

© 1991

НЕРАВНОВЕСНОЕ ИСПАРЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА БИНАРНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Г. Я. Пижус, Г. Е. Чайка

В развитии электронной теории нарушения стехиометрии в полупроводниковых ионных кристаллах, связанного со статистическим взаимодействием свободных носителей заряда с дефектами-вакансиями в полупроводнике, получены общие выражения для расчета стационарного состояния ионного кристалла при неравновесном испарении компонентов с поверхности и связанном с ним изменением потоков вакансий в глубине полупроводника. Найдено стационарное неравновесное распределение вакансий по глубине кристалла и показано, что оно существенно зависит как от концентрации свободных электронов, так и от вероятности образования и аннигиляции вакансий в результате диффузии. Благодаря этому у поверхности кристалла существует переходной слой с переменной концентрацией вакансий и электронов, толщина которого сильно зависит от соотношения характеристических длин в электронной и атомной подсистемах. Показано, что толщиной этого слоя можно управлять внешним воздействием на электронную подсистему (электрическим полем, светом и т. д.) и изменением температуры.

1. В наших работах [1, 2] сформулирована качественная теория испарения компонентов и вызванного этим испарением нарушения стехиометрии полупроводниковых ионных кристаллов при высокотемпературном отжиге в вакууме в отсутствие равновесия твердой фазы с паром. Эта теория позволила объяснить основные закономерности процесса, в частности возникновение в ходе отжига определенного для каждой температуры и обратимо с ней меняющегося состояния кристалла, названного нами динамически равновесным, при котором скорости испарения компонент оказываются одинаковыми и постоянными во времени.

При этом концентрации катионных и анионных вакансий-дефектов, различные в объеме и на поверхности, оказались тесно взаимосвязанными с электрофизическими свойствами кристалла, прежде всего с концентрацией свободных носителей заряда (электронов или дырок). Изменение в нагретом кристалле концентрации свободных носителей внешними воздействиями (электрическим полем, освещением из области собственного поглощения) изменяет концентрации вакансий компонент (состава кристалла), что наблюдалось экспериментально [2-5].

Положенные в основу теории [1, 2] предпосылки, несмотря на качественное согласие теории с экспериментом, требуют дополнительного обоснования. Это обусловлено тем, что в приближении динамического равновесия в кристалле поток вакансий каждого сорта рассматривается как малая разность двух больших потоков — полевого и диффузионного. Вследствие этого стационарное состояние кристалла, рассчитывавшееся на основе статистической термодинамики, строго говоря, до конца не обосновано. Дополнительного обоснования требует также рассмотрение неравновесного стационарного состояния кристалла. Такое состояние вызывается неравновесным испарением атомов с поверхности и связанным с ним изменением поверхностной концентрации вакансий, что должно приводить к изменению потоков вакансий в глубине полупроводника.

В связи с этим и оценка толщины переходного слоя между поверхностью и объемом кристалла (постулировавшийся как длина Дебая) нуждается в более строгом обосновании с учетом диффузионного смещения как электронов (дырок), так и вакансий. Это и является задачей настоящей работы.

2. Рассмотрим кристалл A^+B^- , в котором могут существовать электрически активные дефекты-вакансии металла (их мы считаем акцепторами) с концентрацией N_A и металлоида (доноры) с концентрацией N_B . Равновесное состояние такого кристалла было рассчитано в [1] минимизацией термодинамического потенциала при дополнительном условии, выраженном уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} (n_B + p - N - n_B + n_A), \quad (1)$$

которое описывает распределение потенциала φ с координатой x в кристалле (ϵ — диэлектрическая постоянная). В результате этого расчета концентрации вакансий компонент $N_{A, B}$, электронов на них $n_{A, B}$, свободных носителей n и p выражаются соотношениями

$$n = Q_n \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_g}{\Theta}\right), \quad p = Q_p \exp\left(-\frac{\mu}{\Theta}\right), \quad (2)$$

$$n_{A, B} = \frac{N_{A, B}}{1 + Q_{A, B}/n}, \quad (3)$$

$$\frac{N_A}{N} = \frac{1 + Q_A/n}{1 + \frac{Q_A}{n} + \frac{Q_A}{n} \exp\left(\frac{W_A}{\Theta}\right)}, \quad (4)$$

$$\frac{N_B}{N} = \frac{1 + Q_B/n}{1 + \frac{n}{Q_B} + \exp\left(\frac{W_B}{\Theta}\right)}, \quad (5)$$

ϵ_g — ширина запрещенной зоны кристалла; Θ — температура в энергетических единицах; Q_n, Q_p — плотность состояний электронов и дырок; $Q_{A, B} = Q_n \exp(-\epsilon_{A, B}/\Theta)$ — плотность состояний, отнесенная к данному энергетическому уровню дефектов-вакансий $\epsilon_{A, B}$; μ — уровень Ферми кристалла, отсчитанный от вершины валентной зоны; $W_{A, B}$ — энергия образования соответствующей вакансии; N — концентрация узлов.

