

Сравнение энергетического спектра ионов на катоде, рассчитанного по (1), (3), с экспериментально измеренным спектром (рис. 1, б) показывает, что предложенная модель хорошо описывает общий вид спектра в той его части ( $U \geq 100$  эВ), которая вносит определяющий вклад в распыление мишени. На рис. 1, б приведено также энергетическое распределение потока ионов, рассчитанное в приближении независимости длины свободного пробега ионов от их энергии. Подобное допущение приводит к завышению доли ионов с энергиями, большими  $0.5eU_0$ , что в дальнейшем будет приводить к завышению величины скорости распыления.

Таким образом, полученные в настоящей работе выражения для энергетического спектра ионов и распределения электрического потенциала в ТКП будут полезны для проведения расчетов параметров процесса катодного распыления.

### Литература

- [1] Keller J. H., Simmons R. G. // IBM J. Res. Develop. 1979. Vol. 23. N 1. P. 24—32.
- [2] Abril I., Gras-Marti A., Valles-Abarca J. A. // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28. N 6. P. 3677—3678.
- [3] Вольяс В., Гольман Е., Григайтис П. и др. // Физическая электроника. Применение пучков ионов и плазмы в технологии. Вильнюс, 1988. С. 101—115.
- [4] Зайцев А. Г., Карманенко С. Ф., Чэкай Д. // Изв. ЛЭТИ. Сб. науч. тр. Л., 1988. Вып. 393. С. 68—71.
- [5] Davis W. D., Vanderslice T. A. // Phys. Rev. 1963. Vol. 131. N 1. P. 219—228.
- [6] Бондаренко А. В. // ЖТФ. 1973. Т. 43. Вып. 4. С. 821—828.
- [7] Robinson R. S. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. Vol. 16. N 2. P. 185—188.

Ленинградский электротехнический институт им. В. И. Ульянова (ЛенПИ)

Поступило в Редакцию  
5 декабря 1988 г.

## ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА РАВНОВЕСНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА

А. Д. Бызовский, И. П. Ипатова

Одним из возможных способов легирования полупроводников является равновесное легирование из газовой фазы. Расчет концентрации примесей в кристалле при этом обычно проводится без учета колебаний кристаллической решетки. В работе [1] была предпринята попытка учесть влияние колебаний на распределение примеси в системе газ—кристалл, причем колебания решетки рассматривались в дебаевском приближении. Возможно, что отмеченное в работе [1] некоторое расхождение теоретических и экспериментальных значений коэффициента распределения примесей между газом и кристаллом связано с использованием этого приближения.

В настоящей работе вычислен вклад колебаний решетки в коэффициент распределения примесей между кристаллом и газом для реальной кристаллической решетки, имеющей наряду с акустическими и оптические колебательные ветви (т. е. без использования дебаевского приближения). Более того, произведен учет изменения колебательного спектра кристалла в присутствии малой концентрации примесных атомов. Наличие примесных атомов в кристаллической решетке приводит к качественной перестройке ее колебательного спектра: возникают локальные и квазилокальные востояния [2]. Влияние малой концентрации примесей на термодинамические свойства кристаллической решетки как целого сводится к малым поправкам, пропорциональным концентрации примесей [3, с. 292]. Однако, если изучать такую характеристику как коэффициент распределения примесей, указанная перестройка колебательного спектра приводит к эффектам нулевого порядка, поскольку в этом случае следует учитывать лишь те колебательные степени свободы, которые связаны с самими примесными атомами.

Коэффициент распределения примесей определяется как отношение концентраций примесей в кристалле и газе. Равновесие для многокомпонентных фаз характеризуется равен-

ством температур, давлений и химических потенциалов для каждой из компонент [3, с. 291]. Для примесей равенство химических потенциалов запишем в виде

$$\mu_i + \mu_e = \mu_g, \quad (1)$$

где  $\mu_i$  — вклад колебаний решетки с примесями в химический потенциал, а  $\mu_e$  — электронный вклад.

Химический потенциал в газе запишем в форме [3, с. 152]

$$\mu_g = T \ln c_g + f(T), \quad (2)$$

где  $c_g$  — концентрация примесей в газе, а  $f(T)$  — функция температуры.

