

## ПРЕДЕЛЬНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ МЕЛКИХ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© И.Г.Атабаев

Научно-производственное объединение «Физика Солнца»,  
700084 Ташкент, Узбекистан  
(Поступила в Редакцию 27 ноября 1995 г.)

Предложено выражение для термического термодинамического потенциала твердого раствора полупроводник-примесь-квазичастицы. Показано, что явление ретроградной растворимости мелкой примеси в полупроводниках связано с ростом концентрации собственных носителей  $n$ ; при высоких температурах. Оценены термодинамические характеристики для различных примесей в кремнии.

При описании систем полупроводник-примесь гетерогенное равновесие, определяющее распределение легирующего компонента, рассматривается в виде

$$I(A) \rightarrow I(B) \rightarrow I(i) + e, \quad (1)$$

где  $I(A)$ ,  $I(B)$  — неионизированное состояние легирующего компонента в фазах А и В;  $I(i)$ ,  $e$  — ионизированное состояние примеси и носитель тока (электрон или дырка), возникающее в результате ионизации примеси в полупроводнике.

Термодинамический расчет предельной растворимости примеси в полупроводниках рассматривает только левую часть (1), и явление ретроградной растворимости связывают с большим значением энтальпии  $\Delta H_B^0$ , расходуемой на перенос примесного атома в разбавленный раствор (см., например, [1]). При этом предельная растворимость примеси  $x_B^0$  определяется из системы уравнений (уравнения записаны для системы полупроводник-примесь)

$$\begin{cases} \ln(1 - x_B^l) = \frac{\Delta H_{mA}}{R} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right), \\ \ln(x_B^0/x_B^l) = \frac{\Delta H_{mB} - \Delta H_B}{RT} - \frac{S_{mB}}{R}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\Delta H_{mA}$  — энтальпия плавления полупроводника,  $\Delta H_{mB}$  — энтальпия плавления примеси,  $x_B^l$  — содержание примеси в равновесной жидкой фазе системы полупроводник-примесь. Однако оценка величины для систем Si-Li и Si-Ga при температурах 1400 и 1473 К (температуры максимальной растворимости) дает очень большие значения  $x_{Li}^l \sim 0.52$  и  $x_{Ga}^l \sim 0.4$ .

Пределная растворимость, рассчитанная методами статистической фазы, не предсказывает явления ретроградной растворимости и описывается выражением [2]

$$\ln x_B^a = -\frac{\Delta H_B^a}{RT} + \frac{\Delta S_v}{R}, \quad (3)$$

где  $\Delta S_v$  — изменение колебательной энтропии.

Полупроводник, легированный мелкой примесью, будем рассматривать как твердый раствор, в котором атомы полупроводника играют роль растворителя, а примеси и квазичастицы (электроны и дырки) — роль растворенного вещества.

Термодинамический потенциал твердого раствора полупроводник-примесь-квазичастицы, согласно [3], записывается в виде

$$\Phi = N_s \mu_0 + \sum_l \left( n_l kT \ln \frac{n_l}{e N_s} + n_l \mu_l \right),$$

$$n_l = N_{sh}, n, p; \quad \mu_l = \mu_{sh 0}, \mu_n, \mu_p, \quad (4)$$

где  $N_s$  — концентрация атомов растворителя,  $\mu_0$  — химический потенциал чистого растворителя,  $N_{sh}$  — концентрация мелких примесей,  $l$  — тип дефекта (мелкая примесь или квазичастица),  $\mu_l$  — энергия, добавляемая в термодинамический потенциал при образовании дефекта  $l$ . Выражение (4) не учитывает кулоновского взаимодействия заряженных дефектов, которое также вносит вклад в термодинамический потенциал. Анализ вклада кулоновского взаимодействия проводился ранее и для простоты изложения этот вклад будет учтен ниже.

Полагаем, что величина  $\mu_{sh 0}$  зависит только от температуры, а  $\mu_n$  и  $\mu_p$  зависят от концентрации носителей тока и типа проводимости полупроводника. Из условия минимальности термодинамического потенциала при термодинамическом равновесии

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = 0 \quad (4a)$$

получаем соотношения (отметим, что минимизация идет только по  $n$  и  $p$ )

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = kT \ln \frac{n}{N_s} + \mu_n = 0,$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = kT \ln \frac{p}{N_s} + \mu_p = 0, \quad (4b)$$

