

DINÁMICA DE CLUSTERS DE VACANCIAS EN SILICIO

VACANCY CLUSTER DYNAMICS IN SILICON

N. Smetniansky-De Grande⁽¹⁾, M. Alurralde⁽²⁾ y
J. R. Fernández⁽³⁾

⁽¹⁾ Proy. Pierre Auger, Dpto. de Física, CAC, CNEA

⁽²⁾ Energía Solar, Dpto. de Física, CAC, CNEA

⁽³⁾ CONICET-Teoría de Def. y Mec. del Continuo, Dpto. de Materiales, CAC, CNEA
Av. Gral. Paz 1499 – C.P.: 1650 – San Martín, Prov. de Bs.As.
e-mail: julrfern@cnea.gov.ar

Se estudia la dinámica de aglomerados de vacancias en Silicio utilizando un modelo computacional en la aproximación del continuo. El modelo considera que las vacancias, generadas por activación térmica o por irradiación, pueden difundir y agruparse formando aglomerados y que la variación del tamaño de estos últimos se debe a la absorción o emisión de una vacancia por vez. Se analiza la evolución temporal de la distribución de tamaños de aglomerados y su dependencia con la irradiación y la temperatura. Los resultados muestran que aún a temperaturas relativamente bajas (100°C) y a bajos valores de irradiación, la aglomeración de vacancias se ve favorecida por la irradiación de protones.

Palabras clave: dinámica de aglomerados de vacancias, defectos puntuales, simulación por computadora, Silicio.

The vacancy cluster dynamics in Silicon is studied, in a continuum approximation, using computational models. The model assumes that vacancies, created under thermal activation or under irradiation, migrate and recombine creating clusters and that the dimensional changes of these clusters are due to the absorption or emission of one vacancy. The temporal evolution of the cluster size distribution and its dependence on irradiation and temperature are analyzed. The results show that even at relatively low temperatures (100°C) and low irradiation values, vacancy clustering is enhanced under proton irradiation.

Key words: vacancy cluster dynamics, point defects, computer simulation, Silicon.

I. INTRODUCCIÓN

Los componentes electrónicos de los satélites artificiales, construidos en base a Si, están sometidos al constante bombardeo de electrones y protones. Estos pueden arrancar átomos de su sitio de red generando defectos puntuales (vacancias y autointersticiales) que difunden en el material y se agrupan formando aglomerados. Los aglomerados de defectos puntuales afectan las propiedades mecánicas y electrónicas de los semiconductores y la distribución de tamaños y evolución de los mismos determina la vida útil de los componentes electrónicos.

En este trabajo se estudia la evolución de aglomerados de defectos puntuales generados por dicha irradiación. En el rango de temperaturas en el que ocurre la irradiación en el espacio (del orden de 100°C), la difusividad de los autointersticiales es varios órdenes de magnitud menor que la de las vacancias⁽¹⁾. Por este motivo sólo se estudiará la aglomeración de vacancias.

Para estudiar la evolución de las poblaciones de aglomerados con distinta concentración de vacancias, se utiliza el modelo de balance detallado. En la sección II se detalla el modelo y los parámetros utilizados en los cálculos y en la sección III se presentan y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en la sección IV se analizan las conclusiones.

II. MODELO DE BALANCE DETALLADO

En un satélite artificial, la celda solar es el componente electrónico más expuesto a la radiación. Con la finalidad de modelizar esta situación se puede considerar la celda como una lámina de silicio monocristalino de unos 250µm de espesor. Al producirse la irradiación con protones se forman pares de Frenkel vacancia-autointersticial, muchos de los cuales se recombinan espontáneamente en el instante posterior a su generación. Sin embargo, si la distancia que separa ambos defectos del par es suficientemente grande, los defectos pueden sobrevivir un tiempo mayor. En este caso, cada defecto es independiente y se mueve libremente por el cristal. Como ya se mencionó, la movilidad de los autointersticiales es mucho menor que la de las vacancias en el rango de temperaturas en el cual ocurre la irradiación. Por lo tanto se supondrá que los intersticiales permanecen en el sitio en el que han sido generados en tanto que las vacancias difunden en el cristal. Esta movilidad promueve el encuentro entre vacancias y su consecuente aglomeración. Para modelizar este proceso se considera que los aglomerados crecen y decrecen por agregado o emisión de un único defecto puntual por vez. Un aglomerado V_n que tiene n vacancias y toma una vacancia, pasa a tener $(n+1)$ y crece; en cambio, si pierde una vacancia, pasa a tener

