

Кинетика образования кислородсодержащих термодоноров в кремнии и формирования их неоднородного распределения: аналитическое решение

© П.А. Селищев

Киевский университет им. Тараса Шевченко (Физический факультет),
02022 Киев, Украина

(Получена 17 июня 1999 г. Принята к печати 1 июня 2000 г.)

Рассматривается кинетика образования кислородсодержащих термодоноров в кремнии, когда атомарно-растворенный кислород интенсивно образует связанные состояния (комплексы). Получено аналитическое нестационарное однородное решение соответствующих нелинейных уравнений кинетики. Показано, что благодаря взаимодействию атомов кислорода однородное распределение их и их комплексов для определенных параметров задачи становится неустойчивым и развивается пространственно-периодическое распределение с периодом в диапазоне 10–1000 Å.

Технологической основой современной микроэлектроники является один из основных полупроводниковых материалов — монокристаллический кремний. Электрофизические, механические и технологические свойства кристаллического кремния в значительной мере определяются содержанием его основной сопутствующей примеси — кислородом. С присутствием кислорода связаны кинетика образования термодоноров и микродефектов, время жизни носителей заряда, эффективность геттерирования. В силу специфических свойств кислорода в кремнии, отличных от свойств других фоновых и легирующих примесей, он также выступает катализатором различных физических и технологических процессов. Роль кислорода становится особенно заметной при различных термообработках.

Проблемы исследования на протяжении последних сорока пяти лет [1,2], остаются весьма актуальными. Центральной из них, по-видимому, является проблема кинетики образования кислородсодержащих комплексов, связанная с преципитацией кислорода и возникновением термодоноров.

Установлено, что донорные свойства проявляют различные кислородсодержащие комплексы, предложен ряд моделей, описывающих кинетику их образования [2,3]. В работе [3] и последующих моделях [2] проанализирована система четырех нелинейных уравнений для однородных концентраций комплексов, состоящих из одного, двух, трех и четырех атомов кислорода. Предполагалось, что комплексы, содержащие более четырех атомов кислорода теряют свои донорные свойства. Нелинейные уравнения кинетики для концентрации кислорода и его комплексов, впервые предложенные в работе [3], решались либо в квазистационарном приближении, либо численно. Предложенные модели объясняют множество экспериментальных фактов, но сегодня установлено уже по крайней мере 9 типов электрически активных кислородсодержащих комплексов [2]. Кроме того, экспериментально измеренная концентрация термодоноров, возникающих при температурах 350–500°C, на несколь-

ко порядков выше, чем предсказывает теория. Для их формирования при 350–400°C требуется коэффициент диффузии кислорода в кремнии значительно больший реального.

Предлагаемый в данной работе теоретический подход позволяет преодолеть эти трудности. Во-первых, однородное, но нестационарное решение уравнений кинетики получено аналитически для любого числа различных типов кислородсодержащих комплексов, что позволяет проследить динамику процесса в целом, — в ее зависимости от параметров задачи, — как без использования квазистационарного приближения, так и в этом приближении, определив тем самым область его применимости.

Во-вторых, исследование устойчивости однородного распределения кислорода в кремнии показывает, что в области низких температур (в силу упругого взаимодействия между атомами кислорода и его комплексами) оно может быть неустойчиво по отношению к установлению неоднородного пространственно-периодического распределения. Действительно, как известно, кислород в кристаллической решетке кремния может образовывать различные конфигурации, которые являются межузельными, например в виде квазимолекулы Si–O–Si или в виде свободных межузельных атомов (метастабильная конфигурация), не связанных с решеткой и поэтому более подвижных. В силу анизотропии для некоторых направлений в кристалле однотипные дефекты притягиваются. Если температура облучаемого образца ниже определенного порогового значения, это притяжение станет доминировать над диффузией. Поэтому при появлении малейшей неоднородности, например в результате флуктуаций, подвижные комплексы будут двигаться так, чтобы поддержать образовавшуюся структуру.

