

Кинетическая модель роста и коалесценции преципитатов кислорода и углерода во время охлаждения кристалла кремния после выращивания

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Классический приватный университет,
Запорожье, Украина
E-mail: v.i.talanin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2010 г.
В окончательной редакции 15 июня 2010 г.)

Предложена кинетическая модель роста и коалесценции преципитатов кислорода и углерода. Ее сочетание с кинетической моделью образования преципитатов кислорода и углерода представляет собой единую модель процесса преципитации в бездислокационных монокристаллах кремния во время их охлаждения в температурном интервале 1683–300 К после выращивания. Показано, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию ростовых микродефектов.

1. Введение

Растущий нелегированный кристалл кремния можно представить как многокомпонентную и многофазную систему, в которой роль компонентов играют атомы кислорода, углерода, собственные междоузельные атомы кремния и вакансии, а в качестве новой фазы следует рассматривать преципитаты кислорода, углерода и агломераты собственных точечных дефектов (вакансионные микропоры и междоузельные дислокационные петли).

В настоящее время существуют две модели, которые описывают процесс преципитации во время выращивания бездислокационных монокристаллов кремния. В модели динамики точечных дефектов предполагается, что преципитация примеси происходит на последнем этапе формирования исходной дефектной структуры во время охлаждения кристалла после выращивания при температурах ниже 1123 К [1–4]. В диффузионной модели образования ростовых микродефектов использован комбинированный метод моделирования, основанный на решении дифференциальных уравнений для кластеров малых размеров и уравнения Фоккера–Планка для скоплений большого размера в температурном диапазоне охлаждения 1683–1373 К [5,6]. Расчеты в рамках модели диссоциативной диффузии — миграции примесей для зародышей малого размера — показали, что граница фронта реакции образования комплекса (кислород–вакансия и углерод–междоузельный атом кремния) находится на расстоянии $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ м от фронта кристаллизации [5]. Это расстояние представляет собой диффузионный слой, на котором ввиду отсутствия при высокой температуре рекомбинации собственных точечных дефектов возникает их избыточная концентрация. В работах [5,6] впервые теоретически было показано, что процесс преципитации начинается вблизи фронта кристаллизации и обусловлен исчезновением избыточных собственных точечных дефектов на стоках, роль которых играют примеси кислорода и углерода.

Следует отметить, что как в модели динамики точечных дефектов, так и в диффузионной модели описывается стадия образования преципитатов. В то же время в классической теории зарождения и роста частиц новой фазы процесс преципитации в кристалле рассматривается как фазовый переход первого рода, а кинетика этого процесса делится на три стадии: образование зародышей новой фазы, рост скоплений и стадия коалесценции [7]. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в постановке и решении задачи описания стадий роста и коалесценции примесей кислорода и углерода при охлаждении кристалла кремния во время выращивания в области от высоких температур до комнатной.

2. Математическая модель роста и коалесценции ростовых микродефектов (преципитатов)

На второй стадии процесса преципитации происходит рост скоплений без изменения их числа. При этом существенно уменьшается степень пересыщения твердого раствора. Пусть кинетика роста преципитатов проходит по обратимой схеме $A_i C + A \leftrightarrow A_{i+1} C$, которая соответствует росту преципитатов на центрах зарождения C с неменяющейся с течением времени концентрацией N_c . Центры зарождения захватывают и испускают мономеры, что описывается с помощью системы уравнений [8]

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -k_0 N N_0 + g_1 N_1, \\ \frac{dN_i}{dt} &= -N_i (k_i N + g_i) + g_{i+1} N_{i+1} + k_{i-1} N N_{i-1}, \\ \frac{dN}{dt} &= -N \sum_{i=0} k_i N_i + \sum_{i=1} g_i N_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где N_i — средняя по объему концентрация центров зарождения, присоединившая i частиц, N — концентра-

ция мономеров, $k_i N$ — скорость захвата мономера для центра зарождения, g_i — скорость выброса мономера для центра зарождения. В начальный момент времени в системе находятся только мономеры и центры зарождения. Рост преципитатов лимитирован диффузией мономеров. Кинетические коэффициенты $k_i = 4\pi R_i D$, где R_i — радиус захвата свободной частицы скоплением из i частиц, D — коэффициент диффузии свободной частицы.

