СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДЯЩИХ СРЕДАХ

В. Б. Шикин*

Институт физики твердого тела Российской академии наук 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 9 ноября 2015 г.

Обсуждаются свойства отдельного многозарядного атома, внедренного в полупроводящую среду. Рассмотрение обобщает результаты известной теории Томаса – Ферми для многозарядного ($Z \gg 1$) атома в вакууме при его погружении в электрон-дырочный газ с конечной температурой. Задача об атоме Томаса – Ферми – Дебая имеет прямое отношение к свойствам доноров в слаболегированных полупроводниках и альтернативна в своих заключениях по отношению к идеальному сценарию диссоциации доноров. Отдельный донор при бесконечно слабом легировании в существующей идеальной статистике полностью ионизован (заряженный центр не удерживает нейтрализующих его противоионов). Атом Томаса – Ферми – Дебая (для краткости ТФД-донор) остается нейтральным образованием, удерживающим свою экранирующую «шубу» даже при бесконечно слабом уровне легирования, т. е. в области $n_d \lambda_0^3 \ll 1$, где n_d — концентрация легирующей примеси, λ_0 — дебаевская длина с параметрами собственного полупроводника. В работе обсуждаются различные наблюдаемые следствия в поведении ТФД-донора, дающие возможность судить о реальности заключений ТФД-модели донора.

DOI: 10.7868/S0044451016110171

1. ВВЕДЕНИЕ

Донором (акцептором) принято называть подходящую примесь внедрения (замещения), используемую для улучшения проводящих свойств собственных полупроводников. При учете практической важности процедуры легирования, дающей возможность работать с широкозонными полупроводниками при комнатных температурах, имеется развернутое понимание явления тепловой диссоциации доноров с переводом электронов из связанного состояния на отдельной примеси в зону проводимости (см., например, [1–4]). В основе этой феноменологии, хорошо зарекомендовавшей себя в широком интервале изменения внешних параметров, лежат представления об отсутствии кулоновского взаимодействия между фрагментами распада нейтрального донора, имеющего эффективный боровский радиус b_* (подробнее см. ниже), на заряженные составляющие. К примеру, в схеме обратимой реакции $A_2 \leftrightarrow 2A_1$, где A_2 — связанное состояние (водородоподобный атом радиуса b_*), 2A₁ — заряженные продукты распада, закон действующих масс, дающий возможность определить степень диссоциации α донора, предполагает использование для всех составляющих процесса диссоциации идеальных значений их химических потенциалов [3, 4]. В бесконечно слабом растворе, когда концентрация примеси $C \rightarrow 0$, закон действующих масс предсказывает полную диссоциацию примесных атомов:

$$\alpha_{id}(C \to 0) \to 1 \tag{1}$$

— так называемый закон Саха.

В идеальной электронной статистике исходным является спектр электронов (дырок), содержащий дискретную (мелкие либо глубокие уровни, положение которых отсчитывается от дна зоны проводимости) и сплошную (идеальную) составляющие [1,2]. В пределе $C \to 0$ (или, что то же, $n_d \to 0$, где $n_d -$ объемная плотность доноров) положение уровня Ферми стремится к середине запрещенной зоны, оставляя уровни мелких доноров свободными от электронов, как это следует из формулы (1).

Действительность не всегда совпадает с теорией [1–4]. В идеальной статистике не учитывается кулоновское взаимодействие между заряженными фрагментами диссоциации. Если его учесть, то задача об отдельном кулоновском Z-центре, погру-

E-mail: shikin@issp.as.ru

женном в собственный полупроводник, сводится к анализу свойств уравнения Пуассона с плотностью зарядов $\sigma(r)$, экранирующих затравочный Z-центр (см. [1–3]),

$$\Delta \varphi = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma(r),$$

$$\sigma(r) = |e|[n_{+}(r) - n_{-}(r)],$$
(2)

где

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp\left[e_{\pm}\varphi(r)/T\right],\tag{3}$$

$$r\varphi(r)|_{r\to 0} \to Z, \quad \varphi(r)|_{r\to\infty} \to 0.$$
 (4)

Здесь $\varphi(r)$ — локальное значение электропотенциала, $n_+(r)$ и $n_-(r)$ — дырочная и электронная плотности, e_+ и e_- — заряды дырок и электронов, ϵ — диэлектрическая постоянная полупроводника, n_0 — равновесная плотность электронов и дырок вдали от заряженного центра.

