

УДК 621.315

Панченко О.В., Червоний І.Ф., Строїтелева Н.І.

ВИВЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНИХ БОРОМ

У роботі наданий розрахунок термодинамічної ймовірності стану систем Si–B, тобто кількість мікростанів системи при різних ступенях легування домішкою. Встановлена залежність конфігураційної ентропії системи Si–B від ступеню легування домішкою B, а також залежність конфігураційної ентропії системи з урахуванням комплексоутворення домішки. Проведено аналіз енергії Гібсу при різних ступенях легування домішки з урахуванням температури.

Ключові слова: термодинамічна ймовірність, конфігураційна ентропія, енергія Гібсу, комплексоутворення домішок.

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. Configuration entropy is expected for monocrystals of silicon at the different levels doped, formation of complexes and under act of certain interval of temperatures. The results of calculations of Gibbs energy are found and presented in this work.

Keywords: thermodynamic probability, configuration entropy, Gibbs energy, formation of complex of impurity.

Вступ

Основою застосування статистичних законів термодинаміки є вивчення процесів теплового руху молекулярного і атомного хаосу. Статистичні взаємодії пов'язані з розміщенням структурних елементів по певних позиціях кристалічної решітки. Вони у свою чергу роблять вплив на конфігураційну ентропію системи [1]. Прагнення системи підвищити свою ентропію призводить до процесів розупорядкування, пов'язаного з утворенням дефектів. Існує прямиий зв'язок ентропії і вірогідності знаходження атома (молекули) в якому-небудь положенні, тому складає інтерес для глибокого вивчення цього стану.

Мета і завдання дослідження

Розрахувати конфігураційну ентропію і визначити значення енергії Гібсу для ряду монокристалів, легованих бором при різних рівнях

легування з урахуванням ф-параметра комплексоутворення.

Методи та результати досліджень

Тепловий ефект і зміна ентропії реакції у свою чергу залежить від температури. Визначення конфігураційної ентропії залежно від ступеню легування атомами домішки бору, а також з урахуванням параметру комплексоутворення ф, проводили за наступним алгоритмом.

Вірогідність будь-якого стану системи – ω – є число розміщень N_1 атомів першого компоненту (N_{Si}) і N_2 атомів другого компоненту (N_B) на $N_{1,2}=N_1+N_2$ атомних місцях. Кристалічна решітка має $N_{1,2}$ атомних місць, кожне зайнято лише одним атомом [2]. За даними табл.1, знаходимо число способів змішення атомів обох компонентів за формулою

$$\omega = \frac{N_{1,2}!}{(N_1!N_2!)} \quad (1)$$

Таблиця 1

Вихідні дані для різних варіантів легування бором монокристалів кремнію

x/э	N, см ⁻³								
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	5·10 ²²								
B	1,5·10 ¹²	5·10 ¹³	7·10 ¹⁴	1,1·10 ¹⁵	1,23·10 ¹⁶	2,2·10 ¹⁷	1,5·10 ¹⁸	3,7·10 ¹⁹	6·10 ²⁰

Враховуючи те, що концентрації атомів домішки бору відносно великі, величини вірогідності, число способів змішування буде величезним. Тому для

спрощення розрахунку провели співвідношення $N_{Si}:N_B$ для різних варіантів легування монокристалів кремнію (Табл. 2).

Таблиця 2

Співвідношення $N_{Si}:N_B$ для різних варіантів легування монокристалів кремнію

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N_{Si}/N_B	3,33e ¹⁰	1·10 ⁹	7,14·10 ⁷	4,5·10 ⁷	4,1·10 ⁶	2,3·10 ⁵	3,33·10 ⁴	1351,35	83,33

Панченко Оксана Вікторівна – здобувач, Запорізька державна інженерна академія м. Запоріжжя,
Червоний Іван Федорович - академік, професор, Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя,
Строїтелева Ніна Іванівна – к.ф.-м.н, доцент, Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя.