Для системы (1) выполняются закон сохранения центров зарождения $N_c = \sum_{i=1} N_i(t)$ и закон сохранения общего числа частиц, как мономеров, так и входящих в преципитаты $N(0) = N(t) + \sum_{i=1} i N_i$, где $N(0)$ — концентрация мономеров в начальный момент времени. Тогда среднее число частиц на центрах зарождения

$$i = \frac{\sum_{i=0} i N_i}{\sum_{i=0} N_i} = \frac{N(0) - N(t)}{N_c}. \quad (2)$$

При $i \gg 1$ для описания процесса используется уравнение Фоккера–Планка [9], которое при выполнении принципа детального равновесия $g(i) = k(i-1)N_E C_E(i-1)/C_E(i) \approx k(i)N_E$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(i, t)}{\partial t} = & - (N(t) - N_E) \frac{\partial}{\partial i} (k(i)C(i, t)) \\ & + (N(t) + N_E) \frac{\partial^2}{2\partial i^2} (k(i)C(i, t)), \end{aligned} \quad (3)$$

где N_E — равновесная концентрация мономеров.

В случае преципитации, ограниченной диффузией, для математического ожидания $i(t)$ можно использовать макроскопическое уравнение [9], соответствующее уравнению (3),

$$\frac{di}{dt} = k_0(N - N_E)(i(t) + m)^\alpha, \quad (4)$$

где $k_0 = 4\pi R_i D$, m — начальный размер выделений, α — параметр, зависящий от геометрии кластеров.

Выражения (2) и (4) позволяют записать дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации мономеров в процессе распада твердого раствора [8]

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_0 N_c^{1-\alpha} (N(t) - N_E) (N(0) + m N_c N(t))^\alpha. \quad (5)$$

Кинетика уменьшения концентрации мономеров, найденная из численных решений системы исходных уравнений (1), совпадает с полученной из уравнения (5) в пределах погрешности численных методов [8]. Решение исходной системы (1) для реальных систем практически невозможно из-за большой размерности системы уравнений, в то время как с уравнением (5) сложностей не возникает [8].

Кинетика уменьшения концентрации мономеров в результате распада твердого раствора при $m = 0$ имеет вид

$$\frac{N(t) - N_E}{N(0) - N_E} = \exp\{-N_c[(1 - \alpha)(N(0) - N_E)^\alpha k_0 t]^{1-\alpha}\}. \quad (6)$$

Решая численно уравнение (5) совместно с (2), можно вычислить средний радиус преципитата на стадии роста

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3bi(t)}{4\pi}}. \quad (7)$$

На третьей стадии процесса преципитации, когда частицы возникшей фазы достаточно велики, пересыщение мало, новые частицы уже не образуются, а определяющую роль играет коалесценция, которая сопровождается растворением мелких и ростом крупных частиц. Условием перехода к стадии коалесценции будет выступать отношение $u(t) = \frac{R(t)}{R_{cr}(t)} \approx 1$, где $R_{cr}(t)$ — критический радиус преципитата. При этом условии преципитат находится в равновесии с раствором ($\frac{dR}{dt} = 0$). При $R(t) > R_{cr}(t)$ преципитат растет, а при $R(t) < R_{cr}(t)$ растворяется. С течением времени $R_{cr}(t)$ возрастает и число частиц в единице объема уменьшается [7,10]. Решение системы уравнений, описывающих этот процесс, как показано в [11], возможно лишь в том случае, когда пересыщение растворенного вещества стремится к нулю.

В работе [12] показано, что при кристаллизации однокомпонентных расплавов образуются температурные поля и выделения новой фазы взаимодействуют друг с другом посредством обобщенных температурных полей. Асимптотическое решение системы уравнений, описывающих этот процесс, подобно решению уравнений диффузионной изотермической коалесценции [11] возможно тогда, когда переохлаждение расплава $\Delta T = T_c - T_0$ стремится к нулю (где T_c и T_0 — средняя и равновесная температуры кристалла) [12].

Рассмотрим твердый раствор, в котором имеются однокомпонентные сферические преципитаты новой фазы с начальной функцией распределения по размерам $f_0(R)$. Система, в которой находится твердый раствор, теплоизолирована; источники вещества отсутствуют. Начальные температура и концентрация твердого раствора равны соответственно $T_c(0)$ и $c_c(0)$, раствор рассматривается на стадии коалесценции.

