МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592:548.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СКОРОСТЬ РОСТА КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ

© *2011 г.* Р. В. Гольдштейн, Т. М. Махвиладзе*, М. Е. Сарычев*

Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,

****Физико–технологический институт РАН***

Предложен подход для моделирования влияния механических напряжений, возникающих в системе «кремниевая матрица — кислородный преципитат (SiO_2)», на скорость основных процессов, определяющих кинетику преципитации. Найдены и проанализированы полученные с учетом этого фактора зависимости от времени размеров сферического преципитата и количества атомов кислорода в нем.

Ключевые слова: преципитат, механическое напряжение, диффузия, скорость реакции.

Введение

В современных технологиях изготовления сверхбольших и суперсверхбольших интегральных микросхем активно переходят к использованию кремниевых подложек (пластин) диаметром до 300—400 мм. При изготовлении таких пластин существенными для их качества становятся процессы образования кислородных преципитатов SiO_2 [1, 2] из пересыщенного твердого раствора кислорода в кристаллизующемся кремнии.

Моделирование кинетики роста кислородных преципитатов в кремнии должно включать описание диффузионного транспорта кислорода к преципитату и захват его поверхностью преципитатного кластера. Поскольку объем, приходящийся на атом кремния в частице SiO_2 больше, чем в исходной матрице кремния, то вблизи поверхности преципитата возникают достаточно сильные механические напряжения [2, 3], которые могут значительно влиять на скорости указанных процессов, что ранее не учитывалось.

Ниже развит подход, позволяющий ввести этот фактор в моделирование кинетики преципитации. В качестве примера в рамках модели, предложенный в работе [4], получено и проанализировано, как внутренние механические напряжения влияют на кинетику роста преципитатов сферической формы. Выполненные оценки показали, что эффект их действия, действительно, может быть существенным.

Механические напряжения от преципитата сферической формы

Для нахождения механических напряжений, генерируемых кислородным преципитатом, будем для простоты считать, что преципитат SiO_2 имеет сферическую форму и находится в бесконечно протяженной среде. Используя результаты работы [1], для компонент тензоров напряжений σ_{ik} и деформаций u_{ik} на расстоянии r от центра преципитата в сферических (r, θ, φ) координатах имеем

$$\sigma_{rr} = -p\frac{R^3}{r^3};\ \ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = p\frac{R^3}{2r^3};$$

$$u_{rr} = \frac{p(1+\sigma)}{E}\frac{R^3}{r^3};$$

$$u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = -\frac{p(1+\sigma)}{E}\frac{R^3}{2r^3}. \qquad (1)$$

Здесь σ и E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга в кремнии со-

ответственно; p — давление на границе преципитат (радиуса R) — матрица [3]:

$$p = \frac{v_p - v_c}{s v_p}, \quad (2)$$

где v_p и v_c — объемы частицы преципитата SiO_2 и той полости в кремниевой матрице, в которую она вставлена соответственно; $s = K_p^{-1} + 0{,}75\mu^{-1}$ — эффективная сжимаемость; μ — модуль сдвига для кремния; K_p — модуль всестороннего сжатия для SiO_2. В частности, если преципитат содержит n атомов кислорода, т. е. $n/2$ атомов кремния, то $v_p = \eta n/(2\rho)$, где $\eta \approx 2{,}36$ — отношение удельных объемов SiO_2–фазы (в расчете на один атом Si) и Si–фазы; ρ — плотность атомов в Si. Величина v_c зависит от того, какой тип дефектности реализуется в процессе выращивания кремния. Если, например, основными дефектами являются межузельные атомы кремния Si_i, то [3]

$$v_c = \frac{(n_i + n/2)}{\rho}, \quad (3)$$

где n_i — число атомов Si_i, эмитировавших в междоузлия для образования полости. Подставляя соотношение (3) и выражение для $v_p = \eta n/(2\rho)$ в формулу (2), имеем

$$p = \frac{2}{s\eta}\left(\gamma_0 - \frac{n_i}{n}\right), \quad (4)$$

где $\gamma_0 = (\eta - 1)/2 \approx 0{,}68$ — величина эмиссионного отношения для межузельного кремния $\gamma = n_i/n$, при котором частица преципитата оказывается ненапряженной.

