

Кинетика процесса высокотемпературной преципитации в бездислокационных монокристаллах кремния

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Классический приватный университет,
Запорожье, Украина

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

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2009 г.
В окончательной редакции 27 января 2010 г.)

Проведен расчет дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния на основе приближенного решения дифференциальных уравнений в частных производных типа Фоккера–Планка. Показано, что процесс преципитации начинается вблизи фронта кристаллизации и обусловлен исчезновением избыточных собственных точечных дефектов на стоках, роль которых играют примеси кислорода и углерода.

1. Введение

В настоящее время в результате многочисленных исследований бездислокационных монокристаллов кремния получены различные научные данные о закономерностях образования и взаимодействия точечных дефектов, накоплен огромный практический опыт по выращиванию совершенных монокристаллов. Такой большой базы данных о свойствах структуры и влиянии дефектов на физико-химические свойства кремния нет для других бездислокационных монокристаллов. В то же время нет и единого теоретического подхода к взаимодействию точечных дефектов и образованию исходной дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния.

Например, в результате электронно-микроскопических исследований как закаленных малогабаритных монокристаллов кремния, полученных методами бестигельной зонной плавки и Чохральского, так и крупногабаритных монокристаллов кремния, полученных методом Чохральского, установлено, что первыми образуются преципитаты примесей, а уже затем поры или междоузельные дислокационные петли [1–3]. В то же время 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 [4–7]. В последних вариациях этой модели предусматривается, что часть вакансий (v) в температурном интервале 1683–1373 К за счет взаимодействия с примесями кислорода (O) и азота (N) связывается в комплексы типа vO , vO_2 , vN [8,9]. После образования вакансионных микропор эти комплексы растут, поглощая вакансии. Рост комплексов инжекцией собственных междоузельных атомов кремния, взаимодействие примеси с собственными междоузельными атомами кремния в этой модели игнорируются [8,9].

Для обеспечения единообразного и самосогласованного рассмотрения образования и роста микродефектов необходимо соблюдать условия, при которых соответствующая модель должна включать в себя все участву-

ющие в массопереносе компоненты системы. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в постановке и решении задачи описания процесса преципитации при охлаждении кристалла во время роста в области высоких температур.

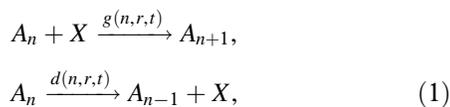
2. Математическая модель образования ростовых микродефектов (преципитатов)

Рассмотрим систему растущего нелегированного бездислокационного монокристалла кремния. Концентрации всех точечных дефектов на фронте кристаллизации являются равновесными, при этом в соизмеримых концентрациях присутствуют и вакансии, и собственные междоузельные атомы кремния [10]. Во время охлаждения кристалла после прохождения диффузионной зоны возникает избыточная (неравновесная) концентрация собственных точечных дефектов. Исчезновение избыточных собственных дефектов происходит на стоках, роль которых в этом процессе играют неконтролируемые (фоновые) примеси кислорода и углерода [2]. В реальных кремниевых кристаллах концентрации примесей кислорода и углерода выше, чем концентрации собственных точечных дефектов. Образование комплексов между собственными точечными дефектами и примесями определяется, с одной стороны, тем, что как те, так и другие являются источником внутренних напряжений в решетке (упругое взаимодействие), а с другой — кулоновским взаимодействием между ними (если дефекты и примеси присутствуют в заряженном состоянии). В данной математической модели учитывается упругое взаимодействие и отсутствие процесса рекомбинации собственных точечных дефектов в области высоких температур [11]. Концентрации собственных точечных дефектов $C_{i,v}(r, t)$ в выращиваемом кристалле удовлетворяют уравнению диффузии $\partial C_{i,v}/\partial t = D_{i,v}\Delta(C_{i,v} - C_{ie,ve})$, где r — координата, t — время. Вблизи стоков (атомов кислорода и углерода) поддерживается равновесная концентрация собственных точечных дефектов $C_{ie,ve}$, их коэффици-

енты диффузии $D_{i,v}$ и концентрации $C_{ie,ve}$ экспоненциально убывают с понижением температуры. В таких условиях образование пор и междоузельных дислокационных петель возможно только при значительных пересыщениях собственных точечных дефектов, которые наступают при $\sim T_{cr} - 300$ К (где T_{cr} — температура кристаллизации) [6].

