

# О рекомбинации собственных точечных дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Университет государственного и муниципального управления,  
69002 Запорожье, Украина

E-mail: v.i.talanin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2006 г.)

В окончательной редакции 18 июля 2006 г.)

Экспериментально установлено и подтверждено термодинамическими расчетами, что в бездислокационных монокристаллах кремния вблизи фронта кристаллизации процесс рекомбинации собственных точечных дефектов затруднен в связи с наличием рекомбинационного барьера. В соответствии с гетерогенным механизмом образования и трансформации ростовых микродефектов произведена оценка рекомбинационных параметров (высота рекомбинационного барьера, время рекомбинации, фактор рекомбинации) модели динамики точечных дефектов при высоких и низких температурах. Подтверждено, что распад пересыщенного твердого раствора точечных дефектов происходит по двум направлениям: вакансионному и межузельному. Вакансии и собственные межузельные атомы кремния находят стоки в виде фоновых примесей кислорода и углерода. Показано, что образование пар собственный точечный дефект–примесь является доминирующим процессом вблизи температуры плавления.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Jj, 61.72.Yx

## 1. Введение

В процессе высокотемпературного выращивания и последующего охлаждения бездислокационных монокристаллов кремния образуются структурные несовершенства, которые получили наименование ростовых микродефектов. В настоящее время под ростовыми микродефектами понимают любые локальные нарушения периодичности кристаллической решетки размером от нескольких десятков ангстрем до нескольких микрометров. Ростовые микродефекты представляют собой переходный класс дефектов между точечными и линейными дефектами.

Образование ростовых микродефектов (микропреципитатов, дислокационных петель и микропор) обусловлено процессами агрегации собственных точечных дефектов и примесей. Поэтому механизм образования ростовых микродефектов может дать ключ к пониманию основных параметров точечных дефектов (активационные объемы, коэффициенты диффузии, равновесные концентрации и др.). В то же время исследование процессов рекомбинации собственных точечных дефектов и (или) их агрегации с примесями в объеме кремния в свою очередь позволяет определить механизм образования ростовых микродефектов. Однако понимание процессов дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния чрезвычайно затруднено из-за множества противоречивых теоретических и экспериментальных данных.

В настоящее время определилось два пути решения проблемы дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния. Авторы первого направления считают, что комбинация равновесных условий, условий переноса и твердотельной кинетики собственных точечных дефектов и примесей определяется поняти-

ем динамики точечных дефектов, с помощью которой можно объяснить процесс образования ростовых микродефектов [1–3]. В этом случае кристалл рассматривается как динамическая система или твердотельный химический реактор для переноса и взаимодействия точечных дефектов, комплексов и агрегатов. Считается, что образование ростовых микродефектов, их размеры, концентрации и пространственное распределение определяются динамикой кристалла и температурными градиентами в кристалле. Аналогия с химическими реакциями предполагает, что моделирование динамики точечных дефектов в кремнии может привести к количественному пониманию процесса образования ростовых микродефектов и к оптимизации их пространственного распределения внутри кристалла [2].

Модель динамики точечных дефектов включает в себя конвекцию, диффузию, термодиффузию и рекомбинацию точечных дефектов [4]. Предполагается, что все механизмы важны для понимания динамики точечных дефектов, однако быстрая рекомбинация собственных точечных дефектов вблизи температуры плавления играет наиболее критическую роль [2,5]. Следует отметить, что подобные модели были предложены и другими авторами [6–10]. В основе всех таких моделей лежит теоретическая модель образования ростовых микродефектов Воронкова [11]. Основываясь на некоторых экспериментальных результатах [12,13], Воронков предположил, что: 1) скорость рекомбинации между собственными межузельными атомами кремния и вакансиями является очень высокой; 2) коэффициент диффузии собственных межузельных атомов вблизи температуры плавления выше, чем коэффициент диффузии вакансий; 3) равновесная концентрация вакансий вблизи температуры плавления выше, чем равновесная концентрация собственных межузельных атомов [11].

Автор отмечает, что образование ростовых микродефектов управляется ростовым параметром  $V/G = C_{\text{crit}}$  (где  $V$  — скорость роста кристалла,  $G$  — осевой температурный градиент). Этот механизм приводит к существенному различию между вакансионной ( $V/G > C_{\text{crit}}$ ) и межзельной ( $V/G < C_{\text{crit}}$ ) областями роста кристалла.