($n-1$) y decrece. Este proceso está representado por la relación:

$$V_n + V \xrightleftharpoons[\alpha_{n+1}]{\beta_n} V_{n+1} \quad (1)$$

Las cantidades α y β son los coeficientes de emisión y absorción de vacancias por aglomerados, respectivamente. En el modelo de balance detallado, las ecuaciones de evolución de las concentraciones de aglomerados de n vacancias (C_V^n) se representan como:

$$\begin{aligned} \frac{dC_I}{dt} &= G - \alpha_{IV} C_V C_I \\ \frac{dC_V}{dt} &= G - \alpha_{IV} C_V C_I - 2\beta_1 C_V^2 \\ &\quad - \sum_{j=2}^{N-1} \beta_j C_V C_{jV} + \alpha_2 C_{2V} + \sum_{j=2}^N \alpha_j C_{jV} \\ \frac{dC_{jV}}{dt} &= \beta_{j-1} C_V C_{(j-1)V} + \alpha_{j+1} C_{(j+1)V} \\ &\quad - (\beta_j C_V + \alpha_j) C_{jV} \quad (2 \leq j \leq N-1) \\ \frac{dC_{NV}}{dt} &= \beta_{N-1} C_V C_{(N-1)V} - \alpha_N C_{NV} \end{aligned} \quad (2)$$

siendo C_V y C_I la concentración de vacancias e intersticiales, G la velocidad de producción del daño, α_{IV} el coeficiente de recombinación intersticial-vacancia. El factor de recombinación está dado por $\alpha_{IV} = 4\pi R_{IV} D_V / \Omega_0$, siendo $R_{IV} = \sqrt{2}a/2$ el radio de recombinación⁽¹⁾, $a = 5.43 \text{ \AA}$ el parámetro de red del Si⁽²⁾, $D_V = D_{0V} \exp(-E_V^m / kT)$ el coeficiente de difusión de la vacancia, E_V^m su energía de migración y $\Omega_0 = a^3/8$ el volumen atómico. En este trabajo se estudiarán aglomerados de hasta 100 vacancias, pues se comprobó mediante simulaciones con aglomerados de hasta 500 vacancias que se obtenían resultados similares. Los coeficientes de emisión y absorción de vacancias por aglomerados tienen la forma:

$$\alpha_n = \frac{D_V}{a^2} \exp(-E_n^b / kT) \quad (3)$$

$$\beta_n = Z_n \frac{D_V}{a^2} \quad (4)$$

donde Z_n es el número combinatorio correspondiente y E_n^b es la energía de ligadura de una vacancia en el aglomerado V_n , definida como:

$$E_n^b = E_{n-1}^f + E_1^f - E_n^f \quad (5)$$

siendo E_n^f la energía de formación del aglomerado V_n . Tanto las energías E_n^b como los número combinatorios Z_n dependen de la morfología del aglomerado. A continuación se describe el modelo adoptado para el cálculo de dichas cantidades.

Cálculo de las energías de ligadura

En simulaciones de dinámica molecular, realizadas con el modelo de Tight-Binding (TB), Bongiorno y col.⁽³⁾ hallaron que las configuraciones de menor energía de pequeños aglomerados de vacancias ($n \leq 35$) están constituidas por conjuntos de anillos hexagonales, como los mostrados en la figura 1. Para aglomerados de mayor tamaño, el cálculo electrónico se hace muy pesado y deben considerarse modelos más sencillos para obtener la energía. En el presente trabajo hemos adoptado un modelo de ligadura rígida entre vacancias, como el considerado por La Magna y Coffa⁽⁴⁾, pero extendido hasta terceros vecinos. En este modelo, la energía de formación E_n^f de un aglomerado de n vacancias se calcula como una suma de pares:

$$E_n^f = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n E_{ij} \quad (6)$$

extendida a todas las vacancias del aglomerado. Supondremos que las energías de interacción de pares (E_{ij}) dependen no sólo de la distancia entre las vacancias i y j , sino también de la ocupación de los sitios intermedios.

