

Термодинамічні властивості монокристалів кремнію, легованих домішкою бора

О.В. Панченко*

Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006 Запоріжжя, Україна

(Отримано 01.09.2016; опубліковано online 20.02.2017)

У роботі описуються особливості термодинамічних властивостей монокристалів кремнію, легованих домішкою бору. Встановлено залежність розрахованої конфігураційної ентропії монокристалів від ступеню легування бором без урахування і з урахуванням параметра комплексоутворення домішки. Проведено аналіз енергії Гіббса при різних ступенях легування бором. Робота має за мету встановити вплив утворення комплексів бору на внутрішню енергію кристала в цілому, розкрити та поглибити уяву про утворення комплексів домішки бору в монокристалах кремнію.

Ключові слова: Монокристали кремнію, Конфігураційна ентропія, Енергія Гіббса, Параметр комплексоутворення, Домішка бору.

DOI: [10.21272/jnep.9\(1\).01019](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01019)

PACS numbers: 61.72.sd, 64.70.kg, 65.40.gd

1. ВСТУП

Стан дефекту в монокристалах кремнію має вплив на його електричні та фізичні властивості. Процеси зародження і зростання дефектів безпосередньо залежать від наявності в монокристалі кремнію фонових домішок кисню і вуглецю. Присутність в бездислокаційних монокристалах в порівнянних концентраціях, як фонових домішок, так і власних міжвузлових атомів кремнію, домішкових атомів і вакансій – призводить до складних взаємодій між ними.

При сильному легуванні монокристалів кремнію, крім взаємодії домішок з атомами основної речовини і структурними дефектами, можлива взаємодія атомів легуючого речовини один з одним [1-3].

Є наступні визначення щодо рівноважної мікродомішки в кристалі:

1) домішка (одноатомна, молекулярна, дефект) вписується в локальну симетрію кристала. Отже, її потенціал характеризується або точковою групою кристала, або елементами точкової симетрії, що входять в малу групу;

2) домішкові атоми утворюють зв'язки з основними атомами. Ці зв'язки можна розглядати як деформовані зв'язки основної решітки. До домішкового дефекту необхідно зараховувати атоми основної решітки, що утворюють зв'язки з домішковими атомами. Дефект деформує зв'язок основних атомів, тому може розглядатися як домішка.

Зв'язки домішкових станів деформовані, вони у симетричному відношенні еквівалентні зв'язкам основної решітки. Тому основний багатоелектронний стан решітки формується разом з основним станом домішкових елементів. Щільність зарядів багатоелектронної функції основного стану рівномірно розподілена по решітці, за винятком окремих зсувів (розрядження), відповідних домішок. Вони позначаються на енергетичному рівні основного стану. При наявності домішок він викривляється – замість прямої з'являється крива з максимумами або мінімумами енергій.

Результатом взаємодії домішкових атомів є утворення комплексів домішок, атомів матриці з домішками, а також комплексів домішок з фоновими домішками.

Внутрішні міждомішкові взаємодії в монокристалічному кремнії змінюють вільну енергію кристала, як замкнутої термодинамічної системи. У свою чергу розрізняють статистичні, зарядові, потенційні, асоціативні взаємодії.

Статистичні взаємодії пов'язані з розміщенням структурних елементів по позиціях кристалічної решітки. Вони в свою чергу впливають на конфігураційну ентропію системи.

Зарядові взаємодії – це частина електромагнітних взаємодій, що обумовлюють виконання закону збереження зарядів, однак не приводять до появи надлишкової енергії кристала.

Потенційні взаємодії – це комплекс різних взаємодій, що призводить до зміни вільної енергії за рахунок зростання потенційної енергії кристала. Взаємодії, при яких структурні елементи кристала не створюють асоціатив, самостійно розміщуються по позиціях кристалічної решітки.

Асоціативні (комплексоутворюючі) взаємодії призводять до утворення асоціатив або комплексів, тобто нових структурних елементів решітки, що володіють певними властивостями і розміщуються по кристалічним позиціях, як єдине ціле.

