнения ловушек и выключения ионизирующего возбуждения температура исследуемого полупроводника поддерживается постоянной и исследуется процесс ізотермического затухания тока во времени. На процесс ізотермического затухания тока могут влиять рекомбинация и повторный захват носителей заряда на ловушки. Теория процесса релаксации основана на уравнениях, описывающих процесс испускания носителей заряда центрами захвата.

Если рекомбинация и захват не вносят существенного вклада в затухание тока, то испускаемые центрами захвата носители в процессе дрейфа к собирающему контакту непосредственно участвуют в проводимости. Измеряя изменение тока, можно на основе простых модельных представлений оценить параметры центров захвата. В случае, когда повторным захватом и рекомбинацией пренебречь нельзя, неосновные носители заряда, испускаемые центрами захвата, не столько непосредственно вносят вклад в проводимость, сколько через механизм рекомбинации инициируют релаксацию неравновесной проводимости, которая обусловлена избыточными основными носителями заряда. При этом в процессе релаксации из-за сохранения зарядовой нейтральности поддерживаются равными концентрации основных и неосновных избыточных носителей заряда.

Избыточные основные носители заряда могут или непосредственно принимать участие в проводимости, или могут, в свою очередь, быть захвачены другими ловушками. Так при температуре ниже температуры ионизации примесей генерируемые при возбуждении дырочного полупроводника электроны и дырки захватываются, соответственно, заряженными атомами компенсирующей и основной примеси. Это эквивалентно изменению степени компенсации полупроводника. Следствием этого является соответствующее изменение проводимости полупроводника, зависящее от преобладающего в данном полупроводнике механизма проводимости. Так низкотемпературный захват неравновесных носителей заряда в германии и кремнии с преобладанием прыжкового механизма проводимости по примесной зоне приводит к уменьшению проводимости (отрицательная индуцированная проводимость) /21/. Такой же захват в кремнии с преобладанием механизма примесной проводимости приводит к существенному увеличению проводимости (индуцированная примесная фотопроводимость) /22,23/.

Физические основы различных методов исследования центров захвата на основе процессов ізотермической релаксации неравновесной проводимости рассмотрены ниже.

3.4.2 Релаксация в условиях, когда время жизни носителей заряда больше времени пролета носителей заряда между электродами:

В этом случае можно пренебречь процессами повторного захвата и рекомбинации. Вклад в ток от носителей заряда с зарядом q , которые освобождаются из ловушек, находящихся в интервале dx на расстоянии x от коллекторного контакта, можно выразить уравнением /12/:

$$dJ(t) = \frac{dn_t}{\tau_g} \frac{xdx}{d},$$

где $1/\tau_g = \nu \exp[-(E_c - E_t)/(k_B T)]$ – средняя частота испускания носителей, $\nu = N_c \langle v \sigma \rangle = N_c / (N_t \tau_t)$, частота попыток вылета, d – расстояние между омическими контактами образца, N_c – концентрация центров захвата, τ_t – время пребывания электрона в зоне до захвата на ловушку. В этом соотношении плотность электронов на центрах захвата n_t определяется системой уравнений кинетики типа (27-28). В работе /24/ получено следующее соотношение для изотермического затухания тока:

$$J(t) = \frac{qn_{t0}d}{2\tau_g} \exp(-t/\tau_g).$$

Эта формула была использована авторами работы /24/ для определения энергетического положения ловушек электронов в органическом полупроводнике антрацене. Было выделено две экспоненциальные компоненты релаксации с сильно различающимися временем релаксации. Энергия ионизации ловушек, ответственных за более быструю компоненту, хорошо согласовалась с результатами, полученными другими методами исследований.

Изложенная теория основана на кинетике монополярного (например, электронного) тока. В большинстве случаев следует учитывать биполярность процесса, то есть принимать во внимание вклад электронов и дырок.

