

УДК 621.315.592

Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках

© С.В. Булярский, В.В. Светухин, П.Е. Львов

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

(Получена 25 декабря 1998 г. Принята к печати 22 сентября 1999 г.)

Методом минимизации свободной энергии реального кристалла проводится расчет сложных дефектов в полупроводниках. Рассматривается влияние электронной подсистемы на процесс растворения примеси. Проведено моделирование кривых солидуса с учетом парной ассоциации и кластеризации.

Введение

Точечные дефекты и их ассоциаты оказывают существенное влияние на формирование электрических свойств полупроводников [1,2].

В большинстве работ для расчета концентраций точечных дефектов используют метод квазихимических реакций, вытекающий из закона действующих масс. Однако этот метод связан с анализом большого числа реакций и вычислением соответствующего числа констант равновесия. В некоторых случаях конечный результат может зависеть от выбора исходной системы уравнений [3]. Кроме того, поиск численных значений констант равновесия достаточно сложен и результат не однозначен.

При исследовании равновесных систем предпочтительнее применить метод минимизации свободной энергии Гиббса. Этот подход был разработан в статьях [4,5]. Однако в этих работах не учитывается возможность вырождения электронной подсистемы, а также вероятность образования кластеров. Эти недостатки удалось преодолеть в рамках предлагаемой далее модели.

1. Свободная энергия кристаллизующегося раствора

Рассмотрим расплав нескольких веществ, находящийся при температуре ниже, чем температура плавления одного из компонентов. В таком растворе будет происходить выпадение кристаллов того или иного состава.

Для расчета свободной энергии Гиббса данной системы удобно использовать терминологию, предложенную в работах [4,5]. Под местом будем понимать любой из узлов или междоузлий решетки, тип места будем нумеровать верхним индексом. Тип частицы (дефекты внедрения, замещения, вакансии и т.д.) будем обозначать нижним индексом. Полное число мест в подрешетке β обозначим N^β . $N_{\alpha q}^\beta$ — полное число частиц типа α на месте β в зарядовом состоянии q , при этом q пробегает все значения данного дефекта со своим знаком (элементарный заряд считается равным единице). Для полного числа мест в кристалле примем обозначения $N = \sum_\beta N^\beta$.

В объеме кристалла возможно образование различного рода комплексов или кластеров дефектов, тип которых будем обозначать нижним индексом k , а их количество N_k . На размеры кластеров (комплекса) и его состав мы не будем накладывать каких-либо ограничений, так как с точки зрения термодинамики нет необходимости проводить различие между кластерами и комплексами дефектов. Количество простых дефектов типа $(\beta)_{\alpha q}$ в составе кластера типа k будем считать равным $m_{\alpha q k}^\beta$.

2. Свободная энергия системы

Представим свободную энергию Гиббса системы в виде

$$G = G_s(N_{\beta q}^\alpha, N_k) + G_L(N_{\alpha L}) + G_e, \quad (1)$$

где G_s — энергия кристалла с дефектами, G_L — энергия расплава, G_e — энергия свободных электронов и дырок, при этом индексы α, β, q пробегают все возможные значения.

Выразим свободную энергию G_s по аналогии с [5], но при этом будем учитывать образование кластеров:

$$G_s = \sum_{\beta \alpha q} N_{\alpha q}^\beta g_{\alpha q}^\beta + \sum_k N_k (g_k + \sum_{\alpha \beta q} g_{\alpha q}^\beta m_{\alpha q k}^\beta) - kT \ln \left[\prod_{\beta \alpha q} \frac{N^{\beta!} (v_{\alpha q}^\beta)^{N_{\alpha q}^\beta}}{N_{\alpha q}^\beta! \prod_k N_k! (\prod_{\gamma \delta s} m_{\gamma \delta s}^\beta)^{N_k}} \prod_k P_k^{N_k} \right]. \quad (2)$$

Здесь $g_{\alpha q}^\beta = g_\alpha^\beta + \varepsilon_{\alpha q}^\beta$ — энергия дефекта $(\beta)_{\alpha q}$, которая складывается из энергии образования нейтрального дефекта g_α^β и энергии ионизации $\varepsilon_{\alpha q}^\beta$, P_k — вероятность образования кластера типа k в любом месте кристалла.

