

©1995 г.

ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСИ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ В ДВУХ СОСТОЯНИЯХ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ДИФФУЗИИ И СТЕПЕНЬЮ ИОНИЗАЦИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

Е.Д.Горнушкина, Р.Ш.Малкович

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия.
(Получена 8 декабря 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Выполнен математический анализ диффузии примеси в полупроводнике в двух состояниях, различающихся коэффициентами диффузии и степенью ионизации атомов примеси, при условиях локального равновесия между состояниями и локальной электронейтральности. Показано, что рассматриваемая задача может быть описана уравнением концентрационно-зависимой диффузии, в котором коэффициент диффузии $D(C)$ является произведением двух сомножителей — диффузионного $\bar{D}(C)$ и дрейфового $F(C)$, зависящих от распределения примеси по состояниям. Функция $\bar{D}(C)$ изменяется монотонно, увеличиваясь или уменьшаясь с концентрацией примеси, тогда как $F(C)$ может изменяться и немонотонным образом, что проявляется в наличии максимума либо максимума и минимума. Установлены критерии монотонного и немонотонного поведения функции $F(C)$, которые связаны со значениями зарядов в обоих состояниях, а также с величиной коэффициента обмена между состояниями.

Диффузия примеси в полупроводниках зачастую сопровождается изменением состояния примесных атомов — изменением коэффициента диффузии и заряда атомов [1,2]. Изменение состояния может быть обусловлено переходом атома примеси из одного кристаллографического положения в другое (например, из узла в междоузлие), образованием комплексов между примесными атомами и дефектами и т.д. Случай, когда состояния различаются лишь коэффициентами диффузии, был подвергнут обстоятельному анализу в большом числе исследований [1,2]. Значительно меньше внимания уделялось случаю, когда состояния различаются не только коэффициентами диффузии, но и степенью ионизации примесных атомов. Общий анализ такой проблемы отсутствовал — применительно к конкретным экспериментальным ситуациям рассматривались лишь частные случаи резкого различия концентраций [3,7] и коэффициентов диффузии в состояниях [3–6] и анализировалась область высокой концентрации примеси, заметно

превышающей концентрацию собственных носителей [3-5]. Подобные приближения нередко оказываются несоответствующими реальной ситуации, складывающейся при диффузии в полупроводниках [8-11]. Эти обстоятельства побудили нас провести обобщенный анализ проблемы, свободный от указанных приближений.

Рассматривалась диффузия примеси, присутствующей в полупроводнике в двух состояниях, различающихся зарядом и коэффициентом диффузии. Считалось, что между состояниями происходит непрерывный обмен примесными атомами, зависящий от концентрации электронов, которая в свою очередь зависит от концентрации примеси в каждом из состояний. Показано, что при условии локального равновесия между состояниями и локальной нейтральности рассматриваемая задача может быть описана уравнением концентрационно-зависимой диффузии, в котором коэффициент диффузии является произведением двух сомножителей — диффузионного и дрейфового, зависящих от распределения примеси по состояниям. При этом диффузионный сомножитель является усредненным по состояниям коэффициентом диффузии, а дрейфовый учитывает роль внутреннего электрического поля, создаваемого ионами примеси и носителями тока.

Уравнения диффузии примеси в двух состояниях

Будем считать, что примесь в полупроводнике находится в двух состояниях, 1 и 2, с концентрациями C_1 и C_2 , парциальными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 и зарядами z_1 и z_2 (в абсолютных величинах заряда электрона), и между состояниями происходит непрерывный обмен атомами.

Запишем систему уравнений диффузии в двух состояниях в виде

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} + \alpha z_1 c_1 \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - q_1 + q_2, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} + \alpha z_2 c_2 \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - q_2 + q_1, \quad (2b)$$

где $c_1 = \frac{C_1}{N_i}$, $c_2 = \frac{C_2}{N_i}$ (N_i — собственная концентрация носителей). Здесь q_1 — количество атомов, переходящих за единицу времени из состояния 1 в состояние 2, q_2 — из состояния 2 в состояние 1, Φ — электростатический потенциал, $\alpha = e/kT$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, e — абсолютная величина заряда электрона), x — координата, t — время. Будем считать, что $z_{1(2)} > 0$ для положительных ионов и $z_{1(2)} < 0$ для отрицательных. Концентрация собственных дефектов (вакансий, междоузельных атомов), посредством которых осуществляется диффузия, предполагается постоянной.

Реакцию обмена между состояниями, осуществляемую с участием электронов, представим в виде



Эта запись означает, что для перехода частицы A из состояния 1 в состояние 2 требуется $z_1 - z_2$ электронов. Предполагая локальное равновесие между состояниями, $q_1 = q_2$, и учитывая реакцию обмена (2),

$$K n^{z_1 - z_2} c_1 = c_2, \quad (3)$$

где $n = \frac{N}{N_i}$ (N — концентрация электронов), K — коэффициент обмена.

Отсюда находим

$$c_1 = \beta_1(n)c, \quad c_2 = \beta_2(n)c, \quad (4)$$

где

$$c = c_1 + c_2$$

($c = \frac{C}{N_i}$; C — полная концентрация примеси), $\beta_{1(2)}(n)$ — коэффициент заполнения состояния:

$$\beta_1(n) = \frac{1}{1 + K n^{z_1 - z_2}}, \quad (5a)$$

$$\beta_2(n) = \frac{K n^{z_1 - z_2}}{1 + K n^{z_1 - z_2}}. \quad (5b)$$

Очевидно, $\beta_1 + \beta_2 = 1$. Используем далее условие локальной нейтральности

$$n = z_1 c_1 + z_2 c_2 + p$$

($p = \frac{P}{N_i}$; P — концентрация дырок), которое с учетом соотношений (4) и равенства $p \cdot n = 1$ представим в виде

$$n^2 - 1 = z \cdot n \cdot c, \quad (6)$$

где

$$\bar{z} = \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2. \quad (7)$$

Как следует из равенства (6) и соотношения, описывающего больцмановское распределение электронов,

$$n = \exp(\alpha \Phi),$$

концентрация электронов и потенциал поля могут быть представлены как функции одной переменной — полной концентрации примеси c : $n = n(c)$, $\Phi = \Phi(c)$. Учитывая это и складывая уравнения (1a) и (1b), получаем уравнение концентрационно-зависимой диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (8)$$