В настоящее время для расчета образования преципитатов в области высоких температур $T \sim 1683 - 1403$ К используется модель диссоциативной диффузии — миграции примесей [12]. Это приближение актуально на начальных стадиях образования зародышей, когда их размеры малы и применение континуальных дифференциальных уравнений Фоккера–Планка невозможно. Расчеты в рамках этого приближения показали, что граница фронта реакции образования комплекса (кислород–вакансия и углерод–междоузельный атом кремния) находится на расстоянии $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ мм от фронта кристаллизации [12]. Это расстояние представляет собой диффузионный слой, на котором ввиду отсутствия при высокой температуре рекомбинации собственных точечных дефектов возникает их избыточная концентрация. Расчет дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния на этапе образования и роста преципитатов кислорода и углерода в модели [12] хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными результатами [1,13]. Это касается температур образования ростовых микродефектов, экспериментов по закалке кристаллов, значений концентрации $(I + V)$ -микродефектов и $D(C)$ -микродефектов, определенных по результатам электронно-микроскопических исследований ($\sim 10^{13} - 10^{14}$ см $^{-3}$) [2].

Рассмотрим современный подход на основе систем взаимосвязанных дискретных дифференциальных уравнений квазихимических реакций для описания начальных стадий образования зародышей новых фаз и аналогичной системы континуальных дифференциальных уравнений типа Фоккера–Планка. Ростовые микродефекты представим как кластеры частиц разного рода, образование и распад которых можно относительно представить в виде реакции, состоящей из случайных процессов присоединения и отсоединения частиц X ,



где A_n — кластер типа A , состоящий из n частиц типа X ; $g(n, r, t)$ — скорость роста кластера A_n ; $d(n, r, t)$ — скорость распада кластера A_n . Концентрация кластеров A_n в точке \mathbf{r} определяется функцией $f(n, r, t)$. Ее изменение во времени описывается системой дискретных кинетических дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, r, t)}{\partial t} &= J(n, r, t) - J(n+1, r, t), \quad (n = 2, 3, \dots, n_{\max}), \\ J(n, r, t) &= g(n-1, r, t)f(n-1, r, t) - d(n, r, t)f(n, r, t). \end{aligned} \quad (2)$$

Сохранение количества частиц X описывается уравнением

$$\frac{\partial f(1, r, t)}{\partial t} = -J(2, r, t) - \sum_{n=2}^{n_{\max}} J(n, r, t), \quad (3)$$

где n_{\max} — максимальное количество частиц X , содержащееся в кластере A .

Путем разложения функций g , d и f , плавно зависящих от n , в ряд Тейлора до второго порядка включительно систему дискретных уравнений представляют континуальным дифференциальным уравнением в частных производных (уравнением Фоккера–Планка) [14]

$$\frac{\partial f(n, r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial I(n, r, t)}{\partial n}. \quad (4)$$

При этом поток мономеров в пространстве размеров n равен

$$I(n, r, t) = Af - B \frac{\partial f}{\partial n}, \quad (5)$$

а кинетические коэффициенты A и B описываются выражениями

$$A = g - d - \frac{\partial B}{\partial n}, \quad B = \frac{g + d}{2}. \quad (6)$$

Потоки J и I при решении системы уравнений (2) и (4) сшиваются в точке $n = n_{\min}$. Тогда закон сохранения частиц (3) преобразуется к виду

$$\frac{\partial f(1, r, t)}{\partial t} = -J(2, r, t) - \sum_{n=2}^{n_{\min}-1} J(n, r, t) - \int_{n_{\min}}^{n_{\max}} I(n, r, t) dn. \quad (7)$$

Уравнение (4) представляет собой диффузионно-дрейфовое уравнение, описывающее эволюцию функции распределения f в пространстве размеров n . Система уравнений (2)–(7) позволяет в рамках единой модели рассматривать процессы зародышеобразования и последующего роста кластеров [15]. Условной границей, разделяющей мелкие и крупные кластеры, считается величина $n = n_{\min}$, которая в расчетах предполагается равной от 10 до 20. Эта величина представляет собой границу между областью размеров, в которой можно считать справедливым термодинамический подход к описанию физических процессов ($n > n_{\min}$), и областью, где необходим учет их атомной природы ($n < n_{\min}$).

