УДК 539.219.1:628.925.3+538.971

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДОМІШКИ НА КОЕФІЦІЄНТ ЇЇ АКТИВНОСТІ В НАПІВПРОВІДНИКУ

Бахрушин В.Є., д.ф.-м.н., Головань С.В., викладач, *Ігнахина М.О., к.ф.-м.н., доцент

*Гуманітарний університет " Запорізький інститут державного і муніципального управління ", *Запорізький державний університет*

Рівноважна розчинність більшості домішок у кремнії і германії мала [1]. Це свідчить про те, що навіть дуже розріджені тверді розчини на основі кремнію і германію не можна вважати ідеальними. Єдина пара, для якої існує неперервний ряд твердих розчинів, - це система, утворена кремнієм і германієм. Причинами неідеальності твердих розчинів на основі цих елементів є сильна деформація решітки більшістю домішкових атомів, обумовлена різницею тетраедричних ковалентних радіусів кремнію (германію) і домішки, а також кулонівська взаємодія між зарядженими домішками і дефектами.

Відповідно до [2], рівняння рівноваги для напівпровідника, що легується одночасно донорами й акцепторами, мають вигляд:

$$\begin{cases} [N_д^{внеш}] \rightarrow [N_д^{0}] \rightarrow [N_д^{+}] + n^{-} \\ [N_a^{внеш}] \rightarrow [N_a^{0}] \rightarrow [N_a^{-}] + p^{+} \\ n^{-} + p^{+} \rightarrow (np)^{0} \end{cases} \qquad (1)$$

Якщо (np) пари, що утворюються, відносно стійкі, то, відповідно до принципу Ле-Шательє, рівновага в реакціях повинна зміщатися вправо, тобто розчинність при введенні домішки протилежного типу підвищується, а введення у напівпровідник ізотопної домішки призводить до зниження розчинності.

Найбільш відомим підходом до теоретичного опису впливу взаємодії домішкових атомів на розчинність і коефіцієнти активності домішок є електролітична теорія Рейсса - Фуллера [3]. Як вказувалося в [4], вона має ряд принципових недоліків. До них відносяться:

1. Ототожнення хімічного потенціалу домішки і рівня Фермі, що рівносильне ототожненню хімічних потенціалів різних компонентів твердого розчину. Навіть, якщо зміни енергій носіїв і атомів домішки (іонів, зв'язаних у комплекс), у порівнянні з енергіями тих же частинок у вільному (незв'язаному) стані однакові, то ентропійний член хімічного потенціалу все рівно буде іншим, тому що різні концентрації частинок (електрони і дірки можуть з'явитися не тільки за рахунок іонізації домішкових атомів) і різні густини станів.

2. Вибір власного напівпровідника як стану, з яким порівнюється реальний розчин для визначення коефіцієнта активності. Це неправомірно, тому що ентальпія й ентропія змішання ідеального розрідженого розчину відмінні від нуля.

3. Неявне використання припущення, що розчинність елемента не залежить від характеристик фази, яка виділяється при розпаді твердого розчину.

4. Постулювання рівності ефективних мас електрона і дірки маси вільного електрона.

Є численні експериментальні дані, що свідчать про підвищення розчинності мілких донорів і акцепторів при введенні в напівпровідник домішки протилежного типу і її зниження при введенні ізотипної домішки, що розглядається як підтвердження електролітичної теорії [3, 5]. Проте, у дійсності, це випливає безпосередньо з вихідних рівнянь (1). Відповідно до [3], є кількісна розбіжність між теорією й експериментом у низькотемпературній області. З погляду електролітичної теорії незрозумілий також ефект впливу бора на розчинність літію у високотемпературній області, коли провідність наближається до власної і фактор компенсації не повинен діяти [3].

Задача визначення коефіцієнта активності не є принципово нерозв'язною, на відміну від задачі визначення розчинності домішки по характеристиках тільки однієї фази. Проте інші зауваження залишаються в силі.

