

08,11,03

## Комплексообразование в полупроводниковом кремнии в соответствии с моделью твердого тела Власова

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Институт экономики и информационных технологий,  
Запорожье, Украина

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

(Поступила в Редакцию 9 февраля 2016 г.  
В окончательной редакции 13 марта 2016 г.)

Проведен расчет образования комплексов кремний–углерод и кремний–кислород во время охлаждения после выращивания бездислокационных монокристаллов кремния с помощью модели образования кристалла Власова. Подтверждено, что процесс комплексообразования начинается вблизи фронта кристаллизации. Показано, что модель твердого тела Власова можно применять не только для изучения гипотетических идеальных кристаллов, но и для описания образования дефектной структуры реальных кристаллов.

### 1. Введение

Теоретическое описание дефектообразования в кристаллах во время их выращивания привлекает значительный интерес исследователей во всем мире. Это связано с тем, что дефектная структура выращенного кристалла служит основой для ее трансформации и развития новой дефектной структуры в результате различных технологических воздействий на кристалл.

До последнего времени в сверхчистых бездислокационных монокристаллах кремния такое описание базировалось на физической модели Воронкова (рекомбинационно-диффузионная модель) [1]. Эта физическая модель исходила из классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах [2] и объясняла гомогенное образование дислокационных петель или микропор в зависимости от тепловых условий выращивания [1,3]. Такое постулирование главенствующей роли собственных точечных дефектов приводило к отрицанию возможности теоретического описания преципитации примеси в процессах дефектообразования во время роста кристалла [4]. На основании физической модели Воронкова были построены различные модификации математической модели динамики точечных дефектов [5].

Однако, такое отрицание роли примеси в процессах дефектообразования во время охлаждения кристалла после выращивания не соответствовало большинству экспериментальных результатов [6]. Поэтому, за последние 5–7 лет была разработана новая диффузионная модель дефектообразования в кремнии [7]. Диффузионная модель исходит из главенствующей роли высокотемпературной преципитации примеси во время роста кристалла [8] и позволяет полностью теоретически описать процессы зарождения и развития дефектной структуры, как на этапе роста кристалла, так и на этапе его технологических обработок [7]. Это стало возможным после согласования диффузионной модели с классической теорией зарождения и роста частиц второй фазы в твердых

телах путем введения в исходные расчетные уравнения температуры  $T$  как функции времени  $t$  [9]. В этом случае действие математического аппарата классической теории зарождения распространяется на образование преципитатов примеси в твердом теле во время его охлаждения после выращивания [7]. Сделано предположение о том, что действие диффузионной модели можно также распространить на другие полупроводниковые и металлические кристаллы [7].

Рассмотрение процессов дефектообразования всегда проводится на основе классических представлений о периодической структуре кристалла. Эти представления основываются на таких физических ограничениях, как локализации каждого атома в окрестности фиксированного узла кристаллической решетки; непротиворечивости введения понятия вероятности и механического описания поведения частиц, а также предпосылке о том, что совокупность атомов в кристалле есть целое число. В то же время в работах [10–13] была развита иная модель кристалла. В этой модели периодическая структура кристаллов не является следствием ограничений на свободу перемещения атомов по кристаллу, а обусловлена специфичностью статистических законов движения частиц, согласовывающих периодическую структуру со свободой перемещения атомов, в результате чего вероятность встретить атом в межузлиях всегда отлична от нуля [13]. Модель основывается на решении кинетического уравнения Власова, которое представляет собой систему уравнений, описывающих эволюцию континуума частиц с потенциалом парного взаимодействия [14]. Решение этого уравнения при определенных условиях приводит к описанию идеальной периодической структуры кристалла [13]. Однако для описания реальной структуры кристалла до настоящего времени модель твердого тела Власова не использовалась [15]. С учетом успешного построения теоретического описания дефектообразования в полупроводниковом кремнии на базе классического подхода представляет значительный интерес рассмотре-

ние возможности описания процесса дефектообразования с помощью модели твердого тела Власова.

В связи с этим цель статьи состоит в том, чтобы показать возможность решения задачи математического описания процесса комплексообразования в полупроводниковом кремнии с помощью модели твердого тела Власова.

