

08,11,03

К вопросу о соответствии модели высокотемпературной преципитации классической теории зарождения

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Институт экономики и информационных технологий,
Запорожье, Украина

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

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2014 г.
В окончательной редакции 30 апреля 2014 г.)

Рассмотрен вопрос об адекватности модели высокотемпературной преципитации в бездислокационных монокристаллах кремния классической теории зарождения и роста частиц второй фазы в твердых телах. Показано, что введение и учет тепловых условий роста кристалла в исходных уравнениях классической теории зарождения позволяют объяснить процессы преципитации в области высоких температур и расширяют таким образом теоретическую базу применения классической теории зарождения. В соответствии с моделью высокотемпературной преципитации наименьший критический радиус преципитатов кислорода и углерода наблюдается вблизи фронта кристаллизации. Во время охлаждения кристалла происходят рост и коалесценция преципитатов. В то же время в процессе термических обработок зарождение преципитатов начинается при низких температурах, а рост и коалесценция преципитатов происходят с увеличением температуры. Предполагается, что высокотемпературная преципитация примеси может определять общую кинетику дефектообразования в других бездислокационных монокристаллах полупроводников и металлов.

1. Введение

Присутствие структурных несовершенств кардинальным образом влияет на механические, электрические, оптические и другие свойства бездислокационных монокристаллов кремния. Как известно, при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния в процессе их охлаждения образуются ростовые микродефекты. Образование ростовых микродефектов обусловлено сложными процессами взаимодействия между собственными точечными дефектами (вакансиями и междоузельными атомами кремния) и примесными атомами кислорода и углерода в остывающих слитках кремния. В зависимости от тепловых условий роста кристалла ростовые микродефекты представляют собой преципитаты примесей, микропоры или междоузельные дислокационные петли [1].

Проблема образования ростовых микродефектов имеет как технологический аспект (управление дефектной структурой кристалла в процессе роста с целью повышения его качества), так и фундаментальное научное значение, поскольку ее решение позволяет описать физику процесса дефектообразования в сверхчистых бездислокационных монокристаллах кремния. Построение теоретической модели образования ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния является важной научно-практической задачей, которая актуальна с точки зрения разработки физических основ целенаправленного создания материалов с необходимым комплексом физических свойств.

В настоящее время существуют две теоретические модели образования ростовых микродефектов, в основе которых находятся два физических подхода: рекомби-

национно-диффузионная модель [2] и двухстадийный (гетерогенный) механизм [3]. Рекомбинационно-диффузионная модель исходит из приоритета собственных точечных дефектов при образовании ростовых микродефектов. Быстрая рекомбинация собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации приводит в зависимости от тепловых условий роста кристалла (параметра роста V/G , где V — скорость роста кристалла, G — осевой температурный градиент на фронте кристаллизации) к образованию микропор или дислокационных петель [2,4]. Преципитации примеси при охлаждении кристалла не происходит [5,6]. Последующие термические обработки кремния вызывают образование в основном преципитатов кислорода (SiO_2). На основании рекомбинационно-диффузионной модели были построены различные модификации математической модели динамики точечных дефектов [7].

Двухстадийный механизм образования ростовых микродефектов отрицает рекомбинацию собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации [3,8]. В результате распад пересыщенных твердых растворов точечных дефектов происходит по двум направлениям, которые связаны с преципитацией кислорода и углерода (SiC) [9]. При более низких температурах охлаждения в зависимости от тепловых условий роста кристалла возможно образование микропор или дислокационных петель [10]. Математические модели образования преципитатов, микропор, дислокационных петель совместно с двухстадийным механизмом представляют собой диффузионную модель образования ростовых микродефектов [11]. Основу диффузионной модели составляет модель высокотемпературной преципитации [8]. Однако возникает вопрос о совместимости этой модели

с общетеоретическими представлениями о процессах зародышеобразования.

Цель настоящей работы — показать, что высокотемпературная преципитация примеси не противоречит положениям классической теории зарождения и роста частиц второй фазы и в свою очередь расширяет область ее применения на процессы охлаждения твердого тела.

