

08,03

Диффузионная модель образования ростовых микродефектов: новый подход к дефектообразованию в кристаллах (Обзор)

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Институт экономики и информационных технологий,
Запорожье, Украина

E-mail: v.i.talanin@mail.ru

(Поступил в Редакцию 8 июля 2015 г.)

Теоретические исследования дефектообразования в полупроводниковом кремнии играют важнейшую роль в продуцировании прорывных идей для технологий следующего поколения. Проведен краткий сравнительный анализ современных теоретических подходов к описанию взаимодействия точечных дефектов и формирования исходной дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния. Представлены основы диффузионной модели формирования структурных несовершенств во время роста кремния. Показано, что диффузионная модель базируется на процессе высокотемпературной преципитации примеси. Модель высокотемпературной преципитации примеси описывает процессы зарождения, роста и коалесценции примеси во время охлаждения кристалла от 1683 до 300 К. Показано, что диффузионная модель дефектообразования обеспечивает единый подход к формированию дефектной структуры, начиная от роста кристалла и заканчивая производством приборов.

Проведено обсуждение возможности применения диффузионной модели дефектообразования для других полупроводниковых кристаллов и металлов. Показано, что диффузионная модель дефектообразования представляет платформу для многофункционального решения многих ключевых проблем современной физики твердого тела. Рассмотрены основы практического применения диффузионной модели для инженерии дефектов в кристаллах с использованием современных информационных технологий. Предложен алгоритм расчета и анализа дефектной структуры кристаллов.

Содержание

1. Введение
2. Основные результаты экспериментальных исследований ростовых микродефектов
3. Модель динамики точечных дефектов
4. Диффузионная модель образования ростовых микродефектов
 - 4.1. О рекомбинации собственных точечных дефектов в кремнии и классической теории зарождения
 - 4.2. О высокотемпературной преципитации примеси во время роста кристалла
5. Диффузионная модель образования ростовых микродефектов — необходимое условие для теоретического описания дефектной структуры кристаллов
6. Инженерия дефектов в кремнии и алгоритм расчета дефектной структуры кристаллов
7. Заключение

1. Введение

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в теоретическом описании свойств твердых тел (металлов и полупроводников) и достижения в моделировании характеристик реальных систем, остаются проблемы для решения которых, в основном, используются феноменологические подходы, а последовательные теоретические

методы недостаточно развиты. В первую очередь, сюда следует отнести проблему адекватного описания образования и развития дефектной (реальной) структуры кристаллов как на этапе их выращивания, так и на этапе создания приборов на их основе. Это направление исследований является чрезвычайно актуальным для развития теории твердых тел и, кроме того, имеет огромное практическое значение для промышленного производства.

Практическое значение разработки теории дефектообразования в кристаллах связано с тем, что образование структурных дефектов и их превращения сопровождают промышленные технологические процессы производства кристаллов и приборов. От формирующейся при этом микроструктуры резко зависят электрические, оптические, механические и другие свойства кристаллов и приборов. Знания закономерностей формирования дефектов в твердых телах могут быть использованы для совершенствования технологий получения материалов и приборов с заданными свойствами, решения задач управления типом, плотностью и пространственным распределением структурных несовершенств.

С фундаментальной стороны, в теории дефектообразования в твердых телах остается целый ряд вопросов, которые до последнего момента не получали удовлетворительного решения, например, проблема корректного описания формирования структурных дефектов во время роста кристаллов; построение последовательной микроскопической теории образования дефектов в твердых

телах и т.д. Отсутствие единого алгоритма решения задач дефектообразования в твердых телах приводит исследователей к необходимости их феноменологического рассмотрения для каждого вида кристаллов в отдельности. В то же время многие явления, происходящие в различных кристаллах, имеют общий характер, например, взаимодействие точечных дефектов между собой; их взаимодействие с дислокациями; образование и трансформация дислокаций и т.д.

За последние 5–7 лет на основе теоретических исследований дефектообразования в полупроводниковом кремнии была сделана попытка решения указанных проблем и создания основ теории дефектообразования в кремнии. В частности, удалось решить проблемы рекомбинации собственных точечных дефектов при высоких температурах, образования комплексов „примесью-собственный точечный дефект“ вблизи фронта кристаллизации, создания модели высокотемпературной преципитации и т.д. Этот цикл работ позволил разработать диффузионную модель образования и трансформации структурных дефектов во время роста монокристаллов кремния и распространить эту модель на процессы создания кремниевых структур и приборов.

Целью данного обзора является построение единого алгоритма решения проблемы дефектообразования в кристаллах на основе обзора теоретического описания образования структурных несовершенств в высокочистых бездислокационных монокристаллах кремния.

2. Основные результаты экспериментальных исследований ростовых микродефектов

Полупроводниковый кремний является основным материалом, используемым для создания функциональных электронных устройств с высокой степенью интеграции. Одновременно кремний является наиболее чистым материалом из всех ныне известных. В связи с этим, кремний представляет собой уникальную лабораторию по изучению фундаментальных взаимодействий между частицами, которые приводят к образованию дефектной структуры в твердых телах. В сверхчистом нелегированном кремнии такими частицами во время роста кристалла являются межузельные атомы кремния, вакансии, кислород и углерод.

Во время выращивания бездислокационных монокристаллов кремния методами Чохральского и бестигельной зонной плавки имеет место образование структурных несовершенств, получивших название ростовых микродефектов. Под ростовыми микродефектами понимают любые локальные нарушения периодичности кристаллической структуры размером от десятков ангстрем до нескольких десятков микрон, выявляемых с помощью прямых методов исследования (оптических или дифракционных).

Систематические исследования характера распределения, природы и закономерностей образования ростовых

микродефектов в кремнии начались с середины 60-х годов прошлого столетия. На основе результатов исследований ростовых микродефектов с помощью методов селективного травления, рентгеновской топографии и просвечивающей электронной микроскопии исторически было принято для обозначения микродефектов применять буквенную классификацию (например, А-микродефекты, В-микродефекты и т.п.) [1,2]. Однако буквенная классификация, основанная в основном на картинах распределения дефектов после селективного травления, вносила излишнюю детализацию и скрывала сущность физических процессов, происходящих при образовании ростовых микродефектов. Экспериментальные исследования ростовых микродефектов позволили установить существование трех типов структурных несовершенств: преципитатов примесей [3–7], дислокационных петель [2,8,9] и микропор [10,11].

Установлено, что в зависимости от тепловых условий выращивания монокристаллов кремния:

- размеры преципитатов находятся в интервале 3–50 nm, а их концентрации изменяются от 10^{14} до 10^{10} cm^{-3} [12];

- размеры дислокационных петель находятся в интервале 1–5 μm , а их концентрации изменяются от 10^5 до 10^6 cm^{-3} [8,9];

- размеры микропор находятся в интервале 100–500 nm, а их концентрации изменяются от 10^4 до 10^5 cm^{-3} [10].