Линеаризуя уравнение (2) по параметру $e\varphi(r)/T \leq 1$ (упрощение, оправданное для понимания свойств $e\varphi(r)$ на больших расстояниях от заряженного центра), получаем классическое «дебаевское» решение системы (2)–(4) (см. [1–3])

$$V_c(r) = Ze \frac{\exp\left(-r/\lambda\right)}{r}, \quad \lambda^{-2} = \frac{8\pi e^2}{\epsilon T} n_0, \quad (5)$$

где λ — дебаевская длина экранирования. Для собственного полупроводника [1,2]

$$n_0 = n_e = n_p,$$

$$n_e n_p = 4 \left(\frac{T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e m_p)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right),$$
(6)

где m_e и m_p — эффективные массы электронов и дырок, E_g — ширина запрещенной зоны собственного полупроводника.

Формулы (5), (6) говорят о том, что затравочный заряд Z в собственном полупроводнике полностью экранируется на дебаевской длине λ_0 (индекс «0» подчеркивает участие в формировании длины λ_0 лишь собственных свободных носителей). При этом в условиях

$$n_d \lambda_0^3 \ll 1 \tag{7}$$

конечная плотность n_d дебаевских доноров (Z-центр вместе с электронами и дырками, его экранирующими) не влияет на количество свободных носителей, способных к переносу зарядов вдоль образца. Согласно уравнениям (2)–(4), свойства дебаевского





Разность $\delta\sigma_c(n_d)$ (см. ниже формулу (17)) в разных сценариях диссоциации доноров легированного полупроводника: пунктирная прямая характеризует проводимость слаболегированного полупроводника в стандартной модели с невзаимодействующими фрагментами диссоциации легирующей примеси плотности n_d ; сплошная линия — проводимость легированного полупроводника с учетом экранирующих явлений в окрестности каждого из заряженных

легирующих центров. Определение n_d^c см. (16), (17)

донора определяются требованием $\nabla \mu = 0$, где μ — электрохимический потенциал. Слабое (омическое) внешнее поле $E_{\parallel} \neq 0$ не разрушает условия $\nabla \mu = 0$, обеспечивающего «неучастие» составляющих дебаевского донора в макротранспорте. Эффективная степень диссоциации такого образования равна нулю,

$$\alpha_{Deb}(n_d \to 0) \to 0. \tag{8}$$

Разница между соотношениями (1) и (8) очевидна. В первом случае силовой центр не удерживает экранирующих его электронов. Этот сценарий созвучен идее легирования. Проблема удержания здесь считается непринципиальной. Вариант (8) показывает, что удержание имеет место, и нет оснований им пренебрегать.

При более последовательном (по сравнению с (1)) учете взаимодействия заряженных фрагментов диссоциации сценарий (7), (8) имеет проблемы с процедурой легирования. Говорить об участии изолированных дебаевских кластеров (2)–(8) в транспорте полупроводника не приходится. Эти образования в целом нейтральны и на слабое внешнее поле реагируют лишь своей поляризацией. Положение дел меняется, когда с ростом плотности n_d легирующей примеси соседние дебаевские сферы перекры-

ваются между собой. Легирующая примесь начинает влиять на проводимость собственного полупроводника пороговым образом в режиме перколяции по проводящим сферам [5], как это представлено на рисунке.

С перколяцией в качестве мостика для участия в транспорте дебаевский сценарий диссоциации (2)–(8) и рисунок реально альтернативны идеальной картине (1) теплового распада легирующих примесей, успешность которой в приложениях остается загадкой. Разница между выражениями (1) и (8) наиболее ощутима в условиях (7). Для проводимости она имеет вид, приведенный на рисунке. Кроме того, каждый из дебаевских доноров обладает аномально большим дипольным моментом, полностью отсутствующим для доноров в идеальной статистике. Количественные детали дебаевского сценария диссоциации обсуждаются ниже.