У роботі [4] розглядається загальна модель твердого розчину, заснована на припущенні, що домішкові атоми можуть займати позиції (стани), у яких вони мають різну енергію, і рівноважний розподіл атомів домішки по цих станах може бути описано такою системою рівнянь:

$$\begin{cases} n_i = \dfrac{\eta_i}{1+\exp((u_i-\mu)/kT)} \\ \eta = \Sigma\eta_i \\ n = \Sigma n_i \end{cases}, \qquad (2)$$

де η_i, n_i і u_i - відповідно кількість позицій і-го типу, кількість домішкових атомів у них і їхня потенційна енергія, η - загальне число позицій для домішки, n - загальне число домішкових атомів, μ - хімічний потенціал домішки, k - стала Больцмана, T - температура. Розв'язання системи (2) при відомих η_i, u_i дозволяє визначити кількість домішкових атомів у позиціях кожного типу і хімічний потенціал. Коефіцієнт активності домішки у твердому розчині може бути знайдений [3] із співвідношення

$$\ln f = \frac{\mu - \mu_{ид}}{kT}. \qquad (3)$$

Звідси видно, що логарифм коефіцієнта активності являє собою виражену в одиницях kT зміну хімічного потенціалу розчиненої речовини в реальному розчині в порівнянні з його величиною в ідеальному розчині, тобто є фізичною характеристикою відхилення твердого розчину від ідеальності. У розрідженому розчині він прагне до нуля при зменшенні концентрації розчиненої речовини [6].

Розглянемо вплив концентрації домішки на коефіцієнт її активності на прикладі домішки, що створює в забороненій зоні напівпровідника один донорний рівень. Хімічний потенціал донорної домішки μ може бути визначений різними способами залежно від енергії іонізації домішки (положення її донорного рівня). Для тих домішок, що створюють у забороненій зоні кремнію глибокі донорні рівні з енергією E_d, нехтуючи взаємодією домішкових іонів між собою і деформаційною взаємодією (це припустимо при малих концентраціях), а також кулонівською взаємодією між іонами й електронами (це припустимо, тому що середнє електростатичне поле, утворюване вільними електронами дорівнює нулеві), можна прийняти, що є два типи станів - вільні іони та іони, зв'язані з електроном (нейтральні атоми). Будемо припускати, що тип позицій, що займають іонізовані і нейтральні атоми той самий (вузли або міжвузловини однакового типу). Відповідно до [2, 3], це припущення справедливе для багатьох домішок. Приймемо енергію іонізованого атома рівною нулеві, тоді енергія нейтрального атома буде дорівнювати енергії кулонівської взаємодії електрона з іоном у зв'язаному стані, тобто $E_d < 0$. Якщо N_d - концентрація домішкових атомів, то концентрація нейтральних атомів буде дорівнювати

$$N_d^0 = \frac{\eta_d^0}{1+\exp((E_d-\mu)/kT)}, \qquad (4)$$

де η_d^0 - число можливих позицій для нейтральних атомів (електрон і іон в одному вузлі решітки) в одиниці об'єму, дорівнює

$$\eta_d^0 = n + N_d^0, \qquad (5)$$

а n- концентрація електронів у зоні провідності. Звідси одержуємо

$$N_d^0 = n\exp((\mu - E_d)/kT). \qquad (6)$$

Число можливих позицій для іонізованих атомів домішки в одиниці об'єму $\eta_d^+ = \eta - \eta_d^0$. При $N_d << \eta$, де η- число вузлів решітки в одиниці об'єму, число можливих позицій для іонізованих атомів домішки в одиниці об'єму можна прийняти рівним η, тоді концентрація домішкових іонів

$$N_d^+ = \frac{\eta}{1+\exp(-\mu/kT)} \approx \eta\exp(\mu/kT). \qquad (7)$$

Звідси

$$N_d = N_d^0 + N_d^+ = n\exp\frac{\mu - E_d}{kT} + \eta\exp\frac{\mu}{kT}. \qquad (8)$$

Концентрація електронів у зоні провідності, визначається [7] виразом:

$$n = N_c \exp\frac{E_F - E_c}{kT} = N_c \exp\frac{E_F}{kT}, \qquad (9)$$

де E_F - рівень Фермі власного напівпровідника, E_c - енергетичний рівень, що відповідає дну зони провідності і обраний нами за початок відліку. З (8, 9) можна одержати для хімічного потенціалу вираз:

$$\mu = kT \ln\frac{N_d}{\eta + N_c \exp\frac{E_F - E_d}{kT}}. \qquad (10)$$

Для ідеального розчину стани домішкових атомів (іонів) розрізняються лише їхнім положенням у решітці, тому хімічний потенціал домішки в ідеальному розчині