Определено, что микропоры и дислокационные петли образуются в различных областях кристалла в зависимости от значения параметра роста $V_g/G_g = \xi$ (где V_g — скорость роста кристалла, G_g — осевой температурный градиент, ξ — некоторая постоянная) [13–15]. Чрезвычайно важными являются исследования нелегированных монокристаллов кремния, полученных методом бестигельной зонной плавки, с концентрациями кислорода и углерода менее $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, а также монокристаллов, прошедших закалку непосредственно в печи [7,16]. В обоих случаях методом просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены преципитаты кислорода (SiO_2) и углерода (SiC).

Экспериментальные исследования выявили следующие важные особенности дефектообразования.

1. Виды, размеры и концентрации ростовых микродефектов определяются тепловыми условиями роста кристаллов (методом выращивания, диаметром кристалла, скоростью роста и температурными градиентами в кристалле).

2. В выращенных монокристаллах находятся преципитаты фоновых примесей.

Построение теоретической модели образования ростовых микродефектов дает ключ к решению проблемы управлением дефектообразованием во время роста кристалла. Количественная модель дефектообразования дает ответ на фундаментальный вопрос физики твердого тела, который заключается в описании кинетики дефектной структуры кристалла во время его охлаждения

после выращивания. Однако достоинства и недостатки теоретической модели обусловлены условиями и ограничениями физической модели, которая лежит в ее основе.

3. Модель динамики точечных дефектов

Первые физические модели образования ростовых микродефектов были весьма несовершенны и использовались для качественного описания формирования какого-либо из видов ростовых микродефектов [1]. В физике твердого тела обычно принимают упрощенные модели того или иного явления и затем проводят вычисления их параметров и свойств. Модели должны быть достаточно простыми, для того чтобы было возможно их теоретическое описание, и в то же время достаточно сложными, для того чтобы они обладали исследуемыми свойствами. Первой такой моделью образования ростовых микродефектов стала физическая модель, предложенная в [13], где впервые было дано простое теоретическое обоснование зависимости типа формирующихся в кристалле ростовых микродефектов от условий выращивания кристалла. В этой работе были получены основные соотношения, позволяющие определить тип и концентрацию собственных точечных дефектов (а, следовательно, тип и некоторые параметры микродефектов, остающихся в кристалле), зная параметры собственных точечных дефектов и условия выращивания.

Основываясь на отдельных экспериментальных результатах [17], было предположено, что: **1) скорость рекомбинации между собственными межузельными атомами кремния и вакансиями является очень высокой;** **2) коэффициент диффузии собственных межузельных атомов вблизи температуры плавления выше, чем коэффициент диффузии вакансий;** **3) равновесная концентрация вакансий вблизи температуры плавления выше, чем равновесная концентрация собственных межузельных атомов [13].** Автор отмечает, что образование ростовых микродефектов управляется ростовым параметром $V_g/G_g = \xi$. Этот механизм приводит к существенному различию между **вакансионной** ($V_g/G_g > \xi_{crit}$) и **межузельной** ($V_g/G_g < \xi_{crit}$) **областями роста кристалла** [13,18].

Процесс дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния по рекомбинационно-диффузионной модели происходит в четыре стадии: **1) быстрая рекомбинация собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации;** **2) образование в узком температурном диапазоне 1423–1223 К микропор или дислокационных петель в зависимости от значения параметра роста V_g/G_g ;** **3) образование кислородных комплексов в температурном интервале 1223–1023 К [19];** **4) образование и рост преципитатов в результате последующих термообработок.**

В последнее время происходит частичная „ревизия“ рекомбинационно-диффузионной модели, которая приводит к некоторому сближению отдельных ее сторонников с положениями альтернативной диффузионной модели дефектообразования, которая будет рассмотрена ниже. Так, в работах [20–22] был критически рассмотрен вопрос о влиянии ростового параметра $V_g/G_g = \xi$ на образование микропор и дислокационных петель. Предполагается, что при заданных зоне расплава, диаметре и длине кристалла температурный градиент на фронте кристаллизации является функцией скорости роста кристалла. Кроме того, делается смелое предположение о сосуществовании вакансионных и межузельных кластеров в растущих кристаллах [22]. Подобный дрейф приверженцев постулата о рекомбинации собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации к основным положениям диффузионной модели свидетельствует о желании объяснить существующие экспериментальные результаты по исследованию дефектообразования во время роста монокристаллов кремния, которые не укладываются в рамки рекомбинационно-диффузионной модели [20–22]. Основным таким экспериментальным результатом является наличие преципитации примеси во время роста кристалла [23]. Отметим, что такие „ревизионистские“ взгляды были незамедлительно подвергнуты критике [18].

На базе рекомбинационно-диффузионной модели разработана математическая модель динамики точечных дефектов в кремнии, которая количественно объясняет гомогенный характер образования микропор и дислокационных петель и является основой для понимания связи между дефектной структурой кристалла и процессами, происходящими в расплаве [24]. Расчет концентраций дефектов производится из предположения о быстрой рекомбинации вакансий и собственных межузельных атомов кремния в сравнительно узкой области вблизи фронта кристаллизации, что приводит к тому, что первичные дефекты находятся в равновесных концентрациях [13]. Исходя из потока дефектов вглубь кристалла, можно получить концентрацию оставшихся первичных дефектов после прохождения узкой рекомбинационной области. При дальнейшем охлаждении кристалла в процессе вытягивания первичные дефекты собираются в скопления: микропоры в области преобладания вакансий и дислокационные петли в области преобладания собственных межузельных атомов кремния [24].

Модель динамики собственных точечных дефектов в общем случае состоит из трех подходов: строгого, упрощенного и дискретно-континуального [25]. Наиболее строгая модель („rigorous model“) требует решения интегрально-дифференциальных уравнений для полей концентраций точечных дефектов, и в ней распределение ростовых микродефектов является функцией координат, времени и времени эволюции распределения размера микродефекта [24,26–29]. Упрощенная модель („lumped model“) использует аппроксимацию среднего радиуса дефекта квадратным корнем из средней

площади дефекта [25]. Эта аппроксимация учитывается в добавочной переменной, которая пропорциональна общей площади поверхности дефекта. Упрощенная модель эффективна при расчетах двумерного распределения ростовых микродефектов [19,25]. Обе модели используют классическую теорию зарождения, предполагая расчет образования стабильных зародышей и кинетики диффузионно-ограниченного роста дефектов. Дискретно-континуальное приближение („discrete-continuous model“) предполагает комплексный подход: решение дискретных уравнений для мельчайших дефектов и решение уравнений Фоккера–Планка для дефектов большего размера [30–32]. Все эти модели количественно объясняют гомогенный характер образования микропор и дислокационных петель [24]. Образование микропор или дислокационных петель начинается при температурах $T \leq T_m - 300$ [13,14]. Предполагается, что преципитация примеси происходит только на этапе термической обработки кристалла [19,24,25,33].

