

# ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР ПЛОТНОСТИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В ОБЛУЧАЕМОМ КРЕМНИИ

П.А.Селищев

Киевский университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, пр.Глушкова, 6,  
Киев-022, 02022, Украина

Рассматривается кинетика образования кислородсодержащих термодоноров, когда атомарно растворенный кислород образует связанные состояния (комплексы). Получено аналитическое решение соответствующих нелинейных уравнений кинетики. Показано, что благодаря упругому взаимодействию кислородсодержащих комплексов их однородное распределение для определенных параметров становится неустойчивым и развивается пространственно-периодическое распределение с периодом  $10 \cdot 1000 \text{ \AA}$ .

Одним из основных полупроводниковых материалов современной микроэлектроники, его технологической основой является монокристаллический кремний. Его электрофизические и механические свойства в значительной мере определяется содержанием кислорода - основной сопутствующей примесью кристаллического кремния. В силу специфических свойств кислорода отличных от свойств других фоновых и легирующих примесей его роль становится особенно заметной при различных технологических термопроцессах.

Внешнее облучение кристаллического кремния приводит к целому ряду эффектов, из которых наиболее существенными для дальнейшего изложения являются возбуждение электронной и фононной подсистем, образование точечных радиационных дефектов и их комплексов, а при облучении несобственными ионами - внедрение соответствующей примеси.

Благодаря облучению кристалл находится в состоянии далеко от

термодинамически равновесного: изучаемая модель является открытой. Известно [1], что при наличии нелинейных обратных связей между элементами таких систем, в них могут развиваться различного вида диссипативные структуры, способные существенно изменять их макроскопические физические свойства.

В настоящей работе показано, что даже при однородном облучении кристалла кремния распределение его точечных дефектов и их комплексов в силу упругого взаимодействия между ними может быть неоднородным. Действительно, 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.

Экспериментально установлен целый ряд фактов неоднородного распределения собственных и примесных дефектов и их комплексов в кремнии [2-4]. Проявление пространственно-периодического изменения плотности примесно-дефектных скоплений междуузельного типа в облучаемом кремнии исследованы в [5]. Квазипериодическое распределение бора в кремнии, инициированное ионной имплантацией бора, наблюдалось в [6,7].

В данной работе эффект изучается на примере кислородсодержащих комплексов, некоторые из которых (термодоноры) проявляют донорные свойства. При исследовании образования термодоноров в кремнии уравнения кинетики для концентраций кислорода и его комплексов, впервые предложенные в [8] для необлучаемого кремния, решают либо численно, либо в квазистационарном приближении. В [8] и последующих моделях [9] проанализирована система четырех нелинейных уравнений для однородных концентраций комплексов, состоящих из одно-, двух-, трех- и четырех атомов кислорода. Предполагалось, что комплексы, содержащие более четырех атомов кислорода, теряют свои донорные свойства. Но сегодня установлено уже по крайней мере девять типов электрически активных кислородсодержащих комплексов [9]. В [10] получено аналитическое решение для любого числа таких уравнений, которое позволяет проследить динамику процесса в целом, без использования квазистационарного приближения.

В данной работе получено аналитическое решение, описывающее изменение концентраций радиационных дефектов и любого числа различных типов кислородсодержащих комплексов в облучаемом кристалле. Определена область применимости квазистационарного приближения. Установлен критерий развития неустойчивости однородного распределения кислородсодержащих

комплексов по отношению к образованию пространственно-периодического. Найден период возникающей структуры.

### Постановка задачи

Рассмотрим кристаллический кремниевый образец, который подвергается воздействию потоком высокоэнергетических частиц. В результате этого образуются подвижные вакансии и междуузельные атомы, возбуждается фоннная и электронная подсистемы. Благодаря этим процессам реализуются механизмы радиационно-стимулированной диффузии кислорода.

Как известно, кислород в кристаллической решетке кремния может образовывать две конфигурации, которые являются междуузельными и разделены энергетическим барьером: в виде квазимолекулы Si-O-Si и в виде свободных междуузельных атомов, не связанных с решеткой и поэтому более подвижных. Естественно предположить, что облучение способствует переходу кислорода из первой, обычно существующей без облучения, конфигурации во вторую, метастабильную. Помимо этого к более высокому эффективному коэффициенту диффузии кислорода приводит учет его диффузии посредством комплексов, образованных им с радиационными дефектами и не имеющих общих связей с кристаллической решеткой [9]. Наиболее подвижные дефекты, которые могут связываться с кислородом, находятся в отличных от нуля зарядовых состояниях. Энергии миграции минимальны для дважды отрицательной вакансии (0.18 эВ) и однократно отрицательного междуузельного атома (полагается равной 0.4 эВ) [11]. Именно они будут, прежде всего, связываться с малоподвижными атомами кислорода в подвижные комплексы и тем самым определять кинетику образования более сложных комплексов и их распределение. Ввиду того, что их притяжение:

суперпозиция упругого притяжения и кулоновского отталкивания, мало, в дальнейшем им пренебрегается.

