

PACS numbers: 61.72. Bb, 61.72. Cc, 61.72. Jj, 61.72. Yx, 64.60. Qb, 82.60. Nh, 82.60. Qr

## **Кинетика образования и роста микродефектов в кристаллах**

С. Й. Олиховский, М. М. Белова, Е. В. Кочелаб

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В обзоре описаны основные результаты многочисленных прямых наблюдений образования микродефектов (преципитатов кислорода и дислокационных петель) в кристалле кремния при его выращивании и термообработках. Кратко изложены термодинамические представления об образовании частиц новой фазы в пересыщенном твердом растворе кислорода в кремнии. Представлены классические подходы к описанию кинетики преципитации кислорода. Описаны современные модели кинетики роста и распада преципитатов и дислокационных петель в кремнии.

В обзорі наведено основні результати численних прямих спостережень утворення мікродефектів (преципітатів кисню та дисльокаційних петель) у кристалі кремнію при його вирощуванні та термообробках. Коротко подано термодинамічні уявлення про утворення частинок нової фази у перенасиченому твердому розчині кисню у кремнії. Представлено класичні підходи до опису кінетики преципітації кисню. Описано сучасні моделі кінетики росту і розпаду преципітатів та дисльокаційних петель у кремнії.

In the review, the main results of numerous direct observations of microdefects' formation (oxygen precipitates and dislocation loops) in a silicon crystal during its growth and heat treatments are described. Thermodynamic conceptions concerning formation of new-phase particles in the supersaturated solid solution of oxygen in silicon are briefly presented. Classical approaches to the description of oxygen-precipitation kinetics are represented too. Modern models of kinetics of growth and decomposition of precipitates and dislocation loops in silicon are described.

**Ключевые слова:** кремний, микродефекты, точечные дефекты, пересыщенный твердый раствор, преципитат кислорода.

*(Получено 17 ноября 2005 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим материалом современной электроники является кремний [1–4]. Большие достижения в технологии позволили в последние годы существенно улучшить качество создаваемых на основе кремния интегральных схем (ИС), повысить их быстродействие и практически вплотную приблизиться к предельным «физическим» возможностям этого важнейшего полупроводникового материала. Переход к созданию больших и сверхбольших ИС выдвинул задачу резкого увеличения диаметра монокристаллов важнейших полупроводниковых материалов [5]. В технологии кремниевых ИС эти монокристаллы используются в основном в качестве подложек для последующего наращивания эпитаксиальных структур.

Качество создаваемых микроэлектронных устройств в значительной степени зависит от совершенства исходных монокристаллов. Поэтому необходимо выращивать монокристаллы, в которых дислокации полностью отсутствуют или их плотность низка (меньше  $10^3 \text{ см}^{-2}$ ), с равномерным распределением легирующих и остаточных примесей, с контролируемым и ограниченным содержанием собственных точечных дефектов структуры. По мере уменьшения размеров активных элементов ИС все большее внимание уделяется микрооднородности таких кристаллов.

Монокристаллы больших диаметров выращивают из расплавов. Основным методом их получения является метод Чохральского. В технологии кремния также достаточно широко используется метод бестигельной зонной плавки [1–3, 6].

В монокристаллах кремния при охлаждении слитка от температуры затвердевания возможно появление дисперсных выделений второй фазы, связанных с распадом пересыщенного твердого раствора кислорода. При прочих равных условиях распад в первую очередь протекает в участках кристалла, наиболее обогащенных примесью, обуславливая, например, распределение выделений вдоль «полос роста». Местами преимущественного образования выделений являются различные структурные дефекты типа дислокаций, которые сами при этом «естественно» декорируются [7, 8]. В кристаллах с дисперсными выделениями при травлении образуется характерный фон мелких ямок, плотность которых может существенно превышать плотность дислокационных ямок травления [9–13]. По данным электронно-микроскопических исследований объемная плотность выделений в сильно легированных монокристаллах достигает  $10^{11}$ – $10^{13} \text{ см}^{-3}$  [13–16, 8]. Такие же плотности преципитатов наблюдались с помощью анализа спектра инфракрасного поглощения и рассеяния нейтронов [17]. Часто в таких кристаллах отсутствует эффект аномального прохождения рентгеновских лучей при исследовании по методу Бормана и наблюдается интенсив-

ный диффузный фон на рентгеновских топограммах при исследовании по методу Ланга [9, 10].

### 1.1. Роль собственных точечных дефектов

Ни в каком другом классе кристаллических твердых тел не проявляется столь резко влияние собственных точечных дефектов (СТД) на свойства кристаллов, как в полупроводниках. Связано это в первую очередь с тем, что при высоком общем уровне чистоты и структурного совершенства кристаллов СТД часто выступают в роли основных остаточных дефектных центров, в значительной мере определяя важнейшие параметры полупроводниковых материалов и приборов [18–20]. В кремнии важнейшими СТД являются вакансии и междоузельные атомы, а также различного рода комплексы, образующиеся в результате взаимодействия этих дефектов между собой или с атомами остаточных и легирующих примесей.

Основным источником СТД при выращивании монокристаллов элементарных полупроводников являются тепловые колебания атомов кристаллической решетки. Энтальпии образования вакансий и междоузельных атомов в кремнии достаточно близки и составляют 2,5–4,5 эВ. Близость этих значений обусловлена, скорее всего, тем, что из-за достаточно низкой (по сравнению с металлами) плотности упаковки атомов в алмазоподобной решетке (координационное число для этой структуры равно 4 и доля объема, занимаемого атомами в решетке, составляет 0,34, а у металлов — 0,68–0,74) «объем» междоузлия достаточно близок к «объему» узла правильной кристаллической решетки. Кроме того, атом в тетраэдрическом междоузлии, например, как и атом в узле, окружен четырьмя соседями. В связи с этим энергия деформации при переходе атома в междоузлие в полупроводниках со структурой алмаза должна быть существенно ниже, а энтальпия образования междоузельных атомов должна быть более близка к энтальпии образования вакансии по сравнению с металлами. Поэтому равновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов в элементарных полупроводниках при высоких температурах соизмеримы и составляют для кремния при температуре плавления около  $10^{14}$ – $10^{15}$  см<sup>-3</sup> [1, 5, 21, 22]. Энтальпии миграции этих дефектов тоже достаточно близки и по данным разных авторов составляют 0,2–1,5 эВ [5, 21]. Оценки значений коэффициентов диффузии вакансий и междоузельных атомов в кремнии вблизи температуры плавления дают соответственно около  $3,5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> [5, 22]. Высокая подвижность СТД в элементарных полупроводниках при высоких температурах облегчает их взаимодействие между собой и с сопутствующими дефектами и примесями в процессе охлаждения слитка от температуры затвердевания.

Растворимость СТД в элементарных полупроводниках резко падает с понижением температуры. Так как в реальных условиях кристаллы выращиваются (и охлаждаются) с достаточно большими скоростями, то в них возникают избыточные (по сравнению с равновесной концентрацией) СТД. Исчезновение («отжиг») этих избыточных дефектов происходит путем их миграции к стокам, роль которых чаще всего играют дислокации и поверхность кристалла. В бездислокационных кристаллах внутренние стоки практически отсутствуют, и единственным местом стока остается поверхность. В условиях ограниченного стока СТД не успевают полностью «отжигаться», в результате в кристаллах возникают пересыщенные по этим дефектам твердые растворы. Явления такого рода наиболее характерны для бездислокационных монокристаллов больших диаметров. При достижении критических пересыщений такой раствор начинает распадаться. В этом случае СТД термодинамически выгодно объединяться в группы (кластеры). В случае вакансий простейшим типом кластеров являются вакансионные поры [5, 23, 24]. Помимо них возможно образование дислокационных микропетель и тетраэдров дефектов упаковки [5, 21, 25–27]. Такого рода дефекты в бездислокационных (не содержащих макроскопически протяженных дислокаций) монокристаллах в литературе обычно называют микродефектами. Первичные кластеры междоузельных атомов являются, по-видимому, когерентными частицами той же фазы, но с более высокой, чем у матрицы, плотностью. При достижении первичными кластерами достаточно больших размеров происходит их трансформация в микродефекты внедренного типа [6, 24, 28–30].

В реальных условиях выращивания достаточно часто встречается ситуация, когда в кристалле в непосредственной близости от фронта кристаллизации в соизмеримых концентрациях присутствуют и вакансии, и междоузельные атомы. Тогда существенную роль в определении преобладающего типа дефектов, их концентрации и состояния играют процессы рекомбинации вакансий и междоузельных атомов [1, 21, 22].

Введение легирующих примесей приводит к существенному изменению равновесной концентрации и состояния СТД в кристаллах, кроме этого оно оказывает существенное влияние и на кинетику процесса отжига неравновесных СТД, а также на процесс распада пересыщенных ими твердых растворов. Захват СТД атомами примеси с образованием комплексов сопровождается изменением эффективной подвижности СТД и уменьшением концентрации «свободных» СТД в объеме выращиваемого кристалла. Кроме того, возможен случай, когда примеси слабо взаимодействуют с самими СТД, но сильно взаимодействуют с кластерами критических размеров, входя, в частности, в их состав. При этом облегчается процесс

зарождения кластеров, протекающий при высоких температурах. Слоистое распределение в объеме кристалла примеси, облегчающей процесс зарождения кластеров, может явиться причиной слоистого распределения микродефектов. Следствием всех этих процессов будет изменение концентрации, природы, размеров и характера распределения микродефектов при легировании [1, 3, 7, 9, 12, 13, 31].

## 1.2. Микродефекты в кремнии

Отсутствие макроскопически протяженных дислокаций, являющихся эффективными стоками для точечных дефектов (собственных и примесных), приводит к появлению в бездислокационных монокристаллах специфических микродефектов, обусловленных образованием и частичным распадом в процессе выращивания пересыщенных точечными дефектами твердых растворов. Микродефектами обычно называют локальные нарушения периодичности кристаллической решетки размером от сотых долей до нескольких десятков микрометров, выявляемые с помощью различных прямых методов наблюдения (оптических или дифракционных). Это могут быть локальные скопления точечных дефектов, выделения, дефекты упаковки и дислокационные микропетли [1, 3]. Такого рода микродефекты могут оказывать существенное влияние на свойства монокристаллов [32, 33], а играя роль центров гетерогенного зарождения макроскопических дислокаций, и на их дислокационную структуру (как в процессе выращивания, так и при последующих обработках кристаллов) [34, 35, 9, 10]. При использовании бездислокационных монокристаллов в качестве подложек для эпитаксиального наращивания микродефекты могут в значительной степени определять совершенство структуры эпитаксиального слоя [32, 33, 35].

Большинство исследователей сходится в том, что основную роль в генерации микродефектов в монокристаллах кремния играют процессы, связанные с распадом пересыщенных твердых растворов собственных точечных дефектов в кремнии [5]. Эти растворы образуются в результате того, что неравновесные собственные точечные дефекты не успевают полностью отжигаться при охлаждении бездислокационных монокристаллов больших диаметров от температуры кристаллизации. При этом наиболее полно совокупность имеющихся экспериментальных данных описывает модель, учитывающая присутствие в кристаллах вблизи температуры плавления в соизмеримых концентрациях вакансий и междоузельных атомов и возможность их взаимной частичной рекомбинации [1, 5, 22].

