

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Запорожская государственная инженерная академия

Проаналізовано утворення комплексів у монокристалічному кремнії. Подано алгоритми утворення комплексів домішок, швидкості утворення m -мірного комплексу для рідкої фази на прикладі легування кремнію бором.

Проанализировано комплексообразование в монокристаллическом кремнии. Представлены алгоритмы образования комплексов примесей, скорости образования m -мерного комплекса в жидкой фазе на примере легирования кремния бором.

Введение. В последнее время много внимания уделяется образованию примесных комплексов в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, поскольку они оказывают влияние на электрофизические параметры монокристаллов (концентрацию носителей заряда, удельное электрическое сопротивление, время жизни неравновесных носителей заряда и др.) [1-3]. С образованием указанных комплексов связывают также эффект политропии – несоответствие концентрации носителей заряда количеству атомов легирующего элемента. Атомы примеси совместно с дефектами образуют сложные комплексы, которые являются «ловушками» для носителей заряда. В результате электроны (дырки) находятся не в зоне проводимости (валентной зоне), а на энергетических уровнях, образованных этими комплексами. Примесный комплекс представляет собой устойчивое образование в виде квазимолекулы в кристаллической матрице, которое обладает своими индивидуальными физическими свойствами, в частности, симметрией, отличающейся от симметрии идеального кристалла, что позволяет комплексу занимать в решетке несколько эквивалентных положений относительно неподвижного базового атома [4].

Образование комплексов (сложных дефектов) происходит в несколько этапов:

– возникновение единичных дефектов (дефектов по Шоттке, по Френкелю и т.д.)

– миграция дефектов;

– объединение с другими дефектами.

Методы визуализации примесных комплексов постоянно совершенствуются. Исследователи фирмы «*Lucent Technologies*» (США) [5] с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения наблюдали отдельные атомы примеси и примесные комплексы сурьмы в сильно легированном кремнии (рис. 1).

Широко используемая зондовая микроскопия (сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и др.) позволяет наблюдать поверхность образца; просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения требует работы с достаточно тонкими образцами (нанометры, десятки нанометров). В настоящее время максимально достижимое разрешение рентгеновской микроскопии составляет 8,0 нм. При помощи дифракционной рентгеновской микроскопии будет

реальным получение трехмерных изображений объектов с разрешением в 2...3 ангстрема.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является установление возможных алгоритмов процесса комплексообразования примесей на примере монокристаллов кремния, легированных бором.

Определение степени политропии примеси бора. Образование комплексов примеси может происходить по реакции [6,7]:



где m – число атомов примеси в комплексе (квазимолекуле); A – химический символ легирующей примеси; k_m – константа скорости образования комплекса A_m ;