где

$$D(c) = (\beta_1 D_1 + \beta_2 D_2) \left(1 + \bar{z}(c) \frac{c}{n} \frac{dn}{dc} \right). \quad (9)$$

Производная $\frac{dn}{dc}$ может быть с учетом соотношений (5a), (5b) и (6) представлена в виде

$$\frac{dn}{dc} = \frac{n(n^2 - 1)}{c[n^2 + 1 + (z_1 - z_2)^2 \beta_1 \beta_2 n c]}. \quad (10)$$

Таким образом, условия локального равновесия (3) и локальной нейтральности (6) позволили свести систему уравнений (1а, 1б), описывающих диффузию примеси с изменением состояния, к одному уравнению концентрационно-зависимой диффузии (8), в котором зависимость коэффициента диффузии от концентрации задается выражением (9). Профиль концентрации диффундирующей примеси, т.е. решение уравнения (8) при заданных краевых условиях, определяется поведением функции $D(c)$.

Из выражения (9) следуют известные соотношения для ряда частных случаев. Так, в области малого заполнения, $\beta_1 \ll 1$, нетрудно получить соотношения для концентрационной зависимости коэффициента диффузии цинка в арсениде галлия [3-5]. В случае $z_1 = z_2 = 1$ из (9) получается выражение для коэффициента диффузии однократно ионизованной примеси, диффундирующей в одном состоянии в собственном полупроводнике [1]. Аналогичное выражение получается и при $z_1 = z_2$ в предельных случаях $K = 0$, когда вся примесь находится в состоянии 1, и $K = \infty$, когда она находится в состоянии 2. Если примесь в обоих состояниях нейтральна, $z_1 = z_2 = 0$, то из (9) следует выражение для диффузии в двух состояниях, различающихся только коэффициентами диффузии, в условиях локального равновесия между состояниями [2].

2. Анализ зависимости $D(c)$

Как видно из (9), коэффициент диффузии $D(c)$ является произведением двух сомножителей — диффузионного $\bar{D}(c)$ и дрейфового $F(c)$:

$$D(c) = \bar{D}(c) \cdot F(c), \quad (11)$$

где

$$\bar{D}(c) = \beta_1(c)D_1 + \beta_2(c)D_2, \quad (12)$$

$$F(c) = 1 + \bar{Z}(c) \cdot \frac{c}{n} \frac{dn}{dc}. \quad (13)$$

Оба сомножителя зависят от распределения примеси по состояниям, характеризуемого коэффициентами заполнения состояний $\beta_1(c)$ и $\beta_2(c)$. При этом $\bar{D}(c)$ — это усредненный коэффициент диффузии, а $F(c)$ — фактор, учитывающий влияние внутреннего электрического поля. Сомножитель $F(c)$ полностью описывает поведение коэффициента диффузии $D(c)$ в случае равенства парциальных коэффициентов диффузии. ($D_1 = D_2 = D = \text{const}$, $\bar{D}(c) = D$).

Рассмотрим поведение каждого из сомножителей по отдельности и оценим их вклад в зависимость $D(c)$. Предварительно необходимо выполнить анализ распределения примеси по состояниям в зависимости от ее концентрации. При этом достаточно рассмотреть коэффициент $\beta_1(c)$, поскольку $\beta_2(c) = 1 - \beta_1(c)$, см. (5б).

1. Распределение примеси по состояниям

По мере уменьшения концентрации примеси концентрация электронов стремится к значению $n = 1$, см. (6), а коэффициент заполнения β_1 — к значению, см. (5а),

$$\beta_{10} = \frac{1}{1 + K}. \quad (14)$$

Чтобы выявить характер поведения коэффициента заполнения во всей области изменения концентрации примеси, продифференцируем β_1 по c . Из (5а, 5б) находим

$$\frac{d\beta_1}{dc} = \frac{z_2 - z_1}{n} \beta_1 \beta_2 \frac{dn}{dc}. \quad (15)$$

Как видно из этого выражения, знак производной $d\beta_1/dc$ зависит от знаков величин $z_2 - z_1$ и dn/dc . Учитывая, что величины dn/dc и $n - 1$ имеют одинаковые знаки, см. (10), выделим области $n > 1$ и $n < 1$. В области $n > 1$ концентрация электронов монотонно возрастает, $(dn/dc) > 0$, а при $n < 1$ монотонно убывает с концентрацией примеси, $(dn/dc) < 0$ (рис. 1,а). Следовательно, заполнение состояния 1 увеличивается, $(d\beta_1/dc) > 0$, если знаки величин $z_2 - z_1$ и $n - 1$ одинаковы, и уменьшается, $(d\beta_1/dc) < 0$, если они противоположны (рис. 1,б). Отсюда следует, что в случае одноименных зарядов по мере увеличения концентрации примеси заполняется состояние с меньшим по абсолютной величине зарядом. Что касается разноименных зарядов, то в этом случае заполняется акцепторное состояние, если $n > 1$, или донорное, если $n < 1$.

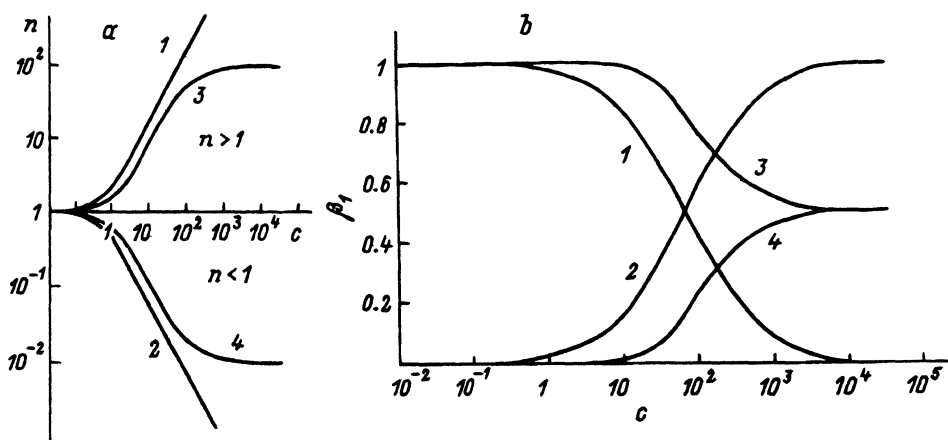


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов n (а) и коэффициента заполнения β_1 (б) от концентрации примеси для одноименных (1, 2) и разноименных зарядов (3, 4). 1 — $z_1 = 2, z_2 = 1$. 2 — $z_1 = -1, z_2 = -2$. 3 — $z_1 = 1, z_2 = -1$. 4 — $z_1 = 1, z_2 = -1$; K : 1 — 10^{-2} , 2 — 10^2 , 3 — 10^{-4} , 4 — 10^4 .

