О РАСТВОРИМОСТИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С. ЗАЙНАБИДИНОВ, К.МУСАЕВ

В статье рассмотрены состояния примесных атомов в кристаллической решетке кремния и показано, что в зависимости от зарядового состояния и электронной структуры примесные атомы могут находиться в кристалле в виде изолированных атомов, комплексов, ассоциатов и микровключений. Под воздействием внешних воздействий эти атомы и включения преобразуются в другие виды тем самым изменяя электрофизические свойства полупроводников.

Conditions of impurity atoms in a crystal lattice of silicon are included in the article and it is provided that the dependence on a charging condition and elementary structure of impurity atoms can is in a crystal in the form of the isolated atoms, complexes and micro inclusions. Under the influence of external influences these atoms and micro inclusions will be transformed into other kinds thereby changing electro physical properties of a material.

Важным условием развития микроэлектроники и полупроводникового приборостроения является дальнейшее изучение физических явлений в полупроводниковых материалах и совершенствование кристаллических структур реальных кристаллов. Действительно, в настоящее время достигнуты огромные успехи в технологии выращивания полупроводниковых кристаллов с заданными параметрами. Благодаря этому разработаны сложные электронные и микроэлектронные системы, элементная база которых опирается на интегральные схемы и многослойные полупроводниковые структуры. Однако современный этап развития микроэлектроники требует создания совершенно новых или эффективно усовершенствования известных технологий получения материалов электронной техники, отвечающих требованиям наноэлектроники. Этим определяется большой интерес ученых и специалистов к технологиям получения и изучению структуры материалов электронной техники и наноэлектроники. В связи с этим в данном сообщении приводятся сведения о природе примесных атомов микро и наноразмерных дефектов в монокристаллах кремния.

Очевидно, что в определении качества полупроводниковых кристаллов наряду со структурными дефектами важную роль играют примесные атомы, как технологические, так и специально вводимые. Если считать что природа примесных атомов влияющих на концентрацию носителей тока изучены достаточно подробно и мы можем с большой вероятностью предсказывать их состояния в кристаллической решетке, то состояния и причины существования электрически неактивных атомов все еще остается до конца невыясненной.

Исследования показали[1], что электрически неактивные атомы, могут находится в кристаллах в виде изолированных атомов(O,C,N,…) комплексов(SiO_2,Si-C-Si), кластеров и в виде других ассоциатов нескольких атомов и нановключений. При определенных условиях внешних воздействий(температура, облучение, механическое давление и др.) эти атомы могут организовать электричиски или оптически активные центры, которые существенно влияют на электрофизические свойства материала и изменяют ранее заданные функциональные параметры электронных изделий. Несмотря на то что физико-химические механизмы образования термических, радиационных и барических центров с участием изолированных или ассоциированных нейтральных примесных атомов при внешних воздействиях изучены достаточно, до сих пор остаются не установленными механизмы образования электронейтральных ассоциатов, микро и нановключений и их взаимодействия с различными внешними воздействиями.

Анализ литературных данных показал, что образование микровключений примесных атомов во многом зависят от величины пересыщения кристалла примесью, т.е. коэффициента распределения примесных атомов в жидком и твердом состояниях k^s_e

$$\ln k^s_e = \ln \frac{x^s}{x^l} = \frac{\Delta H^{ni} - \Omega^s}{RT} - \frac{\Delta S^{ni}}{R} + \frac{\Omega^l (1 - x^l)^2}{RT} \quad (1)$$

где x и Ω - растворимость примесных атомов в жидком (l) и твердом (s) состояниях, ΔH и ΔS - изменение энтальпии и энтропии растворенного атома при температуре плавления. Расчеты показали, что график зависимости $x^s(T)$ имеет, для большинства элементов, ретроградный характер и он усиливается с увеличением Ω. Таким образом растворимость примесных атомов в узлах кристаллической решетки зависит в основном от параметра взаимодействия. Анализ растворимости примесных атомов в кристалле на основе энергетических затрат, предложенный Вайзером[3] можно представить в виде нескольких последовательных процессов: образование вакансий, адсорбция, диффузия и растворение примесных атомов в узлах кристаллической решетки с образованием химических связей с окружающими атомами.

Рассмотрим эти процессы с точки зрения энергетического равновесия для моноатомного кристалла типа кремния, т.е. для кристалла с ковалентной связью четырехвалентных атомов. Общий вид энергетического баланса растворения примесных атомов можно выразить в следующем виде[2]

$$\Delta H = 4E_{AO} + \Delta H^{A}_{суб} + \Delta H^{B}_{суб} - E_{AB} - E_{диф} \quad (2)$$

Где индексы A и B относятся к атому матрицы и примеси соответственно, E_{AO}- энергия химической связи атомов кристалла матрицы, $\Delta H^{A}_{ñóá}$ $\Delta H^{A}_{ñóá}$-теплота сублимации, E_{AB} -энергия химической связи между атомом примеси и матрицы, $E_{деф}$- энергия упругой деформации решетки, возникающий из-за различий размеров атомов примеси и матрицы. Видно, что первые три слагаемые (2) можно определить из справочников[4]. Согласно[3]

$$E_{AB} = \left(\frac{1}{\Delta H^{À}_{cóá}} + \frac{1}{\Delta H^{Â}_{ñóá}} \right)^{-1} \quad (3)$$

$$E_{диф} = 2gC_k(\Delta r - \Delta r_1)^2 + 8\pi G\, r_0 (\Delta r_1)^2 \quad (4)$$

Где Δr - разница размеров примесного и основного атома, Δr_1-величина смещения атомов матрицы вокруг примесного атома, r_0 - первоначальный радиус атома матрицы, g-безразмерный параметр, близкий к единице, G-модуль сдвига, C_k-упругая постоянная кристалла.

