

05

Определение параметров комплексообразования по кривым изохронного отжига

© С.В. Булярский, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет
E-mail: slava@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 6 августа 2002 г.

Предложена методика для определения параметров комплексообразования из экспериментальных кривых изохронного отжига. Из обработки кривой изохронного отжига комплекса Au-Fe в кремнии найдена энергия комплексообразования 0.8 eV, а также энергия активации диффузии железа 0.9 eV.

Процесс комплексообразования может служить основой для управления свойствами полупроводника, а также являться причиной деградации полупроводникового прибора. Изучение процессов образования комплексов и выявление их природы является достаточно важной и актуальной проблемой.

Достаточно распространенной является ситуация, когда комплекс образуется из двух дефектов. Этот процесс протекает по схеме $A + B \rightleftharpoons K$ и описывается системой кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \dot{N}_K = -gN_K + cN_A N_B, \\ \dot{N}_A = gN_K - cN_A N_B, \\ \dot{N}_B = gN_K - cN_A N_B, \end{cases} \quad (1)$$

где g — константа скорости развала комплекса, c — константа скорости образования комплекса, N_K , N_A , N_B — концентрации комплексов и частиц сорта A и B соответственно.

Решение системы (1) при следующих начальных условиях

$$N_A(t=0) = N_A^0; \quad N_B(t=0) = N_B^0; \quad N_K(t=0) = N_K^0 \quad (2)$$

дает зависимость концентрации комплексов от времени [1]:

$$N_K(t) = N_K^e + \frac{1}{\frac{c}{\lambda}(1 - \exp\{\lambda t\}) + \frac{1}{N_K^0 - N_K^e} \exp\{\lambda t\}}, \quad (3)$$

где $\lambda = g + c(N_A^0 + N_B^0 + 2(N_K^0 - N_K^e))$.

Переменные в (1) связаны законом сохранения общего числа частиц сорта A и B :

$$\begin{aligned} N_A^{tot} &= N_A^0 + N_K^0 = N_A(t) + N_K(t), \\ N_B^{tot} &= N_B^0 + N_K^0 = N_B(t) + N_K(t). \end{aligned} \quad (4)$$

С увеличением времени концентрации комплексов нарастает и выходит на свое равновесное значение N_K^e :

$$\begin{aligned} N_K^e &= \frac{1}{2} \left(\frac{g}{c} + N_A^{tot} + N_B^{tot} - \sqrt{D} \right), \\ D &= \left(\frac{g}{c} + N_A^{tot} + N_B^{tot} \right)^2 - 4N_A^{tot}N_B^{tot}. \end{aligned} \quad (5)$$

Равновесное решение (5) должно совпадать с термоциклическим [1]:

$$\begin{aligned} N_K^e &= Z \frac{N_A^e N_B^e}{N} \exp \left\{ -\frac{G_K}{kT} \right\} \\ &= Z \frac{(N_A^{tot} - N_K^e)(N_B^{tot} - N_K^e)}{N} \exp \left\{ -\frac{G_K}{kT} \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где N — концентрация мест в решетке, на которых размещены дефекты; Z — число эквивалентных ориентаций комплекса; G_K — свободная энергия Гиббса комплексообразования. Величина G_K связана с энтальпией H_K и энтропией S_K комплексообразования: $G_K = H_K - S_K T$.

Решение уравнения (6) совпадает с равновесным (5) при условии, что выполняется следующее соотношение:

$$\frac{c}{g} = \frac{Z}{N} \exp \left\{ -\frac{G_K}{kT} \right\}. \quad (7)$$

Данное полезное соотношение устанавливает связь между кинетическими коэффициентами, отвечающими за развал и образование комплекса.

Условие (7) выполняется, если кинетические коэффициенты имеют, например, следующую форму:

$$c(T) = A_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right), \quad (8)$$

$$g(T) = A_g \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (9)$$

где E_g, E_c — энергии активации процессов развала и образования комплекса. Для случая, когда процесс комплексообразования лимитирован диффузией, коэффициент c связан с коэффициентами диффузии частиц, входящих в комплекс: $c = 4\pi R_0(D_A + D_B)$, где R_0 — эффективный радиус реакции. В этом случае E_c в формуле (8) совпадает с энергией активации наиболее подвижной компоненты комплекса.