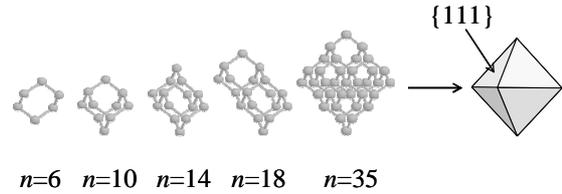


Figura 1: Morfología de los aglomerados de n vacancias considerados. Tamaños intermedios poseen anillos hexagonales incompletos. Los grandes aglomerados presentan facetas que siguen planos cristalográficos de la forma $\{111\}$.

Por ejemplo, si las vacancias i y j se encuentran a una distancia de segundos vecinos, su energía de interacción dependerá de la ocupación del sitio k , vecino común a ambas vacancias (figura 2-b). En el caso en que las vacancias del par (i,j) se encuentren a terceros vecinos, existirán cuatro configuraciones diferentes, de acuerdo a la ocupación de los sitios r,s,t,u indicados en la figura 2-c.

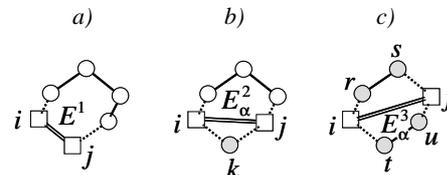


Figura 2: Interacción entre vacancias $E_{ij} = E_\alpha^p$: a) primeros, b) segundos y c) terceros vecinos, en el modelo utilizado. Los círculos (cuadrados) vacíos representan átomos de Si (vacancias). El valor de la interacción depende de la ocupación α , de los sitios intermedios k, r, s, t, u (círculos en gris) (ver Tabla 1).

Los valores de las energías de interacción E_{ij} se obtuvieron minimizando la función:

$$Q(E_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{2 \leq n \leq 35} [E_n^b(\text{TB}) - E_n^b(E_{ij})]^2 \quad (7)$$

donde E_n^b (TB) indica la energía de ligadura del aglomerado V_n , extraída del trabajo de Bongiorno y col.⁽³⁾, y $E_n^b(E_{ij})$ es la misma energía pero calculada utilizando el presente modelo. En la Tabla 1 se enumeran las diferentes configuraciones que definen los parámetros E_{ij} y los correspondientes valores ajustados. En la figura 3 se pueden comparar ambas energías de ligadura y el comportamiento de $E_n^b(E_{ij})$ para tamaños $n > 35$. Se observa que el modelo respeta aceptablemente los máximos y mínimos de E_n^b (TB), en particular para los aglomerados más pequeños.

Tabla 1: Valores ajustados de las energías de interacción entre vacancias $E_{ij} = E_{\alpha}^p$ (en eV) para el modelo adoptado en este trabajo.

E_{α}^p	config. α : vac. ij -sitios k,r,s,t,u	valor
E_a^1	1as. vecinas	1.534
E_a^2	2as. vec., no hay vac. en sitio k	-0.166
E_b^2	2as. vec., sitio k ocupado por vac.	0.494
E_a^3	3as. vec., no hay vac. en sitios r,s,t,u	-0.046
E_b^3	3as. vec., 1 vac. en sitios r,s,t,u	-0.503
E_c^3	3as. vec., 2 vac. en sitios r,s,t,u	-0.024
E_d^3	3as. vec., 3 vac. en sitios r,s,t,u	0.078
E_e^3	3as. vec., sitios r,s,t,u ocupados	-0.060

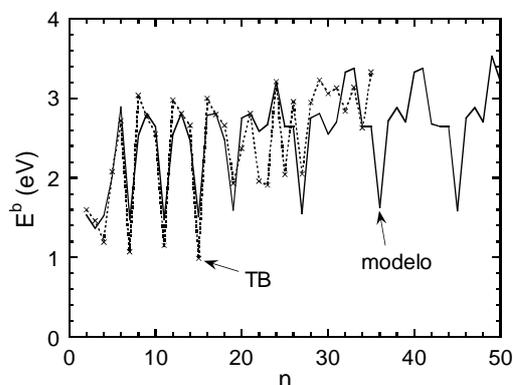


Figura 3: Comparación entre las energías de ligadura E_n^b , para los distintos tamaños n de aglomerado, calculadas mediante tight-binding (TB) [3] y el presente modelo.

