

531(075)
К – 413

№ 5247

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
"Южный федеральный университет"**

**А.Г.ЗАХАРОВ, С.А. БОГДАНОВ,
Н.А. КАКУРИНА, Ю.Б. КАКУРИН**

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Учебное пособие

Ростов-на-Дону
Издательство Южного федерального университета

2014

УДК 531.1(075.8)+621.382(075.8)

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической, общей физики и технологии Таганрогского института имени А.П. Чехова (филиала) «Ростовского государственного экономического университета (РИНХ)»

Жорник А.И.;

кандидат технических наук, доцент кафедры конструирования электронных средств института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ **Замков Е.Т.**

Захаров А.Г., Богданов С.А., Какурина Н.А., Какурин Ю.Б.
Кинетические явления в неоднородных полупроводниках: Учебное пособие. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2014. – 70 с.

В пособии рассмотрены основные закономерности массопереноса и переноса носителей заряда в неоднородных полупроводниках. Рассмотрены элементы математической теории диффузионных процессов с участием двух неоднородных областей, отличающиеся коэффициентами диффузии. Рассмотрены особенности фотопроводимости и влияния адсорбции на перенос носителей заряда в поликристаллических полупроводниковых слоях.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям подготовки 11.03.03 и 11.04.04 «Конструирование и технология электронных средств», а также 28.03.01 и 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника». Кроме того, пособие может быть полезно аспирантам по направлению подготовки 11.06.01 «Электроника, радиотехника и системы связи».

Табл. 1. Ил. 22. Библиогр.: 13 назв.

ISBN

© ЮФУ, 2014

© Захаров А.Г., Богданов С.А.,

Какурина Н.А., Какурин Ю.Б., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. МАССОПЕРЕНОС В НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ.....	6
1.1. Основные уравнения, описывающие процессы массопереноса в полупроводниках.....	6
1.2. Решения второго уравнения диффузии для практически важных случаев.....	6
1.3. Диффузия примеси в неоднородном полупроводнике.....	10
2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ.....	28
2.1. Основные понятия и уравнения твердотельной электроники.....	28
2.2. Особенности энергетического строения неоднородных полупроводников.....	31
2.3. Особенности переноса носителей заряда в неоднородных полупроводниках.....	39
2.4. Механизмы проводимости поликристаллических полупроводниковых слоев.....	45
2.5. Механизм фотопроводимости в полупроводниковых поликристаллических слоях.....	48
2.6. Процессы переноса носителей заряда в поликристаллическом полупроводнике при адсорбции газов на его поверхности.....	51
Заключение.....	67
Библиографический список.....	69

Введение

Одним из важнейших разделов твердотельной электроники как отрасли науки и техники являются физические основы, представляющие собой совокупность знаний в области физики твердого тела, физических явлений и эффектов, лежащих в основе принципов создания и функционирования элементов микро- и нанoeлектроники.

Круг вопросов, входящих в твердотельную электронику, непрерывно расширяется.

Помимо фундаментальных разделов квантовой механики, статистической физики, физики твердого тела, классических явлений и эффектов в металлах, полупроводниках, диэлектрических и тонких пленках, физические основы твердотельной электроники уже включают в себя основы оптоэлектроники, криогенной электроники, электронной структуры нанотрубок, графена, а также другие явления и процессы, изучаемые современной физикой. Сюда, в частности, относятся явления массопереноса и переноса носителей заряда в различных неупорядоченных системах, в том числе в неоднородных полупроводниках.

Процессы диффузионного переноса атомов в сложных полупроводниковых структурах, являющихся основой большинства приборов твердотельной электроники, протекают в специфических условиях наличия локальных неоднородных областей. Диффузия в твердых телах в значительной степени определяется структурой материалов. Нарушения кристаллической структуры, такие как границы зерен, дислокации, скопления вакансий, служат основными путями ускоренной диффузии. В этой связи, при анализе массопереноса, под неоднородными полупроводниками будем понимать полупроводники, содержащие локальные области с дефектами кристаллического строения, значения

коэффициентов диффузии атомов в которых отличны от значений в бездефектных областях.

Важно отметить, что в полупроводнике при наличии в нем градиента концентрации исходной примеси и ее ионизации могут возникать внутренние электрические поля, существенно влияющие на диффузионное распределение мигрирующей примеси. Поэтому полупроводники с неравномерным распределением примесей также можно считать неоднородными с точки зрения протекания в них диффузионных процессов. Кроме того, наличие внутреннего электрического поля в неоднородном полупроводнике способствует ускорению переноса носителей заряда.

Таким образом, в неоднородных полупроводниках концентрация носителей заряда является функцией координат даже при отсутствии внешнего энергетического воздействия. С этой точки зрения к неоднородным полупроводникам можно отнести ряд полупроводниковых сплавов, отличающихся вариацией ширины запрещенной зоны, а также поликристаллические полупроводниковые слои.

Несомненный интерес представляет рассмотрение механизмов фотопроводимости поликристаллических полупроводниковых слоев, а также процессов переноса носителей заряда в слое поликристаллического полупроводника при адсорбции газов на его поверхности.

В настоящем учебном пособии сделана попытка рассмотрения некоторых особенностей кинетических явлений в неоднородных полупроводниках, в частности массопереноса и переноса носителей заряда.

1. МАССОПЕРЕНОС В НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

1.1. Основные уравнения, описывающие процессы массопереноса в полупроводниках

Основой математической теории массопереноса являются дифференциальные уравнения (законы) Фика, описывающие процессы диффузионного переноса вещества.

Первое уравнение Фика описывает скорость проникновения вещества через единичную площадь поверхности и имеет вид

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1.1)$$

где J – поток диффундирующего вещества (количество вещества, проходящего за единицу времени через единичную площадь поверхности, перпендикулярную направлению перемещения), C – концентрация атомов примеси $C(x,t)$.

Второе уравнение Фика характеризует процесс накопления примеси в различных точках среды:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.2)$$

Здесь D – коэффициент диффузии атомов в полупроводнике, определяемый выражением

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации.

1.2. Решения второго уравнения диффузии для практически важных случаев

Диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело.

Граничные условия

$$\begin{aligned} C(0, t) &= C_0 \quad \text{при} \quad x = 0, \\ C(x, 0) &= 0 \quad \text{при} \quad t = 0. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Решение задачи описывается дополнительной функцией ошибок и представлено на рис. 1.

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (1.5)$$

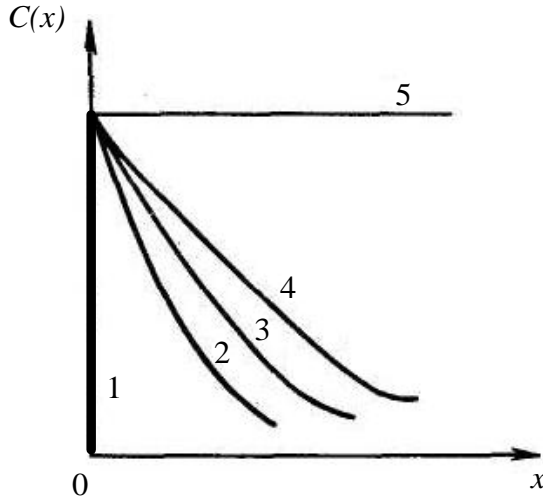


Рис. 1. Распределение примеси при диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело при: 1 – $Dt = 0$; 2 – $Dt = 1$; 3 – $Dt = 4$; 4 – $Dt = 16$; 5 – $Dt = \infty$

Обычно принято фиксировать одну из переменных (x или t), так что профиль $C(x, t)$ является функцией лишь одного аргумента.

Количество диффузанта, проникшего в полупроводник за время диффузии, равно

$$Q = t \int_0^t J(0, t) dt, \quad (1.6)$$

где $J(0,t)$ – поток диффузанта в объем полупроводника, равный

$$J(0,t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{x=0}. \quad (1.7)$$

Подставляя выражение для $C(x,t)$, получаем

$$J(0,t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (1.8)$$

Интегрируя полученное выражение по времени, найдем

$$Q = \int_0^t C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2 \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}. \quad (1.9)$$

Диффузия из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело (диффузия из ограниченного источника примесей).

Граничное условие

$$\int_0^{\infty} C(x) dx = Q, \quad (1.10)$$

где Q – коэффициент, определяющий число атомов примеси, приходящихся на 1 см^2 (количество диффузанта в слое).

Начальные условия

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{(0,t)} = 0; \quad C(x,t) = 0. \quad (1.11)$$

Решение второго уравнения диффузии имеет вид гауссовской функции и представлено на рис. 2.

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (1.12)$$

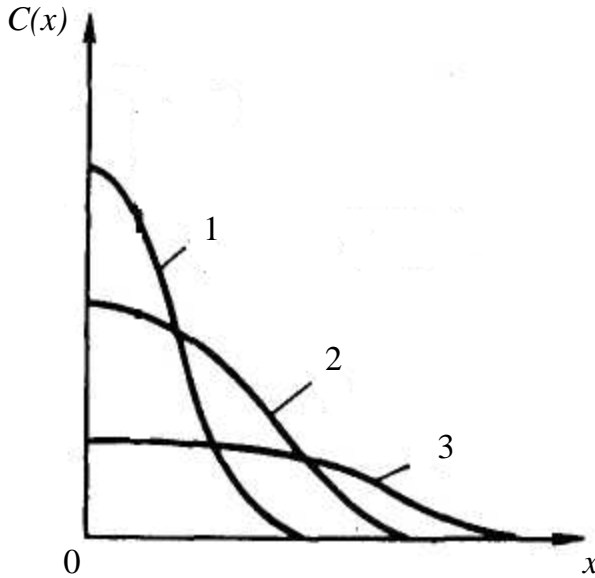


Рис. 2. Распределение примеси при диффузии из ограниченного источника при различных Dt : 1 – $Dt = 1/16$; 2 – $Dt = 1/4$; 3 – $Dt = 1$

Приведенные частные решения являются справедливыми лишь при условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего вещества.

Диффузия при больших концентрациях примеси

В случаях концентрационной зависимости коэффициента диффузии распределение примеси необходимо получать из уравнения

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right]. \quad (1.13)$$

Аналитическое решение этого уравнения достаточно сложно.

1.3. Диффузия примеси в неоднородном полупроводнике

Направление потока диффундирующего вещества перпендикулярно границе раздела областей с различным коэффициентом диффузии.

Особенностью процессов массопереноса в неоднородном твердом теле является различие в коэффициентах диффузии составных тел (различных областей тела), т.е. $D_1 \neq D_2$.

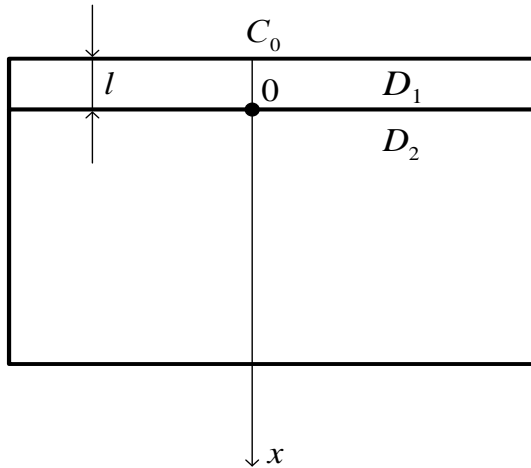


Рис. 3. Модель неоднородного твердого тела

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{1}{D_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = 0 \quad \text{для} \quad -l < x < 0, \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - \frac{1}{D_2} \frac{\partial C_2}{\partial t} = 0 \quad \text{для} \quad x > 0. \quad (1.15)$$

Граничные условия:

$$C_1 = C_0 \quad \text{при} \quad x = -l$$

(постоянство концентрации примеси),

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

(равенство потоков на границе раздела или отсутствие накопления примеси на границе),

$$C_2 = 0 \quad \text{при} \quad x = \infty$$

(отсутствие концентрации на большом расстоянии от границы раздела),

$$C_2 = mC_1 \quad \text{при} \quad x = 0$$

(линейность изменения функции $C_2=f(C_1)$ на границе раздела), где m – коэффициент сегрегации.

Решение уравнений (1.14) и (1.15) при указанных условиях имеет вид

$$C_1(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-\alpha)^n \left[\operatorname{erfc} \frac{(2n+1)+x}{2\sqrt{D_1 t}} + \alpha \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right]$$

в области $-l < x < 0$;

$$C_2(x, t) = m(1+\alpha) \cdot C_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-\alpha)^n \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)l}{2\sqrt{D_1 t}} + \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right]$$

в области $x > 0$,

где $\alpha = \frac{\sigma-1}{\sigma+1}$; $\sigma = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ и представлено на рис. 4.

Направление потока диффундирующего вещества параллельно границе раздела областей с различным коэффициентом диффузии.