Существенную роль в образовании микродефектов играют процессы, происходящие при термообработке бездислокационных монокристаллов на различных стадиях изготовления приборов. При таких термообработках может продолжаться развитие «ростовых» и

образование новых микродефектов, обусловленное продолжением распада пересыщенного собственными точечными дефектами твердого раствора и коалесценцией микродефектов [5, 21, 24, 36]. С другой стороны, возможен и процесс их обратного растворения в результате ухода собственных точечных дефектов или примесей, образующих микродефекты, на поверхность кристалла (пластины) [37, 38].

В кристаллах, выращенных по методу Чохральского и содержащих значительные количества кислорода (и углерода), при термообработке в интервале температур 450–1200°C происходит распад пересыщенного этими примесями твердого раствора с образованием выделений, являющихся центрами гетерогенного зарождения микродефектов: полных призматических дислокационных петель и дефектов упаковки внедренного типа. Полные дислокационные петли внедренного типа образуются по механизму призматического выдавливания в результате эмиссии междоузельных атомов кремния, обусловленной различием удельных объемов кислородсодержащих выделений и кремниевой матрицы [8–10, 34]. Тип генерируемых при выделении кислорода дефектов зависит от температуры отжига [9, 11–16, 39, 40]. Распадные явления при низкотемпературных обработках (400–700°C) сопровождаются генерацией в кристаллах дополнительных донорных центров (термодонорный эффект). Особенно интенсивно термодоноры образуются при термообработке в интервале температур 400–500°C [1, 3, 7, 41].

В последние годы большое внимание уделяется методам внутреннего геттерирования, в которых геттер располагается внутри кремниевой пластины. Чаще всего в роли такого геттера выступают оксидные выделения и микродефекты, возникающие при термообработке выращенных по методу Чохральского монокристаллов с высоким содержанием кислорода ( $> 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [32, 33, 37, 38]. В этом случае в качестве активного слоя будущей приборной структуры выступает приповерхностный слой пластины, из которого с помощью специальной предварительной термообработки удаляют избыточный кислород [1, 3, 42]. Для обеспечения эффективного и воспроизводимого внутреннего геттерирования исходные кристаллы кремния должны иметь контролируемое высокое содержание кислорода при его равномерном распределении в объеме.

## **2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕЦИПИТАТОВ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ**

Первой стадией кислородной преципитации в кремнии является зародышеобразование — процесс, в результате которого в кремниевой решетке образуются агрегаты из нескольких атомов кислорода O, так называемые зародыши или эмбрионы преципитатов. Сформировавшись однажды, зародыши преципитатов в зависимости от

характеристик кристалла кремния и проводимой термообработки могут либо расти далее и формировать кислородные преципитаты, либо растворяться. Основным параметром для зародышеобразования (и, следовательно, преципитации) является степень пересыщения твердого раствора, составленного кристаллом кремния (растворитель) и свободным (межузельным) кислородом (раствор), т.е. отношение между концентрацией кислорода, присутствующего в кристалле,  $C_0$  и пределом его растворимости  $C_0^*$  (который является функцией температуры).

Зародышеобразование может осуществляться в узлах кристаллической решетки, где несколько свободных атомов кислорода находятся близко один к другому (гомогенное зародышеобразование [43, 44]), или на дефекте решетки (гетерогенное зародышеобразование [7, 11, 12, 13]). Оба процесса ведут к формированию зародышей, которые имеют различные распределения и размеры.

### 2.1. Гомогенное бездеформационное зародышеобразование

Весьма важным параметром в теории зародышеобразования является критический радиус  $r_c$ , отделяющий те зародыши, которые в процессе термообработки растут далее ( $r > r_c$ ), от тех, которые будут растворяться ( $r < r_c$ ). Критический радиус зависит от нескольких характеристик кристалла кремния, таких как концентрации собственных межузельных атомов и вакансий, содержание и состав примесей, упругие свойства и температура [1, 3, 45–52].

Для начала опишем теорию для бездеформационного зародышеобразования как теорию, которая описывает зарождение, полностью пренебрегая энергией деформации, связанной со структурным различием между кремнием и оксидом, составляющим зародыш. При таких предположениях свободная энергия  $\Delta G$ , требуемая для формирования сферических преципитатов с радиусом  $r$ , имеет вид суммы двух составляющих: интерфейсной энергии на границе частица-матрица и химической энергии пересыщения. Первое слагаемое является положительным, поскольку требуемая энергия увеличивает поверхность зародыша, в то время как второе слагаемое отрицательно, поскольку химическая энергия пересыщения уменьшается, когда атомы раствора (кислород) удаляются из раствора и объединяются в зародышах. Общая свободная энергия  $\Delta G$  при этом имеет вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — интерфейсная энергия на единицу площади,  $\Delta G_v$  — объемная свободная энергия, связанная с изменением химической энергии пе-

ресыщения на единицу объема после удаления атома кислорода из раствора. Величину  $\Delta G_v$  можно записать в виде:

$$\Delta G_v = \frac{k_B T}{V_p} \ln \frac{C_o}{C_o^*}, \quad (2)$$

где  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $V_p$  — объем частицы на один атом кислорода (т.е. объем на один атом кислорода оксида  $\text{SiO}_x$ , составляющего зародыш).

Критический радиус определяется как величина  $r=r_c$ , для которой  $d(\Delta G)=0$  (равновесие); в случае бездеформационного зарождения критический радиус можно вывести из соотношения (1):

$$r_c = \frac{2\gamma V_p}{k_B T \ln(C_o/C_o^*)}. \quad (3)$$

Когда радиус зародыша  $r$  меньше, чем критический радиус  $r_c$ , объемная свободная энергия ниже, чем поверхностная свободная энергия и поэтому зародыши растворяются. С другой стороны, когда  $r > r_c$ , поверхностная свободная энергия является меньшим слагаемым в соотношении (1), поэтому преципитат может расти. Из выражения для  $r_c$  следует, что высокая температура и высокая концентрация кислорода усиливают рост преципитата, уменьшая критический радиус. С другой стороны, низкая температура соответствует низким значениям  $C_o^*$ , что также обуславливает уменьшение  $r_c$ . Вышесказанное свидетельствует о том, что  $r_c(T)$  является монотонно возрастающей функцией.

В классической теории зарождения число  $N$  зародышей радиуса  $r$  на единицу объема подчиняется распределению Больцмана:

$$N(r) = c \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $c$  — количество узлов зарождения на единицу объема. В таком случае скорость зарождения  $J_o = N/t$ , где  $t$  — время, может быть описана выражением:

$$J_o = 4\pi r_c^2 c \frac{D}{d} ZN(r_c), \quad (5)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии кислорода,  $d$  — так называемая атомная длина скачка для кислорода, а  $Z$  — множитель Зельдовича ( $Z \approx 0,01$ ), соответствующий доле кислородных атомов, которые включены в зародыши преципитатов непосредственно после зародышеобразования.

Во всех соотношениях, приведенных выше, не учитывалась воз-

можная зависимость термодинамического состояния твердого раствора от температуры. Для описания процесса, который имеет место непосредственно с момента охлаждения кристалла и при котором мгновенно развивается состояние пересыщения, можно использовать нестационарную теорию зародышеобразования. Такая теория может представлять практический интерес для сравнения с экспериментальными данными, которые учитывают скорость преципитации и более адекватны реальному процессу. Скорость зародышеобразования при нестационарном состоянии имеет вид:

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\frac{\tau^*}{t}\right), \quad (6)$$

где  $J_0$  — стационарная скорость зародышеобразования, выраженная соотношением (5), а  $\tau^*$  — так называемое время зародышеобразования. Скорость зародышеобразования достигает своего стационарного значения по мере приближения  $t$  к бесконечности. Время зародышеобразования можно записать в виде:

$$\tau^* = \frac{n^2}{f}, \quad (7)$$

где  $n = \frac{4}{3} \pi r_c^3 N_0$  — количество атомов кислорода в зародыше ( $N_0$  — атомная концентрация кислорода в преципитатах), а  $f$  — частота столкновений атомов кислорода с критическими зародышами. Величина  $\tau^*$  убывает с ростом температуры. Более высокая температура приводит к меньшим значениям  $r_c$  и, следовательно, к уменьшению  $\tau^*$ . Более того, при высоких температурах атомы кислорода имеют высокий коэффициент диффузии, поэтому  $f$  увеличивается, что в свою очередь ведет к уменьшению  $\tau^*$ . Величина  $\tau^*$  может быть получена как из соотношения (6), так и экспериментально по увеличению плотности преципитатов со временем.

Плотность преципитатов была измерена в [44] путем поверхностного травления после второго отжига. Авторы предлагают объяснение описанному насыщению. Оно может возникать, когда диффузионные слои, окружающие каждый зародыш, перекрываются, поэтому дальнейшая диффузия кислорода в большей степени ведет к росту существующих зародышей, а не образованию новых. Предполагается, что диффузионный слой является сферическим с радиусом порядка  $\sqrt{Dt}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии кислорода в кремнии, а  $t$  — время зародышеобразования. Насыщение имеет место, когда расстояние между двумя соседними зародышами имеет порядок  $\sqrt{Dt}$ . Следующая связь между концентрацией зародышей

$N$  и  $\sqrt{Dt}$  поэтому предполагает

$$N^{-\frac{1}{3}} = (Jt)^{-\frac{1}{3}} = \sqrt{Dt}. \quad (8)$$

В таком случае можно определить время  $t_s$  от начала насыщения до того момента, когда концентрация насыщения зародышей достигнет значения  $N_s$ :

$$t_s = \left( \frac{4}{3} \pi D^2 J \right)^{-\frac{2}{5}}, \quad (9)$$

$$N_s = J^{\frac{3}{5}} \left( \frac{4}{3} \pi D^2 \right)^{-\frac{2}{5}}. \quad (10)$$

Эта модель насыщения при зародышеобразовании подтверждается хорошим совпадением с экспериментом [44].

В работе [44] был сделан вывод о том, что гомогенное зародышеобразование лежит в основе явления, характеризующего рост преципитатов и получившего название временная задержка, что для соотношения (6) рассматривается как экспериментально установленный факт. Временная задержка представляет собой задержку преципитации, которую обнаруживают в образце, подвергнутому кратковременному высокотемпературному предварительному отжигу (порядка 5 мин при 1200°C) до начала термообработки, обуславливающей преципитацию (несколько часов при более низкой температуре). Если рассматривать соотношение (6), то временную задержку можно просто связать с начальным переходным процессом  $\Delta t = 3-4\tau^*$ , когда  $J(t)$  еще существенно отличается от стационарного значения  $J_0$ .

## 2.2. Гомогенное зародышеобразование при наличии деформации

Предположение о зародышеобразовании как о бездеформационном процессе накладывает серьезные ограничения на теорию, описанную в разделе 2.1, даже если результаты качественно хорошо совпадают с экспериментальными данными и при рассмотрении интерфейсной энергии  $\gamma$  частично включают (неявно) деформацию решетки. Для учета вклада энергии деформации в изменение общей свободной энергии  $\Delta G$  было предложено значительное число адекватных моделей [45–52]. В самом деле, разность между объемом на один атом Si в преципитате  $V_p$  и кристалле кремния  $V_{Si}$  обуславливает увеличение энергии деформации преципитата в процессе роста (в частности, для случая  $SiO_2$  в Si,  $V_p > V_{Si}$ ). Поглощение  $n_v$  вакансий

из общего объема кремния и/или эмиссия  $n_i$  межузельных атомов частично снимает эту деформацию. Рассмотрение этого последнего вклада ведет к необходимости включать в процесс зародышеобразования собственные точечные дефекты, хотя термин гомогенное зародышеобразование до сих пор используется для того, чтобы отличать этот случай от случая, который включает вклад дефектов внедрения или собственных дефектов в качестве основных составных частей зародышей.