При подсчете конфигурационной энтропии считалось, что места и частицы одного типа тождественны, включая их положение внутри кластера. Не все перестановки между частицами и местами приводят к образованию кластеров, поэтому в выражении (2) фигурируют вероятности P_k . Вероятность попасть $m_{\alpha q k}^\beta$ частицам, находящимся в объеме V^β , в объем v^β равна

$$P_{\alpha q k}^\beta = \left(\frac{v^\beta}{V^\beta} \right)^{m_{\alpha q k}^\beta} \left(1 - \frac{v^\beta}{V^\beta} \right)^{N_\alpha^\beta - m_{\alpha q k}^\beta}.$$

Если учесть, что $v^\beta = \sum_{\gamma q} m_{\gamma q}^\beta v_0^\beta$ и $V^\beta = N^\beta v_0^\beta$, тогда вероятность образования кластера может быть рассчитана в виде

$$P_k = N \prod_{\alpha q \beta} P_{\alpha q k}^\beta = N \prod_{\alpha q \beta} \left(\frac{\sum_{\gamma s} m_{\gamma s}^\beta}{N^\beta} \right)^{m_{\alpha q k}^\beta} \times \left(1 - \frac{\sum_{\gamma s} m_{\gamma s}^\beta}{N^\beta} \right)^{\sum_{\alpha} N_{\alpha}^\beta - m_{\alpha q k}^\beta}, \quad (3)$$

где N_{α}^β — полное число дефектов (β) в кристалле, а v_0^β — объем элементарной ячейки в подрешетке β . Множитель N учитывает возможность образования кластеров в любом месте кристалла.

Рассмотрим теперь энергию свободных электронов и дырок кристалла, распределенных по непрерывным состояниям зоны проводимости и валентной зоны. Для того чтобы учесть вклад в термодинамическую вероятность перестановок электронов внутри зон, разобьем зону с номером m на интервалы $(\varepsilon_l^m, \varepsilon_{l+1}^m)$, внутри которых заключено $Q_l^m = Q^m(\varepsilon_l^m, \varepsilon_{l+1}^m)$ электронных состояний. Тогда, если n_l^m — количество электронов с энергией между ε_l^m и ε_{l+1}^m , то полное число перестановок электронов в зонах

$$W_m = \prod_l \frac{Q_l^m!}{n_l^m!(Q_l^m - n_l^m)!}. \quad (4)$$

Вообще говоря, нет необходимости рассматривать все зоны кристалла, поскольку большинство процессов в полупроводниках происходят в двух зонах: валентной зоне и зоне проводимости, поэтому будем считать, что индекс m пробегает только два значения $m = \{v, c\}$, соответствующие этим зонам. Поэтому имеет смысл перейти к электронно-дырочному формализму, обозначая $n_l \equiv n_l^c$ и $p_l \equiv Q_l^v - n_l^v$, количества электронов и дырок в l подзоне.

Таким образом, G_e принимает вид

$$G_e = \sum_l \varepsilon_l^c n_l + \sum_l \varepsilon_l^v p_l - kT \times \ln \left[\prod_l \frac{Q_l^c!}{n_l!(Q_l^c - n_l)!} \prod_l \frac{Q_l^v!}{p_l!(Q_l^v - p_l)!} \right]. \quad (5)$$

3. Расчет равновесных концентраций дефектов и носителей заряда

При минимизации свободной энергии (1) необходимо принять во внимание законы сохранения числа частиц каждого из типов и закон сохранения заряда:

$$\varphi_\alpha = N_\alpha - \sum_{\beta q} N_{\alpha q}^\beta - \sum_{\beta q k} N_k m_{\alpha q k}^\beta - N_{\alpha L} = 0, \quad (6)$$

$$\varphi^e = \sum_l n_l - \sum_l p_l - \sum_{\alpha \beta q} q N_{\alpha q}^\beta - \sum_{k q \alpha \beta} q m_{\alpha q k}^\beta N_k = 0. \quad (7)$$

Кроме того, должно быть учтено уравнение связи для полного числа мест в решетке:

$$\varphi^\beta = N^\beta - \sum_{\alpha q} N_{\alpha q}^\beta - \sum_{\alpha q k} m_{\alpha q k}^\beta N_k = 0. \quad (8)$$

Искать минимум свободной энергии будем методом неопределенных множителей Лагранжа. Для этого воспользуемся функционалом

$$\Phi = G + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \varphi_{\alpha} + \sum_{\beta} \lambda^{\beta} \varphi^{\beta} + \lambda^e \varphi^e. \quad (9)$$

В результате стандартной процедуры можно получить ряд соотношений.

