КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2019, том 64, № 4, с. 1–5

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

УДК 621.315.592

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРЕЦИПИТАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В РАМКАХ МОДЕЛИ ВЛАСОВА ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2019 г. В. И. Таланин[1,*], И. Е. Таланин[1]

[1] *Институт экономики и информационных технологий, Запорожье, Украина*

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

Поступила в редакцию 12.09.2017 г.
После доработки 12.04.2018 г.
Принята к публикации 13.08.2018 г.

Показано, что модель Власова для твердого тела описывает процессы комплексообразования при выращивании реальных кристаллов с учетом тепловых условий роста. Позволяет совместно с классической теорией зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах проводить расчет дефектной структуры кристаллов, которая образовалась в процессе их роста. Установлено, что высокотемпературная преципитация примеси непосредственно связана с последующей трансформацией дефектной структуры в процессе производства кремниевых приборов. Предложена качественная модель образования электрических центров, которая напрямую связывает их происхождение с исходной дефектной структурой кремния. Показано, что понятия и принципы физики Власова полностью применимы для физики твердого тела.

DOI: 10.1134/S0023476119040258

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое описание образования и трансформации дефектной структуры твердых тел является актуальной задачей современной кристаллографии. Под термином “дефектная структура” следует понимать динамическую систему взаимодействующих между собой структурных несовершенств, которая в зависимости от различных внешних условий (температуры, облучения и других факторов) определяет электрические, механические, оптические и другие свойства кристаллов и приборов на их основе. В последнее время удалось достичь значительного прогресса в теоретическом описании дефектной структуры наиболее востребованного и совершенного материала электронной техники – полупроводникового кремния. Такое описание стало возможным на основе двух гносеологически альтернативных подходов – классического и вероятностного.

До последнего времени теоретическое описание атомной структуры кристалла базировалось на классическом (борновском) подходе [1]. Классический подход постулирует понятие кристаллической решетки, предусматривает локализацию каждого атома в окрестности фиксированного узла кристаллической решетки, непротиворечивость введения понятия вероятности и механического описания поведения частиц, предполагает, что совокупность атомов в кристалле есть целое число. Важный результат борновского подхода – создание для реальных кристаллов классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах [2]. Однако эта теория имеет существенный недостаток, так как не может объяснить процессы преципитации примеси во время роста кристалла. Поэтому предполагается, что преципитация происходит только во время термической обработки кристаллов, а дефектообразование во время роста кристалла обусловлено распадом пересыщенного раствора собственных точечных дефектов [3].

Несоответствие между результатами экспериментальных исследований и теоретическими разработками было устранено только в диффузионной модели образования и трансформации ростовых микродефектов, которая исходила из основных принципов классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах [4]. Теоретическое описание дефектообразования во время роста полупроводникового кремния в рамках классического подхода показывает, что взаимодействие “примесь–собственный точечный дефект” носит фундаментальный характер и определяет дефектную структуру кристалла от начала кристаллизации до создания готового прибора. Этого результата удалось достичь за счет решения двух задач: отказа от модели быстрой рекомбинации собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации [5]; создания модели высокотемпературной преципитации [6]. Модель высокотемпературной преципи-

тации была построена путем введения в исходные расчетные уравнения скорости роста кристалла (V_g) и осевого температурного градиента (G_a): $T(t) = \dfrac{T_m^2}{T_m + V_g G_a t}$, где T_m – температура плавления (кристаллизации) кристалла; t – время, T – температура. В обзоре [4] рассмотрены основные принципы и положения диффузионной модели образования и трансформации исходной дефектной структуры полупроводникового кремния в рамках классического подхода.

В середине прошлого столетия русский ученый А.А. Власов выдвинул вероятностный подход для описания свойств твердых тел (модель Власова для твердого тела). При таком подходе 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 междоузлиях всегда отлична от нуля [7].

Вероятностный подход основывается на решении кинетического уравнения Власова, которое представляет собой систему уравнений, описывающих эволюцию континуума частиц с потенциалом парного взаимодействия [8, 9]. Власов предполагал, что метод, примененный им к плазме, носит универсальный характер и его можно применить к описанию газов, жидкостей и твердых тел.