Термодинамічна вірогідність, тобто число способів змішення двох компонентів показує, що при збільшенні концентрації домішок зменшується число способів змішування, збільшується вірогідність створення комплексів домішок. В той же час термодинамічна вірогідність знаходження атомів в тій або іншій позиції кристалічної решітки

тісно пов'язана з конфігураційною (позиційною) ентропією - ентропією змішення. Зупинимось на розрахунку конфігураційної ентропії монокристалічного кремнію, легованого бором.

Конфігураційна ентропія дається рівнянням Больцмана [2]:

$$\Delta S = k \ln \omega = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} = k[\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)!] \quad (2)$$

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

Виористовуємо наближення Стирлінгу $\ln x! = x \ln x - x$, позбавляємося від факторіалів, з рівняння (2) отримуємо

$$\Delta S = k[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)] \quad (3)$$

де N – число вузлів кристалу – сума атомів А і В; n – число атомів В; $(N-n)$ – число атомів А.

Так як $x_A = (1 - x_B)$, де $x_B = \frac{n}{N}$ и $x_A = (1 - x_B) = \frac{N-n}{N}$, то маємо

$$\Delta S = -R[x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)] \quad (4)$$

За даними табл.1, за рівнянням (4) була розрахована конфігураційна ентропія S для різних рівнів легування домішкою бору. Результати обчислень надані в табл.3.

частина домішки бору в кремнії 30-60 % знаходиться в неактивному стані. Тому була розрахована конфігураційна ентропія з урахуванням ф-параметра комплексоутворення. Параметр ϕ відображає об'ємну долю в розплаві угрупувань атомів з переважно ковалентним типом зв'язку. Розрахована формула конфігураційної ентропії з урахуванням утворення комплексів домішки виглядатиме так

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

Рівняння (4) відображає загальний випадок знаходження величини ΔS . Зокрема, для $\phi=0$ співвідношення (4) набирає вигляду (3). Якщо $\phi=1$, то відповідно до рівняння (5) $\Delta S=0$, тобто за умови повного блокування взаємодіючих атомів, має місце нульова ентропія позиційного розупорядкування

Таблиця 3
Значення конфігураційної ентропії за різними рівнями легування домішки бору

№ п/п	$N_B, \text{см}^{-3}$	x_B	$\Delta S_{\text{конф}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{конф}} (\phi=0,3), \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{конф}} (\phi=0,6), \text{кДж/моль}$
1	$N_1=1,5 \cdot 10^{12}$	$3e^{-11}$	$6,29e^{-9}$	$1,6e^{-10}$	$2,09e^{-11}$
2	$N_2=5 \cdot 10^{13}$	$1e^{-9}$	$1,8e^{-7}$	$5,35e^{-9}$	$6,96e^{-10}$
3	$N_3=7 \cdot 10^{14}$	$1,4e^{-8}$	$2,22e^{-6}$	$7,49e^{-8}$	$9,74e^{-9}$
4	$N_4=1,1 \cdot 10^{15}$	$2,2e^{-8}$	$3,4e^{-6}$	$1,18e^{-7}$	$1,53e^{-8}$
5	$N_5=1,23 \cdot 10^{16}$	$2,49e^{-7}$	$3,36e^{-5}$	$1,34e^{-6}$	$1,74e^{-7}$
6	$N_6=2,2 \cdot 10^{17}$	$4,39e^{-6}$	$4,87e^{-4}$	$2,35e^{-5}$	$3,06e^{-6}$
7	$N_7=1,5 \cdot 10^{18}$	$2,99e^{-5}$	0,0028	$1,6e^{-4}$	$2,09e^{-5}$
8	$N_8=3,7 \cdot 10^{19}$	$7,39e^{-4}$	0,05	0,004	$5,29e^{-4}$
9	$N_9=6 \cdot 10^{20}$	0,0118	1,36	0,08	0,02

Визначення значення вільної енергії Гібсу для різних ступенів легування кремнію бором за температурами 473 °С, 580 °С и 900 °С (за даними роботи [7]) (приймаємо $\Delta H=2,03$ эВ; значення ΔS за даними табл.2) проводимо за формулою [3]

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

де G – енергія Гібсу, кДж/моль; H – ентальпія системи, кДж/моль; T – температура, °С; S – ентропія системи, кДж/моль.

