

Влияние сужения запрещенной зоны на диффузию заряженных примесей в полупроводниках

© Б.С. Соколовский, Л.С. Монастырский

Львовский государственный университет им. Ив. Франко, 290602 Львов, Украина

(Получена 11 декабря 1996 г. Принята к печати 1 апреля 1997 г.)

Теоретически показано, что учет внутреннего электрического поля, связанного с сужением запрещенной зоны, которое происходит при сильном легировании полупроводника, приводит к уменьшению коэффициента диффузии заряженной примеси и формированию падающего участка на его концентрационной зависимости.

Процессы диффузии заряженных примесей в полупроводниках, имеющие важное значение для технологии полупроводниковых приборов, являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [1,2]. Несмотря на это, в литературе имеется очень мало информации о том, каким образом сужение запрещенной зоны (СЗЗ), происходящее при высоких уровнях легирования полупроводника [3-12], сказывается на диффузии заряженных примесей. Нам известна только одна работа [13], где затронуты некоторые аспекты указанной проблемы применительно к диффузии Р в Si. Как показано в работе [13], кулоновское взаимодействие носителей наряду с СЗЗ приводит к уменьшению энергии образования вакансии и увеличению коэффициента вакансионной диффузии.

В настоящей статье теоретически исследуются основные закономерности влияния СЗЗ на концентрационную зависимость коэффициента диффузии заряженной примеси. Использованный в данной работе подход к расчету концентрационной зависимости коэффициента диффузии базируется на учете внутреннего электрического поля, связанного с пространственной неоднородностью энергетической диаграммы сильно легированного полупроводника в условиях градиента концентрации легирующей примеси.

При наличии электрического поля одномерные (вдоль оси x) потоки акцепторной q_a и донорной q_d однократно заряженных примесей с локальными значениями концентраций N_a и N_d для произвольного момента времени t можно записать в следующем виде [2]:

$$q_{a,d}(x, t) = -D_{a,d}^0 \left(\frac{\partial N_{a,d}}{\partial x} \mp \frac{e}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} N_{a,d} \right), \quad (1)$$

где $D_{a,d}^0$ — коэффициенты диффузии акцепторной и донорной примесей при малых концентрациях последних, φ — потенциал электростатического поля, e — элементарный заряд, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Будем предполагать, что характерная длина пространственного распределения примеси намного превышает длину экранирования, а концентрация примесей существенно больше собственной концентрации носителей заряда n_i . Тогда внутреннее электрическое поле можно

найти из уравнения электронейтральности

$$N_d(x, t) = N_c F_{1/2} \left[\frac{E_F - \Delta E_c(x, t) + e\varphi(x, t)}{kT} \right] \quad (2)$$

при диффузии донорной примеси и

$$N_a(x, t) = N_v F_{1/2} \left[\frac{\Delta E_v(x, t) - e\varphi(x, t) - E_{g0} - E_F}{kT} \right] \quad (3)$$

в случае диффузии акцепторной примеси. Здесь N_c, N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, $F_{1/2}$ — интеграл Ферми, $\Delta E_c, \Delta E_v$ — смещения краев зон проводимости и валентной зоны вследствие сильного легирования, E_{g0} — ширина запрещенной зоны нелегированного полупроводника, E_F — энергия Ферми. При записи (2) и (3) предполагалось, что отсчет энергии ведется от дна зоны проводимости нелегированного полупроводника.

В предположении локального равновесия ($E_F = \text{const}$) из (2) и (3) находим напряженности внутреннего электрического поля

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{kT}{eN_c F_{-1/2} [F_{1/2}^*(N_d/N_c)]} \frac{\partial N_d}{\partial x} - \frac{\partial \Delta E_c}{\partial x} \quad (4)$$

в полупроводнике n -типа и

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{kT}{eN_v F_{-1/2} [F_{1/2}^*(N_a/N_v)]} \frac{\partial N_a}{\partial x} - \frac{\partial \Delta E_v}{\partial x} \quad (5)$$

в полупроводнике p -типа, $F_{1/2}^*$ — функция, обратная интегралу Ферми. При получении (4) и (5) было учтено, что $dF_{1/2}(z)/dz = F_{-1/2}(z)$.