Цель настоящей работы – анализ решения уравнения Власова для твердого тела на примерах образования комплексов “примесь–собственный точечный дефект” в процессе роста кристалла и во время температурной обработки полупроводникового кремния.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВО ВРЕМЯ РОСТА КРИСТАЛЛА

Теория Власова для твердого тела впервые полностью изложена в [10]. В общем случае уравнение Власова описывает эволюцию функции распределения $f(x, v, t)$ континуума взаимодействующих частиц в евклидовом пространстве по скорости v координате x момент времени t. Оно имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\frac{\partial f}{\partial x}, v\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial v}, F\right) = 0,$$
$$F = -\frac{\partial}{\partial x}\int K(x,y) f(y,v,t) dv dy, \qquad (1)$$

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 [7]. В своем рассмотрении Власов исходил из следующих идей: пространственное периодическое распределение есть одно из частных состояний движения частиц; определенное состояние движения каждой частицы совокупности слабо зависит от общего числа частиц. То есть можно говорить о кристалле, состоящем из двух атомов.

Для описания стационарных свойств кристалла используют понятие плотности распределения частиц $\rho(r) = \int f(r,v) dv$. Власов показал, что в основе нелокальной модели кристалла лежат следующие нелинейные уравнения, дающие возможность вычислять молекулярный потенциал и плотность местоположения частиц в условиях температурного равновесия [10]:

$$U(r) = \lambda k T \int_{-\infty}^{\infty} K_{1,2}(r) \exp\left(-\frac{K_{1,2}(r)}{kT}\right) dr,$$
$$\rho(r) = \lambda k T \exp\left(-\frac{K_{1,2}(r)}{kT}\right), \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; $K_{1,2}$ – потенциал парного взаимодействия; λ – некоторое характеристическое число. Исходные уравнения представляют уравнения для двух частиц в условиях стационарного состояния $\left(\dfrac{\partial}{\partial t} = 0\right)$ [10].

Уравнение (2) не типично для теории, оперирующей с точечными частицами. Факт существования задачи нахождения собственных значений нелинейных интегральных уравнений для двух частиц связан с выходом в иную область в сравнении с теориями локализованных частиц. Математически уравнения типа (2) близки к уравнениям типа Гаммерштейна, но отличаются от них бесконечными пределами интегрирования и типом ядер [10]. В приложениях математической теории нелинейных уравнений к физическим задачам возникает основная математическая проблема, заключающаяся в отыскании характеристических чисел. Под характеристическими числами здесь следует понимать такие значения некоторого параметра λ, при которых уравнения типа (2) обладают решениями, отличными от тривиальных. Под тривиальными понимаются решения уравнений типа (2), соответствующие случаю равномерной плотности [10].

Характеристическое число λ определяется [10] из основного критерия существования кристаллического состояния, условие кристаллизации может быть записано следующим образом:

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

где N – число частиц; $K_{1,2}^{*} = -K_{1,2}$ [9, 10].

В случае кристалла Власов показал, что пространство состояний определяется через темпе-

ратурные изменения [10]. Плотность распределения комплексов можно представить в виде функции температуры охлаждения кристалла

$$\rho(T) = \lambda k T \exp\left(-\frac{U_{1\min,2\min}}{kT}\right), \quad (4)$$

где $U_{1\min}$ и $U_{2\min}$ – минимумы межатомных потенциалов в комплексах кремний–кислород и кремний–углерод соответственно.

Власов показал, что пространственное периодическое распределение – это одно из частных состояний движения частицы [10]. Такое решение было получено для идеального (бездефектного) кристалла. Дальнейшие исследования в этом направлении застопорились в основном по двум причинам. Объективной причиной были недостаточные на тот период знания о структурных дефектах в твердых телах и причинах их возникновения. Субъективной причиной было экстремально резкое отторжение идей Власова ведущими советскими и российскими теоретиками [11, 12].

Через семь десятков лет, исходя из выводов диффузионной модели образования и трансформации ростовых микродефектов, была рассмотрена проблема комплексообразования в полупроводниковом кремнии в соответствии с моделью твердого тела Власова [13]. Было показано, что эту модель можно применять не только для изучения гипотетических идеальных кристаллов, но и для описания образования дефектной структуры реальных кристаллов. В частности, был проведен расчет образования комплексов кремний–углерод и кремний–кислород во время охлаждения после выращивания с помощью модели образования кристалла Власова.