Для описания кинетики одновременного зарождения и роста (растворения) в пересыщенном твердом растворе примеси в кремнии частиц новой фазы нескольких типов следует рассмотреть систему, состоящую из атомов кислорода, углерода, вакансий и собственных междоузельных атомов кремния. Взаимодействие такой системы во время охлаждения кристалла от 1683 К приводит к образованию преципитатов кислорода и углерода [13]. Для постановки и интерпретации вычислительных экспериментов необходимо провести размерный

анализ кинетических уравнений и законов сохранения с использованием характерных временных констант и критических размеров дефектов. Это позволит провести сравнительный анализ совместной эволюции преципитатов кислорода и углерода и оптимизировать вычислительную схему при численном решении уравнений.

Зарождение и эволюция в процессе охлаждения кристалла сложной системы ростовых микродефектов, которая состоит из преципитатов кислорода и преципитатов углерода, описываются системами связанных дифференциальных уравнений (2)–(7) для каждого типа дефектов. Связь между этими системами осуществляется через законы сохранения точечных дефектов, которые определяют текущие значения их концентраций в кристалле и влияют на скорости роста и растворения кластеров всех типов. Для случая тонкой плоскопараллельной кристаллической пластинки большого диаметра, когда условия в плоскости, параллельной поверхности кристалла, можно считать однородными и рассматривать диффузию только вдоль нормали к поверхности (ось координат z), массовый баланс точечных дефектов в кристалле описывается системой уравнений диффузии для собственных междоузельных атомов кремния, атомов кислорода, углерода и вакансий

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_O}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial z^2} - \frac{\partial C_O^{SiO_2}}{\partial t}, \\ \frac{\partial C_C}{\partial t} &= D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial z^2} - \frac{\partial C_C^{SiC}}{\partial t}, \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial C_i^{SiO_2}}{\partial t} - \frac{\partial C_i^{SiC}}{\partial t}, \\ \frac{\partial C_v}{\partial t} &= D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} - \frac{\partial C_v^{SiO_2}}{\partial t} + \frac{\partial C_v^{SiC}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (8)$$

В уравнениях (8) учтено, что преципитаты кислорода являются как стоками для атомов кислорода и вакансий, так и источниками междоузельных атомов кремния. Тогда

$$\begin{aligned} C_O^{SiO_2} &= \sum_{n_O=2}^{n_O^{\min}-1} n_O f_{SiO_2}(n_O, z, t) + \int_{n_O^{\min}}^{n_O^{\max}} n_O f_{SiO_2}(n_O, z, t) dn_O, \\ C_v^{SiO_2} &= \gamma_v C_O^{SiO_2}, \quad C_i^{SiO_2} = \gamma_i C_O^{SiO_2}. \end{aligned} \quad (9)$$

В то же время преципитаты углерода в свою очередь являются стоками для атомов углерода и междоузельных атомов кремния, а также источниками вакансий. Тогда

$$\begin{aligned} C_C^{SiC} &= \sum_{n_C=2}^{n_C^{\min}-1} n_C f_{SiC}(n_C, z, t) + \int_{n_C^{\min}}^{n_C^{\max}} n_C f_{SiC}(n_C, z, t) dn_C, \\ C_v^{SiC} &= \gamma_v^* C_C^{SiC}, \quad C_i^{SiC} = \gamma_i^* C_C^{SiC}. \end{aligned} \quad (10)$$

В общем случае множители пропорциональности γ_v , γ_i , γ_v^* , γ_i^* могут зависеть от величин n_O , n_C и определяются условиями термодинамического равновесия [16,17]. Кроме того, в уравнениях (8) не учитывается рекомбинация пар собственных междоузельных атомов кремния и вакансий [2].

