

01;05;11

Влияние поверхности на растворимость примеси в кристаллах малого размера

© В.В. Светухин, П.Е. Львов

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 10 декабря 1999 г.

В окончательной редакции 3 июля 2000 г.

Проводится анализ влияния поверхностных эффектов на процесс растворения примеси в полупроводниковых кристаллах. Расчеты, проведенные по предложенной модели, показали, что поверхностные эффекты существенны для кристаллов, чей радиус меньше 13 периодов решетки (нанокристаллов). Установлено, что с уменьшением размера кристаллов уменьшаются температура плавления и предельная растворимость примеси.

Последнее время особое внимание уделяется исследованию различных наноструктур, для которых крайне важным является вопрос о влиянии поверхности на растворимость примесей.

В равновесных условиях концентрация примеси в кристалле отвечает минимуму свободной энергии системы. Систему, состоящую из полупроводникового кристалла конечных размеров и внешней фазы, будем рассматривать методом минимума свободной энергии, примененного для тех систем, которые не имеют обмена частицами и энергией с внешней средой.

Свободная энергия кристалла с учетом поверхностной энергии.

Будем считать, что в этой системе есть только два сорта атомов A и B , причем атомы сорта A растворяются в кристалле, состоящем из атомов сорта B . Для определенности предположим, что атомы сорта A могут занимать только узлы решетки (в случае необходимости модель может быть обобщена на случай, когда атомы примеси могут находиться в междоузлиях). Будем использовать следующие обозначения: N^B — число узлов в кристалле; N_A^B — число атомов сорта A , находящихся в кристалле; N_B^B — число атомов сорта B в кристалле; N_A^E , N_B^E — число атомов сорта A и B , находящихся во внешней фазе. Свободная энергия

такой системы запишется в виде

$$G = G^E(N_A^E, N_A^E) + g_A^B N_A^B + (g_A^B N_A^B - G^S(N_B^B)) - kT \ln \frac{N^B!}{N_A^B! N_B^B!}, \quad (1)$$

где g_A^B и g_B^B — свободная энергия атомов A и B в решетке кристалла, $G^E(N_A^E, N_A^E)$ — свободная энергия внешней фазы, $G^S(N_B^B)$ — поверхностная энергия.

При минимизации свободной энергии необходимо учитывать законы сохранения частиц каждого сорта и уравнения связи для количества мест в кристалле:

$$\begin{aligned} \varphi_A &\equiv N_A - N_A^B - N_A^E = 0, \\ \varphi_B &\equiv N_B - N_B^B - N_B^E = 0, \\ \varphi^B &\equiv N^B - N_A^B - N_B^B = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Первые два уравнения выражают закон сохранения числа частиц в замкнутой системе, третье выражение является следствием закона сохранения числа узлов в решетке.

Минимум свободной энергии (1) с учетом условий (2) может быть найден методом множителей Лагранжа. Термодинамическое равновесие системы соответствует минимуму функционала:

$$\Psi = G + \lambda_A \varphi_A + \lambda_B \varphi_B + \lambda^B \varphi^B. \quad (3)$$

Здесь λ_A , λ_B , λ^B — множители Лагранжа. Минимизируя (3) по переменным N_A^E , N_B^E , N_A^B , N_B^B , N^B , получим систему уравнений:

$$\begin{cases} \mu_A^E - \lambda_A = 0, \\ \mu_B^E - \lambda_B = 0, \\ g_A^B + kT \ln N_A^B - \lambda_A - \lambda_B = 0, \\ g_B^B + kT \ln N_B^B - \lambda^B - \lambda_B - \frac{\partial G^S(N_B^B)}{\partial N_B^B} = 0, \\ \lambda^B - kT \ln N^B = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь использовано следующее определение для химического потенциала:

$$\mu_A^E = \frac{\partial G^E}{\partial N_A^E}, \quad \mu_B^E = \frac{\partial G^E}{\partial N_B^E}. \quad (5)$$

Химический потенциал атомов во внешней фазе может быть представлен в виде стандартного выражения:

$$\begin{aligned}\mu_A^E &= \mu_{0A}^E + kT \ln a_A^E, \\ \mu_B^E &= \mu_{0B}^E + kT \ln a_B^E,\end{aligned}\quad (6)$$

