

## ГЕНЕРАЦИЯ И НАКОПЛЕНИЕ ВАКАНСИЙ В КРИСТАЛЛЕ, ВЫРАЩИВАЕМОМ ИЗ РАСПЛАВА

Предложена модель образования вакансий в кристалле, выращиваемом из расплава, в результате его неплотной упаковки при кристаллизации. Рассчитана зависимость концентрации вакансий от скорости вытягивания слитка из расплава  $v_c$ , градиента температур на фронте кристаллизации  $G$  и параметров диффузионно-дрейфового переноса вакансий в горячей зоне кристалла. Показано, что вакансионный рост кристалла происходит, если параметр Воронкова  $\xi = \frac{v_c}{G} > \xi_i$ , где  $\xi_i = \frac{\eta}{1-\eta} \frac{\varepsilon_{is} \cdot D_{is}}{kT^2}$ , здесь  $\eta = \frac{N_l^0}{N_s^0}$ ,  $N_l^0$  и  $N_s^0$  – термодинамические равновесные концентрации атомов в расплаве и кристалле соответственно,  $\varepsilon_{is}$  – энергия кристаллизации атомов,  $D_{is}$  – коэффициент диффузии на границе «расплав–кристалл». Предложенная модель позволяет провести оценки режимов роста слитка из расплава.

Ключевые слова: кристалл, вакансия, междоузельный атом, кристаллизация

Концентрации собственных точечных дефектов (СТД) в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, на много порядков превышают их термодинамически равновесные значения, вычисленные с учетом энергии образования пары Френкеля [1]. В зависимости от скоростных и температурных режимов роста возникает асимметрия между концентрациями компонентов СТД (вакансий и междоузельных атомов), определяемая, как показано в [2; 3], отношением  $\xi = \frac{v_c}{G}$ , где  $v_c$  – скорость роста слитка;  $G$  – градиент температур на границе «расплав–кристалл».

Анализ пересекающихся потоков вакансий и междоузельных атомов с учетом их генерационно-рекомбинационного взаимодействия, приведенный в [2], показал, что остаточная разность концентрации вакансий  $C_V$  и междоузельных атомов  $C_I$  в объеме кристалла может быть оценена по формуле

$$C_i - C_V = C_{im} \frac{1 - \xi / \xi_i}{1 + \xi / \xi_0}, \quad (1)$$

где  $C_{im}$  – равновесная концентрация пар Френкеля в горячей зоне кристалла, прилегающей к расплаву;  $\xi_i$  и  $\xi_0$  – полуэмпирические параметры:  $\xi_i = 3,3\xi_0 = 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{К}\cdot\text{с})$ .

В дальнейшем для определения  $\xi_i$  было получено выражение [1]

$$\xi_i = \frac{D_{im} C_{im} (\varepsilon - \tau_i) - D_{Vm} C_{Vm} (\varepsilon - \tau_V)}{kT^2 (C_{Vm} - C_{im})}, \quad (2)$$

где  $C_{im}$  и  $C_{Vm}$ ,  $D_{im}$  и  $D_{Vm}$ ,  $\tau_i$  и  $\tau_V$  – концентрации, коэффициенты диффузии и энергии миграции междоузельных атомов и вакансий в горячей зоне кристалла соответственно;  $\varepsilon$  – энергия тепловой генерации пар Френкеля;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

В соответствии с (1) различают режимы роста кристалла по параметру  $\xi$  [1]: при  $\xi < \xi_i$  в объеме кристалла накапливаются дефекты междоузельного А- и В-типов, а при  $\xi > \xi_i$  преобладают дефекты вакансионного Д-типа [3]. Эти выводы сделаны на основе анализа явлений переноса вакансий и междоузельных атомов в растущем кристалле. Однако параметр  $\xi_i$  определяется не только процессами генерации и переноса компонентов СТД в горячей зоне кристалла, но и соответствующими процессами

в расплаве и на границе «расплав–кристалл» ( $l/s$ -границе). В частности, при кристаллизации на  $l/s$ -границе образуется свободный объем, обусловленный упаковкой атомов с коэффициентом упаковки

$$\eta = \frac{N_l^0}{N_s^0}, \quad (3)$$

где  $N_l^0$  и  $N_s^0$  – термодинамически равновесные концентрации собственных атомов среды в расплаве ( $l$ -фазе) и кристалле ( $s$ -фазе) соответственно, т. е. при упаковке атомов происходит генерация вакансий, которые в идеальном случае растворяются в расплаве, практически не изменяя его плотность. В действительности же в зависимости от режимов кристаллизации часть вакансий встраивается в кристалл, участвуя в квазихимических процессах переноса и образования дефектов примесно-вакансионного типа.