Согласно вышеупомянутым доводам, касающимся деформации, становится очевидной необходимость модифицировать уравнение (1). Следует рассмотреть изменение объема преципитата, при котором радиус  $r$  возрастает на величину  $dr$ , на основе упругих свойств кремния. Когда несколько атомов кремния включаются в преципитат, они оставляют полость в общем объеме (матрице) кремния. Такую полость для сравнения с растущей частицей можно описать как сферу радиуса  $r_0$ . Вместе с этим растущая частица имеет отличный радиус  $r = (1 + \delta)r_0$ , где  $\delta$  — линейное несоответствие между решетками Si и  $\text{SiO}_x$  ( $\delta \sim 0,3$  для  $\text{SiO}_2$ ). Для достижения общего радиуса  $r_p$  (фактического радиуса зародыша) полость должна быть растянута, при этом зародыш должен быть сжат. Окончательный радиус  $r_p$  устанавливается где-то между  $r_0$  и  $r$ , т.е.  $r_p = r_0(1 + \varepsilon)$ , где  $0 < \varepsilon < \delta$ . Вводя в рассмотрение модуль сдвига для кремния  $\mu$ , объемный модуль сжатия  $K$  для  $\text{SiO}_x$  и предполагая, что  $\varepsilon, \delta \ll 1$ , получаем, что деформацию  $\varepsilon$ , сжимающую преципитат, можно записать в виде

$$\varepsilon = \frac{\delta}{1 + 4\mu/3K}. \quad (11)$$

Окончательный радиус  $r_p$  можно записать как

$$r_p = r \frac{1 + \varepsilon}{1 + \delta}. \quad (12)$$

В таком случае изменение свободной энергии  $\Delta G$  для сферического преципитата  $\text{SiO}_x$  с учетом увеличения на  $dr$  радиуса  $r$  имеет вид:

$$\Delta G = \left[ (1 + \delta - \varepsilon)^3 \frac{xrk_B T}{V_p} \left( n_i \ln \frac{C_i}{C_i^*} - n_v \ln \frac{C_v}{C_v^*} - \ln \frac{C_o}{C_o^*} \right) + 2\gamma + 6\mu\delta\varepsilon \right] 4\pi r dr, \quad (13)$$

где  $n_i$  и  $n_v$  есть числа межузельных атомов и вакансий, испущенных и поглощенных, соответственно,  $C_i$  и  $C_v$  — концентрации межузельных атомов и вакансий, а  $C_i^*$  и  $C_v^*$  — равновесные значения растворимости этих дефектов в кремнии. В правой части (13) слагаемое  $(6\mu\delta\varepsilon)4\pi r dr = (6\mu\delta\varepsilon)dV$  есть изменение полной упругой энергии сферического зародыша, связанное с изменением объема  $dV$ .

Из соотношения (13) может быть получено более полное выраже-

ние для критического радиуса  $r_c$ , учитывающее энергию деформации, которое имеет вид:

$$r_c = 2\gamma \left[ \frac{(1 + \delta - \varepsilon)^3 x k_B T}{V_p} \ln \frac{C_o}{C_o^*} \left( \frac{C_v}{C_v^*} \right)^{n_v} \left( \frac{C_i}{C_i^*} \right)^{-n_i} - 6\mu\delta\varepsilon \right]^{-1}. \quad (14)$$

Это выражение не только учитывает энергетический вклад, обусловленный деформацией, но иллюстрирует также роль межузельных атомов Si и вакансий в освобождении энергии деформации. Важно отметить, что в случае бездеформационного зародышеобразования, т.е. когда  $\varepsilon = \delta = 0$ , соотношение (14) идентично соотношению (3).

Соотношение (14) можно переписать в более удобном виде, если использовать следующие выражения для  $C_o$ ,  $C_o^*$ ,  $C_i$ ,  $C_i^*$ ,  $C_v$  и  $C_v^*$ :

$$C_X = c_X \exp\left(-\frac{T_X}{T_s^X}\right), \quad C_X^* = c_X \exp\left(-\frac{T_X}{T}\right), \quad (15)$$

где  $c_X$  — константа и  $X=i, v, o$ .  $T_X$  есть характерная температура, полученная из теплоты растворения  $H_X = k_B T_s^X$ ,  $T_s^X$  — температура, при которой фактическое содержимое X должно быть растворено. Подставляя выражения (15) в (14), получаем

$$r_c = \frac{2\gamma V_p}{x k_B T_{ox}} \frac{T_s^o}{\xi T_s^o - \lambda T}, \quad (16)$$

где

$$\xi = (1 + \delta - \varepsilon)^3 \left( 1 + \frac{n_v T_v}{T_o} - \frac{n_i T_i}{T_o} \right) - \frac{6\mu\delta\varepsilon V_p}{x k_B T_o};$$

$$\lambda = (1 + \delta - \varepsilon)^3 \left( 1 + \frac{n_v T_v T_s^o}{T_s^v T_o} - \frac{n_i T_i T_s^o}{T_s^i T_o} \right).$$

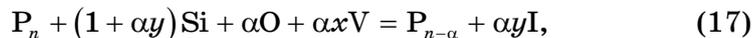
Соотношение (16) связывает критический радиус  $r_c$  с температурой  $T_s^o$ , при которой фактическое содержание свободного кислорода должно быть растворимо. Это очень интересный факт, поскольку начальная концентрация кислорода является, как правило, известным параметром и может быть проконтролирована.

### 2.3. Энергия межфазной границы преципитата кислорода с учетом его морфологии

До недавнего времени в большинстве случаев предполагалось, что

преципитаты имеют структуру стехиометрического  $\text{SiO}_2$ . Однако, экспериментальные данные о кинетике роста преципитатов (см., например, [1]) дают основание предполагать, что преципитированная фаза более вероятно имеет структуру  $\text{SiO}_\alpha$ , где  $1 < \alpha < 2$ .

Реакция на интерфейсе преципитат–матрица в таком случае имеет вид [31, 45, 47, 48, 50]:



где  $\text{Si}$ ,  $\text{I}$  («i») и  $V$  («v») обозначают, соответственно, атомы решетки, межузельные атомы кремния и вакансии,  $P_n$  — преципитат, содержащий  $n$  атомов кислорода,  $x$  устанавливает количество поглощенных вакансий  $V$  на один атом кислорода  $\text{O}$  («o»), присоединившийся к  $P_n$ , а  $y$  — аналогичное относительное количество для испущенных межузельных атомов кремния  $\text{I}$ . В процессе роста или растворения преципитата потоки частиц (определенного вида) на интерфейсе преципитат–матрица могут быть найдены на основе решения уравнения Лапласа [31, 45]:

$$J_j^{\text{if}} = g(n) D_j C_j^{\text{eq}} (S_j - S_j^{\text{if}}) \quad (j = \text{o, v, i}),$$

где верхние индексы  $\text{if}$  и  $\text{eq}$  обозначают, соответственно, значения величин на интерфейсе и при равновесной температуре,  $D_j$  и  $C_j$  — соответственно коэффициент диффузии и концентрация частиц вида  $j$ ,  $S_j$  обозначает степень пересыщения и определяется соотношением  $S_j = C_j / C_j^{\text{eq}}$ ,  $g(n)$  является множителем, зависящим от формы преципитата и его размеров. Согласно (17) справедливы следующие соотношения:

$$J_v^{\text{if}} = x J_o^{\text{if}}, \quad J_i^{\text{if}} = -y J_o^{\text{if}},$$

которые демонстрируют равенство потоков входящих и выходящих частиц.

Свободная энергия Гиббса для преципитата, содержащего  $n$  атомов кислорода, может быть записана в виде:

$$G = -n k_B T \ln \left( \frac{C_o^{\text{if}}}{C_o^{\text{eq}}} \right) - x n k_B T \ln \left( \frac{C_v^{\text{if}}}{C_v^{\text{eq}}} \right) + y n k_B T \ln \left( \frac{C_i^{\text{if}}}{C_i^{\text{eq}}} \right) + G_{\text{if}} + G_\sigma, \quad (18)$$

где  $G_{\text{if}}$  — интерфейсная энергия, а  $G_\sigma$  — энергия деформации. Можно считать, что деформация вызвана тем, что объем  $(1 + \Delta)V_0$  помещают в полость объема  $V_0$ , где  $\Delta$  — несоответствие объемов. Если предположить, что деформация сосредоточена, в основном, в матрице, то энергия деформации на единицу объема преципитата может быть выражена как

$$\sigma = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 f\left(\frac{c}{a}\right),$$

где  $\mu$  — модуль сдвига кремния.

Функция  $f(c/a)$  имеет максимальное значение, равное единице при  $c/a = 1$  (сфера), имеет значение 0,75, когда  $c/a = \infty$  (цилиндр), и приблизительно равна  $\frac{3}{4} \pi c/a$ , когда  $c/a \ll 1$  (диск). Преципитат в

форме тонкого диска обладает минимальной энергией деформации, но зато имеет высокое значение отношения площадь поверхности/объем, что неэффективно с точки зрения минимизации интерфейсной энергии. Действительная форма может быть аппроксимирована посредством сплющенного (сжатого у полюсов) сфероида с

объемом  $V_{\text{оп}} = \frac{4}{3} \pi a^2 c$  и с площадью поверхности

$S_{\text{оп}} = \pi a^2 \left[ 2 + \frac{c^2}{a^2 e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right]$ , где  $e$  — эксцентриситет, который задает-

ся формулой  $e = \left[ 1 - \frac{c^2}{a^2} \right]^{\frac{1}{2}}$ . Когда взаимодействие как с V, так и с I

высвобождает энергию деформации, несоответствие объемов изменяется и принимает вид:

$$\Delta = \frac{V_{\text{оп}}}{V_0 (1 + \alpha x + \alpha y)} - 1.$$

Энергия деформации и интерфейсная энергия преципитата в форме сплющенного сфероида могут быть записаны в виде:

$$G_{\sigma} = V_{\text{оп}} \sigma, \quad G_{\text{if}} = S_{\text{оп}} \gamma,$$

где  $\gamma$  — интерфейсная энергия на единицу площади.

Общепринятым является представление о том, что кислородная преципитация контролируется диффузией кислорода, что иными словами означает, что реакция (17) быстрее, чем перенос преципитирующих частиц к интерфейсу или от интерфейса. Поэтому естественно предположить, что реакция (17) протекает всегда в равновесии. Тогда из условия  $\partial G / \partial n = 0$  и уравнения (18) следует:

$$\left( \frac{C_o^{\text{if}}}{C_o^{\text{eq}}} \right) \left( \frac{C_v^{\text{if}}}{C_v^{\text{eq}}} \right)^x = \left( \frac{C_i^{\text{if}}}{C_i^{\text{eq}}} \right)^y \exp \left( \frac{\frac{\partial G_{\text{if}}}{\partial n} + \frac{\partial G_{\sigma}}{\partial n}}{k_B T} \right). \quad (19)$$

Другая совокупность уравнений получается на основе гипотезы о том, что система развивается таким образом, что свободная энергия минимизируется. Отсюда следует, что

$$\frac{\partial G}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial \beta} = 0, \quad (20)$$

где  $\beta = c/a$  — отношение радиусов сплющенного сфероида. Решение системы уравнений (19) и (20) позволяет найти равновесные значения геометрических параметров преципитатов и долей взаимодействующих с ними СТД ( $x, y$ ) при заданных температурных условиях ([31], [45], [52]), что необходимо для адекватного описания кинетики роста преципитатов.