Подобные величины могут быть найдены и для равновесных (любые потоки в системе отсутствуют) поверхностных концентраций вакансий $M_{A, B}$, которые нам потребуются в дальнейшем для нахождения величины потоков вакансий на поверхности кристалла. Соответствующие значения для $M_{A, B}$ и $m_{A, B}$ электронов на них выражаются аналогичными формулами, но с другими значениями $\epsilon_{A, B}$ и $W_{A, B}$ [6]. Условие (1) заменяется заданием поверхностного заряда σ

$$\sigma = M_B + p - n - m_B - m_A. \quad (6)$$

Отметим, что в такой строго равновесной системе σ , вообще говоря, не равно нулю и существует переходный слой дебаевской длины l_D , где концентрации $N_{A, B}$ отличаются от соответствующих значений в глубине кристалла $x \rightarrow \infty, \rho = 0$. Это отличие обусловлено бoльцмановским распределением электронов

$$n(x) = n(0) \exp[-\varphi(x)/\Theta],$$

в результате чего (см. (4), (5)) $N_{A, B}$ являются функциями координаты, а отклонение величин $N_{A, B}(x)$ от поверхностных проявляется только на длине Дебая.

Ограничимся наиболее интересным случаем, когда уровень электронно-химического потенциала проходит между уровнями акцепторов и доноров. В этом случае $N_A \approx n_A$ ($Q_A/n \ll 1$), а n_B близко к нулю ($Q_B/n \gg 1$) и вместо (4), (5) имеем

$$N_A = \frac{Nn}{Q_A} \exp\left(-\frac{W_A}{\Theta}\right), \quad (7)$$

$$N_B = \frac{NQ_B}{n} \exp\left(-\frac{W_B}{\Theta}\right) = \frac{NQ_B p}{n_i^2} \exp\left(-\frac{W_B}{\Theta} + \frac{\epsilon_g}{\Theta}\right). \quad (8)$$

Значения неравновесных концентраций вакансий, строго говоря, не могут быть вычислены минимизацией термодинамического потенциала. Поэтому для вычисления неравновесных концентраций вакансий N_A , в необходимо соответствующие кинетические уравнения записать таким образом, чтобы из них в предельном случае могли быть найдены равновесные значения концентраций. Для этого необходимо прежде всего выписать химические реакции, которым соответствуют приведенные значения N_A , в. Формуле (7) соответствует реакция $N_A^- \rightleftharpoons n + N$, а (8) — реакция $N_B^+ \rightleftharpoons p + N$. В условиях равновесия вероятность образования в единицу времени дефекта типа А, т. е. $\omega_A Nn$, должна в точности равняться вероятности его аннигиляции

$$\omega_A Nn = \gamma_A N_A. \quad (9)$$

Отсюда можно установить связь между ω_A и γ_A

$$\omega_A = \gamma_A Q_A^{-1} \exp(-W_A/\Theta). \quad (10)$$

Для вакансий металлоида (дефект типа В) из условия равновесия аналогично (10) получается

$$\omega_B N_B p = \gamma_B N,$$

откуда

$$\omega_B = \gamma_B \frac{Q_B}{n_i^2} \exp\left(\frac{-W_B + \epsilon_g}{\Theta}\right). \quad (11)$$

Для вычисления одной из величин ω_A , в или γ_A , в статистического рассмотрения недостаточно. Это достигается квантовомеханическими расчетами, проведенными в [7, 8].

Отметим, что такая связь между ω_A , в и γ_A , в получается только тогда, когда распределение электронов внутри зоны будет равновесным. При возбуждении электронного газа внутри зоны электрическим полем, светом либо каким-нибудь другим способом зависимости (10), (11) будут определяться способом возбуждения (например, величиной электрического поля). Такие зависимости были получены в [7, 8]. В том случае, когда электрический газ можно описать эффективной температурой Θ_e , отличной от Θ , учет этого фактора в (10), (11) приведет к замене Θ на Θ_e , что значительно увеличивает вероятность образования вакансии.