Вторые слагаемые в (4) и (5) описывают вклад во внутреннее электрическое поле от изменения положений краев зон разрешенных энергий, обусловленный сильным легированием полупроводника диффундирующей примесью. Необходимым условием наличия этого вклада является неоднородность легирования (очевидно, при достижении однородного распределения примеси они принимают нулевые значения). Заметим, что аналогичные слагаемые присутствуют во внутреннем электрическом поле варизонных полупроводниковых твердых растворов [14]. Однако если в последних градиенты краев зон разрешенных энергий зависят не только от

распределения примесей, но и от химического состава, то в сильно легированных полупроводниках профиль их энергетической диаграммы однозначно определяется координатным распределением примеси.

Подставляя (4) и (5) в (1), представим потоки примесей в виде диффузионных потоков

$$q_{a,d}(x, t) = -D_{a,d} \frac{\partial N_{a,d}}{\partial x} \quad (6)$$

с зависящими от концентрации коэффициентами диффузии

$$D_{a,d} = \left(1 + \frac{N_{a,d}}{N_{v,c} F_{-1/2} [F_{1/2}^*(N_{a,d}/N_{v,c})]} \mp \frac{1}{kT} \frac{d\Delta E_{v,c}}{dN_{a,d}} N_{a,d} \right) D_{a,d}^0 \quad (7)$$

Для анализа особенностей концентрационной зависимости коэффициента диффузии в условиях СЗЗ необходимо иметь выражения для зависимостей изменения профилей дна зоны проводимости и потолка валентной зоны от концентрации примеси. К настоящему времени предложен ряд моделей СЗЗ, основанных на учете возможных взаимодействий в системе носители–примеси (см., например, [3–12] и содержащиеся там ссылки), которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными концентрационными зависимостями СЗЗ для многих полупроводников. Наиболее широко сейчас используется модель СЗЗ, разработанная в [8,9]. Это связано главным образом с тем, что данная модель, в которой на квантово-механическом уровне принимается во внимание большее, чем в других моделях, число взаимодействий, дает правильную (а именно, обратно пропорциональную) зависимость величины СЗЗ от эффективной массы носителей заряда [5]. Сдвиг краев зон в модели [8,9] описывается выражением

$$\Delta E_{c,v} = \mp R_{c,v} \left[\frac{1.83\Lambda}{\bar{N}_{c,v}^{1/3} r_{d,a}} + \frac{\pi}{2\bar{N}_{c,v} r_{d,a}^{3/2}} \right], \quad (8)$$

где $R_{c,v} = m_{e,h} e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2$ — эффективные боровские энергии для зоны проводимости и валентной зоны, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, $m_{e,h}$ — эффективные массы электрона и дырки, $r_{d,a} = (3/4\pi N_{d,a})^{1/3} / a_{e,h}$ — средние расстояния между донорами и акцепторами, нормированные на эффективные боровские радиусы электрона и дырки $a_{e,h} = \epsilon \hbar^2 / m_{e,h} e^2$, $\bar{N}_{c,v}$ — число эквивалентных экстремумов в зоне проводимости и валентной зоне, Λ — коэффициент порядка единицы, учитывающий анизотропию зоны проводимости в полупроводниках n -типа и взаимодействие между зонами легких и тяжелых дырок в полупроводниках p -типа проводимости. 1-е слагаемое в (8) описывает смещение экстремума зоны основных носителей заряда вследствие обменного взаимодействия между последними, а 2-е — характеризует смещение

экстремума той же зоны вследствие взаимодействия между носителями и примесями. Согласно [8,9], формулу (8) можно применять ко многим полупроводникам в широком температурном диапазоне (вследствие слабой зависимости многочастичных взаимодействий от температуры [4]) и в области концентрации, соответствующей как вырожденному, так и невырожденному газу носителей заряда.

Ограничиваясь при последующем анализе использованием формулы (8), заметим, что установленные далее закономерности процессов диффузии будут качественно соблюдаться и в случае применения других моделей СЗЗ, в частности [3,10] (ввиду того что во всех моделях величина СЗЗ является монотонно возрастающей функцией концентрации примеси).

Выражение (8) для смещения краев зон основных носителей можно представить в виде

$$\Delta E_{c,v} = \mp [A_{n,p} N_{d,a}^{1/3} + B_{n,p} N_{d,a}^{1/2}], \quad (9)$$

где $A_{n,p}$, $B_{n,p}$ — положительные коэффициенты, численные значения которых для Si, Ge и ряда полупроводников $A^{III}B^V$ обоих типов проводимости приведены в [8,9].