Второе направление исследований связано с экспериментальным наблюдением и определением параметров ростовых микродефектов различного типа [12,14–19]. Исключительная сложность наблюдения столь малых по размерам и по вносимым в решетку искажениям скоплений точечных дефектов требует применения прямых методов исследования с возможностью анализа знака деформации кристаллической решетки. Определение знака деформации кристаллической решетки, вносимой дефектом в кристалл (часто определяемым как физическая природа ростовых микродефектов), дает косвенную информацию о химическом составе дефекта и позволяет однозначно определить механизм образования и трансформации ростовых микродефектов [20]. Этот построенный на основе прямых экспериментальных исследований ростовых микродефектов механизм дает качественное понимание процесса образования таких микродефектов [21]. С нашей точки зрения, только объединение этих двух подходов даст возможность реально исследовать физику процесса дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния.

Целью настоящей работы является оценка некоторых параметров модели динамики точечных дефектов (рекомбинационного барьера, времени рекомбинации, фактора рекомбинации) для высоких и низких температур в соответствии с гетерогенным механизмом образования и трансформации ростовых микродефектов.

## 2. Основные положения гетерогенного механизма образования и трансформации ростовых микродефектов

Ранее нами были проведены ТЕМ-исследования микродефектов различного типа в  $FZ$ -Si и  $CZ$ -Si с целью установления их физической природы. Как показали экспериментальные результаты этих исследований [18,19], определяющим фактором распада твердого раствора точечных дефектов в сверхчистых бездислокационных монокристаллах кремния является образование первичных дефектов в виде как кислородно-вакансионных, так и углеродно-межзельных агрегатов.

Это позволило обосновать качественный гетерогенный механизм образования ростовых микродефектов [20,21], который основан на следующих принципиально новых подходах:

— рекомбинация собственных точечных дефектов вблизи температуры кристаллизации затруднена из-за наличия рекомбинационного барьера;

— фоновые примеси кислорода и углерода участвуют в процессе дефектообразования в качестве центров зарождения и принимают участие в процессах дальнейшего роста и трансформации ростовых микродефектов;

— распад пересыщенного твердого раствора точечных дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния происходит по двум механизмам: вакансионному и межзельному.

В соответствии с гетерогенным механизмом определяющим фактором начала процесса дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния является образование комплексов „примесь–собственный точечный дефект“. В то же время в теоретической модели динамики точечных дефектов в основу расчетов обычно закладывается взаимодействие „собственный точечный дефект–собственный точечный дефект“, при этом тип доминирующего точечного дефекта определяется процессом быстрой рекомбинации собственных точечных дефектов вблизи температуры плавления. Поэтому оценка параметров процесса рекомбинации собственных точечных дефектов в рамках модели динамики точечных дефектов может способствовать устранению указанных противоречий.

## 3. Оценка параметров процесса рекомбинации собственных точечных дефектов в соответствии с моделью динамики точечных дефектов

Учитывая в термодинамических расчетах понятие энтропийного барьера и коэффициент совместной самодиффузии вакансий и межзельных атомов кремния, мы приходим к выводу о существовании рекомбинационного барьера [21], что противоречит теории Воронкова. Экспериментальные результаты ТЕМ исследований и гетерогенный механизм образования ростовых микродефектов подтверждают ранние теоретические предположения Ху и Сиртла [22,23].

Микроскопическая модель рекомбинационного барьера детально была разработана в работах [24,25]. Суть этой модели заключается в том, что зависимость барьера от температуры определяется конфигурацией собственных точечных дефектов при высоких температурах. В рамках рассматриваемой модели принимается, что при высоких температурах собственные межзельные атомы кремния и вакансии растянуты на несколько атомных объемов (11 атомов занимают 10 ячеек), т.е. вокруг точечного дефекта имеется разупорядоченная область, простирающаяся изотропно вплоть до атомов второй координационной сферы. Согласно цитированным работам, рекомбинация может иметь место только в случае одновременного сжатия обоих дефектов в окрестности одного атомного объема. Поскольку протяженные дефектные конфигурации имеют большее число микросостояний, чем точечный дефект, такое сжатие уменьшает

энтропию, следовательно, энтропийный барьер  $\Delta S < 0$  существует. При понижении температуры барьер значительно понижается, исчезая при низких температурах, и дефекты легко рекомбинируют. Это связано с изменением конфигурации собственных точечных дефектов, которые при высоких температурах растянуты, а при низких имеют точечноподобную гантелеобразную конфигурацию, как показано в [25]. При этом необходимо отметить, что теория протяженных дефектных конфигураций, а также рекомбинационного барьера нашла подтверждение в ряде современных работ [26–28].