Отрицание экспериментальных результатов преципитации примеси во время роста кристалла кремния является существенным недостатком модели динамики точечных дефектов. При этом концентрации примесей кислорода и углерода в сверхчистых нелегированных монокристаллах кремния на два-три порядка больше концентраций собственных точечных дефектов. Отметим, что до последнего времени теоретическое описание преципитации примеси во время охлаждения кристалла после выращивания было невозможно. Это связано с тем, что согласно термодинамической теории флуктуаций функция распределения зародышей различного размера

$$f_0(R) \sim \exp \left\{ - \frac{\Delta G(R)}{kT} \right\},$$

где ΔG — минимальная энергия, которую необходимо затратить для создания зародыша заданного размера, k — коэффициент Больцмана [34]. В этом случае образование при высоких температурах критического зародыша весьма проблематично.

4. Диффузионная модель образования ростовых микродефектов

Экспериментальные исследования ростовых микродефектов за последние двадцать лет позволили разработать новую физическую модель образования ростовых микродефектов. Принципиальное отличие этой модели от других разновидностей модели динамики точечных дефектов заключается в отношении к вопросу рекомбинации собственных точечных дефектов при высоких температурах. Если модели динамики точечных дефектов предполагают быструю рекомбинацию собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации [13], то новая модель ее отвергает. Эта физическая модель

базируется на широком спектре экспериментальных результатов [2–4,6–11,16,35] и позволяет провести теоретическое описание образования всех типов ростовых микродефектов. Эта модель получила название диффузионной модели образования ростовых микродефектов.

Процесс дефектообразования в соответствии с диффузионной моделью происходит в три стадии [12,23]: 1) образование вблизи фронта кристаллизации примесных комплексов; 2) образование, рост и коалесценция преципитатов в процессе охлаждения кристалла от температуры кристаллизации (плавления) до комнатной температуры; 3) образование при $T \leq 1423$ К микропор или дислокационных петель в зависимости от значения ростового параметра (параметра роста) V_g/G_a .

Этот механизм давал хорошее качественное описание экспериментальных результатов по исследованию дефектной структуры кремния. Однако при его применении возникали два вопроса.

1. Почему взаимодействие „примесь-собственный точечный дефект“ в области высоких температур имеет преимущество перед рекомбинационными процессами собственных точечных дефектов?

2. На каком основании можно провести согласование процесса высокотемпературной преципитации с положениями классической теории зарождения частиц второй фазы?

4.1. О рекомбинации собственных точечных дефектов в кремнии и классической теории зарождения. Ответ на первый вопрос был дан с помощью термодинамического расчета рекомбинационных параметров (высоты рекомбинационного барьера, времени рекомбинации, фактора рекомбинации), которые положены в основу модели динамики собственных точечных дефектов. Этот расчет был проведен с использованием основных положений физической модели образования ростовых микродефектов [12] и микроскопической модели рекомбинационного барьера [36,37]. Суть этой модели заключается в том, что зависимость рекомбинационного барьера от температуры определяется конфигурацией собственных точечных дефектов при высоких температурах. При высоких температурах собственные междоузельные атомы кремния и вакансии растянуты на несколько атомных объемов, то есть вокруг точечного дефекта имеется разупорядоченная (аморфная) область, простирающаяся изотропно вплоть до атомов второй координационной сферы. Согласно [37] рекомбинация может иметь место только в случае одновременного сжатия обоих дефектов в окрестности одного атомного объема.

Для предложенной модели дефекта температурную зависимость конфигурационной энтропии в области высоких температур (вблизи фронта кристаллизации) можно представить в форме [38]

$$S_c(T) = S_\infty(1 - T_k/T), \quad (1)$$

где S_∞ является предельным значением S_c (при $T \rightarrow T_m$); T_m — температура плавления; T_k — характе-

ристическая температура. T_k является минимальной температурой образования структурных несовершенств в бездислокационных монокристаллах кремния, и ее можно оценить как $T_k = 450^\circ\text{C} = 723\text{ K}$ в качестве средней температуры образования термодоноров в кремнии [39].

Было показано, что процесс рекомбинации собственных точечных дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния вблизи фронта кристаллизации практически невозможен вследствие наличия рекомбинационного барьера [39]. Высота рекомбинационного барьера при $T \rightarrow T_m$ составляет $\sim 2\text{ eV}$ [39]. Теория протяженных конфигураций, а также рекомбинационного барьера нашла подтверждение в ряде современных работ [40–44]. Отметим авторов работы [44], которые проводили расчет энергии образования критического зародыша SiC. Они показали, что в области высоких температур вдоль определенного направления в кремнии этот энергетический барьер значительно ниже барьера для рекомбинации собственных точечных дефектов [44,45]. При этом свободная энергия образования новой фазы включает в себя не только возможность образования зародыша преципитата, но и зародыша последующего дефекта, в частности, дислокационных петель и микропор [46]. После зарождения преципитатов и их укрупнения они могут упруго взаимодействовать по другим кристаллографическим направлениям [47].

Ответ на второй вопрос был получен недавно [48]. Классическая теория зарождения частиц второй фазы говорит о том, что критические зародыши малых размеров с большей вероятностью должны возникать в области низких температур [49]. Критический размер зародыша увеличивается с увеличением температуры [50]. Исходя из этих положений, теоретическое рассмотрение размера критического зародыша позволило получить следующую формулу [51]

$$R_C = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_X S_i^{-\gamma_i} S_v^{\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad (2)$$

где $S_X = C_X/C_X^{eq}$, $S_i = C_i/C_i^{eq}$, $S_v = C_v/C_v^{eq}$ — характеристика пересыщения, соответственно, атомов примеси, собственных межузельных атомов кремния и вакансий; σ — плотность поверхностной энергии интерфейса между преципитатом и матрицей; μ — модуль сдвига кремния; δ и ϵ — относительные линейная и объемная деформации несоответствия преципитата и матрицы; γ_i и γ_v — доли собственных межузельных атомов кремния и вакансий, приходящиеся на один присоединенный к преципитату атом примеси; V_p — объем молекулы преципитата; $u = (1 + \gamma_i x + \gamma_v x)^{-1} \left(\frac{1+\epsilon}{1+\delta}\right)^3$. Формула (2) верна для случая когерентного сопряжения фаз и используется для описания преципитации кислорода в кремнии в результате термических обработок.