### 3. КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ РОСТА ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В КРЕМНИИ

Существующие теоретические подходы к описанию кинетики образования и распада частиц новой фазы в пересыщенных жидких и твердых растворах, развитые в классических работах [53–59] (см. также [60]), позволяют находить функцию распределения этих частиц по размерам в виде масштабнo-инвариантной зависимости только на поздних стадиях старения твердых растворов. Для практических целей анализа и описания процессов распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии при термообработках различной длительности, в том числе кратковременных и многоступенчатых с переменным температурным режимом, они мало пригодны и поэтому наиболее часто используется теория диффузионно-контролируемой преципитации Хэма [61, 62] (см. также [7, 17, 43, 63]).

#### 3.1. Теория диффузионно-контролируемого роста преципитатов

В теории Хэма [61, 62] рассматривается рост изолированных преципитатов в матрице при отсутствии линейных дефектов. Изначально Хэм делает следующие предположения.

- а) Концентрация межузельного кислорода в выращенном кристалле однородна и имеет значение  $c_0$ . Таким образом, флуктуации концентрации, обусловленные ростом кристалла, не учитываются.
- б) После весьма кратковременного нагрева зародышеобразование преципитатов происходит по неконкретизированному механизму. На практике это происходит в процессе роста кристалла. Концентрация частиц  $n$  остается постоянной в течение всего оставшегося периода термообработки.
- в) Преципитаты имеют сферическую форму и одинаковый радиус

$r_0(t)$ , который всегда мал по сравнению с расстоянием между соседними частицами. Для проведения анализа последнее из сформулированных условий является обязательным. В более простом варианте модели Хэма значение  $r_0$  постоянно и равно  $r_0(\infty)$ , соответствующему длительному периоду нагревания. Таким образом, не сделано никакого допущения относительно роста частиц.

- 2) Предполагается, что частицы в рассматриваемой системе имеют форму кварца, в котором концентрация кислорода составляет  $c_p$ . Концентрация кислорода в матрице, прилегающей к преципитату, равна  $c_s$ , что представляет собой равновесную растворимость, соответствующую температуре нагревания. Из последнего предположения вытекает, что существует незначительный интерфейсный барьер для химической реакции, откуда следует, что модель преципитации пригодна для диффузионно-контролируемых процессов. Изменения величины  $c_s$ , обусловленные изменением  $r_0$ , не учитываются, откуда следует, что интерфейсная энергия мала.

Если предполагается, что преципитаты однородно распределены в кристалле, то по причине симметрии не может существовать результирующий диффузионный поток через границы ячеек между частицами. Следующее приближение состоит в замене «кубической ячейки», окружающей каждую частицу, сферически симметричной областью равного объема с радиусом  $R$ , определяемым согласно требованию  $\frac{4}{3}\pi R^3 n = 1$ . Решение уравнения диффузии в сферических полярных координатах в таком случае имеет вид

$$c(r, t) = c_s + \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{\sin[\lambda_n (r - r_0)]}{r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right), \quad (21)$$

где  $a_n$  — нормировочные константы, а  $\lambda_n$  — корни уравнения

$$\tan[\lambda_n (R - r_0)] = \lambda_n R,$$

которые обеспечивают нулевой чистый поток на внешней границе  $r=R$ , и  $\tau_n = 1/\lambda_n^2 D$ , где  $D$  — коэффициент диффузии кислорода. Первый нетривиальный корень мал и дается выражением:

$$\tau_0 = \frac{R^3}{3Dr_0}. \quad (22)$$

Следующий корень  $\lambda_1$  имеет значение, близкое к  $3\pi/2$ , а еще два следующие корня разделены интервалами, чуть меньшими  $\pi$ . Отсюда следует, что после начального переходного процесса, когда все слагаемые в выражении (21) влияют на изменение  $c(r, t)$ , достигает-

ся псевдостационарное состояние, при котором первый член разложения имеет доминирующее влияние на все последующие изменения. Хэм показал, что доля раствора, преципитировавшего во время начального переходного процесса имеет величину порядка  $(r_0/R)^2$ , которую всегда можно считать значительно меньше единицы. Следовательно, концентрация кислорода, остающегося в растворе с небольшой погрешностью может быть записана как

$$c(r, t) - c_s = a_0 \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (23)$$

для всего времени нагрева  $t$ . Вокруг каждой частицы существует малая истощенная зона с радиусом около  $5r_0$ , но, в основном,  $c(r, t)$  однородна по всему объему и профиль полной концентрации падает экспоненциально до равновесного значения  $c_s$  за время, равное константе  $\tau_0$ , выраженной соотношением (22). Значение средней концентрации кислорода  $\bar{c}(t)$ , оставшегося в растворе после каждого времени нагрева, можно записать как

$$\frac{\bar{c}(t) - c_s}{c_0 - c_s} \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right). \quad (24)$$

На данном этапе следует вспомнить, что должно быть сохранение кислорода, что приводит к результату:

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 (t) [c_p - \bar{c}(t)] = \frac{4}{3} \pi R^3 [c_0 - \bar{c}(t)]. \quad (25)$$

При больших временах из (25) следует:

$$\frac{R}{r_0} \approx \left(\frac{c_p - c_s}{c_0 - c_s}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (26)$$

где  $c_p = 4,65 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  соответствует кремнезему с плотностью порядка  $4,66 \text{ см}^{-3}$ .

Основываясь на уравнении (26) и оценках типичных концентраций кислорода, можно заключить, что предположение о том, что частицы должны быть однородно распределены, не является ограничением теории. Единственным условием является то, что пары смежных преципитатов не должны быть так близко, чтобы локально обедненные зоны перекрывались. Из степенной зависимости с показателем одна третья в соотношении (26) следует, что концентрация кислорода не является полностью однородной. В силу этого будет существовать небольшое влияние на временную константу для процесса преципитации.

Далее будет рассмотрено расширение теории Хэма, учитывающее

рост радиуса преципитата в процессе нагревания. Хэм показал, что если частицы имеют эллипсоидальную, а не сферическую форму, то это приводит к меньшим изменениям в скоростях, поэтому обсуждение будет касаться только сферических частиц. Принятые условия таковы:

- а) концентрация частиц  $n$  с течением времени остается постоянной;  
 б) коэффициент диффузии также не меняется.

Решение задачи для растущих преципитатов имеем вид:

$$\frac{Dt}{R^2} \left( \frac{(c_0 - c_s)(1 + Z)}{c_p - c_s} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{6} \ln \frac{(u(t)^2 + u(t) + 1)(u(0)^2 - 2u(0) + 1)}{(u(t)^2 - 2u(t) + 1)(u(0)^2 + u(0) + 1)} - \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{2u(t) + 1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{2u(0) + 1}{\sqrt{3}}, \quad (27)$$

где

$$Z = \frac{r_0^3(0)(c_p - c_s)}{R^3(c_0 - c_s)},$$

$$u(t)^3 = 1 - \frac{\rho(t)}{\rho(0)(1 + Z)},$$

$$\rho(t) = \bar{c}(t) - c_s.$$

Параметр  $K$  определен соотношением:

$$K = \frac{D}{R^2} \left( \frac{(c_0 - c_s)(1 + Z)}{c_p - c_s} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (28)$$

Величина  $Z$  соответствует доле атомов кислорода в преципитатах в нулевой момент времени (непосредственно после зародышеобразования), поэтому без существенной погрешности можно положить  $Z = 0$ .

Если значения  $\bar{c}$  известны в различные моменты времени, к уравнению (27) может быть применен метод наименьших квадратов и значения  $K$  и  $c_s$  могут быть определены. Если величина  $K$  определена, то величина  $R$  может быть найдена из уравнения (28) при  $D$ , известном и из других данных. Можно также использовать альтернативную процедуру подсчета ямок травления для получения величины  $n$ , затем вывести значение  $R$ , после чего найти значение  $D$ . Хэм показал также, что

$$\frac{dr_0(t)}{dt} = \frac{\bar{c}(t) - c_s}{c_p - c_s} \frac{D}{r_0(t)} \quad (29)$$

и, следовательно, изменение  $r_0(t)$  может быть найдено численным интегрированием, если  $D$  и  $c_s$  определены. Для  $\frac{\bar{c}(t) - c_s}{c_0 - c_s} < 0,5$ , уравнение (27) можно аппроксимировать выражением

$$\frac{\bar{c}(t) - c_s}{c_0 - c_s} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (30)$$

где  $1/\tau = 3K$ . Подстановка уравнения (30) в (29) дает

$$r^2(t) = 2D\tau \frac{c_0 - c_s}{c_p - c_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (31)$$

что при  $t \ll \tau$  сводится к виду:

$$r^2(t) \approx 2D \frac{c_0 - c_s}{c_p - c_s} t. \quad (32)$$

Экспериментальные наблюдения (см., например, [7, 17]) подтверждают справедливость теории Хэма при длительных временах отжига, однако обнаруживают отклонения от ее предсказаний в случаях кратковременных отжигов.

### 3.2. Кинетика зародышеобразования

В рамках классической теории гомогенного зародышеобразования преципитатов кислорода [64, 65], предполагается, что распределение кластеров из атомов кислорода и кремния ( $\text{SiO}_x$ ) возникает спонтанно, формируясь случайно в пространстве и времени. Считается также, что скорость присоединения атомов кислорода к этим кластерам определяется временем, необходимым для их диффузии к окрестности кластера. Кластеры предполагаются сферическими и имеющими резкую границу с матрицей кремния. Влияние деформации на границе кластера игнорируется.

При таких допущениях обратимая работа формирования кластера с  $n$  атомами кислорода может быть записана как

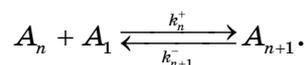
$$W_n = n\Delta G' + (36\pi)^{1/3} V_p^{2/3} n^{2/3} \gamma, \quad (33)$$

где  $\Delta G' = -\Delta G_v$  представляет собой изменение свободной энергии Гиббса при переходе одного атома кислорода из раствора в кремнии в преципитат. Формирование частицы новой фазы термодинамически выгодно, если величина  $\Delta G'$  в (33) отрицательна, а энергия для создания межфазной границы положительна. Тогда работа  $W_n$  как функция размера кластера имеет максимум при критическом размере

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3}{3V_p (\Delta G_v)^3}. \quad (34)$$

Важно отметить, что кластеры с размерами меньше  $n^*$ , будут, в среднем, растворяться, тогда как при  $n > n^*$  они продолжают расти.