На основе гетерогенного механизма образования ростовых микродефектов и модели рекомбинационного барьера проведем оценку рекомбинационных параметров (высота рекомбинационного барьера, время рекомбинации и фактор рекомбинации) в рамках модели динамики точечных дефектов.

3.1. Область высоких температур. Температурную зависимость конфигурационной энтропии для рассмотренной выше модели дефекта можно представить в следующей форме [29]:

$$S_c(T) = S_\infty(1 - T_k/T), \quad (1)$$

где  $S_\infty$  является предельным значением  $S_c$  (при  $T \rightarrow T_m$ ),  $T_m$  — температура плавления,  $T_k$  — характеристическая температура. Предположим, что  $T_k$  является минимальной температурой образования структурных несовершенств в бездислокационных монокристаллах кремния. Тогда оценим  $T_k = 723$  К в качестве средней температуры образования термодоноров в кремнии. Отсюда  $S_c(T) = S_\infty(1 - 723/T)$ . В соответствии с [25]  $S_c(1373 \text{ К}) = -11.5k$  (где  $k$  — постоянная Больцмана). Тогда мы можем получить  $S_\infty = -24.3k$ . Следовательно,

$$S_c(T) = -24.3k(1 - 723/T). \quad (2)$$

В соответствии с моделью [25], свободная энергия рекомбинационного барьера  $\Delta G = -T \cdot \Delta S$ , так как вклад энтальпийного члена  $\Delta H$  пренебрежимо мал. Температурная зависимость высоты рекомбинационного барьера контролируется энтропией образования точечных дефектов. Тогда

$$\Delta G(T) = -T \cdot [-S_c(T)] = T \cdot S_c(T). \quad (3)$$

Приближенная оценка при  $T = T_m$  дает  $\Delta G(1685 \text{ К}) = = 2.014 \text{ eV}$ .

Экспериментальные результаты по самодиффузии в кремнии показывают, что коэффициент диффузии подчиняется зависимости Аррениуса в широком диапазоне температур  $D(T) = D_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$  с активационной энергией  $E_a \sim 4 \dots 5 \text{ eV}$  и предэкспоненциальным фактором  $D_0$ , значительно большим, чем для металлов [30]. Однако дискуссионным остается вопрос о вкладе тех или иных механизмов (вакансионный или межузельный). В настоящей работе использованы классические данные Майера [31], в соответствии с которыми в интервале  $T = 1320 \dots 1658 \text{ К}$

$$D(T) = 1460 \cdot \exp(-5.02/kT). \quad (4)$$

Приближенная оценка при  $T = T_m$  дает значение  $D(1685 \text{ К}) = 1.42 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Собственные межузельные атомы доминируют при высокой температуре. Поэтому оценку времени рекомбинации при высокой температуре ( $\tau_1$ ) проводим по формуле

$$\tau_1 = \Omega/4\pi \cdot D(T) \cdot r_0 \cdot \exp(-\Delta G(T)/kT), \quad (5)$$

где  $\Omega$  есть объем решетки с учетом модели [25];  $r_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  есть радиус рекомбинации. Оценка при  $T = T_m$  дает значение  $\tau_1 = 316 \text{ s}$ . Следует отметить, что оценка с использованием современных данных [32] и [30] дает значения  $\tau_1 = 132$  и  $110 \text{ s}$  соответственно.

Рекомбинационный фактор  $k_{IV}(T)$  описывается теорией диффузионно-ограниченных реакций совместно с кинетическим активационным барьером [2]. В случае высоких температур

$$k_{IV}(T) = 4\pi \cdot r_0 \cdot D(T) \cdot \exp(-\Delta G(T)/kT)/\Omega \cdot c_s, \quad (6)$$

где  $c_s = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  плотность атомов. Оценка при  $T = T_m$  дает значение  $k_{IV}(1685 \text{ К}) = 6.3 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^3/\text{s}$ . В работе [10] был введен критерий „быстрой рекомбинации“  $k_{IV}(1685 \text{ К}) \cdot C_{Vm} \geq 20 \text{ s}^{-1}$  (где  $C_{Vm} = = 11.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  — концентрация вакансий при  $T = T_m$ ). Для наших условий модели динамики точечных дефектов критерий „быстрой рекомбинации“ не выполняется.