Поскольку система, в которой происходит распад твердого раствора, теплоизолирована, теплота фазового перехода, которая выделяется в процессе коалесценции, будет повышать температуру всей системы, а это в свою очередь приведет к изменению равновесной концентрации c_0 [12]. При этом пересыщение будет стремиться к нулю быстрее, чем в случае изотермической коалесценции, так как с ростом температуры c_0 растет [13]. Это приведет к падению градиента концентрации между раствором и выделением новой фазы, и соответственно скорости роста преципитатов

уменьшится. Следовательно, диффузионные и тепловые поля становятся самосогласованными и система уравнений неізотермической коалесценции должна содержать как уравнение баланса массы, так и уравнение баланса тепла. Система уравнений, описывающая неізотермическую коалесценцию [12], имеет вид

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} [f(R, t) dR/dt] = 0, \quad f_0(R) = f(R, 0), \quad (8)$$

$$Q(T_c) = c_c(t) + \chi \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR, \quad (9)$$

$$T_c(t) = T_c(0) + \frac{L\chi}{c_p \rho_t} \int_0^{\infty} [f(R, t) - f_0(R)] R^3 dR, \quad (10)$$

где (8) — уравнение непрерывности в пространстве размеров для функции распределения преципитатов по размерам, (9) — уравнение баланса массы, (10) — уравнение, учитывающее количество выделяющегося тепла, $f_0(R)$ — начальная функция распределения преципитатов по размерам, $T_c(0)$ — начальная температура твердого раствора, $\chi = 4\pi/3v$, v — объем на атом в преципитатах новой фазы, $Q(T_c)$ — полное количество вещества в преципитатах и в растворе, $c_c(t)$ — концентрация растворенного вещества в твердом растворе, L — теплота фазового перехода на атом выпавшей фазы, c_p — теплоемкость при постоянном давлении на единицу массы твердого раствора, ρ_e — плотность твердого раствора. Средняя температура твердого раствора является функцией количества вещества в преципитатах новой фазы, т.е. уравнения (9) и (10) связаны друг с другом.

Для того чтобы система уравнений (8)–(10) была полной, необходимо найти зависимость скорости роста преципитатов dR/dt от радиуса R

$$\frac{dR}{dt} = -Dv \frac{\partial c}{\partial r}, \quad (11)$$

где D — коэффициент диффузии компонента, образующего фазу, $\frac{\partial c}{\partial r}$ — градиент концентрации атомов на границе преципитата, который будет найден из квазистационарного (пересыщение мало) решения уравнения диффузии, записанного в сферических координатах,

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (12)$$

с граничными условиями [12]

$$c_{r \rightarrow \infty} = c_c(T_c), \quad c_{r=R} = c(R), \quad D \frac{\partial c}{\partial r} = \beta v (c(R) - c_R), \quad (13)$$

где β — удельный граничный поток, который учитывает скорость встраивания эмиссии атомов в преципитат,

c_R — концентрация атомов, находящаяся в равновесии с преципитатом радиуса R , $c(R)$ — концентрация у поверхности преципитата новой фазы. Концентрации c_c , $c(R)$, c_R являются в случае неізотермической коалесценции функциями температуры T_c . Уравнение для скорости роста преципитата получается решением уравнения (12) с условием (13):

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\sigma Dv^3 \beta c_0(T_c)}{kT_c(D + \beta v R) R^2} (R/R_k - 1), \quad (14)$$

где $c_0(T_c)$ — равновесная концентрация растворенного вещества при температуре T_c , σ — поверхностное натяжение на границе преципитата новой фазы. Из уравнения (14) следует, что возможны два процесса, лимитирующие скорость роста преципитата [12].

1) Диффузионные процессы при $D \ll \beta v R$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\sigma Dv^3 c_0(T_c)}{kT_c R^2} (R/R_k - 1), \quad (15)$$

2) Процессы на границе преципитата при $D \gg \beta v R$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\sigma Dv^3 c_0(T_c) \beta}{kT_c R} (R/R_k - 1). \quad (16)$$

Уравнения (8)–(10) с одним из уравнений (15) или (16) составляют полную систему уравнений, описывающую процесс неізотермического распада твердого раствора на стадии коалесценции. Авторы работы [12] показали, что в замкнутых системах в отсутствие источников (стоков) тепла и вещества при неізотермической коалесценции зависимости изменения функций распределения преципитатов новой фазы по размерам, их плотности, критического и среднего размеров такие же, как и при изотермической коалесценции [11]. Изменяются только константы, зависящие от температуры. Решение уравнений (8)–(10) совместно с (15) или (16) проводится методом, развитым в [11]. В общем случае функция распределения преципитатов по размерам имеет следующий вид:

$$f(R, t) = \frac{n(t)}{R_{cr}(t)} P(u), \quad u = \frac{R(t)}{R_{cr}(t)}, \quad (17)$$

$$P(u) = \begin{cases} -\frac{16u \exp\left[\frac{3u}{u-2}\right]}{(u-2)^5}, & u < 2, \\ 0, & u > 2. \end{cases} \quad (18)$$