Нетрудно показать, что в области высокой концентрации примеси в случае одноименных зарядов для положительных z_1 и z_2 выполняется равенство

$$n = \bar{Z} \cdot c, \quad (16)$$

а для отрицательных — равенство

$$p = \bar{Z} \cdot c, \quad (17)$$

причем $\bar{Z} = z_1$, $\beta_1 = 1$, если $z_1 < z_2$, и $\bar{Z} = z_2$, $\beta_1 = 0$, если $z_1 > z_2$. Таким образом, в случае одноименных зарядов в области высокой концентрации вся примесь сосредоточивается в состоянии с меньшим по абсолютной величине зарядом z_{\min} .

Как видно из (6), в случае разноименных зарядов функция $\bar{Z}(c)$ по мере увеличения концентрации примеси монотонно стремится к нулю, уменьшаясь при $\bar{Z} > 0$ ($n > 1$) и возрастая при $\bar{Z} < 0$ ($n < 1$). Предельному значению

$$\bar{Z}(\infty) = 0 \quad (18)$$

соответствуют при этом предельные значения коэффициента заполнения

$$\beta_k = \frac{z_2}{z_2 - z_1} \quad (19)$$

и концентрация электронов

$$n_k = \left(-\frac{1}{K} \cdot \frac{z_1}{z_2} \right)^{1/(z_1 - z_2)}. \quad (20)$$

Знак величин $n-1$ и dn/dc , как видно из (6) и (10), соответствует знаку величины \bar{Z} . При непрерывном уменьшении концентрации примеси величина \bar{Z} стремится к значению

$$\bar{Z}_0 = \beta_{10}(z_1 - z_2) + z_2. \quad (21)$$

см. (5б), (6) и (14). Если $\bar{Z}_0 > 0$, то $\frac{dn}{dc}|_0 > 0$, и во всей области изменения концентрации примеси $n > 1$ и $\frac{dn}{dc} > 0$. Если же $\bar{Z}_0 < 0$, то $\frac{dn}{dc}|_0 < 0$, и при всех c $n < 1$ и $\frac{dn}{dc} < 0$. Учитывая (6) и (15), отметим также, что знаки производных $\frac{d\bar{Z}}{dc}$ и $\frac{dn}{dc}$ противоположны. А поскольку знак $\frac{dn}{dc}$ соответствует знаку \bar{Z} , то, следовательно, $\frac{d\bar{Z}}{dc} < 0$, если $\bar{Z} > 0$, и $\frac{d\bar{Z}}{dc} > 0$, если $\bar{Z} < 0$.

Сопоставляя приведенные выше результаты, можно сделать следующее заключение. Если знаки величин $z_2 - z_1$ и \bar{Z}_0 одинаковы, то с ростом концентрации примеси от $c = 0$ до $c = \infty$ коэффициент заполнения β_1 монотонно увеличивается от значения β_{10} до $\beta_1 = 1$ в случае одноименных зарядов или до β_k в случае разноименных зарядов. Если же знаки величин $z_2 - z_1$ и \bar{Z}_0 различны, то коэффициент заполнения β_1 монотонно уменьшается от β_{10} до $\beta_1 = 0$ в случае одноименных зарядов или до β_k в случае разноименных зарядов.

2. Диффузионный множитель

Отметим прежде всего, что при $D_1 = D_2 = D = \text{const}$ диффузионный множитель — функция $\bar{D}(c)$ — принимает постоянное значение D независимо от значений z_1 и z_2 . При $z_1 = z_2$ и произвольных D_1 и D_2 $\bar{D}(c)$ также принимает постоянное значение $\beta_{10}D_1 + \beta_{20}D_2$, где $\beta_{10} = 1/(1+K)$, $\beta_{20} = K/(1+K)$.

Учитывая (5б), запишем (12) в виде

$$\bar{D}(c) = \beta_1(c)(D_1 - D_2) + D_2. \quad (22)$$

Как следует из (22), поведение функции $\bar{D}(c)$ при заданных значениях D_1 и D_2 полностью определяется поведением функции $\beta_1(c)$. Используя результаты анализа функции $\beta_1(c)$, нетрудно видеть, что с ростом концентрации примеси функция $\bar{D}(c)$ монотонно изменяется в случае разноименных зарядов в пределах от D^0 до D_k , а в случае одноименных зарядов — от D^0 до значения парциального коэффициента диффузии (D_1 или D_2), соответствующего состоянию с наименьшим зарядом. При этом

$$D^0 = \beta_{10}(D_1 - D_2) + D_2, \quad D_k = (D_1 z_2 - D_2 z_1)/(z_2 - z_1). \quad (23)$$

3. Дрейфовый множитель

Поведение дрейфового множителя $F(c)$, как видно из (13) и (6), определяется величиной зарядов z_1 и z_2 и характером зависимости коэффициентов заполнения β_1 и β_2 и концентрации электронов n от концентрации примеси c . Отметим, прежде всего, что во всей области изменения концентрации примеси, $0 \leq c \leq \infty$, справедливо соотношение $F(c) \geq 1$, поскольку, как отмечено выше, величины \bar{Z} и $\frac{dn}{dc}$ имеют одинаковые знаки. При $c = 0$, т.е. $n = 1$, см. (6), функция $F(c)$ всегда имеет значение $F(0) = 1$. Напротив, при $c = \infty$ значение функции $F(c)$ зависит от соотношения знаков зарядов примеси. В случае разноименных зарядов ($z_1 \cdot z_2 < 0$), как следует из (13), (18)–(20) и (10), $F(\infty) = 1$. В случае одноименных зарядов ($z_1 \cdot z_2 > 0$), как следует из (13), (16), (17) и (10), $F(\infty) = 1 + z_{\min}$, где z_{\min} — наименьшее по абсолютной величине значение заряда.