Однако экспериментальные исследования показывают, что в основе дефектообразования в сверхчистых монокристаллах кремния лежит взаимодействие „примесь-собственный точечный дефект“ [12]. В то же время

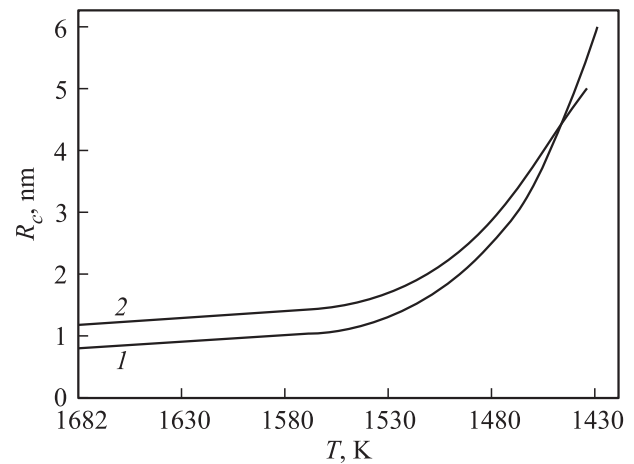


Рис. 1. Температурные зависимости критических радиусов преципитатов кислорода (1) и углерода (2) ($V = 0.6\text{ mm/min}$, $G = 2.5\text{ K/mm}$, $C_{0,C} = 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) [48].

широко известно, что образование и развитие ростовой микродефектной структуры кремния обусловлено тепловыми условиями роста и охлаждения кристалла [1,12–15,23]. Распределение температуры по длине слитки во время его охлаждения в зависимости от тепловых параметров выращивания меняется по закону

$$1/T = 1/T_m + GZ/T_m^2, \quad (3)$$

где Z — расстояние от фронта кристаллизации [13,24]. Учет радиальной неоднородности температурного поля возможен по формуле $G(r) = G_a + (G_e - G_a)(r/R_s)^2$, где R_s — радиус кристалла; G_e — осевой температурный градиент на краю кристалла, r — текущая координата в диапазоне от 0 до R_s [52]. Если ввести в формулу (3) скорость роста кристалла, то получим [48]

$$T(t) = \frac{T_m^2}{T_m + VGt}. \quad (4)$$

Тогда с учетом того, что C_v^{eq} , C_i^{eq} зависят от T формула (2) преобразуется к виду

$$R_C = \frac{2\sigma u V_p}{kT(t) \ln(S_X S_i^{-\gamma_i} S_v^{\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}. \quad (5)$$

Учет влияния тепловых условий роста монокристаллов кремния в виде зависимости $T(t)$ позволяет теоретически описать условия зарождения, роста и коалесценции преципитатов от температуры кристаллизации до комнатной температуры (рис. 1) [48].

Минимальный размер критического зародыша наблюдается в начальном состоянии при $T = 1682\text{ K}$ и увеличивается с понижением температуры [48]. При $T \approx 1455\text{ K}$ критические радиусы преципитатов кислорода и углерода имеют одинаковые значения, а затем критический радиус кислорода растет быстрее. Увеличение критического радиуса преципитатов в процессе

охлаждения кристалла приводит к резкому снижению их скорости роста и, соответственно, резкому снижению скорости преципитации (рис. 1) [48]. Минимальные значения R_C (при $T = 1682$ К) растут с увеличением скорости роста кристалла или осевого температурного градиента на фронте кристаллизации [48].

Тогда модель Vanhellemont–Clayes [51] применима не только для описания образования зародышей преципитатов в кремнии в процессе термических воздействий, но и распространяется на процессы охлаждения кристалла во время выращивания. Следовательно, взаимодействие „примесь-собственный точечный дефект“ носит фундаментальный характер и определяет дефектную структуру кристалла от начала кристаллизации до создания готового прибора.

Полученные ответы на два принципиальных вопроса позволили в ряде работ разработать теоретические основы диффузионной модели дефектообразования в полупроводниковом кремнии [53–56]. Центральное место в этих разработках занимает модель высокотемпературной преципитации [53]. Эта модель позволяет по-новому взглянуть на процессы распада твердых растворов дефектов в кристаллах.

4.2. О высокотемпературной преципитации примеси во время роста кристалла. Распад твердого раствора начинается с процесса зарождения, то есть образования физически различных центров, которые затем растут. Этот рост приводит к выделению новой фазы внутри исходного твердого раствора. В общем, преципитация второй фазы происходит в три этапа: локальная флуктуация химического потенциала (образование зародыша), формирование стабильного зародыша, рост и коалесценция преципитатов [34].

Отсутствие рекомбинации собственных точечных дефектов в области высоких температур приводит к тому, что во время охлаждения кристалла после прохождения диффузионной зоны возникает избыточная концентрация собственных точечных дефектов. Исчезновение избыточных собственных точечных дефектов происходит на стоках, роль которых в этом процессе играют фоновые примеси кислорода и углерода [12,56]. В работах [57,58] был проведен расчет образования комплексов „примесь-собственный точечный дефект“ во время роста кристаллов кремния с учетом упругого взаимодействия между составляющими комплекса. Этот расчет актуален на начальных стадиях образования зародышей, когда их размеры малы и применение континуальных дифференциальных уравнений Фоккера–Планка невозможно. Рассмотрение взаимодействий типа „собственный точечный дефект-примесь“ показало, что граница фронта реакции образования комплекса (кислород-вакансия и углерод-собственный междоузельный атом) находится на расстоянии $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ мм от фронта кристаллизации, то есть процесс комплексообразования происходит вблизи фронта кристаллизации [57]. Это расстояние представляет собой диффузионный слой, на котором, ввиду

отсутствия при высокой температуре рекомбинации собственных точечных дефектов, возникает их избыточная концентрация.

Для описания кинетики одновременного зарождения в пересыщенном твердом растворе примеси в кремнии частиц новой фазы нескольких типов была рассмотрена система, состоящая из атомов кислорода, углерода, вакансий и собственных междоузельных атомов кремния [53]. Рассмотрение массового баланса точечных дефектов в кристалле с помощью системы уравнений диффузии для собственных междоузельных атомов кремния, атомов кислорода, углерода и вакансий привело к соответствующей системе взаимосвязанных уравнений Фоккера–Планка. Взаимодействие такой системы во время охлаждения кристалла от 1683 К приводит к образованию преципитатов кислорода и углерода [12,53,56]. Результаты расчетов дифференциальных уравнений в частных производных типа Фоккера–Планка подтверждают, что процессы зародышеобразования проходят очень быстро вблизи фронта кристаллизации [53].

