

# Моделирование технологических процессов

## Лекция 3

# Вопросы к экзамену

1. Механизмы диффузии. Основные уравнения модели связанной диффузии.
2. Уравнения диффузии примесей, макроскопическое и микроскопическое определения коэффициента диффузии.
3. Расчет коэффициента диффузии для моновакансионного механизма.
4. Коэффициент диффузии с учетом различных зарядовых состояний.
5. Модель связанной диффузии, учет протекающих реакций.
6. Модель связанной диффузии, уравнения непрерывности.

# Теоретические основы процесса диффузии примесей

- Диффузия – физический процесс, обуславливающий миграцию атомов легирующих примесей в кристаллической решетке кремния
- Диффузия приобретает направленное движение под влиянием либо градиента концентрации, либо градиента температуры (в микроэлектронном производстве градиенты температуры в подложке в качестве управляющего фактора не используются).
- Если диффундируют заряженные частицы, то на процесс диффузии влияет электрическое поле.

# Твердые растворы на основе кремния

- В кристаллической решетке кремния в растворенном состоянии могут находиться многие химические элементы. Растворенный элемент называется замещающим, если его атомы занимают регулярные положения в узлах решетки растворителя, замещая его атомы.
- В случае, когда растворенные атомы занимают любые свободные межузельные положения в кристаллической решетке растворителя, о растворе говорят как о растворе внедрения.

- Многие химические элементы растворяются в кремнии как в междоузельном, так и в замещающем виде. Однако отношение растворимостей в этих состояниях может изменяться на несколько порядков.
- Элементы III и V группы образуют прочные ковалентные связи с собственными атомами кристаллической решетки кремния и, соответственно, растворы замещения. В этом состоянии энергия их ионизации очень невелика, что делает их идеальными легирующими примесями в кремнии.