Комплекс домішки – це стійке утворення у вигляді квазімолекул в кристалічній матриці, яке володіє своїми індивідуальними фізичними властивостями. Комплекс має свою симетрію, яка відрізняється від симетрії правильного ідеального кристала, і, відповідно, може займати в решітці кілька еквівалентних положень щодо нерухомого базового атома.

Комплекс домішкових атомів – комплексів – це термодинамічно рівноважний дефект в твердому розчині, який розташований або в вузлах кристалічної решітки і є електрично активним, або в міжвузлях – електрично неактивний.

Вирощування бездислокаційних монокристалів кремнію легованих бором з мінімальним змістом

* pan.oks.81@mail.ru

дефектів є однією з найважливіших наукових задач. Заглиблення в механізми утворення комплексів домішок, їх термодинамічні властивості, дозволить встановити їх поведінку при різному легуванні домішок, зміні температурних умов вирощування, і т.п.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Метою роботи є встановлення термодинамічної ймовірності стану системи Si–B, а також знаходження взаємозв'язку з конфігураційною ентропією даної системи. Це дозволить розкрити особливості комплексів домішки B з точки зору статистичного підходу термодинаміки [4]. Дослідження вільної енергії Гіббса дозволить виявити вплив комплексів домішок на структуру кремнію в цілому.

Вивчення процесів теплового руху молекулярного та атомного хаосу є основою статистичних законів термодинаміки. Статистичні взаємодії пов'язані з розміщенням структурних елементів по визначених позиціях кристалічної решітки. Вони мають вплив на ентропію системи. Існує прямий зв'язок ентропії з ймовірністю знаходження атома (молекули) у будь-якому положенні кристалічної решітки. Поняття ентропії не апіорне, її не можна виміряти існуючими методами, але її можна розрахувати.

3. ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо термодинаміку взаємодії тільки між найближчими "сусідами", у нашому випадку, між атомами кремнію та бору. Ймовірність будь-якого стану системи – ω – представляє число розміщень N_1 атомів Si (N_{Si}) та N_2 атомів домішки на $N_{1,2} = N_1 + N_2$ атомних місцях. Кристалічна решітка містить $N_{1,2}$ атомних місць, кожне з яких може бути зайнято лише одним атомом [4, 5]. За наступними вихідними даними: дев'ять варіантів легування бором – $1,5 \cdot 10^{12}$, $5 \cdot 10^{13}$, $7 \cdot 10^{14}$, $1,1 \cdot 10^{15}$, $1,23 \cdot 10^{16}$, $2,2 \cdot 10^{17}$, $1,5 \cdot 10^{18}$, $3,7 \cdot 10^{19}$, $6 \cdot 10^{20}$ (N_B , см⁻³) (починаючи з малих значень концентрацій до межі розчинності); при $N_{Si} = 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³, знаходимо число способів змішування атомів обох складових системи Si–B за формулою

$$\omega = \frac{N_{1,2}!}{N_1!N_2!} \tag{1}$$

З урахуванням того, що концентрації атомів домішки бору відносно великі, число способів змішування теж буде великим. Тому для спрощення розрахунку провели відношення $N_{Si}:N_B$.

Відношення $N_{Si}:N_B$ для 1-го варіанту $3,33e^{10}$; для 2-го $\sim 1 \cdot 10^9$; для 3-го $\sim 7,14 \cdot 10^7$; для 4-го $\sim 4,5 \cdot 10^7$; для 5-го $\sim 4,1 \cdot 10^6$; для 6-го $\sim 2,3 \cdot 10^5$; для 7-го $\sim 3,33 \cdot 10^4$; для 8-го $\sim 1351,35$; для 9-го $\sim 83,33$. Термодинамічна ймовірність, число способів змішування двох складових кремнію та бору показує, що при збільшенні концентрації домішок зменшується число способів змішування, тобто збільшується вірогідність утворення комплексів домішок.

Ймовірність знаходження атомів у визначеній позиції кристалічної решітки тісно пов'язана з конфігу-

раційною (позиційною) ентропією – ентропією змішування. Статистичний підхід передбачає розрахунок конфігураційної ентропії монокристалічного кремнію легованого бором.

