

УДК 621.315.592

**Р.В. Гольдштейн**

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук (г. Москва)

**Т.М. Махвиладзе, М.Е. Сарычев**

Физико-технологический институт Российской академии наук (г. Москва)

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ РОСТА КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ**

Present work presents the model describing kinetics precipitates of oxygen in silicon plates taking into account internal mechanical pressure, arising in system precipitate – a silicon matrix is developed. The case precipitates the spherical form is considered and the mechanical pressure caused in a silicon matrix by a difference of specific volumes Si and SiO are written down

В реальных условиях пластины для подложек нарезаются из кристаллических слитков, выращиваемых из расплава кремния. При последующем остывании кристалла в нем остается кислород, причем в концентрациях, достаточных для образования пересыщенного твердого раствора. Пересыщенным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества (в данном случае кислорода) оказывается больше ее равновесного значения, отвечающего температуре раствора. В данном случае подобная ситуация возникает вследствие того, что в процессе посткристаллизационного охлаждения слитка кремния или при последующих термообработках пластин, вырезаемых из него, температура кристалла оказывается достаточно низкой ( $\leq 1000\text{--}1200$  °C) по сравнению с температурой, при которой кислород попадает в расплав кремния (1400 °C). В дальнейшем происходит распад пересыщенного раствора кислорода с образованием и ростом зародышей новой объемной фазы, так называемых кислородных преципитатов, представляющих собой частицы окисного соединения вида  $\text{SiO}_x$ , где обычно считается, что  $x = 2$ , т.е. это – двуокись кремния  $\text{SiO}_2$  (кварц). Размеры новой фазы в кристаллической матрице зависят от содержания в ней кислорода, условий выращивания кристалла кремния и режимов последующей термообработки вырезаемых из него пластин.

Описанное явление образования объемной фазы преципитатов может быть использовано в микроэлектронных технологиях изготовления сверхбольших интегральных схем. Дело в том, что, контролируя тем или иным способом распад пересыщенного твердого раствора кислорода в кристаллизующемся кремнии, можно создавать подложки с так называемым встроенным геттером. Геттерированием называется создание различного рода стоков, которые оттягивают на себя имеющиеся в подложке микродефекты (собственные и привнесенные), оказывающие вредное влияние на функционирование микросхем. Соответственно сами стоки называются геттерами.

Таким образом, в силу указанных причин становится особенно актуальным проведение моделирования кинетики образования и роста кислородных преципитатов в кремниевых пластинах. Как следует из многочисленных экспериментов, моделирование кинетики зарождения и роста кислородных преципитатов в кремнии является сложной многофакторной проблемой. В частности, моделирование процесса зарождения преципитатов должно включать две стадии. Первая – моделирование образования в кремнии областей пересыщения кислородом. Вторая – моделирование распада этого пересыщенного раствора, сопровождающегося образованием и ростом термодинамически устойчивых зародышей (кластеров) преципитата в виде соединения кремния с кислородом. Моделирование кинетики роста зародыша должно математически описывать диффузионный транспорт кислорода к преципитату, захват его поверхностью преципитатного кластера, а также процесс транспорта таких собственных точечных дефектов, как вакансии и межузельные атомы кремния.

Отметим следующую особенность, которую, на наш взгляд, следует учитывать при моделировании кинетики преципитации. Поскольку объем, приходящийся на атом кремния, в преципитате больше, чем в исходной кремниевой матрице, то уже зарождение преципитата сразу же должно сопровождаться возникновением поля механического напряжения, которое в свою очередь будет оказывать влияние на процесс роста. Имеется, как минимум, три механизма влияния возникающих механических напряжений на зарождение и рост преципитата.

Во-первых, они влияют на выражение для изменения свободной энергии системы при зарождении преципитата путем термодинамической флуктуации.

Во-вторых, механические напряжения будут оказывать воздействие на диффузионный транспорт атомов кислорода вблизи зародыша преципитата за счет появления вклада в их поток, обусловленного градиентом напряжений. Указанный механизм до сих пор не рассматривался. Представляется, что вблизи зародыша преципитата вклад, обусловленный градиентом напряжений, может быть значительным.

Наконец, еще один механизм, не отмеченный в литературе по преципитации, связан с изменением под действием механической нагрузки энергий активации таких процессов, как диффузия кислорода и его присоединение к уже существующему преципитатному кластеру. В наиболее общем виде такого рода эффекты отражены известной феноменологической формулой С.Н. Журкова.