где a_A^E , a_B^E — активности атомов сортов A и B во внешней фазе. Такое представление для химического потенциала приводит к следующему решению системы (4):

$$\begin{aligned}N_A^B &= N^B a_A \exp\left\{-\frac{g_A^B - \mu_{0A}^E}{kT}\right\} = N^B a_A \exp\left\{-\frac{\Delta g_A^B}{kT}\right\}, \\ N_B^B &= N^B a_B \exp\left\{-\frac{g_B^B - \mu_{0B}^E}{kT}\right\} \exp\left\{\frac{1}{kT} \frac{\partial G^S(N_B^B)}{\partial N_B^B}\right\} \\ &= N^B a_B \exp\left\{-\frac{\Delta G_B}{kT}\right\} \exp\left\{\frac{1}{kT} \frac{\partial G^S(N_B^B)}{\partial N_B^B}\right\},\end{aligned}\quad (7)$$

где приняты обозначения $\Delta g_A^B = g_A^B - \mu_{0A}^E$ — изменение свободной энергии атома сорта A при его переходе из внешней фазы в кристалл; $\Delta G_B^{melt} = g_B^B - \mu_{0B}^E$ — свободная энергия плавления кристалла, состоящего из атомов сорта B .

Если использовать приближение $N_B^B \approx N^B$, то из второго выражения в (7) вытекает вид активности атомов сорта B с учетом влияния поверхностной энергии:

$$a_B = \exp\left\{\frac{\Delta G_B^{melt}}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \frac{\partial G^S(N_B^B)}{\partial N_B^B}\right\}.\quad (8)$$

Поскольку активности компонентов раствора взаимосвязаны, то поверхностные эффекты будут влиять на активность примеси, а следовательно на ее растворимость. Как будет показано ниже, влияние поверхностных эффектов тем больше, чем меньше размеры кристалла. Рассмотрим влияние поверхности на растворимость примеси на примерах сферического кристалла.

Растворимость в кристаллах сферической формы (квантовых точках). Будем считать, что поверхностные эффекты обусловлены

наличием оборванных связей на границе раздела с матрицей основного кристалла, тогда поверхностная энергия запишется в виде:

$$G^S = N_B^S \Delta H_B^S, \quad (9)$$

где N_B^S — число оборванных связей на поверхности, $\Delta H_B^S = \frac{1}{4} \Delta H_B^{melt}$ — энтальпия оборванной связи [1].

Из простых геометрических соображений можно получить следующее выражение:

$$S = 4\pi R^2 = a^2 N_B^S, \quad V = \frac{4\pi}{3} R^3 = N_B^B a^3, \quad (10)$$

где S и V — площадь поверхности и объем кристалла, a — период решетки, R — радиус кристалла. Из выражений (10) следует, что $N_B^S = 4\pi (N_B^B)^{2/3}$, а следовательно поверхностная энергия может быть записана в виде:

$$G^S = \sigma (N_B^B)^{2/3}, \quad (11)$$

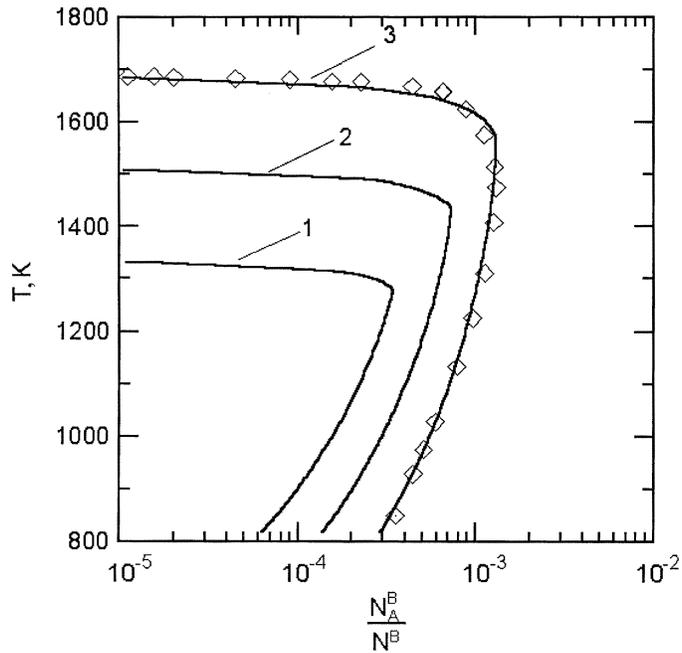
где $\sigma = \pi \Delta H_B^{melt}$.