2. Рекомбинационно-диффузионная модель и теория зарождения

Распад твердого раствора начинается с процесса зарождения, т.е. образования физически различных центров, которые затем растут. Этот рост приводит к выделению новой фазы внутри исходного твердого раствора. Преципитация второй фазы происходит в три этапа: локальная флуктуация химического потенциала (образование зародыша), формирование стабильного зародыша, рост и коалесценция преципитатов [12].

Изменение свободной энергии кристалла ΔG при возникновении зародыша имеет вид

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_L, \quad (1)$$

где ΔG_V — изменение свободной энергии в результате изменения химического состава в объеме (имеет отрицательный знак), ΔG_S — изменение свободной энергии за счет образования межфазной границы, ΔG_L — изменение свободной энергии за счет изменения объема зародыша [12]. Если найти выражения для ΔG_V , ΔG_S и ΔG_L и подставить их в (1), то получим

$$\Delta G = \alpha R^3 (\Delta g_V + \Delta g_L) + \beta R^2 \Delta g_S, \quad (2)$$

где α — геометрический фактор, учитывающий форму зародыша, β — коэффициент формы зародыша, R — линейный характеристический размер зародыша, Δg_V — разность объемных энергий фаз, отнесенных к единице объема, Δg_S — поверхностная энергия зародыша, отнесенная к 1 cm^2 , Δg_L — изменение объемных упругих энергий зародыша и кристалла, отнесенное к единице объема. При выполнении неравенства $|\Delta g_L| > |\Delta g_V|$ начинается образование зародыша. В этом случае зависимость $\Delta G(R)$ будет иметь форму кривой с максимумом, который соответствует критическому размеру зародыша R_c . Если размер зародыша $R < R_c$, то такие зародыши будут растворяться. Если размер зародыша $R > R_c$, то такие зародыши будут расти [12].

Критический размер зародыша R_c находится из условия максимума кривой $d\Delta G(R)/dR = 0$

$$R_c = \left| \frac{2\beta\Delta g_S}{3\alpha(\Delta g_V + \Delta g_L)} \right|. \quad (3)$$

Тогда соответствующая величина энергии $\Delta G_c = 3\beta R_c^2 \Delta g_S$. Можно показать, что $\Delta G_V = kT \ln(C_X/C_X^{\text{eq}})$, где C_X — концентрация примеси, C_X^{eq} — равновесная концентрация примеси, которая зависит от температуры,

k — постоянная Больцмана, T — температура [6,12]. Тогда

$$R_c = \frac{2\beta\Delta g_S}{kT \ln(C_X/C_X^{\text{eq}})}. \quad (4)$$

Более полное теоретическое рассмотрение критического размера зародыша приведено в [13]

$$R_c = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_X S_i^{-\gamma_i} S_v^{\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad (5)$$

где $S_X = C_X/C_X^{\text{eq}}$, $S_i = C_i/C_i^{\text{eq}}$, $S_v = C_v/C_v^{\text{eq}}$ — пересыщения атомов примеси, собственных межузельных атомов кремния и вакансий соответственно, σ — плотность поверхностной энергии интерфейса между преципитатом и матрицей, μ — модуль сдвига кремния, δ и ϵ — относительные линейная и объемная деформации несоответствия преципитата и матрицы, γ_i и γ_v — доли собственных межузельных атомов кремния и вакансий, приходящиеся на один присоединенный к преципитату атом примеси, V_p — объем молекулы преципитата, $u = (1 + \gamma_i x + \gamma_v x)^{-1} \left(\frac{1+\epsilon}{1+\delta} \right)^3$.

Из (4) и (5) следует, что критический размер зародыша увеличивается с увеличением температуры [6]. Однако при низких температурах охлаждения, когда диффузия проходит медленно, скорость зарождения ничтожна [6]. В области средних температур $T \sim 1400\text{--}1000 \text{ K}$ происходит гомогенное образование микропор или дислокационных петель [5]. В рамках рекомбинационно-диффузионной модели предполагается, что при охлаждении монокристалла кремния в области высоких температур $T \sim 1682\text{--}1400 \text{ K}$ может происходить образование мельчайших зародышей микропор или дислокационных петель [2,4,7]. В работах [14,15] делается попытка теоретически обосновать образование комплексов вакансия + кислород и вакансия + азот при температурах ниже температур образования и роста микропор или дислокационных петель. Предполагается, что в результате последующих термических обработок эти комплексы трансформируются в преципитаты.