2. ТФД-МОДЕЛЬ ДОНОРА

2.1. Статистическая модель донора в форме (2)–(4), играющая важную роль в обсуждаемой альтернативе (1), (8), имеет свои проблемы. С одной стороны, в ней фигурируют граничные условия (4) на концах интервала $0 \le r < \infty$. С другой стороны, классическая связь (3) между $n_{\pm}(r)$ и $\varphi(r)$ теряет смысл на малых (боровских) расстояниях, где должно точно выполняться одно из граничных условий (4).

В решении задач о сосуществовании локальной квантовой системы с окружающим ее термостатом нет общих рецептов. Подходящая возможность согласования параметров квантовой части задачи (2)–(4) для заряженного Z-центра с электрон-дырочным окружением на больших расстояниях возникает с использованием статистической теории атома Томаса – Ферми (ТФ-статистика) [6–10]. Этот формализм позволяет рассчитывать свойства центрально-симметричных кластеров, содержащих в ядре $Z \gg 1$ протонов, и плотность электронов, нормированную в общем случае на полное число электронов $N \neq Z$:

$$\int_{0}^{\infty} n(r) d^{3}r = N, \quad N \neq Z.$$
(9)

Электроны связаны между собой кулоновским взаимодействием и требованиями квантовой статистики. Неравновесные заряженные возбужденные состояния кластера — положительно (доноры), либо отри-

Таблица. Значения
$$x_0$$
 для разных значений $q = (Z-N)/Z$

q	0.01	0.02	0.03	0.05	0.08	0.10
x_0	35.5	25.4	21.1	16.2	12.9	11.2

цательно (акцепторы) — можно сшивать с классической частью задачи (2)–(4) не в начале координат, как это предполагается в (4), а на конечных расстояниях r_0 , рекомендуемых ТФ-теорией.

Рассмотрим для определенности положительно заряженный до значения q = (Z - N)/Z неравновесный атомный остаток, возникающий при вычислениях энергии ионизации Z-кластера [9]. Его «кулоновская внешность» имеет вид потенциала V_n ,

$$V_n = \frac{(Z - N)e}{\epsilon r_0}, \quad n = Z - N,$$

(10)
$$r_0 = x_0 c Z^{-1/3} b_*, \quad c = 0.8853.$$

Теория [9] определяет радиус x_0 иона, отвечающий данному значению q = (Z - N)/Z. Ряд численных значений x_0 собран в таблице. При $q \to 0$ радиус ТФ-атома расходится: $x_0 \to \infty$ (определения (10) и данные в таблице приведены в атомных единицах).

Для дальнейшего полезно отметить следующую из таблицы зависимость x_0 от q = (Z - N)/Z. Малым значениям q отвечают $x_0 \gg 1$. Другими словами, уже в квантовой области при малых q лишний электрон локализован на расстояниях, заметно превышающих эффективный боровский радиус. В этой же связи применительно к полупроводникам надо учитывать изменения на атомных масштабах значений диэлектрической постоянной ϵ и эффективной массы электронов.

Если использовать потенциал V_n (10) в качестве центральной части распределения $\varphi(r)$ для дебаевского донора (2)–(4), то эти выражения приобретают равновесный смысл вырожденного, заряженного до значения q ядра ТФД-кластера с классической, убывающей на больших расстояниях согласно (5), асимптотикой

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp\left[e_{\pm}\varphi(r)/T\right], \quad r \ge r_0,$$
 (11)

$$\varphi(r_0) = (Z - N)e/r_0, \quad \varphi(r)|_{r \to \infty} \to 0.$$
 (12)

Здесь r_0 — радиус фермиевского ядра, следующий из расчетов [9,10] (см. таблицу).