Аномальное распределение атомов при диффузии вдоль ускоренных путей рассматривалось рядом авторов. Во всех классических математических моделях для описания диффузии вдоль дислокаций предполагается, что дислокация представляет собой цилиндрическую неоднородность с радиусом r_d , как показано на рис. 5, которая проходит сквозь кристалл в направлении, перпендикулярном к плоскости, на

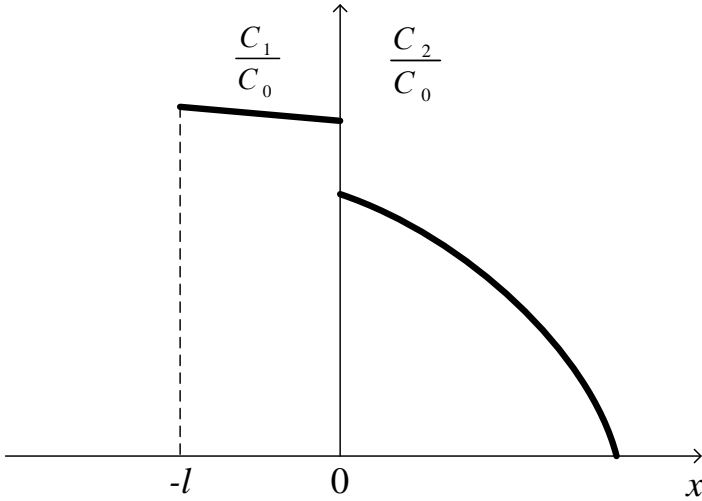


Рис. 4. Распределение примеси в неоднородном твердом теле при диффузии из неограниченного источника

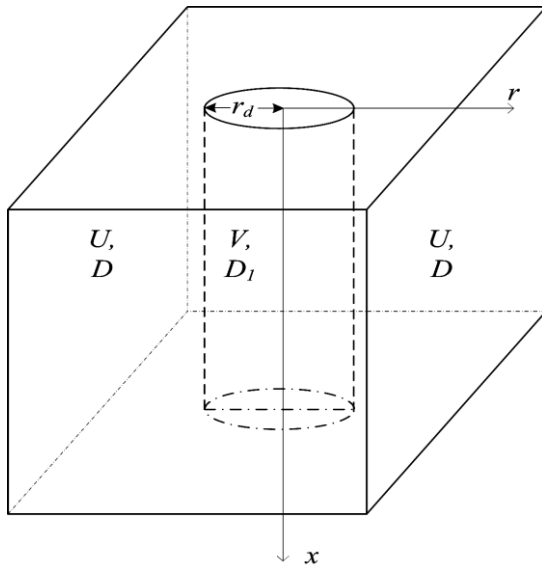


Рис. 5. Модель локальной области кристалла, содержащей дислокацию

которую нанесен источник диффундирующих атомов. Предполагается, что внутри дислокации выполняется закон Фика для диффузии в однородной среде, а коэффициент диффузии D_1 существенно выше, чем коэффициент диффузии в объеме D (т.е. $D_1 \gg D$).

Запишем уравнение диффузии вдоль дислокации (в направлении x) в цилиндрических координатах:

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_1 \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_V}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} \right] \quad (1.16)$$

для диффузии внутри дислокации (т.е. при $0 \leq r \leq r_d$) и

$$\frac{\partial C_U}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_U}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_U}{\partial x^2} \right] \quad (1.17)$$

для объемной диффузии (т.е. $r \geq r_d$). Здесь C_V и C_U – концентрации диффундирующего вещества в дислокации и в объеме соответственно. Предполагается, что D_1 и D изотропны и не зависят от концентрации. Граничные условия на цилиндрической поверхности дислокации (т.е. при $r = r_d$) имеют вид

$$C_U(x, r, t) = C_V(x, r, t) \quad \text{при } r = r_d, \quad (1.18)$$

$$D \frac{\partial C_U(x, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_d} = D_1 \frac{\partial C_V(x, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_d}. \quad (1.19)$$

Эти два уравнения описывают соответственно условия непрерывности концентрации и потока для диффузии на поверхности $r = r_d$. Поскольку $D_1 \gg D$, можно объединить эти уравнения, чтобы получить единое граничное условие для C_U :

$$\frac{\partial C_U(x, r, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_V(x, r, t)}{\partial z^2} + \frac{2D}{r_d} \frac{\partial C_V(x, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_d}. \quad (1.20)$$

При выводе уравнения (1.20) предполагалось, что C_V радиально однородны (т.е. не зависят от r). Первый член в

правой части уравнения описывает изменение концентрации из-за диффузии внутри дислокации, а второй член описывает изменение концентрации из-за радиальной диффузии атомов из дислокации в окружающий объем кристалла. При этом задача сводится к решению уравнения (1.17) с граничным условием (1.20).

Используя метод преобразований Фурье-Лапласа, может быть получено решение для диффузии по дислокации. Общее выражение для C , независимо от типа диффузионного источника, имеет вид

$$C(x, t) = C_1(x, t) + \bar{C}_2(x, t) + \rho_d \int_0^{r_d} 2\pi r C_V(x, r, t) dr, \quad (1.21)$$

где C_1 описывает вклад прямой объемной диффузии, на которую нанесен источник диффундирующих атомов; C_2 – вклад радиальной диффузии из дислокации; ρ_d – плотность дислокаций на единицу площади. Если

$$C_U(x, r, t) = C_1(x, t) + C_2(x, r, t) \quad (1.22)$$

представляет собой решение диффузионного уравнения (1.4), то средняя концентрация \bar{C}_2 выражается через C_2 как

$$\bar{C}_2(x, t) = \rho_d \int_{r_d}^{\infty} 2\pi r C_2(x, r, t) dr. \quad (1.23)$$

Последний член в уравнении (1.21) описывает вклад за счет диффузии атомов из дислокации.

Вклад прямой объемной диффузии из источника описывается формулой

$$C_1 = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right), \quad (1.24)$$

где

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{Dt}}, \quad (1.25)$$

а C_0 – концентрация на поверхности образца.

В случае «мгновенного» источника вклад прямой объемной диффузии с поверхности равен

$$C_1 = \left[\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \exp \left[-\frac{\eta^2}{4} \right], \quad (1.26)$$

где M – концентрация атомов, нанесенных на единицу площади поверхности кристалла.

С помощью рассмотренных моделей всегда определяется только произведение $D_1 r_d$, а не истинный коэффициент диффузии D_1 . Это связано с неопределённостью значения величины диффузионного радиуса дислокации r_d . В ряде экспериментальных работ r_d изменялось от $5 \cdot 10^{-8}$ см до $1,5 \cdot 10^{-4}$ см. Такой большой разброс в значениях диффузионного радиуса дислокаций затрудняет интерпретацию экспериментальных данных.

Для примера в табл. 1 сведены значения коэффициентов диффузии D_1 вдоль дислокаций для B , Al , P^{32} , Ge^{71} , Jn^{144} , Sb^{124} в кремнии. С целью сравнения здесь же даны значения объёмных коэффициентов диффузии D , а также эффективные значения коэффициентов диффузии $D_{эф}$ для бора и алюминия в кремнии с высокой плотностью дислокаций. Значения коэффициентов диффузии D_1 взяты для двух величин диффузионного радиуса дислокации $r_d = 3$ нм, 10 нм. Видно, что изменение r_d в 3,33 раза вызывает изменение D_1 примерно на порядок в пределах одной математической модели.

В теоретических исследованиях процессов диффузии в неоднородных полупроводниковых структурах часто рассматриваются неоднородные области, представляющие собой скопления дислокаций большой плотности. При этом полагается, что вследствие перекрытия цилиндрических областей отдельных дислокаций в скоплении с эффективным диффузионным радиусом $r_{dэф}$, локальную неоднородную область можно аппроксимировать прямоугольной

конфигурацией шириной порядка нескольких $r_{d\text{эф}}$ с повышенным коэффициентом диффузии.

Таблица 1

Диффу- зانت	Темпера- тура диффузии, $^{\circ}\text{C}$	D , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{эф}}$, $\text{см}^2/\text{с}$	D_1 , $\text{см}^2/\text{с}$	
				$r_d = 3 \text{ нм}$	$r_d = 10 \text{ нм}$
Бор	1000	$6 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$		
	1200	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-9}$		
Алюми- ний	1150	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$7,35 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
	1215	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Фосфор, P^{32}	900				$1,1 \cdot 10^{-10}$
	1200	$3,3 \cdot 10^{-12}$			$8 \cdot 10^{-8}$
	1200	$3,3 \cdot 10^{-12}$		$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$
Германий, Ge^{71}	1100	$5,3 \cdot 10^{-15}$		$6,4 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$
	1265	$6,7 \cdot 10^{-12}$		$8,4 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$
Индий, In^{114}	1010	$7,1 \cdot 10^{-15}$			$2 \cdot 10^{-9}$
	1270	$2,6 \cdot 10^{-12}$			$3 \cdot 10^{-7}$
Сурьма, Sb^{124}	650	$2,1 \cdot 10^{-21}$		$2,1 \cdot 10^{-14}$	
	950	$6,7 \cdot 10^{-16}$		$1,7 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$
	1200	$2,3 \cdot 10^{-13}$			$2,5 \cdot 10^{-8}$
	1200	$2,3 \cdot 10^{-13}$		$3,9 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$

Большинство математических описаний зернограничной диффузии основано на модели, впервые предложенной Фишером. В этой модели предполагается, что граница зерна

представляет собой область одинаковой толщины ω с высоким коэффициентом диффузии, расположенную между двумя областями кристалла с низким коэффициентом диффузии и перпендикулярный к поверхности, на которую нанесен источник диффундирующих атомов. Пусть ось y будет перпендикулярна к зернограничному слою, а ось x – направлена вдоль него, как показано на рис. 6.

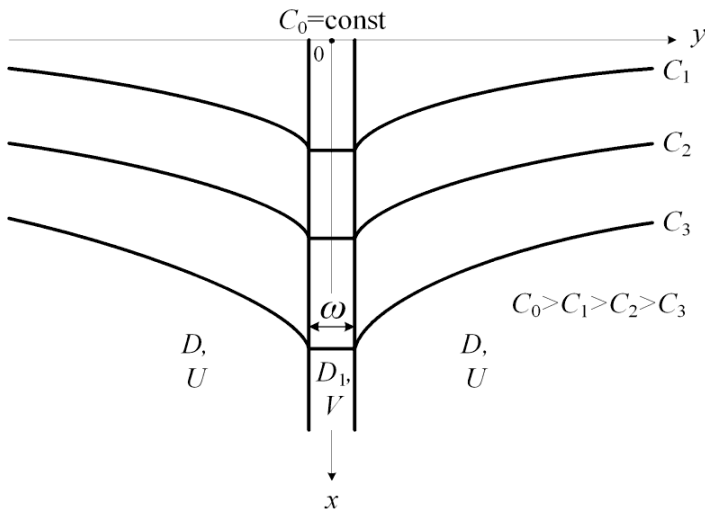


Рис. 6. Модель границы зерна

При диффузии атомы диффундируют вдоль оси x в объем зерна, а также вдоль границы зерна. Коэффициент диффузии по границе оказывается намного больше, чем в других местах. Именно поэтому начинается диффузия атомов с двух «стенок» границы зерна в окружающий объем. Таким образом, общее количество атомов в однородном кристалле определяется двумя вкладами: диффузией непосредственно из источника и диффузией через границы зерна. Пусть D – коэффициент объемной диффузии, а D_1 – коэффициент диффузии в границе зерна, причем D_1 много больше, чем D

$(D_1 \gg D)$. Вследствие этого прямой вклад диффузии с поверхности убывает с расстоянием значительно быстрее, чем вклад, обусловленный диффузией из границы зерна. Это значит, что вдали от поверхности диффундирующие атомы попадают в объем практически только из границы зерна.

Вывод уравнения диффузии для такой системы основан на следующих предположениях.

1. Законы диффузии выполняются как в объеме кристалла, так и в границе зерна.
2. Коэффициенты диффузии D и D_1 изотропны и не зависят от концентрации, координат и времени.
3. Поток диффундирующих атомов непрерывен на поверхности раздела границы зерна и кристалла. Это означает, что концентрация диффундирующих атомов и поток (которые определяются первым законом Фика) непрерывны на $y = \pm \omega/2$.
4. Толщина границы зерна настолько мала, что изменением концентрации поперек границы (т.е. в направлении y) можно пренебречь.

Применяя второй закон Фика к моделированию процесса диффузии по границе зерна в объеме и используя предположение 2, можно получить

$$\frac{\partial C_V(x, y, t)}{\partial t} = D_1 \left[\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right] \text{ при } |y| \leq \omega/2, \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial C_U(x, y, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C_U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_U}{\partial y^2} \right] \text{ при } |y| \geq \omega/2, \quad (1.28)$$

где C_V – концентрация в границе зерна, C_U – концентрация диффундирующих атомов в объеме кристалла.

Предположение 3 позволяет сформулировать граничные условия для диффузии в бездефектном материале:

$$C_V(x, y, t) = C_U(x, y, t) \text{ при } y = \pm \omega/2, \quad (1.29)$$

$$D_1 \left. \frac{\partial C_V(x, y, t)}{\partial y} \right|_{|y|=\omega/2} = D \left. \frac{\partial C_U(x, y, t)}{\partial y} \right|_{|y|=\omega/2}. \quad (1.30)$$

Поскольку предполагалось, что толщина границы мала и что $D_1 \gg D$, то из уравнения (1.30) следует:

$$\left[\frac{\partial C_V}{\partial y} \right]_{|y|=\omega/2} \ll \left[\frac{\partial C_U}{\partial y} \right]_{|y|=\omega/2}.$$

Так как граница зерна симметрична по отношению к плоскости $y=0$, то вблизи этой плоскости можно разложить функцию $C_V(x, y, t)$ в ряд Тейлора:

$$C_V(x, y, t) = C_{V0} + \frac{y^2}{2} C_{V2} + \dots,$$

где $C_{V0} = C_V(x, 0, t)$,

$$C_{V2} = \left. \frac{\partial^2 C_V(x, y, t)}{\partial y^2} \right|_{y=0}.$$

Подставляя это разложение в уравнения (1.27), (1.29) и (1.30), пренебрегая членами высокого порядка и комбинируя полученные уравнения, единственное однородное граничное условие для C_U на $y = \pm\omega/2$ можно записать в виде

$$\frac{\partial C_U}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_U}{\partial x^2} + \frac{D}{\omega} \frac{\partial C_U}{\partial y} \Big|_{|y|=\omega/2}. \quad (1.31)$$

Первый член в этом уравнении описывает изменения концентрации из-за диффузии в границе зерна, второй член – изменение концентрации из-за диффузии атомов в объеме через две «стенки» границы зерна на $y = \pm\omega/2$. Таким образом, математическая задача сводится к решению уравнения (1.28) с граничным условием (1.31) и к правильному выбору начальных условий в зависимости от типа источника. Первое решение этой задачи для случая источника диффундирующих атомов постоянной концентрации на плоскости $x=0$

принадлежит Фишеру. Начальные и граничные условия имеют вид

$$C(x, y, 0) = 0 \text{ при } x > 0, \quad (1.32)$$

$$C(0, y, t) = C_0 H(t), \quad (1.33)$$

$$C(\infty, y, t) = 0, \quad (1.34)$$

где $C(\infty, y, t)$ – концентрация в произвольной точке образца; C_0 – константа, которая имеет размерность объемной плотности, а $H(t)$ – единичная функция Хевисайда, которая равна единице при $t \geq 0$ и нулю при $t < 0$.