## 2. Математическая модель

В основе модели Власова лежат следующие основные физические положения [13]: 1) отказ от принципа пространственной и скоростной локализации частиц (в понятиях классической механики), имеющей место независимо от силовых взаимодействий; 2) введение силовых взаимодействий по аналогии с классической механикой, но с учетом нового принципа нелокализации частиц; 3) поведение каждой частицы системы описывается при помощи протяженной в фазовом пространстве  $f$ -функции. При таком подходе объединяются идеи непрерывности и корпускулярности, так как исходный способ описания движения частицы связан с протяженной функцией, а точечность частицы проявляется только в частном случае [11].

В общем случае уравнение Власова описывает эволюцию функции распределения  $f(x, v, t)$  континуума взаимодействующих частиц в евклидовом пространстве по скорости  $v$  и координате  $x$  в момент времени  $t$ . Оно имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( \frac{\partial f}{\partial x}, v \right) + \left( \frac{\partial f}{\partial v}, F \right) = 0$$

$$F = -\frac{\partial}{\partial x} \int K(x, y) f(y, v, t) dv dy, \quad (1)$$

где  $K$  — парный потенциал взаимодействия, который в реальных задачах зависит от расстояния  $|x - y|$ , а  $F$  — суммарная сила, с которой все частицы действуют на одну из них, находящуюся в момент времени  $t$  в точке  $x$  [14]. Для того чтобы различать виды взаимодействий, обычно рассматривают системы уравнений Власова (уравнения Власова—Пуассона, Власова—Максвелла, Власова—Эйнштейна и Власова—Янга—Миллса [16]).

Задача построения теории кристаллического состояния на основе первых принципов сводится к выбору исходной системы уравнений для функции распределения и к разработке методов их решения. Найденное решение позволит рассчитать равновесные свойства кристалла по заданному потенциалу взаимодействия, по заданной температуре и плотности частиц [17].

Для описания стационарных свойств кристалла используют понятие плотности распределения частиц  $\rho(r) = \int f(r, v) dv$ . Молекулярное поле определяется не точными, а только вероятными местоположениями атомов, что выражается потенциальной функцией, содержащей плотность вероятности частиц с учетом температурного распределения частиц [13]. Выбор потенциала

парного взаимодействия зависит от рассматриваемой задачи. Тогда в основе нелокальной модели кристалла лежат следующие нелинейные уравнения, дающие возможность вычислять молекулярный потенциал и плотность местоположения частиц в условиях температурного равновесия [13]:

$$V(r) = \lambda kT \int_{-\infty}^{\infty} K_{1,2}(r) \exp\left(-\frac{K_{1,2}(r)}{kT}\right) dr$$

$$\rho(r) = \lambda kT \exp\left(-\frac{K_{1,2}(r)}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $K_{1,2}$  — потенциал парного взаимодействия;  $\lambda$  — некоторое характеристическое число. Исходные уравнения представляют уравнения для двух частиц в условиях стационарного состояния ( $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ) [12]. При этом под характеристическим числом понимаются такие значения некоторого параметра  $\lambda$ , при которых уравнения (2) обладают решениями, отличными от тривиальных [12]. Если положение одной из частиц принять за начало координат, то можно определить  $\rho(0) = \alpha kT$  [12]. Отыскание характеристических чисел в модели твердого тела Власова является важнейшей задачей.

Характеристическое число  $\lambda$  может быть определено из основного критерия существования кристаллического состояния, при этом условии кристаллизации может быть записано следующим образом:

$$\frac{4\pi N}{kT_m} \int_0^{\infty} K_{1,2}^*(\rho) \rho^2 d\rho = 1, \quad (3)$$

где  $N$  — число частиц;  $T_m$  — температура плавления (кристаллизации) кристалла;  $K_{1,2}^* = -K_{1,2}$  [12].

## 3. Экспериментальная часть и обсуждение

Для достижения поставленной цели необходимо оценить возможность создания устойчивых комплексов и эволюцию их плотности распределения в зависимости от температуры зарождения в диапазоне температур от  $T_m = 1682$  К до  $T = 1382$  К. Выбор нижнего предела температуры обусловлен тем, что в диффузионной модели дефектообразования в этом температурном интервале от фронта кристаллизации происходит образование комплексов примесь—собственный точечный дефект с дальнейшим развитием преципитатов примеси [7]. Выбор верхнего предела температуры, в свою очередь, обусловлен также тем, что в зависимости от тепловых условий роста кристалла при температурах  $T < T_m - 300$  начинается образование межзубельных дислокационных петель или микропор [18]. Теоретически и экспериментально показано, что в этом температурном интервале (от температуры кристаллизации

до  $T \sim T_m - 300$ ) в нелегированных бездислокационных монокристаллах кремния вблизи фронта кристаллизации происходит образование комплексов кремний–углерод и кремний–кислород [8]. Процесс преципитации (зарождение, рост и коалесценция частиц второй фазы) проходит во всем диапазоне температур охлаждения ( $T \sim 1683-300$  К) после выращивания [9].