Настоящая работа является одним из начальных этапов разработки адекватной модели кинетики преципитации. В работе указанные выше соображения о возможном влиянии внутренних механических напряжений в системе преципитат–кремниевая матрица на кинетику роста преципитата конкретизируются и анализируются для преципитатного кластера сферической формы. Выполнены некоторые оценки этих эффектов.

## 2. Поле механических напряжений от преципитата сферической формы

Для нахождения механических напряжений, генерируемых кислородным преципитатом в окружающем кремнии, будем считать, что преципитат имеет сферическую форму и находится в бесконечно протяженной среде.

Из-за разности удельных объемов Si и SiO<sub>2</sub> сферический преципитат находится под давлением  $p$  [1], определяемым выражением

$$p = (v_p - v_c) / sv_p, \quad (1)$$

где  $v_p$  и  $v_c$  — объемы частицы преципитата SiO<sub>2</sub> и той полости в кремниевой матрице, в которую она вставлена,  $s$  — эффективная сжимаемость ( $\mu$  — модуль сдвига для кремния,  $K_p$  — модуль всестороннего сжатия для SiO<sub>2</sub>),  $s = K_p^{-1} + 0,75\mu^{-1}$ . В частности, если преципитат содержит  $n$  атомов O, т.е.  $n/2$  атомов Si, то  $v_p = \eta n / 2\rho$ , где  $\eta$  — отношение удельных объемов SiO<sub>2</sub>-фазы (в расчете на один атом Si) и Si-фазы,  $\eta \approx 2,36$ ,  $\rho$  — плотность атомов в Si. В то же время величина  $v_c$  зависит от того, какой тип дефектности реализуется в процессе выращивания кремния. Например, если основными микродефектами являются межузельные атомы кремния Si<sub>i</sub>, то [1]

$$v_c = (n_i + n/2) / \rho, \quad (2)$$

где  $n_i$  — число атомов Si<sub>i</sub>, эмитировавших в межузлия для образования полости. Подставляя (2) и выражение для  $v_p = \eta n / 2\rho$  в (1), имеем

$$p = (2/s\eta)(\gamma_0 - n_i/n), \quad (3)$$

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

В противоположном случае, когда основными микродефектами являются вакансии и частица преципитата образуется за счет конденсации вакансий, в (2) и (3) надо заменить  $n_i$  на число вакансий  $n_v$ , поглощенных при образовании полости. Соответственно, в этом случае имеем

$$p = (2/s\eta)(\gamma_0 - n_v/n). \quad (4)$$

В (4)  $n_v/n$  – эмиссионное отношение для вакансий.

Приведем также выражения для давления  $p$  для случая термодинамически равновесного преципитата, отвечающего минимуму свободной энергии по величине эмиссионного отношения  $n_i/n$  или  $n_v/n$  при фиксированном  $n$ . В этом случае минимуму свободной энергии отвечают значения [1]

$$n_i/n = \gamma_0(1 - \gamma_0 f_i / 4w), \quad n_v/n = \gamma_0(1 - \gamma_0 f_v / 4w),$$

где  $f_i$  и  $f_v$  – химические потенциалы межзельного кремния и вакансий в кремнии,

$$f_i = kT \ln(C_i / C_{ie}), \quad f_v = kT \ln(C_v / C_{ve}),$$

где  $C_i$  и  $C_v$  – концентрации межзельного кремния и вакансий ( $C_{ie}$ ,  $C_{ve}$  – их равновесные значения),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Подставляя эти значения эмиссионных отношений в (3), (4), получим  $p = \rho f_{i,v}$  или

$$p = \rho kT \ln(C_i / C_{ie}), \quad (3')$$

$$p = \rho kT \ln(C_v / C_{ve}) \quad (4')$$

соответственно.

Систему, состоящую из частицы преципитата и окружающего его кремния, будем моделировать как сферический слой кремния с бесконечным внешним радиусом и внутренней сферической полостью радиуса преципитата, заполненной окислом  $\text{SiO}_2$ , находящимся под давлением  $p$ . Воспользуемся результатом, полученным в [2]. В [2] получены деформации и напряжения в полом сферическом слое (наружный и внутренний радиусы  $R_1$  и  $R_2$ ), внутри которого действует давление  $p_1$ , а снаружи –  $p_2$ . В сферических координатах компоненты тензора деформаций  $\sigma_{ik}$  в слое имеют вид:

$$u_{rr} = a - \frac{2b}{r^3}, \quad u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = a + \frac{b}{r^3}, \quad (5)$$

где

$$a = \frac{p_1 R_1^3 - p_2 R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} \frac{1 - 2\sigma}{E}, \quad b = \frac{R_1^3 R_2^3 (p_1 - p_2)}{R_2^3 - R_1^3} \frac{1 + \sigma}{2E}, \quad (6)$$

$\sigma$  и  $E$  – коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала слоя.