С другой стороны, есть широкий спектр экспериментальных результатов, полученных как нами [1, 16], так и рядом авторов [17–21]. Эти экспериментальные исследования ростовых микродефектов показали, что процессы преципитации примеси происходят непосредственно во время охлаждения кристалла после выращивания. Общеизвестно, что кремний является высокочистым материалом, свойства и структура которого определяются наличием примеси. При этом концентрации примесей кислорода и углерода в кристаллах, выращенных методом Чохральского, в области высоких температур на несколько порядков превышают концентрации собственных точечных дефектов.

3. Высокотемпературная преципитация и теория зарождения

Отсутствие рекомбинации собственных точечных дефектов в области высоких температур приводит к тому, что во время охлаждения кристалла после прохождения диффузионной зоны возникает избыточная концентрация собственных точечных дефектов. Исчезновение избыточных собственных точечных дефектов происходит на стоках, роль которых в этом процессе играют фоновые примеси кислорода и углерода [1,3]. Расчеты в рамках модели диссоциативной диффузии-миграции примесей показали, что граница фронта реакции образования комплекса (кислород–вакансия и углерод–междоузельный атом кремния) находится на расстоянии $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ мм от фронта кристаллизации [22]. Результаты расчетов дифференциальных уравнений в частных производных типа Фоккера–Планка подтверждают, что процессы зародышеобразования проходят очень быстро вблизи фронта кристаллизации [8].

Минимальный размер критического зародыша наблюдается в начальном состоянии при $T = 1682$ К и увеличивается с понижением температуры [8]. В [9] мы рассмотрели вопросы, связанные с ростом зародышей и коалесценцией преципитатов. Анализ данных расчетных кривых показывает их хорошее согласование с экспериментальными данными. Это касается температур образования первичных ростовых микродефектов, экспериментов по закалке кристаллов, значений концентраций $(I + V)$ -микродефектов и $D(C)$ -микродефектов, определенных по результатам электронно-микроскопических исследований ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$) и конечных размеров всех типов микродефектов [1].

Нами было показано, что процесс преципитации (зарождение, рост и коалесценция частиц второй фазы) проходит во всем диапазоне температур охлаждения кристалла ($T \sim 1682\text{--}300$ К) после выращивания [23]. Этот процесс может замедляться или приостанавливаться в узком диапазоне температур (при $T \leq T_m - 300$ К, где T_m — температура кристаллизации), когда в зависимости от тепловых параметров роста кристалла возникают условия для гомогенного образования микропор или дислокационных петель [4,5]. При этом наличие в кристалле при $T \leq T_m - 300$ К уже сформированных преципитатов приводит к тому, что образование дислокационных петель в основном обусловлено действием деформационного механизма [24]. Следовательно, процесс высокотемпературной преципитации примеси определяет дефектную структуру кристалла во время его роста и последующих технологических обработок.

Однако из опубликованных работ по моделированию преципитации примеси при высоких температурах охлаждения [8,11] неясно, на каких физических принципах построено согласование с классической теорией зарождения и есть ли это согласование вообще.

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

При расчетах использовались следующие данные: $V_p = 4.302 \cdot 10^{-2}$ (SiO_2) и $2.04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (SiC), $\sigma = 310$ (SiO_2) и 1000 erg/cm^2 (SiC), $\mu = 6.41 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$, $\delta = 0.3$, $\varepsilon = 0.15$, $b = 0.25 \text{ nm}$, $C_O^{\text{eq}} = 9 \cdot 10^{22} \exp(-1.52/kT)$, $D_O = 0.17 \exp(-2.54 \text{ eV/kT})$, $D_C = 1.9 \exp(-3.1 \text{ eV/kT})$, $k = 8.6153 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$, где D_O, D_C — коэффициенты диффузии кислорода и углерода соответственно, C_O^{eq} — равновесная концентрация примеси кислорода, k — коэффициент Больцмана.