Искомое решение имеет вид

$$C_V(x, y, t) = C_0 \left[-\frac{2^{1/2} D^{1/4} x}{(\pi)^{1/4} (2\omega D_1)^{1/2}} \right] \times \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{(y - \omega)}{2(Dt)^{1/2}} \right) \right]. \quad (1.35)$$

Уравнение (1.35) можно записать в виде

$$C_V(\eta, \xi, \beta) = C_0 \exp \left(-\pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi}{2} \right), \quad (1.36)$$

где Δ – безразмерный параметр; η , ξ и β – безразмерные переменные, которые соответствуют x , y и t :

$$\eta = \frac{x}{(Dt)^{1/2}}; \quad (1.37)$$

$$\xi = \frac{y - \omega}{(Dt)^{1/2}}; \quad (1.38)$$

$$\beta = \frac{(\Delta - 1)\omega}{(Dt)^{1/2}} = \frac{\omega D_1}{D^{3/2} t^{1/2}}; \quad (1.39)$$

$$\Delta = \frac{D_1}{D}. \quad (1.40)$$

Для фиксированного значения времени диффузии t это решение дает изоконцентрационные контуры ($C_V/C_0 = \text{const}$), подобные показанным на рис. 6 (т.е. линии, соответствующие C_1, C_2, C_3).

Более точное решение для источника с постоянной концентрацией (1.32) – (1.34) для границы зерна (1.28) и (1.31), справедливое лишь для тонкой границы при $D_1 \gg D$, а также когда коэффициенты диффузии D_1 и D не зависят от концентрации, координаты и времени, причем выполняется условие непрерывности потока на поверхности раздела между границей зерна и кристаллом, имеет вид

$$C_U(\eta, \xi, \beta) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{C_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \times \\ \times \int_1^{\Delta} \frac{\exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right)}{\sigma^{3/2}} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}\right)^{1/2} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] d\sigma. \quad (1.41)$$

В уравнении (1.41) первое слагаемое в правой части описывает вклад прямой объемной диффузии из источника с постоянной концентрацией в объем в направлении x , а второе – вклад диффузии из границы зерна.

При фиксированном времени диффузии t уравнение (1.41) дает изоконцентрационные контуры ($C_U/C_0 = \text{const}$), которые очень похожи на контуры, полученные в модели Фишера.

Рассмотрим решение задачи для случая диффузии из постоянного источника на поверхности $x=0$ в кристалл твёрдого тела, содержащий неоднородность в виде слоя 2ω произвольной ширины с высоким коэффициентом диффузии D_1 , свободное от упрощений, характерных для классических расчётов.

При этом считается, что влияние структуры материала каждого слоя на процесс диффузии является статическим, следовательно, отличие каждого слоя друг от друга сводилось к различию в значении коэффициентов диффузии одной и той же примеси.

В кристалле твёрдого тела выделяется слой с высоким коэффициентом диффузии D_1 , который располагается между

областями, имеющими более низкий коэффициент диффузии D , как показано на рис. 7.

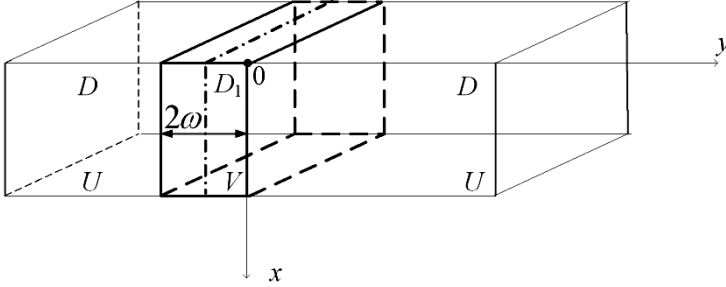


Рис. 7. Модель твердого тела с локальным неоднородным слоем

Распределение атомов примеси при диффузии в кристалле твёрдого тела в модели, показанной на рис. 7, определяется краевой задачей для системы уравнений Фика:

в области U с коэффициентом диффузии D

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C_U}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_U}{\partial y^2}, (t > 0, x > 0, 0 < y < \infty), \quad (1.42)$$

в слое V с коэффициентом диффузии D_1

$$\frac{1}{D_1} \frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} + \frac{2D}{2\omega} \frac{\partial C}{\partial y}, (t > 0, x > 0, -\omega < y < \infty), \quad (1.43)$$

с начальными

$$C_{U,V}(x, y, 0) = 0, (x > 0, -\omega < y < \infty) \quad (1.44)$$

и граничными условиями

$$C_{U,V}(0, y, t) = C_0, (-\omega < y < \infty, t > 0). \quad (1.45)$$

При этом соблюдались условия непрерывности на границе областей U и V $y=0$, т. е.

$$C_U(x,0,t) = C_V(x,0,t) = \varphi(x,t) \quad (1.46)$$

и

$$D_1 \left. \frac{\partial C_V}{\partial y} \right|_{y=0} = D \left. \frac{\partial C_U}{\partial y} \right|_{y=0}. \quad (1.47)$$

Кроме того, учитывалась симметричность решения краевой задачи относительно прямой $y = -\omega$:

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial y} \right|_{y=-\omega} = 0. \quad (1.48)$$

Рассматривались решения приведенной краевой задачи для двух практически важных случаев:

– ширина слоя V мала, т. е. $\frac{\omega}{2\sqrt{D_1 t}} \ll 1$;

– ширина слоя V велика, т. е. $\omega \rightarrow \infty$.

Кроме того, предполагалось, что $D_1 \gg D$. При $\frac{\omega}{2\sqrt{D_1 t}} \ll 1$ решения для распределения примесей в слое V с учётом малости его ширины и в области U могут быть записаны соответственно в виде

$$C_V = C_0 \left[\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \left(\frac{D_1}{D} - 1 \right) \frac{\omega}{\pi} \frac{x}{Dt} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \right], \quad (1.49)$$

$$C_U = C_0 \left\{ \operatorname{rfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \left(\frac{D_1}{D} - 1 \right) \frac{\omega}{\pi} \frac{x}{Dt} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \right\} \times$$

$$\times \left[\exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) - \sqrt{\pi} \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (1.50)$$

При $\omega \rightarrow \infty$ с учётом, что $D_1 \gg D$ для областей V и U соответственно получается

$$C_V = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} - C_0 \frac{x(D_1 - D)}{\sqrt{\pi^3}} \sqrt{\frac{D}{D_1}} \int_0^t \exp\left[-\frac{x^2}{4(D_1 \Theta + Dt - D\Theta)}\right] \times \quad (1.51)$$

$$\times \left[\exp\left(-\frac{Y^2}{4D_1 \Theta}\right) - \sqrt{\pi} \frac{Y}{2\sqrt{D_1 \Theta}} \operatorname{erfc} \frac{Y}{2\sqrt{D_1 \Theta}} \right] \frac{\sqrt{\Theta} d\Theta}{\sqrt{(t - \Theta)(D_1 \Theta + Dt - D\Theta)^3}},$$

$$C_U = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \exp\left(-\frac{y^2}{4D\Theta}\right) \frac{1}{\Theta} \times$$

$$\times \left\{ \frac{y}{2\sqrt{D\Theta}} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\Theta + D_1(t - \Theta)}} + \right.$$

$$\left. + \frac{D_1 - D}{\pi} \sqrt{\frac{D}{D_1}} \exp\left[-\frac{x^2}{4(D_1 t) - D_1 \Theta + D\Theta}\right] \sqrt{\frac{\Theta(t - \Theta)}{(D_1 t - D_1 \Theta + D\Theta)^3}} \right\} d\Theta. \quad (1.52)$$

Анализ соотношений (1.49 – 1.52) показывает, что полученное решение задачи диффузии представляет собой более общий случай в сравнении с результатами, справедливыми только при малых значениях области с высоким коэффициентом диффузии D_1 . Причём, при анализе диффузии в твёрдом теле, содержащем слой малой ширины с высоким коэффициентом диффузии D_1 , удобнее применять более простые выражения (1.51) и (1.52).

Влияние внутреннего электрического поля на процесс диффузии в неоднородных полупроводниках.

Модельные представления процессов электродиффузии можно построить путем решения задачи Фишера, добавив в диффузионные уравнения слагаемые, учитывающие действие

на ион вынуждающей силы – электрического поля. Система уравнений в данном случае выглядит следующим образом:

– в области U с коэффициентом диффузии D

$$\frac{\partial C_U}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_U}{\partial y^2} \right) - v_U \frac{\partial C_U}{\partial x}, \quad (1.53)$$

– в слое V с повышенным коэффициентом диффузии D_1

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right) - v_V \frac{\partial C_V}{\partial x} + \frac{2D}{2\omega} \frac{\partial C_U}{\partial y}, \quad (1.54)$$

где $v_U = \left(\frac{D}{kT} \right) q_{эфU} \rho j$, $v_V = \left(\frac{D_1}{kT} \right) q_{эфV} \rho j$ – скорости,

приобретаемые ионами при электродиффузии в областях U и V соответственно.

Для модели кристалла твердого тела, показанной на рис. 6, получена зависимость концентрации диффундирующих атомов в границе зерна в условиях действия электрического поля, параллельного границе зерна, для диффузии из источника с постоянной концентрацией, расположенного на $x=0$:

$$C_V(x, y, t) = C_0 \exp[A(x - v_U t)] \operatorname{erfc} \left[\frac{y - \omega}{(Dt)^{1/2}} \right], \quad (1.55)$$

$$\text{где } A = \frac{1}{2} \frac{v_V - v_U}{D_1} + \left[\left(\frac{v_V - v_U}{2D_1} \right)^2 + \frac{2D^{1/2}}{\delta D_1 \pi^{1/2} t^{1/2}} \right]^{1/2}.$$

Движущая сила, приложенная параллельно границе зерна, не влияет на диффузию атомов из границы зерна в перпендикулярных направлениях. В то же время в направлении диффузии распределение атомов в объеме возле границы зерна существенно изменяется из-за электропереноса по ней. Если электродиффузия в объеме приводит лишь к однородному сдвигу всего диффузионного профиля, то в

границе зерна изменяются характеристики проникновения атомов через кристалл.

Анализ влияния внутреннего электрического поля на процесс диффузии в полупроводниках можно выполнить на основе приближенного решения уравнения электродиффузии совместно с уравнением Пуассона. Для случая диффузии доноров N_D в полупроводник, равномерно легированный донорами и акцепторами до концентраций N_{0n} и N_{0p} соответственно, уравнение электродиффузии имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 N_D}{\partial x^2} + \frac{e}{kT} \frac{\partial}{\partial x} \left(N_D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right]. \quad (1.56)$$

Электростатический потенциал φ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left[N_D - ne^{e\varphi/kT} + pe^{-e\varphi/kT} + N_{0n} - N_{0p} \right],$$

где n и p – концентрация электронов и дырок; ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника. При этом распределение концентрации диффундирующей примеси при наличии внутреннего электрического поля описывается выражением

$$C(x, t) = C_0 \frac{\operatorname{erfc} \left[\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \alpha \right]}{\operatorname{erf}(-\alpha)}, \quad (1.58)$$

где α – величина, пропорциональная усредненному значению поля и зависящая от поверхностной концентрации диффундирующей примеси, типа проводимости и уровня легирования полупроводника.

Анализируя результаты аналитических решений рассмотренных моделей диффузии в неоднородных структурах твердотельной электроники с учетом электропереноса, можно сделать вывод, что их использование также ограничено, поскольку они получены при наличии ряда

упрощений. Современные средства проектирования технологических процессов изготовления элементов твердотельной электроники должны базироваться на точных и адекватных моделях, свободных от классических упрощений. Таким образом, большинство математических описаний диффузии по ускоренным путям, как показано ранее, основано на модели, впервые предложенной Фишером.

Для многих диффузионных задач использование классических методов оказывается неэффективным. Решения, полученные классическими методами, не всегда удобны для практического использования. Методы интегральных преобразований позволяют эффективно решать сравнительно узкий круг задач теории переноса и неприменимы для решения нелинейных задач. В этих случаях необходимо обращаться к численным методам решения.

Численная модель процесса ускоренной диффузии в структуре, содержащей локальную неоднородность, строится на основе системы дифференциальных уравнений Фика, описывающих распределение концентрации атомов примеси $C(x, y, t)$ при их диффузии из источника бесконечной мощности (1.42 – 1.48).

2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

2.1. Основные понятия и уравнения твердотельной электроники

Температурный потенциал

$$\varphi_T = kT/q, \quad (2.1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура (при температуре $T=300$ К температурный потенциал имеет значение $\varphi_T=0,026$ В, или 26мВ), q – модуль заряда электрона.

Закон действующих масс

$$n_i^2 = n \cdot p, \quad (2.2)$$

где n – концентрация электронов; p – концентрация дырок; n_i – концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике. Закон справедлив в случае термодинамического равновесия как для собственных, так и для примесных полупроводников.

Условие электронейтральности

$$p + N_D = n + N_A, \quad (2.3)$$

где N_A , N_D – концентрация ионизированных атомов акцепторной и донорной примесей соответственно.