Cálculo de los números combinatorios

Según Johnson⁽⁵⁾, el número combinatorio Z_n es el número de sitios de red desde los cuales una vacancia puede pasar a formar parte de un aglomerado V_n en un solo salto. En el silicio, estos sitios corresponden a todos los segundos vecinos de las vacancias que forman el aglomerado, excluyendo los que también son primeros vecinos. Por ejemplo, el número de sitios desde los cuales una vacancia puede combinarse con otra para formar una divacancia es

12, el número de sitios desde los cuales una vacancia al realizar un salto se combina con una divacancia para formar una trivacancia es 18, etc. Al igual que la energía E_n^b , este número dependerá de la morfología de V_n . La figura 4 muestra los valores calculados de Z_n , en función del tamaño, correspondientes a la morfología arriba descrita. Los valores de Z_n caen, con muy buena aproximación, sobre una curva potencial $Z_n = Z_1 n^p$ con $Z_1 = 12.591$ y $p = 0.506$.

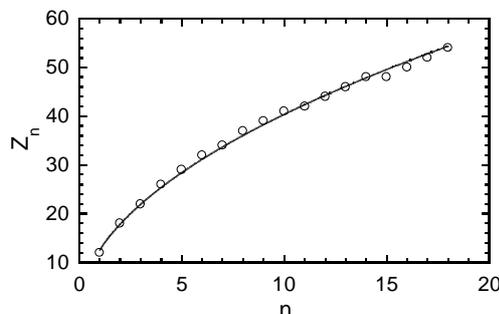


Figura 4: Número combinatorio Z_n en función del tamaño n del aglomerado.

Los resultados obtenidos de E_n^b y Z_n a partir de este modelo se utilizan para calcular los coeficientes de emisión y absorción de vacancias, α y β (ecs. 3 y 4). En la Tabla 2 se muestran los valores de las energías de formación y migración de vacancias $E_V^{f,m}$ y formación de intersticiales E_I^f y el factor pre-exponencial del coeficiente de difusión por mecanismo de vacancias D_{0V} , utilizados como datos en el presente trabajo.

Tabla 2: Valores utilizados en el cálculo de la evolución de los aglomerados⁽⁶⁾.

E_V^f	3.70 eV
E_I^f	3.35 eV
E_V^m	0.50 eV
D_{0V}	2.1 cm ² /seg

III. RESULTADOS

La figura 5 muestra la evolución de las concentraciones de vacancias e intersticiales para un amplio rango de valores de G a $T=100^\circ\text{C}$. En todas las simulaciones realizadas se toman como valores iniciales de C_V y C_I las concentraciones de equilibrio de vacancias $C_V^{\text{eq}} = \exp(-E_V^f/kT)$ e intersticiales $C_I^{\text{eq}} = \exp(-E_I^f/kT)$, respectivamente.

Antes de analizar la evolución de las distintas concentraciones de defectos se evaluará la solución del estado estacionario. Después de un tiempo de saturación $t = \tau_s$, tanto la creación y aniquilación de vacancias e intersticiales como la aglomeración de vacancias llegan al estado estacionario. En esta situación la concentración de

intersticiales es constante en el tiempo ($dC_I / dt = 0$) y la concentración de vacancias resulta: $C_V = G / \alpha_{IV} C_I$. Para calcular la concentración de intersticiales se realizaron simulaciones a distintas temperaturas y dosis de irradiación y se encontró que la misma tiene una dependencia con τ de la forma: $C_I = G\tau$, con $\tau = \tau_0 \exp(+Q/kT)$, $\tau_0 = 8.01 \times 10^{-16} \text{1/seg}$ y $Q = 1.88 \text{eV}$. Las concentraciones de los aglomerados de vacancias en el estado estacionario ($dC_{jV}/dt = 0$) están dadas por la siguiente relación:

$$C_{jV} = \frac{\beta_{j-1}}{\alpha_j} C_V C_{(j-1)V} \quad (2 \leq j \leq N) \quad (8)$$

expresión que surge como consecuencia de la ec. (1). Esta relación permite calcular todas las concentraciones C_{jV} , una vez halladas las concentraciones C_I y C_V . Es importante notar que, a excepción de C_I , los valores finales de las concentraciones en el estado estacionario son independientes de G y sólo varían con la temperatura. Además, puesto que se observa que el producto $\alpha_{IV}\tau$ no depende de D_V , las concentraciones finales sólo dependen de las energías de formación E_n^f .