$$\mu^* = kT \ln(N_d / \eta). \qquad (11)$$

Звідси для коефіцієнта активності маємо:

$$f = \frac{\eta}{\eta + N_c \exp\frac{E_F - E_d}{kT}}, \qquad (12)$$

де E_F - рівень Фермі, положення якого для напівпровідника, що містить одну донорну домішку при температурах нижче, ніж температура переходу до власної провідності може бути отримане [8] із виразу

$$E_F = E_c - kT \ln\left\{\frac{N_c}{2N_d} + \sqrt{\left(\frac{N_c}{2N_d}\right)^2 + \frac{gN_c}{N_d}\exp\frac{E_c - E_d}{kT}}\right\}, \qquad (13)$$

де g- фактор виродження.

На рис. 1, 2 показані залежності коефіцієнта активності глибокорівневих донорних домішок у кремнії від температури і концентрації, розраховані за формулою (12).

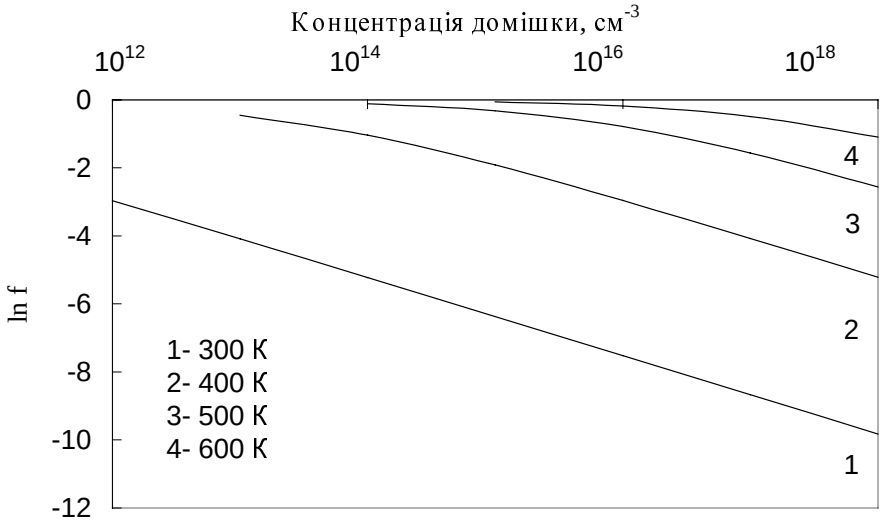

Рис. 1. Залежність коефіцієнта активності глибокорівневої домішки від температури і концентрації при енергії іонізації 1 еВ.

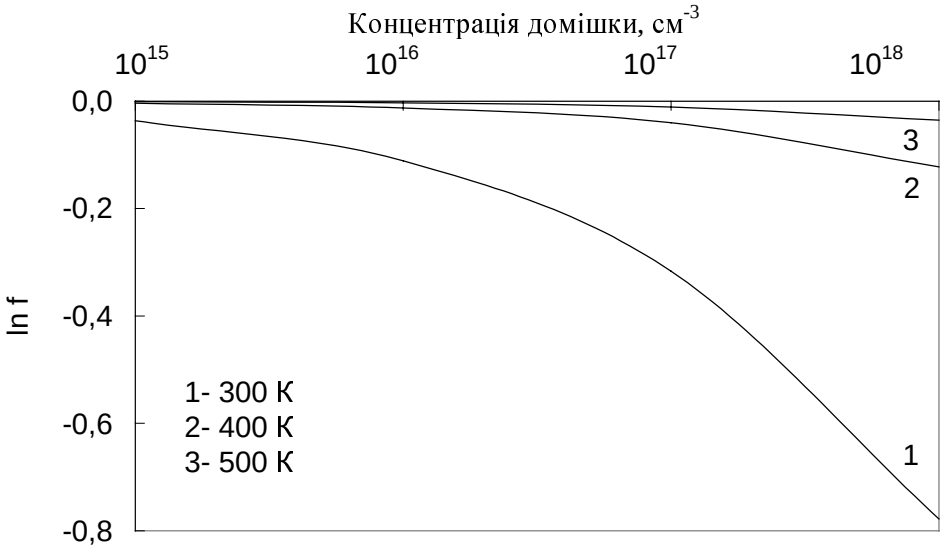

Рис. 2. Залежність коефіцієнта активності глибокорівневої домішки від температури і концентрації при енергії іонізації 0,5 еВ.