Соответствующую систему взаимосвязанных уравнений Фоккера–Планта можно преобразовать к безразмерному виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{f}_{SiO_2}}{\partial \tau} &= -\frac{\partial I_{SiO_2}}{\partial \tilde{v}_O}, \\ \frac{\partial \tilde{f}_{SiC}}{\partial \tau} &= -\frac{t_O}{t_C} \frac{\partial I_{SiC}}{\partial \tilde{v}_C}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\tau = \frac{t}{t_O}$ — безразмерное время. Временные константы в уравнениях (11) задаются выражениями $t_O = (n_O^{cr,0})^2 / g_{SiO_2}^0$, $t_C = (n_C^{cr,0})^2 / g_{SiC}^0$, где критические скорости роста преципитатов $g_{SiO_2}^0 = N_O^0 v_O \exp(-G_{act}^{SiO_2} / kT)$; $g_{SiC}^0 = N_C^0 v_C \exp(-G_{act}^{SiC} / kT)$. Нормированные размеры преципитатов определены в уравнениях (11) как $\tilde{v}_O = n_O / n_O^{cr,0}$; $\tilde{v}_C = n_C / n_C^{cr,0}$, где n_O^{cr} , n_C^{cr} — нормированные критические размеры преципитатов. Величины $N_O^0 = 4\pi (r_O^{cr,0})^2 \delta_{SiO_2} C_O^{eq}$, $N_C^0 = 4\pi (r_C^{cr,0})^2 \delta_{SiC} C_C^{eq}$ представляют собой количества частиц в окрестностях соответствующих преципитатов с критическими размерами. Функции распределения преципитатов по размерам в уравнениях (11) нормированы на исходные концентрации соответствующих центров зародышеобразования

$$\tilde{f}_{SiO_2} = \frac{f_{SiO_2}}{f_{SiO_2}^0}, \quad \tilde{f}_{SiC} = \frac{f_{SiC}}{f_{SiC}^0}. \quad (12)$$

Потоки частиц в правых частях уравнений (11) описываются выражениями

$$\begin{aligned} A_{SiO_2} &= (\tilde{g}_{SiO_2} - \tilde{d}_{SiO_2}) n_O^{cr,0} - \frac{\partial B_{SiO_2}}{\partial \tilde{v}_O}, \\ A_{SiC} &= (\tilde{g}_{SiC} - \tilde{d}_{SiC}) n_C^{cr,0} - \frac{\partial B_{SiC}}{\partial \tilde{v}_O}, \end{aligned} \quad (13)$$

в которых для нормированных кинетических коэффициентов использованы обозначения

$$\begin{aligned} A_{SiO_2} &= (\tilde{g}_{SiO_2} - \tilde{d}_{SiO_2}) n_O^{cr,0} - \frac{\partial B_{SiO_2}}{\partial \tilde{v}_O}, \\ A_{SiC} &= (\tilde{g}_{SiC} - \tilde{d}_{SiC}) n_C^{cr,0} - \frac{\partial B_{SiC}}{\partial \tilde{v}_O}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$B_{SiO_2} = \frac{\tilde{g}_{SiO_2} + \tilde{d}_{SiO_2}}{2}, \quad B_{SiC} = \frac{\tilde{g}_{SiC} + \tilde{d}_{SiC}}{2}. \quad (15)$$

Нормированные скорости роста и растворения преципитатов в выражениях (14), (15) имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{SiO_2} &= \frac{g_{SiO_2}}{g_{SiO_2}^0}, \quad \tilde{g}_{SiC} = \frac{g_{SiC}}{g_{SiC}^0}, \\ \tilde{d}_{SiO_2} &= \frac{d_{SiO_2}}{g_{SiO_2}^0}, \quad \tilde{d}_{SiC} = \frac{d_{SiC}}{g_{SiC}^0}. \end{aligned} \quad (16)$$

Критический размер precipитатов можно определить в соответствии с [17]

$$r_{O}^{cr} = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_O S_i^{-\gamma_i} S_v^{-\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad (17)$$

$$r_{C}^{cr} = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_C S_i^{\gamma_i} S_v^{-\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad (18)$$

где $S_O = C_O/C_{O}^{eq}$, $S_C = C_C/C_C^{eq}$, $S_i = C_i/C_i^{eq}$, $S_v = C_v/C_v^{eq}$ — пересыщения соответственно атомов кислорода, углерода, собственных междоузельных атомов кремния и вакансий, σ — плотность поверхностной энергии интерфейса между precipитатом и матрицей, μ — модуль сдвига кремния, δ и ϵ — относительные линейная и объемная деформации несоответствия precipитата и матрицы, γ_i и γ_v — доли собственных междоузельных атомов кремния и вакансий, приходящиеся на один присоединенный к precipитату атом примеси, V_p — объем молекулы precipитата, $u = (1 + \gamma_i x + \gamma_v x)^{-1} \left(\frac{1+\epsilon}{1+\delta} \right)^3$.