Из (7), (9) следует, что учет внутреннего электрического поля, связанного с СЗЗ, приводит к уменьшению коэффициента диффузии, причем поправка на сужение запрещенной зоны увеличивается по модулю с ростом концентрации примеси. Отмеченная особенность коэффициента диффузии в сильно легированных полупроводниках имеет прозрачное физическое объяснение. Трансформация энергетической диаграммы при легировании, приводящая к уменьшению энергии основного носителя в области с большой концентрацией примеси, противодействует уходу основных носителей в менее легированную область и таким образом уменьшает внутреннее электрическое поле [15], ускоряющее диффундирующую заряженную примесь.

Поскольку характер концентрационной зависимости коэффициента диффузии определяется соотношением 2-го и 3-го слагаемых в (7), которое изменяется с изменением концентрации примеси (уровня Ферми), целесообразно рассмотреть отдельно поведение $D_{a,d}$ в области концентраций примеси, при которых вырождение носителей заряда отсутствует или невелико, а также в случае, когда легирование приводит к сильному вырождению. При слабом вырождении ($N_{a,d} \lesssim N_{v,c}$, когда интеграл Ферми можно представить в виде [16])

$$F_{1/2} = \frac{\exp z}{1 + \alpha \exp z}, \quad z < 1.3, \quad (10)$$

где $\alpha = 0.27$, концентрационная зависимость $D_{a,d}$ дается выражением

$$D_{a,d}(N_{a,d}) = D_{a,d}^0 \left[1 + \frac{N_{v,c}}{N_{v,c} - \alpha N_{a,d}} - \frac{A_{p,n} N_{a,d}^{1/3}}{3kT} - \frac{B_{p,n}}{2kT} N_{a,d}^{1/2} \right]. \quad (11)$$

Из формулы (11), справедливой в случае невырожденного полупроводника, следует, что учет СЗЗ приводит к формированию на концентрационной зависимости коэффициента диффузии падающего участка. Уменьшение $D_{a,d}$ с ростом концентрации примеси происходит как в области невырожденного газа носителей, так и в области слабого вырождения. В 1-м случае фактор увеличения коэффициента диффузии $D_{a,d}/D_{a,d}^0$ за счет внутреннего электрического поля, неперенормированного эффектом СЗЗ, не зависит от концентрации примеси, принимая значение равное 2 [15] (напомним, что наше рассмотрение ограничено условием $N_{a,d} \gg n_i$). Во 2-м случае наблюдается увеличение этого фактора вследствие вырождения носителей, которое в области спада $D_{a,d}$ не превышает уменьшающей $D_{a,d}$ поправки, связанной с СЗЗ.

Поскольку зависимость 2-го слагаемого в (11) от $N_{a,d}$ сверхлинейна, а слагаемые, описывающие вклад СЗЗ, имеют сублинейный характер, в области слабого вырождения возможно образование локального минимума на зависимостях $D_{a,d}(N_{a,d})$. В случае, когда $N_{a,d} \ll (2A_{p,n}/3B_{p,n})^6$, минимальное значение $D_{a,d}$ достигается при

$$N_{a,d}^{\min} = \left(\frac{A_{p,n}N_{v,c}}{9\alpha kT} \right)^{3/2}. \quad (12)$$

Положение минимума зависимости $D_{a,d}(N_{a,d})$ при увеличении температуры смещается в область больших концентраций. При этом несколько уменьшается глубина минимума. Например¹, для p -Si при $T = 600^\circ\text{C}$ минимальное значение D_a составляет $1.82D_a^0$, а при $T = 900^\circ\text{C}$, $D_a = 1.85D_a^0$. Такое поведение коэффициента диффузии связано с тем, что обусловленная СЗЗ поправка к $D_{a,d}$ за счет температурного фактора $1/kT$ возрастает при уменьшении температуры (в используемой модели [8,9] СЗЗ величины смещений краев зон практически не зависят от температуры). Очевидно, что использование моделей [3,10], в которых величина СЗЗ уменьшается с ростом температуры, приведет к более заметной температурной трансформации концентрационных зависимостей коэффициента диффузии.