Введем следующие обозначения концентраций вакансий в расплаве и кристалле:

$$C_l = N_l^0 - N_l \text{ и } C_s = N_s^0 - N_s, \quad (4)$$

где  $N_l$  и  $N_s$  – действительные концентрации атомов в расплаве и в кристалле. Тогда поток атомов из  $l$ -фазы в  $s$ -фазу при кристаллизации может быть описан выражением

$$j_{ls}(a) = \lambda (v_{ls} \cdot N_l - \mu_{sl} \cdot N_s), \quad (5)$$

где  $v_{ls}$  и  $\mu_{sl}$  – соответственно частоты перескоков атомов из расплава в кристалл и обратно;  $\lambda$  – расстояние перескока.

Уравнение (5) с учетом (4) может быть приведено к виду

$$j_{ls}(a) = j_{ls}^0(a) - j_{ls}(V). \quad (6)$$

Здесь

$$j_{ls}^0(a) = \lambda (v_{ls} \cdot N_l^0 - \mu_{sl} \cdot N_s^0) = N_s^0 \lambda (\eta v_{ls} - \mu_{sl}) \quad (7)$$

представляет собой поток атомов, а

$$j_{ls(V)} = \lambda (v_{ls} \cdot C_l - \mu_{sl} \cdot C_s) - \quad (8)$$

поток вакансий через  $l/s$ -границу.

По аналогии с выражением (6) для потоков атомов в расплаве и кристалле можно записать

$$j_l(a) = j_l^0(a) - j_l(V), \quad (9)$$

$$j_s(a) = j_s^0(a) - j_s(V), \quad (10)$$

где  $j_l^0(a)$  и  $j_s^0(a)$  – безвакансионные потоки атомов в расплаве и кристалле, которые могут быть выражены через конвективные скорости  $v_l^0$  и  $v_s^0$  по формулам

$$j_l^0(a) = N_l^0 \cdot v_l^0, \quad j_s^0(a) = N_s^0 \cdot v_s^0. \quad (11)$$

При этом  $v_l^0$  определяется гидродинамикой расплава, а  $v_s^0 \equiv v_c$  – скоростью вытягивания слитка, равной скорости роста кристалла.

В отличие от этого вакансии как подвижные квазичастицы совершают также диффузионно-дрейфовые перемещения в  $l$ - и  $s$ -фазах, и поэтому для их потоков следует записать более общие выражения:

$$j_l(V) = A_l C_l, \quad j_s(V) = A_s C_s. \quad (12)$$

Здесь скоростные факторы  $A_l$  и  $A_s$  определяются не только конвективными скоростями  $l$ - и  $s$ -фаз ( $v_l^0$  и  $v_s^0$ ), но и скоростями онзагеровского переноса, пропорциональными термодинамическим силам, в том числе градиенту температур (см. приложение).

Из условия непрерывности потоков атомов кристаллизующейся среды

$$j_l(a) = j_s(a) = j_s(a) \quad (13)$$

с учетом приведенных выше уравнений находим

$$j_s(V) - j_l(V) = g, \quad (14)$$

$$j_s(V) - j_{ls}(V) = g_s, \quad (15)$$

где

$$g = j_s^0(a) - j_l^0(a) = (v_c - \eta v_l^0) N_s^0; \quad (16)$$

$$g_s = j_s^0(a) - j_{ls}^0(a) = (v_c + \lambda \mu_{sl} - \eta \lambda v_{ls}) N_s^0. \quad (17)$$

Величины  $g$  и  $g_s$  мы можем интерпретировать как скорости генерации вакансий в расплаве ( $g_l = g - g_s$ ) и кристалле  $g_s$ , связанные с упаковкой атомов при их кристаллизации.

Уравнения (14) и (15) с учетом (8) и (12) перепишутся в виде

$$A_s C_s - A_l C_l = g,$$

$$(A_s + \lambda \mu_{sl}) C_s - \lambda v_{ls} C_l = g_s,$$

откуда

$$C_l = \frac{A_s g_s - (A_s + \lambda \mu_{sl}) g}{A_l (A_s + \lambda \mu_{sl}) - \lambda v_{ls} A_s}, \quad (18)$$

$$C_s = \frac{A_l g_s - \lambda v_{ls} g}{A_l (A_s + \lambda \mu_{sl}) - \lambda v_{ls} A_s}. \quad (19)$$