Количество атомов примеси в сжатых precipитатах с радиусами r_O и r_C определяется как [18,19]

$$n_{O,C} = \frac{4\pi r_{O,C}^3 (1 + \gamma_i x + \gamma_v v)}{3V_p} \left(\frac{1 + \delta}{1 + \epsilon} \right)^3, \quad (19)$$

где V_p — объем precipитата, x — доля атомов примеси, приходящаяся на один собственный дефект, $x \leq 2$, $\gamma_i \leq 1/2$, $\gamma_v \leq 1/2$.

3. Результаты и их обсуждение

При расчетах использовались следующие данные: $V_p = 4.302 \cdot 10^{-2}$ (SiO₂) и $2.04 \cdot 10^{-2}$ nm³ (SiC), $\sigma = 310$ (SiO₂) и 1000 erg/cm² (SiC), $\mu = 6.41 \cdot 10^{10}$ Pa, $\delta = 0.3$, $\epsilon = 0.15$ [15], $\gamma_i = 0.4$, $\gamma_v = 0.1$, $x = 1.5$, $\delta_{SiO_2} = 0.5431$ nm, $\delta_{SiC} = 0.4359$ nm, $C_O^{eq} = 8 \cdot 10^{16}$ cm⁻³, $C_C^{eq} = 1 \cdot 10^{16}$ cm⁻³, $D_O = 0.17 \exp(-2.54 \text{ eV}/kT)$, $D_C = 1.9 \exp(-3.1 \text{ eV}/kT)$, $G_{act}^{SiO_2} = 2.54$ eV, $G_{act}^{SiC} = 3.17$ eV, $k = 8.6153 \cdot 10^{-5}$ eV/K.

При проведении анализа эволюции ростовых микродефектов в процессе охлаждения кристалла во время его выращивания важными параметрами являются характерные константы в пространстве размеров: критические размеры соответствующих ростовых микродефектов и связанные с ними характерные временные константы, которые задают масштаб изменений во времени функции распределения микродефектов по размерам. Временные константы в уравнениях (11) позволяют вычислить нормировочные размеры $n_{O}^{cr,0}$ и $n_{C}^{cr,0}$ путем подстановки в выражения (17), (18) значения пересыщений, соответствующих полному уходу атомов кислорода и углерода в precipитаты. При этом в каждом выражении пересыщения остальных точечных дефектов полагаются равными единице.

Увеличение значений пересыщений точечных дефектов (атомов кислорода и углерода, собственных междоузельных атомов кремния и вакансий) приводит к уменьшению соответствующего критического размера precipитатов и способствует ускорению их роста. К ускорению precipitation при возрастании пересыщений точечных дефектов приводит и уменьшение характерных времен. Обратная тенденция наблюдается при охлаждении кристалла от температуры кристаллизации.

Важное свойство характерных времен — обратная пропорциональность произведениям характеристик точечных дефектов (коэффициентов диффузии и равновесных концентраций)

$$t_O \sim (D_O C_O^{eq})^{-1}, \quad t_C \sim (D_C C_C^{eq})^{-1}. \quad (20)$$

Так как произведение для атомов кислорода значительно превышает аналогичное произведение для атомов углерода, скорость эволюции функции распределения по размерам precipитатов углерода будет превышать соответствующую скорость для precipитатов кислорода. Это означает, что картина развития микродефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния в процессе охлаждения кристалла после выращивания определяется в основном скоростью роста precipитатов кислорода. Детальную количественную информацию о характеристиках первичных ростовых микродефектов можно получить путем численных расчетов уравнений (11).

