

ДИФФУЗИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. УЧЕТ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ И РАСЧЕТ ИЗОКОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Бриллиантов Н. В., Вольский В. А., Квяткевич А. И., Тимошкин В. Н.

Рассмотрен микроскопический подход к описанию диффузии электрически взаимодействующих примесей в полупроводниках. В отличие от традиционного он позволяет учесть влияние корреляционных эффектов, установить концентрационную зависимость изоконцентрационного коэффициента диффузии и др. Показано, что пренебрежение корреляционными эффектами существенно ограничивает область применимости традиционных уравнений. Из полученных соотношений следует, что изоконцентрационный коэффициент диффузии слабо зависит от концентрации в случае однотипного легирования и сильно зависит от степени компенсации в случае компенсированных полупроводников. Это, в частности, может проявляться в необычной зависимости последнего.

1. Адекватное описание диффузии электрически взаимодействующих примесей в полупроводниках имеет большое прикладное значение. В рамках традиционного подхода, который, как будет показано далее, имеет целый ряд недостатков, взаимодействие частиц примеси учитывается посредством введения внутреннего электростатического поля E_{in} , в котором частицы совершают дрейф [1, 2]. Его напряженность определяется соотношением $E_{in} = -\nabla\varphi(n(r))$, где $\varphi(n(r))$ — потенциал в точке r связан с концентрацией свободных носителей заряда в этой точке $n(r)$. При этом в качестве соотношения, устанавливающего связь $n(r)$ и $\varphi(n(r))$, используют распределение Ферми—Дирака, а также условие электронейтральности [1, 2]. Но последнее справедливо для областей, характерные размеры которых R_0 удовлетворяют условию $R_0 \gg r_D$, где r_D — дебаевский радиус. Поэтому приведенное выше выражение для внутреннего поля определяет его значение, усредненное по объему $\sim R_0^3$. Если в объеме дебаевского радиуса содержится много частиц (т. е. $cr_D^3 \gg 1$, где c — концентрация примеси), то внутреннее поле слабо изменяется от точки к точке и среднее значение поля E_{in} можно с успехом применять для описания диффузии. В противоположном случае ($cr_D^3 \leq 1$) поле сильно изменяется в пространстве и среднее значение внутреннего поля является слишком грубым приближением для истинного поля, в котором находится примесная частица. В этом случае необходимо учитывать различную вероятность нахождения частиц в точках с различными (в пределах R_0) значениями потенциала. Такого рода «корреляционные эффекты» не учитываются в традиционном подходе.

Другим недостатком традиционного рассмотрения является его непригодность для анализа концентрационной зависимости коэффициента диффузии в случае однородного распределения примесей, т. е. для определения изоконцентрационного коэффициента диффузии. Наконец, применимость этого подхода для описания электрического взаимодействия примесей весьма ограничена в случае неравновесности системы носителей заряда. Подобные задачи обусловлены распространением новых методов загонки примесей (фотостимулированная диффузия и др.) [3].

Названные и другие недостатки традиционного феноменологического описания диффузии заряженных примесей устраняются при переходе к микроско-

пическому рассмотрению. Однако в предлагавшихся микроскопических моделях, например [4-6], внутреннее поле описывается по-прежнему традиционным образом. При микроскопическом подходе возможен и другой способ определения внутреннего поля, который предлагается в настоящей работе. В соответствии с ним сила, действующая со стороны этого поля на каждую частицу примеси, представляется в виде суммы сил, действующих со стороны всех остальных частиц; причем направление и частота отдельных диффузионных скачков частицы примеси зависит от величины этой силы, т. е. от взаимного расположения частиц примеси в фиксированный момент времени и от интенсивности их взаимодействия. На основе такого подхода в [7] получено диффузионное уравнение для крупномасштабной (усредненной по объему $\sim R_0$, $R_0^3 \gg a$, a — постоянная решетки) функции концентрации примеси $c(R, t)$, частицы которой взаимодействуют посредством произвольного парного потенциала $U(r)$ (r — расстояние между частицами примеси),

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla_{\mu} c \int dR' \nabla_R U(R - R') g_2(R - R') c(R', t) + \nabla^2 D_1(c) c(R, t), \quad (1)$$