Рассмотрение проводилось в следующем приближении: рост преципитатов происходит на фиксированном числе центров зарождения при диффузионном механизме роста. Модель рассчитана на однородную по объему преципитацию. Были проведены две группы расчетов, которые имитировали процессы преципитации при выращивании кристаллов большого и малого диаметров с помощью методов Чохральского (CZ-Si) и бестигельной зонной плавки (FZ-Si). Первая группа расчетов проводилась при следующих параметрах: скорость роста кристалла $V = 0.6 \text{ mm/min}$, величина осевого температурного градиента $G = 2.5 \text{ K/mm}$, концентрации кислорода и углерода $C_{O,C} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (далее кристаллы группы I). Вторая группа расчетов осуществлялась при скорости роста кристалла $V = 6 \text{ mm/min}$, величине осевого температурного градиента $G = 130 \text{ K/cm}$, концентрации кислорода $C_O = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и концентрации углерода $C_C = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (далее кристаллы группы II).

Как известно, образование и развитие ростовой микродефектной структуры кремния обусловлены тепловыми условиями роста и охлаждения кристалла. Это доказано экспериментально и не подвергается сомнению ни в модели динамики точечных дефектов [4,5], ни в диффузионной модели [11]. Распределение температуры по длине слитка во время его охлаждения в зависимости от тепловых параметров выращивания меняется по закону $1/T = 1/T_m + GZ/T_m^2$, где Z — расстояние от фронта кристаллизации [2]. Отметим, что в общем случае необходимо учитывать радиальную неоднородность температурного поля. Введем в эту формулу скорость роста кристалла и получим

$$T(t) = \frac{T_m^2}{T_m + VGt}. \quad (6)$$

В такой трактовке параметр роста V/G является параметром, управляющим процессом дефектообразования в кремнии. В то же время в рекомбинационно-диффузионной модели этот параметр трактуется только как критерий, который разделяет области существования микропор и дислокационных петель. На рис. 1 представлены зависимости $T(t)$ для кристаллов групп I и II.

Наблюдаемое различие зависимостей $T(t)$ приводит к образованию различных дефектных структур у кристаллов групп I и II. В центральной части кристалла группы I

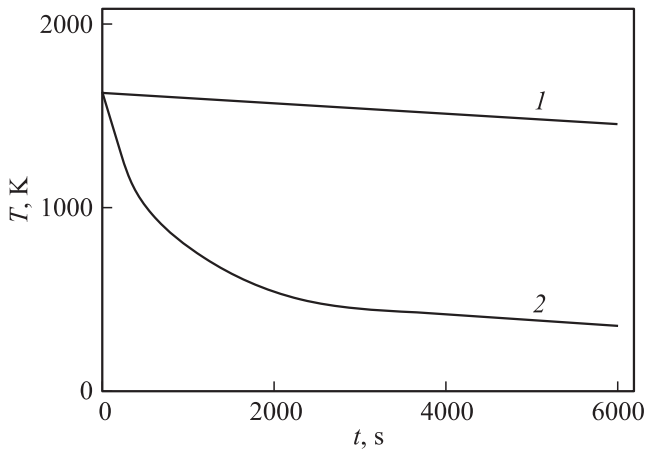


Рис. 1. Осевые температурные распределения в кристаллах групп I (1) и II (2).

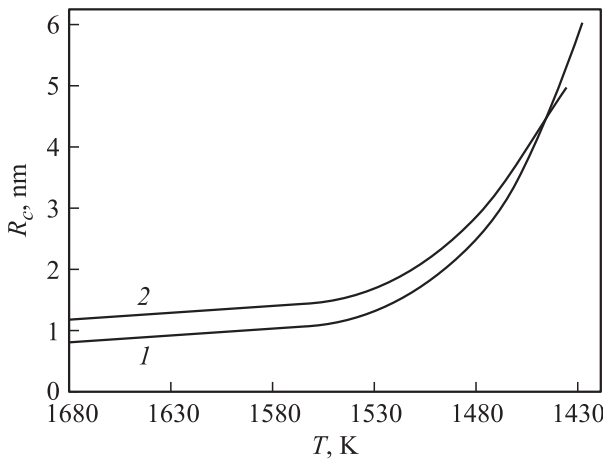


Рис. 2. Температурные зависимости критических радиусов преципитатов кислорода (1) и углерода (2) для кристалла группы I.

