

УДК 621.315

Д-р техн. наук И. Ф. Червоный, О. В. Панченко, канд. хим. наук Л. В. Осипова

Государственная инженерная академия, г. Запорожье

## МЕЖПРИМЕСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

*В работе приведены результаты расчетов сил кулоновского взаимодействия для некоторых пар ионов в монокристаллическом кремнии. Дана оценка энергий связи Si-O, Si-B, B-O для одинарной связи. Проведен анализ взаимодействия ионов примесей между собой в среде вакуума и аргона, а также в среде расплавленного кремния.*

**Ключевые слова:** монокристалл кремния, взаимодействие, закон Кулона, примесь, комплекс, ион, энергия связи.

### Введение

Внутренние межпримесные взаимодействия в монокристаллическом кремнии изменяют свободную энергию кристалла как замкнутой термодинамической системы [1]. В свою очередь различают статистические, зарядовые, потенциальные, ассоциативные взаимодействия.

Статистические взаимодействия связаны с размещением структурных элементов по позициям кристаллической решетки. Они в свою очередь оказывают влияние на конфигурационную энтропию системы [2].

Зарядовые взаимодействия – это часть электромагнитных взаимодействий, обуславливающих выполнение закона сохранения зарядов, однако не приводящих к появлению избыточной энергии кристалла.

Потенциальные взаимодействия – это комплекс различных взаимодействий, приводящий к изменению свободной энергии за счет роста потенциальной энергии кристалла. Взаимодействия, при которых структурные элементы кристалла не создают ассоциатов, самостоятельно размещаются по позициям кристаллической решетки.

Ассоциативные (комплексообразующие) взаимодействия приводят к образованию ассоциатов или комплексов, т.е. новых структурных элементов решетки, обладающих определенными свойствами и размещаются по кристаллическим позициям как единое целое. В настоящее время комплексообразующие взаимодействия вызывают все больший интерес.

При сильном легировании монокристаллов кремния, кроме взаимодействия примесей с атомами основного вещества и структурными дефектами, возможно взаимодействие атомов легирующего вещества друг с другом.

В ряде источников [3,4] высказывалось предположение о том, что в монокристаллах кремния и германия может протекать образование пары, состоящей из двух донорных (акцепторных) ионов, таких как P, B, As, и др., с образованием молекулы, аналогичной молекуле водорода H<sub>2</sub>.

При исследовании свойств монокристалла следует учитывать структурные особенности вещества во всех 3-х агрегатных состояниях: твердое (монокристалл), жидкое (расплав) и газообразное.

При исследовании твердого состояния авторы работ [5-7] в основном руководствовались данными измерений  $n$  (концентрации носителей заряда),  $\tau$  (времени жизни неравновесных носителей заряда),  $\Omega$  (электропроводности), а также анализом структурных параметров кристаллической решетки (наличие микродефектов, дислокаций, сколов, трещин и т. д.). Было обнаружено несоответствие концентрации неравновесных носителей заряда и истинной концентрации примеси (независимо от легирования акцепторами или донорами). Нейтральность примесей объяснялась нахождением атомов примеси в позиции замещения.

Силы межатомного взаимодействия обеспечивают установление общего геометрического пространственного порядка в расположении атомов. Чем выше температура, тем интенсивнее их колебание (возбужденное состояние атома), что приводит к переходу атома в ионизированное состояние. При этом в результате взаимодействия атомов примеси с атомами матрицы (кремния) происходит образование определенных комплексов [8, 9]. Перемещения атомов решетки могут изменять состояние ионизации дефекта. Предположительно, соседние атомы смещаются и сближаются настолько, что образуют между собой связи. При взаимодействии атомов элементов 3-й и 5-й групп периодической системы Менделеева в кремнии и германии происходит образование комплексов как в позиции замещения, так и в позиции внедрения. Первые, в свою очередь, электрически активны, вторые электрически нейтральны.

Комплекс примеси – это устойчивое образование в виде квазимолекулы в кристаллической матрице, которое обладает своими индивидуальными физическими свойствами. Комплекс обладает своей симметрией, которая отличается от симметрии правильного идеального кристалла и, соответственно, может зани-

мать в решетке несколько эквивалентных положений относительно неподвижного базового атома.

Образование комплексов (сложных дефектов) требует несколько этапов: образование дефектов (дефектов по Шоттки, по Френкелю и т.д.) → их миграция → объединение с другими дефектами. В кремнии наблюдалось группирование вакансий с вакансиями, а также с кислородом, фосфором, литием и с другими примесными элементами [10].

Атом примеси находится под действием периодического поля кристаллической решетки и ближнего кулоновского поля. Потенциал этого кулоновского поля будет ослаблен в силу действия влияния всего кристалла в целом [11].