Поскольку в случае разноименных зарядов, а также в случае $z_2 = 0$ (или $z_1 = 0$) выполняется равенство $F(0) = F(\infty)$, функция $F(c)$ должна изменяться немонотонно. И действительно, как показывают выполненные нами для ряда значений параметров z_1 , z_2 и K расчеты, функция $F(c)$ всегда имеет максимум (рис. 2, а). Размеры максимума и его положение зависят от значений зарядов и коэффициента обмена. Высота максимума во всех случаях не превышает значения $1 + z_{\max}$, где z_{\max} — наибольшее по абсолютной величине значение заряда.

В случае одноименных зарядов поведение функции F носит более сложный характер. Согласно выполненным нами расчетам (рис. 2, б, в), функция $F(c)$ может в зависимости от значений параметров z_1 , z_2 и K изменяться как монотонным, так и немонотонным образом — иметь максимум, а в ряде случаев максимум и минимум. Максимальная величина функции F не превышает при этом значения $1 + z_{\max}$.

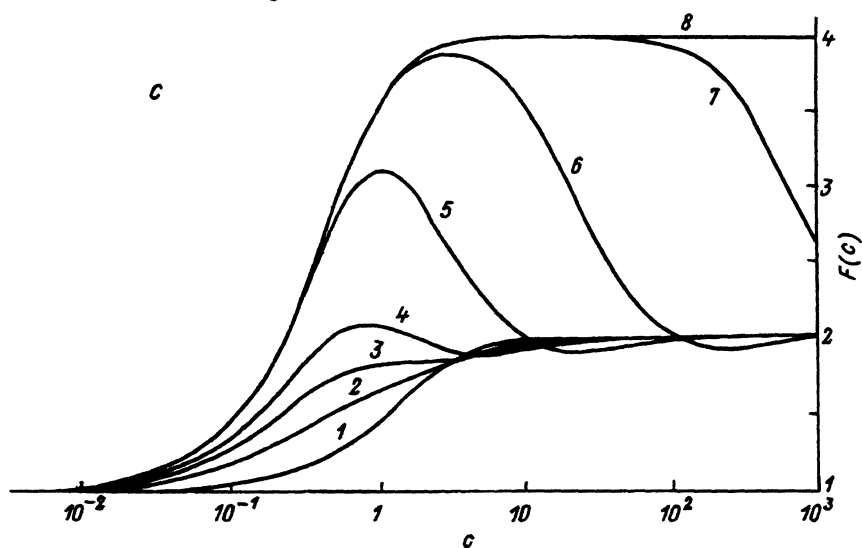
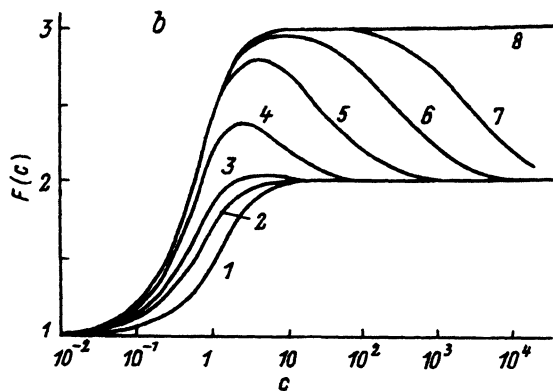
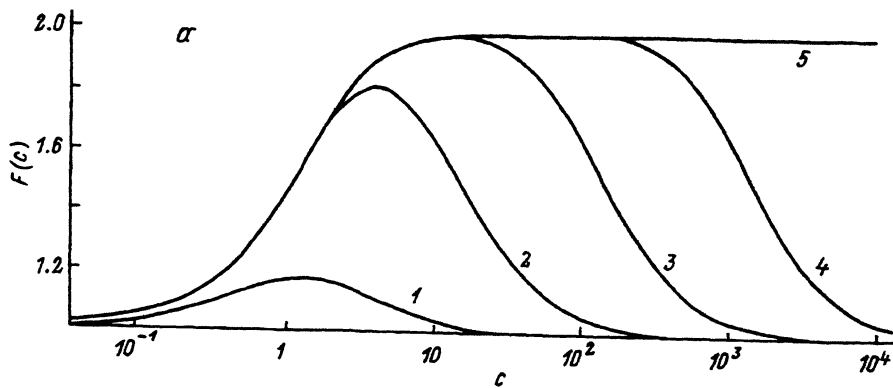


Рис. 2. Зависимость дрейфового множителя F от концентрации примеси для разноименных (а) и одноименных зарядов (b,c). а — $z_1 = 1, z_2 = -1$. K : 1 — 10^{-1} , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-7} , 5 — 0. б — $z_1 = 2, z_2 = 1$. K : 1 — ∞ , 2 — 1, 3 — 0.5, 4 — 10^{-1} , 5 — 10^{-2} , 6 — 10^{-3} , 7 — 10^{-4} , 8 — 0. $K_0 = 1$. в — $z_1 = 3, z_2 = 1$. K : 1 — ∞ , 2 — 1, 3 — 0.369, 4 — 0.15, 5 — 10^{-2} , 6 — 10^{-4} , 7 — 10^{-7} , 8 — 0.

В случае одноименных зарядов мы провели анализ асимптотической области функции F , позволившее нам установить критерии, определяющие монотонный или немонотонный характер ее поведения. Мы полагаем без ограничения общности (см. далее) $z_1 > 0$ и $z_2 > 0$ и рассматривали зависимость $F(n)$, учитывая то обстоятельство, что $n = n(c)$ и при этом функция $n(c)$ — монотонно-возрастающая. Прежде всего мы выполнили анализ поведения функции $F(n)$ в асимптотической области, $n \rightarrow \infty$. Мы исходили из того, что если в асимптотической области $F(n) - F(\infty) > 0$, т.е. кривая $F(n)$ приближается к своему предельному значению сверху, то функция $F(n)$ должна иметь максимум. Если в асимптотической области $F(n) - F(\infty) < 0$, т.е. кривая $F(n)$ приближается к своему предельному значению снизу, то функция $F(n)$ либо изменяется монотонно, либо имеет максимум и минимум.