$$k_m = \frac{[A_m]}{[A_1]^m}.$$

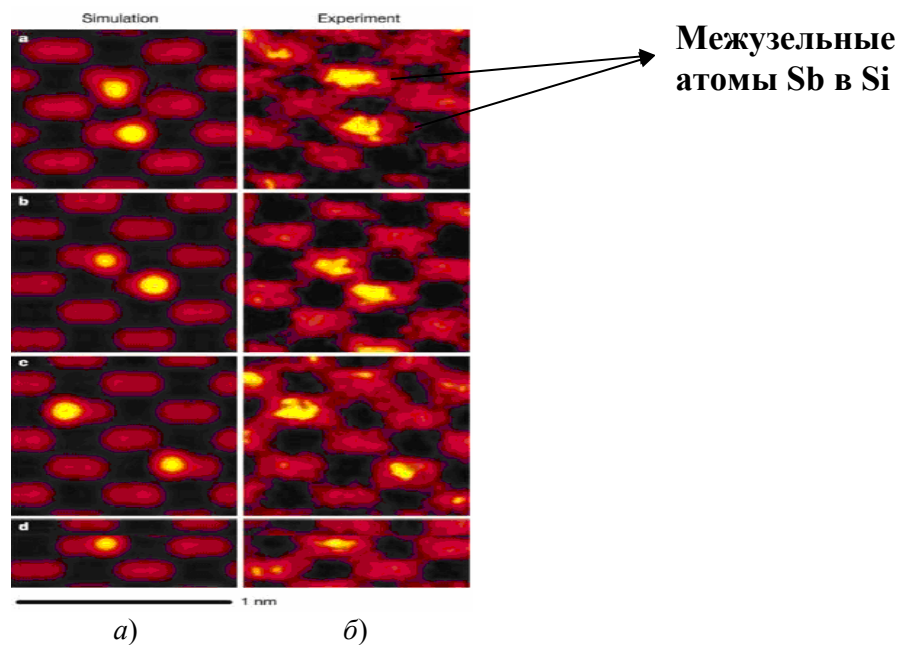


Рисунок 1 – Рассчитанные теоретически (а) и экспериментально (б) наблюдаемые изображения разных типов комплексов с участием атомов примеси сурьмы (по данным [5]).

Полную концентрацию примеси можно представить как

$$N = n_p + \sum_{m=2}^D A_m, \quad (2)$$

где n_p – концентрация примеси, которая соответствует полностью ионизированному состоянию, см^{-3} ; D – максимальный уровень политропии.

Кинетическое уравнение образования комплекса A_m имеет вид:

$$\frac{dA_m}{dn} = -k_m \cdot A_1^m, \quad (3)$$

где n – концентрация электрически неактивной примеси, см^{-3} .

Интегрируя уравнение (3) и используя реакцию (1), можно записать указанное уравнение как

$$A_1 = \left[-\frac{k_m \cdot (1-m)}{m} \cdot (n - n_p) \right]^{\frac{1}{1-m}}. \quad (4)$$

Подставляя уравнение (4) в выражение (2), с учетом реакции (1) получают полную концентрацию примеси

$$A_1 = n_p + \sum_{m=2}^D m \cdot \left[-\frac{k_m \cdot (1-m)}{m} \cdot (n - n_p) \right]^{\frac{1}{1-m}}. \quad (5)$$

Для вычисления значений коэффициента k_m используют условие минимизации суммарной квадратичной невязки:

$$\Phi = \sum_{i=1}^L (c_i - N)^2 \Rightarrow \min, \quad (6)$$

где $c_i = N_A^{\text{факт}} - n_p$, $N_A^{\text{факт}}$ – фактическая концентрация примеси, см^{-3} .

Значения констант скоростей реакции k_m находят из системы уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial k_m} = 0, \quad m \in [1; D]. \quad (7)$$

Из работ [7,8] для заданной степени политропии $D = 2,3,4$ при легировании кремния бором, в соответствии с данным алгоритмом, были получены константы скоростей k_m образования комплексов B_2, B_3, B_4 : $k_2 = 7,88 \cdot 10^{-2}$, $k_3 = 1,25$, $k_4 = 1,05 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, данные расчеты свидетельствуют о наиболее вероятном присутствии в кремнии комплексов из двух, трех, четырех атомов бора.

Полученные в работах [7,8] данные свидетельствуют также о том, что в монокристаллах кремния явление политропии для примеси бора наблюдается уже при его концентрации $\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Для элементов V-й группы в более ранней работе [6] установлена нижняя граница политропии на уровне $5 \cdot 10^{17} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

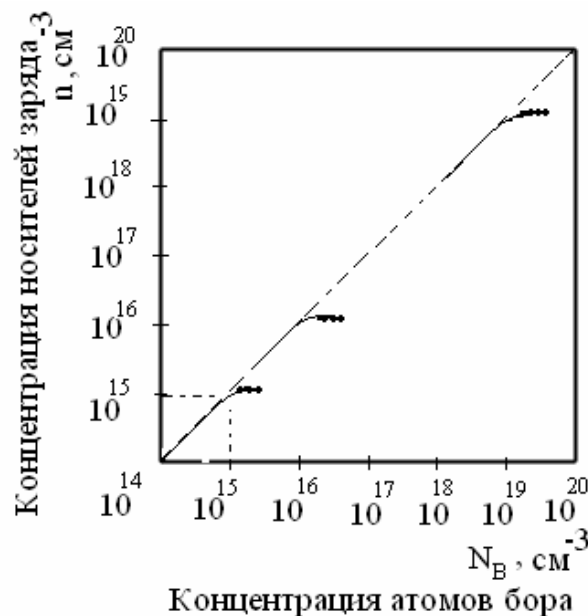


Рисунок 2 – Сопоставление концентраций носителей и примеси бора в кремнии

Помимо комплексов, состоящих только из атомов бора, происходит взаимодействие бора с кислородом, приводящее к образованию электрически нейтрального комплекса [7,9].