Алгоритм решения задачи моделирования одновременного роста и растворения precipитатов кислорода и углерода за счет взаимодействия точечных дефектов в процессе охлаждения кристалла от температуры кристаллизации основан на применении монотонной явной разностной схемы первого порядка точности для уравнений Фоккера–Планка (11).

На рис. 1 и 2 представлены зависимости критического радиуса precipитатов кислорода и углерода соответственно. Вблизи фронта кристаллизации (при

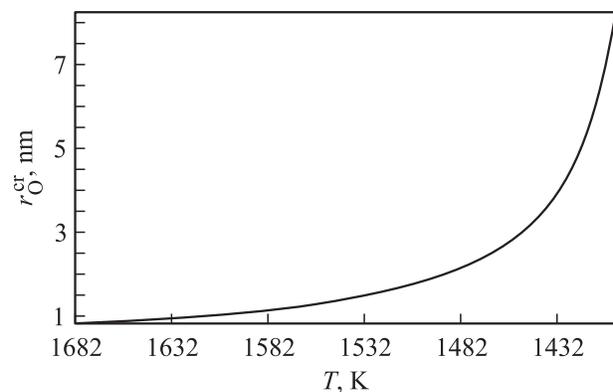


Рис. 1. Зависимость критического радиуса precipитата кислорода от температуры при охлаждении кристалла после выращивания.

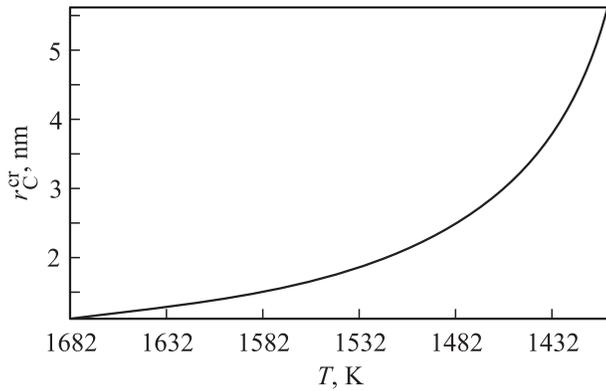


Рис. 2. Зависимость критического радиуса precipитата углерода от температуры при охлаждении кристалла после выращивания.

$T = 1682$ К) размер критического зародыша precipитата кислорода составляет 0.81 nm, а размер критического зародыша precipитата углерода — около 1.1 nm. Минимальные значения $n_{\text{O}}^{\text{cr}} = n_{\text{O}}^{\text{cr},0}$ и $n_{\text{C}}^{\text{cr}} = n_{\text{C}}^{\text{cr},0}$ достигаются в начальном состоянии при $T = 1682$ К и увеличиваются с понижением температуры. Увеличение критического радиуса precipитатов в процессе охлаждения кристалла приводит к резкому снижению их скорости роста и соответственно резкому снижению скорости precipитации.

Моделирование кинетики дефектообразования при охлаждении растущего кристалла по экспоненциальному закону в температурном диапазоне от 1682 до 1403 К показано на рис. 3, 4. В данном вычислительном эксперименте предполагалось, что концентрации центров зародышеобразования для precipитатов кислорода и углерода составляют $\sim 10^{12}$ cm^{-3} . Эти величины соответствуют экспериментальным данным, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии [2]. На рис. 3 показана функция распределения по размерам сферических precipитатов кислорода, на рис. 4 — аналогичных precipитатов углерода.

Эти зависимости демонстрируют существенное влияние собственных точечных дефектов (вакансий и собственных междоузельных атомов кремния) на динамику массообмена и массопереноса точечных дефектов между precipитатами кислорода и углерода. Поглощение растущими precipитатами кислорода вакансий приводит к эмиссии атомов кремния в междоузлия. Собственные междоузельные атомы кремния в свою очередь взаимодействуют с растущими precipитатами углерода, которые в процессе своего роста поставляют вакансии для растущих precipитатов кислорода. Такое взаимодействие приводит к тому, что, во-первых, не так сильно подавляется рост precipитатов из-за более медленного возрастания пересыщения собственных точечных дефектов в объеме растущего кристалла и, во-вторых, медленнее возрастает критический радиус образования precipитатов углерода, что способствует более быстрому росту precipитатов углерода.