Используя соотношения (5а), (5б), (6) и (7), представим выражение для функции F (13) в виде

$$F(n) = 1 + \left[\frac{2(1 + Kn^{\Delta z})}{z_1 + z_2 Kn^{\Delta z}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{n^2}} + \frac{(\Delta z)^2 Kn^{\Delta z}}{(z_1 + z_2 Kn^{\Delta z})^2} - \frac{1 + Kn^{\Delta z}}{z_1 + z_2 Kn^{\Delta z}} \right]^{-1}, \quad (24)$$

где $\Delta z = z_1 - z_2$.

Полагая $\Delta z > 0$ и разлагая в ряд величины $\frac{1}{1 - \frac{1}{n^2}}$ и $\frac{1}{z_1 + z_2 Kn^{\Delta z}}$, получим выражение для функции $F(n)$ в асимптотической области. С точностью до членов более высокого порядка малости

$$F(n) = 1 + z_2 \left[1 + \frac{\Delta z(\Delta z - 1)}{z_2} \cdot \frac{1}{Kn^{\Delta z}} + \frac{2}{n^2} - \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{\Delta z(\Delta z - 1) + 1}{z_2} \cdot \frac{1}{(Kn^{\Delta z})^2} \right]^{-1}. \quad (25)$$

Как следует из (25), поведение функции $F(n)$ в асимптотической области в существенной мере определяется значением величины Δz .

Рассмотрим два представляющих наибольший практический интерес случая: $\Delta z = 1$ и $\Delta z = 2$.

При $\Delta z = 1$ из (25) имеем

$$F(n) = 1 + z_2 \left[1 + \left(2 - \frac{z_1}{z_2^2} \cdot \frac{1}{K^2} \right) \frac{1}{n^2} \right]^{-1},$$

и нетрудно видеть, что при выполнении условия

$$K < \frac{1}{z_2} \sqrt{\frac{z_1}{2}} \quad (26)$$

в асимптотической области справедливо $F(n) > F(\infty)$, где $F(\infty) = 1 + z_{\min} = 1 + z_2$, т.е. кривая $F(n)$ приближается к прямой $F(\infty) = 1 + z_2$ сверху. Следовательно, при $\Delta z = 1$ функция F должна иметь максимум, в согласии с результатами расчета (рис. 2, б).

При $\Delta z = 2$ в асимптотической области

$$F(n) = 1 + z_2 \left[1 + 2 \left(1 + \frac{1}{z_2 K} \right) \frac{1}{n^2} \right]^{-1},$$

и при всех $K > 0$ $F(n) < F(\infty)$, т.е. кривая $F(n)$ приближается к прямой $F(\infty) = 1 + z_2$ снизу. Такое поведение кривой соответствует либо

монотонному изменению функции F , либо существованию максимума и минимума, что подтверждается результатами расчета (рис. 2, с).

Анализ поведения функции F в асимптотической области не позволяет, однако, априори ответить на вопрос, изменяется ли функция $F(n)$ монотонно или имеет максимум и минимум. Для ответа на этот вопрос необходимо исследовать производную $\frac{dF}{dn}$. Дифференцируя $F(n)$ (24) по n , нетрудно показать, что производная $\frac{dF}{dc}$ обращается в нуль при выполнении равенства

$$4n^2(1 + Kn^{\Delta z})(z_1 + z_2Kn^{\Delta z})^2 - (\Delta z)^2(n^2 - 1)Kn^{\Delta z} \times \\ \times [(n^2 + 1)(z_1 + z_2Kn^{\Delta z}) + \Delta z(n^2 - 1)(z_1 - z_2Kn^{\Delta z})] = 0. \quad (27)$$

Полагая $\Delta z = 1$, из (27) имеем

$$(2z_2^2K^2 - z_1)Kn^3 + 3(z_1 + z_2)z_2K^2n^2 + 3(z_1 + z_2)z_1Kn + (2z_1^2 + z_2K^2) = 0. \quad (28)$$

Поскольку $z_1 > 0$ и $z_2 > 0$, все члены этого уравнения, кроме первого, заведомо положительны. Если $2z_2^2K^2 - z_1 > 0$, т.е. $K > \frac{1}{z_2}\sqrt{\frac{z_1}{2}}$, то первый член тоже положителен, так что уравнение (28) не будет иметь положительных корней. Таким образом, при выполнении указанного неравенства дрейфовый множитель $F(n)$ изменяется монотонно. В противном случае, при $K < \frac{1}{z_2}\sqrt{\frac{z_1}{2}}$, первый член в (28) отрицателен, и уравнение (28) имеет, по правилу Декарта [12], один положительный корень, n_m , в согласии с приведенными выше результатами анализа функции $F(n)$ в асимптотической области. Учитывая, что $n > 1$, см. (6) и (7), и используя подстановку $\tilde{n} = n - 1$, нетрудно убедиться в том, что $n_m > 1$. Такой же результат получается при использовании теоремы Бюдана-Фурье [13].

Положение корня уравнения (28), т.е. максимума дрейфового множителя $F(n)$, зависит от значения параметра K . По мере уменьшения параметра K от его предельного значения $K_0 = \frac{1}{z_2}\sqrt{\frac{z_1}{2}}$ максимум функции F вначале смещается в сторону уменьшения концентрации примеси (и электронов), а затем по достижении наименьшей координаты $n_{\min}(c_{\min})$ начинает сдвигаться в сторону увеличения концентрации, возрастая при этом по высоте (рис. 2, б, 3). Для случая $z_1 = 2$, $z_2 = 1$ координата n_{\min} соответствует значению $K_{\min} = 0.189$ и составляет величину $n_{\min} = 4.273$, а для случая $z_1 = 3$, $z_2 = 2$ $n_{\min} = 5.645$, что соответствует значению $K_{\min} = 0.117$. Таким образом, максимум дрейфового множителя $F(n)$ не может располагаться в области концентраций, меньших указанных значений n_{\min} (рис. 3).