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 квантово-механических расчетов. Получающиеся потенциалы обычно представляют функциями с большим количеством параметров, что затрудняет их аналитическое рассмотрение. Поэтому оперируют модельными потенциалами, которые содержат небольшое количество параметров [13]. Для оценки параметров образования комплексов кремний–углерод и кремний–кислород межатомное взаимодействие представим в виде потенциала Ми–Леннард-Джонса:

$$U(r) = K_{1,2}(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_0}{r}\right)^a\right], \quad (5)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала; b и a – параметры, $b > a$. При образовании устойчивой связи между атомами $r = \sqrt[6]{2}r_0$ и $U(r) = U_{\min}$. Для кремния параметры потенциала: $a = 2.48$, $b = 4.0$, $D = 2.32$ эВ; для углерода $a = 2.21$, $b = 3.79$, $D = 3.68$ эВ; для кислорода $a = 2.6$, $b = 4.2$, $D = 3.38$ эВ [13].

Так как исследуемая система состоит из атомов разного сорта, значения перекрестных параметров потенциала определяли согласно комбинационному правилу Лоренца–Бертло [14]. Расчеты параметров потенциала дали следующие результаты: для комплекса кремний–углерод $a = 2.345$, $b = 3.895$, $D = 2.922$ эВ; для комплекса кремний–кислород $a = 2.541$, $b = 4.101$, $D = 2.812$ эВ. Тогда получаем для комплекса кремний–углерод $U_{1\min} = 2.840$ эВ, а для комплекса кремний–кислород $U_{2\min} = 2.710$ эВ.

Для определения характеристических чисел комплексов кремний–кислород (λ_1) и кремний–углерод (λ_2) используем уравнение (3) при числе частиц комплекса $N = 2$ и $K(\rho) = kT\left(1 - \exp\left(-\frac{K_{1,2}}{kT}\right)\right)$ [10]. Расчет дал следующие значения: $\lambda_1 = 4.482 \times \times 10^8$ эВ$^{-1}$ и $\lambda_2 = 1.099 \times 10^9$ эВ$^{-1}$ [13].

Выявлено, что процесс комплексообразования начинается вблизи фронта кристаллизации. Следовательно, модель Власова для твердого тела описывает процессы комплексообразования при выращивании реальных кристаллов идентично классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах. Далее был предложен метод расчета исходной дефектной структуры кристаллов, который включает в себя модель Власова для твердых тел и классическую теорию зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах [15].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВО ВРЕМЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРИСТАЛЛА

После процессов термической обработки различной длительности кристаллов кремния в температурном интервале 300–1200°C наблюдаются значительные изменения их электрофизических и структурных свойств. Как показывают многочисленные исследования, основной причиной изменения свойств кремния при термической обработке является трансформация исходной дефектной структуры [16, 17]. Изменение электрофизических свойств обусловлено образованием донорных (термодоноры-I и термодоноры-II) и акцепторных (термоакцепторы) центров. Термодоноры-I образуются при обработке в температурном интервале 350–550°C и исчезают после непродолжительного отжига при температурах выше 550°C. Обработка при более высокой температуре (600–800°C) также приводит к появлению донорной активности (термодоноры-II или новые термодоноры), которые разрушаются при температурах ≈900°C и выше [16]. В ряде случаев

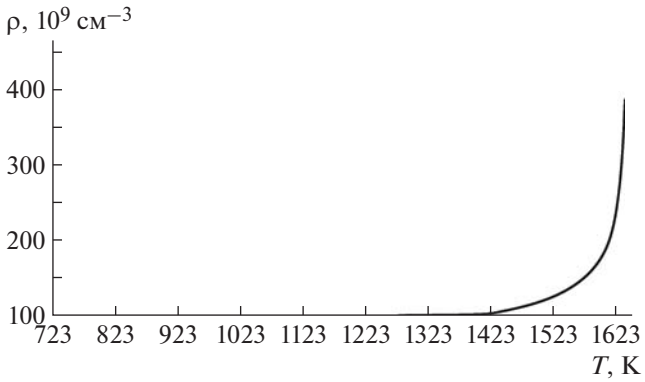

Рис. 1. Зависимость плотности распределения комплексов кремний–кислород от температуры отжига.