На практике, при исследовании процесса комплексообразования, удобно использовать кривые изохронного отжига — зависимости концентрации комплексов от температуры при одном и том же времени отжига. Кривую изохронного отжига можно получить из (3) и (5), если фиксировать в (3) время и рассматривать данную зависимость как функцию температуры.

Если сделать предположение, что начальная концентрация одной из компонент много больше, чем другой, уравнения (3) и (5) можно упростить:

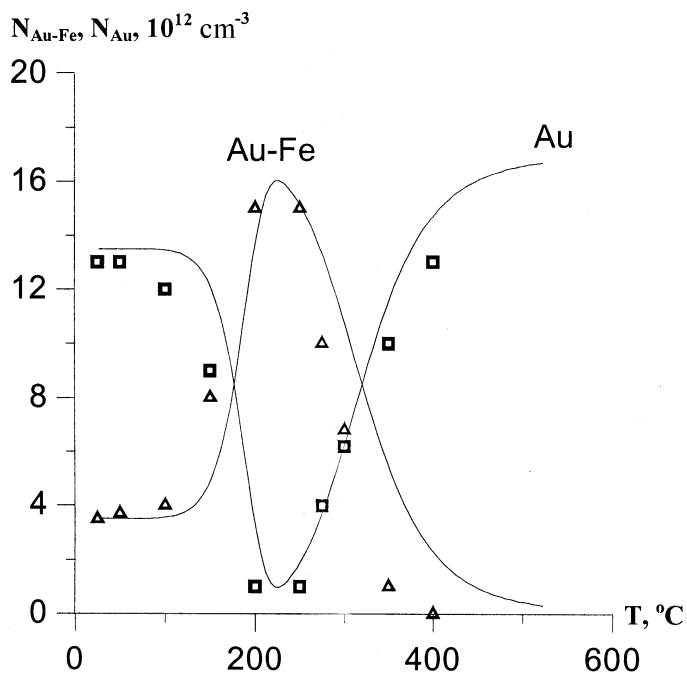
$$N_K(T) = N_K^e(T) + (N_K^0 - N_K^e(T)) \exp\left(-C \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\right), \quad (10)$$

$$N_K^e(T) = \frac{A}{1 + B \exp\left(-\frac{H_K}{kT}\right)}, \quad (11)$$

где A, B, C — некоторые константы.

Уравнения (7) и (8) показывают, что кривая изохронного отжига, связанная с комплексообразованием, представляет собой колоколообразную кривую, ограниченную в области высоких температур развалом комплекса, а в области низких температур диффузией наиболее подвижной компоненты комплекса.

В области высоких температур концентрация комплексов совпадает с равновесной. Используя приближение $N_K^e \cong \frac{A}{B} \exp\left(\frac{H_K}{kT}\right)$ и описывая



Изохронный отжиг комплекса Au-Fe в кремнии. Сплошная линия — расчет по формулам (10), (11); точки — экспериментальные данные [2].

высокотемпературный „хвост“ кривой изохронного отжига, можно найти энергию комплексообразования H_K . Более подробное описание с помощью (11) высокотемпературной части кривой изохронного отжига позволяет найти константы A и B .

Выражение (7) и (8), а также найденные параметры A , B , H_K позволяют найти энергию активации диффузии наиболее подвижной компоненты комплекса E_c , которая находится из тангенса наклона величины $\ln(\ln(\frac{N_K^0 - N_K^c(T)}{N_K(T) - N_K^c(T)}))$, построенной в зависимости от $1/kT$.

На рисунке с помощью описанной выше процедуры произведена обработка кривой изохронного отжига комплексов Au-Fe в кремнии. Одновременно с кривой, описывающей концентрацию комплексов, приведена кривая, показывающая изменение концентрации атомов золота.

Из обработки данных кривых найдена энтальпия комплексообразования $H_K \approx -0.8$ eV, а также энергия активации диффузии одной из компонент комплекса $E_c \approx 0.9$ eV. Полученная энергия активации диффузии совпадает с энергией активации диффузии железа в кремнии.

Список литературы

- [1] Светухин В.В., Булярский С.В. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 2. С. 246–250.
- [2] Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 214 с.