Если же основными дефектами являются вакансии (далее рассматривается именно этот случай) и частица преципитата образуется за счет их конденсации, в выражениях (3) и (4) надо заменить n_i на число вакансий n_v, поглощенных при образовании полости, т. е.

$$p = \frac{2}{s\eta}\left(\gamma_0 - \frac{n_v}{n}\right), \quad (5)$$

где n_v/n — эмиссионное отношение для вакансий [3]. Для случая термодинамического равновесия, отвечающего минимуму свободной энергии преципитата по величине эмиссионного отношения при фиксированном n [1], из формул (4) и (5) имеем

– для междоузельных атомов

$$p = \rho k T \ln \frac{C_i}{C_{ie}};$$

– для вакансий

$$p = \rho k T \ln \frac{C_v}{C_{ve}}, \quad (6)$$

где C_i и C_v — концентрации межузельного кремния и вакансий соответственно; C_{ie}, C_{ve} — их равновесные значения; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Влияние механических напряжений на константы скоростей процессов

Используем модель [4], в которой преципитация описывается брутто–схемой:

$$A + A_i C \underset{g(i)}{\overset{k(i)}{\rightleftarrows}} A_{i+1} C, \quad (7)$$

где A — мономер, за счет присоединения которого происходит рост преципитата (атом кислорода); i — количество мономеров, уже содержащихся в преципитате; C — неподвижные центры зарождения, концентрация которых считается неизменной; $k(i)$ и $g(i)$ — эффективные константы скорости присоединения и выброса мономера соответственно.

Если считать, что столкновения мономеров с центрами C происходят за счет диффузии, то эффективная константа скорости $k(i)$ задается выражением [5]

$$k(i) = \frac{v}{\tau_D(i) + \tau_R(i)}, \quad (8)$$

где v — удельный объем в кремнии; $\tau_D(i)$ и $\tau_R(i)$ — характерные времена диффузии на расстояние порядка размера реакционного объема процесса (примерно радиус частицы $R(i)$) и присоединения мономера к преципитату соответственно:

$$\tau_D = \frac{v}{k_D} \equiv \frac{v}{4\pi R(i) D}; \quad \tau_R = \frac{v}{k_R}, \quad (9)$$

где D — коэффициент диффузии кислорода в кремнии; $k_D = 4\pi R(i) D$ — диффузионная константа скорости; k_R — константа скорости прямой реакции присоединения в схеме (7).

Зависимость коэффициента диффузии кислорода от напряжения, генерируемого границей SiO_2—Si, определяется изменением свободной энергии ΔF_S системы вследствие деформирования и задается выражением [1]

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta F_S}{kT}\right), \quad (10)$$

где D_0 — коэффициент диффузии в отсутствии механических напряжений. Воспользуемся для ΔF_S следующим выражением [1]:

$$\Delta F_S = \frac{V_0 \sigma_{ik} u_{ik}}{2} = V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)}\left(u_{ik}^2 + \frac{\sigma}{1-2\sigma} u_{ll}^2\right), \quad (11)$$

где V_0 — элементарный диффузионный объем в кремнии. Для сферического преципитата, подставляя выражения (1) в уравнение (11) и учитывая, что $u_{ll} = 0$, получим

$$\Delta F_S = V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} u_{ik}^2 =$$

$$= V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} (u_{rr}^2 + u_{\varphi\varphi}^2 + u_{\theta\theta}^2) = 2V_0 \frac{p^2(1+\sigma)}{E} \frac{R^6}{r^6}. \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в формулу (10), получим зависимость коэффициента диффузии кислорода в кремнии от механических напряжений, генерируемых преципитатом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right) = D_0 \exp\left[-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT} \frac{R^6}{r^6}\right], \quad (13)$$

где $r \geq R$. Из формулы (13) следует, что механическое напряжение приводит к уменьшению диффузии, причем максимально — на границе $r = R$, где $D = D_{\min}$:

$$D_{\min} = D_0 \exp\left[-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]. \quad (14)$$

Влияние механического напряжения на константу скорости реакции окисления k_R связано, во-первых, с поведением потенциальной энергии деформированных молекул, участвующих в реакции, при образовании переходного состояния [1, 5]. Согласно этим представлениям, изменение энергии активации $\Delta E_{R\sigma}$ реакции приближенно имеет вид

$$\Delta E_{R\sigma} = -(L^* - L_0) f - \frac{\left[(D^*)^{-1} - D_1^{-1}\right] f^2}{2}, \quad (15)$$

где f — действующая механическая сила; L^*, L_0 — длина молекулы вдоль координаты реакции в состоянии активированного комплекса и в ненагруженном состоянии соответственно; D^*, D_1 — жесткость вдоль координаты реакции в состоянии активированного комплекса и ненагруженном состоянии соответственно.