Используя выражение для активности (8), из (11) можно получить аналитические выражения для ликвидуса и солидуса:

$$\begin{aligned} X_B &= \frac{N_B^E}{N_B^E + N_A^E} = \frac{a_B}{\gamma_B} = \frac{1}{\gamma_B} \exp\left\{\frac{\Delta G_B^{melt}}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{2\sigma (N_B^B)^{-1/3}}{3kT}\right\}, \\ X_A &= \frac{N_A^E}{N_B^E + N_A^E} = \frac{a_A}{\gamma_A} = \frac{1}{\gamma_A} \left(1 - \frac{1}{\gamma_B} \exp\left\{\frac{\Delta G_B^{melt}}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{2\sigma (N_B^B)^{-1/3}}{3kT}\right\}\right), \\ N_B^B &= N^B \gamma_A \left(1 - \frac{1}{\gamma_B} \exp\left\{\frac{\Delta G_B^{melt}}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{2\sigma (N_B^B)^{-1/3}}{3kT}\right\}\right) \exp\left\{-\frac{\Delta g_A^B}{kT}\right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь γ_A , γ_B — коэффициенты активности, выражающие взаимодействие частиц во внешней фазе. Следуя модели квазихимического взаимодействия, коэффициенты активности могут быть выражены в виде [2]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B &= \Omega \frac{(1 - X_B)^2}{kT}, \\ \ln \gamma_A &= \Omega \frac{(X_B)^2}{kT}. \end{aligned} \quad (13)$$



Кривые солидуса в системе Si-Sn для кристаллов различного размера: 1 — $R = 10a$, 2 — $R = 20a$, 3 — $R = \infty$, точками отмечены экспериментальные данные [2].

С использованием (12) было проведено моделирование кривой ликвидуса в системе Si-Sn, которая была хорошо описана при $\Omega = 0.254 \text{ eV}$. С учетом такого представления о коэффициенте активности была описана кривая растворимости олова в кремнии, при этом были найдены параметры дефектообразования олова:

$$\Delta g_{\text{Sn}}^{\text{Si}} = \Delta h_{\text{Sn}}^{\text{Si}} - T \Delta s_{\text{Sn}}^{\text{Si}}, \quad \Delta h_{\text{Sn}}^{\text{Si}} = 0.25 \text{ eV}, \quad \Delta s_{\text{Sn}}^{\text{Si}} = -4.6k. \quad (14)$$

С использованием найденных параметров (14) были рассчитаны процессы растворения примеси в сферических кристаллах малого размера, результаты которого приведены на рисунке. Из рисунка видно, что с уменьшением радиуса кристалла растворимость примеси падает и, кроме того, уменьшается температура плавления кристалла.

Как показывают расчеты, поверхностные эффекты оказывают значительное влияние, если поверхностная энергия оказывается больше одной десятой от энтальпии плавления:

$$0.1\Delta H_B^{melt} \leq \frac{2\sigma}{2(N_B^B)^{1/3}}. \quad (15)$$

Используя выражения (10), (15), можно получить характерный размер, при превышении которого поверхностные эффекты исчезают:

$$R_c = a \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{20\sigma}{3H_B^{melt}} = 4.14a \frac{\sigma}{H_B^{melt}}. \quad (16)$$

Если отталкиваться от предположений, использованных при получении поверхностной энергии кристалла (11), то получим, что характерный размер, начиная с которого становятся существенными поверхностные эффекты, составляет $R_c \approx 13a$ ($N_B^B \approx 9000$) и не зависит от вещества кристалла.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 00-01-00209 и 00-01-00283.

Список литературы

- [1] *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 314 с.
- [2] *Глазов В.М., Земсков В.С.* Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 371 с.