Полагая, далее, $\Delta z = 2$, из (27) находим

$$(1 + z_2K)z_2K^2y^3 - 3(z_1 - z_2K)Ky^2 + 3(z_1^2 + z_2K)Ky + (z_1 - K)z_1 = 0, \quad (29)$$

где $y = n^2$. Как и выше, будем считать $z_1 > 0$, $z_2 > 0$. Поскольку при этом $n > 1$, то, преобразовав уравнение (29) с помощью подстановки $\tilde{y} = y - 1$, нетрудно получить критерий существования корней уравнения (29) при $y > 1$: $K < \frac{1}{z_2}$. При выполнении этого условия уравнение

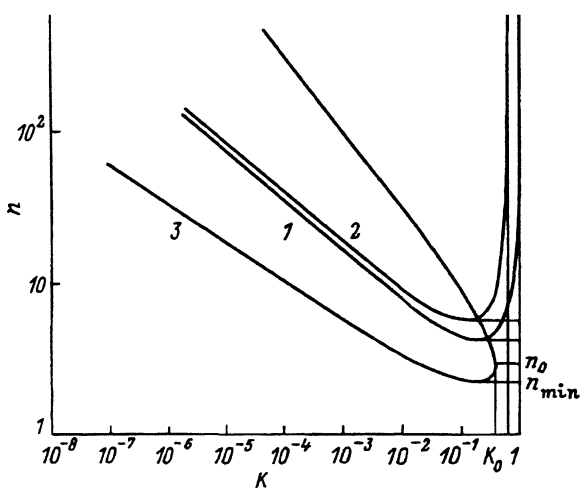


Рис. 3. Зависимость положения экстремумов от величины обменного коэффициента для $\Delta z = 1$ (1,2) и $\Delta z = 2$ (3). 1 — $z_1 = 2, z_2 = 1$. 2 — $z_1 = 3, z_2 = 2$. 3 — $z_1 = 3, z_2 = 1$.

(29) будет иметь два корня или же не будет иметь корней [12,13], т.е. дрейфовый множитель $F(n)$ будет иметь два экстремума или будет изменяться монотонно. Если $K \geq \frac{1}{z_2}$, то уравнение (29) при $y > 1$ не будет иметь корней, т.е. функция $F(n)$ будет заведомо изменяться монотонным образом. Приведенный выше анализ для случая $\Delta z = 2$ не дает, однако, однозначного ответа на вопрос о существовании корней уравнения (29) в области $K < \frac{1}{z_2}$. Ответ на этот вопрос дает исследование дискриминанта Δ уравнения (29) [13]. Так, для случая $z_1 = 3, z_2 = 1$ получаем $\Delta < 0$ при $K < K_0 = 0.3693169$, и уравнение (29) с учетом правила Декарта заведомо должно иметь два положительных корня, т.е. дрейфовый множитель $F(n)$ должен иметь два экстремума. При $K > K_0$ имеем $\Delta > 0$, и с учетом правила Декарта уравнение (29) не может иметь корней в области $y > 1$, т.е. функция $F(n)$ изменяется монотонно. Положение корней уравнения (29), т.е. экстремумов — максимума и минимума — функции $F(n)$, как и в случае $\Delta z = 1$, зависит от значения параметра K . При уменьшении K от его предельного значения K_0 максимум, начиная от значения n_0 (соответствующего значению K_0) вначале немного смещается в сторону уменьшения концентрации электронов n , достигает наименьшего возможного значения n_{\min} , а затем сдвигается в сторону увеличения n (рис. 3). В то же время минимум, выходя из той же точки n_0 , сдвигается в сторону роста n монотонно. Максимум и минимум при этом все более удаляются друг от друга. Максимум по мере уменьшения K увеличивается в размерах; при достаточно малых K высота максимума достигает своего наибольшего значения $1 + z_{\max}$ (см. выше).

Случай, когда одно из состояний нейтрально. Помимо случаев одноименных и разноименных зарядов мы рассмотрели также случай, когда одно из состояний нейтрально. Без ограничения общности (см. ниже) мы положили $z_1 > 0$ и $z_2 = 0$. При этом $\Delta z = z_1$, и уравнение (27) может быть представлено в виде

$$z_1(z_1 + 1)n^{z_1+4} - 2(z_1^2 + 2)n^{z_1+2} + z_1(z_1 - 1)n^{z_1} - \frac{4n^2}{K} = 0. \quad (30)$$

Исследование области существования корней этого уравнения было выполнено нами для случаев $z_1 = 1, 2$ и 3 .

При $z_1 = 1$ из (30) имеем

$$n^3 - 3n - \frac{2}{K} = 0.$$

Поскольку коэффициенты этого уравнения лишь один раз меняют знак, то уравнение имеет один положительный корень, а значит, функция $F(n)$ имеет один экстремум (максимум, см. выше).

При $z_1 = 2$ из (30) получаем

$$3n^4 - 6n^2 + \left(1 - \frac{2}{K}\right) = 0.$$

Нетрудно видеть, что это уравнение имеет лишь один корень, удовлетворяющий условию $n > 1$:

$$n_m = 1 + \sqrt{\frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{K}\right)}.$$

При $z_1 = 3$ из (30) следует

$$6n^5 - 11n^3 + 3n - \frac{2}{K} = 0.$$

Используя подстановку $\tilde{n} = n - 1$ и учитывая правило Декарта, легко убедиться в том, что это уравнение также имеет лишь один корень, удовлетворяющий требованию $n > 1$. К такому же заключению приводят методы Штурма и Бюдана-Фурье [12,13].

Таким образом, во всех трех случаях уравнение (30) имеет лишь один корень, лежащий в области $n > 1$, и соответственно; функция $F(n)$ имеет в этой области лишь один экстремум (максимум). Дальнейший анализ уравнения (30) позволяет установить во всех трех случаях нижнюю границу положения максимума.

Запишем уравнение (30) в виде

$$K = \frac{n^2}{n^{z_1} [z_1(1+z_1)n^4 - 2(2+z_1^2)n^2 + z_1(z_1-1)]}.$$

Поскольку $K \geq 0$, то, очевидно,

$$z_1(z_1+1)n^4 - 2(2+z_1^2)n^2 + z_1(z_1-1) \geq 0. \quad (31)$$

Это неравенство накладывает ограничения на величину n_m , т.е. на положение максимума функции F . Из (31) находим:

$$n_m > n_{\min} = \sqrt{\frac{z_1^2 + 2 + \sqrt{5z_1^2 + 4}}{z_1(z_1+1)}}. \quad (32)$$

Полагая $z_1 = 1$, из (32) получаем $n_{\min} = \sqrt{3} = 1.732$; при $z_1 = 2$ имеем $n_{\min} = \sqrt{1 + \sqrt{\frac{2}{3}}} = 1.348$, а при $z_1 = 3$ $n_{\min} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1.225$. Отметим,

что во всех случаях по мере уменьшения величины K максимум смещается от наименьшего значения n_{\min} в сторону увеличения n , т.е. и концентрации c .