Таким образом, в настоящей работе впервые теоретически показано, что процесс рекомбинации собственных точечных дефектов в монокристаллах FZ-Si и CZ-Si вблизи фронта кристаллизации затруднен вследствие наличия рекомбинационного барьера. Эти теоретические расчеты подтверждают наши экспериментальные результаты, которые свидетельствуют об отсутствии рекомбинации собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации кристалла [21]. Вследствие этого можно считать, что вакансии и собственные межузельные атомы кремния находят свои стоки на фоновых примесях кислорода и углерода соответственно.

3.2. Область низких температур. Ряд экспериментаторов предполагают разрыв зависимости Аррениуса в области 1323 К, допуская наличие действия различных механизмов до и после этой температуры [30]. В работе [30] показано, что при 1353 К имеет место переход между собственными межузельными атомами, доминирующими в самодиффузии при высоких температурах, и вакансиями, доминирующими в самодиффузии при низких температурах. Эти результаты подтверждают наши экспериментальные результаты о наличии двух путей распада пересыщенного твердого раствора точечных дефектов (вакансионного и межузельного) [20].

Поэтому оценку времени рекомбинации при низкой температуре ( $\tau_2$ ) проводим по формуле [33]

$$\tau_2(T) = \tau_\infty \cdot \exp(C/TS_c). \quad (7)$$

В этом случае Антониадис и Москович [34] провели отдельную оценку энергетического барьера при  $T = 1373$  К ( $\Delta G = \Delta H = 1.4$  eV) посредством сравнения экспериментально измеренного времени жизни вакансий и скорости роста диффузионно-ограниченной реакции. Величину  $\tau_\infty = 634.13$  s определяем из (7) при условии  $T = T_m$ . Тогда

$$\tau_2(T) = 634.13 \cdot \exp(-\Delta G/TS_c(T)). \quad (8)$$

Оценка при  $T = T_m$  дает значение  $\tau_2 = 316.4$  s, а при  $T = 723$  К имеем  $\tau_2 \rightarrow 0$  (при оценке без учета колебательной энтропии). В случае низких температур рекомбинационный фактор  $k_{IV}(T)$  определяем по формуле

$$k_{IV}(T) = 4\pi \cdot r_0 \cdot [D_I(T) + D_V(T)] \exp(-\Delta G/kT)/\Omega \cdot c_s, \quad (9)$$

где  $D_I(T) = 1.76 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-0.937/kT) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  и  $D_V(T) = 1.70 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0.457/kT) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [2]. Оценка при  $T = 723$  К дает значение  $k_{IV} \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  и критерий „быстрой рекомбинации“ хорошо выполняется.

Следовательно, в условиях низкотемпературных исследований (например, при ионной имплантации) процессы рекомбинации собственных точечных дефектов проходят с достаточно высокой скоростью. Проведенные нами теоретические расчеты подтверждают модель энтропийного барьера, суть которой в том, что уменьшение барьера обусловлено понижением конфигурационной энтропии при уменьшении температуры.

Полученные теоретические результаты показывают, что в области высоких температур, т.е. при температурах, близких к точке плавления, равновесные концентрации вакансий и собственных межузельных атомов в бездислокационных монокристаллах кремния сосуществуют одновременно, и пересыщенный твердый раствор собственных точечных дефектов распадается одновременно по двум механизмам: вакансионному и межузельному.

#### 4. Заключение

Экспериментальные результаты и термодинамические расчеты показывают, что процесс агрегации точечных дефектов преобладает над процессом рекомбинации между собственными точечными дефектами. Вклад процесса рекомбинации при высоких температурах в процесс агрегации незначителен. Следовательно, вакансии и собственные межузельные атомы сосуществуют в термическом равновесии. Поэтому оба вида собственных точечных дефектов участвуют в процессе агрегации одновременно. Вызванный охлаждением распад пересыщенного твердого раствора точечных дефектов осуществляется по двум механизмам: вакансионному и межузельному, приводя к образованию кислородно-вакансионных и углеродно-межузельных агломератов.