Решеточный вклад в химический потенциал примесных атомов  $\mu_i$  определяется через статистическую сумму решетки [3, с. 199]  $\mu_i = \partial F / \partial N_i$ . Здесь  $F$  — колебательная часть свободной энергии кристалла,  $F = T \ln Z$  ( $Z$  — колебательная статистическая сумма);  $N_i$  — число примесных узлов. Колебательная статистическая сумма кристалла при фиксированном расположении примесей, что отражено значком  $\lambda$ , может быть представлена в виде  $Z_\lambda = \prod (2 \text{sh} (\hbar \omega_m / 2T))^{-1}$ , где  $\hbar \omega_m$  — колебательный уровень энергии. Величину  $Z_\lambda$  можно записать через функцию распределения частот  $g_\lambda$  для кристалла с примесями

$$Z_\lambda = \exp \left[ - \int d\omega^2 \ln (2 \text{sh} (\hbar \omega / 2T)) g_\lambda \right].$$

Если в кристалле, состоящем из  $N$  атомов, имеется  $N_0$  основных атомов, то число примесных узлов равно  $N_i = N - N_0$ . Усредняя выражение для  $Z_\lambda$  по хаотическому расположению не взаимодействующих примесей, получим для статистической суммы кристалла

$$Z = \sum Z_\lambda = (N! / N_0! N_i!) \bar{Z}.$$

Здесь  $\bar{Z}$  отличается от  $Z_\lambda$  заменой функции распределения частот  $g_\lambda$  на  $g = \langle g_\lambda \rangle$ , полученную усреднением по положениям примесных атомов. Разложение  $g$  в ряд по концентрации примесей в линейном по концентрации приближении для кристалла с одним атомом в элементарной ячейке дает [4, 5]

$$g = 3N (\rho_0 + c_i \Delta \rho), \quad (3)$$

где  $c_i = N_i / N$ , а  $\rho_0$  — нормированная на единицу функция распределения частот идеального кристалла.

Подставляя (3) в выражение для  $Z$ , получим

$$Z = \frac{N!}{N_0! N_i!} [e^{-\mu_0 / T}]^{N_0} [e^{-\Delta \mu / T}]^{N_i}. \quad (4)$$

Здесь

$$\mu_0 = 3T \int d\omega^2 \rho_0 \ln [2 \text{sh} (\hbar \omega / 2T)] \quad (5)$$

— химический потенциал идеального кристалла, а

$$\Delta \mu = 3T \int d\omega^2 \Delta \rho \ln [2 \text{sh} (\hbar \omega / 2T)] \quad (6)$$

— изменение химического потенциала, связанное с перестройкой колебательного спектра в присутствии примесей. Тогда свободная энергия  $F$  в линейном по концентрации приближении запишется в виде  $F = N (\mu_0 + c_i \Delta \mu) + TN (c_0 \ln c_0 + c_i \ln c_i)$ , где  $c_0 = N_0 / N$ , химический потенциал примесных атомов в кристалле равен

$$\mu_i = T \ln c_i + \mu_0 + \Delta \mu. \quad (7)$$

При вычислении  $\Delta \rho$  из формулы (3), вообще говоря, необходимо учитывать как различие в массах примесного и основного атомов, так и изменение силовых постоянных. Для простоты воспользуемся приближением изотопического дефекта. Из динамики кристаллической решетки известно, что во многих случаях приближение изотопического дефекта с хорошей точностью (<10 %) описывает колебания неизотопического дефекта. Связано это, по-видимому, с локальной перестройкой кристаллической решетки вблизи примесного атома, состоящей в появлении таких статических смещений его ближайших соседей, которые компенсируют изменение силовых постоянных [6].

Для вычисления  $\Delta\rho$  в приближении изотопического дефекта удобно воспользоваться связью  $g_\lambda$  с матрицей функции Грина неидеального кристалла [2]

$$g_\lambda = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp}MG(\omega^2 + i \cdot 0). \quad (8)$$

Здесь  $G$  — матрица функции Грина кристалла с примесями,  $G = (M\omega^2 - \Phi)^{-1}$ ; матрица  $M$  имеет элементы  $M_{ii}^{\alpha\beta} = M_0 \varepsilon(l) \delta_{il} \delta_{\alpha\beta}$ , где  $l$  нумерует узлы решетки,  $\varepsilon(l)$  равно  $\varepsilon = 1 - M_i/M_0$ , если узел  $l$  — примесный, и равно нулю, если это узел основной решетки;  $M_0, M_i$  — массы основного и примесного атомов;  $\Phi$  — матрица силовых постоянных идеального кристалла.