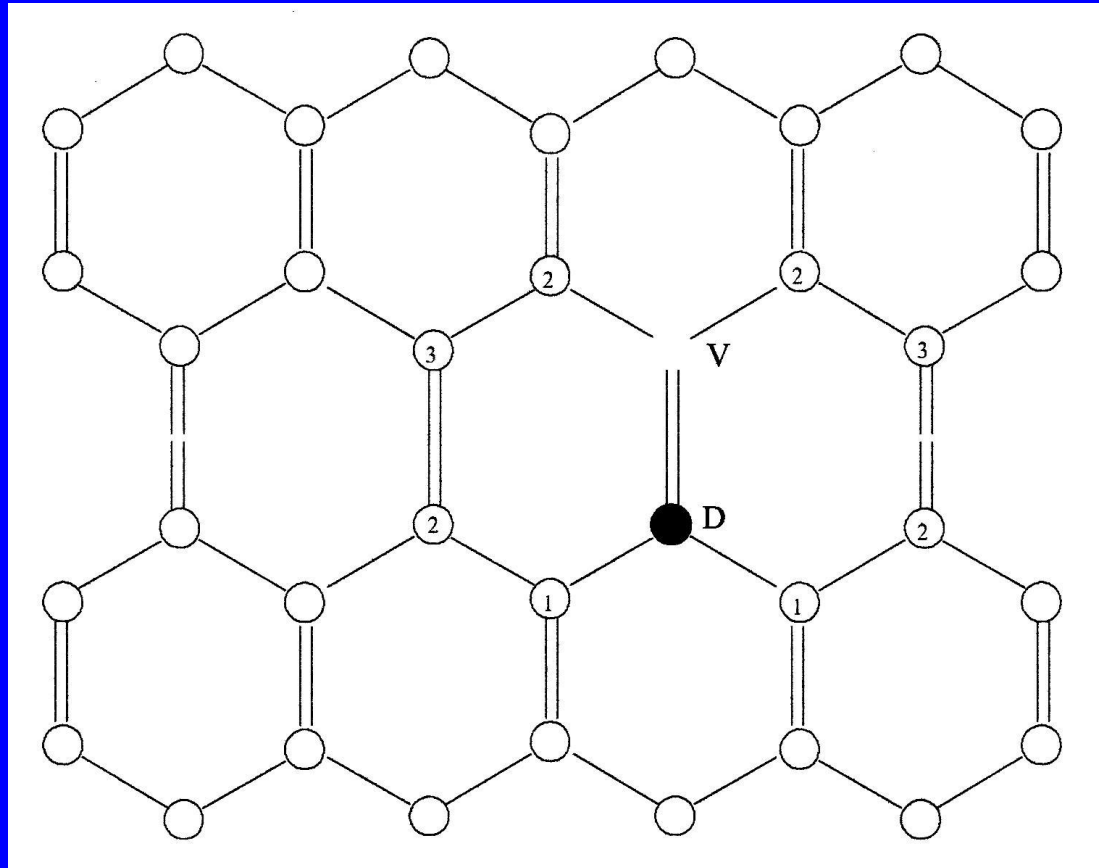
# Механизмы диффузии

- Диффузия примесей нарушает упорядоченность решетки и представляет собой процесс, скоординированный с движением дефектов кристаллической решетки и с движением ее собственных атомов.
- Упрощенно выделяется несколько основных механизмов диффузии:
  - диффузия по междоузлиям;
  - диффузия посредством вакансий;
  - диффузия по междоузлиям с замещением (эстафетный механизм);
  - миграция по протяженным дефектам (границам зерен, дислокациям и др.)

# Механизмы диффузии

- В настоящее время считается, что точные представления о диффузии примеси в кристаллической решетке полупроводника могут быть получены только на основе описания взаимосвязанного процесса диффузии атомов примеси и дефектов решетки, с учетом образования комплексов дефект - атом примеси, а также с учетом возможных зарядовых состояний атомов, дефектов и комплексов.

## Диффузия примесного атома в присутствии вакансии



Последовательность перемещений в процессе *парной диффузии* примесь – вакансия. Первый шаг кольцевого механизма диффузии состоится, если после перемещения атома примеси место вакансии в новом положении займет собственный атом, находившийся в узле 1.



# Основные уравнения модели связанной диффузии

- Считается, что в процессе диффузии участвуют не только атомы примеси, но и дефекты кристаллической решетки, которые также диффундируют вместе с примесью в составе связанных комплексов.
- И атомы примеси, и дефекты могут находиться в различных зарядовых состояниях.
- Кроме образования и распада связанных комплексов дефект – примесь система уравнений, описывающих процесс диффузии, должна включать реакции ионизации дефектов, ионизацию связанных комплексов и взаимодействие дефектов между собой, а также связанных комплексов с дефектами противоположного типа.
- Уравнения, описывающие перечисленные процессы, должны быть включены в полную модель диффузионного процесса наряду с уравнением диффузии и уравнением непрерывности

# Моделирование процесса диффузии с участием одной примеси

Обозначим  $A$  – атом примеси, находящийся в узле решетки, (замещающий атом),  $B$  - атом примеси, находящийся в междоузлии,  $V$  – вакансия,  $I$  – междоузлие,  $i, j, k, l$  – зарядовые состояния, причем будем считать, что

$$i, j, k, l = 0, \pm 1, \pm 2,$$

Запишем основные реакции, которые учитываются в модели связанной диффузии (12 уравнений)

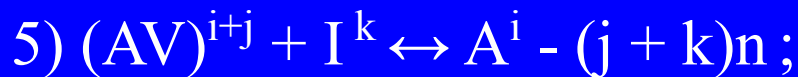
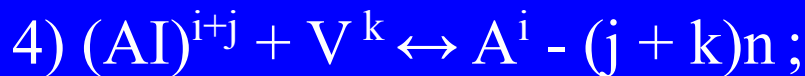
- образование/распад пар дефект – примесь с высвобождением/связыванием электронов



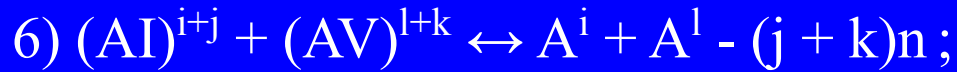
- генерация-рекомбинация Френкелевских пар с захватом или высвобождением электронов