3.4.3 Релаксация в условиях многократного захвата неосновных носителей

Этот вид релаксации рассмотрен в /25/ для кремния р-типа. Следуя этим работам, рассмотрим отклонение проводимости от состояния теплового равновесия. Пусть n – избыточная концентрация электронов проводимости в р-кремнии, n_1 – избыточная концентрация электронов на ловушках, τ_r – время релаксации избыточных электронов проводимости, τ_g – время освобождения электронов из центров захвата, τ_t – время пребывания электрона в зоне проводимости до захвата на ловушку, а N_t – концентрация ловушек. Тогда система уравнений кинетики принимает вид:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_r} + \frac{n_1}{\tau_g} - \frac{n}{\tau_t} \left(1 - \frac{n_1}{N_t}\right) \quad (30)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_g} + \frac{n}{\tau_t} \left(1 - \frac{n_1}{N_t}\right). \quad (31)$$

С учетом зарядовой нейтральности изменение проводимости дырочного полупроводника

$$\Delta\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) + n_1 q \mu_h, \quad (32)$$

где μ_e и μ_h – подвижности электронов и дырок. После некоторого промежутка времени, когда процесс релаксации начинает контролироваться многократным захватом электронов на ловушки первый член в соотношении (32) становится много меньше второго. Таким образом, $\Delta\sigma = n_1 q \mu_h$ и изменение проводимости непосредственно определяется концентрацией захваченных электронов n_1 . В /25/ получен асимптотический вид решения системы (30) - (31) для случая достаточно больших времен релаксации, когда $n_1/N_t \ll 1$:

$$\begin{aligned} n &\approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_\infty}\right) \\ n_1 &\approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_\infty}\right) \end{aligned} \quad (33)$$

где $\tau_\infty = \tau_r + \tau_g + \tau_t \tau_g / \tau_t$. Кривая спада неравновесной проводимости становится асимптотически экспоненциальной с постоянной времени τ_∞ . При этом для кремния р-типа $(\tau_r + \tau_g) \ll \tau_t \tau_g / \tau_t$ и $\tau_\infty = \tau_t \tau_g / \tau_t$. Поскольку при многократном захвате $\tau_r \ll \tau_t$, то можно получить приближенное решение системы (30)-(31). В // показано, что для экспериментального определения параметров центров захвата целесообразно ввести зависящий от времени параметр $\tau(t)$, который определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = - \left(\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} \right),$$

где $y = n_1/N_t$ и $\tau = \tau_g + \tau_r \tau_g / \tau_t (1-y)$.

(34)

По экспериментальной кривой $y(t)$ определяется $\tau(t)$ и строится график зависимости τ от доли свободных ловушек $(1-y)$. В отсутствие рекомбинации непосредственно с уровней захвата, эта зависимость представляет собой прямую линию с наклоном $\tau_r \tau_g / \tau_t$, пересекающую ось ординат (при $t=0$ и $y=1$) в точке τ_g . В /25/ с использованием соотношений (33) и (34) по экспериментальным значениям относительного изменения проводимости в процессе изотермической релаксации оценены концентрации центров захвата и эффективное сечение захвата в р-кремнии при комнатной температуре. Оценка концентрации уровней захвата сделана по проводимости в начальной стадии релаксации в предположении, что центры захвата заняты.

Пользуясь принципом детального равновесия можно оценить глубину центров захвата

$$\exp\left(\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) = \frac{N_c \tau_g}{N_t \tau_t},$$

относительно зоны проводимости. Необходимое для этого соотношение имеет вид /25/:

где N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, τ_r , τ_g и τ_t – определенные выше параметры центров захвата. При этом пренебрегается фактором вырождения, поскольку его учет мало сказывается на результате.

Когда при применении (34) линеаризация отсутствует, то, по мнению авторов /25/, это происходит из-за рекомбинации электронов с дырками непосредственно с уровней захвата. Если характерное время этой рекомбинации обозначить τ_b , то в этом случае анализ центров захвата на основе экспериментальной кривой релаксации следует проводить с использованием соотношения:

$$\frac{1}{\tau} = - \left(\frac{1}{y} \right) \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_g + \frac{\tau_r \tau_g}{\tau_t}}. \quad (34)$$

В условиях многократного захвата $\tau_g \ll \tau_r \tau_g / \tau_t$. В этом случае зависимость $1/\tau$ от $(1-y)^{-1}$ линейна с наклоном $\tau_t / (\tau_r \tau_g)$, причем при $(1-y)=1$ имеет место равенство $1/\tau = [\tau_b^{-1} + \tau_t / (\tau_r \tau_g)]$. Это позволяет по экспериментальным данным оценить величину τ_b и остальные параметры центров захвата.

В работе /25/ исследование центров захвата неосновных носителей заряда велось в предположении, что избыточные основные носители заряда не захватываются на ловушки и непосредственно участвуют в проводимости.