где $\mu_0 = D_0/k_B T$ — подвижность в пределе нулевой концентрации, D_0 — коэффициент диффузии в этом пределе, $D_1(c)$ — зависящий от концентрации изоконцентрационный коэффициент диффузии. В линейном приближении по параметру cr_0^3 и при условии $R_0 \gg r_0$, где R_0 — характерный масштаб функции $c(R, t)$, r_0 — радиус действия потенциала $U(r)$, для $D_1(c)$ была получена зависимость

$$D_1(c) = D_0(1 + ac) = D_0 \left(1 + \frac{c}{12\pi^2 k_B^2 T^2} \int_0^{\infty} \psi^2(k) dk \right), \quad (2)$$

$$\psi(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} \left(\cos kr - \frac{\sin kr}{kr} \right) \left(-\frac{\partial U}{\partial r} \right) g_2(r) r dr,$$

$g_2(r)$ — парная корреляционная функция. Линейное приближение по cr_0^3 соответствует учету парных корреляций в системе частиц примеси. Предел $cr_0^3 \ll 1$ соответствует случаю сильных флуктуаций внутреннего поля; в случае $cr_0^3 \gg 1$, напротив, внутреннее поле достаточно «гладкое» и корреляционные эффекты несущественны.

Преимущества данного подхода по сравнению с традиционным заключаются в следующем: во-первых, естественным образом включаются в рассмотрение «корреляционные эффекты»; во-вторых, удается получить выражение для изоконцентрационного коэффициента диффузии; в-третьих, легко учитывается неравновесность системы носителей заряда, так как она влияет только на вид потенциала $U(r)$.

Необходимо отметить, что соотношения (1), (2) были выведены при пренебрежении взаимодействием примесного ансамбля с другими ансамблями частиц, поэтому, строго говоря, их следует использовать для описания примесей внедрения. Но общий метод, развитый в [7], может быть применен и для случая примесей замещения, однако соответствующие выражения будут значительно более громоздкими.

2. Рассмотрим применение приведенных общих соотношений для случая диффузии заряженных частиц в полупроводниках. Ключевым вопросом является вопрос о виде потенциала их взаимодействия. Исходя из физического смысла этой величины, определим ее как энергию взаимодействия ионов примеси, расположенных в фиксированных точках, усредненную по подсистеме свободных носителей заряда. Проводя рассуждения, полностью аналогичные приведенным в [8, 9] (единственное отличие — положение ионов считается фиксированным), можно получить уравнение общего вида для эффективного потенциала. Это предположение, как несложно показать, исключает из выражения для поляризованного оператора ионную составляющую.

В широко используемом для кулоновских систем приближении случайных фаз имеем

$$\text{Loop with } \hat{\Pi}_{ab} \approx \text{Loop with vertices } a, \alpha \delta_{ab}, \quad (3)$$

$$V_{\text{eff}}(k, \omega) = V(k) \left[1 - \sum_{a,b} V_{ab}(k) \hat{\Pi}_{ab}(k, \omega) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где $\hat{\Pi}_{ab}$ — поляризационный оператор, $V_{\text{eff}}(k, \omega)$, $V(k)$ — соответственно фурье-образы эффективного и затравочного потенциалов. В выражении (3) использованы общепринятые обозначения для элементов диаграмм, а в (4) суммирование по сортам частиц (индексы a и b) на поны примеси не распространяется. В этом заключается отличие (4) от соответствующих соотношений в [8]. В качестве затравочного используем кулоновский потенциал точечного заряда в диэлектрике $V(k) = 4\pi e^2 / \epsilon(k) k^2$, где $\epsilon(k)$ — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Таким образом, выражения (3), (4) для потенциала взаимодействия совместно с (1), (2) позволяют описать диффузию примесей в самом общем случае.