На второй стадии проходит рост скоплений без изменения их числа. При этом происходит существенное уменьшение степени пересыщения твердого раствора. Анализ изменения среднего радиуса преципитата $R(t)$ на этой стадии показывает, что фазовый переход происходит по механизму зарождения и роста новой фазы, причем оба эти процесса не разделены во времени и идут параллельно [54].

На третьей стадии процесса, когда частицы возникшей фазы достаточно велики, пересыщение мало, новые частицы уже не образуются, а определяющую роль играет коалесценция, которая сопровождается растворением мелких и ростом крупных частиц [54]. Анализ данных компьютерного моделирования кристаллов показывает, что конечный размер преципитатов находится в пределах (2.0–6.5 мм), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [59,60].

Процесс преципитации (зарождение, рост и коалесценция частиц второй фазы) проходит во всем диапазоне температур охлаждения кристалла ($T \sim 1682–300$ К) после выращивания [56]. Этот процесс может замедляться или приостанавливаться в узком диапазоне температур (при $T \leq T_m - 300$ К, где T_m — температура кристаллизации), когда, в зависимости от тепловых параметров роста кристалла, возникают условия для гомогенного образования микропор или дислокационных петель [24, 55]. Причем наличие в кристалле при $T \leq T_m - 300$ К уже сформировавшихся преципитатов приводит к тому, что образование дислокационных петель, в основном, обусловлено действием деформационного механизма [55].

Данные вычислительного эксперимента по исследованию микропор подтвердил их коагуляционный характер образования [24,55]. Однако подобный расчет для дислокационных петель выявил расхождение в три порядка между расчетными и экспериментально наблюдаемыми их концентрациями. Это связано с тем, что,

в отличие от микропор, которые образуются только за счет действия коагуляционного механизма, образование дислокационных петель происходит за счет действия, как коагуляционного, так и деформационного механизмов [55]. Кинетическая модель образования и роста междоузельных дислокационных петель предполагает, что формирование и развитие дислокационных петель обусловлено высокотемпературной преципитацией фоновых примесей, когда возникает несоответствие между параметрами матрицы кристалла и преципитата [61]. Накопление упругой энергии во время роста преципитата вызывает потерю когерентности с матрицей, когда уже невозможно установить однозначное соответствие между атомами по разные стороны границы раздела. Это приводит к структурной релаксации преципитатов, которая происходит с помощью образования и перемещения дислокационных петель. Рост и коалесценция дислокационных петель обеспечивается, в основном, за счет генерации междоузельных атомов кремния растущими преципитатами, а также растворением малых дислокационных петель [61].

5. Диффузионная модель образования ростовых микродефектов — необходимое условие для теоретического описания дефектной структуры кристаллов

Любая теоретическая модель должна связывать воедино рассмотрение процессов образования и развития дефектной структуры во время роста кристалла и его технологических обработок. В работе [62] рассмотрена возможность применения математического аппарата диффузионной модели образования ростовых микродефектов к формированию дефектной структуры в легированном бездислокационном монокристалле кремния в результате термических обработок. В этом случае формула (4) имела вид $T(t) = \text{const}$. На рис. 2 приведены зависимости критического радиуса преципитатов кислорода (1) и углерода (2) от температуры термической обработки [62].

Во время термической обработки при $T = 730$ K размер критического зародыша преципитата кислорода составляет 2,7 nm, а размер критического зародыша преципитата углерода — около 8,7 nm. Минимальные значения критических радиусов преципитатов достигаются в начальном состоянии при $T = 730$ K и увеличиваются с увеличением температуры. С ростом температуры отжига кристаллов возрастают и размеры критических зародышей преципитатов. Кроме того, с увеличением концентрации кислорода при постоянной температуре отжига уменьшается размер критического зародыша [62].

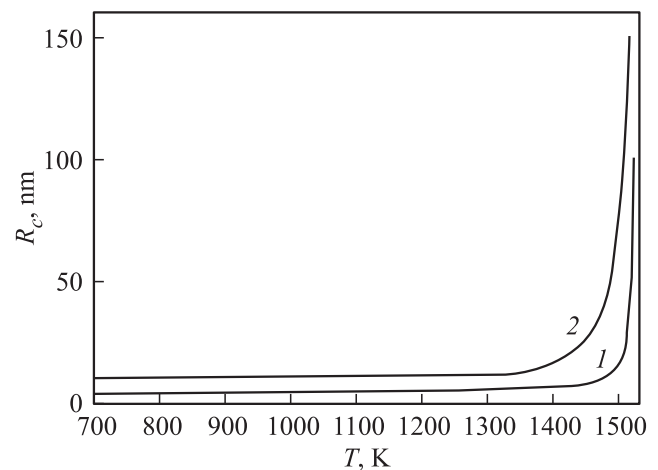


Рис. 2. Зависимость критического радиуса преципитатов кислорода (1) и углерода (2) от температуры термической обработки [62].

Кинетика преципитации при нагреве кристалла аналогична кинетике преципитации во время охлаждения кристалла во время его выращивания. Однако результаты расчетов совместно с большим значением размера критического зародыша преципитата углерода по сравнению с размером критического зародыша преципитата кислорода могут свидетельствовать о том, что при термических обработках идет, в основном, преципитация кислорода [62].

Реальные монокристаллы кремния содержат ростовые микродефекты, которые при термических обработках служат стоками для собственных точечных дефектов и атомов примесей. Следовательно, одновременно возможен как рост преципитатов, образовавшихся во время выращивания монокристалла, так и образование новых преципитатов. Трансформация и образование преципитатов во время термической обработки приводят к пересыщению кристалла собственными междоузельными атомами. Этот процесс, в зависимости от условий образования исходной дефектной структуры и параметров термической обработки, вызывает образование и рост дислокационных петель, дефектов упаковки, а также сокращение в размерах или растворение микропор [12,56,62].

Применение диффузионной модели образования ростовых микродефектов к формированию ростовой и постростовой дефектной структуры позволяет с единой позиции описывать образование дефектной структуры в монокристаллическом кремнии, начиная от роста кристалла до создания прибора. Рис. 1 и 2 являются доказательством универсальности диффузионной модели дефектообразования в кремнии. Построение такой универсальной модели дефектообразования обеспечивает прогнозирование особенностей формирования микродефектов на различных этапах технологического процесса.