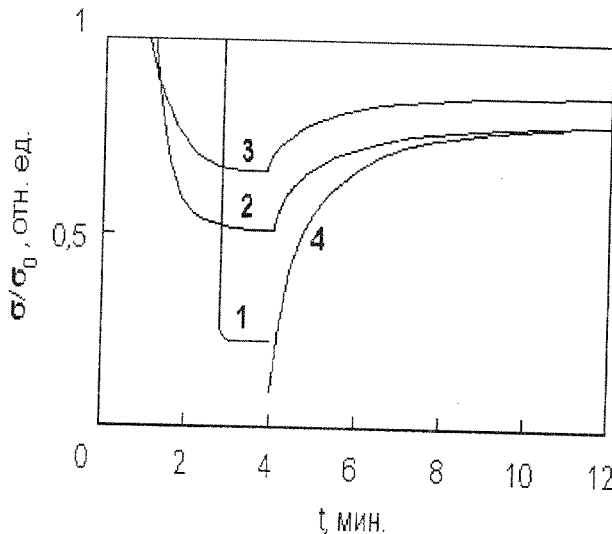


Рис.8 Кривые 1, 2 и фотопроводимости при различной скорости генерации электронно-дырочных пар ($I_1 > I_2 > I_3$), 4 – процесс релаксации 3 – рост отрицательной

4.3.4 Релаксация в условиях захвата неосновных и основных носителей заряда.

При температурах близких к температуре ионизации мелких примесей и ниже собственное возбуждение примесного полупроводника приводит к появлению индуцированной проводимости с последующей её долговременной релаксацией. Эта индуцированная проводимость связана с многократным захватом неосновных носителей заряда заряженными примесями и дефектами компенсирующего типа и с захватом основных носителей заряда заряженными атомами

основной примеси. В зависимости от концентрации легирующей примеси индуцированная проводимость может проявляться как индуцированная примесная проводимость или как индуцированная прыжковая проводимость по примесной зоне /23/. На рис.8 представлен пример возбуждения индуцированной прыжковой проводимости в кремнии, легированном бором до концентрации $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при различной интенсивности собственного возбуждения. Эти явления, с точки зрения возможности определения параметров примесного кремния, были исследованы в НИИ интроскопии Томского политехнического университета /23/ и на основе проведенных исследований был разработан метод контроля примесных полупроводников /26/. Полупроводник в состоянии индуцированной проводимости можно характеризовать эффективной, зависящей от времени, степенью компенсации (квазиравновесное состояние) /21/. Измеряя температурную зависимость индуцированной проводимости при её релаксации, а также температурную зависимость проводимости, можно на основе математической модели процесса определить степень компенсации полупроводника и выделить вклады отдельных примесей и дефектов, которые зависят от их относительных концентраций и фотоэлектрических параметров.

Физико-математическая модель процесса изотермической релаксации индуцированной проводимости включает в себя скорректированное с учетом эффективной степени компенсации уравнение для равновесной (или стационарной) проводимости и систему кинетических уравнений типа (30) и (31), которые объединены условием сохранения электрической нейтральности.

Одноуровневая модель релаксации квазиравновесной прыжковой проводимости в примесном полупроводнике с малой степенью компенсации представлена в /27/. Эта модель включает в себя модифицированное с учетом эффективной степени компенсации уравнение для равновесной прыжковой проводимости и систему кинетических уравнений, в которых, по сравнению с уравнениями (30) и (31), дополнительно учтено влияние рекомбинационного излучения на скорость опустошения центров захвата для неосновных носителей заряда. Как известно, если концентрация атомов легирующей примеси достаточно высока, для того чтобы обеспечивалось перекрытие волновых функций электронов на примесных центрах, то возникает примесная зона. Проводимость по примесной зоне осуществляется в виде прыжков носителей заряда на свободные места у соседних атомов основной примеси. Такие места всегда существуют в полупроводнике с неполной компенсацией. Однако для прыжка появляется кулоновский потенциальный барьер, если вблизи заряженного акцептора находится заряженный донор. В силу указанных обстоятельств для прыжковой проводимости существует энергия активации, а максимальная проводимость наблюдается в полупроводниках со степенью компенсации 0,5. Уравнение для равновесной концентрации носителей прыжковой проводимости в полупроводнике р-типа с малой степенью компенсации и в предположении, что один донор связывает один акцептор, получено Прайсом /28/, исходя из условия минимума свободной энергии системы заряженных доноров и акцепторов. Используя этот результат, и принимая во внимание, что эффективная степень компенсации $k_{ef}(t) = k \cdot m(t) / N_A$ изменяется в процессе релаксации, концентрацию носителей заряда прыжковой проводимости $n(t)$ в процессе релаксации можно найти из соотношения /27/:

$$\frac{n^2(t)}{[kN_A - m(t) - n(t)]N_A} = \exp\left(\frac{-E(m)}{k_B T}\right) \quad (35)$$