Другой предложенный механизм рассматривает термодинамические флуктуации так называемого свободного объема в системе [1, 6]. В этой модели образование активированного комплекса требует дополнительного объема ΔV^* (объем активации). Предполагается, что в веществе есть распределенный свободный объем v_f. Тогда константа скорости реакции k_R задается выражением $k_R = k_0 P$, где $P = \exp(-\Delta V^*/v_f)$ — вероятность образования полости объемом $V_e \geq \Delta V^*$; k_0 — константа скорости в том случае, если в месте образования активированного комплекса имеется полость, т. е.

$$k_R = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta V^*}{v_f}\right). \quad (16)$$

Если учесть также, что влияние механической нагрузки σ состоит и в упругой деформации реагента по координате реакции, т. е. уменьшает энергию активации на величину, пропорциональную квадрату нагрузки, то

$$\ln \frac{k_R}{k_0} = -\frac{\Delta V^*}{v_f} + \frac{c\sigma^2}{kT}, \quad (17)$$

где $c > 0$. Учитывая также, что $v_f \sim 1/\sigma$ [6], из выражения (17) имеем

$$\Delta E_{R\sigma} = \alpha \Delta V^* \sigma - c\sigma^2, \quad (18)$$

где α — некоторый коэффициент, обусловленный природой реакции и определяющий чувствительность реакции к внешней нагрузке. Полученная зависимость (18) того же вида, что и выражение (15).

Основываясь на соотношениях (15) и (18), используем для вклада $\Delta E_{R\sigma}$ механических напряжений в энергию активации химических реакций преципитации выражение

$$\Delta E_{R\sigma} = -kT \ln\left(\frac{k_R}{k_0}\right) = -\frac{1}{2}\Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^* - \frac{1}{2}\Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^{(b)};$$
$$u_{ik}^{(b)} = \frac{1}{9K^*}\delta_{ik}\sigma_{ll} + \frac{1}{2\mu^*}(\sigma_{ik} - \delta_{ik}\sigma_{ll}), \quad (19)$$

где u_{ik}^* — деформации, связанные с флуктуациями свободного объема в матрице в области активированного комплекса реакции; $u_{ik}^{(b)}$ — деформации реагента вдоль координаты реакции; K^* и μ^* — модули всестороннего сжатия и сдвига в активированном комплексе соответственно. Для поля напряжений (см. формулу (1)) из выражения (19) имеем

$$\Delta E_{R\sigma} = -\frac{1}{2}\Delta V^* \left(\sigma_{rr} u_{rr}^* + \sigma_{\varphi\varphi} u_{\varphi\varphi}^* + \sigma_{\theta\theta} u_{\theta\theta}^*\right) -$$
$$-\frac{1}{4\mu^*}\Delta V^* \left(\sigma_{rr}^2 + \sigma_{\varphi\varphi}^2 + \sigma_{\theta\theta}^2\right). \quad (20)$$

Предельные режимы преципитации

Согласно работам [1, 4], эффективная константа скорости преципитации (8) имеет вид

$$k(i) = \frac{4\pi D R(i)}{1 + \frac{4\pi R(i) r_0}{S(i)} \exp\left[\frac{E_R(i)}{kT}\right]} =$$
$$= \frac{4\pi D b (i+m)^{\alpha}}{1 + \frac{r_0}{b}(i+m)^{\alpha-\beta} \exp\left[\frac{E_R(i)}{kT}\right]}, \quad (21)$$

где $E_R(i)$ — энергия активации реакции захвата мономера (атома кислорода) кластером преципитата, содержащим i мономеров;

$$R(i) = b(i+m)^{\alpha}; \quad S(i) = 4\pi b^2 (i+m)^{\beta}; \quad (22)$$

$S(i)$ — площадь поверхности преципитата; b — величина порядка среднего расстояния между частицами в преципитате; r_0 — величина порядка периода решетки кремния; величина m находится из условия, что центр зарождения имеет размер $R(0) = bm^{\alpha}$; показатели α и β определяются геометрией преципи-

тата. Для преципитата сферической формы $\alpha = 1/3$ и $\beta = 2/3$ [4].