Чтобы не происходило накопления вакансий в расплаве у  $l/s$ -границы до отрыва слитка от расплава, скоростной режим роста должен обеспечивать хорошее перемешивание расплава, выражаемое условием

$$A_l \gg \lambda v_{ls}.$$

В этом приближении из (19) следует

$$C_s \approx \frac{g_s}{A_s + \lambda \mu_{sl}}. \quad (20)$$

Введем коэффициент распределения вакансий между горячей зоной кристалла  $C_s$  и его объемом  $C_s(d)$ :

$$K_s = \frac{C_s(d)}{C_s}. \quad (21)$$

Тогда, как показано в приложении (см. формулу (10)),

$$A_s = \frac{(1 - \Gamma_s K_s) v_s}{1 - \Gamma_s}, \quad (22)$$

где

$$\Gamma_s = \exp(-\Delta_s), \quad \Delta_s = \int_0^d \frac{F_s dx}{kT}; \quad (23)$$

$d$  – толщина активного (горячего) слоя в кристалле;  $F_s$  – термодинамические силы, действующие на вакансию в этом слое.

Из условия непрерывности потока вакансий в объеме (14), (15), где  $j_s(V) = v_c C_s(d)$ , и их потока у  $l/s$ -границы (12) с помощью приведенных выше формул и определения доли пустых узлов в объеме кристалла  $f_s = \frac{C_s(d)}{N_s^0}$

получим

$$f_s = \frac{[v_c - \lambda v_{ls} (\eta - \Gamma_{ls})] K_s}{a_s (1 - K_s \Gamma_s) + \lambda \mu_{sl}}, \quad (24)$$

где

$$a_s = \frac{A_s}{(1 - K_s \Gamma_s)};$$

$$\Gamma_{ls} = \frac{\mu_{sl}}{v_{ls}} = \Gamma_{ls}^0 e^{-\Delta_{ls}}; \quad (25)$$

$$\Delta_{ls} = \frac{\varepsilon_{ls}}{kT} + \frac{v_c + v_0}{\lambda v_{ls}}; \quad (26)$$

$\varepsilon_{ls}$  – энергия кристаллизации атомов;  $\Gamma_{ls}^0$  – энтропийный фактор, связанный с различием атомных конфигураций в расплаве и в кристалле.

Напомним, что параметр  $\eta$  является коэффициентом упаковки атомов (3), но с другой стороны – это константа термодинамического равновесия системы «расплав–кристалл», в связи с чем

$$\eta = \Gamma_{ls}^0 e^{\frac{\varepsilon_{ls}}{kT}} \quad (27)$$

и

$$\Gamma_{ls} = \eta \cdot e^{-\frac{v_c + v_0}{\lambda v_{ls}}}. \quad (28)$$

Можно показать, что при любых доступных скоростях роста кристалла  $v_c$  и достижимых градиентах температур, для которых  $v_0 = |G| \frac{\partial D_{ls}}{\partial T}$  сопоставима с  $v_c$ , с хорошей точностью выполняется неравенство

$$\left| \frac{v_c + v_0}{\lambda v_{ls}} \right| \ll 1.$$

В этом приближении выражение (24) перепишется в виде

$$f_s = \frac{[(1 - \eta) v_c - \eta v_0] K_s}{a_s (1 - K_s \Gamma_s) + \lambda \mu_{sl}}. \quad (29)$$

Отсюда следует, что рост кристалла будет вакансионным ( $f_s > 0$ ), если скорость роста  $v_c$  будет превышать  $v_{\text{н}}$

на фактор  $\frac{\eta}{1 - \eta}$ :

$$v_c > \frac{\eta}{1 - \eta} v_0.$$

Учитывая определение  $v_{\text{н}}$ , перепишем это условие в виде

$$\xi = \frac{v_c}{|G|} \geq \frac{\eta}{1 - \eta} \cdot \frac{\varepsilon_{ls} \cdot D_{ls}}{kT^2} = \xi_i. \quad (30)$$

Если отождествить  $\xi_i$  с параметром Воронкова  $\xi_i = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{К} \cdot \text{с})$  [1], то непротиворечивым подбором

параметров  $\varepsilon_{ls} \approx 0,5 \dots 1$  эВ,  $\eta \approx 0,9$  и  $D_{ls} \approx (10^{-4} \dots 10^{-5})$  см<sup>2</sup>/с можно удовлетворить условию (30), которое будет интерпретироваться как условие вакансионного роста кристалла. Отсюда следует, что вакансии в растущем кристалле появляются не только за счет их тепловой генерации в горячей зоне кристалла в составе пар Френкеля, но и в результате неплотной упаковки атомов при кристаллизации.