(диаметр 200 mm) образуются микропоры, а в областях около поверхности находятся дислокационные петли. При этом и в центре, и на краях кристалла образуются преципитаты кислорода и углерода. Однако кристалл группы II содержит только преципитаты кислорода и углерода [1,3].

Введем зависимость $T(t)$ в уравнение (5) с учетом того, что C_v^{eq}, C_i^{eq} зависят от T ,

$$R_c = \frac{2\sigma u V_p}{kT(t) \ln(S_X S_i^{-\gamma_i} S_v^{\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}. \quad (7)$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов критических радиусов преципитатов кислорода и углерода от температуры для кристалла группы I.

Минимальные значения $R_c = 0.81$ nm (преципитат кислорода) и $R_c = 1.1$ nm (преципитат углерода) достигаются в начальном состоянии при $T = 1682$ K и увеличиваются с понижением температуры. При $T \approx 1455$ K

критические радиусы преципитатов кислорода и углерода имеют одинаковые значения (~ 3.6 nm), а затем критический радиус кислорода растет быстрее. Увеличение критического радиуса преципитатов в процессе охлаждения кристалла приводит к резкому снижению их скорости роста и соответственно к резкому снижению скорости преципитации. Ранее было показано, что стадия коалесценции в крупногабаритных монокристаллах кремния начинается при температурах, близких к температурам образования скоплений собственных точечных дефектов [9].

Для кристалла группы II несколько более высокие минимальные значения $R_c = 0.813$ nm (преципитат кислорода) и $R_c = 1.107$ nm (преципитат углерода) достигаются в начальном состоянии при $T = 1682$ K и также увеличиваются с понижением температуры. Для обеих групп кристаллов минимальные значения R_c (при $T = 1682$ K) растут с увеличением скорости роста кристалла или осевого температурного градиента на фронте кристаллизации. Например, на рис. 3 приведена зависимость $R_c(V)$ для преципитатов кислорода при постоянных G и $T = 1682$ K. Отметим, что чем больше значения V (или G), тем больший рост значений функции $R_c(V)$ или $R_c(G)$ наблюдается в кристаллах обеих групп.

Общеизвестно, что фазовый переход первого рода проходит через стадию образования так называемого активированного комплекса [25]. Это состояние отвечает наивысшей точке перевала наименьшего энергетического барьера, разделяющего в пространстве координат реакции исходную (реагенты) и новую (продукты реакции) фазы. Для обычного фазового перехода первого рода активированным комплексом являются критические зародыши новой фазы в объеме исходной фазы, т.е. активированный комплекс является неоднородным или гетерогенным [26].

Если фазовый переход первого рода протекает в твердом теле, то для образования зародыша новой фазы необходимо учесть упругие напряжения, возникающие как в зародыше, так и в матрице исходного материала.

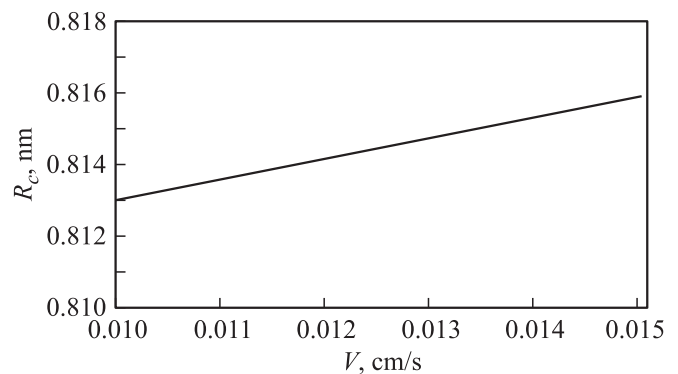


Рис. 3. Зависимость критического радиуса преципитатов кислорода кристалла группы II ($G = \text{const}$ и $T = 1682$ K) от скорости роста.

Причем если упругая энергия или другие факторы резко увеличивают энергию образования критических зародышей непосредственно в исходной фазе, то это неоднородное состояние перестает играть роль активированного комплекса для химической реакции или фазового перехода, так как данные зародыши перестают соответствовать наинижнему энергетическому барьеру, разделяющему исходную и новую фазы [26].

