

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ: КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

В.И. Белько, В.Е. Гусаков*, Н.Н. Дорожкин

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, belko@bsu.by

ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

В работе описан алгоритм кинетического метода Монте-Карло (КМК) для моделирования формирования кластеров дефектов в кристаллах кремния. Реализован решеточный вариант КМК. Приведены результаты моделирования отжига междоузельных атомов и вакансий в каскаде смещений и проанализирована временная эволюция концентрации собственных дефектов.

Введение

Ионная имплантация является одним из основных этапов в технологии производства современных интегральных схем, поэтому процессы формирования кластеров собственных дефектов в ионно-облученном кремнии привлекают значительное внимание.

На атомарном уровне широко распространены два подхода к исследованию кинетики образования и эволюции кластеров дефектов. С одной стороны, можно создать модельный кристаллит и провести отжиг этой системы при желаемых температурах методом молекулярной динамики (МД). С другой стороны, можно рассчитать параметры взаимодействия между различными индивидуальными дефектами, используя расчеты из первых принципов, и исследовать процесс формирования кластеров из отдельных подвижных дефектов кинетическим методом Монте-Карло (КМК). Однако наиболее перспективным представляется сочетание обоих подходов, которое взаимно компенсирует их слабые стороны.

Молекулярная динамика позволяет моделировать возможные конфигурации точечных дефектов, кинетику их перемещения по кристаллу и взаимодействия между собой. Присущая методу МД ограниченная максимальная длительность отжига, соответствующая в лучшем случае десяткам наносекунд реального времени, делает его непригодным для изучения кластеризации дефектов, происходящей в течение больших промежутков времени. Следовательно, представляется перспективным использовать МД как инструмент для первичной селекции возможных базовых конфигураций индивидуальных точечных дефектов и их малых кластеров. Поскольку количество первичных базовых конфигураций, отобранных по результатам МД моделирования, ограничено, представляется возможным уточнить их с использованием хотя и крайне затратных по вычислительным ресурсам, но намного более точных расчетов из первых принципов.

Таким образом, мы получаем необходимые входные данные для моделирования кинетическим методом Монте-Карло, что, в свою очередь, дает возможность рассчитывать кинетику не только образования малых кластеров дефектов, но и роста кластеров на масштабах времен от микро- до миллисекунд.

В данной работе рассматривается алгоритм кинетического метода Монте-Карло и особенности его реализации при решении задач по моде-

лированию отжига собственных дефектов в кремнии. Входные параметры для КМК получены методом молекулярной динамики. Уточнение основных конфигураций кластеров и их характеристических энергий проводилось с использованием методов квантовой химии.

Кинетический метод Монте-Карло

Общее описание метода

Кинетический метод Монте-Карло может быть реализован либо в решеточном варианте, либо в более простом – объектном. В последнем случае эволюция системы происходит только посредством процессов захвата/диссоциации. Когда кластер, образованный n элементарными дефектами, захватывает/освобождает мономер, он переходит в наиболее устойчивую конфигурацию из $n+1(n-1)$ элементарных дефектов. В результате кинетика определяется только относительной устойчивостью конфигураций с самой низкой энергией формирования. Возможными событиями являются освобождение, захват и диффузионный прыжок мономера, в то время как комплексы дефектов служат неподвижными источниками (стоками) для мономеров.

Решеточный вариант КМК предполагает, что все «реагирующие» объекты в любой момент времени находятся в узлах решетки. При этом энергия системы рассчитывается с помощью парного потенциала взаимодействия между дефектами.

Среди имеющихся программных реализаций метода кинетического Монте-Карло наиболее точным является метод [1]. Его преимущества обусловлены тем, что он включает в себя метод поиска седловых точек потенциальной поверхности, т. е. практически сам строит карту возможных переходов. В мировой сети имеется доступный код [2], но его использование требует чрезмерно больших затрат машинного времени и возможно лишь в сочетании с коммерческим пакетом для расчетов из первых принципов VASP [3]. Имеются и другие доступные программные реализации алгоритма кинетического метода Монте-Карло, но каждый из них разработан и оптимизирован для решения определенного класса задач (например, миграция атома по поверхности, изучение кинетики роста пленок и т.п.). В данной работе рассматривается комплекс программ для моделирования эволюции дефектов (собственных междоузлий, вакансий и их малых кластеров) в кри-

сталле кремния. Реализован решеточный вариант алгоритма КМК, однако при описании малых кластеров их геометрия не учитывалась и выбиралась конфигурация кластера с наименьшей энергией формирования.

Алгоритм кинетического метода Монте-Карло

Построение решетки. Из всех точек прямоугольного параллелепипеда, имеющих целочисленные координаты (x,y,z), выбираем подмножество, обладающее заданной (в нашем случае решетка со структурой алмаза) симметрией. Для построения решетки была разработана эффективная процедура расчета узлов решетки с использованием побитовых операций над целыми числами и найденных закономерностей для координат узлов решетки. Строится также дополнительная решетка, состоящая из позиций тетраэдрических междоузлий.