При отсутствии вырождения, т. е. при $n_a \lambda_a^3 \ll 1$, $\lambda_a = (\hbar^2 / 2\pi m_a k_B T)^{1/2}$ (n_a , m_a — концентрация и масса частиц сорта a , т. е. электронов или дырок), из (3), (4) следует явное выражение для эффективного потенциала [8]

$$U(k) = V_{\text{eff}}(k) = \frac{4\pi Q_1 Q_2}{\epsilon k^2} \left(1 + \sum_a \frac{x_a^3}{k^2} F_a(k) \right)^{-1}, \quad (5)$$

здесь $x_a^2 = 4\pi e_a^2 n_a / \epsilon k_B T$, $F_a(k) = {}_1F_1\left(1, \frac{3}{2}, -\hbar^2 k^2 / 8m_a k_B T\right)$, Q_1 , Q_2 — заряды атомов примеси, e — заряд электрона, ${}_1F_1$ — вырожденная гипергеометрическая функция. При малых k , когда $\hbar^2 k^2 / 8m_a k_B T \ll 1$, получаем $U(k) = 4\pi Q_1 Q_2 \epsilon^{-1} (k^2 + x^2)$, где $x^2 = \sum_a 4\pi e_a^2 n_a / \epsilon k_B T$, $x^{-1} = r_D$, $\epsilon = \epsilon(0)$ (классический радиус Дебая). В пределе сильного вырождения при малых k зависимость $U(k)$ имеет тот же функциональный вид, но параметру x соответствует обратная длина экранирования Томаса—Ферми.

Проведенный анализ показал, что в большинстве случаев, представляющих практический интерес, при описании диффузии заряженных примесей результаты расчетов как с точной функцией $F_a(k)$, так и приближенной $F_a(k) \approx 1$ очень близки, поэтому далее в качестве эффективного потенциала используется обычный экранированный кулоновский потенциал.

3. Диффузию в кристалле с примесью одного типа (например, донорной) рассмотрим сначала для случая пространственно-однородного распределения частиц. Для изоконцентрационного коэффициента диффузии, используя (2) и учитывая, что $U(r) = (Q_1 Q_2 / \epsilon r) \exp(-\chi r)$, получим

$$D_1 = D_0 \left[1 + \frac{2\pi}{9} \frac{cr^2}{\chi} e^{-2\chi r_c} \left(\chi r_c + \frac{3}{2} \right) \right], \quad U(r_c) = k_B T. \quad (6)$$

При выводе (6) предполагалось локальное равновесие в объемах $\sim x^{-3}$, так что для парной корреляционной функции $g_2(r)$, описывающей вероятность расположения двух ионов на расстоянии r , справедливо соотношение $g_2(r) = \exp(-U(r)/k_B T)$. При вычислениях $g_2(r)$ аппроксимировалась ступенчатой функцией $g_2(r) = \begin{cases} 0, & r < r_c, \\ 1, & r \geq r_c, \end{cases}$ в которой параметр r_c определяется из условия $U(r_c) = k_B T$. Как показали численные расчеты, ошибка, вносимая такой аппроксимацией, не превосходит 2—3 % от величины концентрационной поправки. Заметим, что выражение (6) справедливо как при отсутствии вырождения, так и при сильном вырождении при соответствующем выборе параметра χ . Подставляя в (6) приведенное выше выражение для χ для невырожденных полупроводников, нетрудно показать, что при любых температурах и концентрациях изменение изоконцентрационного коэффициента диффузии не будет превышать 7 %. Причина такой слабой зависимости коэффициента изоконцентрационной

диффузии от концентрации заключается в том, что увеличение концентрации примеси, вызывающее рост коэффициента диффузии, компенсируется усилением экранирования за счет дополнительных свободных носителей заряда. Для случая сильно вырожденных полупроводников аналогичная концентрационная зависимость выражена еще слабее. Заметим, что эта зависимость имеет чисто флуктуационное происхождение, поэтому в пределе $\kappa^2 \gg 1$ она будет практически отсутствовать. Таким образом, можно сделать вывод о том, что электрическое взаимодействие частиц примеси практически не влияет на величину изоконцентрационного коэффициента диффузии.