Таким образом, предложенная в данной статье модель позволяет провести по формуле (29) оценки режимов роста слитка из расплава.

### ИНТЕГРИРОВАННАЯ ФОРМА ДИФфуЗИОННО-ДРЕЙФОВОГО ПОТОКА ЧАСТИЦ

Рассматривая известное выражение для диффузионно-дрейфового потока частиц

$$j = c \cdot v - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

как дифференциальное уравнение для определения концентрации частиц  $C(x)$  при заданных потоке  $j(x)$ , скорости переноса  $v(x)$  и коэффициенте диффузии  $D(x)$ , запишем его решение

$$C(x) = \left[ C_0 - \int_0^x j e^{-\Delta(x)} \frac{dx}{D} \right] e^{\Delta(x)}, \quad (2)$$

где

$$\Delta(x) = \int_0^x \frac{v}{D} dx. \quad (3)$$

В стационарном режиме на ограниченном участке  $0 \leq x \leq l$  поток частиц постоянен и это позволяет выразить его с помощью (2) через концентрации  $C_0$  и  $C_l$  в следующем виде:

$$j = aC_0 - bC_l, \quad (4)$$

где

$$b = a e^{-\Delta(l)} = a \cdot \Gamma_l; \quad (5)$$

$$a^{-1} = \int_0^l e^{-\Delta(x)} \frac{dx}{D} = \int_0^l \Gamma_x \frac{dx}{D}. \quad (6)$$

V. M. Lenchenko, Yu. Yu. Loginov

### GENERATION AND ACCUMULATION OF VACANCIES IN A CRYSTAL GROWN UP FROM MELT

The model of the vacancies formation in a crystal grown up from melt, as a result of its leaky packing at crystallization is offered. The dependence of the vacancies concentration from growth rate of an ingot from melt ( $v$ ), a gradient of temperatures at the front of crystallization ( $G$ ) and parameters of diffusion and drift carrying over of vacancies in a hot zone of a crystal is calculated. It is shown that the vacancy crystal growth occurs, if Voronkov parameter  $\xi$  is  $\frac{v_c}{G} > \xi_i$ , where  $\xi_i$  is  $\frac{\eta \cdot \varepsilon_{ls} \cdot D_{ls}}{1 - \eta \cdot kT^2}$ ,  $\eta$  is  $\frac{N_l^0}{N_s^0}$  and  $N_l^0$ ,  $N_s^0$  are thermodynamic equilibrium concentration of atoms in melt and a crystal accordingly,  $\varepsilon_{ls}$  is an energy of crystallization of atoms,  $D_{ls}$  is a diffusion factor on a border of melt and crystal. The offered model allows to estimate modes of an ingot growth from melt.

Keywords: crystal, vacancy, interstitial atom, crystallization.

### Библиографический список

1. Voronkov, V. V. Vacancy and self-interstitial concentration incorporated into growing silicon crystals / V. V. Voronkov, R. Falster // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 5975–5982.
2. Voronkov, V. V. The mechanism of swirl defect formation in Silicon / V. V. Voronkov // J. Crystal Growth. 1982. Vol. 59. P. 625–643.
3. Воронков, В. В. Образование дефектов в кристалле кремния / В. В. Воронков // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 688–709.
4. Пузанов, Н. И. Классификация ростовых дефектов в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Н. И. Пузанов, А. М. Эйдензон // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. С. 435–443.

Приложение

Из (4) при отсутствии градиента концентраций, когда  $C_0 = C_l = C$ , имеем  $j = (a - b)C = vC$ . В этом приближении, когда  $a - b = v$ , с учетом (5) получим

$$a = \frac{v}{1 - e^{-\Delta(l)}} = \frac{v}{1 - \Gamma_l}. \quad (7)$$

При наличии градиента температур  $G = \frac{\partial T}{\partial x}$  и силовых полей  $F$  общая (суммарная) скорость потока частиц будет иметь вид

$$v = v_c + v_d + v_n, \quad (8)$$

где  $v_c$  – конвективная скорость переноса среды;  $v_d = U \cdot F$  – дрейфовая скорость;  $v_n = \frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial T} G$  – скорость переноса, обусловленная градиентом температур.

Введем коэффициент распределения частиц у границ  $x = 0$  и  $x = l$

$$K = \frac{C_l}{C_0}. \quad (9)$$

Тогда уравнение (4) можно представить в виде

$$j = A_l \cdot C_0, \quad (10)$$

где  $A_l = \frac{(1 - \Gamma_l)K}{1 - \Gamma_l} v$ .