термическая обработка приводит к образованию термоакцепторов, которые сопутствуют термодонорам-II [16].

За прошедшие 60 лет был предложен ряд моделей образования таких центров на основе экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики их образования, а также электрических, оптических и парамагнитных свойств. Теоретическое обоснование этих моделей основывалось на классическом подходе с использованием теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах. Небольшой объем статьи не позволяет провести анализ этих моделей на уровне, который был проведен, например, в [16, 18]. Однако, суммируя полученные результаты, можно сказать, что термодоноры-I представляют собой комплексы кислорода и кремния и являются начальной стадией (стадией образования) преципитатов. В то же время термодоноры-II являются преципитатами кислорода на стадиях их роста и коалесценции [16]. Некоторые авторы пришли к заключению, что термоноры-I и термодоноры-II имеют одинаковую природу [19].

Была применена модель твердого тела Власова к процессам комплексообразования при термической обработке кремниевых кристаллов. В качестве примера для расчета были использованы те же параметры кристала, что и в [20]. В этом случае можно сравнить результаты расчетов, полученные при классическом и вероятностном подходах. Совместное использование обоих подходов позволяет по-новому взглянуть на уже известные факты и открыть новые явления и закономерности при изучении реальных твердых тел. В [20] показано, что кинетика преципитации при нагреве кристалла аналогична кинетике преципитации при его охлаждении в ходе выращивания. Минимальных значений критических радиусов преципитатов можно достичь в начальном состоянии при $T = 730$ K (минимальная температура образования структурных несовершенств в соответствии с классической теорией зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах), и они увеличиваются с увеличением температуры. Сделан вывод, что во время термической обработки одновременно возможны образование и рост преципитатов.

Однако применение модели твердого тела Власова к процессам комплексообразования при термической обработке кремниевых кристаллов дает несколько иной результат. Решение уравнения (4) имеет простую и ясную форму, представленную на рисунке 1. В соответствии с моделью Власова для твердых тел процесс комплексообразования при температуре $T = 730$ K, соответствующей средней температуре образования термодоноров, маловероятен. Комплексообразование в кремнии при термической обработке возможно только при высоких температурах [15]. Рисунок 1 показывает, что преципитаты не образуются при температурах, обычно используемых при технологической обработке. Отсюда следует, что физически происходит растворение уже существующих дефектов, а не их образование. Рассмотрим результат, представленный на рисунке 1, более подробно.

На первый взгляд возникает непреодолимое противоречие между результатами двух подходов. Однако развитие преципитата проходит через три стадии: комплексообразования (зародышеобразования), роста и коалесценции. Во время роста кристалла зародышеобразование происходит вблизи фронта кристаллизации. В его основе лежат процессы комплексообразования между собственными и примесными точечными дефектами. При достижении некоторого критического размера дефекты начинают свой рост. При некоторых определенных температурах охлаждения кристалла T_m (~20 K в случае малогабаритных кристаллов и ~300 K для случая крупногабаритных) начинается стадия коалесценции преципитатов [21]. На стадии коалесценции часть преципитатов продолжает свой рост. В то же время часть преципитатов меньших размеров проходит обратный процесс – они растворяются [21]. В зависимости от тепловых условий роста слитка образуется дефектная структура кристалла, которая включает в себя преципитаты, дислокационные петли или микропоры [17]. Как минимум, в нелегированных малогабаритных (диаметр 30 мм) монокристаллах кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки при скорости роста V_g = = 5–6 мм/мин, образуются преципитаты кислорода и углерода [17]. После окончания роста кристалла развитие преципитатов в дефектной структуре кремния продолжается и при температуре $T = 300$ K фиксируется на стадии коалесценции [21, 22].