из которых можно получить выражение для  $\mu_n$  и  $\mu_p$ . Таким образом, термодинамический потенциал твердого раствора полупроводник-примесь-квазичастицы записывается в виде

$$\Phi = N_s \mu_0 + N_{sh} \left( kT \ln \frac{N_{sh}}{e N_s} + \mu_{sh 0} \right) + n \left( kT \ln \frac{n}{e N_s} + \mu_n \right) + p \left( kT \ln \frac{p}{e N_s} + \mu_p \right)$$

или с учетом энергетической эквивалентности в виде

$$\Phi = N_s \mu_0 + N_{sh} \left( kT \ln \frac{N_{sh}}{e N_s} + \mu_{sh} \right) - kT(n + p). \quad (5)$$

Как видно, учет квазичастиц (электронов и дырок) приводит к появлению дополнительного члена  $-kT(n + p)$ .

Химический потенциал примеси равен

$$\mu_{sh} = \frac{d\Phi}{dN_{sh}} = \mu_{sh 0} + kT \ln \frac{N_{sh}}{N_s} + kT(n' + p'),$$

где  $n'$  и  $p'$  — производные по  $N_{sh}$ , так как концентрации электронов и дырок зависят от  $N_{sh}$ . С учетом соотношения  $np = n_i^2$  имеем

$$\mu_{sh} = \mu_{sh 0} + kT \ln \frac{N_{sh}}{N_s} - \frac{N_{sh} kT}{(N_{sh}^2 + 4n_i^2)^{1/2}}. \quad (6)$$

Используя выражение (6) для определения предельной растворимости мелкой примеси в полупроводниках [2,4], получим

$$\ln \frac{N_{sh}^a}{N_s} = -\frac{\overline{\Delta H}}{kT} + \frac{N_{sh}}{(N_{sh}^2 + 4n_i^2)^{1/2}} + \frac{\Delta S_v}{R}. \quad (7)$$

Ранее в работе [5] было показано, что в связи с высокой концентрацией заряженных дефектов в полупроводниках необходим также учет вклада кулоновского взаимодействия в свободную энергию системы. Отметим, что учет кулоновского вклада ранее (при получении соотношений (4а), (4в)), как показывают оценки, практически не влияет на результат. Однако при вычислении  $\mu_{sh}$  и  $N_{sh}^a$  учет становится необходимым. С учетом этого фактора в правой части выражения (7) появляется дополнительное слагаемое

$$Q = \frac{e^3 \pi^{1/2}}{\varepsilon^{2/3} N_s^{-1/2} (kT)^{3/2}} \left( \frac{N_{sh}}{N_s} + \sqrt{\left( \frac{N_{sh}}{N_s} \right)^2 + \frac{4n_i^2}{N_s^2}} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Таким образом, выражение (7) примет в нашем случае вид

$$\ln \frac{N_{sh}}{N_s} - \frac{N_{sh}}{(N_{sh}^2 + 4n_i^2)^{1/2}} - Q = -\frac{\Delta H}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k}. \quad (9)$$

Если обозначить левую часть (9) как  $A$ , видно, что именно эта величина, а не  $\ln \frac{N_{sh}}{N_s}$  линейно зависит от  $1000/T$ . Таким образом, при пересчете экспериментальных данных по предельной растворимости мелких примесей величина  $A$  должна линейно спадать с ростом  $1000/T$ .

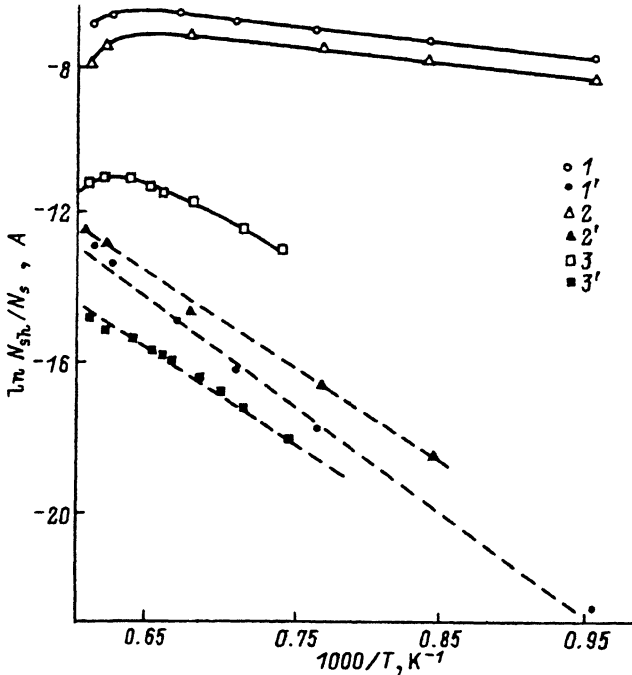


Рис. 1. Зависимости  $\ln N_{sh}/N_s$  (сплошные линии) и величины  $A$  от  $T$  для Sb (1, 1'), Ga (2, 2'), Bi (3, 3').