Достоинством схемы (2), (11), (12) по сравнению с (2)-(4) является регулярное сопряжение квантовых свойств электронной системы донора на малых расстояниях с квазиклассическим поведением экранирующего облака зарядов вида (5) вдали от Z-центра. Формально необходимое для этого требование $Z \gg 1$ удачно сочетается с характеристиками большинства известных доноров. Реальные атомы внедрения, обладающие донорными свойствами, не водородоподобны (не принадлежат к щелочной группе атомов) и многозарядны. Для германия и кремния, к примеру, речь идет об элементах 5-й группы таблицы Менделеева (фосфор № 15, мышьяк № 33, сурьма № 51, висмут № 83 (см. [5], табл. 1.2)) с номерами Z, заметно превосходящими единицу, $Z \gg 1$.

В этой же связи из потенциала Юкавы (5), используемого в задаче о рассеянии донором свободных электронов [2, 5, 11, 12], исчезает множитель Z, энергия активации в температурных зависимостях различных равновесных характеристик легированного полупроводника приобретает смысл энергии ионизации многозарядного донора (а не энергии основного состояния эффективного атома Бора, как это имеет место в идеальной статистике), появляются разумные перспективы для введения понятия акцепторной примеси. Ее роль могут играть отрицательные ионы в TF-формализме; что такое точечный «акцептор», в одноэлектронном (боровском) приближении объяснить невозможно.

2.2. Продолжая тему, обратимся к свойствам уровня Ферми E_F в функции от плотности легирующей примеси n_d . Для идеальной статистики имеем [1,2]

$$E_F(n_d) = E_F^0 + \delta E_F(n_d),$$

$$E_F^0 = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}T\ln\frac{m_p}{m_e},$$

$$2\frac{\delta E_F(n_d)}{T} \simeq \frac{n_d}{n_e(1+\Delta)},$$

$$\Delta = \exp\left[-(E_d - E_F^0)\right], \quad \delta E_F(n_d)/T < 1,$$
(13)

энергии E_F^0 , E_d отсчитываются от потолка валентной зоны.

В ТФД-приближении свойства величины $E_F(n_d)$ должны определяться с учетом пространственной неоднородности распределения зарядов в окрестности каждого из доноров (напомним, что положение уровня Ферми $E_F(n_d)$ определяется из условия локальной, как в (13), либо интегральной нейтральности образа). Здесь помогают общие соображения. Согласно (2)–(4) либо (2), (11), (12), свойства дебаевского донора определяются требованием $\nabla \mu = 0$, где μ — электрохимический потенциал, совпадающий на больших расстояниях (там, где $\varphi(r) \rightarrow 0$) с положением уровня Ферми в собственном полупроводнике. Так, поставленная граничная задача подразумевает, что в условиях (7) TFD-доноры не возмущают положения уровня Ферми слаболегированного полупроводника.

В этой же связи полезна аналогия с формированием инверсионных (аккумуляционных) слоев на границах массивных образцов. Практика [13,14] говорит о том, что для толщин λ_{inv} инверсионного (аккумуляционного) слоев, малых по сравнению с размерами образца L в нормальном двумерным слоям направлении,

$$\lambda_{inv} \ll L,\tag{14}$$

условие теплового равновесия μ = const в неоднородной системе привязано к положению электрохимического потенциала μ на «бесконечности» в однородной части неоднородной системы. Если это не так, то задача Стерна–Ховарда [14] об отдельном инверсионном слое не могла бы формулироваться на полупространстве вне зависимости от возникающей автоматически аккумуляционной задачи на другом конце образца.

Рассуждая по аналогии с [14], определимся с задачами (2)–(4), или, что то же, (2), (11), (12). Электрохимические потенциалы (3), (11) «настроены» на их асимптотики E_F вдали от заряженного центра. Сами эти асимптотики в условиях (7) не зависят от n_d , имея смысл уровня Ферми собственного полупроводника. Следовательно, образец, легированный ТФД-донорами, при наличии неравенства (7), аналогичного по смыслу неравенству (14), сохраняет уровень E_F не зависящим от плотности n_d ,

$$E_{TFD}(n_d) \equiv E_F^0(n_d = 0), \quad n_d \lambda_0^3 \ll 1.$$
 (15)