Средний размер преципитатов на стадии коалесценции пропорционален корню кубическому из времени [12].

$$R_{av}(t) = \sqrt[3]{R_{cr}^3(t_0) + \frac{4D\beta t}{9}}, \quad (19)$$

где D — коэффициент диффузии атомов примеси, $\beta = \left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) N(0)$, $R_{cr}(t_0)$ — начальный критический радиус, σ — поверхностное натяжение границы раздела

преципитат–твердый раствор, Ω — атомный объем,

$$n(t) = \frac{N_c}{t/t_0}. \quad (20)$$

Здесь t_0 — начальное критическое время, N_c — начальная концентрация преципитатов.

3. Экспериментальные результаты

При расчетах использовались следующие данные: $V_p = 4.302 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (SiO_2), $V_p = 2.04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (SiC), $\sigma = 310 \text{ erg/cm}^2$ (SiO_2), $\sigma = 1000 \text{ erg/cm}^2$ (SiC), $\mu = 6.41 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$; $\sigma = 0.3$, $\varepsilon = 0.15$ [12], $b = 0.25 \text{ nm}$, $D_0 = 0.17 \exp(-2.54 \text{ eV/kT})$, $D_c = 1.9 \exp(-3.1 \text{ eV/kT})$, $k = 8.6153 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.

Рассмотрение проводилось в приближении, что рост преципитатов происходит на фиксированном числе центров зарождения при диффузионном механизме роста. Модель рассчитана на однородную по объему преципитацию.

Были проведены четыре отдельных группы расчетов, которые имитировали процессы преципитации при выращивании кристаллов большого и малого диаметров с помощью методов Чохральского и бестигельной зонной плавки. Первая группа расчетов (I) проводилась при следующих параметрах: скорость роста кристалла $V = 0.6 \text{ mm/min}$, величина осевого температурного градиента $G = 2.5 \text{ K/mm}$, $N(0) = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ для концентраций кислорода и углерода. Эти условия соответствуют росту крупногабаритных монокристаллов кремния с помощью метода Чохральского (CZ-Si). Соответствующие параметры второй группы расчетов (II): скорость роста кристалла $V = 6 \text{ mm/min}$, величина осевого температурного градиента $G = 130 \text{ K/cm}$, $N(0) = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ для концентраций кислорода и углерода. Третья группа расчетов (III): скорость роста кристалла $V = 6 \text{ mm/min}$, величина осевого температурного градиента $G = 130 \text{ K/cm}$, $N(0) = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ для концентрации кислорода и $N(0) = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ для концентрации углерода. Четвертая группа расчетов (IV): скорость роста кристалла $V = 6 \text{ mm/min}$, величина осевого температурного градиента $G = 130 \text{ K/cm}$, $N(0) = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ для концентрации кислорода и $N(0) = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ для концентрации углерода. Группы II–IV соответствуют условиям роста малогабаритных монокристаллов кремния с помощью метода бестигельной зонной плавки (FZ-Si). Для всех четырех групп расчетов $T = \frac{T_m^2}{T_m + VGt}$, где T_m — температура плавления, $N(0) = 0.1N_E$ [8], $N_c = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [14], $\alpha = 1/3$ [8].

Результаты расчетов в группах I и II позволяют как сравнить процессы преципитации в кристаллах CZ-Si и FZ-Si, так и проанализировать их при почти максимальном содержании примесей кислорода и углерода. Кинетика уменьшения концентрации мономеров кислорода и углерода в кристаллах CZ-Si показана на рис. 1. Средний размер преципитатов составляет около 14 nm (рис. 2), их

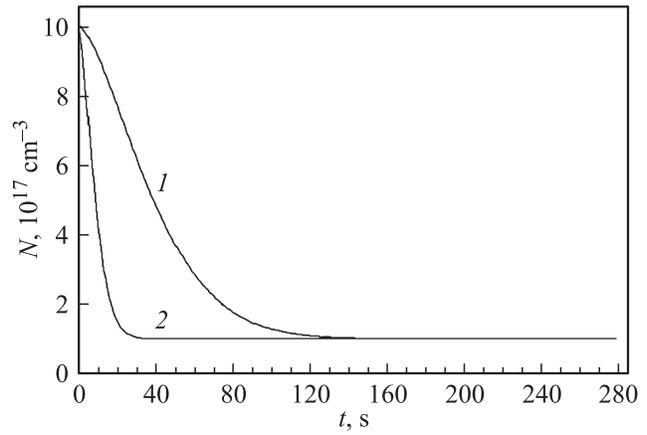


Рис. 1. Изменение концентрации мономеров кислорода (1) и углерода (2) во время охлаждения кристалла CZ-Si от температуры кристаллизации.