- взаимодействие пар дефект – примесь с дефектом противоположного типа



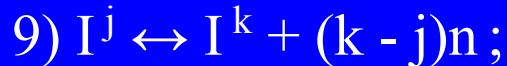
- взаимодействие пар дефект – примесь противоположного типа



- ионизация пар



- ионизация дефектов



- эстафетный механизм



- реакция Франка - Торнбула



# Пары дефект – примесь, участвующие в диффузии

## ОСНОВНЫХ ТИПОВ ПРИМЕСИ

Вклад пар в диффузию можно учесть при определении эффективного коэффициента диффузии по принципу суперпозиции, умножая каждую составляющую на весовой коэффициент

Фосфор								
Пара дефект - примесь	$P^+I^-$		$P^+I^0$		$P^+I^+$		$P^+V^-$	
Весовой коэффициент	1		1		1		1	
Мышьяк								
Пара дефект - примесь	$As^+I^-$	$As^+I^-$	$As^+I^0$	$As^+I^+$	$As^+V^-$	$As^+V^-$	$As^+V^0$	$As^+V^+$
Весовой коэффициент	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8
Бор								
Пара дефект - примесь	$B^+I^-$	$B^+I^0$	$B^+I^+$	$B^+I^{++}$	$B^-V^-$	$B^-V^0$	$B^-V^+$	$B^-V^{++}$
Весовой коэффициент	0.92	0.92	0.92	0.92	0.08	0.08	0.08	0.08

# Уравнения диффузии

Первый закон Фика  $\vec{J} = -D \cdot \nabla(N)$

$\vec{J}$  – поток примеси,  $D$  – коэффициент диффузии (в макроскопическом определении),  $N$  – концентрация примеси

С учетом электрического поля

$$\vec{J} = -D \operatorname{grad}N + Z\mu N_1 \vec{E}$$

$Z$  – зарядовое состояние иона примеси,  $\mu$  – подвижность примеси,  $N_1$  – концентрация электрически активной примеси,  $E$  – напряженность электрического поля

Уравнение непрерывности для процесса переноса примеси с учетом электрических полей имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J} \qquad \frac{\partial N}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot (D\nabla N - Z\mu N_i \mathbf{E})$$

Учитывая, что  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla N + Z\mu N_i \nabla \varphi)$$

Второй закон Фика вытекает из уравнения непрерывности для одномерного случая без учета электрических полей

$$dN/dt = Dd^2N/dx^2$$

# Коэффициент диффузии

В уравнения Фика коэффициент диффузии входит в макроскопическом определении.

Для теоретического анализа микроскопических процессов в решетке удобно использовать микроскопическое определение коэффициента диффузии как среднеквадратичное смещение атомов примеси за время  $\Delta t$

$$D_x = \overline{\Delta x^2} / \overline{\Delta t}$$

Макроскопическое и микроскопическое определения коэффициента диффузии эквивалентны. Макроскопическое определение коэффициента диффузии представляет теоретическую основу для экспериментального измерения коэффициента диффузии с помощью различных методик детектирования диффундирующих атомов.



# Исследование зависимости коэффициента диффузии от температуры

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается законом Аррениуса

$D = D_0 \exp[-E_A/kT]$ , где  $E_A$  - энергия активации,  $D_0$  - предэкспоненциальный множитель.

Экспериментальные исследования показывают, что параметры этого уравнения зависят не только от типа примеси, но и от температурного диапазона измерений.

В зависимости от температуры меняется преобладающий механизм диффузии, соотношение между различными механизмами диффузии и зарядовыми состояниями примеси и дефектов.

Фактически, для описания процесса диффузии необходимо иметь параметры температурных зависимостей коэффициента диффузии для каждого механизма диффузии и для каждого зарядового состояния в отдельности.

# Расчет коэффициента диффузии для моновакансионного механизма

Микроскопическое определение служит основой для теоретической интерпретации коэффициента диффузии и его вычисления на основе таких первичных физических величин, как частота прыжков атомов, концентрация дефектов и параметры кристаллической решетки

Рассмотрим перемещение собственных атомов кристаллической решетки, или самодиффузию, в присутствии вакансий.