Таким образом, распределение кислорода в кремнии будет зависеть от предварительной термообработки и может быть существенно неоднородным еще до начала отжига. Его локальная концентрация может значительно превосходить усредненную по объему и быть достаточной для образования более сложных комплексов (термодоноров) при повышении температуры.

В процессе отжига кремниевого образца диффузия кислорода, имеющая активационный характер, резко возрастает. Если температура образца не превышает порогового значения (в противном случае распределение кислорода станет однородным), неоднородность распределения кислорода в кремнии усиливается, кислородные комплексы, в том числе и имеющие электрическую активность, начинают формироваться в местах, где его концентрация более высокая.

Зависимость образования термодоноров от предварительной термообработки подтверждена экспериментально [1,2]. Экспериментально установлен целый ряд фактов неоднородного распределения собственных и примесных дефектов и их комплексов в кремнии [4,5], микроскоплений кислородсодержащих термодоноров [6,7]. Проявления упругих полей, вызываемых пространственно-периодическим изменением плотности примесно-дефектных скоплений межузельного типа в кремнии, исследованы в работе [8]. Квазипериодическое распределение бора в кремнии, инициированное ионной имплантацией бора, наблюдалось в работах [9,10].

Процессы развития неоднородности распределения и преципитации кислорода идут параллельно и контролируются его диффузией. Поэтому эти процессы могут быть вызваны не только отжигом, но и любым другим внешним воздействием, стимулирующим диффузию и создающим неравновесное состояние, при котором ассоциация кислородсодержащих комплексов доминирует над их распадом. Таким воздействием может быть, например, радиационное облучение.

Основные уравнения

Рассмотрим кристаллический кислородсодержащий образец кремния. Естественно предположить, что увеличению диффузии кислорода способствует переход его в метастабильную межузельную конфигурацию, которая более подвижна. Помимо этого к более высокому эффективному коэффициенту диффузии кислорода приводит учет его диффузии посредством комплексов, образованных им с дефектами и не имеющих общих связей с кристаллической решеткой [2]. Например, комплексов с дважды отрицательной вакансией (энергия миграции 0.18 эВ) и однократно отрицательным межузельным атомом (энергия миграции полагается равной 0.4 эВ) [2,11].

Подвижные, благодаря тому или иному механизму, атомы кислорода (их концентрацию будем описывать переменной n_1) образуют малоподвижные комплексы, которые могут содержать 2, 3, ..., i атомов кислорода (их концентрации n_2, n_3, \dots, n_i соответственно). Для описания накопления кислородсодержащих комплексов, когда процессы ассоциации доминируют над процессами распада, имеем хорошо известную систему уравнений:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\gamma_{1,2}n_1^2 - \operatorname{div} J + K, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\gamma_{i,i+1}n_i n_1 + \gamma_{i-1,i}n_{i-1}n_1. \quad (2)$$

Здесь $i = 2, 3, \dots$,

$$J = -D \left(\nabla n_1 - \frac{n_1 F}{T} \right) \quad (3)$$

— диффузионный поток подвижных атомов кислорода,

$$F(r) = - \sum_{i=1} \int \nabla V_{1,i}(r-r') n_i(r') dr' \quad (4)$$

— сила, которая действует на атомы кислорода, расположенные в точке r со стороны других атомов кислорода и их комплексов, расположенных в точке r' ; $V_{1,i}(r-r')$ — соответствующие потенциалы взаимодействия, природа которых может быть различна. Однако в дальнейшем для определенности будем полагать, что взаимодействие происходит посредством упругих полей; T — температура кристалла в энергетических единицах. Величина

$$K = K^* + \mu_v N n_v + \mu_i N n_1$$

описывает увеличение концентрации подвижного кислорода, которое складывается из скорости возбуждения метастабильной межузельной конфигурации и скоростей образования комплексов: вакансия–(атом кислорода) и (межузельный атом)–(атом кислорода); N — концентрация кислорода, здесь n_v и n_i — концентрации собственных вакансий и межузельных атомов, μ_v и μ_i пропорциональны коэффициентам диффузии вакансий (D_v) и межузельных атомов (D_i) соответственно. Величина K может быть мала, но вследствие высокой диффузии подвижного кислорода [12] его поток может быть значительным. Параметры $\gamma_{i,i+1}$ прямо пропорциональны коэффициенту диффузии $D = D(T)$ и поэтому зависят от температуры.