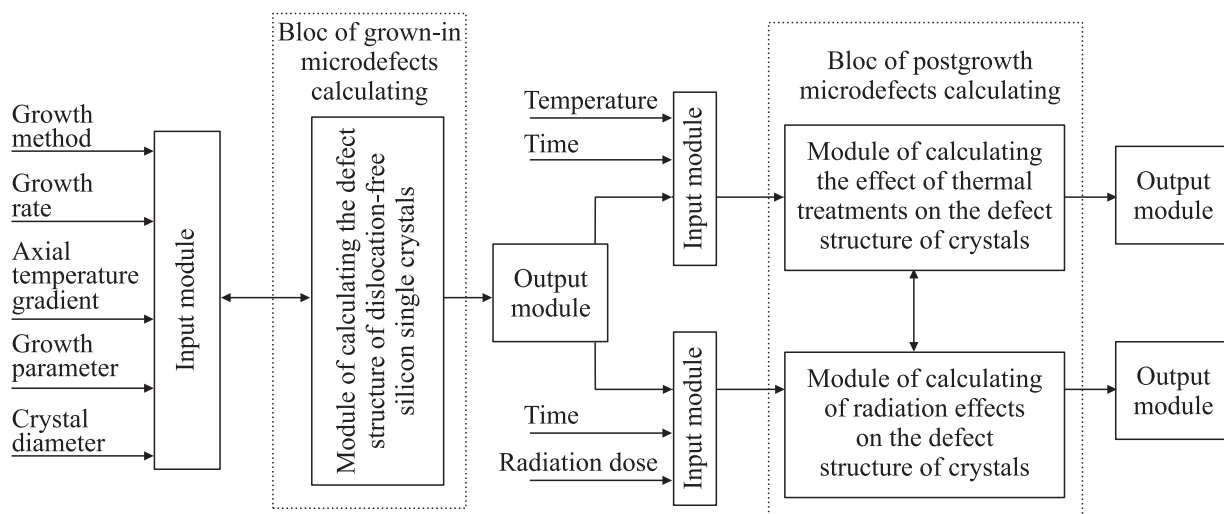


Рис. 3. Информационно-логическая схема информационной системы [63].

6. Инженерия дефектов в кремнии и алгоритм расчета дефектной структуры кристаллов

Универсальность диффузионной модели дефектообразования в сверхчистых монокристаллах кремния может иметь два аспекта своего применения.

Первый аспект связан с инженерией дефектов в кремниевых кристаллах. Чрезвычайно важно не только выращивать кристаллы с точно известной дефектной структурой (заданными свойствами), но и управлять этой структурой во время технологических процессов создания приборов [63]. С этой точки зрения диффузионная модель является первым теоретическим описанием образования и развития дефектной структуры полупроводникового кремния, которое с единых позиций может рассматривать процессы взаимодействия точечных дефектов от момента начала роста кристалла до создания готового изделия.

Математический аппарат диффузионной модели с помощью современных информационных технологий может быть положен в основу программного комплекса для анализа и расчета образования ростовых и постростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния [56]. С помощью программного комплекса можно определить необходимые условия роста кристалла и режимы его обработок для получения точно определенной дефектной структуры [64]. Для построения программного комплекса была разработана методика анализа и расчета ростовой дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния [52].

Программный комплекс осуществляет имитацию реального эксперимента, с максимальной точностью воспроизводя реальную характеристику процесса выращивания монокристаллов кремния. Он позволяет определять тепловые условия роста кристаллов, прогнози-

ровать и управлять дефектной структурой кристалла. Программный продукт позволяет экономить значительные средства и время, которые уходили на проведение экспериментальных исследований дефектной структуры с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновских методов наблюдения дефектов. Замена экспериментальных исследований структуры адекватными им теоретическими исследованиями с помощью программного комплекса указывают на то, что комплекс является новым виртуальным экспериментальным прибором [64].

Возможности применения диффузионной модели для описания дефектообразования во время роста кристалла и во время технологических обработок были учтены при разработке специализированной информационной системы для анализа и управления дефектной структурой бездислокационных монокристаллов кремния (рис. 3) [63].

На вход системы поступают значения параметров роста бездислокационных монокристаллов кремния (метод выращивания, скорость роста V_g , осевой температурный градиент G_a , параметр роста Воронкова $V_g/G_a = \xi_{crit}$, диаметр кристалла). Модуль вывода блока расчета ростовых микродефектов выдает информацию о типе дефекта, его размерах и концентрации.

Во время производства полупроводниковых приборов трансформация дефектной структуры происходит за счет термических обработок и действия излучения. Блок расчета постростовых микродефектов содержит модули расчета влияния термических обработок и излучений на дефектную структуру приборов. Модули взаимосвязаны, так как термическая обработка используется для отжига радиационных нарушений. На входы этих модулей поступает информация об исходной дефектной структуре кристаллов совместно с параметрами технологических воздействий (температура, время, доза облучения). С модулей выводов блока расчета постростовых

микродефектов снимается информация о типе дефектов, их размерах и концентрации [63].

Блок расчета ростовых микродефектов занимает центральное место в информационной системе. Это связано с тем, что исходная дефектная структура кристалла определяет дефектную структуру приборов. Можно исследовать с помощью этого блока дефектную структуру выращенного кристалла с заданными температурными условиями роста. И наоборот, можно задать дефектную структуру кристалла и определить необходимые для нее температурные условия выращивания. Следовательно, информационная система является не только виртуальным экспериментальным прибором, но и способом для инженерии дефектов кристалла. Аналогичный подход можно применить и для блока расчета постростовых микродефектов. Такая информационная система может быть использована:

- для моделирования инженерии дефектов в кристаллах кремния во время их роста;
- для моделирования инженерии дефектов в кристаллах кремния во время изготовления приборов;
- для применения в качестве инструмента исследования процессов дефектообразования в кремнии.

Первый аспект универсальности применения диффузионной модели имеет практическое значение для производства полупроводникового кремния и приборов на его основе. Второй аспект ее применения носит фундаментальный характер. Корректировка традиционных представлений о доминирующей роли собственных точечных дефектов показала, что полупроводниковый кремний, являясь предельно чистым и совершенным по структуре материалом, сам может рассматриваться в качестве исходной модели для построения теоретических моделей дефектообразования в других полупроводниковых материалах и металлах. В данном обзоре нами даны только оценочные суждения о характере и использовании второго аспекта. Для детального подтверждения наших суждений (предположений) необходимы теоретические работы специалистов, которые занимаются исследованиями других твердотельных материалов.