Перейти в (2), (3) (5), (6) к случаю поля напряжений, создаваемых зародышем преципитата радиуса  $R$  в окружающей бесконечной среде, можно, положив в (2) и (3)  $R_2 = \infty$ ,  $R_1 = R$ ,  $p_2 = 0$  и  $p_1 = p$ , где  $p$  – давление внутри преципитата. Тогда, используя (6) и закон Гука, для постоянных  $a$  и  $b$ , а также компонент тензора напряжений  $\sigma_{ik}$  и деформации  $u_{ik}$  в сферических координатах получим ( $r \geq R$ ):

$$a = 0, \quad b = -pR^3 \frac{1 + \sigma}{2E},$$

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

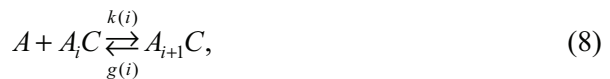
$$u_{rr} = a - \frac{2b}{r^3} = [p(1 + \sigma)/E] \frac{R^3}{r^3}, \quad u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = a + \frac{b}{r^3} = -[p(1 + \sigma)/E] \frac{R^3}{2r^3}. \quad (7)$$

Здесь давление  $p$  внутри преципитата может быть взято из (3) или (4). Отметим, что решения (5)–(7), которыми мы воспользуемся в дальнейшем, получены для изотропной упругой среды, не учитывающей тип кристаллической решетки. Однако поскольку цель работы в том, чтобы показать принципиальную необходимость рассмотрения влияния внутренних механических напряжений в системе на протекающие процессы и дать некоторые оценки по порядку величины, то на данном этапе влияние этого фактора не учитывалось.

### 3. Молекулярно-кинетическая модель преципитации кислорода в кремнии

Поле напряжений (7) должно сказываться на скорости атомно-молекулярных процессов, обеспечивающих рост преципитата.

Для иллюстрации эффекта рассмотрим одну из возможных моделей преципитации этого уровня [3]. Согласно этой модели кинетика роста частицы преципитата происходит по той же схеме, по которой образуются частицы (кластеры) новой фазы (см., например, [4]):



где  $A$  – мономер, за счет присоединения которого происходит рост преципитата,  $i$  – количество мономеров, содержащееся в преципитате перед присоединением нового мономера,  $C$  – центр зарождения мономеров, концентрация которых по предположению модели не меняется со временем,  $k(i)$  и  $g(i)$  – эффективные константы скорости присоединения и выброса мономера соответственно.

Реакция (8) является бимолекулярной. Если считать, что комплексы  $A_iC$  неподвижны, а столкновения с ними мономеров  $A$  осуществляются за счет диффузии последних, то согласно общей теории бимолекулярных реакций в конденсированных средах [5] эффективная константа скорости прямой реакции (8) дается выражением

$$k(i) = \frac{v}{\tau_D(i) + \tau_R(i)}, \quad (9)$$

где  $v$  – единичный удельный объем в кремнии,  $\tau_D(i)$  и  $\tau_R(i)$  – характерные времена диффузии на расстояние порядка размера реакционного объема процесса (8) (т.е. примерно радиус частицы  $R(i)$ ) и присоединения мономера к нему к преципитату, соответственно:

$$\tau_D = v/k_D \equiv v/4\pi R(i)D, \quad \tau_R = v/k_R, \quad (10)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии мономеров в кремнии,  $k_D$  – так называемая диффузионная константа скорости,  $k_D = 4\pi R(i)D$ ,  $k_R$  – истинная константа скорости прямой реакции (8). Тогда соотношение (9) запишется в виде

$$1/k(i) = 1/k_D + 1/k_R. \quad (11)$$

Укажем, что согласно [3] для преципитатов различной геометрии имеют место следующие соотношения:

$$R(i) = b(i+m)^\alpha, \quad S(i) = 4\pi b^2(i+m)^\beta, \quad (12)$$

где  $S(i)$  – площадь поверхности преципитата,  $b$  – величина порядка среднего расстояния между частицами в преципитате, величина  $m$  находится из условия, что центр зарождения имеет размер  $R(0) = bm^\alpha$ , а значения показателей  $\alpha$  и  $\beta$  определяются геометрией преципитата (см. таблицу в [3]).