В целом, кластеры  $A_n$ , содержащие  $n$  атомов кислорода, плавно эволюционируют в пространстве размеров путем серии бимолекулярных реакций с отдельными мономерами кислорода  $A_1$ :



Здесь  $k_n^+$  — скорость присоединения атомов кислорода к кластеру с размером  $n$ , а  $k_n^-$  — скорость их отсоединения. Предполагается, что реакции с кластерами более высоких порядков (димерами, тримерами и т.д.) случаются слишком редко, чтобы оказывать существенное влияние на эволюцию кластеров. Зависящее от времени распределение кластеров по размерам находится путем решения системы связанных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_n}{dt} = k_{n-1}^+ N_{n-1} - (k_n^+ + k_n^-) N_n + k_{n+1}^- N_{n+1}. \quad (35)$$

Основные скорости преципитации кислорода в (35) вычисляются с использованием принципа детального равновесия [66, 67] на основе диффузионно-контролируемого закона роста сферического кластера:

$$\begin{aligned} k_n^+ &= (4\pi)^{2/3} (3V_p)^{1/3} D_o C_o n^{1/3} \exp\left(-\frac{\delta W_n}{2k_B T}\right), \\ k_{n+1}^- &= (4\pi)^{2/3} (3V_p)^{1/3} D_o C_o n^{1/3} \exp\left(+\frac{\delta W_n}{2k_B T}\right), \end{aligned} \quad (36)$$

где  $\delta W_n = W_{n+1} - W_n$ .

Разность объемных свободных энергий  $\Delta G_v$ , являющаяся движущей силой зародышеобразования, возрастает с понижением температуры (из-за увеличения пересыщения кислорода), что приводит к уменьшению критического размера  $n^*$  (34). Стационарная плотность кластеров также сильно зависит от температуры. При резких изменениях температуры плотность зародышей изменяется плавно, следуя кинетике эволюции кластеров. Это является причиной зависимости скорости зародышеобразования от времени. Поскольку критический размер  $n^*$  не зависит от кинетических процессов, то он изменяется только при изменении температуры.

Для кластеров с размерами значительно большими критического  $n^*$  стохастическая природа динамики кластеров становится менее

важной. Кластеры имеют сильную тенденцию к дальнейшему росту. Если  $n$  в несколько раз больше, чем критический размер  $n^*$ , то скорость роста кластера как функция его радиуса  $r$  может быть приблизительно описана выражением:

$$g(r) = \frac{16D_o C_o}{\lambda} \left( \frac{3V_p}{4\pi} \right)^{1/3} \sinh \left[ \frac{1}{2k_B T} \left( \Delta G_v - \frac{2\gamma V_p}{r} \right) \right],$$

где  $\lambda$  — длина атомного скачка. Именно это выражение используется для вычисления роста преципитатов далеко закритических размеров, тогда как кинетика зарождения, роста и растворения более мелких преципитатов находится путем численного решения системы связанных дифференциальных уравнений (35).

#### 4. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Большинство используемых в настоящее время моделей преципитации кислорода [10, 11, 23, 31, 42–44] основано на теории Хэма диффузионно-контролируемой преципитации [61, 62]. У этой модели имеется несколько недостатков. Модель не учитывает наличие в конкретном образце преципитатов различных размеров. Кроме того, в рамках этой модели нельзя описывать процесс образования зародышей и собственно преципитации, при этом модель описывает только рост преципитатов, но не учитывают процесс растворения. Перечисленные недостатки можно преодолеть, если использовать уравнение Фоккера–Планка [68–72] (см. также [67, 73]). Тем не менее, модель, которая будет описана ниже, еще не учитывает некоторые иные экспериментальные наблюдения, такие как существование преципитатов несферической формы, влияние межзельных атомов и примесей (таких как углерод), влияние механических напряжений, взаимодействие преципитатов с дислокациями и дефектами упаковки. Эти эффекты скрыты в параметрах, определяемых из экспериментов.

##### 4.1. Кинетика зарождения и роста преципитатов кислорода

В работе [68] преципитация описана статистическими методами посредством функции распределения частиц по размерам  $f(r, t)$ . Радиус преципитата обозначен через  $r$ , а время моделирования — через  $t$ . Изменение  $f(r, t)$  со временем описано уравнением Фоккера–Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} s(r, t) = 0, \quad (37)$$

$$s(r, t) = -B(r, t) \frac{\partial}{\partial r} f(r, t) + A(r, t) f(r, t). \quad (38)$$

Предполагается, что сферические преципитаты состоят из молекул  $\text{SiO}_2$ . Используемый в расчетах молекулярный объем  $\text{SiO}_2$  в несжатом состоянии равен  $V_p = 4,5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ . Коэффициенты  $B(r, t)$  и  $A(r, t)$  промоделированы посредством физических рассуждений:

$$B(r, t) = -\frac{k_B T}{\partial G / \partial r} A(r, t), \quad (39)$$

где  $\frac{\partial G}{\partial r}$  — производная от энергии Гиббса единичного преципитата по его радиусу  $r$ . Энергия  $G(r, t)$  моделируется как сумма объемной и интерфейсной энергии:

$$G(r, t) = -2 \frac{4\pi r^3}{3V_p} k_B T \ln \frac{C(t)}{C_s} + 4\pi r^2 \gamma, \quad (40)$$

где  $C_s$  обозначает растворимость кислорода в кремнии, а  $\gamma$  — интерфейсную энергию на один кислородный преципитат в матрице кремния. Концентрация свободного кислорода  $C(t)$  вычисляется согласно закону сохранения полной концентрации атомов O  $C_T$ :

$$C(t) = C_T - 2 \frac{4\pi}{3V_p} \int_{r_2}^{\infty} f(r, t) dr, \quad (41)$$

где  $r_2$  — эквивалентный радиус сферического преципитата, состоящего из двух молекул  $\text{SiO}_2$ ,  $r_2 = 0,22 \text{ нм}$  вычислен из соотношения  $\frac{4}{3} \pi r_2^3 = 2V_p$ . Функция  $A(r, t)$  может быть аппроксимирована путем

использования закона роста  $\frac{dr}{dt}$  для одиночного преципитата, который получен посредством решения стационарного уравнения диффузии для сферического преципитата:

$$A(r, t) \approx \frac{\partial r}{dt} = \frac{V_p}{2} \frac{D_o}{r} [C(t) - C_o(r)], \quad (42)$$

где  $D_o$  обозначает коэффициент диффузии кислорода в кремнии. Концентрация кислорода на интерфейсе матрица–преципитат моделируется выражением

$$C_o(r) = C_s \exp\left(\frac{\gamma V_p}{k_B T r}\right). \quad (43)$$

Квазиравновесная функция распределения  $f_0(r, t)$  введена для формулировки начальных и граничных условий для уравнения (37). Выражение  $f(r, 0) = f_0(r, 0) \delta_{r_2}$  использовано как начальное условие, а  $f(r_2, t) = f_0(r_2, t)$  — как граничное, где

$$f_0(r, t) = \frac{4\pi r^2}{V_p} C(t) p \exp\left(\frac{-G(r, t)}{k_B T}\right). \quad (44)$$

Константа  $p$  является свободным параметром, который объясняет различие термической истории, а также и содержание примесей и дефектов в различных пластинах. Двумя иными параметрами моделирования являются интерфейсная энергия  $\gamma(T)$  и растворимость кислорода в кремнии  $C_s$ .

Центральным объектом для анализа является функция распределения precipитатов по размерам  $f(r, t)$  (уравнение (37)) Она дает зависимость концентрациям precipитатов от их радиуса, а также другие важные технологические параметры, такие как полную концентрацию precipитированного кислорода  $C_p(t)$ , плотность precipитатов  $N(t)$  и средний радиус precipитата  $R(t)$ :

$$\bar{f}\left(\frac{4\pi r^3}{3V_p}, t\right) = \frac{4\pi r^2}{V_p} f(r, t), \quad (45)$$

$$C_p(t) = 2 \frac{4\pi}{3V_p} \int_{r_2}^{\infty} r^3 f(r, t) dr, \quad (46)$$

$$N(t) = \int_{r_2}^{\infty} f(r, t) dr, \quad (47)$$

$$R(t) = \frac{\int_{r_2}^{\infty} r f(r, t) dr}{N(t)}. \quad (48)$$

Критический радиус как функция времени  $r_c(t)$  вычисляется согласно формуле

$$r_c(t) = \frac{\gamma V_p}{k_B T \ln[C(t)/C_s]}, \quad (49)$$

которая получена из уравнения (40).

Представленная модель precipitation кислорода в кремнии основана на уравнении Фоккера–Планка. Успешность применения модели на одно- и двухступенчатых процессах отжига продемонст-

рирована путем сравнения с экспериментальными данными [17, 44]. Модель достаточно гибкая, чтобы учесть более реалистичное выражение потенциала Гиббса для преципитата. Развитие модели должно идти по линии согласования с экспериментами, определяющими форму, количество и распределение преципитатов по размерам.

#### 4.2. Кинетика образования и роста дислокационных петель

Теоретическое описание эволюции дислокационных петель в работе [75] разделяется на две части. В первой рассчитывается скорость роста петель  $dr/dt$ , исходя из теоретических представлений о росте дефектов упаковки, развитых в работах [29, 74]. В этих работах предполагается, что рост контролируется либо энергетическим барьером при захвате атома в кластер, либо энергией активации диффузии междоузельного атома. Затем рассматривается эволюция распределения петель по размерам и эволюция плотности петель с использованием моделей [75].

Как сток, дислокация, охватывающая дефект упаковки, может быть представлена тором радиуса  $r_0$ , обычно принимаемого равным вектору Бюргера  $\mathbf{b}$  ( $b = |\mathbf{b}|$ ), с радиусом петли  $r$ . Чтобы пополнить объем петли, междоузельный атом Si должен диффундировать к поверхности тора, затем преодолеть энергетический барьер и стать частью дефекта упаковки. Скорость роста пропорциональна градиенту концентрации пересыщенного раствора междоузельных атомов у петли и в окрестности, коэффициенту диффузии  $D_i$  междоузельных атомов Si и зависит от величины энергетического барьера  $\Delta H$  на кластере для атома Si. Скорость роста записывается следующим образом [74]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\pi V_m}{b} \frac{r_0^2}{r_a^2} (1 + B)^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) D_i (C'_i - C'), \quad (50)$$

где  $V_m$  — атомный объем кремния,  $r_a$  — межатомное расстояние,  $C'_i$  — средняя концентрация междоузельных атомов Si между петлями,  $C'$  — концентрация междоузельных атомов Si в равновесии с петлей радиуса  $r$  и  $B = 0,5 \ln(8r/r_0)(r_0/r_a)^2 \exp(-\Delta H/k_B T)$ . Величина  $B$  может в первом приближении рассматриваться как константа, так как мало меняется с изменением  $r$ .

Выражение для  $C'$ , соответствующее минимальному значению полной энергии дефекта упаковки, может быть записано как

$$C' = C_i^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{b k_B T}\right) \exp\left(\frac{\sigma V_m}{b k_B T r}\right), \quad (51)$$

где  $C_i^*$  — термодинамически равновесная концентрация междоузель-

ных атомов Si в кремнии. Первый экспоненциальный множитель связывается с энергией дефекта упаковки ( $\gamma$  — энергия деформации на единицу площади), второй — с упругой энергией петли:

$$\sigma = \frac{\mu b^2 \ln(8r/r_0)}{4\pi(1-\nu)},$$

которая полагается константой, поскольку мало меняется с изменением  $r$ ;  $\mu$  и  $\nu$  — соответственно модуль сдвига и коэффициент Пуассона для кремния. Для достаточно больших значений радиуса петли ( $r \gg 20$  нм)  $C'$  записывается как

$$C' \cong C_1^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{bk_B T}\right) \left(1 + \frac{\sigma V_m}{bk_B T r}\right). \quad (52)$$

Из уравнения (52) следует, что концентрация междоузельных атомов Si вокруг петли увеличивается, когда размер петли уменьшается. Поэтому есть градиент концентрации и поток междоузельных атомов от малых петель к большим, т.е. малые петли сокращаются, а большие растут.