Модель твердого тела Власова свидетельствует об отсутствии комплексообразования при термической обработке кристаллов. Следовательно, стадия зародышеобразования при термообработ-

ке кристалла отсутствует. Однако термическая обработка активирует очень слабо протекающие при $T = 300$ K процессы коалесценции преципитатов. С повышением температуры отжига увеличиваются скорости роста и растворения преципитатов. Модель Власова говорит о том, что надо рассматривать не процессы образования и роста комплексов, а процессы растворения уже созданных во время роста кристаллов преципитатов. Анализ экспериментальных и теоретических работ показывает, что в таком случае в роли электрических центров в нелегированных монокристаллах кремния могут выступать комплексы Si–O, Si–C и C–O. В случае легированных кристаллов образование электрических центров может происходить на основе преципитатов иной природы (например, азота). Термическая обработка кристаллов кремния проходит на стадии коалесценции преципитатов. На этой стадии часть преципитатов продолжает свой рост, а другая часть преципитатов, меньшего размера, растворяется. Именно растворяющиеся преципитаты ответственны за образование и отжиг электрических центров в кремнии. Характерной особенностью такого рассмотрения является не отрицание, а учет разнообразных модельных представлений о природе электрических центров, начиная с модели Кайзера [23].

Следовательно, модель твердого тела Власова позволяет связать воедино процессы создания дефектной структуры во время роста кристалла с последующей ее трансформацией за счет термической обработки. В этом случае возможен выбор оптимальной модели природы электрических центров в кремнии, которые образуются в результате термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модель твердого тела Власова, которая является следствием решения его уравнения с учетом специфики кристалла, описывает процессы комплексообразования при выращивании реальных кристаллов, зависящие от тепловых условий роста. Кроме того, она позволяет совместно с классической теорией зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах проводить расчет дефектной структуры кристаллов, образовавшейся в процессе их роста. Понятия и принципы физики Власова полностью применимы для физики твердого тела.

Модель твердого тела Власова позволяет по-новому взглянуть на уже известные факты и открыть новые явления и закономерности при изучении реальных твердых тел. Этот тезис находит свое подтверждение при рассмотрении вопроса возникновения донорных и акцепторных центров в кремнии во время термической обработки. Предложенная качественная модель образования электрических центров напрямую связывает их происхождение с исходной дефектной структурой кремния. Образование электрических центров обусловлено процессами растворения преципитатов примеси во время термической обработки, которые были созданы в процессе роста кристалла. Следовательно, высокотемпературная преципитация примеси связана непосредственно с последующей трансформацией ростовых микродефектов в процессе производства кремниевых приборов и является фундаментом создания и развития дефектной структуры полупроводникового кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Born M., Huang K.* Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford: Clarendon Press, 1954. 420 p.
2. *Cristian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. London: Pergamon Press, 1965. 973 p.
3. *Voronkov V.V.* // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. № 3. P. 625.
4. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 3. P. 427.
5. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // Phys. Solid State. 2007. V. 49. № 3. P. 467.
6. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. № 10. P. 2063.
7. *Vlasov A.A.* // J. Phys. 1945. V. 9. P. 130.
8. *Vlasov A.A.* Many-Particle Theory and its Application to Plasma. New York: Gordon and Breach, 1961. 414 p.
9. *Vlasov A.A.* Nonlocal Statistical Mechanics. Moscow: Nauka, 1978. 264 p.
10. *Власов А.А.* Теория многих частиц. М.; Л.: Изд-во тех.-теор. лит-ры, 1950. 350 с.
11. *Ginzburg V.L., Landau L.D., Leontovich M.A., Fok V.A.* // J. Exp. Theor. Phys. 1946. V. 16. P. 246.
12. *Ginzburg V.L.* // Questions of History of Science and Technology. 2000. V. 4. P. 5.
13. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 10. P. 2050.
14. *Boda D., Henderson D.* // Mol. Phys. 2008. V. 106. P. 2367.
15. *Talanin V.I., Talanin I.E., Lashko V.I.* // New Research on Silicon – Structure, Properties, Technology. Rijeka: INTECH Publ., 2017. P. 5.
16. *Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф.* Кислород в монокристаллах кремния. Киев: Интерпресс ЛТД, 1997. 240 с.
17. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // New Research on Semiconductors. New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2006. P. 31.
18. *Newman R.C.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. R335.
19. *Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М.* // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. № 4. С. 604.
20. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 2. P. 282.
21. *Talanin V.I., Talanin I.E.* // Phys. Solid State. 2011. V. 53. № 1. P. 119.
22. *Быткин С.В., Критская Т.В.* // Материалы электронной техники. 2010. № 3. С. 9.
23. *Kaiser W., Frisch H., Reiss H.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 5. P. 1546.