При неоднородном распределении примесей приведенные выше рассуждения о потенциале взаимодействия справедливы в случае $R_0 \gg \kappa^{-1}$, где R_0 — характерное расстояние изменения функции концентрации примеси. Параметр $\kappa(R)$ при этом становится функцией координаты, а уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial c(R, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{4\pi e^2 c(R, t)}{\kappa^2(R) k_B T \epsilon} \right) \int_0^\infty dr g_2(xr) xr (xr + 1) \frac{\partial c(R, t)}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} D_1(c) c. \quad (7)$$

Первый член в правой части (7) описывает дрейф во внутреннем поле с учетом пространственной корреляции частиц, описываемой функцией $g_2(r)$. Если для последней, как и выше, использовать аппроксимацию «ступенькой», то получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{4\pi e^2 c}{\epsilon k_B T \kappa^2} \right) (1 + \kappa r_c + \kappa^2 r_c^2) e^{-\kappa r_c} \frac{\partial c}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} D_1 c. \quad (8)$$

Для невырожденных полупроводников $\kappa^2 = (4\pi e^2 / \epsilon k_B T) (n + p)$, где n и p — концентрации электронов и дырок соответственно, имеем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial R} (1 + \kappa r_c + \kappa^2 r_c^2) e^{-\kappa r_c} \frac{c}{n + p} \frac{\partial c}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} D_1 c, \quad (9)$$

величина $\kappa r_c = y$ определяется из уравнения $\exp(-y)/y = 4\pi c \kappa^{-3}$. Можно также использовать оценку $r_c \approx e^2 / \epsilon k_B T$.

Уравнения (7)–(9), таким образом, описывают диффузию заряженных междоузельных примесей в самом общем случае. Если $\kappa r_c \ll 1$, полупроводник легирован однотипно и носители заряда находятся в тепловом равновесии, то, используя приближение $D_1 \approx D_0$, получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} \frac{D_0 c}{(c^2 + 4n_i^2)^{1/2}} \frac{\partial c}{\partial R} + D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} \quad (10)$$

— уравнение диффузии с учетом внутреннего поля традиционного вида [1, 2].

Как и следовало ожидать, переход от уравнений (7)–(9), учитывающих корреляционные эффекты, к традиционному уравнению (10) происходит в пределе $\kappa r_c \ll 1$, которому, как несложно показать, отвечает условие $\kappa r_D^3 \gg 1$. Корреляции в расположении отдельных частиц при этом слабо влияют на величину внутреннего поля.

Следует подчеркнуть, что условие $\kappa r_D^3 \gg 1$ выполняется для ограниченного диапазона температур и концентраций. Так, в области $c \leq (e^2 \epsilon k_B T)^3 / 2500$ традиционное уравнение справедливо с точностью $\sim 10\%$. Это означает, например, что в кремнии при температуре 500 К допустимое значение концентрации примеси не превышает $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При более высоких температурах, когда в экранировку включаются собственные носители заряда, условие $\kappa r_D^3 \gg 1$ становится невыполнимым практически для любых концентраций примеси.

4. Рассмотренный выше общий подход может быть использован и для описания диффузии в компенсированных полупроводниках. Ограничимся случаем однородного распределения примеси. Изоконцентрационный коэффициент диффузии обнаруживает при этом интересное поведение: по мере выравнивания концентраций понижованных донорных и акцепторных примесей его значение может сильно увеличиваться. Последнее обстоятельство связано с тем, что концентрация свободных носителей заряда в этом случае приближается к собственной, которая может быть низкой. Это приводит к резкому ослаблению экрани-

рования и, следовательно, к увеличению коэффициента диффузии за счет более интенсивного взаимодействия между ионами.

Вычисления проводились для конкретной модели, когда в образце имеются подвижные доноры с концентрацией c_d и акцепторы с концентрацией c_a , подвижностью которых можно пренебречь. Определим эффективный коэффициент диффузии доноров с учетом их захвата на акцепторы, когда частицы сближаются на расстояние, меньшее $r_c \approx Q_1 Q_2 / \varepsilon k_B T$ (Q_1, Q_2 — заряды донора и акцептора). Для простоты считаем, что $Q_1 = Q_2$ и что все примеси ионизованы. Используя принцип детального равновесия, приходим к соотношению

$$D_1 = \tau_f (\tau_f + \tau_b)^{-1} D_f = D_f (c_a - c_\mu) / c_d, \quad (11)$$