Уравнение, описывающее изменение концентрации вакансий,  $n_v$ , и междоузельных атомов,  $n_i$ , следующие

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = K_d - n_v / \tau_v - \mu_v N n_v - D_v \Delta n_v \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = K_d - n_i / \tau_i - \mu_i N n_i - D_i \Delta n_i \quad (2)$$

где  $K_d$  - скорость создания вакансий и междоузельных атомов,  $\tau_v = (\rho D_v)^{-1}$  и  $\tau_i = (\rho D_i)^{-1}$  - характерные времена жизни вакансий и междоузельных атомов по отношению к их уходу на различные стоки, например, дислокации, плотность которых  $\rho$ .  $D_v = D_v^0 \exp(-E_m^v / T)$  и  $D_i = D_i^0 \exp(-E_m^i / T)$  - коэффициент диффузии вакансий и междоузельных атомов, а  $E_m^v$  и  $E_m^i$  - энергии миграции.  $T$  - температура облучаемого кристалла в энергетических единицах.  $\mu_v N n_v$  и  $\mu_i N n_i$  - скорости образования подвижных комплексов: вакансия - атом кислорода и междоузельный атом - атом кислорода.  $N$  - концентрация кислорода.  $\mu_v$  и  $\mu_i$  пропорциональны коэффициентам диффузии вакансий,  $D_v$ , и междоузельных атомов,  $D_i$ , соответственно.

При повышении температуры кристалла подвижные, благодаря тому или иному механизму, атомы кислорода (их концентрацию будем описывать переменной  $n_l$ ) образуют малоподвижные комплексы, которые могут содержать два, три, ...,  $i$ , атомов кислорода (их концентрации  $n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ , соответственно). Для описания накопления кислородсодержащих комплексов, когда процессы ассоциации доминируют над процессами распада, имеем хорошо известную систему уравнений:

$$\frac{\partial n_l}{\partial t} = -\gamma_{l,2} n_l^2 - \text{div} J + K \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\gamma_{i,i+1} n_i n_l + \gamma_{i-1,i} n_{i-1} n_l \quad (4)$$

Здесь

$$J = -D(\nabla n_l - \frac{n_l F}{T}) \quad (5)$$

диффузионный поток атомарно растворенного кислорода,

$$F(r) = -\sum_{i=1} \int \nabla V_{l,i}(r-r') n_i(r') dr' \quad (6)$$

упругая сила, действующая на атомы кислорода, расположенные в точке  $r$  со стороны других атомов кислорода и их комплексов, расположенных в точке  $r'$ .  $V_{l,i}(r-r')$  - соответствующие потенциалы взаимодействия. Параметры  $\gamma_{i,i+1}$  определяются скоростью диффузии кислорода.  $K = K^* + \mu_v N n_v + \mu_i N n_i$  описывает увеличение концентрации подвижного кислорода, которое складывается из скорости возбуждения метастабильной междоузельной конфигурации и скорости образования комплексов: вакансия - атом кислорода и междоузельный атом - атом кислорода. При облучении ионами кислорода  $N$  изменяется со временем пропорционально скорости набора дозы. Не интересуясь явлениями вблизи поверхности, будем использовать циклические граничные условия

### Однородное распределение

Система уравнений (1)-(4) имеет единственное однородное решение. В силу высокой подвижности вакансий и междоузельных атомов:  $n_v = K_d(\tau_v + \mu_v N)$  и  $n_i = K_d(\tau_i + \mu_i N)$ .  $n_l(t)$  получаем непосредственным интегрированием (3):

$$n_l(t) = n_{st} \frac{(1 + C \exp(-\zeta t))}{(1 - C \exp(-\zeta t))} \quad (7)$$

где  $n_{st} = \sqrt{K/\gamma_{1,2}}$  - стационарное решение уравнения (3), к которому монотонно стремится со временем решение для любых начальных условий.