Согласно результатам, полученным выше, и результатам работы [1],

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right);$$
$$k_R = k_{R0} \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right)\exp\left(-\Delta E_{R\sigma}\right), \quad (23)$$

где ΔF_S и $\Delta E_{R\sigma}$ — вклады механического напряжения в энергии активации, и в соответствии с работой [4];

$$k_{R0} = \frac{S(i)D_0}{r_0}\exp\left[-\frac{E_{R0}(i)}{kT}\right], \quad (24)$$

E_{R0} — энергия активации в отсутствии механических напряжений, т. е. $E_R = E_{R0} + \Delta E_{R\sigma}$.

Из выражения (21) следует, что есть два предельных режима преципитации. Во–первых, когда

$$E_R(i) \ll kT \ln\frac{b(i+m)^{\beta-\alpha}}{r_0}, \quad (25)$$

тогда

$$k(i) = 4DR(i) = 4\pi Db(i+m)^{\alpha} \equiv k'_D(i+m)^{\alpha}. \quad (26)$$

В этом случае преципитация ограничена диффузией мономеров.

В случае же, когда знак в неравенстве (25) противоположный, из выражения (21) вместо соотношения (26) имеем

$$k(i) = \frac{S(i)D}{r_0}\exp\left[-\frac{E_R(i)}{kT}\right] =$$
$$= \frac{4\pi b^2(i+m)^{\beta}D}{r_0}\exp\left[-\frac{E_R(i)}{kT}\right] \equiv k'_R(i+m)^{\beta}, \quad (27)$$

т. е. преципитация ограничена актом присоединения мономера.

Согласно неравенству (25), значения параметров модели, разграничивающие два указанных кинетических режима, связаны соотношением

$$E_R(i) = kT \ln\frac{b(i+m)^{\beta-\alpha}}{r_0}. \quad (28)$$

Для сферических частиц $\beta = 2/3$ и $\alpha = 1/3$ [4], и соотношение (28) с учетом выражения (22) можно записать как условие на критический радиус преципитата $R_c(i)$:

$$R_c(i) = r_0 \exp\frac{E_R(i)}{kT}. \quad (29)$$

Соотношение (29) является сложным уравнением на критическое количество кислорода i в преципитате. Для его решения требуется раскрыть зависимость $E_R(i)$. Однако, если принять, как в работе [4], что E_R не зависит от i, и учесть добавку $\Delta E_{R\sigma}$ к энергии активации, получим приближенное решение уравнения (29) в виде

$$R_c = r_0 \exp\left(\frac{E_{R0} + \Delta E_{R\sigma}}{kT}\right) = R_{c0}\exp\left(\frac{\Delta E_{R\sigma}}{kT}\right), \quad (30)$$

где R_{c0} — критический радиус без учета механических напряжений. Таким образом, смысл критерия (30) сводится к следующему. Если радиус преципитата меньше критического, определяемого выражением (30), то процесс роста лимитируется диффузией кислорода. В противоположном случае кинетику роста определяет скорость реакции захвата кислорода.

Используя выражение (20), оценим отношение $R_c/R_{c0} = \exp(\Delta E_{R\sigma}/kT)$. Для простоты учтем в формуле (20) только слагаемые, в которые входит σ_{rr}:

$$\Delta E_{R\sigma} = -\frac{1}{2}\Delta V^*\sigma_{rr}u^*_{rr} - \frac{1}{4\mu^*}\Delta V^*\sigma^2_{rr} \equiv$$
$$\equiv \Delta E_{\sigma 1} + \Delta E_{\sigma 2}. \quad (31)$$