Конфігураційна ентропія визначається рівнянням Больцмана:

$$\Delta S_{конф} = k[\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)!] \tag{2}$$

де k – стала Больцмана, $k = R/N_0 = 1,38042 \cdot 10^{-23}$ Дж·град⁻¹; R – газова стала, $8,3143$ Дж·моль⁻¹·град⁻¹; N_0 – стала Авогадро, $6,024 \cdot 10^{23}$.

Використовуючи наближення Стирлінгу $\ln x! = x \ln x - x$, звільняємось від факторіалів [нижче N – число атомів A (Si) та домішки B; $(N-n)$ – число атомів A; $n \ll N$].

$$\text{Мольна частка атомів B } X_B = \frac{N}{n};$$

$$\text{Мольна частка атомів A } X_A = (1 - x_B) = \frac{N-n}{N};$$

З рівняння (2) отримуємо

$$\Delta S_{конф} = k[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)] \tag{3}$$

Оскільки $x_A = (1 - x_B)$ маємо

$$\Delta S_{конф} = -R[x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)] \tag{4}$$

За вихідними даними та формулою (4) була розрахована конфігураційна ентропія для різних ступенів легування бору монокристалів кремнію. Встановлена залежність конфігураційної ентропії від ступеню легування атомів домішки. Ця залежність представлена на рис. 1 (крива 1).

Відомо, що при збільшенні концентрації бору в монокристалі кремнію від $1,1 \cdot 10^{15}$ до межі розчинності $6 \cdot 10^{20}$ см⁻³, зростає частка цієї домішки у нейтральному стані, тобто відбувається утворення комплексів [6, 7]. У цьому випадку 30...60 % домішки бору в кремнії знаходиться у неактивному стані. Тому була розрахована конфігураційна ентропія з урахуванням ф-параметру комплексоутворення. Параметр ϕ відображає об'ємну частку групувань атомів у розтопі з переважно ковалентним типом зв'язку.

Розрахункова формула конфігураційної ентропії з урахуванням комплексів домішки має вигляд:

$$\Delta S_{конф} = -R \left[x_A(1-\phi) \ln \frac{x_A(1-\phi)}{x_A(1-\phi) + x_B} + x_B \ln \frac{x_A}{x_A(1-\phi) + x_B} \right] \tag{5}$$

Найбільш ймовірно, що вираз (5) відображає загальний випадок знаходження $\Delta S_{конф}$. Зокрема, для $\phi = 0$ вираз (5) приймає вид (4), тобто відображає ентропію змішування досконалих часток. Якщо $\phi = 1$, то згідно з виразом (5) $\Delta S_{конф} = 0$, тобто за умов повного блокування взаємодіючих атомів, має місце нульова позиційна ентропія. Приймаючи параметр комплексоутворення ϕ рівним 0,3 та 0,6 (30 % та 60 %), за формулою (5), були розраховані значення $\Delta S_{конф}$ та побудовані крива 2 та 3 відповідно (рис. 1, крива 2 та крива 3).

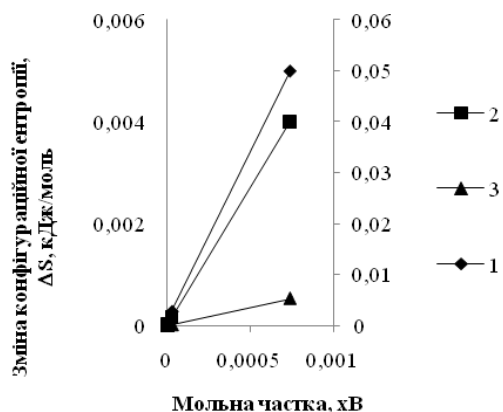


Рис. 1 – Залежність конфігураційної ентропії системи Si – В від ступіню легування атомів домішки бору у монокристалічному кремнії (крива 1); залежність конфігураційної ентропії атомів домішки бору при $\varphi = 0,3$ (крива 2); залежність конфігураційної ентропії атомів домішки бору при $\varphi = 0,6$ (крива 3)

При розрахунку енергії Гіббса або вільної енергії використовуємо співвідношення:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

де ΔG – енергія Гіббса або вільна енергія системи, кДж/моль; ΔH – ентальпія системи, кДж/моль; T – температура, °С; ΔS – ентропія системи, кДж/моль

Розраховуємо значення вільної енергії Гіббса для різних варіантів легування кремнію бором при температурах 473 °С, 580 °С та 900 °С (приймаємо для бору в кремнії $\Delta H = 2,03$ еВ; значення ΔS за даними рис. 1). Отримані результати представлені у вигляді наступних графіків.