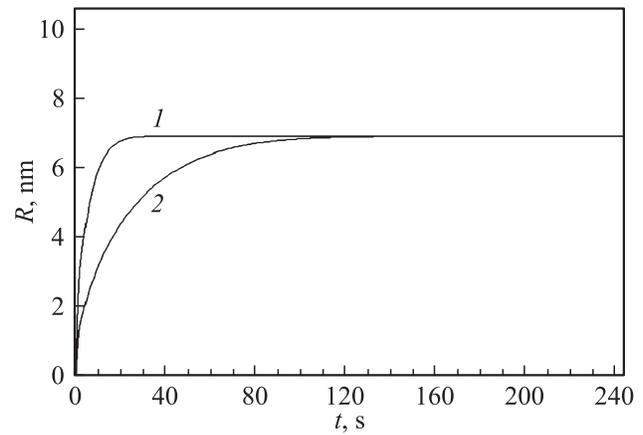


Рис. 2. Изменение среднего размера преципитатов кислорода (1) и углерода (2) на стадии роста R во время охлаждения кристалла CZ-Si от температуры кристаллизации.

начальная концентрация определяется из экспериментов по закалке кристаллов ($\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) [14].

Анализ полученных результатов и данных работ [5,6] показывает, что фазовый переход происходит по механизму зарождения и роста новой фазы, причем оба эти процесса не разделены во времени и идут параллельно.

Важным параметром, который характеризует процесс преципитации примесей в кремнии, является критический радиус преципитатов [15]

$$R_{cr}^O = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_O S_i^{-\gamma_i} S_v^{\gamma_v}) - 6\mu\delta\varepsilon u V_p}, \quad (21)$$

$$R_{cr}^C = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_C S_i^{\gamma_i} S_v^{-\gamma_v}) - 6\mu\delta\varepsilon u V_p}, \quad (22)$$

где $S_O = C_O/C_O^{eg}$, $S_C = C_C/C_C^{eg}$, $S_i = C_i/C_i^{eg}$, $S_v = C_v/C_v^{eg}$ — пересыщения соответственно атомов кислорода, углерода, собственных междуузельных атомов

кремния и вакансий, σ — плотность поверхностной энергии интерфейса между преципитатом и матрицей, μ — модуль сдвига кремния, δ и ε — линейная и объемная деформации несоответствия преципитата и матрицы, γ_i и γ_v — доли собственных междоузельных атомов кремния и вакансий, приходящиеся на один присоединенный к преципитату атом примеси, V_p — объем молекулы преципитата, $u = (1 + \gamma_i x + \gamma_v x)^{-1} \left(\frac{1+\varepsilon}{1+\delta} \right)^3$.

Условием перехода к стадии коалесценции будет $R(t) \approx R_{cr}(t)$, которое выполняется при $T \approx 1423$ К. С учетом вычислительных погрешностей эта температура в крупногабаритных кристаллах соответствует началу области образования вакансионных микропор (при $V = 0.6$ mm/min). В этой области вся примесь связана и возникает пересыщение по вакансиям, которое снимается за счет образования вакансионных микропор. При изменении тепловых условий роста (например, при $V = 0.3$ mm/min [3]) возникает пересыщение по междоузельным атомам кремния, которое приводит к образованию междоузельных дислокационных петель. В этом случае условие $R(t) = R_{cr}(t)$ выполняется при $T \approx 1418$ К. Следовательно, стадия коалесценции в крупногабаритных монокристаллах кремния начинается при температурах, близких к температурам образования скоплений собственных точечных дефектов (в зависимости от тепловых условий роста это вакансионные микропоры или междоузельные дислокационные петли).

На рис. 3 показано изменение среднего размера преципитатов кислорода и углерода на стадии коалесценции в температурном диапазоне охлаждения 1423–300 К. На этой стадии расчетов использовались температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода $D_O = 2.16 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{1.55}{kT}\right)$ cm²/s [16] и углерода $D_C = 1.3 \exp\left(-\frac{3.3}{kT}\right)$ cm²/s [17].