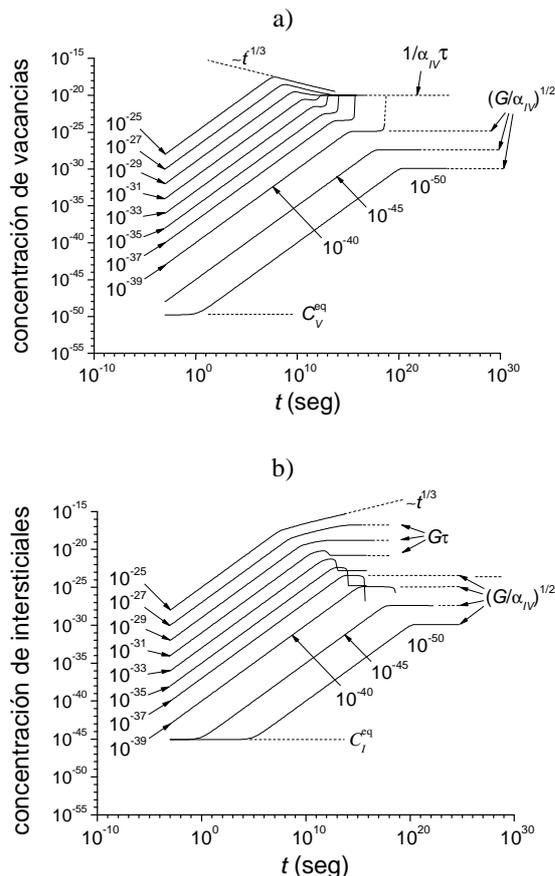


Figura 5: Evolución de las concentraciones de a) vacancias y b) intersticiales para distintos valores de irradiación G a $T=100^\circ\text{C}$. Se muestran distintos valores asintóticos y puntos notables de las curvas (ver texto).

Durante la evolución del sistema, existen varios regímenes de acuerdo al intervalo de tiempo considerado. Stoller⁽⁷⁾ ha estudiado el sistema de ec. (2) en casos extremos, en los que es posible definir tiempos característicos de acuerdo al proceso físico que actúa. Un análisis similar

puede aplicarse al presente caso. Para $t < \tau_R$ ($\tau_R = (\alpha_{IV}G)^{-1/2}$, ver Stoller⁽⁷⁾) las vacancias y los intersticiales aún no han podido desplazarse suficientemente como para encontrarse, por lo que la recombinación es despreciable. Las concentraciones de aglomerados son mucho más bajas que la concentración de vacancias y crecen a medida que las vacancias se aglomeran. En esta situación, las concentraciones de defectos admiten las siguientes dependencias con el tiempo:

$$C_I = C_V = Gt \gg C_{nV} = \frac{1}{\beta_n} \left[\prod_{i=1}^n \frac{\beta_i}{2i-1} \right] G^n t^{2n-1} \quad (9)$$

Si no existiera la posibilidad de aglomeración de vacancias, la generación y la recombinación llegarían a un equilibrio y, a partir de un tiempo $t > \tau_R$, las concentraciones de vacancias e intersticiales serían constantes e iguales a $C_0 = (G/\alpha_{IV})^{1/2}$. Si se agrega la aglomeración de vacancias, la evolución del sistema a partir de τ_R dependerá del equilibrio entre generación, recombinación y aglomeración. En este caso se pueden dar dos situaciones diferentes dependiendo de si $\alpha_{IV}\tau C_0$ es mayor o menor que 1. Si $\alpha_{IV}\tau C_0 > 1$, entonces las concentraciones de vacancias y sus aglomerados evolucionan como $C_{jV} \propto t^{-1/3}$ mientras que la concentración de intersticiales crece como $C_I \propto t^{1/3}$. Si $\alpha_{IV}\tau C_0 < 1$ se llega a un equilibrio momentáneo de vacancias e intersticiales en el que $C_V \approx C_I \approx C_0$, en tanto que las concentraciones de aglomerados crecen como $C_{jV} \propto t^{2j-3}$ a expensas de la generación. Esta situación prosigue hasta alcanzar el estado estacionario cuando $t > \tau_S$.