Такое возможно, если кристаллическая структура новой фазы отличается от кристаллической структуры исходной фазы, а плотность новой фазы меньше, чем плотность исходной фазы, а также в случае некогерентного сопряжения кристаллических решеток новой и старой фаз. Это замечание касается использования формулы (5), так как она верна только для случая когерентного сопряжения фаз.

В этих условиях вначале из исходного состояния образуется другое гомогенное состояние, которое будет играть роль промежуточного состояния, а из него уже будут образовываться зародыши конечной фазы, т.е. новый активированный комплекс [27].

Так, в работе [27] показано, что переход из Si в SiC осуществляется через промежуточное состояние, включающее в себя Si, насыщенный дилатационными диполями — устойчивыми объектами, состоящими из атома C, находящегося в междоузлии Si, и кремниевой вакансии. Упругая дилатационная энергия, а также упругая энергия за счет когерентного сопряжения делают энергию образования критического зародыша SiC непосредственно в Si слишком большой. Насыщение Si дилатационными диполями плавно уменьшает барьер для образования SiC вплоть до значений, близких к kT , после чего образование SiC из однородного промежуточного состояния происходит очень быстро по всему объему промежуточного состояния [27]. Следует учесть, что в области высоких температур этот барьер значительно ниже барьера для рекомбинации собственных точечных дефектов [28].

Предложенная нами ранее кинетическая модель образования и роста междоузельных дислокационных петель предполагает, что формирование и развитие дислокационных петель обусловлены высокотемпературной преципитацией фоновых примесей, когда возникает несоответствие между параметрами матрицы кристалла и преципитата [24]. Накопление упругой энергии во время роста преципитата вызывает потерю когерентности с матрицей, когда уже невозможно установить взаимно однозначное соответствие между атомами по разные стороны границы раздела. Это приводит к структурной релаксации преципитатов, которая происходит с помощью образования и перемещения дислокационных петель. Рост и коалесценция дислокационных петель обеспечиваются в основном генерацией междоузельных атомов кремния растущими преципитатами, а также растворением малых дислокационных петель [24].

Видно, что модель высокотемпературной преципитации не только не противоречит классической теории

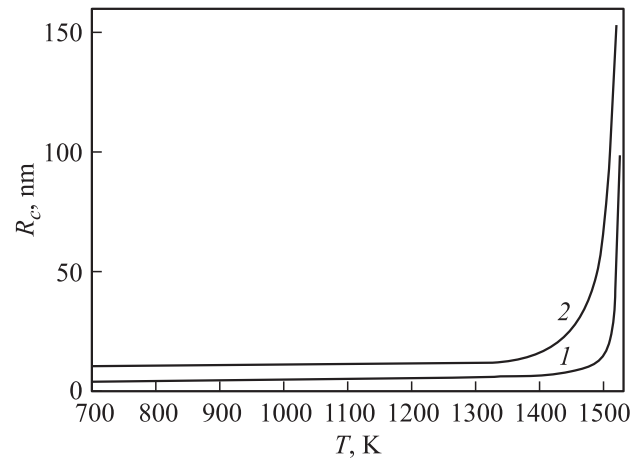


Рис. 4. Зависимость критического радиуса преципитатов кислорода (1) и углерода (2) от температуры термической обработки.

зарождения, но и расширяет сферу ее действия на процессы зарождения частиц второй фазы во время охлаждения кристаллов. Тогда построенная на основе модели высокотемпературной преципитации диффузионная модель образования ростовых микродефектов должна быть универсальной и носить общий характер. Это означает, что она должна рассматривать образование и развитие дефектной структуры во время роста кристалла и его технологических обработок с единых позиций. В работе [29] рассмотрена возможность применения математического аппарата диффузионной модели образования ростовых микродефектов к формированию дефектной структуры в нелегированном бездислокационном монокристалле кремния в результате термических обработок.

Вместо зависимости (6) в расчетные уравнения введем значения $T = \text{const}$. Тогда, в частности, при определении критического радиуса преципитатов мы возвращаемся к выражению (5). На рис. 4 приведены зависимости критического радиуса преципитатов кислорода и углерода от температуры термической обработки [29].