Как правило, в экспериментах определяется эффективный коэффициент диффузии кислорода [2]. Если использовать его в соотношении (1), то значение K следует положить равным нулю, а под величиной n_1 понимать полную концентрацию атомарно растворенного кислорода.

Не интересуясь явлениями вблизи поверхности, будем использовать циклические граничные условия.

Однородное распределение

В случае однородного распределения кислорода и его комплексов $J = 0$, а соотношения (1), (2) переходят в систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которая имеет единственное однородное решение. Величину $n_1(t)$ получаем непосредственным интегрированием (1):

$$n_1(t) = n_{st} \frac{1 + C \exp(-\zeta t)}{1 - C \exp(-\zeta t)}, \quad (5)$$

где $n_{st} = \sqrt{K/\gamma_{1,2}}$ — стационарное решение (1), к которому монотонно стремится со временем решение

для любых начальных условий;

$$C = (n_0/n_{st} - 1)/(n_0/n_{st} + 1),$$

$$\zeta = 2\sqrt{K\gamma_{1,2}}, \quad n_0 = n_1(t = 0). \quad (6)$$

Система уравнений (1), (2) посредством замены

$$t \rightarrow y = \int_0^t n_1(\tau) d\tau$$

приводится к системе линейных неоднородных зацепляющихся уравнений с постоянными коэффициентами

$$\frac{dn_i}{dy} - \gamma_{i,i+1}n_i = \gamma_{i-1}n_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots \quad (7)$$

Решая систему уравнений (7) и вновь переходя к переменной t , получаем

$$n_i(t) = n_1(t) \left(\prod_{l=1}^{i-1} (-\gamma_{l,l+1}) \right) \sum_{m=1}^i \frac{\left[\frac{n_1(t)}{n_0} \right]^p}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq m}}^i (\gamma_{m,m+1} - \gamma_{j,j+1})},$$

$$p \equiv \frac{\gamma_{m,m+1} - \gamma_{1,2}}{\gamma_{1,2}}. \quad (8)$$

Решение (5), (8) отвечает следующему начальному состоянию: $n_1(t = 0) = n_0$, $n_i(t = 0) = 0$ для $i \geq 2$. Оно получено в предположении, что $\gamma_{m,m+1} \neq \gamma_{j,j+1}$ при $m \neq j$. В стационарном случае

$$n_i(t) = n_i^{st} = \gamma_{1,2}n_{st}/\gamma_{i,i+1}.$$

При $K \rightarrow 0$ $n_1(t) \rightarrow n_0/(n_0\gamma_{1,2}t + 1)$ и $n_1(t) < n_0$ для $t > 0$.

Если $\gamma_{i,i+1} \gg \gamma_{1,2}$ для каждого $i > 1$, то первое слагаемое в (8) много больше, чем последующие, и ими можно пренебречь. В этом случае $n_i(t) \approx \gamma_{1,2}n_1(t)/\gamma_{i,i+1}$ и $n_i(t)/n_m(t) \approx \gamma_{m,m+1}/\gamma_{i,i+1}$.

Когда явление рассматривается на протяжении временного интервала Δt , в течение которого концентрации кислорода и его комплексов изменяются со временем незначительно (т.е. при $|\Delta n_1|/n_1 = \gamma_{1,2}n_1\Delta t \ll 1$), получаем приближенное квазистационарное решение, справедливое для времен, не превышающих величину Δt .