В условиях, когда с окончанием зарождения никаких других источников и стоков, кроме самих петель, не существует,  $C'_i$  как среднюю концентрацию атомов между петлями при  $r \gg 20$  нм записывают следующим образом:

$$C'_i \cong C_1^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{bk_B T}\right) \left(1 + \frac{\sigma V_m}{bk_B T r}\right) = \bar{C}. \quad (53)$$

Подставляя  $C'_i$  и  $C'$  в основное уравнение роста (50), находят скорость роста петли [75]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Pi V_m}{b} \frac{r_0^2}{r_a^2} (1+B)^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) D_i C_1^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{bk_B T}\right) \left[\frac{\sigma V_m}{bk_B T} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r}\right)\right]. \quad (54)$$

Как следует из уравнения (54), петли с радиусом  $r < \bar{r}$  имеют тенденцию к сокращению, тогда как для  $r > \bar{r}$  наблюдается рост петли. Петли с радиусом  $r = \bar{r}$  не растут и не сокращаются, но после исчезновения петель малого радиуса величина  $\bar{r}$  увеличивается.

Интегрирование выражения (54) ведет к эволюции квадрата среднего радиуса петель во времени. Этот рост записывается следующим образом [75]:

$$\bar{r} = \frac{Kt}{2} + \bar{r}_0^2, \quad (55)$$

где  $\bar{r}_0$  — исходный средний радиус кластера после зарождения. В

случае, когда процесс укрупнения контролируется энергией активации диффузии, скорость укрупнения  $K = K_d$  задается как

$$K_d = \frac{\mu V_m^2}{2k_B T (1 - \nu)} D_i C_i^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{bk_B T}\right). \quad (56)$$

В случае, когда процесс роста петли контролируется величиной барьера на кластере, скорость укрупнения  $K = K_r$  задается следующим образом:

$$K_r = \frac{V_m^2 \mu}{2k_B T (1 - \nu)} D_i C_i^* \exp\left(\frac{\gamma V_m}{bk_B T}\right) \frac{r_0^2}{r_a^2} \ln\left(\frac{8r}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right). \quad (57)$$

Уравнение (55) применимо для случая, когда  $\sigma V_m / bk_B T r \ll 1$ , т.е. для радиусов петель, превышающих 20 нм. В более строгом подходе уравнение (55) записывается в виде:

$$\bar{r}^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}}\right) = \frac{Kt}{2} + \bar{r}_0^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}_0}\right), \quad (58)$$

где  $a = \sigma V_m / bk_B T$ .

Решение уравнения эволюции распределения петель по размерам дает следующий вид распределения как функцию времени:

$$N(\rho, t) = A \frac{\rho}{(2 - \rho)^4} \exp\left(-\frac{4}{2 - \rho}\right) \left(\bar{r}_0^2 + \frac{Kt}{2}\right)^{-1}. \quad (59)$$

Это выражение справедливо для  $0 < \rho < 2$ ; для  $\rho > 2$   $N(\rho, t) = 0$ ; величина  $\rho = 2$  есть значение отсечки. Из представленного рассмотрения следует, что не должно быть петель с радиусом больше удвоенного среднего. Если выражение (59) проинтегрировать по всем возможным значениям  $\rho$ , т.е. от 0 до 2, то получаем зависимость плотности петель от времени [75]:

$$N_t = \frac{N_0}{1 + Kt/2\bar{r}_0^2}. \quad (60)$$

Результаты экспериментальных исследований, выполненных в работе [75], показали, что изменения во времени распределений петель по размерам в кремнии, имплантированном ионами  $\text{Ge}^+$  с энергией 150 кэВ и дозой  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , хорошо описываются теоретическими распределениями (59). Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных результатов наблюдалось для различных температур отжига от 900 до 1100°C. В этих экспериментах была также определена энергия активации  $E_a$  роста петель.

Выражение для роста петель в широком диапазоне изменения их

радиусов в зависимости от температуры отжига в работе [76] записывается в следующем виде:

$$T \left[ \bar{r}^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}}\right) - \bar{r}_0^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}_0}\right) \right] = C \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (61)$$

где  $C$  полагается константой. Поскольку  $\bar{r}_0 < \bar{r}$ , то

$$r_0^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}_0}\right) \ll r^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}}\right),$$

и тогда уравнение (61) записывается в виде

$$T \bar{r}^2 \exp\left(-\frac{a}{\bar{r}}\right) = C \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (62)$$

Выражение (62) показывает возможность определения энергии активации этого процесса по температурной зависимости роста петель.

Если в работе [76] теоретически описывается укрупнение дислокационных петель, когда они уже существуют, то в работе [77] теоретически исследуется сам процесс зарождения. Зарождение преципитатов происходит за счет различия в свободной энергии состояния с высоким пересыщением изолированными междоузельными атомами и состояния с междоузельными атомами, локализованными в дислокационные петли. Энергия активации зарождения  $\Delta g^*$  связана с критическим размером преципитата. Эта критическая точка зависит от деформационных параметров кристалла, от температуры и степени пересыщения междоузельными атомами. При рассмотрении процесса формирования кластера полагается, что этот процесс контролируется диффузией междоузельных атомов, а не барьером на кластере [76].

Скорость зарождения  $J(t)$ , можно выразить следующим образом [4]:

$$\frac{\partial C_{dl}}{\partial t} = J(t) = J_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right), \quad (63)$$

где  $C_{dl}$  — концентрация дислокационных петель,  $J_s$  — равновесная скорость зарождения, определяемая формулой

$$J_s = C_i h^* Z \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B T}\right), \quad (64)$$

где  $\tau$  — инкубационное время:

$$\tau = \frac{1}{2Z^2 h^*}. \quad (65)$$

Здесь  $C_i$  — концентрация свободных междоузельных атомов,  $h^*$  — скорость роста критического преципитата,  $Z$  — фактор Зельдовича, отражающий кривизну функции свободной энергии в области критической точки. Изменение скорости зарождения протекает в три стадии. Первая стадия соответствует инкубационному периоду, во время которого скорость зарождения растет. Это время освобождения междоузельных атомов Si из радиационных центров. Затем скорость зарождения достигает равновесного значения  $J_s$ . Концентрация междоузельных атомов, которые могут образовывать преципитаты, со временем уменьшается, и на третьей стадии скорость зарождения падает.

### 4.3. Объединенная модель роста микродефектов в кремнии

Наиболее полное описание эволюции микродефектов в кремнии, которое включает зарождение, рост и растворение, как преципитатов кислорода, так и дислокационных петель, достигается при совместном использовании уравнений скоростей и уравнений Фоккера–Планка для микродефектов обоих типов [78, 79]. Важность такого подхода была продемонстрирована также при моделировании образования пор и дефектов упаковки для различных режимов выращивания слитков кремния большого диаметра [5, 21, 24, 80].

Эволюция плотности преципитатов в [78] представляется скоростными уравнениями для преципитата с размером  $n$  (число атомов O):

$$\frac{\partial f(n, x, t)}{\partial t} = J(n, x, t) - J(n+1, x, t), \quad n \geq 2, \quad (66)$$

$$J(n, x, t) = g(n-1, x, t)f(n-1, x, t) - d(n, x, t)f(n, x, t), \quad (67)$$

где  $f(n, x, t)$  — концентрация преципитатов, содержащих  $n$  атомов кислорода,  $g(n, x, t)$  и  $d(n, x, t)$  — скорости соответственно роста и растворения преципитата,  $x$  — расстояние от поверхности кристалла,  $t$  — время. Преципитаты могут достигать размеров в несколько сот нанометров; в результате этого количество скоростных уравнений становится недопустимо большим. Поэтому уравнения (66) и (67) преобразуют в дифференциальное уравнение Фоккера–Планка:

$$\frac{\partial f(n, x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial I(n, x, t)}{\partial n}, \quad (68)$$

$$I(n, x, t) = -B \frac{\partial f(n, x, t)}{\partial n} + Af(n, x, t), \quad (69)$$

$$A = g(n, x, t) - d(n, x, t) - \frac{\partial}{\partial n} B, \quad B = \frac{g(n, x, t) + d(n, x, t)}{2}. \quad (70)$$

Поскольку дифференциальное уравнение (68) недействительно для малых преципитатов, то в представляемой модели используются совместно скоростные уравнения (66) для малых преципитатов ( $n < 20$ ) и дифференциальное уравнение (68) для больших. Предполагается, что преципитаты являются неподвижными. Для отдельных атомов кислорода записывается дополнительно уравнение сохранения мономеров ( $n = 1$ ):

$$\frac{\partial f(\mathbf{1}, \mathbf{x}, t)}{\partial t} = -J(2, \mathbf{x}, t) - \sum_{n \geq 2} J(n, \mathbf{x}, t). \quad (71)$$

Скорость роста сферического преципитата, содержащего  $n_0$  атомов кислорода, записывается следующим образом:

$$g(n, \mathbf{x}, t) = g_{\text{op}}(n_0, \mathbf{x}, t) = 4\pi r_{\text{op}}^2 \delta_0 C_0^{\text{if}} v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{n_0 \rightarrow n_0+1}^{\text{op}}}{k_B T}\right), \quad (72)$$

где  $r_{\text{op}}$  — радиус преципитата;  $\delta_0$  — толщина границы преципитат-матрица, она принимается равной длине элементарного прыжка атома кислорода ( $\sim 0,2$  нм);  $C_0^{\text{if}}$  — концентрация атомов кислорода на границе преципитата и матрицы;  $v_0$  — частота прыжков атомов кислорода во время диффузии. Она записывается как

$$v_0 = D_0 / \delta_0^2, \quad (73)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии кислорода. Энергетический барьер в (72) задается следующим образом:

$$\Delta G_{n_0 \rightarrow n_0+1}^{\text{op}} = G_a^{\text{op}} + G_{n_0+1}^{\text{op}} - G_{n_0}^{\text{op}} \approx G_a^{\text{op}} + \frac{1}{2} \frac{\partial G_{n_0}^{\text{op}}}{\partial n_0}, \quad (74)$$

где  $G_a^{\text{op}}$  — энергия активации ( $\approx 0,2$  эВ). Свободная энергия Гиббса преципитата, содержащего  $n_0$  атомов кислорода, записывается как сумма объемной ( $G_{\text{vol}}^{\text{op}}$ ) и поверхностной ( $G_{\text{if}}^{\text{op}}$ ) энергий, энергии деформации  $G_s^{\text{op}}$  и энтропийного слагаемого  $G_i^{\text{op}}$ , обусловленного испущенными избыточными межузельными атомами кремния:

$$G_{\text{op}}(n_0, \mathbf{x}, t) = G_{n_0}^{\text{op}} = G_{\text{vol}}^{\text{op}} + G_{\text{if}}^{\text{op}} + G_s^{\text{op}} + G_i^{\text{op}}, \quad (75)$$

$$G_{\text{vol}}^{\text{op}} = -n_0 k_B T \ln \frac{C_0}{C_0^{\text{eq}}}, \quad (76)$$

$$G_{\text{if}}^{\text{op}} = 4\pi r_{\text{op}}^2 \gamma, \quad (77)$$

$$G_s^{\text{op}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{op}}^3 6\mu\epsilon\delta, \quad (78)$$

$$G_i^{\text{op}} = \gamma_i n_o k_B T \ln \frac{C_i}{C_i^{\text{eq}}}, \quad (79)$$

где  $C_o^{\text{eq}}$  и  $C_i^{\text{eq}}$  — равновесные концентрации соответственно кислорода и межузельных атомов кремния,  $\gamma_i$  — доля испущенных атомов кремния, приходящаяся на один присоединенный атом кислорода,  $\mu$  — модуль сдвига кремния.