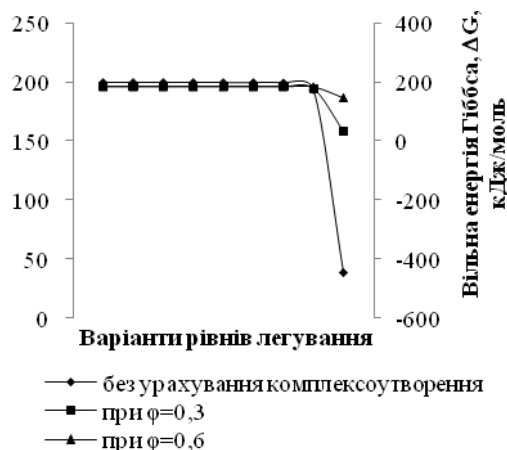


Рис. 2 – Зміна енергії Гіббса при різних ступінях легування бором ($T = 473$ °С), з урахуванням параметра φ 0,3 та 0,6

Виходячи з отриманих даних можна зробити висновки: термодинаміка дає негативну відповідь на можливість довільного протікання процесу: ($\Delta G > 0$) – без зовнішнього підводу енергії даний процес неможливий. Процес може довільно протікати тільки у зворотньому напрямку. Термодинаміка процесу має позитивну відповідь: ($\Delta G < 0$) – протікання процесу можливе, але за реальних умов такий процес не протікає. Тобто при різних ступенях легування домішками бору монокристалів кремнію змінюється вільна енергія

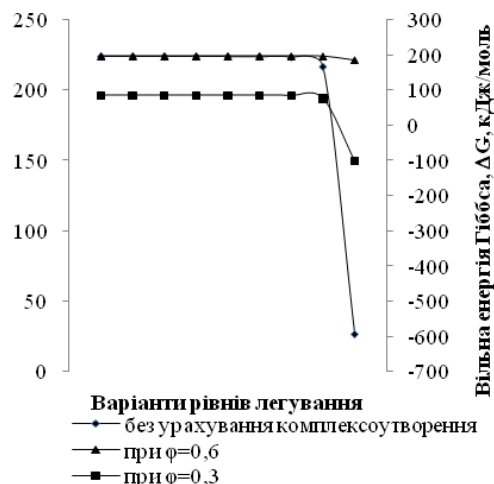


Рис. 3 – Зміна енергії Гіббса при різних ступінях легування бором ($T = 580$ °С), з урахуванням параметра φ 0,3 та 0,6

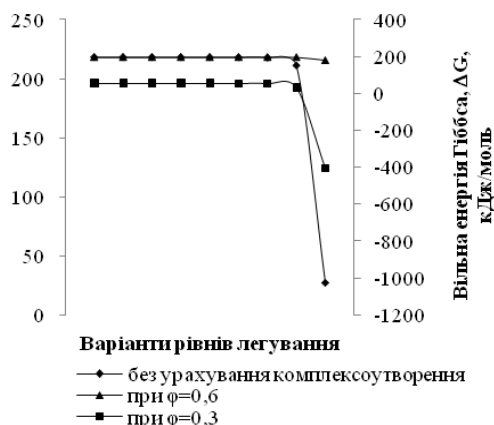


Рис. 4 – Зміна енергії Гіббса при різних ступінях легування бором ($T = 900$ °С), з урахуванням параметра φ 0,3 та 0,6

Гіббса, при збільшенні температури зменшується. Комплексоутворення домішок бору від 30 % до 60 % збільшує енергію Гіббса, має значний вплив температура на протікання процесу.