Знание однородного нестационарного решения (5), (8) системы уравнений (1), (2) позволяет в режиме активного образования кислородсодержащих преципитатов проследить изменение со временем концентрации комплексов, содержащих любое количество атомов кислорода, и более точно установить, какие из них электрически активны, сравнивая экспериментальную временную динамику изменения электрических свойств кристалла и соответствующие теоретические расчеты.

Устойчивость однородного квазистационарного распределения и образование пространственно-периодического распределения

Для исследования устойчивости квазистационарного однородного решения рассмотрим эволюцию его малых возмущений $\delta n_1(r, t)$ и $\delta n_i(r, t)$. Положим в (1), (2) $n_1(r, t) = n_1 + \delta n_1(r, t)$ и $n_i(r, t) = n_i + \delta n_i(r, t)$, где n_1 и n_i — однородные стационарные (квазистационарные) концентрации. Сохраняя только линейные члены, принимая во внимание, что $n_1(t) \approx n_0 \gg n_i$ для $i > 1$, и пренебрегая поэтому взаимодействием с комплексами, получаем линеаризованные уравнения для $\delta n_1(r, t)$ и $\delta n_i(r, t)$:

$$\frac{\partial \delta n_1}{\partial t} = -2\gamma_{1,2}n_1\delta n_1 - D\Delta\delta n_1 - \frac{D}{T} \times \text{div} \left[n_1(r) \int \nabla_r V(r - r') \delta n_1(r') dr' \right], \quad (9)$$

$$\frac{\partial \delta n_i}{\partial t} = -\gamma_{i,i+1}n_i\delta n_1 - \gamma_{i,i+1}n_1\delta n_i + \gamma_{i-1,i}n_{i-1}\delta n_1 + \gamma_{i-1,i}n_i\delta n_i. \quad (10)$$

Решение системы (9), (10) имеет вид

$$\delta n_1(r, t), \delta n_i(r, t) \simeq \exp(\lambda t + ikr).$$

Дисперсионное уравнение для декремента затухания λ следующее:

$$\left\{ \lambda + D[\gamma + k^2 + \alpha k^2 V(k)/V_0] \right\} \prod_{i=2} (\lambda + \gamma_{i,i+1}n_0) = 0, \quad (11)$$

где

$$\alpha = n_0V_0/T, \quad \gamma = 2\gamma_{1,2}/D, \quad V(k) = \int V(r) \exp(-ikr) dr.$$

Величина λ зависит от параметров задачи и при некоторых их значениях ($\alpha = \alpha_c$) величина $\text{Re } \lambda$ изменяет знак. Это происходит для определенного направления и определенной величины волнового вектора $k = k_c$. В дальнейшем будем полагать, что волновой вектор имеет именно это направление. Потенциал $V(k)$ может быть выражен через функцию Грина идеального кристалла [13]. Сохраняя первое и второе слагаемые, которые описывают дальнедействующее притяжение и короткодействующее отталкивание, имеем

$$V(k) = V_0(-1 + Bk^2), \quad (12)$$

где $V_0 = -V(k = 0)$ является функцией упругих модулей и изменения объема кристалла при введении в матрицу атома кислорода; коэффициент B — порядка квадрата нескольких периодов кристаллической решетки.

Когда взаимодействие между атомами кислорода превысит определенное пороговое значение и будет доминировать над влиянием диффузии, однородное состояние станет неустойчивым. Случайное увеличение концентрации кислорода в определенной плоскости приведет, благодаря анизотропии взаимодействия, к тому, что атомы кислорода будут стремиться расположиться в той же плоскости. Таким образом, формируются чередующиеся плоскости, обогащенные и обедненные кислородом. Они перпендикулярны k_c . Дальнейший рост α приведет к появлению неустойчивых мод с другими k , и неоднородное распределение станет более сложным, например квазипериодическим или трехмерным.