С учетом (12) константа скорости  $k_R$  дается выражением [3]

$$k_R = \frac{S(i)D}{r_0} \exp\left[-\frac{E_a(i)}{kT}\right], \quad (13)$$

где  $E_a(i)$  – энергия активации реакции захвата мономера кластером преципитата, содержащим  $i$  мономеров,  $r_0$  – величина порядка периода решетки кремния.

Подставляя выражения (10), (12) и (13) в соотношение (11), получим

$$k(i) = \frac{4\pi DR(i)}{1 + [4\pi R(i)r_0 / S(i)] \exp\{[E_a(i) / kT]\}} =$$

$$= \frac{4\pi Db(i+m)^\alpha}{1 + (r_0 / b)(i+m)^{\alpha-\beta} \exp\{E_a(i) / kT\}}. \quad (14)$$

Укажем, что из принципа детального равновесия для процесса, описываемого схемой (8), для константы обратной реакции  $g(i)$  имеет место соотношение

$$g(i) = k(i-1)N_E C_E(i-1) / C_E(i) \approx k(i)N_E, \quad (15)$$

где  $N_E$  – равновесная концентрация мономеров (межузельного кислорода),  $C_E$  – равновесная концентрация центров зарождения.

Для целей настоящей работы представляют интерес еще два соотношения, получаемые из (14). Так, если в (14)

$$E_a(i) \ll kT \ln [b(i+m)^{\beta-\alpha} / r_0], \quad (16)$$

то

$$k(i) = 4\pi DR(i) = 4\pi Db(i+m)^\alpha \equiv k_D(i+m)^\alpha. \quad (17)$$

В этом случае преципитация ограничена диффузией мономеров.

В случае же, когда знак в неравенстве (16) противоположный, из (14) вместо (17) имеем:

$$k(i) = \frac{S(i)D}{r_0} \exp\left[-\frac{E_a(i)}{kT}\right] = \frac{4\pi b^2(i+m)^\beta D}{r_0} \exp\left[-\frac{E_a(i)}{kT}\right] \equiv k_E(i+m)^\beta, \quad (18)$$

т.е. преципитация ограничена актом присоединения мономера. В дальнейшем будем считать, что энергия активации  $E_a(i)$  не зависит от размера преципитата, т.е.  $E_a(i) = E_0 = \text{const}$ .

#### **4. Влияние механических напряжений на константы скоростей процессов, определяющих преципитацию**

Из рассмотренной в предыдущем пункте модели видно, что кинетика роста преципитата определяется его размером, коэффициентом диффузии кислорода и константой скорости акта его химического присоединения

к преципитатному кластеру с образованием окисла  $\text{SiO}_2$  (см. выражение (14)). Целый ряд экспериментальных и теоретических исследований показывает, что обе эти константы ( $k_D$  и  $k_E$ ) должны зависеть от имеющихся в системе механических напряжений.

*Диффузия в твердотельной среде,  
подверженной механическим нагрузкам*

Проблема описания воздействия механических напряжений на коэффициент диффузии возникла, в частности, при моделировании ряда особенностей, наблюдаемых в кинетике окисления кремния сухим кислородом [6, 7]. Объяснить эти особенности удастся, если в классической модели окисления поверхности Si [8] учесть еще зависимость коэффициента диффузии кислорода через нарастающий слой  $\text{SiO}_2$  от локального механического напряжения, генерируемого границей  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  в окисле. Она возникает, если принять во внимание изменение свободной энергии  $\Delta F_S$  системы вследствие ее деформирования:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right) \equiv D_0 \exp\left(-\frac{\sigma_{ox} \Delta V}{kT}\right) = \bar{D}_0 \exp\left(\frac{E_a + \sigma_{ox} \Delta V}{kT}\right), \quad (19)$$

где  $\sigma_{ox}$  – механическое напряжение,  $\sigma_{ox} = \sigma_{ox}(x, \ell_{ox})$ , т.е.  $x$ -компонента тензора механических напряжений ( $x$  – расстояние от границы  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ,  $\ell_{ox}$  – толщина окисной пленки), монотонно убывающее с ростом  $x$ ;  $\Delta V$  – изменение элементарного диффузионного объема, обусловленное действием  $\sigma_{ox}$ ,  $D_0$  – коэффициент диффузии кислорода при  $\sigma_{ox} = 0$ ,  $\bar{D}_0$  – предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии,  $E_a$  – энергия активации диффузии при  $\sigma_{ox} = 0$ . Для системы  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  с плоской границей раздела величина  $\Delta V$  связана с напряжением  $\sigma$  соотношением  $\Delta V = (V_0 / K) \sigma_{ox}$ , где  $V_0$  – удельный объем окисла, приходящийся на одну молекулу  $\text{SiO}_2$ ,  $K$  – модуль всестороннего сжатия  $\text{SiO}_2$ .