Более высокая скорость эволюции функции распределения по размерам precipитатов углерода может быть обусловлена более высокой подвижностью междоузельных атомов кремния по сравнению с вакансиями в области высоких температур. Можно предположить, что взаимное образование и рост precipитатов кислорода и углерода приводят к замедлению скорости эволюции функции распределения по размерам precipитатов кислорода, несмотря на их меньший критический размер в начальный момент времени, за счет влияния примеси углерода.

Вычислительный эксперимент, проведенный нами, подтверждается экспериментальными результатами работы [20]. В этой работе с помощью методов низкоэнергетической электронной спектроскопии и электронной Оже-спектроскопии было показано, что формирующиеся precipитаты углерода препятствуют росту precipитатов кислорода, одновременно вызывая образование новых precipитатов кислорода. Подобные результаты были получены в работах [21,22], где с помощью просвечивающей электронной микроскопии было определено, что при охлаждении растущего в условиях $V/G > \xi_{\text{crit}}$ кристалла диаметром 150 mm в температурном диапа-

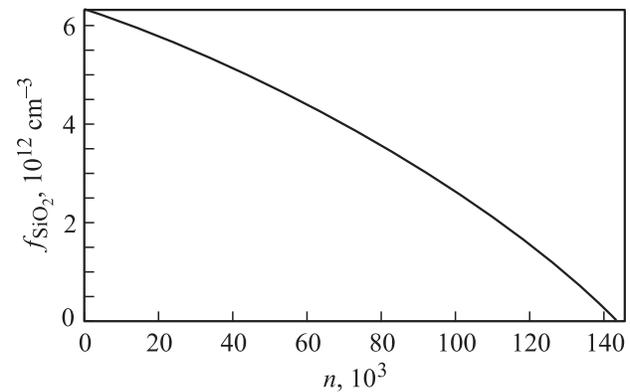


Рис. 3. Функция распределения по размерам precipитатов кислорода $f_{\text{SiO}_2}(n)$ при охлаждении кристалла после выращивания.

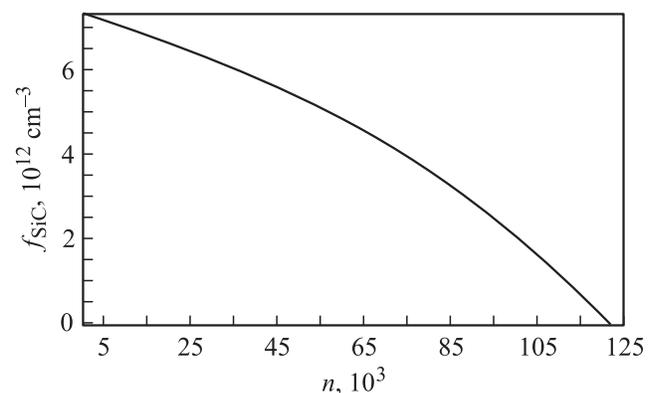


Рис. 4. Функция распределения по размерам precipитатов углерода $f_{\text{SiC}}(n)$ при охлаждении кристалла после выращивания.

зоне 1682–1403 К образуются преципитаты кислорода и углерода. Эти преципитаты являются предшественниками и центрами образования вакансионных микропор во время охлаждения кристалла ниже 1403 К [3,23,24]. В этой же связи следует отметить работу [25], в которой с помощью просвечивающей электронной микроскопии было доказано образование пластинчатых и аморфных преципитатов углерода, которые залегают в плоскостях $\{111\}$ и $\{100\}$.

Анализ данных расчетных кривых показывает их хорошее согласование с экспериментальными данными. Это касается температур образования первичных ростовых микродефектов, экспериментов по закалке кристаллов, значений концентраций $(I + V)$ -микродефектов и $D(C)$ -микродефектов, определенных по результатам ТЕМ-исследований ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) [2].