На некоторые узлы решетки помещаем дефекты. Дефект связан с узлом решетки и может быть точечным либо составным. *Точечный дефект* имеет тип (расщепленное междоузлие, Т-междоузлие, вакансия и т.д.) и может иметь ориентацию (вектор направления с целочисленными координатами). *Составной дефект* состоит из нескольких точечных дефектов одного типа (*мономеров*) и может занимать один или несколько узлов основной и/или дополнительной решетки. Составной дефект тоже имеет тип (сферический, линейный, и т.д.).

Дефект также имеет набор кинетических параметров: карту переходов (вектора перехода, определяющие на какие другие узлы решетки он может перейти), карту реакций (показывающую, как дефект взаимодействует с другим дефектом, если они оказываются в пределах радиуса захвата), карту превращений: дефекты могут спонтанно изменять свой тип путем *эмиссии* (составной дефект испускает мономер) или *трансформации* (линейный составной дефект переходит в сферический и т.п.).

Первый этап работы алгоритма – инициализация – генерация дефектов в соответствии с их распределением по пространству и типам. В результате 0,01-1% узлов решетки оказываются занятыми дефектами. После инициализации ставим счетчик времени моделирования на 0 ($t=0$).

На каждом шаге по времени выполняем следующие операции. Вычисляем скорости всех возможных переходов и превращений для каждого дефекта r_{ij} (i – номер дефекта, j – номер перехода или превращения), находим общую сумму $r = \sum \sum r_{ij}$. Генерируем случайное число из интервала (0, r). Выбираем один из дефектов и соответствующее событие по правилу пропорциональности. Увеличиваем время моделирования на величину $\Delta t=1/r$.

Далее перемещаем *выбранный* дефект в новый узел решетки в соответствии с картой переходов или осуществляем его преобразование в соответствии с картой трансформаций. Если в карте переходов или трансформаций есть несколько возможных путей, выбираем один из них по правилу пропорциональности. Проверяем, попал ли перемещенный дефект в область взаи-

действия с каким-нибудь другим дефектом. Если да, смотрим карту реакций и выполняем реакцию; при этом пара дефектов превращается в дефект другого типа. Если дефект вышел за границу ячейки, применяем периодические граничные условия. Затем переходим к следующему шагу по времени.

Через определенные достаточно большие промежутки времени координаты всех дефектов помещаем в файлы специального формата для последующей визуализации. Во время работы программы КМК пользователь имеет возможность просматривать эти файлы в фоновом режиме с помощью программы визуализации.

Входные параметры для моделирования методом Монте-Карло

При выборе входных данных для КМК были проведены необходимые расчеты методом классической молекулярной динамики. Кроме того, были проанализированы результаты по теоретическим расчетам диффузионных параметров (барьерная энергия миграции E_m и предэкспоненциальный множитель d_0) для моно-, ди- и тримеждоузлий в кремнии методом классической МД [5], квантовой МД в приближении сильной связи [6] и МД *из первых принципов* [7]. Также были проведены расчеты методами квантовой химии (уравнение Хартри-Фока в NDDO приближении, параметризация PM5). Данные для моделирования кинетики вакансий были взяты из работы [8]. Таким образом, для моделирования методом Монте-Карло были использованы параметры, представленные в таблице.

Для расчета вероятности диффузионного прыжка использовалась формула:

$$r = 6 \cdot d_0 \cdot \exp(-E_m/(kT)) / a^2,$$

где a – длина прыжка (2.352 или 3.84 Å к ближайшим или следующим соседям, соответственно), k – постоянная Больцмана.

Для расчета вероятности эмиссии мономера из кластера использовалась формула:

$$r = 6 \cdot d_0 \cdot \exp(-(E_m + E_b)/(kT)) / a^2,$$

где E_b – энергия связи, выигрыш в энергии при присоединении мономера к кластеру). Энергия связи для кластеров междоузлий в наших расчетах была равна 2.6 эВ, а для кластеров вакансий – 1.1 эВ.

Чтобы избежать чрезмерного усложнения алгоритма, а также ввиду отсутствия достаточной информации о вероятностях некоторых процессов, в работе использовались следующие упрощения. Собственное междоузлие всегда представляет собой <110>-гантель и совершает диффузионный прыжок сразу в позицию вторых соседей, минуя промежуточную Т-позицию. Если число мономеров в кластере больше 3 для междоузлий или больше 2 для вакансий, то он неподвижен. Радиус захвата равен расстоянию до вторых соседей для мономеров и димеждоузлий (дивакансий), и расстоянию до третьих соседей – для кластеров больших размеров. Реакции дефектов только парные. После эмиссии образовавшийся мономер помещается сразу на расстояние третьих соседей от исходного кластера.

Результаты моделирования

Были проведены тестовые расчеты по моделированию отжига междоузлий и вакансий, образовавшихся после низкоэнергетической имплантации с высокой дозой. В нашем условном примере исходная концентрация распределенных в приповерхностном слое толщиной 500 Å точечных дефектов равна 5%. Число междоузлий было на 1% больше числа вакансий, чтобы промоделировать эффект, когда часть вакансий оказывается занята атомами примеси, и возникает фракция «избыточных» собственных междоузлий. По направлениям x и y использовались периодические граничные условия, в то время как поверхность $z=0$ считалась идеальным стоком для дефектов, т.е. дефект, достигший левой границы слоя, исчезает. Правая граница слоя была удалена на достаточно большое расстояние, т.е. можно считать, что дефекты могут без ограничений мигрировать вправо. Моделирование проводилось при температуре 1300 К, которая несколько выше типичной температуры отжига, и в течение времени, достаточного для того, чтобы произошла аннигиляция или кластеризация всех дефектов.