Оценивая первое, основное слагаемое в формуле (31), примем, по данным работы [6], что $\Delta V^* \approx (1\div10) \times$ $\times 10^{-29}$ м^3. Поскольку реакция захвата происходит на поверхности преципитата, то для σ_{rr} используем выражение (1) при $r = R$, т. е. $\sigma_{rr} = -p$. Для оценки p будем считать, что преципитация обусловлена конденсацией вакансий, и возьмем из системы (6) выражение $p = \rho kT\ln(C_v/C_{ve})$. Считаем также, что температура преципитации составляет 1000 К (~700 °С), начальная температура $T_0 = 1400$ К [2], энергия активации образования вакансий $E_v = 4{,}5$ эВ [3], плотность атомов в кремнии $\rho = 5 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$. Тогда, учитывая, что $C_v(T_0)/C_{ve}(T) = \exp[E_v(T_0 - T)/kT_0T]$ и уменьшая C_v на полпорядка [3], получим $p \approx 8$ ГПа. Это значение близко к значению, полученному в работе [7]. Деформацию u^*_{rr} оценим, полагая, что $u^*_{rr} \approx (L^* - L_0)/L_0 \approx (\Delta V^*)^{1/3}/L_0$, откуда, взяв $L_0 \approx 0{,}5$ нм $= 5 \cdot 10^{-10}$ м, получим $u^*_{rr} \approx 0{,}4\div1$. Тогда имеем $\Delta E_{\sigma 1} = \Delta V^* p u^*_{rr}/2 \sim$ $\sim (0{,}1\div2{,}5)$ эВ. Верхняя граница, конечно, завышена. Взяв более реалистичный интервал $\Delta E_{\sigma 1} = 0{,}1\div1$ эВ (это отвечает несколько меньшей верхней границе в ΔV^*), получим, что $R_c/R_{c0} \approx \exp[(0{,}1\div1)/0{,}1) \sim 3\div10^4$. Используя те же данные, что и выше, и полагая значение модуля μ^* по порядку величины на уровне SiO_2 (кварц), т. е. $\mu^* = 50$ ГПа, получим $\Delta E_{\sigma 2} \sim$ $\sim -(0{,}02\div0{,}2)$ эВ, что по абсолютной величине, действительно, значительно меньше, чем $\Delta E_{\sigma 1}$.

Диффузионный режим роста преципитата

В рамках модели [4] при не слишком большой плотности центров зарождения в объеме кремния кинетику роста преципитата можно описать уравнением, которое в случае диффузионного режима, т. е. $R \ll R_c$ и $k(i) \simeq 4\pi Db(i+m)^{\alpha}$, имеет вид [4, 8]

$$\frac{d<i>}{dt} = k'_D(N - N_E)(<i> + m)^{\alpha}, \quad (32)$$

где <i> — среднее число атомов кислорода на центрах зарождения на данный момент времени t; $N = N(t)$ — число свободных мономеров в кремнии; N_E — равновесная концентрация мономеров (межузельного кислорода); $k'_D = 4\pi Db$, причем в силу соотношений (11)

$$k'_D = 4\pi bD_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right) =$$

$$= 4\pi bD_0 \exp\left[-V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)kT}\left(u_{ik}^2 + \frac{\sigma}{1-2\sigma}u_{ll}^2\right)\right]. \quad (33)$$

Для сферического преципитата, согласно выражениям (1) и (13), максимальный эффект, т. е. минимальное значение выражения (33), достигается при $r = R$:

$$k'_D = k'_{D0} \exp\left[-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right];\ k'_{D0} = 4\pi D_0 b. \quad (34)$$

Если считать, что преципитат растет в равновесии с матрицей кремния, то константа скорости (34) зависит от концентрации дефектов на поверхности преципитата. Полагая, что на не слишком больших временах эти концентрации постоянны и приблизительно равны средней концентрации дефектов по образцу, имеем, что k'_D также не зависит от времени. В этих условиях уравнение (32) сохраняет тот же вид, что и в работе [4], и следовательно, можно воспользоваться его решением, найденным в работе [4]. В частности, при $m \ll <i>$ получаем

$$<i> = \frac{N(0)-N_E}{N_C} \times$$

$$\times\left[\exp\left\{-N_C\left[\frac{2}{3}\left(N(0)-N_E\right)^{1/3}k'_D t\right]^{3/2}\right\}-1\right], \quad (35)$$

приводящее на начальном этапе распада раствора кислорода в кремнии к следующим временным асимптотикам

$$<i> \sim (k'_D t)^{3/2} = (k'_{D0}t)^{3/2} \exp\left[-\frac{3V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]; \quad (36а)$$

$$<R> \sim <i>^{1/3} \sim (k'_D t)^{1/2} =$$

$$= (k'_{D0}t)^{1/2} \exp\left[\frac{-2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right], \quad (36б)$$

где <R> — среднее по распределению значение радиуса преципитата.