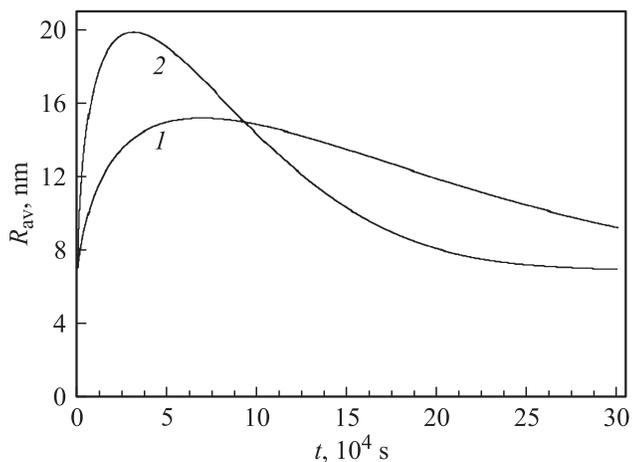


Рис. 3. Изменение среднего размера преципитатов кислорода (1) и углерода (2) на стадии коалесценции R_{av} в температурном диапазоне охлаждения 1423–300 К кристаллов CZ-Si.

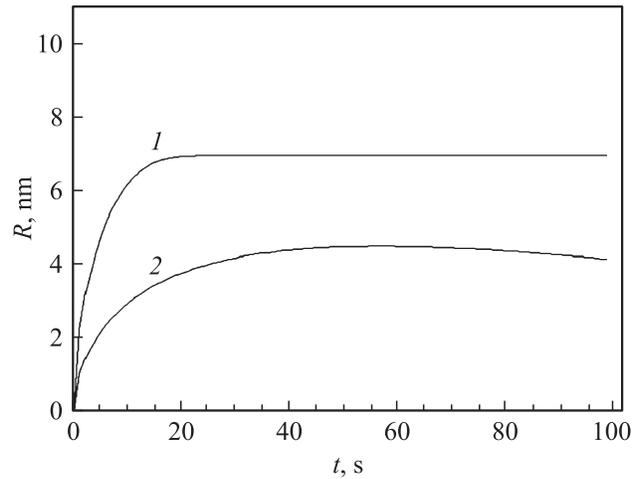


Рис. 4. Изменение среднего размера R преципитатов кислорода (1) и углерода (2) во время охлаждения кристалла FZ-Si (II) от температуры кристаллизации.

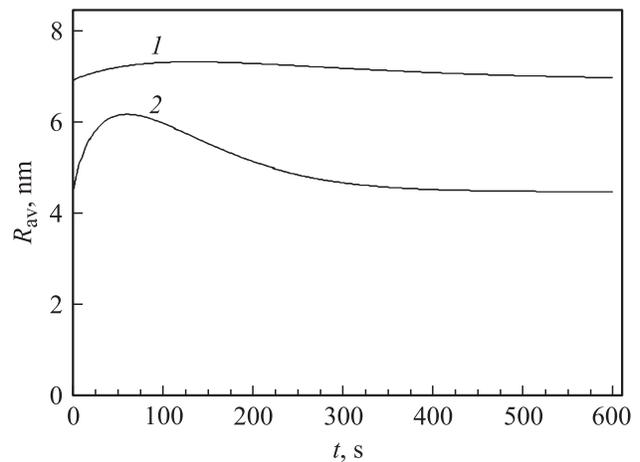


Рис. 5. Изменение среднего размера R_{av} преципитатов кислорода (1) и углерода (2) в температурном диапазоне охлаждения 1423–300 К кристаллов FZ-Si (II).

Расчеты в группе II показали, что изменение тепловых условий роста приводит к уменьшению среднего радиуса преципитатов $R(t)$ в кристаллах FZ-Si по сравнению с кристаллами CZ-Si группы I (рис. 4) на стадии роста преципитатов, а также к соответствующему уменьшению размеров преципитатов на стадии коалесценции (рис. 5).

На рис. 6 приведены результаты расчетов изменения среднего размера преципитатов кислорода на стадии коалесценции для кристаллов групп I–III, а на рис. 7 — соответствующие результаты расчетов изменения среднего размера преципитатов углерода на стадии коалесценции для кристаллов групп I–III.