Результат (15) имеет ту же степень точности, что и в задаче Стерна–Ховарда [14]. Разной является их «цена». Основной целью расчетов в работе [14] является доказательство и по возможности согласованное описание дискретной части спектра инверсионного слоя, возникающего в легированном полупроводнике при наличии сильного электрического поля. Использование приближения «полупространство» здесь не принципиально, оно упрощает лишь технические детали. ТФД-проблема, являясь, по существу, задачей об аккумуляции в сферическисимметричном внешнем поле заряженного Z-центра, вынуждена принимать во внимание (как и в задаче Стерна–Ховарда [14]) дискретность электронного спектра на малых расстояниях от заряженного центра, для чего приходится использовать сложную ТФ-статистику. Но главной целью расчета являются свойства ТФД-кластера на больших расстояниях. Формулы (15) показывают, что изменение n_d не меняет положения E_{TFD} и, в отличие от (13), не ведет к росту числа свободных электронов. Эта разница дает повод (не единственный) говорить о разных, изображенных выше на рисунке, свойствах проводимости *n*-легированного образца в идеальном и ТФД-сценариях.

Можно приукрасить качественные рассуждения о различиях формул (13) и (15), дополнив информацию на рисунке формулами из теории перколяции. Речь идет о выходе отношения (7) на уровень $n_d \lambda_0^3 \sim 1$. Соседние дебаевские сферы начинают перекрываться между собой, образуя кластеры различной длины вплоть до критической, определяющей границу перколяционного перехода в задаче о проводящих сферах [5],

$$n_d > n_d^c, \quad B_c = \frac{4}{3} n_d^c \lambda_0^3 \simeq 2.7 \pm 0.25,$$
 (16)

где λ_0 сохраняет смысл (4) с заменой $n_e \to n_e^0$. Величина B_c оценивалась численно разными авторами [5].

В модели (16) речь идет о геометрически резких границах проводящих сфер. Шкловский и Эфрос [5] успешно используют ее выводы для анализа порога перколяции в системе боровских атомов с границами, имеющими экспоненциальный профиль. Сферически-симметричные кластеры ТФД-формализма в этом смысле аналогичны боровским атомам. Формула (16) для описания их проводящих свойств имеет такую же законность, что и боровская перколяции из [5].

Сравнительное поведение проводимости $\sigma_c(n_d)$ легированного полупроводника в разных сценариях диссоциации доноров представлено выше на рисунке. Речь идет о разности

$$\delta\sigma_c(n_d) = \sigma_c(n_d) - \sigma_c(n_d \to 0). \tag{17}$$

В одном из сценариев разность $\delta\sigma_c(n_d)$ (17) — линейная функция n_d (пунктирная линия на рисунке, все доноры ионизованы, электроны поступают в зону проводимости). В другом сценарии, в соответствии с (14) и (15), присутствует порог (16) дебаевского происхождения (сплошная линия на рисунке). Индекс «*c*» в определении проводимости подчеркивает участие кулоновских сил в ее формировании.

2.3. Еще одним признаком неоднородности состояния (см. выше рисунок) служит упомянутая во Введении поляризация дебаевских доноров. Пока электроны не связаны с легирующими заряженными центрами, они свободно перемещаются во внешнем электрическом поле по образцу, экранируя его объем лишь при наличии нормальных полю границ. Дебаевский донор, удерживая облако «своих» электронов на конечном расстоянии, должен поляризоваться внешним полем. Этот эффект хорошо известен в электрохимии [4]. Подвижность ионов в электролитах содержит (по сравнению с нейтральным случаем) две поправки за счет вязкой силы Стокса: релаксационную и электрофоретическую. Первая из них, вообще оставленная без внимания в электронной версии задачи, и служит мерой поляризации донора. В постоянном электрическом поле, возбуждающем движение ионов по объему жидкости, каждый из заряженных кластеров (ион вместе с окружающей его «шубой») испытывает некую поляризацию (центр «тяжести» экранирующего облака перестает совпадать с положением иона). Возникающее внутреннее поле $E^{(1)}$, обратное по направлению исходному полю E, эффективно уменьшает подвижность иона. Решение задачи, связанное с именами Дебая [15], Онсагера [16], достаточно полно представлено в литературе [4,17].