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

$$\zeta = \sqrt{K\gamma_{1,2}}, \quad n_0 = n_1(t=0) \quad (8)$$

Система нелинейных уравнений (4) посредством замены  $t \rightarrow y = \ln(n_1(t))/\gamma_{1,2}$  приводится к системе линейных уравнений с постоянными коэффициентами, решая которую и вновь переходя к переменной  $t$ , получаем

$$n_i(t) = n_1(t) \left( \prod_{l=1}^{i-1} (-\gamma_{1,l+1}) \right) \frac{\left( \frac{n_1(t)}{n_0} \right)^{\gamma_{m,m+1} - \gamma_{1,2}}}{\gamma_{1,2}} \sum_{m=1}^i \frac{1}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq m}}^i (\gamma_{m,m+1} - \gamma_{j,j+1})} \quad (9)$$

Решение (6)-(9), полученное в предположении, что  $\gamma_{m,m+1} \neq \gamma_{j,j+1}$  при  $m \neq j$ , отвечает следующему начальному состоянию:  $n_1(t=0) = n_0$ ,  $n_i(t=0) = 0$   $i \geq 2$ .

В стационарном случае

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

Если  $\gamma_{i,i+1} \gg \gamma_{1,2}$  для каждого  $i > 1$ , то первое слагаемое в (9) 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 зависимостью концентраций кислорода и его комплексов в течение интервала времени  $\Delta t$  можно пренебречь, т.е. при  $|\Delta n_i| / n_i = \gamma_{1,2} n_i \Delta t \ll 1$ , получаем приближенное квазистационарное решение, справедливое для времен не превышающих  $\Delta t$ .

### Пространственно-периодическое распределение

Для исследования устойчивости стационарного однородного решения уравнений (1)-(4) рассмотрим эволюцию его малых возмущений  $\delta n_v$ ,  $\delta n_i$ ,  $\delta n_1(r,t)$  и  $\delta n_i(r,t)$ . Сохраняя в (1)-(4) только линейные члены и принимая во внимание, что  $n_1(t) \approx n_0 \gg n_i$  для  $i > 1$ , получаем  $(\delta n_1(r,t), \delta n_i(r,t) \cong \exp(\lambda t + ikr))$  дисперсионное уравнение для декремента затухания малых возмущений,  $\lambda$ ,

$$\begin{aligned} & (\lambda + D_v(1/\tau_v + \mu_v N + k^2)) \\ & (\lambda + D_i(1/\tau_i + \mu_i N + k^2)) \\ & (\lambda + D(\gamma + k^2 + \alpha k^2 V(k)/V_0)) \\ & \prod_{i=2}^i (\lambda + \gamma_{i,i+1} n_0) = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\alpha = n_0 V_0 / T$ ,  $V(k) = \int V(r) \exp(-ikr) dr$ ,  $\gamma = 2\gamma_{1,2} / D$ .

Величина  $\lambda$  зависит от параметров задачи и при некоторых их значениях ( $\alpha = \alpha_c$ )  $Re \lambda$  меняет знак для определенного направления и определенной величины волнового вектора  $k = k_c$ . В дальнейшем будем полагать, что волновой вектор имеет именно это направление.  $V(k)$  может быть выражено через функцию Грина идеального кристалла [5]. Сохраняя первое и второе слагаемые, которые описывают дальнедействующее притяжение и короткодействующее отталкивание, имеем

$$V(k) = V_0(-1 + Bk^2) \quad (11)$$

где  $V_0 = V(k=0)$  является функцией упругих модулей и изменения объема кристалла при введении в матрицу подвижного комплекса кислорода. Величина  $B$  - порядка квадрата

нескольких периодов кристаллической решетки.

Когда взаимодействие атомов кислорода между собой и с кислородсодержащими комплексами превысит определенное пороговое значение и станет доминировать над влиянием диффузии, однородное состояние потеряет устойчивость. 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  $k_c$ . Дальнейшее увеличение  $\alpha$  приведет к появлению неустойчивых мод с другими  $k$ , и неоднородное распределение станет более сложным, например, квазипериодическим или трехмерным.

Бифуркационное значение  $\alpha$  и  $k$  получаем из (10), положив  $Re\lambda=0$ .

$$\alpha_c = 1 + 2\sqrt{m_0 B}(\sqrt{m_0 B} + \sqrt{m_0 B + 1}) \quad (12)$$

$$k_c^2 = \frac{\alpha_c - 1}{2\alpha_c B} \quad (13)$$

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

Численные оценки показывают, что величина  $\alpha_c - 1$  порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$ , а период неоднородного распределения кислорода и его комплексов может меняться от 10 до  $1000 \text{ \AA}$  с изменением параметров модели.