На основе законов квантовой механики электронные оболочки могут осуществлять не только кулоновские притяжения-отталкивания, но и ван-дер-ваальсовы силы притяжения (дисперсионное взаимодействие). Суммарное взаимодействие выражается уравнением Борна и Майера

$$U_0 = N_0 \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} A + \frac{c}{r_0^6} - B(r_0) - \frac{9}{4} h\nu_{\max} \right], \quad (1)$$

где  $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0}$  выражает действие кулоновских сил притяжения (отталкивания);

$\frac{c}{r_0^6}$  – дисперсионное взаимодействие ( $c$  – константа);  $B(r_0)$  – выражение, которое определяет отталкивающее взаимодействие,  $B(r_0) \sim \frac{b}{r^n}$ , где  $b$  – поправочный коэффициент из уравнения Ван-дер-Ваальса

равный учетверенному объему молекул;  $h\nu_{\max}$  – нулевая энергия решетки при максимальных частотах  $\nu_{\max}$  колебаний решетки.

### Проведение исследований

В грубом приближении примесный ион можно рассматривать погруженным в среду с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Если предположить, что имеет место ионизация атомов как примеси, так и кремния, то согласно закону Кулона два заряда будут взаимодействовать друг с другом в вакууме с силой  $F$ , величина которой пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними [12, 13].

Рассмотрим взаимодействие ионов между собой в среде вакуума и аргона, а также в среде расплавленного кремния ( $\epsilon_{\text{вакуума}} = 1$ ,  $\epsilon_{\text{аргона}} = 1,000554$ ,  $\epsilon_{\text{кремния}} = 11,7$ ).

Другие силы в данном анализе не учитываются. Тогда сила кулоновского притяжения (отталкивания) определяется по формуле

$$F = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} \cdot H \quad (2)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  – заряды ионов, Кл;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл<sup>2</sup>/(Н·м<sup>2</sup>);  $r$  – расстояние между атомами, м.

Ниже представлены варианты пар взятых ионов (табл. 1), а также зависимость кулоновских сил (найденных по формуле 2) от вариантов пар ионов (рис. 1). Вычисленные значения силы Кулона в вакууме и аргоне практически не отличаются, поэтому на рис. представлены только зависимости кулоновских сил от вариантов пар ионов в вакууме и расплаве кремния.

Таблица 1 – Варианты пар ионов

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si <sup>4+</sup> -B <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup> -B <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup> -O <sup>2-</sup>	B <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	B <sup>3+</sup> -B <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup> -C <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup> -C <sup>4+</sup>	C <sup>4+</sup> -O <sup>2-</sup>	Si <sup>4+</sup> -P <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup> -P <sup>3+</sup>

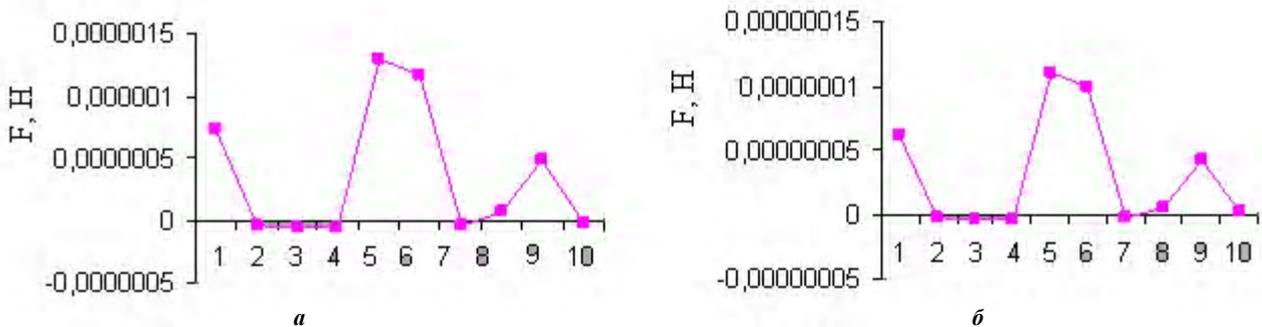


Рис. 1. График зависимости силы кулоновского взаимодействия между ионами от вариантов пар ионов:

$a$  – в вакууме;  $b$  – в расплаве кремния

Также можно найти значения энергии связи, сумма которых по всем связям молекулы удовлетворительно описывается одной валентной структурой [14].

Значения для одинарных связей можно приближенно оценить по соотношению, содержащему разности электроотрицательностей [15]

$$E(A-B) = S \{E(A-A) + E(B-B)\} + 100(x_A - x_B)^2 - 6,5(x_A - x_B)^4, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (3)$$

где  $E(A-A)$  – значение энергии связи для одинарной связи одного вещества,  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $E(B-B)$  – значение энергии связи для одинарной связи другого вещества,  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $x_A, x_B$  – электроотрицательности элементов соответственно.