1. Дифференцирование функционала Φ по n_l приводит к зависимости количества электронов в подзоне l :

$$n_l = \frac{Q^c(\varepsilon_l, \varepsilon_l + \Delta\varepsilon_l)}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon_l + \lambda^e}{kT}\right]}. \quad (10)$$

Поскольку первоначальное разбиение зоны на отрезки произвольно и $\Delta\varepsilon_l$ сколь угодно мало, справедливо разложение

$$Q^c(\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon_l) = Q^c(\varepsilon_l, \varepsilon_l) + \left(\frac{dQ^c(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_l} \Delta\varepsilon_l. \quad (11)$$

Очевидно, что $Q^c(\varepsilon_l, \varepsilon_l) = 0$, тогда полное количество электронов в зоне

$$n = \sum_l \frac{\left(\frac{dQ^c(\varepsilon_l, \lambda)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_l} \Delta\varepsilon_l}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon_l + \lambda^e}{kT}\right]}. \quad (12)$$

Производная в числителе является плотностью состояний, которую обозначим $N_c(\varepsilon_l)$. Устремляя $\Delta\varepsilon_l$ к нулю и переходя от суммы к интегралу, получим

$$n = \int_{\varepsilon_{\min}^c}^{\varepsilon_{\max}^c} \frac{N_c(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon + \lambda^e}{kT}\right]}. \quad (13)$$

Выясним физический смысл множителя Лагранжа λ^e . Для этого выразим свободную энергию в виде $G = \Phi - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \varphi_{\alpha} - \lambda^e \varphi^e$, тогда

$$\varepsilon_F \equiv \frac{\partial G}{\partial n} = -\lambda^e. \quad (14)$$

Таким образом, λ^e с точностью до знака совпадает с уровнем Ферми.

Поскольку уровень Ферми при высоких температурах и при не очень сильном легировании находится внутри запрещенной зоны, верхний предел зоны проводимости ε_{\max}^c можно положить равным бесконечности (аналогично для ε_{\min}^v валентной зоны). Если отсчитывать энергию электронов и дырок от дна зоны проводимости, как обычно и делается, то ε_{\min}^c оказывается равным нулю, а ε_{\max}^v — ширине запрещенной зоны, взятой с противоположным знаком.

Если предположить, что плотность состояний в зонах пропорциональна квадратному корню из энергии, то концентрации электронов и дырок выражаются через интегралы Ферми:

$$n = N_c(T) \Phi_{1/2} \left(\frac{\varepsilon_F}{kT} \right),$$

$$p = N_v(T) \Phi_{1/2} \left(\frac{-E_g - \varepsilon_F}{kT} \right). \quad (15)$$

2. Дифференцируя функционал Φ по $N_{\alpha L}$, приходим к уравнению

$$\lambda_\alpha - \left(\frac{\partial G_L}{\partial N_{\alpha L}} \right)_T = 0. \quad (16)$$

В соответствии с определением химического потенциала получаем, что $\lambda_\alpha = \mu_{\alpha L}$. Химический потенциал известным образом выражается через активность, поэтому для λ_α имеем

$$\lambda_\alpha = \mu_{\alpha L}^0 + kT \ln a_{\alpha L}. \quad (17)$$

3. С учетом (17) количество элементарных дефектов (β) задается зависимостью

$$N_{\alpha q}^\beta = r_{\alpha q}^\beta a_{\beta L} \exp \left[\frac{-(g_\alpha^\beta + \varepsilon_\alpha^\beta) + \mu_{\alpha L}^0 + \lambda^\beta - q\varepsilon_F}{kT} \right]. \quad (18)$$