Во время термической обработки при $T = 730$ K размер критического зародыша преципитата кислорода составляет 2.7 nm, а размер критического зародыша преципитата углерода около 8.7 nm. Минимальные значения критических радиусов преципитатов достигаются в начальном состоянии при $T = 730$ K и увеличиваются с увеличением температуры. С ростом температуры отжига кристаллов возрастают и размеры критических зародышей преципитатов. Кроме того, с увеличением концентрации кислорода при постоянной температуре отжига уменьшается размер критического зародыша [29].

Кинетика преципитации при нагреве кристалла аналогична кинетике преципитации во время охлаждения кристалла в процессе его выращивания. Однако результаты расчетов совместно с большим значением размера

критического зародыша преципитата углерода по сравнению с размером критического зародыша преципитата кислорода могут свидетельствовать о том, что при термических обработках идет в основном преципитация кислорода [29].

В работе [29] рассматривался гипотетически бездефектный кристалл. Реальные монокристаллы кремния содержат ростовые микродефекты, которые при термических обработках служат стоками для собственных точечных дефектов и атомов примесей. Следовательно, одновременно возможны как рост преципитатов, сформировавшихся во время выращивания монокристалла, так и образование новых преципитатов. Трансформация и образование преципитатов во время термической обработки приводят к пересыщению кристалла собственными междоузельными атомами. Этот процесс в зависимости от условий образования исходной дефектной структуры и параметров термической обработки вызывает образование и рост дислокационных петель, дефектов упаковки, а также сокращение в размерах или растворение микропор [11,21].

Следовательно, высокотемпературная преципитация кислорода и углерода является фундаментальным процессом при образовании дефектной структуры кремния во время охлаждения кристалла после выращивания. Модель высокотемпературной преципитации совместно с деформационной моделью образования дислокационных петель и гомогенной моделью образования микропор адекватна экспериментальным результатам исследования дефектной структуры монокристаллов кремния [11].

Учет влияния тепловых условий роста монокристаллов кремния в виде зависимости $T(t)$ позволяет теоретически описать условия зарождения, роста и коалесценции преципитатов в интервале от температуры кристаллизации до комнатной температуры. В этом случае модель Vanhellemont–Claeys [13] не только применима для описания образования зародышей преципитатов в кремнии в процессе термических воздействий, но и распространяется на процессы охлаждения кристалла во время выращивания. При таком рассмотрении уже на начальной стадии охлаждения кристалла происходит взаимодействие точечных дефектов между собой. Взаимодействие примесь–собственный точечный дефект носит фундаментальный характер и определяет дефектную структуру кристалла от начала кристаллизации до создания готового прибора.

Полное теоретическое описание процесса дефектообразования дает диффузионная модель, в основе которой лежит модель высокотемпературной преципитации. Из нашего рассмотрения следует, что модель высокотемпературной преципитации не только адекватна экспериментальным результатам исследования ростовых микродефектов, но и не противоречит классической теории зарождения частиц второй фазы. Более того, она распространяет действие математического аппарата

классической теории зарождения на образование зародышей в твердом теле во время его охлаждения после выращивания.

Корректировка традиционных представлений о доминирующей роли собственных точечных дефектов показала, что полупроводниковый кремний, являясь предельно чистым и совершенным по структуре материалом, может рассматриваться в качестве исходной модели для построения теоретических моделей дефектообразования в других полупроводниковых материалах и металлах. Полученные математические модели и предложенные методы их решения в кремнии позволяют формулировать и решать многие задачи по кинетике диффузионных процессов в твердых телах. Мы считаем, что диффузионная модель является общей и применима для математического описания таких процессов, как преципитация примесей, порообразование, образование дислокационных петель в кристаллах и др. Диффузионная модель позволяет дать описание реакциям взаимодействия между собственными точечными дефектами и примесями, а также модификации дефектно-примесной системы во время охлаждения кристалла после выращивания. Первичность процессов высокотемпературной преципитации является фундаментальной особенностью, которая определяет общую кинетику дефектообразования в высокосвершенных кристаллах как полупроводников, так и металлов. Общность подхода не исключает наличия особенностей применения диффузионной модели для различных материалов, которые связаны с различными тепловыми условиями роста кристаллов и разными типами их кристаллической структуры. Специфика выращивания и различие кристаллической структуры разных бездислокационных монокристаллов должны в обязательном порядке учитываться в физической модели и математических построениях диффузионной модели.