В настоящей работе используем более общее, чем в (19), выражение для изменения свободной энергии  $\Delta F_S$  при деформировании системы в поле механических напряжений, записывая его в следующем виде [2]:

$$\Delta F_S = V_0 \sigma_{ik} u_{ik} / 2 = V_0 \frac{E}{2(1 + \sigma)} \left( u_{ik}^2 + \frac{\sigma}{1 - 2\sigma} u_{ii}^2 \right), \quad (20)$$

где  $\sigma_{ik}$  и  $u_{ik}$  – тензоры напряжения и деформации и в последнем равенстве использован закон Гука.

Применительно к рассматриваемой здесь кинетике преципитации  $\sigma_{ik}$  и  $u_{ik}$  определяются выражениями (7), а  $V_0$  – элементарный диффузионный



объем в кремнии. Подставляя выражения (7) в (20) и учитывая, что  $u_{ll} = 0$ , получим

$$\Delta F_S = V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} u_{ik}^2 = V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} (u_{rr}^2 + u_{\varphi\varphi}^2 + u_{\theta\theta}^2) = 2V_0 \left[ p^2 (1+\sigma) / E \right] \frac{R^6}{r^6}. \quad (21)$$

Подставляя это выражение в (19), получим зависимость коэффициента диффузии кислорода в кремнии от поля механических напряжений, создаваемых частицей преципитата сферической формы:

$$D = D_0 \exp(-\Delta F_S / kT) = D_0 \exp\left(-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2 R^6}{EkT r^6}\right), \quad (22)$$

где  $r \geq R$ . Таким образом, из (22) следует, что механическое напряжение приводит к уменьшению коэффициента диффузии, но этот эффект очень быстро падает по мере удаления от преципитата. Максимальное уменьшение имеет место на границе  $r = R$ , где  $D = D_{\min}$ :

$$D_{\min} = D_0 \exp\left(-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right), \quad (23)$$

где  $p$  можно задавать выражениями (3), (4) или (3'), (4').

#### *Твердотельные химические реакции в поле механических напряжений*

Проблема зависимости констант скоростей химических реакций в твердой фазе от приложенных механических напряжений относится к области механохимии и исследуется уже достаточно давно (см., например, обзор [9] и ссылки в нем). Однако только относительно недавно [10–12] были предложены теоретические модели, описывающие на микроскопическом уровне возможные механизмы этого влияния для реакций некоторых конкретных типов.

Модель, развитая в работах [10, 11], основана на исследовании поведения потенциальной энергии взаимодействия деформированных молекул, участвующих в реакции, вблизи седловой точки, т.е. переходного состояния. Из этого исследования для ряда конкретных химических реакций вытекало, что изменение энергии активации  $\Delta E_a$ , вызванное действием механического напряжения, приближенно описывается квадратичной формой вида

$$\Delta E_a = -(L^* - L_0) f - \left[ (D^*)^{-1} - D_0^{-1} \right] f^2 / 2, \quad (24)$$

где  $f$  – действующая механическая сила,  $L^*$  – длина молекулы вдоль координаты реакции в состоянии активированного комплекса (седловая точка поверхности потенциальной энергии),  $L_0$  – та же длина в ненагруженном состоянии,  $D^*$  и  $D_0$  – жесткость молекулы вдоль координаты реакции в состоянии активированного комплекса и ненагруженном состоянии соответственно. Моделирование с помощью выражения (24) дало хорошее сопоставление с экспериментальными данными.

В отличие от работ [10, 11] модель, предложенная в работе [12], базируется на рассмотрении термодинамических флуктуаций так называемого свободного объема в системе [13]. Согласно этой модели в элементарном акте реакции образование активированного комплекса требует дополнительного объема  $\Delta V^*$ , называемого объемом активации (для некоторых реакций он может быть отрицательным). Предполагается, что в веществе есть распределенный свободный объем  $v_f$ . Тогда константа скорости реакции  $k_R$ , которая имеет смысл вероятности (в единицу времени) совершения элементарного акта, дается выражением  $k_R = k_0 P$ , где  $P$  – вероятность образования полости объемом  $V_e \geq \Delta V^*$ ,  $k_0$  – константа скорости в том случае, если непосредственно в месте образования активированного комплекса уже имеется готовая полость с таким объемом. Далее в [12] полагается, что вероятность  $P$  для твердого тела дается таким же выражением, которое имеет место для газов, жидкостей и полимеров:  $P = \exp(-\Delta V^* / v_f)$ . Тогда для константы скорости имеем