Потенциал, характеризующий положение уровня Ферми в полупроводнике, рассчитывается

$$\varphi_{fp} = \varphi_i - \varphi_{обр} \quad (2.4 \text{ а})$$

или

$$\varphi_{fn} = \varphi_i + \varphi_{обн}, \quad (2.4 \text{ б})$$

где φ_i – потенциал, соответствующий середине запрещенной зоны полупроводника:

$$\varphi_{обр} = \varphi_T \ln(p/n_i), \quad (2.5 \text{ а})$$

$$\varphi_{обн} = \varphi_T \ln(n/n_i) \quad (2.5 \text{ б})$$

– *объемные потенциалы.*

Таким образом, согласно данным выражениям, в собственных полупроводниках ($n = p = n_i$) уровень Ферми расположен в середине запрещенной зоны, в электронных полупроводниках ($n > n_i$) – в верхней половине, а в дырочных ($p > n_i$) – в нижней половине запрещенной зоны.

Уровень Ферми одинаков во всех частях равновесной системы, какой бы разнородной она ни была, т. е. $\varphi_f = const.$

Закон полного тока в полупроводнике n-типа

$$j_n = q(n\mu_n E + D_n \frac{dn}{dx}), \quad (2.6 \text{ а})$$

в полупроводнике p-типа

$$j_p = q(p\mu_p E - D_p \frac{dp}{dx}), \quad (2.6 \text{ б})$$

где $\frac{dp}{dx}$ и $\frac{dn}{dx}$ – градиенты концентраций дырок и электронов; μ_p , μ_n – подвижности дырок и электронов соответственно; D_p и D_n – коэффициенты диффузии дырок и электронов; E – напряженность внешнего электрического поля.

Соотношение Эйнштейна, показывающее связь между коэффициентом диффузии и подвижностью носителей заряда,

$$D_n = \varphi_T \mu_n, \quad (2.7 \text{ а})$$

$$D_p = \varphi_T \mu_p \quad (2.7 \text{ б})$$

в полупроводнике n- и p-типа, соответственно.

Уравнение непрерывности для стационарных условий ($\frac{\partial n}{\partial t}, \frac{\partial p}{\partial t} = 0$), выражающее закон сохранения частиц,

$$-\frac{1}{q} \frac{\partial j_n}{\partial x} = g - \frac{n - n_0}{\tau_n}, \quad (2.8 \text{ а})$$

$$\frac{1}{q} \frac{\partial j_p}{\partial x} = g - \frac{p - p_0}{\tau_p}, \quad (2.8 \text{ б})$$

для полупроводников n - и p -типа соответственно. Здесь $n - n_0 = \Delta n$ и $p - p_0 = \Delta p$ – избыточные (неравновесные) концентрации носителей заряда; g – скорость генерации носителей заряда под действием внешних факторов, например света; τ_n и τ_p – время жизни неравновесных носителей заряда.

Время жизни неравновесных носителей заряда τ_n и τ_p равно промежутку времени, в течение которого их концентрация уменьшается в e раз.

Диффузионная длина носителя заряда соответствует расстоянию, которое он проходит за время жизни и равна

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (2.9 \text{ а})$$

и

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}, \quad (2.9 \text{ б})$$

где L_n и L_p – диффузионная длина электронов и дырок, соответственно.

Уравнение Пуассона, позволяющее определить распределение потенциала в полупроводнике:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_s}, \quad (2.10)$$

где φ – потенциал; x – координата; $\rho(x)$ – объемная плотность заряда; ε_s – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ε_0 – электрическая постоянная.

Уравнение Шредингера, позволяющее определять плотность вероятности $|\psi|^2$ нахождения частицы с энергией E в потенциальном поле $\varphi(x)$, для стационарного случая имеет вид

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m^*}{h^2} (E - q\varphi(x)) \psi = 0, \quad (2.11)$$

где ψ – волновая функция; m^* – эффективная масса частицы; h – постоянная Планка.

Электропроводность – явление, связанное с переносом свободных носителей заряда под действием электрического поля.

Удельная объемная проводимость полупроводника

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(n\mu_n + p\mu_p). \quad (2.12)$$

Здесь ρ – удельное сопротивление полупроводника.

2.2. Особенности энергетического строения неоднородных полупроводников

В твердотельной электронике в подавляющем большинстве случаев используются неоднородные полупроводники, в которых даже при отсутствии внешнего возбуждения концентрация носителей заряда является функцией пространственных координат x , y , z .

Неоднородные полупроводники образуются либо в результате неравномерного легирования образца, либо при контактировании образцов с различным содержанием концентрации примеси.

В неоднородных полупроводниках энергетический зазор между дном зоны проводимости и уровнем Ферми не является постоянной величиной, а зависит от пространственных координат.

Действительно, например, в области, где концентрация атомов донорной примеси относительно велика, уровень Ферми находится сравнительно близко от дна зоны проводимости. Напротив, в областях с малой степенью легирования уровень Ферми приближается к середине запрещенной зоны. Это значит, что энергетические зоны в

неоднородном полупроводнике должны быть искривлены, как показано, например, на рис. 8.

В этом случае, очевидно, уже нельзя нижний уровень дна зоны проводимости или верхний уровень валентной зоны считать постоянным и брать за начало отсчета, поскольку они являются функциями координат.

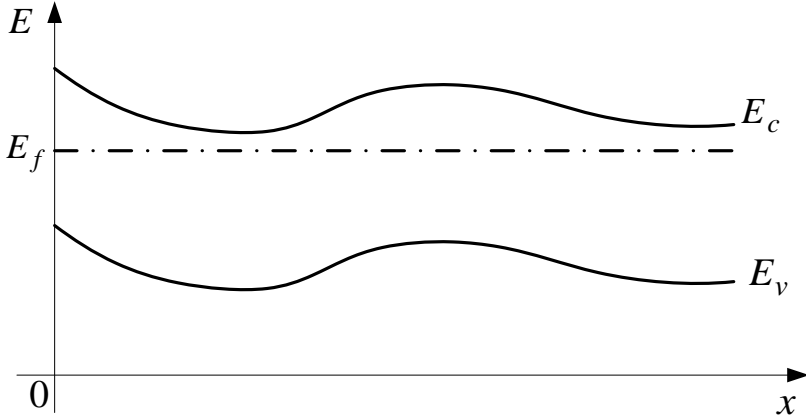


Рис. 8. Энергетические уровни в неоднородном полупроводнике. Ковариантное смещение энергетических зон по отношению к уровню Ферми

Концентрации электронов и дырок в таком полупроводнике описываются формулами:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right), \quad (2.13)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right), \quad (2.14)$$

где N_c и N_v – эффективные плотности энергетических состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

Очевидно, что функциональная зависимость концентрации электронов и дырок от пространственных координат определяется зависимостью от этих координат разности энергий ($E_c - E_f$) или ($E_f - E_v$).

Поскольку в неоднородном полупроводнике концентрация носителей заряда изменяется с изменением координат, то в таком полупроводнике должен возникнуть диффузионный ток. Диффузионный поток носителей направлен в ту область, где концентрация меньше.

Однако этот процесс диффузии существенно отличается от диффузии неравновесных носителей в однородных полупроводниках.

Как мы знаем, в однородных полупроводниках практически одновременно протекает диффузия как основных, так и неосновных неравновесных носителей, что исключало возможность появления объемного заряда и связанного с ним электрического поля.

В случае же неоднородного полупроводника, например *n*-типа, диффузия электронов не может сопровождаться перемещением положительных зарядов примесных ионов, поскольку последние закреплены неподвижно в кристаллической решетке. При этом дырки не следует принимать во внимание, так как их концентрация значительно меньше концентрации электронов. В этом случае в неоднородном полупроводнике возникает объемный заряд и, следовательно, электрическое поле.

В процессе диффузии градиент концентрации электронов будет уменьшаться, а объемный заряд и электрическое поле, вызванное этим зарядом, увеличиваться.

В результате в полупроводнике при отсутствии внешнего поля и тока во внешней цепи образца через некоторое время установится равновесие. В этом случае диффузионная составляющая полностью компенсируется дрейфовой составляющей тока. В полупроводнике может

быть достигнуто своего рода равновесие при наличии электрического поля и градиента концентрации, когда оба эти фактора действуют встречно и полностью компенсируют друг друга. Это значит, что дрейфовая и диффузионная составляющие тока равны по абсолютной величине и направлены встречно, а результирующий ток равен нулю

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \frac{dn}{dx} = 0. \quad (2.15)$$

В этом случае из (2.15) имеем

$$\mu_n nE = -D_n \frac{dn}{dx}. \quad (2.16)$$

Тогда из формулы (2.16), справедливой при полном токе, равном нулю, найдем выражение для установившейся напряженности электрического поля:

$$E = -\frac{kT}{q} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}. \quad (2.17)$$

Если в неоднородном полупроводнике практически вся примесь ионизирована, а междузонные переходы практически отсутствуют, то $n \approx N_d$ и формула (2.17) переписется так:

$$E = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N_d} \frac{dN_d}{dx}. \quad (2.18)$$

Отсюда видно, что чем больше градиент концентрации примеси, тем сильнее электрическое поле возникает в неоднородном полупроводнике. Следует, однако, иметь в виду, что это выражение справедливо лишь в том случае, когда отклонение концентрации носителей заряда от концентрации примесей вследствие диффузионного смещения невелико. Указанное отклонение достигает заметных величин при очень больших градиентах концентрации примесей, которые вызывают сильные электрические поля.

Для напряженности электрического поля в неоднородном полупроводнике можно получить еще одно соотношение, на основании следующих рассуждений.

Поскольку энергетический уровень E_c фактически представляет собой уровень потенциальной энергии электрона, то в неоднородном полупроводнике искривленное дно зоны проводимости полностью повторяет потенциальную энергию электрона $-q\varphi$, где φ – электростатический потенциал.

Следовательно, напряженность электрического поля будет равна

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{q} \frac{dE_c}{dx}. \quad (2.19)$$

Таким образом, чем сильнее искривление дна зоны проводимости в неоднородном полупроводнике, тем больше напряженность электрического поля в нем.

Типичным примером неоднородного полупроводника является слой, полученный в результате диффузии, например донорной примеси из газообразной фазы в полубесконечный полупроводник.

Как известно, распределение концентрации примесей, например доноров, в этом случае выражается дополнительной функцией ошибок:

$$N_d(x) = N_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2.20)$$

Рассмотрим характер электрического поля в таком диффузионном слое. Для упрощения расчета аппроксимируем дополнительную функцию ошибки экспоненциальной функцией вида

$$N_d(x) = N_s \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right), \quad (2.21)$$

где L_d – диффузионная длина донорной примеси, аналогичная диффузионной длине носителя заряда, определяемая из условия

$$N_d(L_d) = \frac{N_s}{e}. \quad (2.22)$$

Подставляя выражение (2.21) для распределения концентрации примеси в формулу (2.18), получим:

$$E = \frac{kT}{qL_d}. \quad (2.23)$$

Таким образом, напряженность электрического поля при экспоненциальном распределении примеси не зависит от координаты, т.е. электрическое поле во всем диффузионном слое постоянно.

Полученное решение иллюстрируется рис. 9.

Следует также отметить, что поскольку электрическое поле в диффузионном слое постоянно, то электрический потенциал и зонная диаграмма оказываются линейными.

Наличие электрического поля в неоднородном полупроводнике способствует ускорению переноса носителей. Это свойство используется, например, в дрейфовых транзисторах, у которых базовый слой является диффузионным. Благодаря сильному полю в базе время пролета неосновных носителей через базу удастся уменьшить в 4-8 раз по сравнению с транзисторами, база которых является однородной.

Если два полупроводника обладают одинаковой кристаллической структурой и отличие в постоянных решетки невелико, то, как правило, они частично или полностью смешиваются и ряд получающихся при этом сплавов также обладает полупроводниковыми свойствами. К примеру, такой непрерывный ряд полупроводниковых сплавов обнаруживается в системе кремний–германий. Такие сплавы не упорядочены, и в них будут наблюдаться микроскопические пространственные флуктуации концентраций атомов различного рода, которые могут занимать один и тот же тип узлов решетки. Эти флуктуации влияют на электрические свойства в микроскопическом

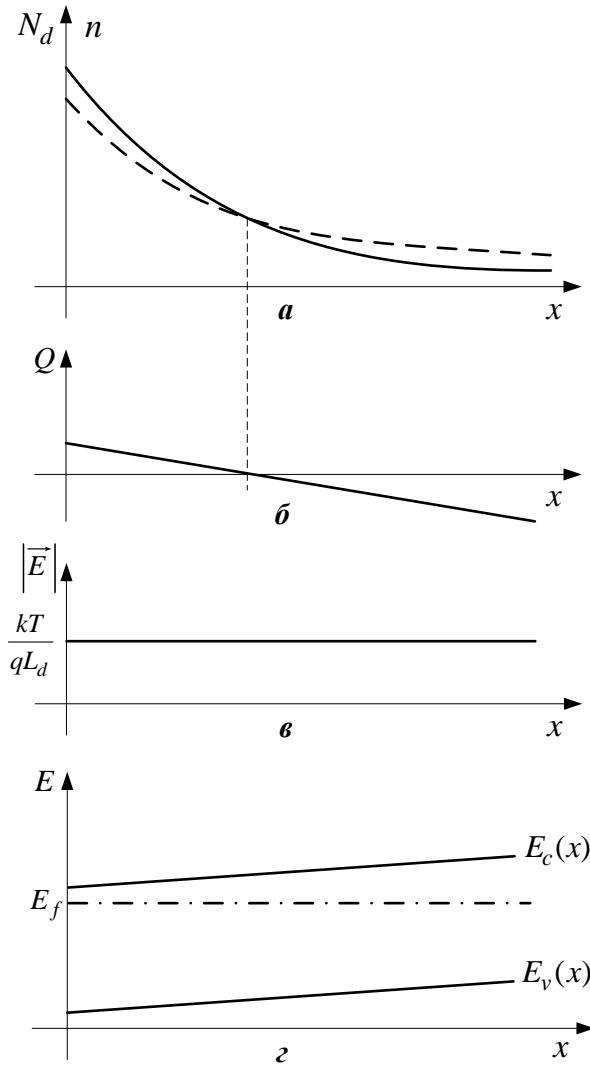


Рис. 9. Распределение концентрации примесей и концентрации электронов (а), объемного заряда (б), напряженности электрического поля (в) в неоднородном полупроводнике и его зонная диаграмма (г)

масштабе. Например, в сплавах *Si-Ge* области, содержащие больше атомов кремния, будут обладать большей запрещенной зоной, чем соседние области, обогащенные германием. Величина этих колебаний ширины запрещенной зоны будет зависеть от ряда факторов, но качественно можно видеть, что энергии зоны проводимости и валентной зоны по отношению к уровню Ферми будут контравариантными функциями положения (рис. 10). Действительно, положение уровня Ферми в любом кристалле, находящемся в тепловом равновесии, будет постоянным. Флуктуации E_c и ширины запрещенной зоны по отношению к E_f создают «ямы», в которых число электронов и дырок больше, чем в других местах зон. Несмотря на то, что концентрации n_0 и p_0 являются функциями положения, они во всех точках внутри вещества равны друг другу, если полупроводник является собственным и повсюду выполнено условие нейтральности.