Используя данное соотношение, были вычислены значения энергии связи для одинарной связи следующих соединений: Si-B, Si-O, B-O; для сравнения связей при их взаимодействии

$$E(\text{Si-B}) = 209,98 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}; E(\text{Si-O}) = 159,71 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}; E(\text{B-O}) = 376,81 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

### Выводы

1. В зависимости от пар ионов наиболее вероятно образование пар ионов третьего варианта, менее вероятно – пятый вариант (но в этом анализе не учитывались другие взаимодействия типа вакансия – ион, дивакансия – ион, действие других сил не принимались в расчет).

2. Образование данных типов комплексов в полной мере зависит от природы самих примесей (электроотрицательности, радиусов самих ионов и т.д.).

3. Результаты оценки энергии связи для одинарной связи показали, что наибольшим значением энергии связи обладает соединение B-O.

Все приведенные результаты рассчитаны для глубокого изучения процессов комплексообразования при взаимодействии примесей в монокристаллическом кремнии. Это необходимо для детального рассмотрения образования комплексов примесей, которые в полной мере влияют на характеристику выращенного монокристалла.

### Перечень ссылок

1. Фистуль В. И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках / Фистуль В. И. – М. : Изд-во физ.-мат. лит-ры, 2004. – 432 с.
2. Глазов В. М. Энтропия плавления металлов и полупроводников / Глазов В. М., Айвазов А. А. – М. : Металлургия, 1980. – 172 с.
3. Емцев В. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / Емцев В. В., Машовец Г. В. – М. : Радио и связь, 1981. – 248 с.
4. Глазов В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников / Глазов В. М., Земсков В. С. – М. : Наука, 1967. – 371 с.
5. Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники / Фистуль В. И. – М. : Наука, 1967. – 416 с.
6. Нашельский А. Я. Монокристаллы полупроводников / Нашельский А. Я. – М. : Металлургия, 1978. – 200 с.
7. Schroder D. K., Choi B. D., Kang S. G. Silicon epitaxial layer recombination and generation lifetime characterization // IEEE transactions on electron devices / Schroder D. K., Choi B. D., Kang S. G. – 2003. – Vol. 50, N 4. – P. 906–911.
8. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / [Таран Ю. Н., Куцова В. З., Червоний И. Ф. и др.]. – Запорожье : ЗГИА, 2004. – 102 с.
9. Baranskii P. I. Development of the physical insight into the nature of the factors that control electrophysical and other properties of semiconductors / Baranskii P. I., Babich V. M., Venger E. F. // SPQE&O. – 2000. – Vol. 4, N 1. – P. 1–3.
10. Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела. Т. 2 / Фистуль В. И. – М. : Металлургия, 1995. – 320 с.
11. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Ормонт Б. Ф. – М. : Высшая школа, 1982. – 528 с.
12. Селезнев Ю. А. Основы элементарной физики / Селезнев Ю. А. – М. : Наука, 1974. – 544 с.
13. Электротехнический справочник. Т. 1 / под ред. Голована А. Т. – М.-Л. : Госэнергоиздат, 1961. – 732 с.
14. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Ахметов Н. С. – М. : Высшая школа, 1998. – 743 с.
15. Полинг Л. Химия / Полинг Л., Полинг П. – М. : Мир, 1978. – 683 с.

Одержано 17.06.2009

I. F. Chervony, O. V. Panchenko, L. V. Osipova

## IMPURITIES INTERACTION IN SILICON MONOCRYSTALS

*Були розраховані сили взаємодії для деяких пар іонів у монокристалічному кремнії, спираючись на закон Кулона. Надана оцінка енергій зв'язку Si-O, Si-B, B-O (для одинарного зв'язку). Надані результати аналізу взаємодії іонів між собою у середовищі вакууму та аргону, а також у середовищі кремнію. Наведені розрахунки потрібні для детального вивчення комплексоутворення домішок та їх поведінки у монокристалах кремнію.*

**Ключові слова:** монокристал кремнію, взаємодія, закон Кулона, домішка, комплекс, іон, енергія зв'язку.

*The forces for some pairs of ions in monocrystal silicon were calculated on the base of Coulomb's law. An analytic estimation of energy binding of Si-O, Si-B, B-O for single bind is given. The analysis of ions interaction among themselves in the environment of vacuum and argon, and also in the environment of the fused silicon is done.*

**Key words:** monocrystal silicon, interaction, Coulomb's law, impurity, complex, ion, energy binding.