Отримані результати надані в табл. 4.

Таблиця 4

Значення енергії Гіббса при різних рівнях легування бором в монокристалах кремнію з урахуванням комплексоутворення домішок

№ п/п	N, см ³	T, °C	ΔG, кДж/моль	ΔG ₁ (φ=0,3), кДж/моль	ΔG ₂ (φ=0,6), кДж/моль
1	N ₁ =1,5·10 ¹²	473	196,1329	196,1329	196,1329
		580	196,1329	196,1329	196,1329
		900	196,1329	196,1329	196,1329
2	N ₂ =5·10 ¹³	473	196,1329	196,1329	196,1329
		580	196,1328	196,1329	196,1329
		900	196,1328	196,1329	196,1329
3	N ₃ =7·10 ¹⁴	473	196,1319	196,1329	196,1329
		580	196,1317	196,1329	196,1329
		900	196,131	196,1329	196,1329
4	N ₄ =1,1·10 ¹⁵	473	196,1313	196,1329	196,1329
		580	196,131	196,1329	196,1329
		900	196,1299	196,1328	196,1329
5	N ₅ =1,23·10 ¹⁶	473	196,117	196,1323	196,1329
		580	196,1135	196,132	196,1328
		900	196,1027	196,1317	196,1328
6	N ₆ =2,2·10 ¹⁷	473	195,903	196,121	196,135
		580	195,8505	196,1193	196,131
		900	195,6947	196,1118	196,1302
7	N ₇ =1,5·10 ¹⁸	473	194,8086	196,057	196,123
		580	194,509	196,0402	196,1208
		900	193,613	195,989	196,1141
8	N ₈ =3,7·10 ¹⁹	473	172,482	194,241	195,8827
		580	167,133	193,813	195,826
		900	151,133	192,533	195,6569
9	N ₉ =6·10 ²⁰	473	-447,147	158,293	186,673
		580	-592,667	149,733	184,533
		900	-1027,867	124,133	178,133

Результати досліджень термодинаміки протікання реакцій взаємодії домішок бору в монокристалах кремнію показали, що у разі $\Delta G > 0$ - без зовнішнього підведення енергії процес неможливий (процес може протікати довільно тільки у зворотному напрямі) [8]. При $\Delta G < 0$ протікання процесу можливе, але за реальних умов такий процес не йде. При різних ступенях легування домішками бору монокристалів кремнію відбувається зміна вільної енергії Гіббса, яка залежить від температури та дефектів (а саме – комплексів домішок). Збільшення комплексоутворення домішок бору від 30% до 60% збільшує енергію Гіббса (зміна величини ΔG спостерігається починаючи з концентрації бору, яка дорівнює $1,1 \cdot 10^{15}$). Має вплив температура на протікання процесу - збільшення температури зменшує значення ΔG . При невеликих ступенях легування домішкою бору явного впливу на процес немає.

Висновки

Величина термодинамічної вірогідності знаходження атомів в певних місцях кристалічної решітки показала, що із зростанням рівня легування монокристалів Si домішкою B, стрибкоподібно росте і число способів зміщення атомів. Розрахунок проводився з урахуванням того, що відбувається рівномірний розподіл атомів по позиціях кристалічної решітки; без урахування хаотичного розподілу атомів, зовнішніх дій, взаємодії з іншими компонентами. Із зростанням рівня легування росте як число способів зміщення атомів, так і величина ентропії системи в цілому. Параметр комплексоутворення ϕ дозволив оцінити конфігураційну ентропію системи. При різних рівнях легування домішкою бору монокристалів кремнію та під впливом певних температур спостерігаємо зміну вільної енергії Гіббса. Отримані результати поширюють уявлення в дослідженні природи та поведінки комплексів домішки в монокристалах кремнію.