Совместное зарождение и рост частиц новой фазы (преципитатов кислорода и углерода) во время охлаждения кристаллов кремния после выращивания приводит к сильному взаимодействию между процессами эволюции

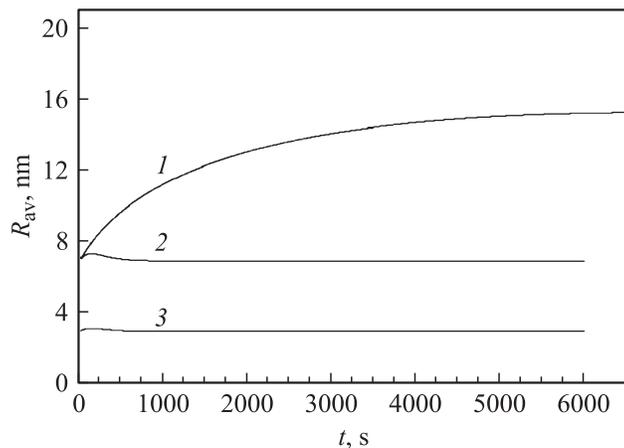


Рис. 6. Изменение среднего размера преципитатов кислорода на стадии коалесценции R_{av} для кристаллов групп I (1), II (2) и III (3).

этих двух подсистем ростовых микродефектов. Поглощение растущими преципитатами кислорода вакансий приводит к эмиссии атомов кремния в междоузлия. Собственные междоузельные атомы кремния в свою очередь взаимодействуют с растущими преципитатами углерода, которые в процессе своего роста поставляют вакансии для растущих преципитатов кислорода. Такое взаимодействие приводит к ускоренному переходу подсистем преципитатов кислорода и углерода в стадию коалесценции по сравнению с независимой эволюцией этих обеих подсистем.

Несмотря на то что концентрации кислорода и углерода для кристаллов групп I и II одинаковы, изменение тепловых условий роста для малогабаритных монокристаллов FZ-Si (высокие скорости роста и осевые температурные градиенты) приводит к тому, что стадия коалесценции наступает значительно раньше (при $T \approx T_m - 20$ К).

Значительное внимание привлекают результаты расчетов для кристаллов групп III и IV. Если расчеты для кристаллов групп I и II представляют теоретический интерес для случая предельных концентраций кислорода и углерода при различных тепловых условиях роста (разные методы выращивания кристаллов, различные диаметры кристаллов), то для реальных кристаллов групп III и IV имеются экспериментальные результаты исследований, проведенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии [14].

Результаты теоретических расчетов показывают, что с уменьшением концентрации кислорода и углерода в кристаллах групп III и IV происходит дальнейшее уменьшение времени прохождения стадии роста преципитатов (например, для кристаллов группы IV стадия коалесценции наступает при $T \approx T_m - 5$ К). Следовательно, изменение тепловых условий роста кристаллов (в частности, повышение скорости роста и осевого температурного градиента в кристалле) в значительной степени влия-

ет на стадию роста преципитатов. В свою очередь в меньшей степени сокращение времени стадии роста преципитатов обусловлено уменьшением концентрации примесей в кристаллах. В конечном итоге эти причины приводят к уменьшению среднего размера преципитатов (рис. 6–8).

Ранее в результате детальных электронно-микроскопических исследований было установлено, что преципитаты кислорода и углерода (ростовые D -микродефекты при данных тепловых условиях роста) имеют размеры в пределах 3–10 nm, их концентрация $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [14]. С уменьшением скорости роста кристалла размер дефектов возрастает [14,18]. Анализ данных компьютерного моделирования кристаллов группы III показывает, что конечный размер преципитатов находится в пределах 2.7–6.5 nm, а для кристаллов группы IV — в пределах 2.0–5.5 nm, что очень хорошо согласуется с экспериментальными данными [18].

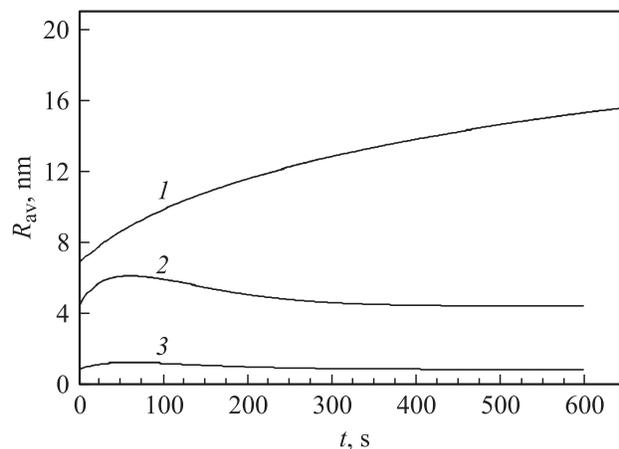


Рис. 7. Изменение среднего размера преципитатов углерода на стадии коалесценции R_{av} для кристаллов групп I (1), II (2) и III (3).