Изменение энтропии кристалла при растворении примесных атомов зависит от суммы изменений колебательной и конфигурационной составляющих.

$$\Delta S = \Delta S_{êîë} + \Delta S_{êîíô}$$

Поскольку величина $\Delta S_{êîíô}$ значительно меньше $\Delta S_{êîë}$ обычно

$$\Delta S^{ïë} \approx \Delta S_{êîë} = 3k \ln \frac{O_A T^{ïë}_A}{\hat{I}_{Â} \hat{O}^{ïë}_{Â}} \quad (5)$$

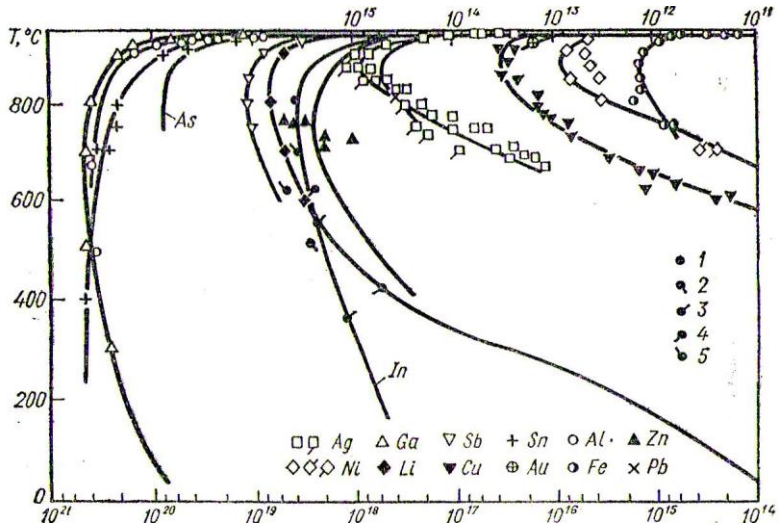
Где O_A и O_B- температуры Дебая [5] . $T^{ïë}_A, T^{ïë}_B$-температуры плавления матрицы материала примеси. Параметры межмолекулярных взаимодействий Ω_l и Ω_s зависят от температуры по закону $\Omega = a + bT$ (при регулярном приближении) [6]. В квазихимической теории раствор матрица- примесь в предположении хаотического распределения частиц в рассматриваемой фазе можно получить для Ω в бинарной системе

$$\Omega = H_{A-B} - \frac{1}{2}(H_{A-A} - H_{B-B}) \quad (6)$$

Где H_{A-A}, H_{B-B}- энергии взаимодействия между соответствующими атомами.

Таким образом взаимодействие атомов примеси с атомами матрицы и между одноименными атомами в основном определяется величиной Ω . Из (2) видно, что чем больше величина Ω, тем больше, k^s_l т.е.

Рисунок. 1



разница концентраций растворенных атомов в жидком и твердом состояниях кристалла определяются их энергиями взаимодействий.

Анализ температурных зависимостей растворения примесных атомов ряда примесей показало, что при больших величинах Ω т.е. при больших энергиях взаимодействий имеет место ретроградных характер этих зависимостей.

Как видно из (1) с повышением температуры k_l^s увеличивается а при температурах близких к плавлению кристалла оно уменьшается, что и видим в экспериментах на зависимостях растворимости от температуры для большинства примесных атомов переходных элементов 3d группы(рис.1).Такой максимум растворимости наблюдается при температурах 1250-1310^{0}C, которое возможно связано с уменьшением активности примеси в расплаве, вычисляемой по равновесной кривой Ликвидуса [8].

Таким образом из вышесказанного следует, что природа примесных атомов в монокристаллах полупроводников в основном определяется их взаимодействиями между собой и атомами матрицы. Эти предположения качественно удовлетворяют экспериментальных данных однако для количественного описания образования и природы различных микро- и нановключений необходимы компьютерное моделирование этих процессов, расчеты их энергий взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА:

1.С.З. Зайнабидинов. Физические основы образования глубоких уровней в кремнии.- Т.:Фан, 1984.-160 с.
2. В.И. Фистуль. Атомы мигрирующих примесей в полупроводниках. - М., 2004.- 431 с.
3. K. Weisser. J. Phys. Chem. Sol. 1958. V. 15.N2. P118-126
4.Д.Кей, Т.Леби. Справочник физика-экспериментатора.- М.,1949.- 296с.
5. А.Г. Самойлович. Термодинамика и статистическая физика.- М.: Гостехиздат, 1953.- 439 с.
6. D. Nobel. J . Philips Res. Report.1959.V14.P 361-399.
7. Б.И. Болтакс и др. Компенсированный кремний.- Л.: Наука, 1972.- 122 с.
8. Р.А. Свелин. Термодинамика твердого состояния.- М., 1949.- 296 с.

Андижон давлат университети,
2010 йил 14 сентябрда қабул қилинган