3. Перейдем к рассмотрению неравновесного стационарного состояния кристалла. Исходная система была сформулирована в [2], однако она не была исследована даже в линейном приближении, а члены, определяющие генерацию и рекомбинацию вакансий, в [2] явно не были выписаны. Как следует из [2], в системе координат, где началом является поверхность испаряющегося кристалла, потоки атомов $\dot{j}_{A, B}$ с поверхности равны

$$\dot{j}_{A, B} = Nv + j_{A, B}(0). \quad (12)$$

Здесь $j_{A, B}(0)$ — потоки вакансий с поверхности, v — скорость послынного испарения кристалла. По аналогии с теорией поверхностной рекомбинации электронов и дырок $j_{A, B}(0)$ могут быть приняты равными

$$j_{A, B} = \eta_{A, B} [M_{A, B}(0) - M_{A, B}^0], \quad (13)$$

где $\gamma_{A, B}$ предполагаются не зависящими от концентрации вакансий и являются функцией температуры. Верхним индексом «0» обозначены равновесные значения соответствующих величин. Для равновесного неиспаряющегося кристалла $\bar{j}_{A, B}$ должны быть равными нулю. Это достигается выполнением двух условий: $v=0$ и $j_{A, B}=0$. Последнее, как видно, удовлетворяется только при $M_{A, B}(0)=M_{A, B}^0$. Таким образом, исходным состоянием для расчета неравновесного состояния кристалла является равновесное состояние неиспаряющегося кристалла.

Из экспериментального факта $\bar{j}_A = \bar{j}_B$ следует равенство $j_A(0) = j_B(0)$. Это позволяет сформулировать граничные условия для потоков вакансий на поверхности

$$j_A(0) = j_B(0) = f[T, n(0)]. \quad (14)$$

Значения потоков $j_{A, B}$ в глубине полупроводника записываются в следующем виде:

$$j_A = -D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} - U_A E n_A, \quad (15)$$

$$j_B = -D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} + U_B E (N_B - n_B), \quad (16)$$

где $D_{A, B}$ — коэффициенты диффузии; $U_{A, B}$ — подвижности вакансий; E — напряженность самосогласованного электрического поля, определяемого из (1). При записи уравнений (15), (16) мы учли, что электрическое поле действует только на заряженные вакансии. При этом концентрации вакансий $N_{A, B}(x)$ отсчитываются от их равновесных значений $N_{A, B}^0(x)$.

Закон сохранения потока вакансий N_A записывается так

$$\frac{\partial j_A}{\partial x} = g + \gamma_A \left[Q^{-1} N n \exp\left(-\frac{W_A}{\Theta}\right) - N_A \right]. \quad (17)$$

В выражении (17) в соответствии с (9) первый член в квадратных скобках представляет собой вероятность образования вакансии А, а второй — вероятность ее аннигиляции. Напомним, что формула (9) отвечает реакции $N + n \rightleftharpoons N_A$. Для концентрации вакансий N_B аналогично получаем

$$\frac{\partial j_B}{\partial x} = g + \gamma_B \left[\frac{N Q_{BP}}{n_i^2} \exp\left(-\frac{W_B}{\Theta} + \frac{\epsilon_g}{\Theta}\right) - N_B \right]. \quad (18)$$

В выражениях (17), (18) g означает генерацию вакансий в единицу времени без участия свободных электронов, например, за счет облучения кристалла квантами сверхпороговых энергий. В дальнейшем такие процессы мы рассматривать не будем и положим $g=0$.

С помощью (15) исключим j_A из (17). (Решение уравнений (16), (18) проводится аналогично). При этом будем считать, что член с $\partial E / \partial x$ может быть положен равным нулю. Основания для этого следующие. Если характерная длина изменения концентрации вакансий L_A (см. ниже) больше длины Дебая l_D , то основное изменение N_A приходится на квазинейтральную область, когда $\partial E / \partial x$ в точности равно нулю. При выполнении противоположного неравенства $L_A \ll l_D$ электрическое поле не успевает измениться и его можно считать постоянным и равным электрическому полю на поверхности.

Считая, что для потоков вакансий справедливо уравнение Эйнштейна $u/D = e/kT$ и вводя обозначение

$$\gamma'_A = \gamma_A \Theta^{-1} \exp(-W_A/\Theta),$$

получим следующее уравнение для изменения концентрации катионных вакансий:

$$\frac{2N\partial_A}{\partial x^2} + \frac{eE}{\Theta} \frac{\partial N_A}{\partial x} - \frac{\gamma_A}{D_A} N_A = - \frac{\gamma'_A N n}{D_A}. \quad (19)$$

Это уравнение должно быть дополнено соответствующим уравнением для электронной подсистемы. Однако если времена захвата электрона на локальном уровне без образования дефекта значительно меньше, чем с его образованием (что хорошо выполняется для всех кристаллов), то в уравнениях для дивергенции электронного потока (типа (17) или (18)) уходом свободных носителей из зоны с образованием дефектов можно пренебречь по сравнению с чисто электронными переходами.