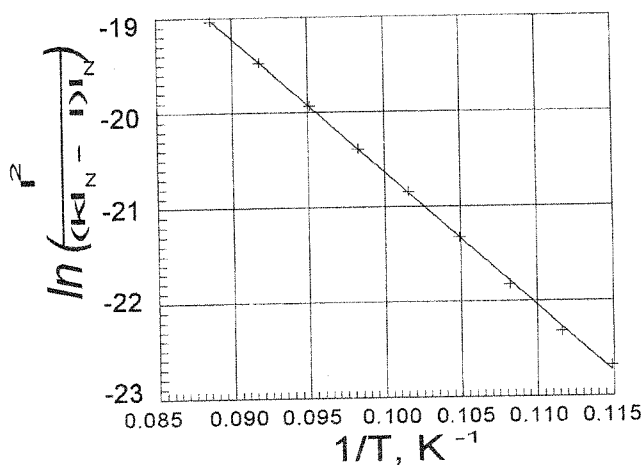


Рис.9 Температурная зависимость равновесной прыжковой проводимости в линеаризующих координатах

Здесь

$$E = E_d \{1 - 0.29 k^{\frac{1}{4}} [1 - m(t) / (kN_A)^{\frac{1}{4}}]\}$$

- эффективная энергия активации прыжковой проводимости, $m(t)$ - суммарная концентрация электронов на центрах захвата (на компенсирующих примесях и дефектах), k - степень компенсации, E_d - энергия активации без учёта крупномасштабного потенциала, N_A - концентрация легирующей примеси, k_B - постоянная Больцмана. Зависимость энергии активации прыжковой проводимости от степени компенсации представлена в виде, полученном в работе /29/, с поправкой на эффективную степень компенсации. Следует отметить, что

уравнение Прайса /28/ для равновесной концентрации носителей заряда, положенное в основу соотношения (35), было проверено экспериментально для кремния, легированного бором /23,27/. На рис.9 в линеаризующем масштабе, построенном на основе уравнения Прайса, представлена температурная зависимость тока равновесной прыжковой проводимости для образца кремния, легированного бором ($k=0.005$, концентрация бора $N_B=4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Видно, что наблюдается удовлетворительное согласие теории (линия) и эксперимента (точки). Это позволяет определить параметры модели Прайса – энергию активации E и степень компенсации k способом, представленным выше в разделе 2.1 Если точность определения энергии активации равновесной проводимости оказывается удовлетворительной, то степень компенсации определяется неудовлетворительно (оценивается лишь порядок величины). Для определения степени компенсации и обобщенных параметров нелинейных уравнений кинетики (30), (31) с удовлетворительной для практики точностью необходимо использовать критерий минимальной скорости релаксации. Согласно этому критерию реальному движению неравновесной изолированной системы в процессе изотермической релаксации соответствует такое движение при котором время релаксации минимально. На рис. 10, в качестве примера, представлен расчет (с использованием

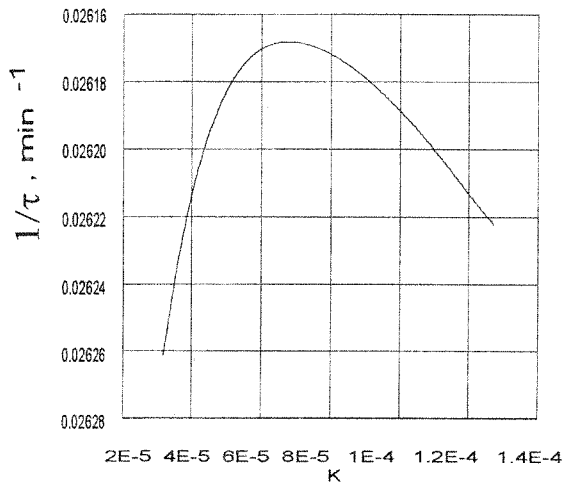


Рис. 10 Пример реализации критерия минимальной скорости релаксации: зависимость обратной скорости релаксации от степени компенсации k .