Диффузионная модель показывает, что основную роль в процессе дефектообразования играет преципитация примеси [56]. Полученные математические модели и предложенные методы их решения в кремнии позволяют формулировать и решать многие задачи по кинетике диффузионных процессов в твердых телах. Диффузионная модель может быть применима для математического описания таких процессов как преципитация примесей, порообразование, образование дислокационных петель в кристаллах и др. Две стадии процесса распада пересыщенного раствора точечных дефектов (по вакансионному и междоузельному механизмам) позволяют дать описание реакциям взаимодействия между собственными точечными дефектами и примесями, а также модификации дефектно-примесной системы во время охлаждения кристалла после выращивания. Первичность процессов высокотемпературной преципита-

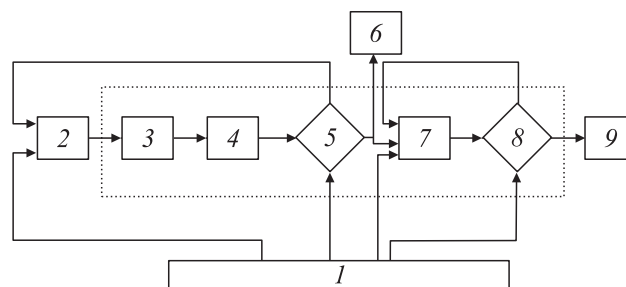


Рис. 4. Блок-схема алгоритма расчета дефектной структуры кристалла.

ции является фундаментальной особенностью, которая определяет общую кинетику дефектообразования в высокосоввершенных кристаллах как полупроводников, так и металлов [48,56].

Общность подхода не исключает наличия особенностей применения диффузионной модели для различных материалов. Эти особенности связаны с различными тепловыми условиями роста кристаллов и различными типами их кристаллической структуры. Специфика дефектообразования при высоких температурах в металлах, особенно плотноупакованных, связана с тем, что концентрация равновесных междоузельных атомов на много порядков меньше, чем равновесных вакансий [65]. При охлаждении кристалла конденсация неравновесных вакансий осуществляется в виде образования вакансионных дисков [66]. В результате захлопывания вакансионных дисков образуются призматические дислокационные петли [67]. Этот механизм аналогичен механизму образования микропор в рыхлой решетке полупроводников, который, однако, не приводит к образованию дислокационных петель в полупроводниках. В то же время процесс высокотемпературной преципитации примеси в металлах способствует деформационному механизму образования дислокационных петель. Возможно, совместное действие вакансионного и деформационного механизмов образования дислокационных петель является основной причиной того, что выращивание бездислокационных монокристаллов металлов затруднено по сравнению с полупроводниками. В то же время, в случае выращивания кристаллов полупроводниковых соединений, содержащих летучий компонент, важным дополнительным источником дислокационных петель может являться отклонение состава от стехиометрии [68].

Специфика выращивания и отличия кристаллической структуры различных бездислокационных монокристаллов должна в обязательном порядке учитываться в физической модели и математических построениях диффузионной модели. Однако в любом случае в основе алгоритма ее применения лежит процесс высокотемпературной преципитации, который определяет весь последующий ход образования дефектной структуры кристаллов (рис. 4).

База данных экспериментальных исследований 1 (БДЭИ) должна содержать все известные экспериментальные данные о кристалле. Например, это могут быть данные (i) о кристаллической структуре, методе выращивания, тепловых параметрах роста кристалла; (ii) о типах дефектов, их размерах и концентрации, температурах образования дефектов; (iii) о физической модели образования дефектов; (iv) о режимах и времени термических обработок и т.п. Необходимые данные из БДЭИ поступают на модуль входа 2 диффузионной модели для расчетов дефектной структуры с помощью модели высокотемпературной преципитации 3. Эта модель должна быть трансформирована с учетом специфики того или иного типа кристаллов. Например, для полупроводниковых кристаллов с рыхлой структурой необходимо использовать двухстадийный механизм образования ростовых дефектов. А в случае плотноупакованных кристаллов металлов может быть использована его одностадийная модификация.

Далее производится расчет и анализ образования вторичной дефектной структуры кристаллов 4 (например, дислокационных петель, микропор, дефектов упаковки, дислокаций и др.). Результаты расчетов сравниваются с данными БДЭИ (блок сравнения 5). При хорошем согласовании с данными БДЭИ результаты расчетов могут служить характеристиками исходной дефектной структуры кристалла 6 и использоваться для расчетов и анализа дефектной структуры кристалла после разнообразных термических обработок 7. Если согласования не удается получить, то расчеты повторяются вновь до момента получения результатов с заданной погрешностью. При этом возможно проведение уточнения математических моделей и (или) экспериментальных результатов БДЭИ.

После расчетов термических обработок вышеописанный процесс вычислений повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто хорошее согласование между теоретическими результатами и данными БДЭИ (блок сравнения 8). В этом случае результаты расчетов могут служить характеристиками дефектной структуры прибора 9. На основе предлагаемого алгоритма можно разработать программное обеспечение для анализа и расчета дефектной структуры кристалла и приборов на его основе.

7. Заключение

Экспериментальные и теоретические исследования сверхчистых бездислокационных монокристаллов кремния показали, что образование дефектной структуры во время роста кристалла идет в направлении: от высокотемпературной преципитации примеси до образования вторичных ростовых дефектов (микропор или дислокационных петель). Полное описание процесса дефектообразования дает диффузионная модель образования ростовых микродефектов. Математический аппарат диффузионной модели позволяет разработать программное

обеспечение для анализа и расчета дефектной структуры кремния. Диффузионная модель может быть использована для расчета дефектообразования в кремнии после разнообразных термических обработок.

Предполагается, что диффузионную модель можно применять для расчета и анализа дефектной структуры других кристаллических материалов. Применение диффузионной модели для других кристаллов неизбежно должно вызвать ее трансформацию с учетом параметров физической модели образования дефектов в данном кристалле. Специфика выращивания и отличия кристаллической структуры различных монокристаллов должна в обязательном порядке учитываться в физической модели и математических построениях диффузионной модели. Однако в любом случае в основе алгоритма ее применения лежит процесс высокотемпературной преципитации, который определяет весь последующий ход образования дефектной структуры кристаллов. Диффузионная модель дефектообразования может быть идеальной платформой для многофункционального решения многих ключевых проблем современной физики твердого тела, таких как дефектообразование в твердых телах, инженерия дефектов в твердых телах, управления физическими свойствами твердотельных структур и т.п.

В настоящей работе предложен алгоритм расчета и анализа дефектной структуры кристаллов. Приведена блок-схема алгоритма. На основании блок-схемы можно создать программный продукт для анализа и расчета дефектной структуры кристаллов.