Результаты приближенных расчетов дифференциальных уравнений в частных производных типа Фоккера–Планка хорошо коррелируют с результатами аналитического решения уравнений последовательной модели диссоциативной диффузии в приближении сильного комплексобразования [12]. Главное достоинство этих двух моделей заключается в том, что они взаимно дополняют друг друга. Так, функции распределения критических размеров преципитатов кислорода и углерода можно найти только из континуальных дифференциальных уравнений Фоккера–Планка, тогда как последовательная модель диссоциативной диффузии в приближении сильного комплексобразования определить ее не в состоянии. В свою очередь модель диссоциативной диффузии позволяет проанализировать процессы, происходящие в диффузионной области вблизи фронта кристаллизации. Особо следует отметить тот факт, что эти математические модели вкуче с экспериментальными результатами по исследованию закаленных кристаллов показывают, что процессы зародышеобразования проходят очень быстро вблизи фронта кристаллизации.

4. Заключение

Следует отметить, что процесс образования и роста преципитатов во время охлаждения кристалла после выращивания является определяющим этапом в формировании ростовой дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния. На этом этапе в температурном интервале 1682–1403 К происходит образование и рост преципитатов кислорода и углерода.

Проведен расчет дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния на этапе образования и роста преципитатов кислорода и углерода на основе приближенного решения дифференциальных уравнений в частных производных типа Фоккера–Планка. Показано, что процесс преципитации начинается вблизи фронта кристаллизации и обусловлен исчезновением избыточных собственных точечных дефектов на стоках, роль которых играют примеси кислорода и углерода.

Список литературы

- [1] В.И. Таланин. Моделирование и свойства дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния. ГУ „ЗИГМУ“, Запорожье (2007). 275 с.
- [2] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: New research on semiconductors / Ed. T.B. Elliot. Nova Science Publ., Inc., N. Y. (2006). P. 31.
- [3] M. Itsumi. J. Cryst. Growth **237–239**, 1773 (2002).
- [4] V.V. Voronkov. J. Cryst. Growth **59**, 625 (1982).
- [5] T. Sinno, R.A. Brown. J. Electrochem. Soc. **146**, 2300 (1999).
- [6] M.S. Kulkarni, V.V. Voronkov, R. Falster. J. Electrochem. Soc. **151**, G 663 (2004).
- [7] A.I. Prostormolotov, N.A. Verezub. Solid State Phenomena **131–133**, 283 (2008).
- [8] M.S. Kulkarni. J. Cryst. Growth **303**, 438 (2007).
- [9] M.S. Kulkarni. J. Cryst. Growth **310**, 324 (2008).
- [10] M. Akatsuka, M. Okui, S. Umeno, K. Sueoka. J. Electrochem. Soc. **150**, G 587 (2003).
- [11] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **49**, 450 (2007).
- [12] V.I. Talanin, I.E. Talanin, A.A. Voronin. Can. J. Phys. **85**, 1459 (2007).
- [13] В.И. Таланин. Изв. вузов. Материалы электрон. техники **4**, 27 (2007).
- [14] S. Senkader, J. Esfandyari, G. Hobler. J. Appl. Phys. **78**, 6469 (1995).
- [15] М.М. Белова, М.Н. Москальков, А.Е. Рудич, С.И. Олиховский, Е.В. Кочелаб. Металлофизика и новейшие технологии **29**, 427 (2007).
- [16] V.V. Voronkov, R. Falster. J. Appl. Phys. **86**, 2100 (1999).
- [17] J. Vanhellmont. J. Appl. Phys. **78**, 4297 (1995).
- [18] J. Vanhellmont, C. Claeys. J. Appl. Phys. **62**, 3960 (1987).
- [19] V.V. Voronkov, R. Falster. J. Appl. Phys. **91**, 5802 (2002).
- [20] T. Ueki, M. Itsumi, T. Takeda. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5695 (1999).
- [21] M. Itsumi, M. Maeda, S. Ohfujii, T. Ueki. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5720 (1999).
- [22] H. Yamanaka. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3319 (1994).
- [23] Y. Yanase, H. Nishihata, T. Ochiai, H. Tsuya. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1 (1998).
- [24] T. Ueki, M. Itsumi, T. Takeda, K. Yoshida, A. Takaoka, S. Nakajima. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 771 (1998).
- [25] M. Albrecht, S.B. Aldabergenova, Sh.B. Baiganatova, G. Frank, T.I. Taurbaev, S. Christiansen, H.P. Strunk. Cryst. Res. Technol. **35**, 899 (2000).