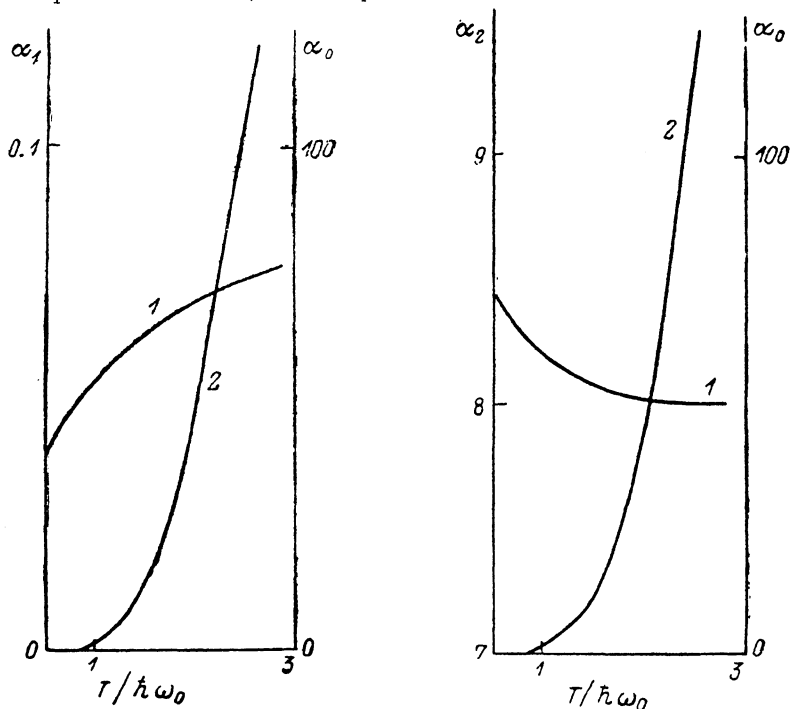


Рис. 1. Коэффициент распределения  $\alpha/\bar{\alpha}$  как функции температуры для примесей азота в арсениде галлия.

$\omega_0$  — максимальная частота колебаний чистого кристалла (для GaAs  $\omega_0 = 291$  см $^{-1}$ ). 1 —  $\alpha_1$  (отношение коэффициента распределения для азота в арсениде галлия к коэффициенту распределения, найденному без учета локальных колебаний, т. е. с  $\varepsilon = 0$ ); 2 —  $\alpha_0$  (коэффициент распределения, соответствующий  $\varepsilon = 0$ ).

Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения от температуры для тяжелого дефекта. 1 —  $\alpha_2$  (отношение коэффициента распределения для тяжелых примесей (с  $\varepsilon = -3$ ) к  $\alpha_0(T)$ ), 2 —  $\alpha_0(T)$ .

Разлагая элементы матрицы  $G$  в ряд по  $\varepsilon_i$ , подставляя разложение в (8) и усредняя полученное выражение по хаотическому расположению примесей, найдем

$$\Delta\rho = -\frac{1}{\pi} \frac{d}{d\omega^2} \text{arctg} \left( \frac{\pi \varepsilon \omega^2 \rho_0}{1 + \varepsilon \omega^2 \bar{\rho}} \right),$$

$$\bar{\rho} = f \rho_0 dt / (t - \omega^2). \quad (9)$$

Подстановка (5) и (6) в (7) с учетом (1) дает выражение для коэффициента распределения в виде

$$\alpha = \bar{\alpha} \exp \left[ -3 \int d\omega^2 (\rho_0 + \Delta\rho) \ln (2 \text{sh}(\hbar\omega/2T)) \right]. \quad (10)$$

Здесь в экспоненту выделен решеточный вклад, а  $\bar{\alpha} = \exp[(f - \mu_e)/T]$  содержит электронный вклад в  $f(T)$  из (2).