Часто зависимость $n(x)$ можно представить в виде

$$n(x) = n(0) \exp(-x/L_e),$$

где под L_e можно понимать длину Дебая l_D при $\varphi / \Theta \ll 1$ для изменений электронной подсистемы внешним электрическим полем, диффузионную длину $L_d = \sqrt{D\tau}$ при создании неравновесных носителей на поверхности, а также длину проникновения излучения в полупроводник L_g , за которой «адиабатически» следует изменение неравновесных носителей.

В этом случае, например, решением (19) будет (при $g=0$)

$$N_A(x) = N_A(0) \exp(-x/L_A) + C_A \exp(-x/L_e), \quad (20)$$

где

$$\frac{1}{L_A} = -\frac{1}{2} \frac{eE}{\Theta} + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{eE}{\Theta}\right)^2 - \frac{\gamma'_A}{D_A}},$$

$$C_A = - \frac{n(0) \frac{\gamma'_A}{D_A} N}{\frac{1}{L_e^2} - \left(\frac{eE}{\Theta}\right)^2 - \frac{\gamma'_A}{D_A}}.$$

Постоянная интегрирования $N_A(0)$ однородного уравнения при этом вычисляется из равенства потоков вакансий в объеме (15) и на поверхности $j_A(0)$ (14)

$$N_A(0) = \frac{j_A(0) L_A}{D_A} - C_A \frac{L_A}{L_e}.$$

На основании проведенных расчетов можно заключить следующее.

1. Неравновесное распределение дефектов распространяется в глубь полупроводника на большую из длин L_A или L_e (при $L_A \ll L_e$ производными по координате в (19) можно пренебречь). Подчеркнем еще раз, что этими длинами могут быть длина Дебая l_D , длина диффузионного смещения для электронов $L_d = \sqrt{D\tau}$ или длина диффузионного смещения для вакансий L_A . Отметим также, что в случае, когда длина переходного слоя определяется длинами l_D и L_A , влияние электронной подсистемы определяет не только концентрацию вакансий в слое (через C_A в (20)), но и саму длину переходного слоя. Если эта длина равна l_D , то концентрация электронов в ней явно зависит от $n(0)$. В случае же, если длина равна L_A , влияние электронов осуществляется через электрическое поле. Из сказанного выше следует, что толщина переходного слоя кристалла, нагретого в вакууме, поддается управлению путем выбора источника внешнего воздействия, приводящего к неравновесному состоянию электронной подсистемы, а также вследствие того, что γ_A , D_A и L_e являются функциями температуры.

2. Величина $N_A(x)$ определяется через $j_A(0)$. Существенно отметить, что при $C_A < 0$ величина $N_A(x)$ имеет экстремум при значении $x=x_0$, определяемом из соотношения

$$x_0 = \frac{L_A L_e}{L_e - L_A} \ln \frac{L_e}{L_A} \frac{N_A(0)}{|C_A|}. \quad (21)$$

В заключение необходимо подчеркнуть, что даже конгруэнтное испарение кристалла в вакуум, выражаемое условием $N_A^0 = N_B^0$ для равновесного состояния, не меняет основного вывода этой работы о значительном влиянии электронной подсистемы на образование неравновесных дефектов и существование переходного слоя в полупроводниковом кристалле, управляемого внешним воздействием на его поверхность.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Пикус Г. Я., Чайка Г. Е. // Укр. физ. журн. 1973. Т. 18. № 5. С. 931—943.
- [2] Пикус Г. Я., Чайка Г. Е. // ЖФХ. 1978. Т. 52. № 12. С. 3101—3106.
- [3] Пикус Г. Я., Тетеря В. П. // Укр. физ. журн. 1972. Т. 17. № 3. С. 380—387.
- [4] Пикус Г. Я., Тетеря В. П. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 7. С. 2098—2103.
- [5] Тальнова Г. Н., Пикус Г. Я. // ЖФХ. 1978. Т. 52. № 12. С. 3107—3112.
- [6] Браун О. М., Пикус Г. Я., Чайка Г. Е. // Укр. физ. журн. 1976. Т. 21. № 5. С. 744—751.
- [7] Chaika Y. E., Vinetskii V. L. // Phys. State Sol. (b). 1980. V. 98. N 5. P. 727—734.
- [8] Винецкий В. Л., Чайка Г. Е. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3389—3395.

Одесский
электротехнический институт связи
им. А. С. Попова

Поступило в Редакцию
24 октября 1990 г.

В окончательной редакции
28 марта 1991 г.