где D_f, D_1 — соответственно коэффициент диффузии свободного донора и изоконцентрационный коэффициент диффузии, τ_f, τ_b — время жизни донора в свободном и связанном состояниях, c_μ — концентрация донорно-акцепторных пар. При тепловом равновесии и $c_a r_c^3 \ll 1$

$$c_\mu = c_d c_a^4 \pi r_c^3 \int_{a/r_c}^1 dx x^2 \exp\left(\frac{1}{x} \exp(-x r_c x)\right), \quad (12)$$

где a — расстояние минимального сближения частиц в донорно-акцепторной паре. При вычислении D_f учитывались силы, действующие на свободные частицы со стороны других свободных частиц — доноров и акцепторов, а также со стороны донорно-акцепторных диполей, дипольный момент которых μ принимался равным Qa . Необходимые для расчета временные корреляционные функции (приведены в [7]) определялись в приближении независимой диффузии свободных доноров. Ориентационная диффузия диполей также предполагалась независимой с функциями корреляции вида $\langle \mu(0) \mu(t) \rangle = \mu^2 \exp(-t/\tau_\mu)$, $\tau_\mu \approx a^2 / 6D_0$, где угловые скобки означают усреднение по ансамблю диполей, а D_0 — коэффициент диффузии донора в пределе нулевой концентрации. D_f при этом находился самосогласованно из соответствующего уравнения.

Приведем результат вычислений для наиболее интересной области параметров, где $c_a \approx c_d$, оставляя лишь члены, дающие максимальный вклад в значение $D_1(c)$,

$$D_1(c) = \frac{D_0}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2\pi^{1/2} r_c^{3/2} (c_d - c_\mu)}{[(c_d - c_a)^2 + 4n^2]^{1/4}}} \right] \frac{c_d - c_\mu}{c_d}. \quad (13)$$

Выше мы считали, что все примеси ионизованы. В случае частичной ионизации результаты имеют тот же вид с заменой общих концентраций c_a и c_d в (12), (13) на концентрации ионизованных примесей c_a^+ и c_d^+ , а в (11) — с учетом вклада нейтральных доноров.

Обсуждение результатов

Полученные в работе соотношения позволяют описать диффузию электрически взаимодействующих примесей в полупроводнике с учетом корреляционных эффектов. Они справедливы в широкой области значений температуры и концентрации, тогда как традиционное уравнение, как показано в работе, имеет достаточно ограниченную применимость.

Показано, что в случае одногруппного легирования изоконцентрационный коэффициент диффузии слабо зависит от концентрации примеси. В компенсированных полупроводниках, напротив, наблюдается резко выраженная зависимость последнего от степени компенсации. Коэффициент изоконцентрационной диффузии может также проявлять весьма необычную температурную зависимость, когда концентрации доноров и акцепторов близки. Действительно, как следует из (13), если $c_d \geq c_a$ ($c_d \leq c_a$), а $E_c - E_d > E_a - E_v$ ($E_c - E_d < E_a - E_v$), где E_d, E_a — энергии донорного и акцепторного уровней, E_c, E_v — энергии границы зон, температурный ход кривых $c_d^+(T)$ и $c_a^+(T)$ будет разным.

Тогда в окрестности температуры T^* , такой что $c_a^+(T^*) = c_a^-(T^*)$, коэффициент диффузии донора будет иметь резкий максимум. Положение, ширина и высота его зависят от разности начальных концентраций, энергии уровней примесей, температуры.

Список литературы

- [1] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М., 1975. 684 с.
- [2] Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., 1972. 384 с.
- [3] Таланов В. И. // Нелинейные волны. М., 1983. С. 47—56.
- [4] Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М., 1971. 277 с.
- [5] Муравьев В. А., Пантелеев В. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 3. С. 780—784.
- [6] Василевский М. И., Муравьев В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 1. С. 60—64.
- [7] Бриллиантов Н. В., Квяткевич А. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 12. С. 62—70.
- [8] Крефт В. Д., Кремп Д., Эбелинг В., Рёпке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц. М., 1988. 405 с.
- [9] Каданов Л., Бейм Г. Квантовая статистическая механика. М., 1964. 255 с.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
источников тока
Москва

Получена 11.05.1989
Принята к печати 8.01.1990