Время установления пространственно-периодического распределения определяется диффузией кислорода и зависит от температуры. Следовательно, пространственно-неоднородное состояние может наблюдаться в определенном интервале температур. Если температура кристалла слишком высокая, неоднородное состояние не развивается, но, если температура низкая, оно развивается долго.

Полученные результаты могут служить обоснованием, сделанного авторами [13] предположения о роли неоднородности распределения кислорода в наблюдаемом ими появлении термодоноров при низких температурах. Поскольку при низких, но достаточных для диффузии температурах, реализуется неоднородное распределение кислородсодержащих комплексов, их локальная концентрация может значительно превосходить усредненную по объему и быть достаточной для образования более сложных комплексов, имеющих электрическую активность (термодоноров).

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., "Мир", 1980, 406 с.
2. Антонова И.В., Мисюк А., Попов В.П., Шаймеев С.С. ФТП, **31**, вып. 8 998 (1997)
3. Баграев Н.Т., Витовский Н.А., Власенко Л.С., Машовец Е.В., Рахимов О. ФТП, **17**, вып.11 1979 (1983)
4. Павлов П.В., Пашков В.И., Чигиринская Т.Ю. Письма в ЖТФ, **15**, вып.4 57 (1989)
5. Колковский И.И., Лукьяница В.В. ФТП, **31**, вып.4 405 (1997)
6. Мясников М.А., Ободников В.И., Серяпин В.Г., Фомин Б.И., Черепов Е.И. ФТП, **31**, вып. 3 338 (1997)
7. Степанов М.Г., Потапов А.Б., Малинецкий Г.Г. Образование, имплантированном бором. (Препринт

- / Ин-т прикладной математики РАН - 1997. - № 69 )
8. Kaiser W., Frish H.L. and Reiss H. Phys.Rev., **112**, № 5 1546 (1958)
  9. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Київ "Інтерпрес ЛДТ", 1997, 240 с.
  10. Selishchev P.A. Development of periodical spatial distribution of donor states in heat-treated silicon. Proceedings of the Second International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems. April 19-21, 1999, Puerto Rico, USA. P.69-70
  11. Конозенко И.Д., Семенюк А.К., Хиврич В.И. Радиационные эффекты в кремнии. Киев, "Наукова думка", 1974, 199 с.
  12. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах (Київ: Наукова думка, 1983)
  13. Кабалдін А.Н., Неймаш В.Б., Цмоць В.М., Шпінар Л.І. УФЖ, **40**, № 10 1079 (1995)

## ORIGIN OF SPATIALLY PERIODIC DISSIPATIVE STRUCTURE OF POINT DEFECT AND OXYGEN COMPLEX DENSITY IN SILICON UNDER IRRADIATION

**P.A.Selishchev**

Kiev T.Shevchenko University, Physics department, Prospekt Glushkova 6, Kiev-022, 02022, Ukraine

It is considered kinetics of oxygen thermodonor states formation when atomically dissolved oxygen reacts to form their complexes. Analytic homogeneous solution of corresponding non-linear kinetic equations is obtained. It is shown due to the interaction of oxygen complexes the homogeneous state becomes unstable at some conditions and spatial periodical distribution of oxygen atoms and their complexes develops. Its period is  $10-1000 \text{ \AA}$ .

## ВИНИКНЕННЯ ПРОСТОРОВО-ПЕРІОДИЧНИХ ДИСИПАТИВНИХ СТРУКТУР ГУСТИНИ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ТА КИСНЕВИХ ПРЕЦИПІТАТІВ В КРЕМНІЇ ЩО ОПРОМІНЮЄТЬСЯ

**П.О.Селищев**

Київський університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет, пр. Глушкова, 6, Київ 22, 02022, Україна

Розглядається кінетика утворення кисневих термодонорів, коли атомарно розчинений кисень утворює зв'язані стани (комплекси). Отримано аналітичне рішення відповідних нелінійних рівнянь кінетики. Показано, що завдяки взаємодії між атомами кисню однорідний розподіл їх та їх комплексів для певних параметрів стає нестійким і розвивається просторово-періодична дисипативна структура густини атомів кисню. Її період дорівнює  $10 - 1000 \text{ \AA}$ .