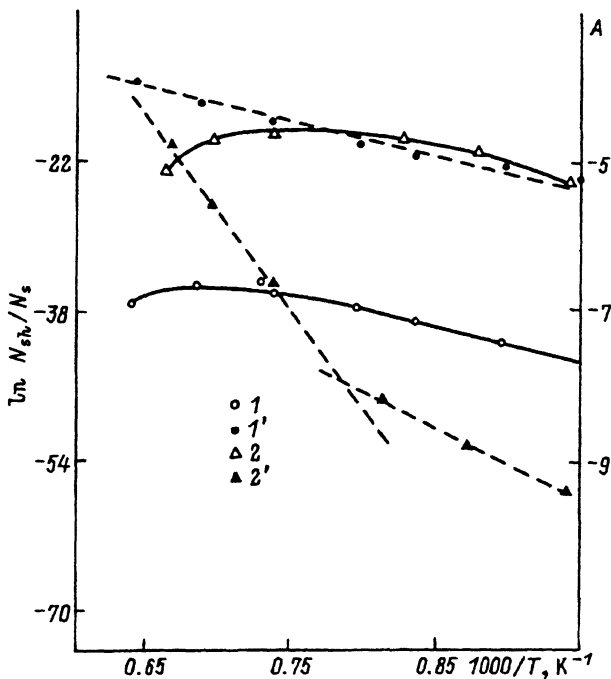


Рис. 2. Зависимости  $\ln N_{sh}/N_s$  (сплошные линии) и величины  $A$  (штриховые линии) от  $T$  для Li (1, 1'), Al (2, 2').

Теоретический расчет и сравнение расчетов с экспериментальными данными осложняются тем, что зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при высоких температурах для многих полупроводников (в частности, для кремния при  $T > 800$  К) экспериментально не определена. Отсутствуют также данные по  $\Delta H$  и  $\Delta S_v$  для различных примесей в полупроводниках.

Предложенная в данной работе термодинамическая модель была использована для анализа предельной растворимости сурьмы, галлия, висмута, лития и алюминия в кремнии. Для оценки величины диэлектрической проницаемости кремния при высоких температурах использовалось выражение

$$\epsilon = 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{\Delta E_g} \right)^2, \quad (10)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота,  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной зоны. Экспериментально найденное выражение для зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для кремния имеет вид [7]

$$\Delta E_g = 1.2 - 4.73 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 636), \text{ eV}. \quad (11)$$

На рис. 1, 2 приведены расчетные зависимости  $A$  от температуры для сурьмы, галлия, висмута, алюминия и лития в кремнии. Экспериментальные данные по растворимости примесей в кремнии взяты в [1].

Как видно из рисунков, величина  $A$  линейно спадает с ростом  $1/T$  и наблюдается хорошее соответствие с экспериментом, т.е. она имеет линейный характер. В случае с Si⟨Al⟩ наблюдаются два линейных участка. Возможно, это связано с тем, что данные по растворимости алюминия в кремнии получены по металлографическим данным. Определены величины  $\Delta H$  и  $\Delta S_v$ , которые отсутствуют в литературе. Величина  $\Delta H$  равна (kJ/mol · g) 244 для Sb, 210 для Ga, 214 для Bi, 239 для Li, 584 для Al;  $\Delta S$  равна (J/mol) 40 для Sb, 23 для Ga, 8.3 для Bi, 35.8 для Li, 79.3 для Al.

#### Список литературы

- [1] В.М. Глазов, В.М. Земсков. Физико-технические основы легирования полупроводников. Наука. М. (1967).
- [2] Р.А. Свелин. Термодинамика твердого состояния. / Пер. с англ. Металлургия. М. (1968). С. 148.
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука. М. (1982). С. 344.
- [4] В.В. Уфимцев, А.А. Лобанов. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. Металлургия. М. (1981).
- [5] И.Г. Атабаев. В сб.: Первая нац. конф. «Дефекты в полупроводниках». СПб. (1992). С. 187.
- [6] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир. М. (1974).
- [7] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир. М. (1984). Т. 1. С. 187.