Асимптотики (36) отличаются от асимптотик в работе [4] (<i> ~ $(k'_{D0}t)^{3/2}$, <R> ~ $(k'_{D0}t)^{1/2}$) наличием дополнительных экспоненциальных коэффициентов. Это приводит к тому, что по сравнению с работой [4] уменьшается скорость преципитации и расширяется временной интервал применимости асимптотик, который можно определить как

$$t \ll t_{D0} \exp\left[\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right], \quad (37)$$

(вместо $k'_{D0}t \ll 1$ в работе [4]), где $t_{D0} = 1/k'_{D0}$ — время, задающее границу применимости асимптотики без учета внутренних механических напряжений [4]. Например, для случая вакансионного механизма преципитации (второе соотношение в системе (6)) выше была получена оценка давления $p \approx 8$ ГПа при $T = 700$ °С. Тогда, взяв $V_0 \approx 10^{-29}$ м^3, $\sigma \approx 0{,}3$ и $E \approx 20$ ГПа [8], из формулы (37) имеем, что $\exp\,[2V_0(1 + \sigma)p^2/EkT] \sim 10^3$, т. е. эффект от учета внутренних механических напряжений может быть значительным.

Кинетический режим преципитации

В случае $R \gg R_c$, согласно выражениям (21) и (27), имеем

$$k(i) \simeq 4\pi D\frac{b^2}{r_0}\exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right)(i+m)^\beta \equiv k'_R(i+m)^\beta. \quad (38)$$

Тогда кинетику роста преципитатов можно описать уравнением [4]

$$\frac{\mathrm{d}<i>}{\mathrm{d}t} = k'_R(N-N_E)(<i>+m)^\beta \quad (39)$$

Используя соотношения (23), (24) и (38), k'_R можно записать в виде

$$k'_R = k'_D\frac{b}{r_0}\exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) =$$

$$= k'_{D0}\frac{b}{r_0}\exp\left(-\frac{E_{R0}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta F_S + \Delta E_{R\sigma}}{kT}\right) \equiv$$

$$\equiv k'_{R0}\exp\left(-\frac{\Delta F_S + \Delta E_{R\sigma}}{kT}\right). \quad (40)$$

В формуле (40) зависимость ΔF_S от механических напряжений задается выражением (33), а в случае сферического преципитата — выражением (34). Соответствующая зависимость $\Delta E_{R\sigma}$ имеет общий вид, задаваемый соотношением (19), а для сферического преципитата — (20); в последнем случае, в соответствии с формулой (1), максимальный эффект достигается на поверхности преципитата ($r = R$).

Рассматривая сферический преципитат ($\alpha = 1/3$ и $\beta = 2/3$) и считая, что в процессе роста он находится в равновесии с кремниевой матрицей, имеем, что давление p, согласно выражению (6), зависит от концентраций решеточных дефектов, которые на не слишком больших временах можно положить неизменными. Считая такими же деформации u_{ll}^* и параметр ΔV^* в уравнении (31), относящиеся к активированному комплексу [1], получим, что в этих условиях величина k'_R в уравнении (39) является постоянной. Тогда это уравнение имеет тот же вид, что и формула (35) с заменой α на β. Его решение при $\alpha = 1/3$ и $\beta = 2/3$ можно записать как

$$< i > = \frac{N(0)-N_E}{N_C}\times$$
$$\times\left[\exp\left\{-N_C\left[\frac{1}{3}\left(N(0)-N_E\right)^{2/3}k'_R t\right]^3\right\}-1\right]. \quad (41)$$

Следовательно, для асимптотик среднего числа атомов кислорода в преципитате и его среднего радиуса на малых временах, ограничиваясь в соотношении (20) для простоты только слагаемыми, в которые входит σ_{rr} ($\Delta E_{R\sigma}$ задается выражением (31)), из уравнения (41) получим

$$< i > \sim (k'_{R0}t)^3 \exp\left[-\frac{6V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]\times$$
$$\times \exp\left(-\frac{3\Delta V^* p u^*_{rr}}{2kT}\right); \quad (42а)$$

$$< R > \sim (k'_{R0}t)^2 \exp\left[-\frac{4V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]\times$$
$$\times \exp\left(-\frac{\Delta V^* p u^*_{rr}}{kT}\right), \quad (42б)$$