Взаимодействия между атомами веществ, а соответственно и их свойства, определяются на основе информации о потенциале межатомного взаимодействия. Точный вид потенциала взаимодействия двух атомов определяют из квантовомеханических расчетов, при этом получающиеся потенциалы обычно представляются функциями с большим числом параметров, что затрудняет их аналитическое рассмотрение. Поэтому оперируют модельными потенциалами, которые содержат небольшое число параметров.

В настоящее время существует много подходов к построению межатомных потенциалов для материалов с ковалентными связями. Широко используются такие модельные потенциалы как потенциал Lennard–Jones, потенциал Mee–Lennard–Jones, потенциал Stillinger–Weber, потенциал Morse, многочастичные потенциалы Tersoff, многочастичный потенциал Brenner [19]. Для описания реальных веществ на основе модельных потенциалов межатомного взаимодействия необходимо идентифицировать их параметры. Подбор параметров потенциала можно проводить по любым как отдельным термодинамическим свойствам, так и по их некоторой совокупности для различных термодинамических условий состояния. Однозначное определение межатомного потенциала для кристаллов кремния затруднено [20]. Поэтому теоретические прогнозы используют в своем формализме различные подгоночные параметры, поведение которых при различных температурных условиях трудно предсказать или обосновать [21].

Для оценки параметров образования комплексов кремний–углерод и кремний–кислород межатомное взаимодействие представим в виде потенциала Mee–Lennard–Jones

$$U(r) = K_{1,2}(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (4)$$

где  $D$  и  $r_0$  есть глубина и координата минимума потенциала;  $b$  и  $a$  есть параметры,  $b > a$ . При образовании устойчивой связи между атомами  $r = \sqrt[3]{2r_0}$  и  $U(r) = U_{min}$ . Для кремния параметры потенциала есть  $a = 2.48$ ,  $b = 4.0$ ,  $D = 2.32$  eV; для углерода параметры потенциала есть  $a = 2.21$ ,  $b = 3.79$ ,  $D = 3.68$  eV; для кислорода параметры потенциала есть  $a = 2.6$ ,  $b = 4.2$ ,  $D = 3.38$  eV [22–28].

Так как исследуемая система состоит из разнородных атомов, то значения перекрестных параметров потенциала определялись согласно комбинационному правилу Lorentz–Berthelot [29]. Расчеты параметров потенциала дали следующие результаты: для комплекса кремний–

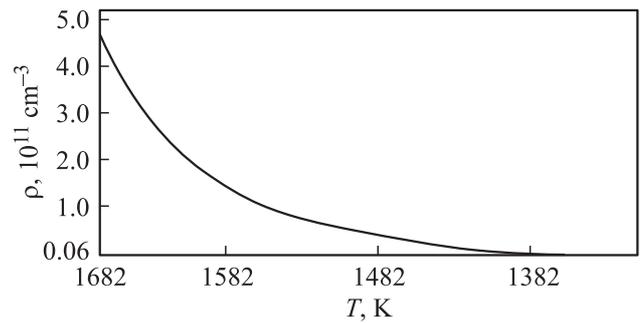


Рис. 1. Температурная зависимость плотности распределения комплексов кремний–углерод.

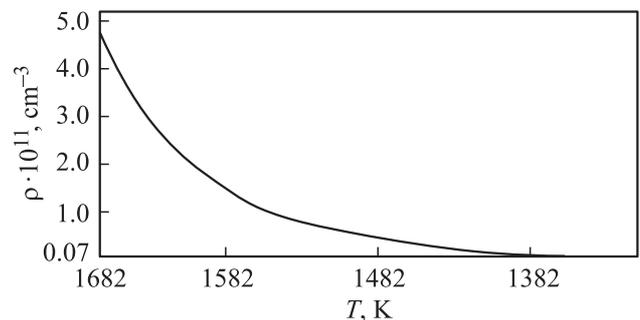


Рис. 2. Температурная зависимость плотности распределения комплексов кремний–кислород.