#### Список литературы

- [1] R.A. Brown, D. Maroudas, T. Sinno. *J. Cryst. Growth.* **137**, 12 (1994).
- [2] T. Sinno, R.A. Brown, W. von Ammon, E. Dornberger. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 302 (1998).
- [3] T. Sinno, R.A. Brown. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2300 (1999).
- [4] T.L. Larsen, L. Jensen, A. Ludge, H. Riemann, H. Lemke. *J. Cryst. Growth.* **230**, 300 (2001).
- [5] W. Wijaranakula. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 604 (1992).
- [6] R. Habu, A. Tomura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1 (1996).
- [7] P.B. Rasband, P. Clancy, M.O. Thompson. *J. Appl. Phys.* **79**, 12 (1996).
- [8] M. Akatsuka, M. Odui, S. Umeno, K. Sueoka. *J. Electrochem. Soc.* **150**, G587 (2003).
- [9] A. Voigt, C. Weichmann, J. Nitschkowski, E. Dornberger, R. Holz. *Cryst. Res. Technol.* **38**, 499 (2003).
- [10] H. Lemke, W. Sudkamp. *Phys. Stat. Sol. A* **176**, 843 (1999).
- [11] V.V. Voronkov. *J. Cryst. Growth.* **59**, 625 (1982).
- [12] A.J.R. de Kock, P.J. Roksnoer, P.G.T. Boonen. *J. Cryst. Growth.* **30**, 279 (1975).
- [13] P.J. Roksnoer, M.M.B. von den Boom. *J. Cryst. Growth.* **53**, 563 (1981).
- [14] J. Furukawa, H. Tanaka, Y. Nakada, N. Ono, S. Shiraki. *J. Cryst. Growth.* **210**, 26 (2000).
- [15] M. Kato, T. Yoshida, Y. Ikeda, Y. Kitagawara. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5597 (1996).
- [16] H.Foll, B.O. Kolbesen. *J. Appl. Phys.* **8**, 319 (1975).
- [17] M. Itsumi. *J. Cryst. Growth.* **237–239**, 1773 (2002).
- [18] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Phys. Stat. Sol. A* **200**, 297 (2003).
- [19] V.I. Talanin, I.E. Talanin, D.I. Levinzon. *Cryst. Res. & Technol.* **37**, 983 (2002).
- [20] V.I. Talanin, I.E. Talanin, D.I. Levinzon. *Crystall. Rep.* **49**, 188 (2004).
- [21] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Defects & Diffusion Forum* **230–232**, 177 (2004).
- [22] S.M. Hu. *J. Vac. Sci. & Technol.* **14**, 17 (1977).
- [23] E. Sirtl. In: *Semiconductor silicon* / Eds H.R. Huff, E. Sirtl. Princeton, N.Y. (1977). P. 4.
- [24] U. Gosele, W. Frank, A. Seeger. *J. Appl. Phys.* **23**, 361 (1980).
- [25] U. Gosele, W. Frank, A. Seeger. *Solid State Commun.* **45**, 31 (1983).
- [26] J. Dzelme, I. Ertsinsh, B. Zapol, A. Misiuk. *Phys. Stat. Sol. A* **171**, 197 (1999).
- [27] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. van Landujt, J. Vanhellemont. *Phys. Stat. Sol. A* **171**, 147 (1999).
- [28] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev. *Cryst. Res. & Technol.* **35**, 775 (2000).
- [29] M. Ian Hodge. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102**, 195 (1997).
- [30] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Diaz de la Rubia. *Phys. Rev. B* **55**, 14279 (1997).
- [31] H.J. Mayer, H. Mehrer, K. Maier. In: *Proc. Conf. on Radiation Effects in Semiconductors*. Inst. Phys. Conf. Ser. 31 / Eds N.B. Urli, J.W. Corbett. Bristol, London (1977). P. 186.
- [32] H. Bracht, E.E. Haller, R. Clark-Phelps. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 393 (1998).
- [33] G. Adam, J.H. Gibbs. *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [34] D.A. Antoniadis, I. Moskowitz. *J. Appl. Phys.* **53**, 9214 (1982).