En la figura 6 se muestra la dependencia del tiempo de saturación τ_S con la velocidad de producción del daño (G). Se observa que para una dada temperatura la curva presenta un mínimo.

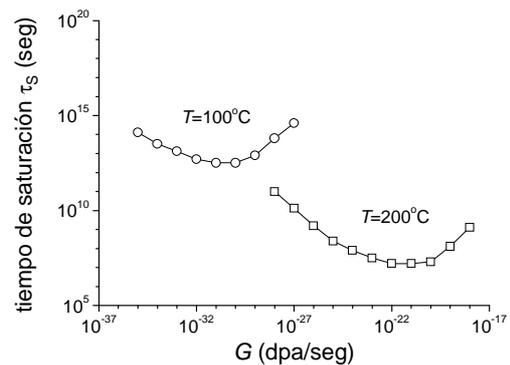


Figura 6: Dependencia del tiempo de saturación τ_S con la irradiación G para dos temperaturas diferentes.

El valor estimado de irradiación con protones correspondiente a la órbita del satélite SAOCOM⁽⁸⁾, a partir de datos extraídos del código TRIM⁽⁹⁾, resulta $G = 2.18 \times 10^{-17}$ dpa/seg. Para una misión de 5 años ($\sim 1.6 \times 10^8$ seg) y para temperaturas en el rango estudiado, el tiempo de saturación es extremadamente grande y, en consecuencia, las concentraciones de aglomerados en los

componentes electrónicos base Silicio se encuentran en evolución y no llegan al estado estacionario durante el tiempo de duración de la misión.

IV. CONCLUSIONES

La solución del estado estacionario del presente modelo, ec. (8), muestra que la distribución de tamaños de aglomerados depende fuertemente de las energías de ligadura y no depende de la irradiación, a diferencia de lo que ocurre con la concentración de intersticiales. En cuanto a la difusividad de los defectos puntuales, cuyos valores presentan una gran dispersión en la literatura, no modifican esta distribución, nuevamente a excepción de la concentración de intersticiales, pero cambian los tiempos involucrados en la evolución.

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó en el marco del proyecto C039 (UNSAM).

Referencias

- 1 -Meijie Tang, L. Colombo, Jing Zhu y T. Diaz de la Rubia, "Intrinsic point defects in crystalline Si: tight binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes", *Phys. Rev. B* **55** (1997), 14279-14289.
- 2 -R. B. Adler, A. C. Smith y R. L. Longini. "Introduction to Semiconductor Physics" (John Wiley & Sons, New York, 1964).
- 3 -A. Bongiorno, L. Colombo y T. Diaz de la Rubia, "Structural and binding properties of vacancy clusters in Si", *Europhys. Lett.* **43** (1998), 695-700.
- 4 -A. La Magna y S. Coffa, "Accelerated Monte Carlo algorithms for defect diffusion and clustering", *Comp. Mat. Sci.* **17** (2000), 21-33; A. La Magna, S. Coffa y L. Colombo, "A lattice kinetic Monte Carlo code for the description of vacancy diffusion and self-organization in Si", *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B* **148** (1999), 262-267.
- 5 -R. A. Johnson, "Effect of trapping on interstitial cluster nucleation at the onset of irradiation", *J. Nucl. Mat.* **83** (1979), 147-159.
- 6 -H. Bracht, "Diffusion in isotopically controlled semiconductor systems", *Physica B* **273-274** (1999), 981-986; H. Bracht, J. Fage Pedersen, N. Zangenberg, A. Nylandsted Larsen, E. E. Haller, G. Lulli, M. Posselt, "Radiation enhanced Si self-diffusion and the Si vacancy at high temperatures", *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), 245502.
- 7 -R. E. Stoller, "Modeling the influence of irradiation temperature and displacement rate on hardening due to point defect clusters in ferritic steels", *Effects of Radiation on Materials: 16th International Symposium, ASTM STP 1175* (1993), 394-423.
- 8 -<http://www.conae.gov.ar/satelites/saocom.html>
- 9 -W. Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid Interactions" (Springer-Verlag, New York, 1991).