экспериментальных данных) характерного времени релаксации на основе приведенной здесь модели для различных значений степени компенсации. Когда расчетная степень компенсации близка к реальной, наблюдается экстремум, соответствующий минимальной скорости релаксации τ .

Если уровни захвата с разной энергией ионизации характеризуются сравнимыми скоростями испускания носителей заряда, то для разделения их вкладов в релаксацию и определения параметров применение одноуровневой модели может стать неэффективным. Для этого случая в работе /30/ предложена модель, позволяющая более точно определять на кривой релаксации временной интервал, в пределах которого вклад в релаксацию всех остальных типов уровней (кроме исследуемого уровня) минимален. Из-за различной скорости генерации электронов с уровней захвата в процесс

релаксации включаются последовательно во времени различные типы дефектов. В условиях многократного захвата на достаточно малом временном интервале релаксации, когда идёт опустошение главным образом, уровней одного типа N а уровни других дефектов находятся в состоянии некоторого квазистационарного заполнения, величина $m(t)$ описывается уравнением:

$$\ln\left(\frac{m(t)}{m(t_{0N})}\right) + c - b \frac{m(t)}{m(t_{0N})} = -\frac{1}{\tau_{rel}}(t - t_{0N}) - b \quad (36)$$

Здесь t_{0N} - эффективное время начала опустошения N -го типа уровней,

$$b = \frac{1}{\tau_{rel}} \frac{\tau_{gN} \tau / \tau_{cN} m(t_{0N})}{m_{0N}^{max}}, \quad c = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{\tau_{gN}}{\tau_{gi}} - 1\right) m_i^{st}}{m(t_{0N})}$$

τ_{rel} – характерное время релаксации, τ_{gN} - время жизни электрона на N -ом уровне захвата, τ_{cN} – время захвата электрона для N -го типа уровней, τ - время рекомбинации, m_i^{st} квазистационарная концентрация электронов на i -том типе уровней, m_{0N}^{max} - максимальная концентрация электронов на N -го типа уровнях.

Подходы, изложенные выше, были использованы в работах /27/ и /30/ для определения параметров легированного бором кремния с малой степенью компенсации после низкотемпературного облучения электронами с энергией 6 МэВ.

Заключение

Несмотря на многие преимущества электрических методов исследования точечных дефектов в полупроводниках, эти методы не всегда дают адекватную количественную информацию об уровнях захвата и других параметрах, характеризующих захват, даже для моноэнергетических ловушек. При наличии нескольких уровней захвата определение параметров осуществляется с обязательным применением ЭВМ. Возможность получения недостоверной информации при этом увеличивается.

Наиболее частыми причинами неэффективности приведенной выше простой теории электрических проявлений точечных дефектов в полупроводниках являются следующие:

а) Часто ловушки характеризуются некоторым непрерывным распределением по энергии. В этом случае аналитическое решение задачи недостижимо.

б) Кинетические процессы рекомбинации носителей заряда не поддаются простому описанию с помощью характерной постоянной τ . Даже если можно воспользоваться параметром τ , то не всегда известна связь этого параметра с концентрацией носителей в зонах и на ловушках.

в) Используемые в большинстве случаев теоретические модели основаны на кинетике монополярной (например, электронной) проводимости, однако в большинстве случаев необходимо рассмотреть биполярной (с участием электронов и дырок) проводимости.

Следует подчеркнуть, что возможности электрических методов используются далеко не полностью. В дальнейших исследованиях необходим учет пространственной корреляции между захваченными носителями и центрами рекомбинации, процессов в областях прилегающих к электродам, температурной и временной зависимостей кинетики рекомбинации и пространственного распределения ловушек. Большие возможности открываются на основе комбинированного применения нескольких методов исследований. Часто, например, возможно в одном эксперименте использовать методы температурной зависимости равновесной проводимости, метод изотермической релаксации и метод термостимулированных токов.