Количество атомов кислорода в преципитате с радиусом  $r_{\text{op}}$  определяется как

$$n_o = 2 \frac{4\pi r_{\text{op}}^3}{3V_p} \left( \frac{1+\delta}{1+\varepsilon} \right)^3, \quad (80)$$

где  $V_p$  — объем молекулы  $\text{SiO}_2$ , а  $\varepsilon$  и  $\delta$  — деформации соответственно сжатия и несоответствия.

Скорость растворения  $d_{\text{op}}(n_o, x, t)$  нельзя промоделировать аналогично скорости роста (72) из-за сложности определения частоты скачков атомов кислорода из преципитата в матрицу. Поэтому скорость растворения преципитата  $d_{\text{op}}(n_o, x, t)$  выводят из закона роста преципитата:

$$\frac{\partial n_o}{\partial t} = g_{\text{op}}(n_o, x, t) - d_{\text{op}}(n_o, x, t) = K_r^{\text{op}} (C_o^{\text{if}} - C_o^{\text{if,eq}}), \quad (81)$$

$$d_{\text{op}}(n_o, x, t) = K_r^{\text{op}} C_o^{\text{if,eq}}, \quad K_r^{\text{op}} = 4\pi r_{\text{op}}^2 \delta_o v_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{n_o \rightarrow n_o+1}}{k_B T}\right), \quad (82)$$

где  $C_o^{\text{if,eq}}$  — равновесная концентрация кислорода на границе преципитата и матрицы, рассчитанная в предположении, что  $\partial G_{n_o} / \partial n_o = 0$  при  $C_o = C_o^{\text{if,eq}}$ .

Другая запись закона роста  $\partial n_o / \partial t$  может быть получена для установившегося состояния путем решения уравнения диффузии в сферических координатах:

$$\frac{\partial n_o}{\partial t} = K_d^{\text{op}} (C_o - C_o^{\text{if}}), \quad K_d^{\text{op}} = \frac{\partial n_o}{\partial r_{\text{op}}} \frac{V_p}{2} \frac{D_o}{r_{\text{op}}}, \quad (83)$$

с использованием уравнений (81)–(83), неравновесная концентрация  $C_o^{\text{if}}$  может быть записана следующим образом:

$$C_o^{\text{if}} = \frac{K_r^{\text{op}} C_o^{\text{if,eq}} + K_d^{\text{op}} C_o}{K_r^{\text{op}} + K_d^{\text{op}}}. \quad (84)$$

Рост преципитатов кислорода сопровождается испусканием избыточных атомов кремния, приводя к значительному пересыще-

нию матрицы межузельными атомами. Это пересыщение, в свою очередь, приводит к формированию дефектов упаковки внедренного типа, которые залегают в плоскостях  $\{111\}$  и служат стоками для избыточных атомов кремния. Дефекты упаковки можно рассматривать как плоские «преципитаты кремния» в виде диска толщиной  $b$  ( $\mathbf{b}$  — вектор Бюргерса) и моделировать их рост аналогично преципитатам кислорода.

Если дислокационную линию, ограничивающую круговой дефект упаковки, рассматривать как сток для избыточных межузельных атомов кремния, то скорость роста дефекта упаковки можно записать как

$$g_{\text{sf}}(n_i, x, t) = 2\pi r_{\text{sf}} b \delta_i C_i^{\text{if}} v_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{n_i \rightarrow n_i+1}^{\text{sf}}}{k_B T}\right) \quad (85)$$

где  $r_{\text{sf}}$  — радиус дефекта упаковки,  $\delta_i$  — толщина границы между дислокационной линией и матрицей,  $C_i^{\text{if}}$  — концентрация межузельных атомов кремния на этой границе. Частота скачков межузельных атомов в ядро дислокационной линии предполагается равной частоте их диффузионных скачков:

$$v_i = \frac{D_i}{\delta_i^2}, \quad (86)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии межузельных атомов кремния.

Энергетический барьер, который необходимо преодолеть атому кремния для присоединения к дефекту упаковки, дается выражением:

$$\Delta G_{n_i \rightarrow n_i+1}^{\text{sf}} = G_{n_i+1}^{\text{sf}} - G_{n_i}^{\text{sf}}. \quad (87)$$

Свободная энергия Гиббса для дефекта упаковки, содержащего  $n_i$  межузельных атомов кремния, представляет собой сумму объемной энергии  $G_{\text{vol}}^{\text{sf}}$ , поверхностной энергии  $G_{\text{if}}^{\text{sf}}$  и энергии соответствующей частичной дислокационной петли Франка  $G_{\text{dl}}^{\text{sf}}$ :

$$G_{\text{sf}}(n_i, x, t) = G_{n_i}^{\text{sf}} = G_{\text{vol}}^{\text{sf}} + G_{\text{if}}^{\text{sf}} + G_{\text{dl}}^{\text{sf}}, \quad (88)$$

$$G_{\text{vol}}^{\text{sf}} = -n_i k_B T \ln \frac{C_i}{C_i^{\text{eq}}}, \quad (89)$$

$$G_{\text{if}}^{\text{sf}} = \pi r_{\text{sf}}^2 \varepsilon_{\text{sf}}, \quad (90)$$

$$G_{\text{dl}}^{\text{sf}} = \frac{\mu b^2}{2(1-\nu)} r_{\text{sf}} \left( \ln \frac{r_{\text{sf}}}{b} + 1,96 \right), \quad (91)$$

где  $C_i^{\text{eq}}$  — равновесная концентрация межузельных атомов кремния,  $\varepsilon_{\text{sf}}$  — поверхностная энергия дефекта упаковки на единицу площади,  $\nu$  — коэффициент Пуассона для кремния.

Скорость растворения дефекта упаковки  $d_{\text{sf}}(n_i, x, t)$  можно получить по аналогии с преципитатами кислорода:

$$d_{\text{sf}}(n_i, x, t) = K_r^{\text{sf}} C_i^{\text{if,eq}}, \quad K_r^{\text{sf}} = 2\pi r_{\text{sf}} b \delta_i \nu_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{n_i \rightarrow n_i+1}^{\text{sf}}}{k_B T}\right). \quad (92)$$

Решение уравнения диффузии для круговой дислокационной петли [28] дает вместо выражения (83) следующее:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = K_d^{\text{sf}} (C_i - C_i^{\text{eq}}), \quad K_d^{\text{sf}} = 4\pi^2 r_{\text{sf}} D_i \left(\ln \frac{8r_{\text{sf}}}{b/2}\right)^{-1}. \quad (93)$$

Используя соотношение, аналогичное (81), и выражения (92), (93), можно найти неравновесную концентрацию межузельных атомов кремния на границе дефекта упаковки с матрицей:

$$C_i^{\text{if}} = \frac{K_r^{\text{sf}} C_i^{\text{if,eq}} + K_d^{\text{sf}} C_i}{K_r^{\text{sf}} + K_d^{\text{sf}}}, \quad (94)$$

где равновесная концентрация  $C_i^{\text{if,eq}}$  находится из уравнения  $\partial G_{\text{sf}} / \partial r_{\text{sf}} = 0$  при  $C_i = C_i^{\text{if,eq}}$ .

Взаимодействие систем преципитатов кислорода и дефектов упаковки осуществляется посредством диффузии точечных дефектов. Соответствующие уравнения непрерывности имеют вид:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial t} C_o^{\text{op}}, \quad (95)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial t} (\gamma_i C_o^{\text{op}}) - \frac{\partial}{\partial t} C_i^{\text{sf}} - R_{\text{F}}, \quad (96)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} - R_{\text{F}}, \quad (97)$$

где  $C_v$  и  $D_v$  — концентрация и коэффициент диффузии вакансий. Концентрация преципитированного кислорода, фигурирующая в уравнениях (95) и (96), вычисляется путем взвешенного интегрирования функции распределения преципитатов по размерам:

$$C_o^{\text{op}} = \int_2^{\infty} n_o f_{\text{op}}(n_o, x, t) dn_o. \quad (98)$$

Аналогичным образом вычисляется концентрация межузельных

атомов кремния, агломерировавших в дефекты упаковки:

$$C_i^{sf} = \int_2^{\infty} n_i f_{sf}(n_i, x, t) dn_i. \quad (99)$$

Последнее слагаемое в уравнениях (96) и (97) описывает процессы генерации и рекомбинации межузельных атомов кремния и вакансий по механизму Френкеля:

$$R_F = k_F (C_i C_v - C_i^{eq} C_v^{eq}), \quad (100)$$

где  $k_F$  — скорость реакций по Френкелю.

Наложение граничных условий для уравнений (95)–(97) на поверхности кристалла ( $x=0$ ) с учетом свойств окружающей среды (инертная или окисляющая атмосфера и т.д.) [81] позволяет в рамках представленной модели вычислять распределения точечных дефектов и микродефектов по глубине кристаллической пластины кремния при различных технологических обработках.

Описанная выше кинетическая модель в работе [79] была дополнена элементами, учитывающими взаимодействие вакансий с преципитатами кислорода и дефектами упаковки. Выражение (75) для свободной энергии преципитата дополнено энтропийным слагаемым

$$G_v^{op} = -\gamma_v n_o k_B T \ln \frac{C_v}{C_v^{eq}}, \quad (101)$$

где  $\gamma_v$  — доля поглощенных преципитатом вакансий, приходящаяся на один присоединенный атом кислорода. В правую часть уравнения диффузии (97) добавлено слагаемое, описывающее скорость рекомбинации вакансий на дефекте упаковки. Кроме того, представлен альтернативный вывод скоростей роста и растворения преципитатов кислорода на основе принципа детального равновесия [66, 67] в условиях диффузионно-контролируемого роста.

Выполненные в работах [69, 78, 79] расчеты по представленной модели дали хорошее совпадение с экспериментальными результатами по уходу межузельного кислорода в преципитаты в зависимости от его исходной концентрации и режимов отжига, по распределению кислорода по глубине пластины, по эволюции размеров преципитатов и их плотности.