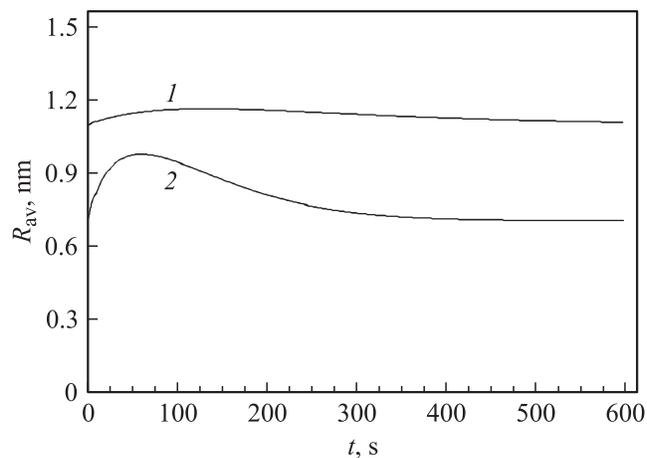


Рис. 8. Изменение среднего размера преципитатов кислорода (1) и углерода (2) на стадии коалесценции R_{av} для кристаллов группы IV.

4. Заключение

Предложенная кинетическая модель распада твердых растворов примесей кислорода и углерода не только позволяет моделировать процессы преципитации во время охлаждения кристалла кремния после выращивания до температуры 300 К, но и хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные по преципитации кислорода и углерода. Кинетическая модель роста и коалесценции преципитатов кислорода и углерода совместно с кинетическими моделями их образования [5,6] представляют собой единую модель процесса преципитации в бездислокационных монокристаллах кремния. Математический аппарат этой модели дает возможность в дальнейшем учитывать и анализировать взаимодействие собственных точечных дефектов не только с фоновыми примесями кислорода и углерода, но и с другими примесями (например, переходных металлов, азота, водорода и др.), а также взаимодействия типа примесь–примесь.

В свою очередь единая модель преципитации совместно с кинетическими моделями образования и роста междоузельных дислокационных петель и вакансионных микропор [19,20] представляет собой математический аппарат, который позволяет теоретически описывать процессы образования и трансформации ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния любого диаметра, полученных с помощью методов бестигельной зонной плавки и Чохральского. Использование такого подхода базируется на физической модели, в основе которой лежит теоретически и экспериментально установленный факт отсутствия рекомбинации собственных точечных дефектов во время охлаждения кристалла в процессе его роста при высоких температурах [14,21].

Список литературы

- [1] V.V. Voronkov. *J. Cryst. Growth* **59**, 625 (1982).
- [2] T. Sinno, R.A. Brown. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2300 (1999).
- [3] M.S. Kulkarni, V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Electrochem. Soc.* **151**, G 663 (2004).
- [4] A.I. Prostomolotov, N.A. Verezub. *Solid State Phenomena* **131–133**, 283 (2008).
- [5] V.I. Talanin, I.E. Talanin, A.A. Voronin. *Can. J. Phys.* **85**, 1459 (2007).
- [6] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1925 (2010).
- [7] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Физическая кинетика*. Наука, М. (1979). 420 с.
- [8] С.В. Булярский, В.В. Светухин, О.В. Приходько. *ФТП* **33**, 1281 (1999).
- [9] Н.Г. Ван Кампен. *Стохастические процессы в физике и химии*. Высш. шк., М. (1990). 376 с.
- [10] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. *УФН* **151**, 67 (1987).
- [11] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
- [12] В.В. Слезов, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **29**, 1812 (1987).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1976). 583 с.
- [14] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: *New research of semiconductors* / Ed. T.B. Elliot. Nova Science Publishers, Inc., N.Y. (2006). P. 31.
- [15] J. Vanhellefont. *J. Appl. Phys.* **78**, 4297 (1995).
- [16] Z. Wang. *Modeling microdefects formation in crystalline silicon: the roles of point defects and oxygen*. Massachusetts institute of technology, Massachusetts (2002). 218 p.
- [17] S. Henke, B. Stritzker, B. Rauschenbach. *J. Appl. Phys.* **78**, 2070 (1995).
- [18] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich. *Phys. Status Solidi A* **90**, K 31 (1985).
- [19] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Cryst. Rep.* **55**, 632 (2010).
- [20] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1751 (2010).
- [21] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **49**, 450 (2007).