При расчете колебательного вклада в коэффициент распределения в формулу (10) следует подставлять  $\rho_0$  из таблиц колебательных спектров кристаллов (см., например, [7]), а  $\Delta\rho$  вычисляется по формуле (9). В пределе высоких температур, когда  $\hbar \langle \omega \rangle / T \ll 1$ , где

$\ln \langle \omega \rangle = \int \ln \rho_0 d\omega^2$ , из (10) можно получить явное выражение для  $\alpha/\bar{\alpha}$  с учетом первых квантовых поправок, если воспользоваться разложением  $\ln (2\text{sh}(\hbar\omega/2T)) = \ln(\hbar\omega/T) + \frac{1}{2}\hbar^2\omega^2/24T^2 + \dots$ . Так, в случае легкого примесного атома искомое выражение имеет вид

$$\frac{\alpha}{\bar{\alpha}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \left[ 1 - \left(\frac{2-\epsilon^2}{1-\epsilon} + 1\right) \frac{\hbar^2 \langle \omega^2 \rangle}{8T^2} \right], \quad (11)$$

где  $T_0 = \hbar \langle \omega \rangle \sqrt{M_0/M_i}$ ,  $\langle \omega^2 \rangle = \int d\omega^2 \rho_0 \omega^2$ .

Для арсенида галлия выражение (11) справедливо до  $T \geq 1000$  К. При более низких температурах требуется расчет по формуле (10). Такой расчет был сделан для арсенида галлия, легированного азотом. Азот занимает в этом кристалле место мышьяка и является легкой примесью. Функция распределения частот чистого GaAs была взята из [7]. Вычисленная с ее помощью частота локального колебания азота в арсениде галлия имеет значение  $\omega_x \approx 480$  см<sup>-1</sup>, близкое к экспериментально измеренному в работе [8]  $\omega_x \approx 470$  см<sup>-1</sup>.

Результаты расчета приведены на рис. 1. Видно, что роль локальных колебаний весьма значительна: даже в классическом пределе высоких температур ( $T > 1000$  К) коэффициент  $\alpha/\bar{\alpha}$ , определенный с учетом локального колебания азота ( $\epsilon = 0.813$ ), меньше коэффициента  $\alpha/\bar{\alpha}$ , найденного для идеальной решетки, почти в 15 раз. При наличии локального колебания легкого примесного атома край функции распределения частот кристалла расположен выше по энергии, чем в идеальном кристалле, поэтому при понижении температуры «вымораживание» колебательных степеней свободы начинается раньше, чем в кристалле без примесей. Это «вымораживание» затрудняет проникновение легкого примесного атома в кристалл. Оно, по-видимому, является одной из причин, по которым при равновесном легировании не удается достигнуть концентрации азота в арсениде галлия больше, чем  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> [8]. Сопоставление результатов расчета коэффициента распределения с результатами [1] показывает, что в случае примеси Zn, близкой по массе к Ga, локальных колебаний в колебательном спектре не возникает, однако использование реальной функции распределения частот вместо дебаевского приближения приводит к увеличению коэффициента распределения примерно в два раза, что несколько приближает расчетное значение коэффициента распределения к экспериментальному, приведенному в [1].

Иная ситуация для тяжелых примесей. При наличии тяжелого примесного атома замещения в кристалле функция распределения возрастает в области низких частот. «Вымораживание» соответствующих степеней свободы при понижении температуры происходит несколько позже, чем в идеальном кристалле. Это облегчает проникновение тяжелых примесей в кристалл. На рис. 2 показана зависимость коэффициента распределения от температуры для тяжелого дефекта. Видно, что с утяжелением дефекта коэффициент распределения при фиксированной температуре возрастает. Этот теоретический вывод качественно согласуется с тем, что легирование арсенида галлия тяжелыми примесями (например, Te) оказывается возможным до высоких концентраций порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [1].

## Литература

- [1] Торопов С. Е., Рузайкин М. П. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 12. С. 2122—2125.
- [2] Maradudin A. A. // Reports on Progr. in Phys. 1965. Vol. 28. P. 331—380.
- [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. М., 1976. Т. 5. 583 с.
- [4] Бенедек Г., Валлис Р. Ф., Ипатова И. П. и др. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. Вып. 7. С. 369—379.
- [5] Бенедек Г., Валлис Р. Ф., Ипатова И. П. и др. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 2. С. 382—391.
- [6] Каган Ю. Б. Материалы школы по теории дефектов и радиационных нарушений. Тбилиси, 1966. 293 с.
- [7] Bilz H., Kress W. Phonon Dispersion Relations in Insulators. Berlin: Springer Verlag, 1979. 241 p.
- [8] Schweilick S., Seifert W., Butter E. // Cryst. Res. Technol. 1987. Vol. 22. N 8. P. 999—1007.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
14 июня 1988 г.