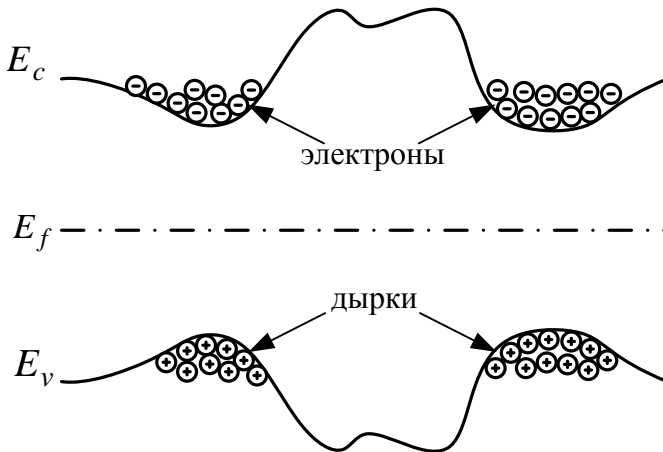


Рис. 10. Энергетические уровни в неоднородном полупроводнике. Контравариантное смещение энергетических зон по отношению к уровню Ферми

2.3. Особенности переноса носителей заряда в неоднородных полупроводниках

Важная особенность сильно легированных полупроводников определяется взаимодействием электронов одного атома одновременно с несколькими соседними. Именно такое взаимодействие приводит к движению носителей заряда в случайном силовом поле.

Действительно, при слабом легировании электрон взаимодействует только с одним из атомов примеси и энергия взаимодействия остается постоянной независимо от того, что сами примесные атомы в кристалле расположены хаотически.

При сильном легировании электрон взаимодействует сразу с несколькими атомами, число которых и их координаты различны в разных частях кристалла. Постоянство потенциальной энергии примесных электронов уже отсутствует, и она приобретает случайный характер.

Это значит, что потенциальное поле примесей представляет собой трехмерные случайно расположенные потенциальные неоднородности, форма и амплитуда которых также меняются в разных участках кристалла случайным образом. Но при этом уже нет ни дискретных уровней, ни обособленной примесной зоны.

Таким образом, хаотически распределенный потенциал обуславливает гофрировку зон, показанную схематически на рис. 11.

Минимумы потенциального рельефа в этой схеме представляют собой скопления атомов примеси в локальных областях, а максимумы – наоборот, области без примесных атомов в них.

Необходимо подчеркнуть, что случайное потенциальное поле приводит к гофрировке обеих зон, даже если кристалл легирован одним каким-либо видом примеси – донорами или акцепторами.

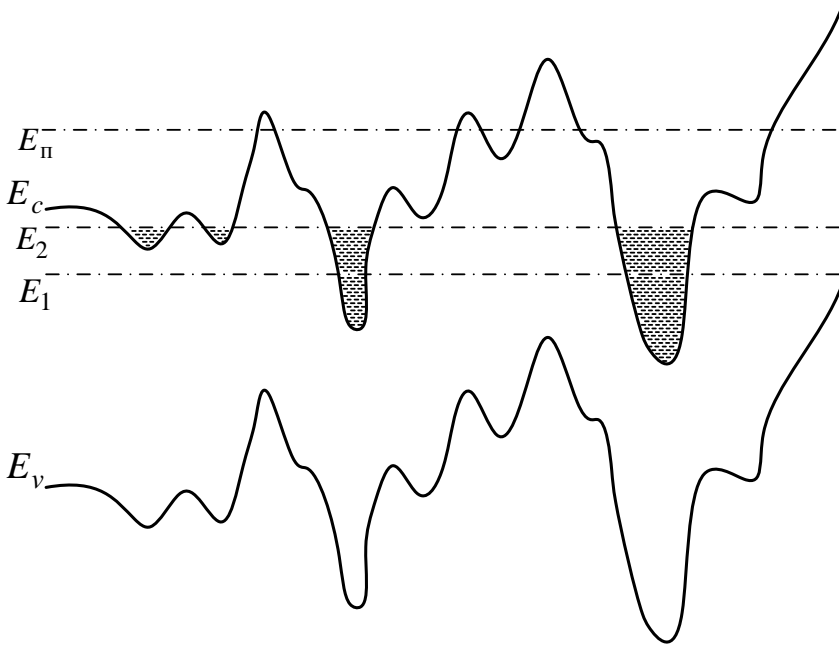


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая потенциальную энергию носителей заряда в случайном поле примесей

Это обусловлено тем, что потенциальный минимум для электронов одновременно является соответствующим максимумом для дырок.

Однако, если сильное легирование осуществлено примесью одного типа, то, как известно, уровень Ферми располагается в соответствующей разрешенной зоне.

Если же осуществить сильное легирование одновременно донорами и акцепторами, т.е. осуществить их компенсацию в полупроводнике, то уровень Ферми можно перевести в запрещенную зону.

Это трудно сделать с мелкими водородоподобными примесями, так как технологически сложно соблюсти условие $N_d = N_a$, необходимое для сильной компенсации ($n = p$).

Если же одной из примесей будет примесь, создающая в запрещенной зоне глубокие энергетические уровни с концентрацией N_t , то для компенсации достаточно соблюсти условие $N_t > N_d$, так как избыток глубокой примеси $N_t - N_d$ из-за ее большой энергии ионизации будет давать мало носителей. Образование гофрировки зон в сильно легированном и сильно компенсированном полупроводнике показано на рис. 12.

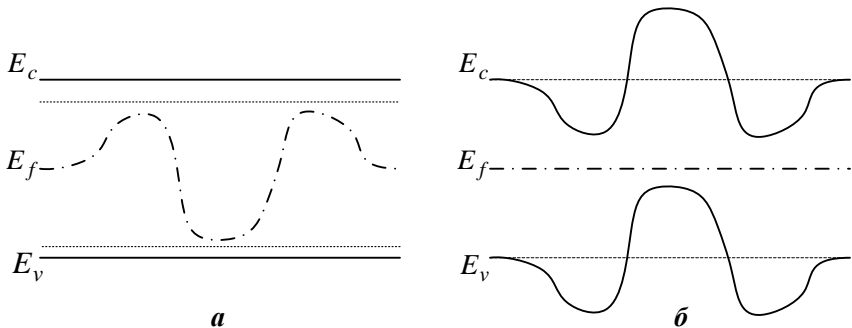


Рис. 12. Схема образования гофрированных зон в сильно легированном (а) и сильно компенсированном полупроводнике (б)

Кристалл с неоднородным, хаотическим распределением примесей можно мысленно разбить на контактирующие друг с другом части, в которых примесь распределена упорядоченно.

В каждой из таких частей будет своё положение уровня Ферми (рис. 12,а). Но при контакте подсистем уровень химического потенциала, как известно, выравнивается и опять имеет место гофрировка зон (рис. 12,б), но с уровнем

Ферми, как и полагается в отсутствие вырождения – в запрещенной зоне.

Эти особенности сильно легированного полупроводника проявляются в таком физическом явлении, как электропроводность. Рассмотрим некоторые из них: равновесное (проводимость), неравновесное (фотопроводимость).

Чтобы понять, каким образом происходит явление электропроводности – прохождение электрического тока в неупорядоченном полупроводнике – обратимся к рис. 11.

Проведем, например, в гофрированной зоне проводимости некоторый энергетический уровень, обозначенный на этом рисунке как E_1 .

Тогда большинство электронов, скопившихся в потенциальных ямах, окажутся изолированными друг от друга. Переход электронов из одной потенциальной ямы в другую при $E < E_1$ в этом случае невозможен.

При некотором повышении выделенного уровня до величины E_2 становится возможен переход электронов между некоторыми близкими потенциальными ямами посредством перескоков (прыжковая проводимость) или туннельного эффекта.

И только при достаточно большом уровне энергии электронов E_n , как видно из рис. 11, практически все электроны, скопившиеся в потенциальных ямах, смогут сообщаться друг с другом и по зоне проводимости сможет протекать электронный ток. Этот уровень E_n называют уровнем протекания.

Рассмотренный механизм можно понять из следующей аналогии: представим себе рельеф участка земной поверхности, на которой имеются хаотически расположенные ямы и бугорки. Как будет заполняться этот рельеф во время дождя? Вначале вода будет скапливаться в ямах, и они не сообщаются друг с другом. По мере усиления дождя

увеличиваются области, занятые водой, т.е. все большее количество ямок оказывается залитым. При еще большем количестве воды ее уровень повышается настолько, что, не смотря на отдельные бугры, возвышающиеся над водой, она может беспрепятственно омыwać их и протекать по всему рассматриваемому участку земли.

Таким образом, удельная проводимость неупорядоченного кристалла будет подчиняться закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}}{kT}\right), \quad (2.24)$$

где σ_0 – удельная электропроводность чистого беспримесного полупроводника.

Величина $E_{\text{п}}$ определяется амплитудой и масштабом (по оси x) флуктуаций «дна» зоны проводимости.

Физический смысл (2.24) заключается в том, что электронам для протекания необходимо преодолеть энергетический барьер, средняя величина которого равна $E_{\text{п}}$.

Явление фотопроводимости в полупроводнике с гофрированными зонами рассмотрим на примере сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника (рис. 13). При освещении его светом

$$\hbar\omega \geq E_g \quad (2.25)$$

электроны из валентной зоны перебрасываются в зону проводимости прямыми переходами (1).

Однако из-за стремления системы занять состояния с меньшей энергией они скапливаются в ямах гофрированного дна зоны проводимости (2).

Аналогично дырки, образованные за счет переходов (1), «всплывают» (3) и заполняют энергетические состояния в максимумах валентной зоны. Таким образом, происходит разделение электронов и дырок в пространстве.

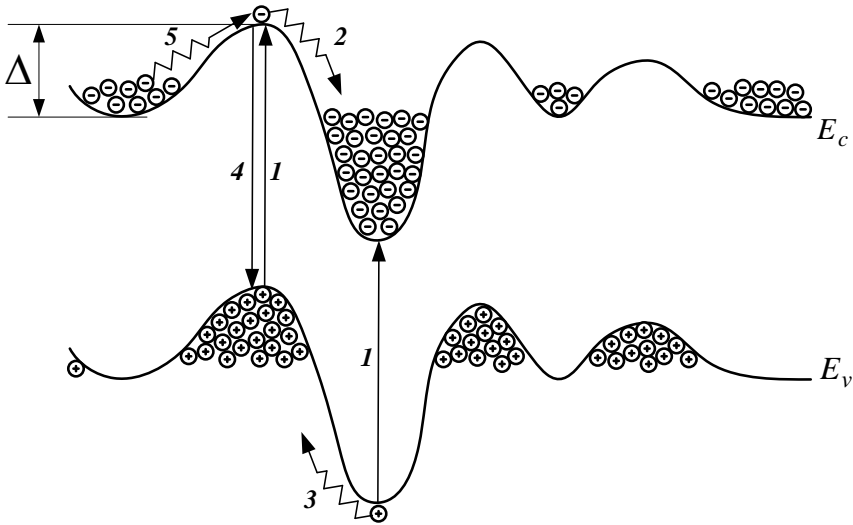


Рис. 13. Генерационные и рекомбинационные переходы в сильно легированном и сильно компенсированном полупроводнике

Электроны в минимумах зоны проводимости и дырки в максимумах валентной зоны обеспечивают фотопроводимость путем протекания. Как только свет выключен и генерация носителей заряда прекращена, в кристалле должна преобладать рекомбинация носителей.

Непрямые рекомбинационные переходы маловероятны, а для прямого обратного перехода (4) электрону необходимо преодолеть высоту барьера Δ (5). Если время жизни электрона в этом же полупроводнике при слабом легировании τ_0 , то из-за необходимости преодолеть барьер Δ время жизни увеличивается до

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right). \quad (2.26)$$

Величина Δ в свою очередь зависит от степени компенсации и степени легирования полупроводника и составляет 0,05 – 0,15 эВ. Поэтому, например, при 77 К значения τ на много порядков превышают значения τ_0 , т.е. флуктуации примесного потенциала приводят к значительному увеличению времени жизни, что может существенно влиять на величину фотопроводимости.

2.4. Механизмы проводимости поликристаллических полупроводниковых слоев

Механизм переноса заряда в поликристаллических полупроводниковых слоях точно не установлен. Вероятны два механизма проводимости (рис. 14):

- механизм термоэлектронной эмиссии;
- механизм дрейфа электронов вдоль проводящего канала.