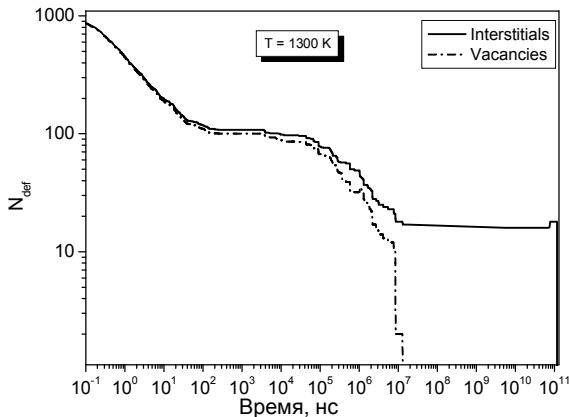


Рис. 1. Эволюция общего числа междоузлий и вакансий в зависимости от времени во время отжига при температуре 1300 К (исходная концентрация дефектов 5%).

Результаты представлены на рисунках 1 и 2, причем можно выделить три стадии процесса. На первой стадии происходит активная рекомбинация вакансий и междоузлий; на второй стадии число вакансий становится заметно меньше, поскольку при данной температуре кластеры вакансий менее устойчивы, и вакансии могут диффузии к поверхности; на третьей стадии оставшиеся междоузлия мигрируют к поверхности. Третья стадия (период $10^7 - 10^{11}$ нс) иллюстрирует так называемую «+1 модель».

На рисунке 2 для сравнения представлен результат расчета с теми же входными параметрами, но с другой установкой генератора случайных чисел.

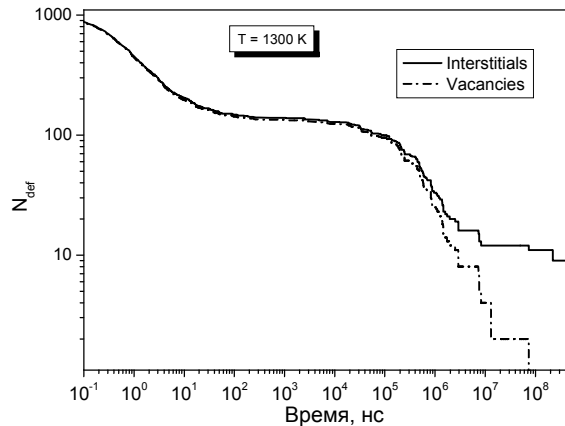


Рис. 2. Эволюция общего числа междоузлий и вакансий в зависимости от времени во время отжига при температуре 1300 К (исходная концентрация дефектов 5%) – повторный расчет с другой установкой генератора случайных чисел.

Входные параметры для моделирования методом Монте-Карло

Дефект		Барьерная энергия миграции (E_m), эВ	D_0 , см ² /с	Длина диффузионного прыжка, см
тип	размер кластера			
I-split	1	0.8	$1 \cdot 10^{-3}$	$3.84 \cdot 10^{-8}$
I _n	2	0.5	$1 \cdot 10^{-4}$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
I _n	3	1.8	$1 \cdot 10^{-2}$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
I _n	>3	-	→ 0	-
V	1	0.4	$5 \cdot 10^{-6}$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
V _n	2	1.2	$2 \cdot 10^{-6}$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
V _n	>=3	-	→ 0	$2.352 \cdot 10^{-8}$

Литература

1. Henkelman, G., Jonsson, H. // J. of Chem. Phys. 2001. V. 115. N. 21 P. 9657.
2. <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/akmc/>
3. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
4. <http://xmd.sourceforge.net/>
5. Posselt, M., Gao, F. et al. // Phys. Rev. B 2005. V. 71. P. 245202.
6. Cogoni, M., Uberuaga, B.P. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 121203(R)
7. Sahli, B., Fichtner, W. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 245210.
8. Caliste, D., Pochet, P. // Phys. Rev. Let. 2006. V. 97. P. 135901.

MODELLING OF FORMATION OF CLUSTERS OF INITIAL DEFECTS IN IRRADIATED SILICON: KINETIC MONTE - CARLO METHOD

V. I. Belko, V. E. Gusakov*, N. N. Dorozhkin

Belarusian State University, Minsk, Belarus, belko@bsu.by

*Scientific-Practical Materials Research Center of NAS, Minsk, Belarus

The algorithm of a kinetic Monte-Carlo method (KMC) for modeling of formation of clusters of defects in silicon crystals is described. The lattice variant of KMC has been realized. Results of modeling of annealing of selfinterstitial atoms and vacancies in the cascade of displacement are presented and time evolution of concentration of defects has been analyzed.