Бібліографічний список:

1. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение) / В.И.Фистуль. – М.: Издательство Физико-математической литературы, 2004. – 432 с. – Библиогр. с. 235. – ISBN 5-94052-065-2. Тираж 1000 экз.
2. Глазов В.М. Энтропия плавления металлов и полупроводников / В.М. Глазов, А.А. Айвазов. – М.: Металлургия, 1980. – 172 с. – Библиогр. с. 105-109. – ISBN отсутствует.

3. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники / В.И. Фистуль. – М.: - Наука, 1967. – 416с. 33
4. Критская Т.В. Исследование процессов легирования бездислокационных монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского/ Т.В.Критская, О.В.Панченко // Материалы электронной техники.№1.2008. с.4-9
5. Червоний І.Ф. Комплексообразование в монокристаллическом кремнии: комплексы бора / И.Ф.Червоний, О.В.Панченко // Металургія. Збірник наукових праць. Запоріжжя: ЗДІА. 2007. Вип. 16, Ст. 154-156
6. Критская Т.В. Политропия примеси бора в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Т.В.Критская, В.А.Скачков //Металургія. Збірник наукових праць. Запоріжжя: ЗДІА. 2005. Вип. 13. Ст.62-68.
7. Панченко О.В. Исследование поведения примесей бора и фосфора в монокристаллах (Cz-Si). Панченко О.В., Иващенко В.П., Червоний І.Ф., Осипова Л.В. // Теория и практика металлургии. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины. 2011. 1-2. с. 78-81
8. Кудряшева Н.С. Курс лекций по физической химии: Учебное пособие / Н.С. Кудряшева . – Красноярск: Краснояр. гос. ун-т., 2007. – 189 с. – Библиогр. с. 45. - ISBN 5-7638-0166-0.

References

1. Fistul V.I. Atomy legiruyuschih primesey v poluprovodnikah (sostoyanie i povedenie) / V.I.Fistul. – М.: Izdatelstvo Fiziko-matematicheskoy literaturyi, 2004. – 432 s. – Bibliogr. s. 235. – ISBN 5-94052-065-2. Tirazh 1000 ekz.
2. Glazov V.M. Entropiya plavleniya metallov i poluprovodnikov / V.M. Glazov, A.A. Ayvazov. – М.: Metallurgiya, 1980. – 172 s. – Bibliogr. s. 105-109. – ISBN otsutstvet.
3. Fistul V.I. Silno legirovannyye poluprovodniki / V.I. Fistul. – М.: - Nauka, 1967. – 416s. 33
4. Kritskaya T.V. Issledovanie protsessov legirovaniya bezdislokatsionnyih monokristallov kremniya, vyirashchennyih po metodu Chohralskogo/ T.V.Kritskaya, O.V.Panchenko // Materialyi elektronnoy tehniki.#1.2008. s.4-9
5. Chervonyiy I.F. Kompleksoobrazovanie v monokristallicheskom kremnii: kompleksyi bora / I.F.Chervonyiy, O.V.Panchenko // Metalurgiya. Zblrnik naukovih prats. Zaporlzhzhya: ZDIA. 2007. Vip. 16, St. 154-156
6. Kritskaya T.V. Politropiya primesi bora v monokristallah kremniya, vyirashchennyih po metodu Chohralskogo / T.V.Kritskaya, V.A.Skachkov //Metalurgiya. Zblrnik naukovih prats. Zaporlzhzhya: ZDIA. 2005. Vip. 13. St.62-68.
7. Panchenko O.V. Issledovanie povedeniya primesey bora i fosfora v monokristallah (Sz-Si). Panchenko O.V., Ivaschenko V.P., Chervonyiy I.F., Osipova L.V. // Teoriya i praktika metallurgii. Dnepropetrovsk: Natsionalnaya metallurgicheskaya akademiya Ukrainyi. 2011. 1-2. s. 78-81
8. Kudryasheva N.S. Kurs lekciy po fizicheskoy himii: Uchebnoe posobie / N.S. Kudryasheva . – Krasnoyarsk: Krasnoyar. gos. un-t., 2007. - 189 s. – Bibliogr. s. 45. - ISBN 5-7638-0166-0.

Стаття поступила: 19.09.18