$$k_R = k_0 \exp(-\Delta V^* / v_f). \quad (25)$$

Если учесть также, что в ряде случаев элементарный акт реакции происходит с  $\Delta V^* < 0$ , т.е. не требует движения молекул окружающей матрицы, то в этом случае влияние механической нагрузки  $\sigma$  состоит в упругой деформации реагента по координате реакции. В результате энергия активации уменьшается на величину, пропорциональную квадрату нагрузки. Тогда с учетом этого фактора и соотношения (25) в общем случае можем записать [12]:

$$\ln(k_R / k_0) = -\Delta V^* / v_f + c\sigma^2 / kT, \quad (26)$$

где  $c$  – коэффициент, величина которого определяется особенностями конкретной реакции,  $c > 0$ . В [12] указывается также, что согласно экспериментам в первом члене в (26) приближенно  $v_f \sim 1/\sigma$ . Тогда из (26) имеем

$$\Delta E_a = \alpha \Delta V^* \sigma - c\sigma^2, \quad (27)$$

где  $\alpha$  – некоторый коэффициент, зависящий от природы реакции и определяющий чувствительность реакции к внешней нагрузке. Зависимость (27), следующая из данной модели, имеет тот же вид, что и зависимость (24).

Применительно к процессу преципитации следует иметь в виду, что модель, развитая в [12], была ориентирована на мономолекулярные реакции распада. В то же время в реакции преципитации  $S+O_2 \rightleftharpoons SiO_2$  таковой является обратная. Однако в силу соотношения (15) константы скоростей прямой и обратной реакций преципитации пропорциональны. Поэтому можно распространить зависимость (27) и на константу скорости прямой реакции.

Таким образом, основываясь на выражениях (24) и (27), в настоящей работе для моделирования влияния механической нагрузки на константы скоростей химических реакций в кинетике преципитации будем использовать линейно-квадратичную зависимость по механическому напряжению. Запишем ее не в скалярном, как (24), (27), а в более общем тензорном виде ( $\sigma_{ik}$  – тензор механических напряжений):

$$\Delta E_a = -kT \ln(k_R / k_0) = -\frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^* - \frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^{(b)}, \quad (28)$$

$$u_{ik}^{(b)} = \frac{1}{9K^*} \delta_{ik} \sigma_{ll} + \frac{1}{2\mu^*} (\sigma_{ik} - \delta_{ik} \sigma_{ll}),$$

где  $u_{ik}^*$  – деформации, связанные с флуктуациями свободного объема в матрице в области активированного комплекса реакции,  $u_{ik}^{(b)}$  – деформации реагента вдоль координаты реакции,  $\Delta V^*$  – объем активации,  $K^*$  и  $\mu^*$  – модули всестороннего сжатия и сдвига в активированном комплексе. Для поля напряжений (7)  $\sigma_{ll} = 0$  и из (28)  $u_{ik}^{(b)} = \sigma_{ik} / 2\mu^*$ . Тогда также из (28) имеем

$$\Delta E_a = -\frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^* - \frac{1}{4\mu^*} \Delta V^* \sigma_{ik}^2 = -\frac{1}{2} \Delta V^* (\sigma_{rr} u_{rr}^* + \sigma_{\varphi\varphi} u_{\varphi\varphi}^* + \sigma_{\theta\theta} u_{\theta\theta}^*) -$$

$$-\frac{1}{4\mu^*} \Delta V^* (\sigma_{rr}^2 + \sigma_{\varphi\varphi}^2 + \sigma_{\theta\theta}^2). \quad (29)$$

## 5. Влияние механического напряжения на условие реализации диффузионного и «химического» (захватного) режимов кинетики преципитации; некоторые оценки

Рассмотрим, как полученные в предыдущем пункте зависимости сказываются на кинетике преципитации в модели, описанной в п. 3. Проанализируем полученное в п. 3 соотношение (16), которое задает условие реализации кинетики, ограниченной либо диффузией, либо реакцией присоединения (8).