где k'_{R0} и $\Delta E_{R\sigma}$ определяются выражениями (24) и (20) и учтено, что $\left|\Delta E^{(1)}_{R\sigma}\right| >> \left|\Delta E^{(2)}_{R\sigma}\right|$ (см. оценки для величины критического радиуса). Как и в случае диффузионного режима, который можно описать с помощью выражения (36), из формул (42) следует, что учет механических напряжений приводит к уменьшению скорости процесса и расширению временной области применимости асимптотик. Эта область определяется условием

$$t \ll t_{R0}\exp\left[\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]\exp\left(\frac{\Delta V^* p u^*_{rr}}{2kT}\right), \quad (43)$$

где $t_{R0} = 1/k'_{R0}$ — граница области без учета внутренних напряжений.

Для того, чтобы оценить этот эффект, отметим, что первая экспонента в выражении (43) точно такая же, как в асимптотиках диффузионного режима (см. уравнение (36)). Для второй экспоненты в выражении (43) оценка, сделанная в работе [1] для тех же условий, дает $\Delta E_{\text{al}} = \Delta V^* p u^*_{rr}/2 \sim 0{,}1\div 1$ эВ. Тогда, учитывая оценки, сделанные для диффузионного режима роста преципитатов, имеем

$$\exp\left[\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]\sim 10^3;$$
$$\exp\left(\frac{\Delta V^* p u^*_{rr}}{2kT}\right)\sim 3\div 10^4.$$

Таким образом, окончательно получаем $t \ll \ll t_{R0}10^3(3\div 10^4)$.

Заключение

Развита модель, позволяющая описывать влияние механических напряжений, возникающих в процессе роста кислородных преципитатов в кремниевой матрице, на кинетику их роста. Получено, как зависит от уровня этих напряжений количественный критерий, определяющий условия, при которых какой–то из процессов, составляющих преципитацию (диффузия кислорода или реакция его захвата поверхностью преципитатного кластера), оказывается лимитирующим.

Для преципитатов сферической формы получены асимптотические зависимости среднего числа атомов кислорода и среднего радиуса преципитата от времени на малых временах. Оценки показали, что в рамках модели учет механических напряжений может уменьшить скорость роста размера преципитата на несколько порядков.

Дальнейшее развитие модели позволит находить, как воздействие внутренних механических напряжений влияет на форму преципитата, реализующуюся при различных температурах и толщинах пластины кремния. Кроме того, следует учесть вклад градиента механических напряжений в поток атомов кислорода к преципитату, а также провести корректное сравнение модельных расчетов с данными экспериментов по кинетике преципитации.

Библиографический список

1. **Гольдштейн, Р. В.** Моделирование влияния механических напряжений на кинетику роста кислородных преципитатов в кремнии / Р. В. Гольдштейн, Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев // Вестн. ПГТУ. Механика. – 2010. – № 1. «Математическое моделирование физико–механических процессов». – С. 35—49.

2. **Borghesi, A.** Oxygen precipitation in silicon / A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77, N 9. – P. 4169—4244.

3. **Воронков, В. В.** Роль кислорода в образовании микродефектов при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния / В. В. Воронков, М. Г. Мильвидский // Кристаллография. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 471—477.

4. **Булярский, С. В.** Моделирование неоднородной по объему преципитации кислорода в кремнии / С. В. Булярский, В. В. Светухин, О. В. Приходько // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1281—1286.

5. **Крисюк, Б. Э.** Расчет чувствительности к деформации реакций кислотного гидролиза полиамида и полиэфира / Б. Э. Крисюк, Е. В. Полианчик // Химическая кинетика. – 1993. – Т. 12, № 2. – С. 253—259.

6. **Буров, Ю. М.** Кинетика мономолекулярных реакций в плотных средах / Ю. М. Буров // Журнал физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 4. – С. 682—686.

7. **Гольдштейн, Р. В.** Экспериментально–теоретическое исследование процесса формирования системы кислородосодержащий преципитат — дислокационные петли / Р. В. Гольдштейн, К. Б. Устинов, П. С. Шушпанников, М. В. Меженный, М. Г. Мильвидский, В. Я. Резник (Препринт ИПМ РАН. 2007; № 808. 29 с.).

8. **Бабичев, А. П.** Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, И. А. Бабушкина, А. М. Братковский – М. : Энергоиздат, 1991. – 880 с.