Важное расширение изложенной выше объединенной модели кинетики дефектообразования в кремнии проведено в работах [21, 24, 80] (см. также обзор [5]). Уравнения диффузии точечных дефектов в них записаны для цилиндрического слитка, вытягиваемого из расплава при выращивании по Чохральскому, и описывают массоперенос, как в осевом, так и в радиальном направлениях, с учетом температурных градиентов и теплопередачи. Выполненные мо-

дельные расчеты позволили объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость радиуса кольца дефектов упаковки от величины отношения скорости вращения слитка к скорости его вытягивания. Показано, что от этого же ключевого параметра существенно зависят радиальные распределения точечных дефектов и вид функций распределения пор по размерам.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процессов дефектообразования в монокристалле кремния имеет значение, как в прикладном отношении, так и для фундаментальной науки о кинетике фазовых превращений в твердых телах.

С точки зрения требований современных технологий к дефектной структуре пластин кремния больших диаметров необходимо иметь надежные методы контроля и управления этой структурой для обеспечения их наперед заданных структурных свойств. Реализация такой задачи возможна при глубоком знании физических процессов дефектообразования, происходящих в кристалле кремния при различных термообработках. Такое знание предполагает сравнительный анализ и обобщение результатов имеющихся обширных экспериментальных наблюдений микродефектов в кремнии после выращивания и термообработок, с одной стороны, и объединение существующих теоретических подходов и моделей для описания всех аспектов процессов дефектообразования в единую самосогласованную модель, охватывающую все наиболее существенные факторы, которые определяют эти процессы, с другой стороны. Основные черты такой обобщенной кинетической модели отображены в настоящем обзоре.

Однако, как следует из анализа проведенных с помощью такого рода моделей расчетов кинетики роста микродефектов в монокристалле кремния, выращенном по Чохральскому, результаты моделирования весьма чувствительным образом зависят как от начальных условий (начальных распределений микродефектов и концентраций точечных дефектов), так и от задаваемых значений физических параметров и констант (равновесных концентраций точечных дефектов и их коэффициентов диффузии, плотности интерфейсной энергии и т.д.). Такая ситуация обусловлена многопараметричностью задачи о кинетике фазовых превращений в сложной системе взаимосвязанных твердых растворов (кислорода, межузельных атомов кремния и вакансий) и соответствующих моделей, обладающих множеством локальных экстремумов и неустойчивостей. По этой причине проведение широкого спектра модельных расчетов эволюции взаимодействующих систем микродефектов (преципитатов кислорода, дефектов упаковки и дислокационных петель, вакансионных кластеров и пор) при различных внутренних и внеш-

них условиях и сопоставление их результатов с имеющейся базой прямых и непрямых наблюдений дефектной микроструктуры в кристаллах кремния для уточнения, как самой кинетической модели, так и используемых в ней физических параметров, представляет собой актуальную задачу физического материаловедения и физики твердого тела.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, *J. Appl. Phys.*, **77**, No. 9: 4169 (1995).
2. М. Г. Мильвидский, *Полупроводниковые материалы в современной электронике* (Москва: Наука: 1986).
3. В. М. Бабиц, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер, *Кислород в монокристаллах кремния* (Київ: Інтерпрес ЛТД: 1997).
4. А. Р. Челябинский, Ф. Ф. Комаров, *УФН*, **173**, № 8: 813 (2003).
5. T. Sinno, E. Dornberger, W. von Ammon et al., *Mater. Sci. Eng.*, **28**: 149 (2000).
6. H. Föll, U. Gösele, and B. O. Kolbesen, *J. Cryst. Growth*, **40**, 90 (1977).
7. Ю. М. Бабицкий, П. М. Гринштейн, М. Г. Мильвидский, В. Я. Резник, *Кристаллография*, **23**, № 3: 740 (1988).
8. D. M. Maher, A. Staudinger, and J. R. Patel, *J. Appl. Phys.*, **47**, No. 9: 3813 (1976).
9. W. Patrick, E. Hearn, W. Westdorp, and A. Bohg, *J. Appl. Phys.*, **50**, No. 11: 7156 (1979).
10. J. R. Patel, K. A. Jackson, and H. Reiss, *J. Appl. Phys.*, **48**, No. 12: 5279 (1977).
11. Ch. Y. Kung, *J. Appl. Phys.*, **65**, No. 12: 4654 (1989).
12. K. Yasutake, M. Umeno, and H. Kawabe, *Phys. Stat. Sol. A*, **83**, No. 1: 207 (1984).
13. R. Köhler, W. Möhling, and M. Pasemann, *Phys. Stat. Sol. A*, **53**, No. 2: 509 (1979).
14. W. Bergholz, M. J. Binns, G. R. Booker et al., *Phil. Mag. B*, **59**, No. 5: 499 (1989).
15. H. Bender, *Phys. Stat. Sol. A*, **86**, No. 2: 245 (1984).
16. N. Yamamoto, P. M. Petroff, and J. R. Patel, *J. Appl. Phys.*, **54**, No. 6: 3475 (1983).
17. F. M. Livingston, S. Messoloras, R. C. Newman et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, No. 34: 6253 (1984).
18. И. Балтакс, *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Ленинград: Наука: 1972).
19. *Атомная диффузия в полупроводниках* (Ред. Б. Шоу) (Москва: Мир: 1975).
20. Дж. Маннинг, *Кинетика диффузии атомов в кристаллах* (Москва: Мир: 1971).
21. T. Sinno, R. A. Brown, W. von Ammon, and E. Dornberger, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, No. 1: 302 (1998).
22. V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Appl. Phys.*, **86**, No. 11: 5975 (1999).
23. A. Romanovski, G. Rozgonyi, and M. Tamatsuka, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 9:

- 6408 (1999).
24. T. Sinno and R. A. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, No. 6: 2300 (1999).
  25. J. Kim, F. Kirchhoff, J. W. Wilkins, and F. S. Khan, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 3: 503 (2000).
  26. N. E. B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, No. 22: 4460 (1999).
  27. S. K. Estreicher, M. Gharaibeh, P. A. Fedders, and P. Ordejon, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, No. 7: 1247 (2001).
  28. A. Seeger and U. Gösele, *Phys. Lett. A*, **60**, No. 6: 423 (1977).
  29. S. M. Hu, *J. Appl. Phys.*, **57**, No. 10: 4527 (1985).
  30. F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau et al., *J. Appl. Phys.*, **87**, No. 12: 8420 (2000).
  31. K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto, and S. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, **74**, No. 9: 5437 (1993).
  32. G. Kissinger, T. Grabolla, G. Morgenstern et al., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, No. 5: 1971 (1999).
  33. D. K. Schroder and J. A. Babcock, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 1: 1 (2003).
  34. T. Y. Tan and W. K. Tice, *Phil. Mag.*, **34**, No. 4: 615 (1976).
  35. S. Senkader, P. R. Wilshaw, and R. J. Falster, *J. Appl. Phys.*, **89**, No. 9: 4803 (2001).
  36. M. Damman, H. Baltes, N. Strecker, and U. Thiemann, *J. Appl. Phys.*, **76**, No. 8: 4547 (1994).
  37. N. Adachi, T. Hisatomi, M. Sano, and H. Tsuyu, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, No. 1: 350 (2000).
  38. S. Sama, M. Forrini, F. Fogale, and M. Servidori, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, No. 9: 6517 (2001).
  39. H. L. Tsai, *J. Appl. Phys.*, **58**, No. 10: 3775 (1985).
  40. C. Y. Kung, E. C. Tsuy, and H. M. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, No. 12: 4634 (1999).
  41. I. V. Antonova, V. P. Popov, A. E. Plotnikov, and A. Misiuk, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, No. 4: 1575 (1999).
  42. K. Yang, J. Carle, and R. Kleinhenz, *J. Appl. Phys.*, **62**, No. 12: 4890 (1987).
  43. K. Wada, W. Inoue, and K. Kohra, *J. Cryst. Growth*, **49**: 749 (1980).
  44. N. Inoue, K. Watanabe, K. Wada, and J. Osakam, *J. Cryst. Growth*, **84**: 21 (1987).
  45. W. A. Tiller and S. Oh, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 1: 375 (1984).
  46. J. Vanhellemont and C. Claeys, *J. Appl. Phys.*, **62**, No. 9: 3960 (1987); idem, *J. Appl. Phys.*, **71**, No. 2: 1073 (1992).
  47. J. Vanhellemont, *J. Appl. Phys.*, **78**, No. 6: 4297 (1995).
  48. J. Vanhellemont, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, No. 24: 3413 (1996).
  49. K. Sueoka, N. Ikeda, and T. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, No. 13: 1686 (1994).
  50. S. Senkader, G. Hobler, and C. Schmeiser, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, No. 15: 2202 (1996).
  51. V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Appl. Phys.*, **89**, No. 11: 5965 (2001).
  52. V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 9: 5802 (2002).
  53. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ*, **35**, вып. 2(8): 479 (1958).
  54. C. Wagner, *Z. Elektrochemie*, **65**, No. 7–8: 581 (1961).
  55. F. C. Goodrich, *Proc. R. Soc. A. London*, **277**, No. 1369: 155 (1964).
  56. F. C. Goodrich, *Proc. R. Soc. A. London*, **277**, No. 1369: 167 (1964).

57. M. Koiwa, *Phil. Mag.*, **30**, No. 4: 877 (1974).
58. M. Koiwa, *Phil. Mag.*, **30**, No. 5: 895 (1974).
59. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, *УФН*, **151**, № 1: 67 (1987).
60. К. В. Чуистов, *Металлофизика*, **15**, № 4: 10 (1993).
61. F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, No. 4: 335 (1958).
62. F. S. Ham, *J. Appl. Phys.*, **30**, No. 10: 1518 (1969).
63. S. M. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, No. 2: 115 (1986).
64. K. F. Kelton, R. Falster, D. Gambaro, M. Olmo et al., *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 12: 8097 (1999).
65. P. F. Wei, K. F. Kelton, and R. Falster, *J. Appl. Phys.*, **88**, No. 9: 5062 (2000).
66. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч. 1 (т. V)* (Москва: Наука: 1976).
67. Н. Г. Ван Кампен, *Стохастические процессы в физике и химии* (Москва: Высшая школа: 1990).
68. M. Schrems, T. Brabec, M. Budil et al., *Mater. Sci. Eng. B*, **4**: 393 (1989).
69. J. Esfandyari, C. Schmeiser, S. Senkader et al., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, No. 3: 995 (1996).
70. S. Isomae, *J. Appl. Phys.*, **70**, No. 8: 4217 (1991).
71. С. В. Булярский, В. В. Светухин, О. В. Приходько, *ФТП*, **33**, вып. 11: 1281 (1999).
72. В. В. Светухин, А. Г. Гришин, О. В. Приходько, *ФТП*, **37**, вып. 7: 871 (2003).
73. В. Я. Любов, *Кинетическая теория фазовых превращений* (Москва: Металлургия: 1969).
74. S. T. Dunham, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, No. 4: 464 (1993).
75. B. Burton and M. V. Speight, *Philos. Mag. A*, **53**, No. 3: 385 (1985).
76. C. Bonafos, D. Mathiot, and A. J. Claverie, *J. Appl. Phys.*, **83**, No. 6: 3008 (1998).
77. E. Lampin and V. Senez, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **147**, No. 1-4: 13 (1999).
78. S. Senkader, J. Esfandyari, and G. Hobler, *J. Appl. Phys.*, **78**, No. 11: 6469 (1995).
79. B. G. Ko and K. D. Kwack, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 4: 2100 (1999).
80. T. Mori, Ph. D. Thesis (Cambridge: Massachusetts Institute of Technology: 2000).
81. B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, No. 12: 3770 (1965).