Краткий анализ двух теоретических моделей дефектообразования в кремнии и результаты настоящей работы позволяют нам сделать вывод о том, что модель динамики точечных дефектов является частным случаем диффузионной модели для случая объяснения гомогенного образования микропор.

5. Заключение

Модель высокотемпературной преципитации и классическая теория зарождения взаимно дополняют и расширяют возможности теоретического описания процессов зародышеобразования в твердых телах. Введение и учет в исходных уравнениях классической теории зарождения тепловых условий роста кристаллов позволяют показать, что критические зародыши малых размеров с большей вероятностью возникают вблизи фронта кристаллизации. При охлаждении кристалла с понижением температуры происходят процессы роста и коалесценции преципитатов. В зависимости от тепловых

условий роста формируется исходная дефектная структура кристалла, которая в общем случае включает в себя такие ростовые дефекты, как преципитаты примеси, дислокационные петли и микропоры.

Во время термических обработок монокристаллов критические зародыши малых размеров возникают при низких температурах. В этом случае с повышением температуры происходят процессы роста и коалесценции преципитатов. Тогда реальная дефектная структура кристалла будет определяться трансформацией исходных ростовых дефектов и образованием новых несовершенств после разнообразных термических обработок.

В настоящее время с позиций классической теории зарождения частиц второй фазы в твердых телах диффузионная модель дефектообразования позволяет полностью теоретически описать процессы зарождения и развития дефектной структуры как на этапе роста кристалла, так и на этапе его технологических обработок. Следовательно, открывается уникальная возможность контроля и управления процессом дефектообразования в кристаллах, начиная от стадии роста и заканчивая изготовлением прибора.

Список литературы

- [1] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: New research on semiconductors / Ed. T.B. Elliot. Nova Science Publ., Inc., N.Y. (2006). P. 31.
- [2] V.V. Voronkov. *J. Cryst. Growth* **59**, 625 (1982).
- [3] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Defect Diffusion Forum* **230–232**, 177 (2004).
- [4] V.V. Voronkov, B. Dai, M.S. Kulkarni. *Compr. Sem. Sci. Technol.* **3**, 81 (2011).
- [5] M.S. Kulkarni, V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Electrochem. Soc.* **151**, G663 (2004).
- [6] E. Haimi. In: Handbook of silicon based MEMS materials and technologies / Eds V. Lindroos, M. Tilli, A. Lehto, T. Motooka. Elsevier Publ., Inc., Oxford (2010). P. 59.
- [7] M.S. Kulkarni. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6246 (2005).
- [8] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1925 (2010).
- [9] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **53**, 114 (2011).
- [10] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1751 (2010).
- [11] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: Advances in crystallization processes / Ed. Y. Mastai. INTECH Publ., Rijeka (2012). P. 611.
- [12] J.W. Cristian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Pergamon Press, London (1965). 973 p.
- [13] J. Vanhellemont, C. Claeys. *J. Appl. Phys.* **62**, 3960 (1987).
- [14] M.S. Kulkarni. *J. Cryst. Growth* **303**, 438 (2007).
- [15] M.S. Kulkarni. *J. Cryst. Growth* **310**, 324 (2008).
- [16] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Phys. Status Solidi A* **200**, 297 (2003).
- [17] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich. *Phys. Status Solidi A* **81**, 433 (1984).
- [18] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich. *Phys. Status Solidi A* **90**, K31 (1985).
- [19] A. Bourret, J. Thibault-Desseaux, D.N. Seidman. *J. Appl. Phys.* **55**, 825 (1984).
- [20] V.T. Bublik, N.M. Zotov. *Cryst. Rep.* **44**, 635 (1997).
- [21] M. Itsumi. *J. Cryst. Growth* **237–239**, 1773 (2002).
- [22] V.I. Talanin, I.E. Talanin, A.A. Voronin. *Can. J. Phys.* **85**, 1459 (2007).
- [23] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Open Cond. Matter. Phys. J.* **4**, 8 (2011).
- [24] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *J. Cryst. Growth* **346**, 45 (2012).
- [25] Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. *Основы химической кинетики*. Мир, М. (1983). 528 с.
- [26] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024909 (2013).
- [27] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [28] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **49**, 450 (2007).
- [29] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **55**, 247 (2013).