Согласно (16) значения параметров модели, разграничивающие два указанных кинетических режима, связаны соотношением

$$E_a(i) = kT \ln \left[ b(i+m)^{\beta-\alpha} / r_0 \right]. \quad (30)$$

Как говорилось ранее, здесь мы ограничиваемся только случаем сферических частиц преципитата. В этом случае согласно [3]  $\beta = 2/3$  и  $\alpha = 1/3$ , а радиус частицы из (12) соответственно  $R(i) = b(i+m)^{1/3}$ . Тогда соотношение (30) можно записать как условие на критический радиус преципитата  $R_c(i)$  в следующем виде:

$$R_c(i) = r_0 \exp[E_a(i) / kT]. \quad (31)$$

Соотношение (31) является, на самом деле, сложным уравнением на критическое количество мономеров (кислорода)  $i$  в преципитате. Для его решения требуется раскрыть зависимость  $E_a(i)$ . Однако, если принять, как это было сделано в [12], что  $E_a(i) = E_0 = \text{const}$  и учесть добавку  $\Delta E_a$  к энергии активации, связанную с действием механических напряжений, вместо уравнения (31) получим его приближенное решение для критического радиуса в виде

$$R_c = r_0 \exp[(E_0 + \Delta E_a) / kT] = R_{c0} \exp(\Delta E_a / kT), \quad (32)$$

где  $\Delta E_a$  дается выражением (29),  $R_{c0}$  – критический радиус без учета механических напряжений. Таким образом, смысл критерия (16) сводится к следующему. Если радиус преципитата меньше критического значения  $R_c$ , определяемого выражением (32), то процесс его роста лимитируется диффузией кислорода. В противоположном случае кинетику роста определяет реакция захвата кислорода с образованием  $\text{SiO}_2$ .

Из выражения (32) следует, что в зависимости от знака  $\Delta E_a$  величина  $R_c$  может быть как больше, так и меньше  $R_{c0}$ . Используя выражение (29), попробуем оценить по порядку величины отношение

$$R_c / R_{c0} = \exp(\Delta E_a / kT).$$

Следует только иметь в виду, что параметры активированного комплекса могут быть оценены лишь достаточно приблизительно. Для простоты будем учитывать в (29) только слагаемые, в которые входит  $\sigma_{rr}$ , т.е. оценивать будем выражение

$$\Delta E_a = -\frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{rr} u_{rr}^* - \frac{1}{4\mu^*} \Delta V^* \sigma_{rr}^2 \equiv \Delta E_{a1} + \Delta E_{a2}. \quad (33)$$

Оценивая первое слагаемое в (29), примем по данным [12], что  $\Delta V^* \approx (1 \div 10)10^{-29} \text{ м}^3$ . Поскольку реакция захвата происходит на поверхности преципитата, то для  $\sigma_{rr}$  используем выражение (7) при  $r = R$ , т.е.  $\sigma_{rr} = -p$ . Для оценки  $p$  будем считать, что преципитация обусловлена конденсацией вакансий, и возьмем выражение (4'):  $p = \rho kT \ln(C_v / C_{ve})$ . Считаем также температуру преципитации  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.е.  $T = 1000 \text{ К}$ , начальную температуру  $T_0 = 1400 \text{ К}$  [14], энергию активации образования вакансий  $E_v = 4,5 \text{ эВ}$  [1], плотность атомов в кремнии  $\rho = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Тогда, учитывая, что

$$C_v(T_0) / C_{ve}(T) = \exp[E_v(T_0 - T) / kT_0T],$$

и уменьшая  $C_v$  на полпорядка [1], со всеми этими данными получим, что  $p \approx 8 \text{ ГПа}$ , что близко к значению, полученному в [15]. Деформацию  $u_{rr}$  оценим, полагая, что  $u_{rr} \approx (L^* - L_0) / L_0 \approx (\Delta V^*)^{1/3} / L_0$ , откуда, взяв  $L_0 \approx 5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , получим  $u_{rr} \approx 0,4 \dots 1$ . Окончательно для первого слагаемого в (33) получим

$$\Delta E_{a1} = \frac{1}{2} \Delta V^* p u_{rr}^* \sim (0,1 \dots 2,5) \text{ эВ}.$$

Верхняя граница, конечно, завышена. Взяв более реалистичный интервал  $\Delta E_{a1} = (0,1 \dots 1) \text{ эВ}$  (это отвечает несколько меньшей верхней границе в  $\Delta V^*$ ), получим, что  $R_c / R_{c0} \approx \exp[(0,1 \dots 1) / 0,1] \sim 3 \dots 10^4$ .

Используя те же данные, что и выше, и полагая значение модуля  $\mu^*$  по порядку величины на уровне  $\text{SiO}_2$  (кварц), т.е.  $\mu^* = 50 \text{ ГПа}$ , получим  $\Delta E_{a2} \sim (0,02 \dots 0,2) \text{ эВ}$ , что по абсолютной величине значительно меньше, чем  $\Delta E_{a1}$ . Относительно этого сравнения следует иметь в виду, что величина  $\mu^*$  может быть на самом деле несколько меньше, чем взятая здесь (из-за относительной «рыхлости» активированного комплекса), что увеличит оценку  $\Delta E_{a2}$ .