Для кластеров с участием неподвижных легирующих центров в электронных полупроводниках релаксационный эффект означает появление дипольных моментов в окрестности каждого из заряженных легирующих центров. Дипольный момент p_i во внешнем поле можно оценить, пользуясь определением дипольной части мультипольного разложения для электропотенциала $\varphi(x, y, z)$, образованного скоплением зарядов en(x, y, z) кластера. В отсутствие поля *Е* плотность зарядов n(r) = $= n_0 \operatorname{sh}(\varphi(r)/T)$, участвующая в экранировании ядра кластера, центрально-симметрична и удовлетворяет интегральному требованию электронейтральности. Внешнее поле Е, оставляя неизменной центральную часть кластера (или, что точнее, поляризуя его в атомных масштабах), деформирует окружающее электрон-дырочное распределение, создавая предпосылки для появления $p_i \neq 0$:

$$p_i(E) = \int_0^\infty e n_0 \operatorname{sh}\left[\frac{e\varphi(r) + eEr\cos\theta}{T}\right] \times rP_1(\cos\theta) d^3r, \quad (18)$$

где $\varphi(r)$ — дебаевское распределение потенциала (8), $P_1(x)$ — полином Лежандра.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отмечено, что известное дебаевское состояние донора в собственном полупроводнике (заряженный Z-центр вместе со сферически-симметричным аккумуляционным слоем, экранирующим его поле на дебаевских расстояниях) должно приниматься во внимание в статистике слаболегированных полупроводников *n*-типа. Обсуждаются наблюдаемые следствия такой статистики. Наиболее характерным из них является сильная неоднородность в распределении электрон-дырочных плотностей, окружающих каждую из легирующих примесей. Эффекты неоднородности оптимально проявляют себя в условиях (7): $n_d \lambda_0^3 \leq 1$. Для германия при комнатных температурах, к примеру, речь идет о плотности легирующей примеси на уровне $n_d \leq 10^{12} - 10^{13}$ см⁻³. Эксперименты с такими плотностями, в принципе, проводятся [18,19]. В жидких электролитах на водной основе проводимость воды как собственного электролита выбрана за эталон методик с общим названием рН-метрия [4]. Речь идет о том, насколько проводимость легированного малыми кислотными, либо щелочными добавками водного раствора отличается от проводимости чистой воды. В такой постановке вопрос о проводящих свойствах разбавленных электролитов сродни эталонным характеристикам точности приборов рН-метрии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, Мир, Москва (1964).
- В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников, Физика полупроводников, Наука, Москва (1977).
- Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1995).

- R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Sci. Publ., London (1959).
- Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
- 6. L. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. 23, 542 (1926).
- E. Fermi, Rend. Lincei 6, 602 (1927); Z. Phys. 48, 73 (1928).
- 8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механи*ка, Физматгиз, Москва (1963).
- 9. П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения, Изд-во иностр. лит., Москва (1951).
- Теория неоднородного электронного газа, под ред. С. Лундквиста, Н. Марча, Мир, Москва (1987).
- D. Chattopadhyay and H. Queissar, Rev. Mod. Phys. 53, 745 (1981).
- В. Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон, Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках, Наука, Москва (1984).
- T. Ando, B. Fowler, and F. Stern, Rev. Mod. Phys. 54, 437 (1982).
- 14. F. Stern and W. Howard, Phys. Rev. 163, 816 (1967).
- 15. P. Debye and E. Huckel, Phys. Z. 24, 305 (1923).
- 16. L. Onsager, Phys. Z. 28, 277 (1927).
- 17. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, Физическая кинетика, Наука, Москва (1979), § 26.
- 18. А. В. Ржанов, В. П. Мигаль, Н. Н. Мигаль, ФТП3, 231 (1969).
- 19. A. Rzhanov, W. Migal', and N. Migal', J. Vacuum Sci. Technol. 6, 566 (1969).