Заметим, что наличие на концентрационной зависимости коэффициента диффузии падающего участка может приводить к неустойчивости диффузионного потока, в частности способствовать процессам коагуляции примесей в сгущения.

Дальнейшее возрастание концентрации примеси ($N_{a,d} > N_{a,d}^{\min}$) сопровождается увеличением абсолютного и относительного отклонения коэффициентов диффузии $D'_{a,d}$ и $D_{a,d}$, рассчитанных без учета и с учетом СЗЗ соответственно. Расчет концентрационной зависимости коэффициента диффузии в p -Si, выполненный с применением формулы (7), показывает, что отношение $D'_{a,d}/D_a$ достигает при $T = 900^\circ\text{C}$ максимального

¹ Для численных оценок выбран p -Si как материал, в котором концентрационная зависимость края зоны основных носителей является одной из наиболее сильных [8,9]

значения, равного 1.3, при $N_a = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что соответствует положению уровня Ферми внутри валентной зоны на расстоянии $4kT$ от ее потолка.

При уровнях легирования, приводящих к сильному вырождению носителей заряда ($N_{a,d} \gg N_{v,c}$), для $D_{a,d}$ из (7) и (9) получаем выражение

$$D_{a,d} = D_{a,d}^0 \left[1 + \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \left(\frac{N_{a,d}}{N_{v,c}} \right)^{2/3} - \frac{A_{p,n}N_{a,d}^{1/3}}{3kT} - \frac{B_{p,n}N_{a,d}^{1/2}}{2kT} \right]. \quad (13)$$

В области сильного вырождения разность $D'_{a,d} - D_{a,d}$ монотонно возрастает с увеличением $N_{a,d}$. При этом вследствие более сильной концентрационной нелинейности второго слагаемого в (13) по сравнению со слагаемыми, связанными с СЗЗ, отношение $D'_{a,d}/D_{a,d}$ уменьшается с ростом уровня легирования.

Таким образом, в работе показано, что СЗЗ приводит к уменьшению коэффициента диффузии заряженной примеси. При этом в области слабого вырождения на концентрационной зависимости коэффициента диффузии наблюдается падающий участок, а при промежуточном вырождении отношение коэффициентов диффузии, рассчитанных без учета и с учетом СЗЗ, достигает максимального значения.

Список литературы

- [1] *Atomic Diffusion in Semiconductors*, ed. by D. Shaw (Plenum Press, London-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] H.P.D. Lanyon, R.A. Tuft. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **26**, 1014 (1979); С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [4] H.S. Bennett, J.R. Lowney. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5633 (1981).
- [5] В.Е. Sernelius. *Phys. Rev.* **B33**, 8582 (1986).
- [6] H.S. Bennett, J.R. Lowney. *J. Appl. Phys.*, **62**, 521 (1987).
- [7] S.C. Jain, E. Heasell, D.J. Roulston. *Prog. Quant. Electron.*, **11**, 105 (1987).
- [8] S.C. Jain, J.M. McGregor, D.J. Roulston. *J. Appl. Phys.*, **68**, 3747 (1990).
- [9] S.C. Jain, D.J. Roulston. *Sol. St. Electron.*, **34**, 453 (1991).
- [10] Д.И. Бычковский, О.В. Константинов, Б.В. Царенков. *ФТП*, **24**, 1848 (1990).
- [11] Z.H. Lu, M.C. Hanna, A. Majerfeld. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 88 (1994).
- [12] В.Р. Yan, J.S. Luo, Q.L. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **77**, 4822 (1995).
- [13] А.О. Константинов. *ФТП*, **26**, 339 (1992).
- [14] Л.С. Монастырский, Б.С. Соколовский. *ФТП*, **26**, 339 (1992).
- [15] К. Lehovc, A. Slobodskoy. *Sol. St. Electron.*, **3**, 45 (1961).
- [16] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Наука, 1964).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of band gap narrowing on diffusion of charged impurities in semiconductors

B.S. Sokolovskii, L.S. Monastyrskii

I. Franko Lviv State University,
290602 Lviv, the Ukraine

Abstract It has been shown theoretically that the built-in electric field due to band gap narrowing which occurs during heavy doping of a semiconductor, results in the decrease of the diffusion coefficient of a charged impurity and in appearance of a drop on its dependence on impurity concentration.