Сделанные оценки показывают, что влияние внутренних механических напряжений, возникающих в системе преципитат–матрица, может быть существенным и его следует учитывать в уравнениях, описывающих кинетику преципитации, например в рамках модели [3].

### Заключение

В настоящей работе начата разработка модели, описывающей кинетику образования преципитатов кислорода в кремниевых пластинах с учетом внутренних механических напряжений, возникающих в системе преципитат – кремниевая матрица.

С целью конкретизировать постановку задачи и основные соотношения рассмотрен случай преципитата сферической формы и записаны механиче-

ские напряжения, вызываемые в кремниевой матрице разностью удельных объемов Si и SiO<sub>2</sub>. Рассмотрена возможная кинетическая модель преципитации, согласно которой рост частицы преципитата происходит за счет последовательности процессов диффузии кислорода и его захвата поверхностью уже существующего преципитатного кластера с образованием новых молекул SiO<sub>2</sub>. В этой модели имеется два кинетических параметра, определяющих скорость процесса преципитации: коэффициент диффузии и константа скорости реакции образования двуокиси кремния на поверхности кластера.

В работе введены конкретные механизмы влияния механических напряжений на оба указанных кинетических параметра. В соответствии с этими механизмами получены выражения для энергий активации диффузии и реакции захвата кислорода, которые учитывают поля механических напряжений, имеющих в системе. Найденные зависимости позволили проанализировать, как изменится, в частности, количественный критерий, определяющий, какой из процессов, диффузии кислорода или его захвата, лимитирует скорость преципитации. В соответствии с критерием при размерах кластера больше определенного критического доминирует диффузия, а при меньших – захват. Получено, что величина критического размера оказывается существенно (экспоненциально) зависящей от механических напряжений.

Для преципитата сферической формы в работе выполнены оценки изменения величины критического размера преципитата в результате действия механического напряжения, возникающего на границе преципитата, при типичной температуре преципитации  $T = 700$  °С. Оценки показали, что изменение может составлять до нескольких порядков. Результаты работы подтверждают необходимость учитывать такой эффект при моделировании кинетических закономерностей процесса.

### **Библиографический список**

1. Воронков В.В., Мильвидский М.Г. Роль кислорода в образовании микродефектов при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния // Кристаллография. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 471–477.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 246 с.
3. Булярский С.В., Светухин В.В., Приходько О.В. Моделирование неоднородной по объему преципитации кислорода в кремнии // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1281–1286.
4. Feder J., Russel E.C. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours // Advances in physics. – 1966. – Vol.15, No 1. – P. 111–178.
5. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

6. Fageix A., Ghibaudo G. Role of stress on the parabolic kinetic constant for dry silicon oxidation // *J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 56, No 2. – P. 589–591.
7. Fageix A., Ghibaudo G., Kamarinos G. A revised analysis of dry oxidation of silicon // *J. Appl. Phys.* – 1983. – Vol. 54, No 5. – P. 2878–2880.
8. Deal B.E., Grove A.B. J. General relationship for the thermal oxidation of silicon // *Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 34. – P. 3770–3775.
9. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии.* – 1994. – Т. 63, № 12. – С. 1031–1042.
10. Крисюк Б.Э., Полианчик Е.В. Расчет чувствительности к деформации реакций кислотного гидролиза полиамида и полиэфира // *Химическая кинетика.* – 1993. – Т. 12, № 2. – С. 253–259.
11. Крисюк Б.Э. Химические реакции в механических полях – новое явление и инструмент исследования // *Современная химическая физика: тез. XII Всерос. симп.* – Туапсе, 2001. – С. 55.
12. Буров Ю.М. Кинетика мономолекулярных реакций в плотных средах // *Журнал физической химии.* – 2004. – Т. 78, № 4. – С. 682–686.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика.* – М.: Наука, 1976. – 584 с.
14. Borghesi A., Pivac B., Sassella A., Stella A. Oxygen precipitation in silicon. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77, No 9. – P. 4169–4244.
15. Экспериментально-теоретическое исследование процесса формирования системы кислородосодержащий преципитат – дислокационные петли: препринт / Р.В. Гольдштейн, К.Б. Устинов, П.С. Шушпанников [и др.]; ИПМ РАН. – М., 2007. – № 808. – 29 с.

Получено 12.07.2010