Бифуркационные, пороговые значения α и k , получаем из (11), положив

$$\operatorname{Re}[\lambda(\alpha_c, k_c)] = \lambda(\alpha_c, k_c) = 0, \quad \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{k=k_c} = 0,$$

$$\alpha_c = 1 + 2\sqrt{\gamma n_0 B} \left(\sqrt{\gamma n_0 B} + \sqrt{\gamma n_0 B + 1} \right), \quad (13)$$

$$k_c^2 = \frac{\alpha_c - 1}{2\alpha_c B}. \quad (14)$$

Период неоднородного распределения при $\alpha = \alpha_c$ равен $2\pi/k_c$.

Из анализа полученных данных следует, что пороговое значение $\alpha = \alpha_c$ повышается с ростом концентрации кислорода или с увеличением скорости формирования его подвижных комплексов. Численные оценки показывают, что величина $\alpha_c - 1$ порядка 10^{-3} – 10^{-4} . Период неоднородного распределения кислорода и его комплексов может меняться при этом немонотонно, его характерные изменения при варьировании параметров задачи от 10 до 1000 Å.

Время установления пространственно-периодического распределения в данной модели определяется диффузией кислорода и зависит от температуры. Следовательно, пространственно неоднородное состояние может наблюдаться в определенном интервале температур. Если температура кристалла выше пороговой, то неоднородное состояние не развивается, но если температура слишком низкая, то время его развития становится значительным.

Полученные результаты могут служить обоснованием сделанного авторами [4,7,14] предположения о роли неоднородного распределения кислорода в наблюдаемом ими появлении термодоноров при низких температурах. Поскольку при низких, но достаточных для диффузии температурах, реализуется неоднородное распределение кислородсодержащих комплексов, образование более сложных комплексов, имеющих электрическую активность (термодоноров), будет происходить прежде всего там, где локальная концентрация кислорода максимальна.

Список литературы

- [1] C.S. Fuller, J.A. Ditzenberg, N.B. Hannay. Phys. Rev., **96** (3), 833 (1954).
- [2] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния* (Київ, Інтерпрес ЛДТ, 1997).
- [3] W. Kaiser, H.L. Frish, H. Reiss. Phys. Rev., **112** (5), 1546 (1958).
- [4] И.В. Антонова, А. Мисюк, В.П. Попов, С.С. Шаймеев. ФТП, **31** (8), 998 (1997).
- [5] П.А. Павлов, В.И. Пашков, Т.Ю. Чигиринская. Письма ЖТФ, **15** (4), 57 (1989).
- [6] Н.Т. Баграев, Н.А. Витовский, Л.С. Власенко, Е.В. Машовец, О. Рахимов. ФТП, **17** (11), 1979 (1983).
- [7] А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, Л.І. Шпінар. УФЖ, **40** (10), 1079 (1995).
- [8] И.И. Колковский, В.В. Лукьяница. ФТП, **31** (4), 405 (1997).
- [9] М.А. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. ФТП, **31** (3), 338 (1997).
- [10] М.Г. Степанов, А.Б. Потапов, Г.Г. Малинецкий. Препринт № 69, Ин-т прикладной математики РАН (М., 1997).
- [11] И.Д. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. *Радиационные эффекты в кремнии* (Київ, Наук. думка, 1974).
- [12] Л.И. Мурич, В.П. Маркевич. ФТП, **22** (7), 1327 (1988).
- [13] М.А. Кривоглаз. *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Київ, Наук. думка, 1983).
- [14] Д.И. Бринкевич, В.П. Маркевич, Л.И. Мурич, В.В. Петров. ФТП, **26** (4), 628 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Kinetics of oxygen thermodonor creation in silicon and its nonhomogeneous distribution formation: analytic solution

P.A. Selishchev

Kiev T. Shevchenko University,
Physics department,
02022 Kiev, Ukraine

Abstract The author presents kinetics of oxygen thermodonor states formation in silicon under conditions when atomically dissolved oxygen forms certain complexes. An analytic nonstationary solution of corresponding non-linear kinetic equations is obtained. It is shown that because of the interaction of oxygen atoms the homogeneous state becomes unstable in certain conditions and spatial periodical distribution of oxygen atoms and their complexes takes place. Its period is 10–1000 Å.