Список литературы

- [1] A.J.R. d Kock. In: Defects in semiconductors / Eds J. Narayan, T.Y. Tan. North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1981). P. 309.
- [2] А.А. Ситникова, Л.М. Сорокин, И.Е. Таланин, К.Л. Малышев, Э.Г. Шейхет, Э.С. Фалькевич. ФТТ **28**, 1829 (1986).
- [3] A. Bourret, J. Thibault-Desseaux, D.N. Seidman. J. Appl. Phys. **55**, 825 (1984).
- [4] V.T. Bublik, N.M. Zotov. Crystallogr. Rep. **44**, 635 (1997).
- [5] S. Sadamitsu, S. Umeno, Y. Koike, M. Hourai, S. Sumita, T. Shigematsu. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3675 (1993).
- [6] K. Harada, H. Tanaka, T. Watanabe, H. Furuya. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3194 (1998).
- [7] V.I. Talanin, I.E. Talanin, D.I. Levinson. Semicond. Sci. Technol. **17**, 104 (2002).
- [8] P.M. Petroff, A.J.R. d Kock. J. Cryst. Growth **30**, 117 (1975).
- [9] H. Föll, B.O. Kolbesen. J. Appl. Phys. **8**, 319 (1975).
- [10] M. Itsumi. J. Cryst. Growth **237–239**, 1773 (2002).
- [11] M. Kato, T. Yoshida, Y. Ikeda, Y. Kitagawara. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5597 (1996).
- [12] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: New research on semiconductors / Ed. T.B. Elliot. Nova Science Publ., Inc., N.Y. (2006). P. 31.
- [13] V.V. Voronkov. J. Cryst. Growth **59**, 625 (1982).
- [14] V.V. Voronkov, B. Dai, M.S. Kulkarni. Comp. Sem. Sci. Technol. **3**, 81 (2011).
- [15] V.V. Voronkov. J. Cryst. Growth **310**, 442 (2008).
- [16] V.I. Talanin, I.E. Talanin, D.I. Levinson. Cryst. Res. Technol. **37**, 983 (2002).

- [17] P.J. Roksnoer, M.M.B. van den Boom. *J. Cryst. Growth* **53**, 563 (1981).
- [18] V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Cryst. Growth* **351**, 115 (2012).
- [19] M.S. Kulkarni. *J. Cryst. Growth* **303**, 438 (2007).
- [20] T. Abe. *J. Cryst. Growth* **327**, 1 (2011).
- [21] T. Abe, T. Takahashi. *J. Cryst. Growth* **334**, 16 (2011).
- [22] J. Vanhellemont. *J. Appl. Phys.* **110**, 063 519 (2011).
- [23] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Defect Diffusion Forum* **230–232**, 177 (2004).
- [24] M.S. Kulkarni, V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Electrochem. Soc.* **151**, G663 (2004).
- [25] M.S. Kulkarni. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6246 (2005).
- [26] W. Wijaranakula. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3306 (1993).
- [27] V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Cryst. Growth* **194**, 76 (1998).
- [28] T. Sinno, R.A. Brown, W. von Ammon, E. Dornberger. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 302 (1998).
- [29] K. Nakamura, T. Saishoji, T. Kubota, T. Iida, Y. Shimanuki, T. Kotooka, J. Tomioka. *J. Cryst. Growth* **180**, 61 (1997).
- [30] T. Sinno, R.A. Brown. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2300 (1999).
- [31] Z. Wang, R.A. Brown. *J. Cryst. Growth* **231**, 442 (2001).
- [32] R.A. Brown, Z. Wang, T. Mori. *J. Cryst. Growth* **225**, 97 (2001).
- [33] M.S. Kulkarni. *J. Cryst. Growth* **310**, 324 (2008).
- [34] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Физическая кинетика*. Наука, М. (1979). 420 с.
- [35] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *Phys. Status Solidi A* **200**, 297 (2003).
- [36] U. Gosele, W. Frank, A. Seeger. *J. Appl. Phys.* **23**, 361 (1980).
- [37] U. Gosele, W. Frank, A. Seeger. *Solid State Commun.* **45**, 31 (1983).
- [38] M. Ian Hodge. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102**, 195 (1997).
- [39] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **49**, 450 (2007).
- [40] J. Dzelme, I. Ertsinsh, B. Zapol, A. Misiuk. *Phys. Status Solidi A* **171**, 197 (1999).
- [41] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. van Landujt, J. Vanhellemont. *Phys. Status Solidi A* **171**, 147 (1999).
- [42] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev. *Cryst. Res. Technol.* **35**, 775 (2000).
- [43] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024 909 (2013).
- [44] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [45] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 313 001 (2014).
- [46] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Механика твердого тела* **2**, 122 (2013).
- [47] Р.В. Гольдштейн, М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник, К.Б. Устинов, П.С. Шушпанников. *ФТТ* **53**, 493 (2011).
- [48] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **56**, 1978 (2014).
- [49] J.W. Cristian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Pergamon Press. London (1965). 973 p.
- [50] E. Haimi. In: *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies* / Eds V. Lindroos, M. Tilli, A. Lehto, T. Motooka. Elsevier Publ., Inc., Oxford (2010). P. 59.
- [51] J. Vanhellemont, C. Claeys. *J. Appl. Phys.* **62**, 3960 (1987).
- [52] V.I. Talanin, I.E. Talanin, N.Ph. Ustimenko. *Crystallogr. Rep.* **57**, 26 (2012).
- [53] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1925 (2010).
- [54] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **53**, 114 (2011).
- [55] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **52**, 1751 (2010).
- [56] V.I. Talanin, I.E. Talanin. In: *Advances in crystallization processes* / Ed. Y. Mastai. INTECH Publ., Rijeka (2012). P. 611.
- [57] V.I. Talanin, I.E. Talanin, A.A. Voronin. *Can. J. Phys.* **85**, 1459 (2007).
- [58] V.I. Talanin, I.E. Talanin, A.A. Voronin. *Cryst. Rep.* **53**, 1124 (2008).
- [59] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich. *Phys. Status Solidi* **81**, 433 (1984).
- [60] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich. *Phys. Status Solidi* **90**, K31 (1985).
- [61] V.I. Talanin, I.E. Talanin. *J. Cryst. Growth* **346**, 45 (2012).
- [62] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. *ФТТ* **55**, 247 (2013).
- [63] V.I. Talanin, I.E. Talanin, N.Ph. Ustimenko. *Sci. Technol.* **2**, 130 (2012).
- [64] V.I. Talanin, I.E. Talanin, N.Ph. Ustimenko. *J. Crystallization Proc. Technol.* **1**, 13 (2011).
- [65] L.S. Metlov. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 165 506 (2011).
- [66] C.F. Bolling, D. Fainstein. *Phil. Mag.* **25**, 45 (1972).
- [67] И.К. Засимчук, Е.П. Павлова. *Кристаллография* **33**, 673 (1988).
- [68] A. Steinemann, H.R. Wintler, U. Zimmerli. *Helv. Phys. Acta* **41**, 1210 (1968).