Инвариантность функции $F(c)$. Вышеприведенный анализ выполнен для одноименных положительных зарядов ($z_1 > 0, z_2 > 0$) при $\Delta z = z_1 - z_2 > 0$. Однако полученные результаты могут быть легко распространены на случай $\Delta z < 0$, равно как и на случай одноименных отрицательных зарядов ($z_1 < 0, z_2 < 0$), независимо от знака Δz . Действительно, нетрудно показать, что в случае одноименных зарядов значения дрейфового множителя $F(c)$ и концентрации электронов n не меняются, если одновременно поменять местами заряды z_1 и z_2 , а параметр K заменить на обратную ему величину $\frac{1}{K}$. В то же время при изменении знаков зарядов значения $F(c)$ не меняются, если величину n заменить на обратную ей величину $\frac{1}{n}$ (последнее утверждение справедливо и для разноименных зарядов).

Обсуждение результатов

В случае примеси, диффундирующей в собственном полупроводнике в одном зарядовом состоянии, внутреннее электрическое поле, создаваемое неравномерно распределенными ионами, а также электронами и дырками, ускоряет диффузию [1,2]. В приближении локальной нейтральности диффузия такой примеси описывается уравнением концентрационно-зависимой диффузии (8), в котором зависимость коэффициента диффузии D от концентрации c определяется поведением дрейфового множителя $F(c)$ [2]:

$$D(c) = D^0 F(c),$$

где D^0 — значение коэффициента диффузии при малых концентрациях примеси, $D^0 = \text{const}$,

$$F(c) = 1 + \frac{z^2 c}{\sqrt{(zc)^2 + 4}}, \quad (33)$$

где z — заряд примеси. Как видно из (33), по мере увеличения концентрации примеси дрейфовый множитель F монотонно увеличивается от значения $F = 1$ при $c = 0$ до $F = 1 + |z|$ при $C \gg 2N_1$. При этом величина дрейфового множителя тем больше, чем больше заряд примеси (по абсолютной величине).

В случае примеси, диффундирующей в двух зарядовых состояниях с обменом между ними, внутреннее электрическое поле также ускоряет диффузию, однако дрейфовый множитель $F(c)$ может изменяться как монотонным, так и немонотонным образом; в зависимости от значений параметров процесса — зарядов, коэффициента обмена, собственной концентрации носителей — функция $F(c)$ может иметь экстремумы — максимум или максимум и минимум.

Рассмотрим качественную картину возникновения максимума дрейфового множителя $F(c)$. Не ограничивая общности (см. выше), будем считать оба состояния примеси донорными: $z_1 > 0, z_2 > 0$, причем

$z_1 > z_2$. Пусть изначально, т.е. при малых концентрациях c , примесь преимущественно находится в состоянии 1. Тогда по мере увеличения концентрации примеси будут иметь место следующие эффекты. С одной стороны, будет увеличиваться дрейфовый множитель, как при диффузии в одном состоянии, в соответствии с (33). С другой стороны, будет увеличиваться концентрация электронов, что будет способствовать переходу примеси из состояния с большим зарядом z_1 в состояние с меньшим зарядом z_2 и тем самым уменьшению величины β_1 — доли примеси в состоянии 1 и, соответственно, уменьшению величины дрейфового множителя. Если эффект уменьшения доли примеси в состоянии 1 начнет превалировать над эффектом внутреннего электрического поля, создаваемого компонентой с большим зарядом, то на зависимости $F(c)$ появится максимум. Высота максимума связана при этом с его положением: если эффект уменьшения β_1 начнет доминировать при малых концентрациях примеси, то высота максимума будет иметь небольшую величину; если величина β_1 останется достаточно большой вплоть до высоких концентраций примеси, то дрейфовый множитель успеет достичь значений, близких к максимальному, $F_{\max} = 1 + |z|$, соответствующему диффузии в одном состоянии. Таким образом, высота максимума монотонно увеличивается по мере его смещения в сторону более высоких концентраций. Наибольшее значение высоты максимума равно F_{\max} . Нетрудно при этом видеть, что чем выше концентрация, при которой формируется максимум, тем он становится более пологим. В том случае, когда во всей области изменения общей концентрации примеси c доминирует эффект внутреннего электрического поля, дрейфовый множитель $F(c)$ изменяется монотонно. Поскольку при достаточно высоких концентрациях вся примесь переходит в состояние с меньшим зарядом z_2 , то соответствующее предельное значение дрейфового множителя составляет величину $1 + |z_2|$ независимо от того изменяется функция $F(c)$ монотонно или имеет максимум.

Пусть теперь примесь изначально находится преимущественно в состоянии с меньшим зарядом z_2 . Тогда по мере увеличения общей концентрации примеси дрейфовый множитель будет только увеличиваться как за счет внутреннего электрического поля в соответствии с (33), так и в результате возрастания доли примеси в состоянии 2.

В случае отрицательных зарядов — рассуждения аналогичные, с той лишь разницей, что концентрация электронов при увеличении концентрации примеси уменьшается, что приводит к заполнению состояния с меньшим по абсолютной величине зарядом. Если изначально примесь находилась преимущественно в этом состоянии, то оба фактора — влияние внутреннего электрического поля и заполнение состояния — будут действовать в одном направлении, увеличивая дрейфовый множитель, который, таким образом, будет изменяться монотонно. Если же примесь изначально находилась преимущественно в состоянии с большим по абсолютной величине зарядом, то оба указанных фактора, как легко видеть, будут действовать в противоположных направлениях, и дрейфовый множитель будет иметь максимум. Такие же рассуждения относятся к случаю, когда в одном из состояний примесь нейтральна. Во всех рассмотренных случаях примесь переходит из состояния 1 с большим зарядом в состояние 2 с меньшим зарядом (по абсолютной величине) или равным нулю. При достаточно высокой

концентрации вся примесь оказывается в одном этом состоянии, которому, согласно (33), соответствует значение дрейфового множителя $F = 1 + |z_2|$ ($F = 1$, если $z_2 = 0$).