4. ВИСНОВКИ

З ростом рівня легування зростає як кількість способів змішування атомів, так і величина ентропії системи в цілому. Але в той же час, в процесі взаємодії атомів домішки бору в кремнії утворюються різного роду комплекси. Параметр комплексоутворення φ дозволив досить оцінити конфігураційну ентропію системи. Даними термодинамічними дослідженнями намагалися розкрити поведінку домішки при зміні зовнішніх факторів (температури ведення процесу).

При різних рівнях легування домішкою бору монокристалів кремнію спостерігаємо зміну вільної енергії Гіббса. Можна з точністю стверджувати, що на утворення комплексів впливають не тільки режими виробництва монокристалів кремнію, але і вплив самої природи взаємодіючих з атомами кремнію атомів домішок, взаємодія внутрішніх енергій системи в цілому. Результати досліджень певною мірою розкрили вплив комплексів бору на внутрішню енергію кристалу в цілому.

Thermodynamic Properties of Monocrystals of Silicon Doped Boron Impurity

O.V. Panchenko

Zaporizhzhya State Engineering Academy, 226, Soborny ave., 69006 Zaporizhzhya, Ukraine

The results of calculations of thermodynamic probability, number of ways of mixture of two components Si–B at different levels doped boron are found. Dependences of configuration entropy from a degree doped atoms of an impurity B and configuration entropy from a degree doped atoms of an impurity in view of complex formation are presented in the work. The results of calculations of Gibbs energy are found. The work aims to determine the effect of the formation of complexes of boron on the internal energy of the crystal as a whole, to discover and deepen the idea of the formation of complexes of boron impurities in silicon monocrystals.

Keywords: Monocrystals of silicon, Configuration entropy, Gibbs energy, Parameter of complexformation, Impurity of boron.

Термодинамические свойства монокристаллов кремния, легированных примесью бора

О.В. Панченко

Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006 Запорожье, Украина

В работе предоставлен расчет термодинамической вероятности состояния системы Si–B, т.е. число микросостояний системы при различных степенях легирования примесями. Установлена зависимость конфигурационной энтропии системы Si–B от степени легирования примеси B, а также зависимость конфигурационной энтропии данной системы с учетом комплексообразования примесей. Проведен анализ энергии Гиббса при разных степенях легирования. Работа имеет целью установить влияние образования комплексов бора на внутреннюю энергию кристалла в целом, раскрыть и углубить представление об образовании комплексов примеси бора в монокристаллах кремния.

Ключевые слова: Монокристаллы кремния, Конфигурационная энтропия, Энергия Гиббса, Параметр комплексообразования, Примесь бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.V. Bulyarskii, V.V. Svetukhin, P.E. L'vov, *Semiconductors* 34 No 4, 371 (2000).
2. И.Ф. Червоный, О.В. Панченко, Л.В. Осипова, *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні* 1, 25 (2010) (Y.F. Chervonyy, O.V. Panchenko, L.V. Osypova, *Novi materialy i tekhnolohiyi v metalurhii ta mashynobuduvanni* 1, 25 (2010)).
3. Т.В. Критская, В.А. Скачков, *Металургия* 13, 62 (2005) (T.V. Kritskaya, V.A. Skachkov, *Metallurgiya* 13, 62 (2005)).
4. С.В. Булярский, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках* (Москва: Наука: 1997) (S.V. Bulyarskiy, V.I. Fistul', *Termodinamika i kinetika vzaimodeystvuyushchikh defektov v poluprovodnikakh* (Moskva: Nauka: 1997)).
5. В.И. Фистуль. *Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение)* (Москва: Издательство Физико-математической литературы: 2004) (V.I. Fistul', *Atomy legiruyushchikh primesey v poluprovodnikakh (sostoyaniye i povedeniye)* (Moskva: Izdatel'stvo Fiziko-matematicheskoy literatury: 2004)).
6. Т.В. Критская, О.В. Панченко, *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники* No 1, 4 (2008) (T.V. Kritskaya, O.V. Panchenko, *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Materialy elektronnoy tekhniki* No 1, 4 (2008)).
7. И.Ф. Червоный, О.В. Панченко, *Металургия* No 16, 154 (2007) (I.F. Chervonyy, O.V. Panchenko, *Metallurgiya* No 16, 154 (2007)).