Рассмотрим механизм термоэлектронной эмиссии. Величина барьера на границе двух зерен Z_1 и Z_2 определяется выражением

$$q\varphi_s = \frac{(qN_s)^2}{2\varepsilon_{\text{п}}\varepsilon_0 N_d}, \quad (2.27)$$

а ширина ОПЗ имеет вид

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\text{п}}\varepsilon_0\varphi_s}{qN_d}}. \quad (2.28)$$

Из (2.27) и (2.28) следует, что $d_0 = \frac{N_s}{N_d}$. В модели границы в виде системы двух диодов с барьером Шоттки, соединенных встречно, величина тока определяется выражением

$$I = \frac{I_{01} \cdot I_{02} \cdot \{\exp[qU/kT] - 1\}}{I_{02} \exp[qU/kT] + I_{01}}, \quad (2.29)$$

где I_{01} и I_{02} – токи насыщения первого и второго диодов; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

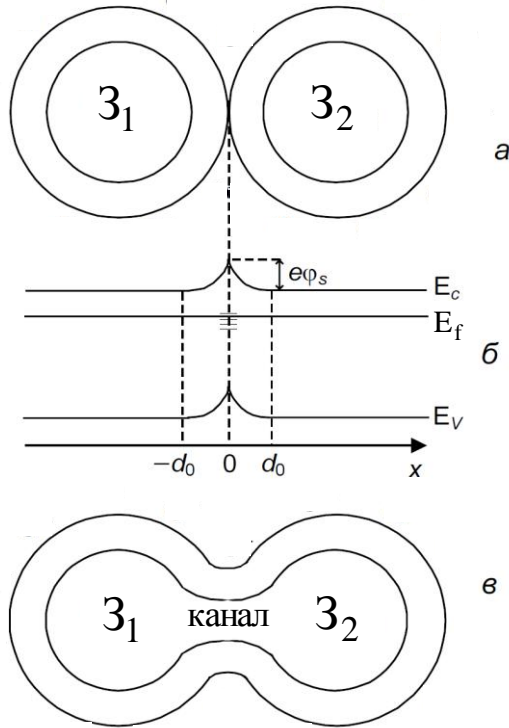


Рис. 14. Модели контактирования двух зерен при наличии: **а** – ОПЗ, обедненной электронами; **в** – канала проводимости. Энергетическая диаграмма контакта – **б**, в случае «**а**».

Если $I_{01} = I_{02} = I_0$, то выражение (2.29) можно записать как

$$I = \frac{I_0 \{ \exp[qU/2kT] - \exp[-qU/2kT] \}}{\exp[qU/2kT] + \exp[-qU/2kT]}. \quad (2.30)$$

При $U \ll kT$ из выражения (2.30) следует

$$I = \frac{I_0 q U}{2kT}. \quad (2.31)$$

Откуда сопротивление одной границы

$$R_{\text{гр}} = \frac{2kT}{qI_0}. \quad (2.32)$$

Тогда выражение для проводимости слоя имеет вид

$$G = M \frac{qI_0}{2kT}, \quad (2.33)$$

где M – константа, величина которой определяется геометрическими размерами пленки и зерен.

В модели диффузионной теории выпрямления в барьере Шоттки

$$G = M \mu_n q n_0 \exp\left(-\frac{q\varphi_s}{kT}\right). \quad (2.34)$$

В модели диодной теории выпрямления

$$G = M \frac{q^2 n_0 \overline{v_n}}{8kT} \exp\left(-\frac{q\varphi_s}{kT}\right), \quad (2.35)$$

где $\overline{v_n}$ – средняя тепловая скорость электронов.

В общем случае

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{q\varphi_s}{kT}\right), \quad (2.36)$$

где G_0 – предэкспоненциальный множитель, определяемый моделью выпрямления в барьере Шоттки.

Рассмотрим механизм дрейфа электронов вдоль проводящего канала. Выражение для проводимости в этом случае имеет вид

$$G_0 = \frac{q \mu_n n_0 l_M N_R d (d_M - 2d_0)}{n_M \omega_M d_k}, \quad (2.37)$$

где l_M и d_M – ширина и толщина проводящего канала; ω_M и n_M – длина проводящего канала и число каналов в цепочке, соединяющей контакты; d_k – толщина микрокристаллов; N_R – число цепочек в одном ряду слоя; d/d_k – число рядов в слое.

Введя обозначения $B = \frac{l_M d_M N_R d}{n_M \omega_M d_k}$ и $G_M = B q \mu_n n_0$,

проводимость полупроводникового поликристаллического слоя примет вид

$$G = G_M (1 - 2d_0/d_M). \quad (2.38)$$

2.5. Механизм фотопроводимости в полупроводниковых поликристаллических слоях

Механизм фотопроводимости поликристаллических слоев многие годы является предметом усиленного теоретического исследования. Из-за сложности структуры поликристаллической пленки очень трудно объяснить особенности всех наблюдаемых эффектов и предположить удовлетворительное теоретическое объяснение, которое охватывало бы все экспериментальные факты. Известные теории можно разделить на три категории:

- теория модуляции концентрации;
- теория модуляции барьеров;
- обобщенная теория.

Теория модуляции концентрации. Наиболее простое теоретическое объяснение фотопроводимости состоит в том, что при поглощении фотонов детектируемого излучения возрастает концентрация носителей тока в полупроводнике. Фотопроводимость при этом определяется следующим образом:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_l - \sigma_d}{\sigma_d} = \frac{n_l - n_d}{n_d} = \frac{\Delta n_n}{n}, \quad (2.39)$$

где σ_l – проводимость при освещении, σ_d – проводимость в темноте.

В концентрационной теории фотопроводимости в слоях оксидов металлов фотоответ обусловлен возбуждением носителя из одного равновесного состояния в другое.

Хотя участие различных эффектов захвата и процессов рекомбинации вполне вероятно, считается, что в рамках данной теории не требуется рассматривать модуляцию высоты барьеров на контактах между кристаллитами.

Теория модуляции барьеров. Основное положение барьерной теории заключается в том, что хотя фотоны и освобождают дополнительные носители и увеличивают проводимость, но главным эффектом является уменьшение высоты потенциальных барьеров между кристаллитами, составляющими поликристаллические слои. Это понижение барьеров приводит к росту эффективной подвижности носителей в пленке и, следовательно, к увеличению электропроводности.

Теории модуляции барьеров в свою очередь можно разделить на две разновидности в зависимости от типа контакта на границах кристаллитов.

В теории окисных барьеров (первая разновидность), считается, что окисный слой, окружающий каждый кристаллит, захватывает большое количество электронов и образует барьер Шоттки между кристаллитами.

Фотоны, обладающие достаточной энергией, освобождают электроны из барьерной области. Это и приводит к понижению высоты барьера между кристаллитами.

В рассматриваемой теории не учитывается возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Во второй разновидности барьерной теории постулируется существование на поверхности каждого кристаллита области p -типа проводимости, окружающей зерно n -типа проводимости. Таким образом, считается, что весь слой состоит из включенных последовательно p - n - p -...- n - p - n -переходов.

Данная теория количественно объясняет наблюдаемую температурную зависимость проводимости слоя при различной степени окисления.

Обобщенная теория. Основой данной теории является предположение о том, что наблюдаемые экспериментально свойства пленки являются следствием усредненных свойств многих кристаллитов.

Например, на 1 см^2 площади слоя может приходиться до 10^8 кристаллитов. Сопротивление слоя складывается из сопротивления барьеров и сопротивления самих кристаллитов.

Изменение проводимости при освещении слоя может быть вызвано изменением эффективной подвижности μ^* и описывается следующим выражением:

$$\Delta\sigma = q\mu^* \Delta p + qr\Delta\mu^*, \quad (2.40)$$

поскольку $\mu^* = \mu \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right)$, то

$$\Delta\mu^* = -\frac{q\mu\Delta\phi_b}{kT} \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right), \quad (2.41)$$

где ϕ_b – высота барьера, $\Delta\phi_b$ – изменение высота барьера, вызванное светом.

Выражение (2.40) можно записать в виде

$$\Delta\sigma = q\mu^* (1 + B)\Delta p, \quad (2.42)$$

где B – параметр модуляции барьера, определяемый по формуле

$$B = \frac{\Delta\mu^* \Delta\rho}{\mu^* \rho}. \quad (2.43)$$

Очевидно, что если модуляции барьера не происходит, то $B=0$, и изменение проводимости пропорционально только изменению концентрации носителей.

2.6. Процессы переноса носителей заряда в поликристаллическом полупроводнике при адсорбции газов на его поверхности

В зависимости от характера взаимодействия адсорбата (частицы газа) и адсорбента (полупроводника) различают физическую и химическую адсорбции. Физическая адсорбция обусловлена поляризационным взаимодействием Ван-дер-Ваальса, химическая – ковалентными силами с возможным участием ионного взаимодействия. Результатом химической адсорбции является образование химической связи между адсорбатом и адсорбентом.

Согласно электронной теории адсорбции, в случае физической адсорбции адсорбируемая частица и адсорбент рассматриваются как две независимые квантовомеханические системы. Действие адсорбента на адсорбируемую частицу рассматривается как слабое возмущение и может быть проанализировано методами теории возмущений.

Химически адсорбированная на поверхности адсорбента частица газа и адсорбент формируют единую квантовомеханическую систему. Изменение электронных состояний адсорбата и адсорбента при образовании единой системы приводит к появлению в полупроводнике локальных поверхностных энергетических уровней для электронов и дырок. В случае захвата этими энергетическими состояниями свободных носителей заряда происходит «заряжение» поверхности адсорбента по отношению к его объему. Такой вид хемосорбции называют «прочной» хемосорбцией.

Образование химической связи между адсорбатом и адсорбентом без участия свободных носителей заряда называется «слабой» хемосорбцией.

Взаимодействие полупроводника с газовой средой приводит к локализации некоторого количества носителей заряда на его поверхности и образованию области пространственного заряда (ОПЗ). На расстоянии, равном ширине ОПЗ W , происходит изгиб энергетических зон на величину, равную значению поверхностного потенциала φ_s .

Помимо энергетических состояний, обусловленных хемосорбированными частицами, реальная поверхность адсорбента обладает также энергетическими состояниями «биографического» происхождения (поверхностные уровни Тамма и Шокли, структурные дефекты поверхности, примеси и др.), что вызывает локализацию заряда на поверхности и при отсутствии хемосорбированных частиц. При этом важной характеристикой является степень покрытия Θ , равная отношению концентрации адсорбированных частиц на поверхности адсорбента N_{ads} к их концентрации в монослое N_{ml} (единичном, плотно упакованном слое частиц, рис. 15):

$$\Theta = \frac{N_{ads}}{N_{ml}}. \quad (2.44)$$

Для различных видов адсорбции существуют характерные температурные интервалы. Химическая адсорбция и физическая адсорбция валентно-насыщенных молекул различных газов протекают в области температур от 300 до 600 К и от 100 до 300 К соответственно. В области температур более 700 К взаимодействия газов с твердыми телами могут приводить к образованию различных дефектов.

Многие оксиды металлов являются полупроводниками с электронным типом проводимости. Общепринятым считается следующий механизм электропроводности полу-

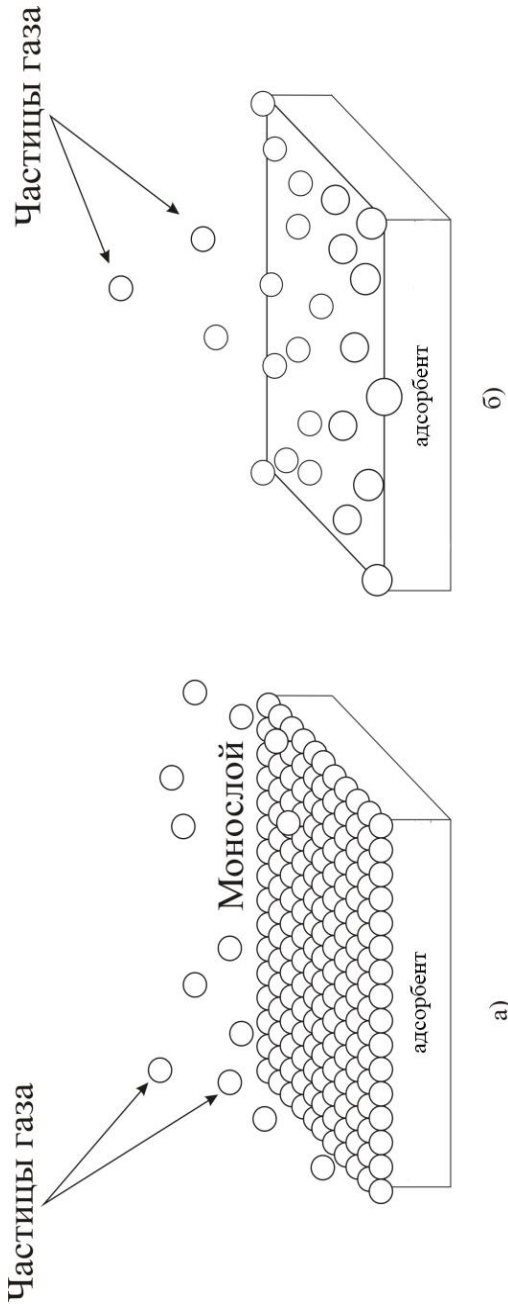


Рис. 15. Степень заполнения поверхности адсорбента частицами газа: а) – монослой частиц; б) – частичное заполнение поверхности

проводниковых пленок на основе оксидов металлов с электронным типом проводимости в воздушной среде. Известно, что электронный тип проводимости некоторых широкозонных полупроводников на основе оксидов металлов (диоксид олова, оксид цинка и др.) обусловлен отклонениями их состава от стехиометрического, в частности, наличием вакансий кислорода и присутствием атомов металлов в междоузлиях кристаллической решетки.

При обычных условиях атмосферный кислород химически адсорбируется на поверхности полупроводника, создавая локальные поверхностные энергетические уровни акцепторного типа, и захватывает электроны из зоны проводимости. При этом приповерхностная область полупроводника обедняется электронами – образуется ОПЗ, появляется первоначальный изгиб зон.

Появление газа приводит к перераспределению свободных носителей заряда между разрешенными зонами и локальными поверхностными энергетическими уровнями и, как следствие, к изменению величины удельной проводимости полупроводникового чувствительного слоя (ЧС). При этом величина поверхностного потенциала по сравнению с его значением в исходном состоянии может изменяться.

Важной характеристикой, определяющей многие поверхностные и объемные свойства полупроводника, является положение уровня Ферми относительно краев разрешенных зон. Согласно электронной теории адсорбции положение уровня Ферми определяет следующие хемосорбционные свойства поверхности адсорбента:

– общее число частиц газа, химически связанных с поверхностью при заданных давлении и температуре. При смещении уровня Ферми к валентной зоне адсорбционная способность поверхности по отношению к акцепторным

молекулам падает, а по отношению к донорным молекулам растет;

– величину заряда поверхности при заданном ее заполнении хемосорбированными частицами. При смещении уровня Ферми к валентной зоне заряд поверхности уменьшается по абсолютной величине, если поверхность заряжена отрицательно, и увеличивается, если поверхность заряжена положительно;

– вероятность пребывания хемосорбированной частицы в состоянии «прочной» и «слабой» связи с поверхностью. В случае акцепторных частиц по мере смещения уровня Ферми к валентной зоне уменьшается относительное содержание на поверхности «прочной» формы хемосорбции за счет увеличения содержания «слабой» формы. При адсорбции донорных частиц смещение уровня Ферми к валентной зоне повышает содержание «прочной» формы за счет уменьшения «слабой» формы;

– реакцию способность хемосорбированной частицы, т.е. вероятность пребывания ее в радикальном или валентно-насыщенном состоянии. Тем самым от положения уровня Ферми оказывается зависящей каталитическая активность поверхности по отношению к данной реакции и селективность катализатора по отношению к нескольким параллельно протекающим реакциям;

– относительное содержание на поверхности обратимой и необратимой форм адсорбции (при определенных условиях). При смещении уровня Ферми к валентной зоне относительное содержание необратимой формы уменьшается в случае акцепторных частиц и возрастает в случае донорных частиц. Обратимая форма адсорбции ведет себя противоположным образом.

В объеме полупроводника положение уровня Ферми определяет концентрации свободных и локализованных носителей заряда, скорость рекомбинации носителей заряда,

электропроводность (сопротивление) и др. Таким образом, характер изменения проводимости полупроводника определяет основные хемосорбционные свойства его поверхности.

Основное влияние на величину проводимости поликристаллических полупроводников оказывают области межкристаллитных контактов. Предполагается, что при адсорбции различных газов происходит изменение концентрации носителей зарядов в разрешенных зонах полупроводника, а, следовательно, и вариация величины потенциального барьера $\varphi(x)$ между отдельными зёрнами материала поликристаллического слоя.

Таким образом, к числу основных проблем моделирования процесса переноса следует отнести проблему размерных эффектов, определяемых характеристическими размерами толщин слоя и средними размерами нанокристаллитов, областей пространственных зарядов как вблизи поверхности мелкодисперсного слоя, так и в приконтактных слоях отдельных нанокристаллитов.

Характер зависимости $\varphi(x)$ определяет механизм переноса носителей заряда, который может быть либо надбарьерным, либо туннельным.

Упрощенная структура слоя поликристаллического полупроводника с металлическими электродами показана на рис. 16. В общем случае кристаллические зёрна могут иметь различные геометрические размеры d и взаимную ориентацию. Схематическое изображение возможного распределения потенциала вдоль такой структуры для одномерной задачи может быть представлено в виде (рис. 17).

Границам раздела металлический электрод – кристаллическое зёрно соответствуют координаты $x = x_0, x = x_M$, а межзёрненным границам – $x = x_1, x = x_2, x = x_3, x = x_j$. Отсчет потенциала ведется от дна зоны

проводимости в электрически нейтральной области кристаллического зерна, значения потенциалов на границах зерен обозначаются $\varphi(x_i) = \varphi_{Si}$, на границах металлический электрод – кристаллическое зерно $\varphi(x_0) = \varphi_{S0}, \varphi(x_M) = \varphi_{SM}$ соответственно. Ширина области пространственного заряда (ОПЗ) у одной из границ зерен обозначена W , энергетическое положение уровня Ферми E_F . В случае, если размеры отдельных монокристаллических зерен существенно превышают ширину ОПЗ на границе зерна и длину свободного пробега в электронейтральной области, удельная проводимость поликристаллического слоя может быть записана обычным образом.

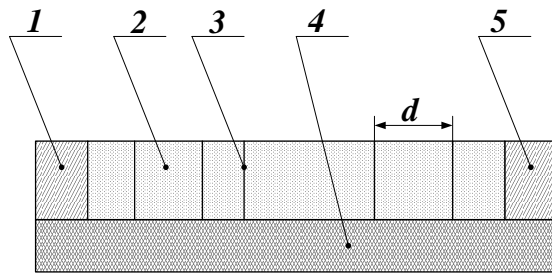


Рис. 16. Упрощенная структура слоя поликристаллического полупроводника с металлическими электродами: **1, 5** – металлические электроды; **2** – кристаллическое зерно; **3** – межзеренная граница; **4** – диэлектрическая подложка

В общем случае, величина заряда, локализованного у межзеренных границ $x = x_i, i = 1, 2, 3 \dots b$, определяется морфологией поверхности кристаллических зерен, а также наличием ионизированных атомов примесей, диффундировавших с поверхности слоя по межзеренным границам, в том числе и ионов анализируемого газа.

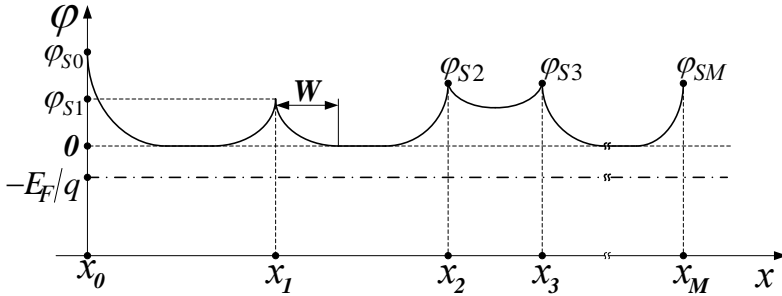


Рис. 17. Распределение потенциала в слое поликристаллического полупроводника с металлическими электродами

Зарядка поверхности приводит к формированию потенциального барьера у границы раздела с величиной поверхностного потенциалов φ_S и различными размерами ОПЗ – W .

В первом приближении можно считать, что плотность заряда на межзеренной границе N_S достигает $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что позволяет оценить величину максимального поверхностного потенциала на границах зерен φ_S . Из условия электронейтральности $qN_S = 2qNW$, с учетом

$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_S}{qN}}$, величина φ_S определяется в виде

$$\varphi_S = \frac{qN_S^2}{8\varepsilon\varepsilon_0N}, \quad (2.45)$$

где N – концентрация ионизированных атомов в ОПЗ у межзеренных границ. Величину заряда N_S можно оценить, учитывая энергетическое положение уровней, сформированных в запрещенной зоне полупроводника

адсорбированными на поверхности слоя атомами анализируемого газа, а также положение уровня Ферми.

Представляет интерес исследовать зависимость глубины потенциальной ямы от размера d кристаллического зерна n -типа проводимости, для случая обеднения приграничных областей.

При этом предполагается, что атомы донорной примеси равномерно распределены по объему кристаллического зерна и полностью ионизированы $N_d^+(x, \varphi) = N$, а размеры кристаллических зерен не превышают $d < (W_1 + W_2)$, где W_1, W_2 – размеры ОПЗ у межзеренных границ соответственно. Тогда, в приближении обедненного слоя уравнение Пуассона, с граничными условиями примет вид

$$\begin{cases} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = -\frac{qN}{\varepsilon_0}, \\ \varphi(x_i) = \varphi_{S_i}, \\ \varphi(x_{i+1}) = \varphi_{S_{(i+1)}}. \end{cases} \quad (2.46)$$

Решая (2.46), можно найти для случая $i=1$, $x_1=0$, $x_2=d$, $x_1 < x < x_2$:

$$\varphi(x) = -\frac{qN}{2\varepsilon_0} x^2 + \left(\frac{\varphi_{S2} - \varphi_{S1}}{d} + \frac{qNd}{2\varepsilon_0} \right) x + \varphi_{S1}. \quad (2.47)$$

Распределение потенциала достигает минимального абсолютного значения φ_{\min} при $x = x_{\min}$, где $x_{\min} = \frac{(\varphi_{S2} - \varphi_{S1})\varepsilon_0}{dqN} + \frac{d}{2}$, при этом

$$\varphi_{\min} = \varphi(x_{\min}) = \left[\frac{(\varphi_{S2} - \varphi_{S1})}{d} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2qN}} + d \sqrt{\frac{qN}{8\varepsilon_0}} \right]^2 + \varphi_{S1}. \quad (2.48)$$

Глубина потенциальной ямы $\varphi_{Я}$ определяется как $\varphi_{Я} = (\varphi_{S1} - \varphi_{\min})$, если $\varphi_{S1} < \varphi_{S2}$, и $\varphi_{Я} = (\varphi_{S2} - \varphi_{\min})$, если $\varphi_{S1} \geq \varphi_{S2}$.

Выражения (2.45 – 2.48) позволяют оценить распределение потенциала в кристаллическом зерне и высоты потенциальных барьеров на границах кристаллических зерен $(\varphi_{S1} - \varphi_{\min})$ и $(\varphi_{S2} - \varphi_{\min})$ полупроводника относительно дна потенциальной ямы для $d < (W_1 + W_2)$.

На рис. 18 приведены распределения потенциала соответствующие случаю $\varphi_{S1} = \varphi_{S2} = 0,3$ В, $N = 10^{17}$ см⁻³, $\varepsilon = 12$, для различных $0 < d < (W_1 + W_2)$, при этом ширина ОПЗ составила $W = W_1 = W_2 = 63$ нм.

На рис. 19 представлена зависимость глубины потенциальной ямы $\varphi_{Я}$ от размера кристаллического зерна d . Видно, что глубина потенциальной ямы изменяется вследствие суперпозиции электрических полей ОПЗ у межзеренных границ. Таким образом, варьируя размерами кристаллических зерен, можно целенаправленно управлять распределением потенциала в таком полупроводнике.

Основное влияние на процессы переноса электронов поперек межзеренных границ, будут оказывать параметры чередующихся потенциальных барьеров и ям. Известно, что в ряде случаев коэффициент прохождения через многобарьерную систему может стать больше коэффициента прохождения через любой отдельный барьер этой системы. В связи с этим целесообразно рассмотреть совокупное влияние потенциальных барьеров и ям на процесс переноса носителей заряда в такой структуре.

В предположении о том, что распределение потенциала не зависит от времени, определение характера

движения электрона сводится к решению стационарного одномерного уравнения Шредингера (2.11).

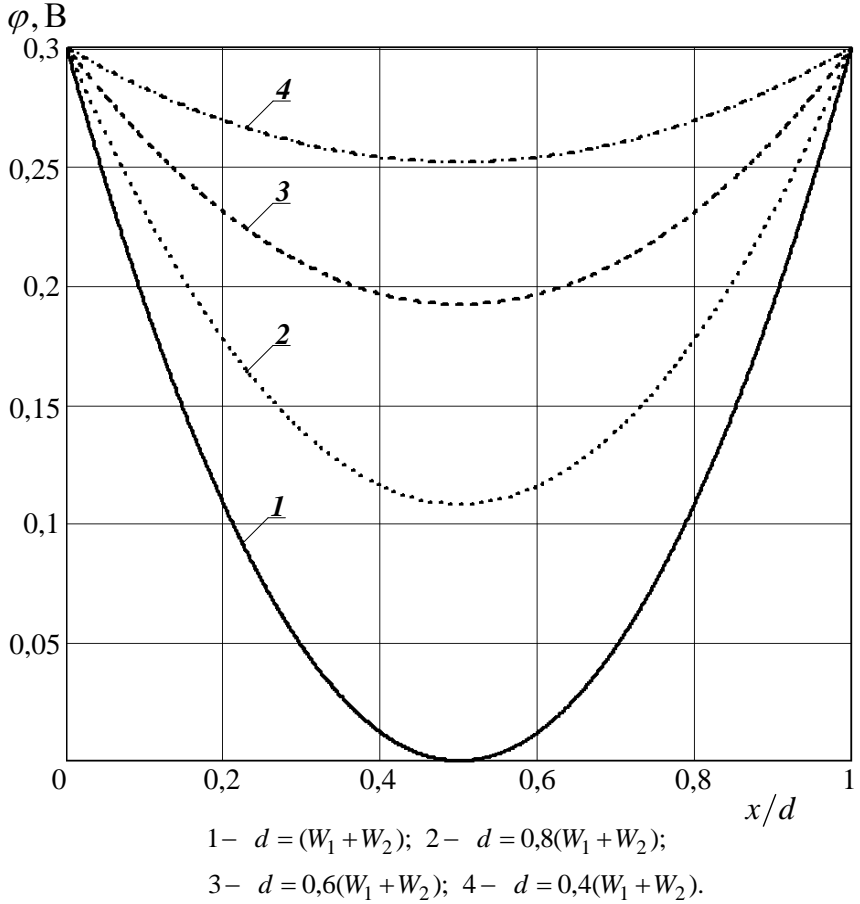


Рис. 18. Распределение потенциала в кристаллических зернах различных размеров d

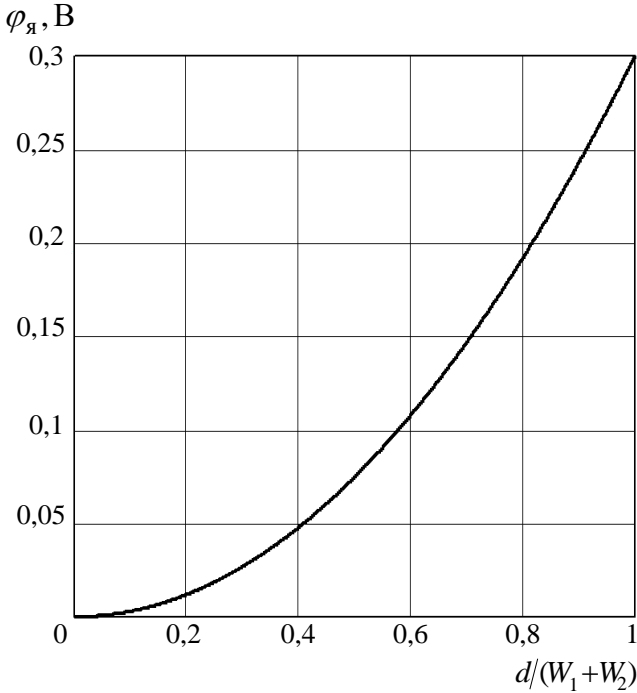


Рис. 19. Зависимость глубины потенциальной ямы от размера кристаллического зерна

Расчет проводился для ЧС поликристаллического полупроводника со следующими значениями электрофизических свойств $N = 10^{19} \text{см}^{-3}$, $\varepsilon = 12$, $m = 0,274 \cdot m_e$, (m_e – масса электрона) для различных межзеренных потенциальных барьеров $\varphi(x)$, приведенных на рис. 20. Зависимости коэффициентов прозрачности потенциальных барьеров D от приведенной к $E_q/(q\varphi_S)$ энергии электрона представлены на рис. 21.

Таким образом, размеры кристаллических зерен существенно влияют на коэффициенты прозрачности D потенциальных барьеров.

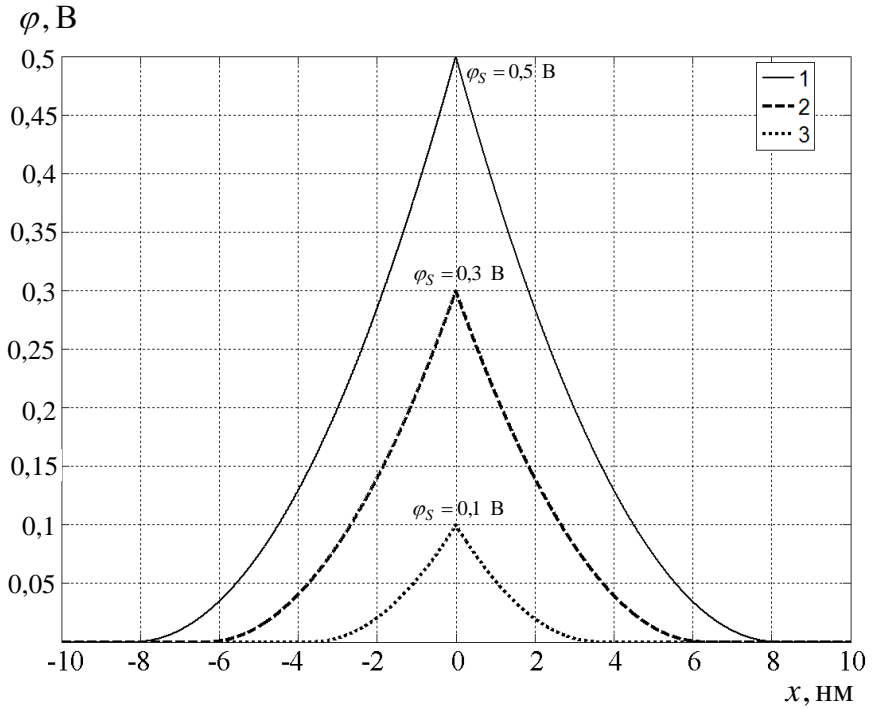


Рис. 20. Вид потенциального барьера на межзеренной границе для различных φ_S

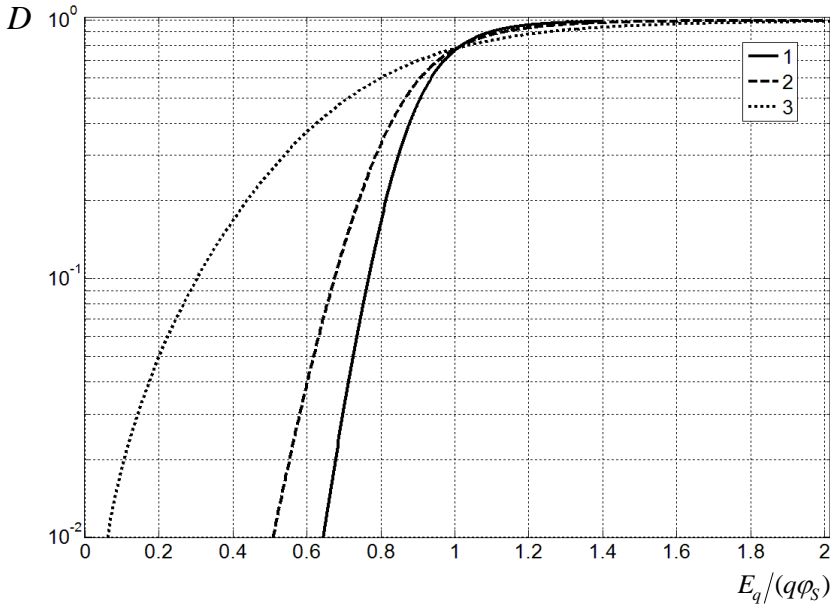


Рис. 21. Зависимости коэффициентов прозрачности потенциальных барьеров от энергии электрона (кривые 1, 2, 3 соответствуют потенциальным барьерам $\varphi(x)$, изображенным на рис. 20)

В первом приближении коэффициент прозрачности $D_b(E_q)$ системы из b одинаковых межзеренных барьеров $\varphi(x)$ можно оценить выражением

$$D_b(E_q) = [D(E_q)]^b, \quad (2.49)$$

где $D(E_q)$ – коэффициент прозрачности межзеренного барьера, b – количество барьеров.

Зависимости коэффициентов прозрачности от энергии для системы из семи последовательно расположенных потенциальных барьеров с $\varphi_S = \varphi(0) = 0,5$ В (см. рис. 20), полученные с помощью (2.11), – сплошная линия, и с

помощью (2.49) – пунктирная линия, приведены на рис. 22, где $D(E_q)$ соответствует кривой 1 на рис. 21. Видно, что увеличение количества барьеров приводит к энергетическому спектру, подобному спектру сверхрешетки, однако такой «идеальный» модельный пример на практике не реализуется, в связи с чем возможна оценка $D_b(E_q)$ по (2.49).

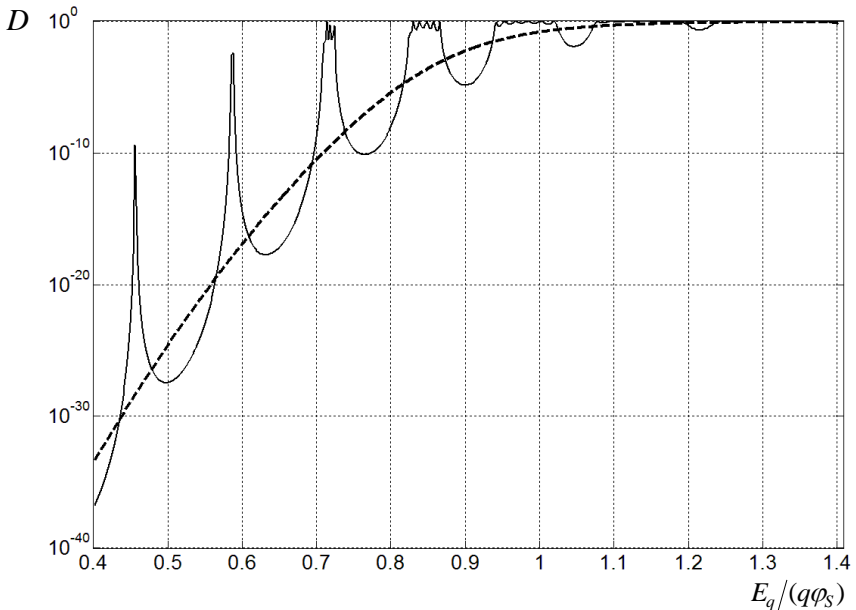


Рис. 22. Зависимости коэффициентов прозрачности от энергии электрона для системы из семи потенциальных барьеров, рассчитанные с помощью (2.11), – сплошная линия, с помощью (2.49) – пунктирная линия

Моделирование процесса переноса носителей заряда с учетом квантовомеханических эффектов распределения электронов по энергиям может быть построено на основе известных из теории термоэлектронной эмиссии выражений

для плотности тока в контакте металл-полупроводник и в поликристаллических слоях. Выражение для плотности тока, учитывающее помимо надбарьерного переноса носителей заряда их туннелирование сквозь потенциальные барьеры на границах зерен, может быть представлено в виде

$$J = M \left[e^{\left(\frac{qU}{kT}\right)} - 1 \right] \int_0^{\chi - E_F} e^{\left(\frac{E_q - E_F}{kT}\right)} \cdot D_b(E_q) dE_q, \quad (2.50)$$

где M – коэффициент, величина которого зависит от электрофизических свойств и размеров кристаллических зерен; T – температура; U – внешнее напряжение; χ – средняя величина работы выхода электрона из поликристаллического слоя; k – постоянная Больцмана.

Выражение (2.50) позволяет оценить величину плотности тока, протекающего в слое неоднородного полупроводника, с учетом влияния размерных эффектов, связанных с особенностями структуры поликристалла.

Заключение

В учебном пособии рассмотрены некоторые особенности кинетических явлений в неоднородных полупроводниках: массоперенос и перенос носителей заряда. Описаны модели процессов диффузии для случаев, когда направление потока диффундирующего вещества перпендикулярно или параллельно границам раздела областей с различным коэффициентом диффузии. Причем для второго случая приведены модели процессов ускоренной диффузии в структурах с неоднородностями цилиндрической и прямоугольной конфигураций.

Даны модельные представления о влиянии внутреннего электрического поля на процесс диффузии в неоднородных полупроводниках. Рассмотренные модели массопереноса имеют большое значение для оптимизации технологических процессов изготовления структур твердотельной электроники. К таким процессам относятся, например, процессы перераспределения примеси между эпитаксиальным слоем и полупроводниковой подложкой, диффузии примесей в эпитаксиальную структуру, а также диффузия примесей в полупроводник из предварительно легированных диэлектрических слоев.

Кроме того, рассмотренные в учебном пособии модели могут быть использованы для решения других задач при проектировании и технологии элементов твердотельной электроники, таких как оптимизации технологических режимов процесса геттерирования, формирования элементов с улучшенными значениями отдельных параметров, прогнозирования процессов деградации их электрофизических свойств и характеристик.

Рассмотренные в учебном пособии особенности энергетического строения неоднородных полупроводников в рамках ковариантного и контрвариантного смещений

энергетических зон по отношению к уровню Ферми позволяют понять механизм переноса носителей заряда в таких полупроводниках.

Обсуждаются механизмы фотопроводимости в поликристаллических пленках полупроводников в представлении теорий модуляции концентрации носителей зарядов, модуляции параметров барьеров и обобщенной теории.

Представлена модель распределения потенциала в слое поликристаллического полупроводника, позволяющая с учетом размерных эффектов и адсорбции газов на поверхности полупроводника уточнить механизм переноса носителей заряда в слое.

Приведенные модели могут быть полезны при разработке и изготовлении кондуктометрических сенсоров газов, а также ряда других элементов твердотельной электроники на основе структур металл-полупроводник.

Следует отметить, что успех применения тех или иных моделей в первую очередь зависит от глубины понимания физических процессов, протекающих в неоднородных полупроводниках и структурах элементов твердотельной электроники, сформированных на их основе.

Библиографический список

1. Степаненко И.П. Основы микроэлектроники: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001. – 488 с.: ил.
2. Новиков В.В. Теоретические основы микроэлектроники: учеб. пособие для радиотехнич. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1972. – 352с.
3. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 352с.
4. Полупроводниковые фотоприемники: ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра // И.Д. Анисимова, И.М. Викулин, Ф.А. Зайтов, Ш.Д. Курмашев; под ред. В.И. Стафеева. – М.: Радио и связь, 1984. – 216 с.
5. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. – М.: Наука, 1967. – 416 с.
6. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы. – М.: Лань, 2006. – 480 с.
7. Определение свойств структур твердотельной электроники методами емкостных характеристик: учебное пособие / А.Г. Захаров, С.А. Богданов, Г.М. Набоков. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009. – 108 с.
8. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники: учебное пособие. – М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. – 496 с.
9. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 432 с.
10. Богданов С.А., Захаров А.Г. Влияние дефектов на электрофизические свойства структур твердотельной электроники. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 172 с.

11. Захаров А. Г., Какурина Н. А., Какурин Ю. Б. Моделирование массопереноса в неоднородных структурах твердотельной электроники – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2010. – 138 с.

12. Захаров А.Г. Физические основы микроэлектроники: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2006. – 335 с.

13. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.

Учебное издание

**Захаров Анатолий Григорьевич
Богданов Сергей Александрович
Какурина Наталья Андреевна
Какурин Юрий Борисович**

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Учебное пособие

Ответственный за выпуск Богданов С.А.
Редактор Надточий З.И.
Корректор Надточий З.И.

Подписано в печать 2014 г.
Заказ № 50. Тираж 30 экз.
Формат 60x84 1/16. Усл. п. л. – 4,5. Уч.-изд. л.– 4,4.

Издательство Южного федерального университета
344091, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел. (863)2434166.
Отпечатано в Секторе обеспечения полиграфической продукцией в
г. Таганроге отдела полиграфической, корпоративной и сувенирной
продукции ИПК КИБЛ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ
ГСП 17А, Таганрог, 28, Энгельса, 1. Тел (8634)371717.