Рассмотрим теперь случай разноименных зарядов. Если примесь изначально располагалась преимущественно в донорном состоянии, то по мере увеличения ее концентрации концентрация электронов будет монотонно возрастать, увеличивая заполнение акцепторного состояния. При этом дрейфовый множитель будет вначале возрастать вследствие увеличения внутреннего электрического поля, создаваемого доминирующей компонентой. Однако одновременно будет монотонно возрастать и концентрация электронов, что будет приводить к постепенному уменьшению доли примеси в донорном состоянии и к увеличению — в состоянии акцепторном, а тем самым и к увеличению поля, создаваемого акцепторной компонентой. Действие этого поля, направленного противоположно полю, создаваемому донорной компонентой, будет замедлять ее диффузию, что скажется в появлении максимума на зависимости $F(c)$. При достаточно больших концентрациях примеси оба поля компенсируют друг друга, и дрейфовый множитель принимает исходное значение $F = 1$. Рассуждения для случая, когда примесь изначально располагается не в донорном, а в акцепторном состоянии, носят аналогичный характер.

Как следует из выполненного нами анализа, диффузия примеси в полупроводнике в двух состояниях, различающихся зарядами (z_1 и z_2) и коэффициентами диффузии (D_1 и D_2), при локальном равновесии между состояниями и локальной электронейтральности может быть описана уравнением концентрационно-зависимой диффузии (8), в котором зависящий от концентрации примеси с коэффициент диффузии $D(c)$ является произведением двух функций — диффузионного множителя $D(c)$ и дрейфового множителя $F(c)$.

Диффузионный множитель $D(c)$ представляет собой усредненный по состояниям коэффициент диффузии, а дрейфовый множитель $F(c)$ — фактор, учитывающий роль внутреннего электрического поля, создаваемого примесью в обоих состояниях и носителями тока. Функция $\bar{D}(c)$ полностью описывает поведение коэффициента диффузии $D(c)$ в случае нейтральной примеси ($z_1 = z_2 = 0$), а $F(c)$ — в случае равенства коэффициентов диффузии в обоих состояниях ($D_1 = D_2$). Функция $\bar{D}(c)$ изменяется монотонно, увеличиваясь или уменьшаясь с концентрацией примеси, тогда как функция $F(c)$ может изменяться и немонотонным образом, что проявляется в наличии максимума либо максимума и минимума. Установлены критерии монотонного и немонотонного поведения функции $F(c)$, которые, как показано в работе, в первую очередь связаны с величинами зарядов в обоих состояниях. Так, максимум на кривой $F(c)$ всегда должен наблюдаться в случае разноименных зарядов, а также в том случае, когда в одном из состояний примесь нейтральна. (Максимум на кривой $D(c)$ проявился при анализе диффузии сурьмы в германии [14], выполненном в предположении, что сурьма диффундирует в двух состояниях, одно из которых нейтрально). В случае одноименных зарядов максимум может наблюдаться, лишь если заряды z_1 и z_2 различаются на единицу, $\Delta z = z_1 - z_2 = \pm 1$, а максимум и минимум могут наблюдаться при $\Delta z = \pm 2$. Критерии, определяющие область немонотонного поведения $F(c)$ в случае одноименных

зарядов, учитывают конкретные значения зарядов, а также величину коэффициента обмена между состояниями K , которая связана с концентрацией собственных носителей N_1 и с исходным (при достаточно малых концентрациях примеси, $c \approx 0$) распределением примеси по состояниям.

Выполненный нами анализ, основанный на представлениях о диффузии примеси в полупроводнике в двух состояниях, различающихся по степени ионизации примесных атомов, позволяет объяснить ряд экспериментально установленных особенностей концентрационного профиля — перегибов и хвостов, которые обычно связывают с участием в диффузионном процессе собственных дефектов (вакансий и межузельных атомов) [8,15,16], с образованием кулоновских пар между атомами примеси [16,17] и т.д. Мы бы хотели также обратить внимание на аналогию между описанным в работах [18,19] поведением коэффициента диффузии цинка в GaAs и GaAsP и установленным нами характером изменения дрейфового множителя $F(c)$ для одноименных зарядов, различающихся на величину $\Delta z = \pm 2$: в обоих случаях наблюдаются максимум и минимум.

Список литературы

- [1] *Atomic Diffusion in Semiconductors*, ed. D. Shaw (Plenum Press, L.-N.Y., 1973). [Пер.: *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д.Шоу (М., Мир, 1975)].
- [2] Б.И. Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1972).
- [3] L.R. Weisberg, J. Blanc. *Phys. Rev.*, **131**, 1548 (1963).
- [4] H.C. Casey, M.B. Panish, L.L. Chang. *Phys. Rev.*, **162**, 660 (1967).
- [5] C. van Opdorp. *J. Appl. Phys.*, **38**, 5411 (1967).
- [6] K. Kazmierski, B. de Cremous. *Japan. J. Appl. Phys.*, **25**, 1169 (1986).
- [7] O. Hilderand. *Phys. St. Sol. (a)*, **72**, 575 (1982).
- [8] S. Reynolds, D.W. Vook, J.F. Gibbons. *J. Appl. Phys.*, **63**, 1052 (1988).
- [9] H. Kitagawa, S. Tanaka, B. Ni. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, L1645 (1993).
- [10] C.J. Gallagher. *J. Phys. Chem. Sol.*, **3**, 82 (1957).
- [11] V. Swaminathan, D.M. Copley. *J. Appl. Phys.*, **47**, 4405 (1976).
- [12] Г. Корн., Т. Корн. *Справочник по математике* (М., Наука, 1978).
- [13] Л.Я. Окунев. *Высшая алгебра* (М., Учпедгиз, 1958).
- [14] Ю.Н. Шутов, В.А. Усков. *ФТТ*, **12**, 3007 (1970).
- [15] K. Kazmierski, F. Launay, B. de Cremoux. *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**, 1630 (1987).
- [16] K.V. Kahen. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2177 (1989).
- [17] K.B. Kahen, J.P. Spence, G. Rajeswaran. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2464 (1991).
- [18] K.K. Shih, J.W. Allen, G.L. Pearson. *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 379 (1968).
- [19] A. Usami, Y. Tokuda, H. Shiraki, H. Ueda, T. Wada, H. Kan, T. Murakami. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3590 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

Impurity diffusion in a semiconductor under two states with different diffusion coefficients and impurity ionization degree

E.D. Gornushkina, R.Sh. Malkovich

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia