

Моделирование кинетики роста октаэдрических и пластинчатых кислородных преципитатов в кремнии

© В.В. Светухин[¶], А.Г. Гришин, О.В. Приходько

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

(Получена 28 октября 2002 г. Принята к печати 3 декабря 2002 г.)

Предложена модель, позволяющая описать кинетику увеличения характерного размера октаэдрических и пластинчатых кислородных преципитатов в кремнии. Показано, что экспериментальные данные различных авторов по кинетике роста преципитатов хорошо описываются в приближении, что рост лимитирован диффузией, а геометрия преципитатов характеризуется постоянным эксцентриситетом.

Хорошо известно, что в зависимости от температуры кислородные преципитаты в кремнии могут принимать две различные формы: пластинчатую при низких температурах и октаэдрическую при высоких [1,2]. Данные о геометрии кислородных преципитатов и о кинетике их роста обычно получают из электронно-микроскопических наблюдений. В работе [1] проанализированы экспериментальные данные различных авторов и показано, что для роста размеров преципитатов характерна степенная зависимость от времени ($t^{0.5}$) и эта зависимость выполняется как для октаэдрических, так и для пластинчатых преципитатов.

В данной работе предлагается модель для описания кинетики увеличения размеров кислородных преципитатов различной геометрии.

В работе [3] предложена теоретическая модель преципитации точечных дефектов в кристаллах. Было показано, что кинетику преципитации точечных дефектов в полупроводниках можно описать с помощью дифференциального уравнения

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_0 N_c^{1-\alpha} [N(t) - N_e] [N(0) + mN_c - N(t)]^\alpha, \quad (1)$$

где $N(t)$ — концентрация межзельного кислорода, несвязанного в преципитаты; N_c — концентрация центров зарождения кислородных преципитатов; N_e — равновесная концентрация межзельного кислорода в кремнии; m — число атомов кислорода в центре зарождения (считается, что $m = 5$). Параметр α отвечает за геометрию преципитатов (для преципитатов с постоянным эксцентриситетом $\alpha = 1/3$ [3]). Кинетический коэффициент k_0 связан с коэффициентом диффузии межзельного кислорода D следующим образом: $k_0 = 4\pi D a$, где $a = 2.5 \text{ \AA}$, и может быть вычислен из плотности фазы SiO_2 .

Асимптотики уравнения (1) при больших и малых временах согласуются с теорией Хэма [4] и имеют следующий вид:

$$\frac{N(t) - N_e}{N(0) - N_e} = \exp\left\{-N_c \left\{(1-\alpha)[N(0) - N_e]^\alpha k_0 t\right\}^{\frac{1}{1-\alpha}}\right\}, \quad (2)$$

$$N(t) - N_e = A \exp\left\{-N_c^{1-\alpha} [N(0) + mN_c - N_e]^\alpha k_0 t\right\}. \quad (3)$$

Среднее число атомов кислорода в преципитатах $n(t)$ находится из закона сохранения числа атомов кислорода в кремнии:

$$n(t) = \frac{N(0) - N(t)}{N_c}. \quad (4)$$

Средний геометрический размер преципитатов $R(t)$ и число частиц в преципитатах $n(t)$ на начальной стадии преципитации описываются следующими асимптотическими выражениями [3]:

$$R(t) \propto t^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \quad n(t) \propto t^{\frac{1}{1-\alpha}}. \quad (5)$$

Температурная зависимость концентрации центров зарождения определяется из данных микроскопических наблюдений [2]:

$$N_c = 0.15 \exp(2.65/kT). \quad (6)$$

Из литературы известна следующая температурная зависимость равновесной концентрации межзельного кислорода в кремнии [2]:

$$N_e = 9 \cdot 10^{22} \exp(-1.52/kT). \quad (7)$$

Кинетический коэффициент уравнения (1) был найден из обработки экспериментальных данных по кинетике преципитации кислорода при различных температурах [3]:

$$k_0 = 3.08 \cdot 10^{-8} \exp(-2.44/kT). \quad (8)$$

Рассмотрим пластинчатый преципитат с квадратным основанием со стороной L и толщиной d . Будем считать, что при росте преципитата сохраняется постоянной величина $\gamma = d/L$. Объем преципитата составляет

$$V = L^2 d = \gamma L^3, \quad (9)$$

в то же время кислородный преципитат, состоящий из n_p молекул SiO_2 , занимает в решетке кремния объем

$$V = n_p v_p = n v_p / 2 = n v, \quad (10)$$

где $v_p = 4.5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ — объем, занимаемый одной молекулой SiO_2 в кристаллической решетке кремния, $v = v_p / 2$ — объем, приходящийся на один атом кислорода в преципитате.

[¶] E-mail: slava@sv.uven.ru,
Fax: (8422)321320

Объединение формул (9) и (10) позволяет найти зависимость параметров L и d от времени в процессе роста пластинчатого преципитата с постоянным эксцентриситетом:

$$L(t) = \left(\frac{vn(t)}{\gamma} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

$$d(t) = [v\gamma^2 n(t)]^{1/3}. \quad (12)$$

Объем преципитата, имеющего форму октаэдра со стороной грани l , можно записать следующим образом:

$$V = \frac{\sqrt{2}}{3} l^3. \quad (13)$$

Приравняв выражения (10) и (13), можно получить зависимость размера стороны l растущего преципитата от времени:

$$l(t) = \left(v \frac{3n(t)}{\sqrt{2}} \right)^{1/3}. \quad (14)$$

Если использовать идеализированное понятие о сферических преципитатах, то аналогично выражениям (11) и (14) можно получить следующее соотношение для среднего радиуса преципитатов:

$$R(t) = \left(v \frac{3n(t)}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (15)$$

Решая уравнение (1) и определяя временную зависимость среднего числа частиц в преципитате с помощью выражения (4), мы можем получить значения среднего геометрического размера пластинчатых (11)–(12) или октаэдрических преципитатов (14) в любой момент времени t .

На рис. 1 представлены результаты численного моделирования кинетики среднего геометрического размера пластинчатых и октаэдрических преципитатов в сравнении с экспериментальными данными [1]. Учитывая, что экспериментальная оценка размеров преципитатов сопровождается достаточно большой погрешностью измерения, наблюдается неплохое согласие теории и эксперимента. В соответствии с выражением (11) характерный размер преципитатов с постоянным эксцентриситетом на начальном этапе преципитации изменяется со временем по степенному закону ($t^{0.5}$), что согласуется с экспериментальными данными [1].

Мы можем также определить температурную зависимость среднего геометрического размера преципитатов, подвергшихся продолжительному отжигу (равновесный размер). Так как геометрия преципитатов изменяется с температурой, в расчетах будем использовать представление о сферических преципитатах и использовать формулу (15). На рис. 2 показаны результаты численного моделирования среднего равновесного геометрического размера преципитатов в сравнении с экспериментальными данными [2].

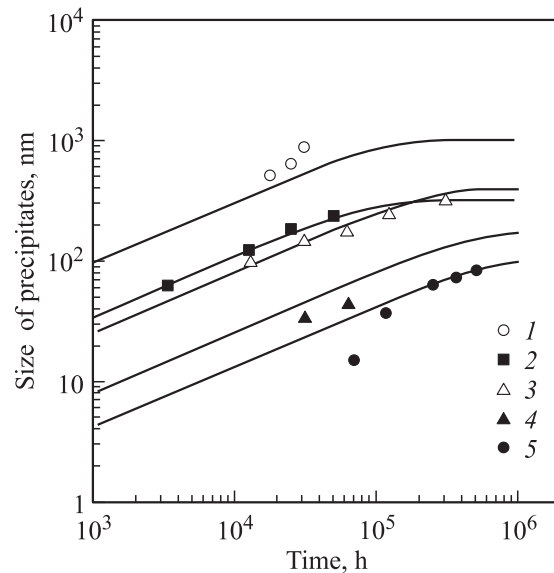


Рис. 1. Зависимости среднего геометрического размера пластинчатых (L , кривые 1, 3–5) и октаэдрических (l , кривая 2) преципитатов от времени отжига при различных температурах. Сплошные линии — результат моделирования по формулам (11) и (14), точки — экспериментальные данные [1]. Температуры отжига, °C: 1 — 1050, 2 — 1100, 3 — 900, 4 — 800, 5 — 750.

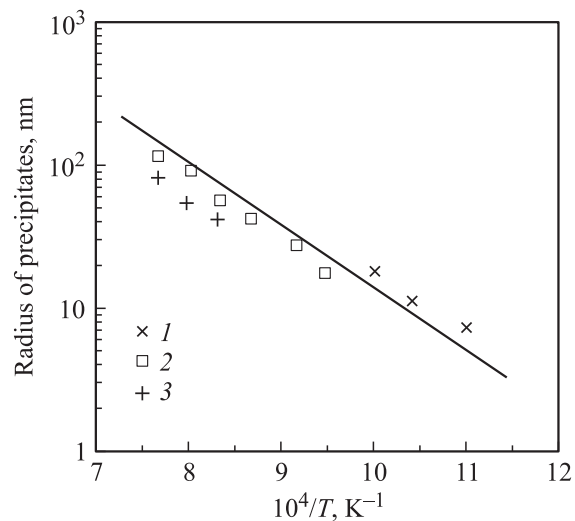


Рис. 2. Зависимость равновесного размера кислородных преципитатов от температуры. Линия — результат моделирования по формуле (15), точки — экспериментальные данные [2], полученные методами: 1 — нейтронного рассеяния, 2 — химического травления, 3 — оптического рассеяния.

Проведенные в работе расчеты показывают, что кинетика роста кислородных преципитатов различной геометрии хорошо описывается моделью, предложенной в работе [3], в предположении, что рост преципитатов лимитирован диффузией междузельного кислорода, а сами преципитаты характеризуются постоянным эксцентриситетом.

Список литературы

- [1] J.J. Vanhellemont. Appl. Phys., **78**, 4297 (1995).
- [2] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella. J. Appl. Phys., **77**, 4196 (1995).
- [3] С.В. Булярский, В.В. Светухин, О.В. Приходько. ФТП, **33**, 1281 (1999).
- [4] F.S. Ham. Phys. Chem. Sol., **6**, 335 (1958).

Редактор Т.А. Полянская

Simulation of the growth kinetics for octahedral and lamellar oxygen precipitates in silicon

V.V. Svetukhin, A.A. Grishin, O.V. Prihod'ko

The Ulyanovsk State University,
432700 Ulyanovsk, Russia

Abstract A model that allows of considering the process of increasing the characteristic size of the oxygen octahedral and platelike precipitates is proposed. Experimental results of a number of authors dealing with kinetics of the precipitate growth are presented in the approximation that the process is limited by diffusion, while the geometry of precipitates is characterized by constant eccentricity.