Из (18) следует, что полное число частиц (β)

$$N_\beta^\beta = a_{\beta L} \exp \left(\frac{-g_\beta^\beta + \mu_{\beta L}^0 + \lambda^\beta}{kT} \right). \quad (19)$$

Выражая из этого соотношения λ^β , приходим к зависимости

$$N_{\alpha q}^\beta = N_\beta^\beta r_{\alpha q}^\beta \frac{a_{\alpha L}}{a_{\beta L}} \times \exp \left[\frac{-(g_\alpha^\beta + \varepsilon_{\alpha q}^\beta) + \mu_{\alpha L}^0 + g_\beta^\beta - \mu_{\beta L}^0 - q\varepsilon_F}{kT} \right], \quad (20)$$

$$N_\alpha^\beta = \sum_q N_{\alpha q}^\beta = N_\beta^\beta \frac{a_{\alpha L}}{a_{\beta L}} \exp \left[\frac{-g_\alpha^\beta + \mu_{\alpha L}^0 + g_\beta^\beta - \mu_{\beta L}^0}{kT} \right] \times \sum_q r_{\alpha q}^\beta \exp \left[\frac{-\varepsilon_{\alpha q}^\beta - q\varepsilon_F}{kT} \right]. \quad (21)$$

Уровень Ферми ε_F в (20) вычисляется из закона сохранения заряда (7) и зависит от температуры.

Выясним распределение дефектов по зарядовым состояниям. Вероятность того, что дефект (α) находится в зарядовом состоянии q :

$$f_{\alpha q}^\beta = \frac{N_{\alpha q}^\beta}{\sum_s N_{\alpha s}^\beta} = \frac{1}{1 + \sum_{s \neq q} \frac{r_{\alpha s}^\beta}{r_{\alpha q}^\beta} \exp \left[\frac{\varepsilon_{\alpha s}^\beta - \varepsilon_{\alpha q}^\beta + \varepsilon_F(s-q)}{kT} \right]}. \quad (22)$$

Таким образом, распределение дефектов (β) задается функцией, которая в случае двух зарядовых состояний переходит в распределение Ферми.

4. Количество кластеров типа k находим по формуле

$$N_k = N \prod_{\alpha \beta q} \left(\frac{a_{\alpha L}}{a_{\beta L}} \right)^{m_{\alpha q k}^\beta} \frac{1}{m_{\alpha q k}^\beta!} \times \left(\frac{\sum_{\gamma s} m_{\gamma s k}^\beta}{N^\beta} \right)^{m_{\alpha q k}^\beta} \exp \left(-N_\alpha^\beta \frac{\sum_{\gamma s} m_{\gamma s k}^\beta}{N^\beta} \right) \times \exp \left[\frac{-m_{\alpha q k}^\beta (g_{\alpha q}^\beta - g_\beta^\beta - \mu_{\alpha L}^0 + \mu_{\beta L}^0 + q\varepsilon_F) - g_k}{kT} \right]. \quad (23)$$

Здесь мы воспользовались первым замечательным пределом в формуле (3), полагая, что $N_\alpha^\beta \gg m_{\alpha k}^\beta$. Формула (23) согласуется с законом действующих масс:

$$N_k = N \exp \left[\frac{-g_k}{kT} \right] \prod_{\alpha \beta} \frac{1}{m_{\alpha q k}^\beta!} \left(\frac{\sum_{\gamma} m_{\gamma q k}^\beta}{N^\beta} \right)^{m_{\alpha q k}^\beta} (N_{\alpha q}^\beta)^{m_{\alpha q k}^\beta}. \quad (24)$$

Здесь мы пренебрегли экспонентой, содержащей N_α^β / N^β , поскольку $N_\alpha^\beta \ll N^\beta$.

Рассмотрим влияние кластеризации на процесс растворимости примеси в полупроводниковом кристалле. При этом для простоты не будем учитывать ионизацию примеси.

Моделирование процесса растворения примеси с учетом образования парных комплексов привело к солидусам, приведенным на рис. 1 (концентрация примеси приведена в атомных долях). Расчеты проводились по формулам (20), (23), (24). Салидусы рассчитывались для различных значений энергии комплексообразования, при этом с ростом энергии ассоциации предельное значение растворимости увеличивалось.