углерод  $a = 2.345$ ,  $b = 3.895$ ,  $D = 2.922$  eV; для комплекса кремний–кислород  $a = 2.541$ ,  $b = 4.101$ ,  $D = 2.812$  eV. Тогда получаем для комплекса кремний–углерод  $U_{1min} = 2.840$  eV, а для комплекса кремний–кислород  $U_{2min} = 2.710$  eV.

Для определения характеристических чисел комплексов кремний–кислород ( $\lambda_1$ ) и кремний–углерод ( $\lambda_2$ ) используем уравнение (3) при числе частиц комплекса  $N = 2$  и  $K(\rho) = kT(1 - e^{-\frac{K_{1,2}}{kT}})$  [12]. Расчет дал следующие значения  $\lambda_1 = 4.482 \cdot 10^8$  eV $^{-1}$  и  $\lambda_2 = 1.099 \cdot 10^9$  eV $^{-1}$ .

Уравнение (2) записано для условий температурного равновесия системы. Так как минимумы межатомных потенциалов соответствуют устойчивому равновесному расположению атомов в комплексах кремний–кислород и кремний–углерод, то тогда можно определить плотность распределения комплексов как функцию от температуры охлаждения кристалла

$$\rho(T) = akT \exp \left( -\frac{V_{1min,2min}}{kT} \right) \quad (5)$$

Эволюция плотности распределения при охлаждении растущего кристалла в температурном диапазоне от 1682 К до 1382 К показана на рис. 1, 2.

В данном вычислительном эксперименте предполагалось, что концентрации центров зародышеобразования для комплексов углерода и кислорода составля-

ют  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Эти величины соответствуют экспериментальным данным, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии [6,8]. На рис. 1 приведены результаты расчетов определения плотности распределения комплексов кремний–углерод, а на рис. 2 приведены результаты расчетов определения плотности распределения комплексов кремний–кислород.

Во время выращивания бездислокационных монокристаллов кремния вблизи фронта кристаллизации образуются комплексы кремний–примесь, которые во время охлаждения кристалла растут, коалесцируют, приводя к созданию преципитатов углерода (SiC) и кислорода (SiO<sub>2</sub>). Проведенные расчеты комплексообразования с помощью модели твердого тела Власова позволяют сделать следующие три замечания.

Во-первых, фактическое равенство значений плотности распределения комплексов кислород–кремний ( $\rho_1 = 0.493$ ) и углерод–кремний ( $\rho_2 = 0.492$ ) вблизи фронта кристаллизации ( $T = 1682 \text{ K}$ ) находит свое экспериментальное подтверждение. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано, что при высоких скоростях роста кристаллов образуются межузельные и вакансионные дефекты в приблизительно равных концентрациях [6].

Во-вторых, при расчете гомогенного образования микропор и межузельных дислокационных петель в соответствии с моделью динамики точечных дефектов были определены температуры их образования: для микропор  $\sim 1333 \text{ K}$  и для межузельных дислокационных петель  $\sim 1153 \text{ K}$  [18]. Модель Власова не оперирует понятиями скорости роста кристалла и осевого температурного градиента, которые используются в классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах [30]. Однако, условие перехода к стадии коалесценции ( $T \sim 1683\text{--}300 \text{ K}$ ), когда вся примесь связана и в зависимости от тепловых условий роста возникает пересыщение по собственным точечным дефектам [30], соответствует окончанию процесса комплексообразования. Такое соответствие характерно для крупногабаритных монокристаллов кремния (диаметром более  $100 \text{ mm}$ ). В то же время для малогабаритных монокристаллов кремния, как показывает классическая теория зарождения, стадия коалесценции наступает уже при  $T \sim 1683\text{--}20 \text{ K}$  [30]. Следовательно, классическая теория зарождения и роста частиц второй фазы в кристаллах и модель образования кристалла Власова описывают процессы высокотемпературной преципитации, которая является основой процесса дефектообразования в кристаллах.