При виконанні розрахунків ми обмежилися областю концентрацій, для яких температури переходу до власної провідності і температури вичерпання домішки вище, чим температури, для яких виконувалися розрахунки (рис. 3). Видно, що відхилення від ідеальності істотно залежать від положення донорного рівня домішки і для практично важливих інтервалів температур і концентрацій коефіцієнт активності істотно відрізняється від одиниці лише для домішок з високими енергіями іонізації донорного рівня.

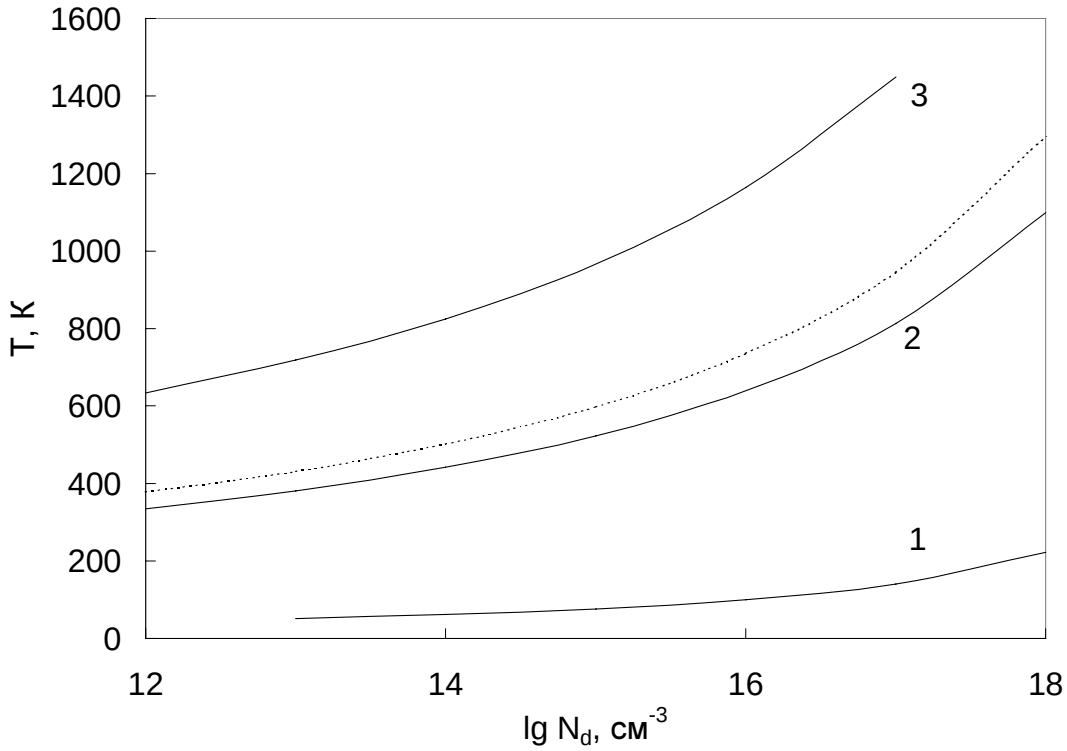

Рис. 3. Залежність температур вичерпання домішки (————)
і переходу до власної провідності (----------) у кремнії від концентрації домішки
для енергій іонізації донорного рівня: 0,05 еВ (1), 0,5 еВ (2), 1 еВ (3).

ЛІТЕРАТУРА

1. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова Б.Н.Тареева. - Л.: Энергоатомиздат, 1988.- Т. 3.- 728 с.
2. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков.- М.: Металлургия, 1988.- 574 с.
3. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.- Л.: Наука, 1972.- 384 с.
4. Бахрушин В.Е. Получение и свойства слаболегированных слоев кремниевых структур.- Запорожье: Видавець, 1997.- 270 с.
5. Атомная диффузия в полупроводниках/ Под ред. Д. Шоу.- М.: Мир, 1975.- 686 с.
6. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов.- М.: Металлургия, 1990.- 360 с.
7. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников.- М.: Наука, 1990.- 688 с.
8. Шалимова К.В. Физика полупроводников.- М.: Энергия, 1976.- 416 с.