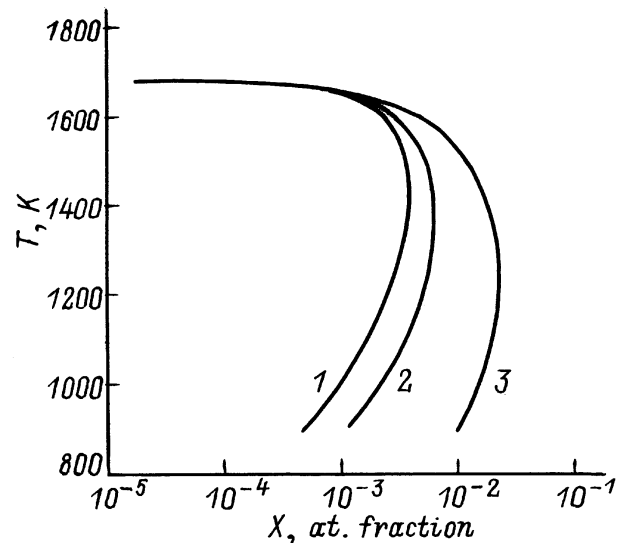


Рис. 1. Кривые солидуса, построенные при различных значениях параметра парной ассоциации g_2 , эВ: 1 — 0 (кластеризации нет), 2 — -0.42 , 3 — -0.62 .

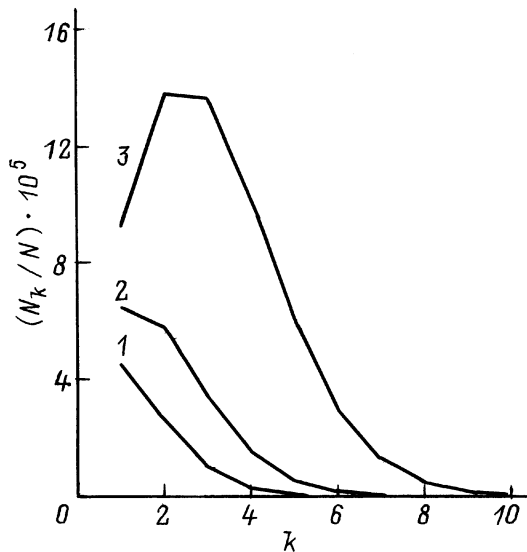


Рис. 2. Распределение кластеров по размерам при различных температурах T , К: 1 — 1154 ($X = 0.00024$), 2 — 1198 ($X = 0.00068$), 3 — 1207 ($X = 0.00181$). В скобках указаны соответствующие концентрации примеси.

Более сложной является задача об ассоциации дефектов, когда их количество в кластере является произвольным. Расчеты также можно провести с помощью формулы (23). При рассмотрении кластеризации будем считать, что энергия кластера зависит линейно от количества частиц в нем:

$$g_i = -g_0(i - 1), \quad (25)$$

где свободная энергия одного атома в кластере g_0 выражается через энтальпию h_0 и энтропию s_0 : $g_0 = h_0 - s_0T$.

На рис. 2 приведены функции распределения кластеров по размерам для различных температур при $h_0 = 0.87$ эВ, $s_0 = -1.7 \cdot 10^{-3}$ эВ/К. Из рисунка видно, что с уменьшением температуры растет количество кластеров по сравнению с количеством мономеров.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. *Физика и химия полупроводников* (М., Металлургия, 1995).
- [2] В.М. Глазов, В.С. Земсков. *Физико-химические основы легирования полупроводников* (М., Наука, 1967).
- [3] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках* (М., Наука, 1997).
- [4] С.В. Bulyarskii, V.P. Oleinikow. *Phys. St. Sol. (b)*, **141**, K7 (1987).
- [5] С.В. Bulyarskii, V.P. Oleinikow. *Phys. St. Sol. (b)* **146**, 439 (1988).

Редактор В.В. Чалдышев

Thermodynamics of the complex formation and defect clustering in semiconductors

S.V. Bulyarskii, V.V. Svetukhin, P.E. L'vov

State University,
432700 Ulyanovsk, Russia