Энергия связи частиц в комплексах с числом атомов m более единицы будет намного выше, чем у простой пары колеблющихся атомов ($m = 1$), и вероятность образования комплексов будет убывать с увеличением числа m . Различие энергии связи атомов примеси в разных комплексах проявляется в различии температуры кристаллизации основного кристалла и комплекса. По данным работы [6], температура кристаллизации комплексов будет выше температуры кристаллизации основного кристалла, то есть комплексы примесей в выращенном монокристалле кремния как бы «заморожены». Так, например, в работе [6] высказано предположение о присутствии в расплавах элементарных полупроводников многоатомных молекул вида N_2 , O_2 , O_3 , P_4 , S_8 , которые не являются продуктами вторичных реакций, а отражают кристаллоподобную структуру расплава.

Скорость зарождения m -мерного комплекса в объеме жидкой фазы можно записать как:

$$g \cdot m = N_A^{жс} \cdot \exp\left[-\frac{E_m}{k_0 \cdot T}\right] \cdot \exp\left[-\frac{c \cdot \sigma_m}{T \cdot (\Delta T_m)}\right], \quad (8)$$

где $N_A^{жс}$ – концентрация примеси в жидкой фазе, см⁻³; E_m – энергия активации перехода атома в m -мерный комплекс, эВ; c – постоянная; σ_m – величина, аналогичная поверхностному натяжению, Н/м; ΔT_m – концентрационное переохлаждение расплава за счет кристаллизации m -мерного комплекса, К.

Выводы. Проведена оценка возможных механизмов образования комплексов бора определенного состава: $B-O$, B_2 , B_3 , B_4 . Определены константы наиболее вероятных реакций образования комплексов. Показан вариант расчета скорости зарождения m -мерного комплекса в объеме жидкой фазы.

Исследование характера комплексообразования примесей и установление химического состава комплекса в монокристаллическом кремнии позволит в дальнейшем управлять его свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Критская Т. В. Присутствие электрически неактивного бора в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Т. В. Критская, В. А. Скачков // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА. – 2006. – Вип.13. – С. 65-69.
2. Червоный И. Ф. Комплексообразование в монокристаллическом кремнии: комплексы бора / И. Ф. Червоный, О. В. Панченко // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА. – 2007. – Вип. 16. – С. 154-156.
3. Критская Т. В. Политропия примеси бора в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Т. В. Критская, В. А. Скачков, О. В. Панченко // Матеріали Х-ої наук.-технічної конференції студентів, магістрантів і викладачів ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2005. – Ч І. – С. 24.
4. Фистуль В. И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение)/ В. И. Фистуль. – М.: Изд-во физико-математической литературы, 2004. – 432 с.
5. <http://www.scientific.ru/journal/news/0502/n140502.html>
6. Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники / В. И. Фистуль. – М.: Наука, 1967. – 416 с.

7. *Критская Т. В.* Управление свойствами и разработка промышленной технологии монокристаллического кремния для электроники и солнечной энергетики. Диссертация доктора техн. наук: 05.16.03 / Татьяна Владимировна Критская. – Запорожье, 2006. – 375 с.
8. *Критская Т. В.* Исследование процессов легирования бездислокационных монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского / Т. В. Критская, О. В. Панченко // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2008. – Вып. 1. – С. 4-8.
9. *Кузнецов В. А.* Особенности распределения примесей при двойном легировании / В. А. Кузнецов, Д. И. Левинзон, А. В. Иноземцев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 1. – С. 84-87.

Стаття надійшла до редакції 05.03.2010 р.
Рецензент, проф. Т.В. Критська