Определенные перспективы связаны с наблюдаемой корреляцией между процессами, протекающими при применении описанных электрических методов и другими явлениями, такими как люминесценция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: пер. с англ. – Мир, 1984
2. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. // Действие излучений на полупроводники: Учеб. руководство. – М.: Мир. Гл. ред. физ. мат. лит., 1988. – 192 с.
3. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1981. – 368 с.
4. Радиационные методы в твердотельной электронике / В.С. Вавилов, Б.М. Горин, Н.С. Данилин и др. – М.: Радио и связь. 1990. – 184 с.
5. Ланно М., Бургуэн Ж. // Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 264 с.
5. Бургуэн Ж., Ланно М. // Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты: пер с англ. – М.: Мир, 1985. – 304 с.
7. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках – М.: Радио и связь, 1981, - 248 с.
8. Уоткинс Дж., Корбет Дж., Уолкер Р. /Спиновый резонанс в кремнии, облученном электронами // в сб. "Электронный спиновый резонанс в полупроводниках", пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с.350-638.
9. Сыновров В.Ф., Сысоев Б.И., Линник В.А. Релаксационные методы исследования энергетического спектра локализованных состояний в полупроводниках. – Воронеж: Изд-е ВГУ, 1982. – 180 с.
10. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках //Пер. с англ., М.: Мир, 1964
11. Као К., Хуанг В. // Перенос электронов в твердых телах. В двух частях. Ч.1: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 352 с.
12. Као К., Чуанг В. // Перенос электронов в твердых телах. В двух частях. Ч.2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 368 с.
13. Батавин В.В., Концевой Ю. А., Федорович Ю.В. // Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур – М.: Радио и связь, 1985 – 264 с.
14. Павлов Л.П. // Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. Учеб. для вузов. – М.: Высш. школа, 1987 – 235 с.
15. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Ленинград: Наука, 1981. – 176 с.
16. Lang D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors // J. Appl. Phys. 1974. V.45, N7, p. 3023-3032.
17. Мурзин В.Н. Субмиллиметровая спектроскопия коллективных и связанных состояний носителей тока в полупроводниках. – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1985. – 264 с.
18. Коган Ш.М., Лифшиц Т. М. // Изв. АН СССР, сер. физич., т.42, №6, с. 1122 – 1129
19. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. - М.: Наука: гл. ред. физ. мат. лит., 1991.-248 с.
20. Naake C.H. // J. Opt. Soc. Amer., 1957, V.47, N 7, p. 649-652
21. Доброго В.П. Прыжковая фотопроводимость в германии с мелкими примесями двух типов. // ФТП, 1969, т.3, в.11, с.1665-1668.
22. Petroff M.D., Pickel J.C., Curry M.P. Low-level radiation effects in extrinsic infrared detectors. // IEEE Trans. Nucl. Science, 1979, vol. NS-26, No.6, p. 4840-4846.
23. Зыков В.М. Квазиравновесная релаксация в слабо компенсированном кремнии, обусловленная низкотемпературной перезарядкой примесей и дефектов// в сб. "30-е совещание по физике низких температур, Тезисы докладов", - Дубна: Изд-во ОИЯФ, 1994, p.104-105.

24. Garofano T., Colazzari Isothermal current decay in anthracene crystal, *Nuovo Cimento*, 1975, V.26, p.23-29.
25. Хорнбек Дж., Хейнс Дж. Захват неосновных носителей тока в кремнии. Кремний р-типа. // В сб. "Проблемы физики полупроводников". Пер. с англ. – М.:Изд. Иностранной литературы, 1957. –629с.
26. Зайтов В.С., Горшкова О.В., Зыков В.М. и др. Способ контроля параметров полупроводниковых материалов Патент РФ N 4879794/25 Бюл. Изобр. N 24, 30.12.94г.
27. Zykov V.M., Kiselyov A.N. Testing of Impurity Atoms State in Single-Crystal Si // in "Proceedings of the 7th European Conference on Non-Destructive Testing, Copenhagen, 26-29 May 1998", Printed in Denmark, 1998, V.1, p.281-286.
28. Мотт Н., Туз У. Теория проводимости по примесям. УФН, 1963, т. XXIX, вып.4, с.691-740.
29. Efros A.L., Shklovskii V.I., and Yanchev I.Y. Impurity conductivity in low compensated semiconductors // *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1972, V.50, p.45-52.
30. Зыков В.М., Киселев А.Н. Применение метода изотермической релаксации прыжковой проводимости для контроля примесей и дефектов в слабо компенсированном Si // в сб."Материалы 10-й международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-10) 21-25 сентября 1999г.,г.Томск." – г.Томск, Изд. ТПУ, 1999, с. 159-160.

НИИ интроскопии Томского политехнического университета