В-третьих, до недавнего времени эволюция плотности распределения при охлаждении растущего кристалла в температурном диапазоне от  $1682 \text{ K}$  до  $1382 \text{ K}$  (рис. 1, 2) могла свидетельствовать о невозможности применения модели Власова к реальным кристаллам, так как противоречила классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах. Однако создание модели высокотемпературной преципитации примеси

позволило распространить действие математического аппарата классической теории зарождения на образование зародышей в твердом теле во время его охлаждения после выращивания [9]. В результате две теории зарождения частиц второй фазы, которые базируются на различных гносеологических подходах (классическая теория зарождения и модель Власова для твердых тел), приводят к идентичным результатам. При этом модель твердого тела Власова не требует введения в расчеты таких дополнительных параметров, как скорость роста и осевой температурный градиент кристалла.

## 4. Заключение

Образование комплексов кремний–примесь во время выращивания нелегированных бездислокационных монокристаллов кремния с последующим ростом и коалесценцией преципитатов является определяющим этапом в формировании дефектной структуры. В зависимости от тепловых условий роста во время дальнейшего охлаждения кристалла образуются межузельные дислокационные петли или микропоры.

Проведен расчет образования комплексов кремний–углерод и кремний–кислород во время охлаждения после выращивания с помощью модели образования кристалла Власова. Выяснено, что процесс комплексообразования начинается вблизи фронта кристаллизации. Показано, что модель твердого тела Власова можно применять не только для изучения гипотетических идеальных кристаллов, но и для описания образования дефектной структуры реальных кристаллов.

## Список литературы

- [1] V.V. Voronkov. *J. Cryst. Growth* **59**, 625 (1982).
- [2] J.W. Cristian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Pergamon Press. L. (1965). 973 p.
- [3] V.V. Voronkov, B. Dai, M.S. Kulkarni. *Comp. Sem. Sci. & Technol.* **3**, 81 (2011).
- [4] M.S. Kulkarni, V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Electrochem. Soc.* **151**, G663 (2004).
- [5] M.S. Kulkarni. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6246 (2005).
- [6] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: *New research on semiconductors* / Ed. T.B. Elliot. Nova Sci. Publ., Inc., N. Y. (2006). P. 31.
- [7] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **58**, 417 (2016).
- [8] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1925 (2010).
- [9] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **56**, 1978 (2014).
- [10] А.А. Власов. *Изв. АН СССР* **8**, 248 (1944).
- [11] А.А. Власов, В.А. Яковлев. *ЖЭТФ* **20**, 1109 (1950).
- [12] А.А. Власов. *Теория многих частиц*. Гостехиздат, М. (1950). 348 с.
- [13] А.А. Власов. *Нелокальная статистическая механика*. Наука, Москва (1978). 264 с.
- [14] В.В. Козлов. *Нелинейная динамика* **6**, 489 (2010).
- [15] В.Л. Гинзбург. *Вопросы истории естествознания и техники* **4**, 5 (2000).

- [16] В.В. Веденяпин. Кинетические уравнения Больцмана и Власова. Физматлит, М. (2001). 112 с.
- [17] Ю.В. Аграфонов, Г.А. Мартынов. Теор. и матем. физика **90**, 113 (1992).
- [18] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **52**, 1751 (2010).
- [19] В.И. Мажукин, А.В. Шапранов, А.В. Руденко. *Mathematica Montisnigri* **XXX**, 56 (2014).
- [20] A. Mattoni, M. Ippolito, L. Colombo. *Phys. Rev. B* **76**, 224103 (2007).
- [21] Г.Г. Савенков, А.А. Груздков, Б.К. Барахтин, Н.В. Лебедева. ЖТФ **83**, 2, 59 (2013).
- [22] Р.А. Еремин, Х.Т. Холмуродов, В.И. Петренко, L. Rosta, М.В. Авдеев. ФТТ **56**, 86 (2014).
- [23] В.А. Гриценко. УФН **178**, 727 (2008).
- [24] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова. ФТТ **51**, 452 (2009).
- [25] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 12, 87 (2013).
- [26] М.Н. Магомедов. ФТП **42**, 1153 (2008).
- [27] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур **44**, 518 (2006).
- [28] М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Физматлит, М. (2010). 544 с.
- [29] D. Voda, D. Henderson. *Mol. Phys.* **106**, 2367 (2008).
- [30] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **53**, 114 (2011).