Равновесная концентрация нейтральных моновакансий в кристаллической решетке как термически равновесная концентрация собственных точечных дефектов, соответствующая минимуму свободной энергии решетки  $G=H - TS$ ,

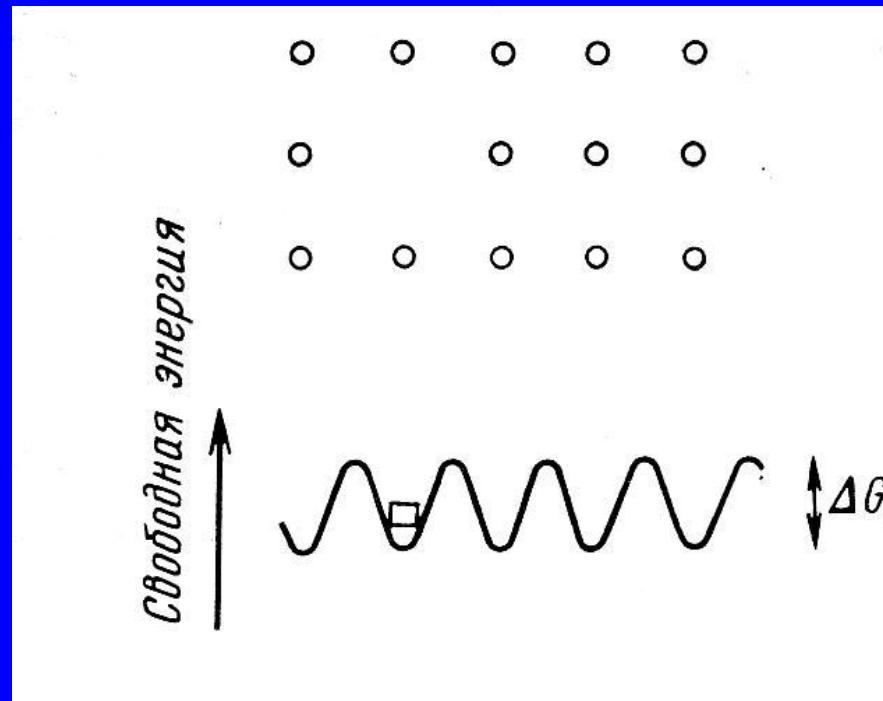
где  $H$  – энтальпия,  $S$  – энтропия,  $T$  – абсолютная температура

равна

$$N_V^0 = N_{Si} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right)$$

$N_{Si}$  - концентрация узлов решетки кремния  $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta S_f$  и  $\Delta H_f$  – изменение энтропии и энтальпии решетки в пересчете на одну вакансию, или энтропия и энтальпия формирования нейтральной вакансии, соответственно

Изменение свободной энергии системы в процессе самодиффузии в идеализированной решетке по моновакансионному механизму



Миграция вакансии физически определяется процессом самодиффузии атомов кремния

# Расчет коэффициента самодиффузии

Коэффициент самодиффузии зависит от вероятности успешных перескоков атома в вакансию через барьер  $\Delta G_m$ .

Пусть  $\nu_0$  - частота прыжков атома в узле решетки, соседнем с вакансией. Тогда частота успешных попыток перескока через барьер равна

$$\nu_V = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

$\Delta S_m$  и  $\Delta H_m$  –энтропия и энтальпия миграции вакансий

В решетке типа алмаза

$$v_0 = \sqrt{8\Delta H_m / 3ma^2}$$

где  $m$  – масса диффундирующего атома,

$a$  – постоянная решетки

Согласно микроскопическому определению коэффициента диффузии, учитывая длину проективного прыжка в решетке алмаза  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = a/4$ , множитель 4, определяющий число возможных путей миграции в решетке, можно записать коэффициент диффузии нейтральных моновакансий

$$D_V = \frac{1}{2} \left( \frac{a}{4} \right)^2 4v_V = \frac{1}{8} a^2 v_V$$

Коэффициент самодиффузии для рассматриваемого механизма равен

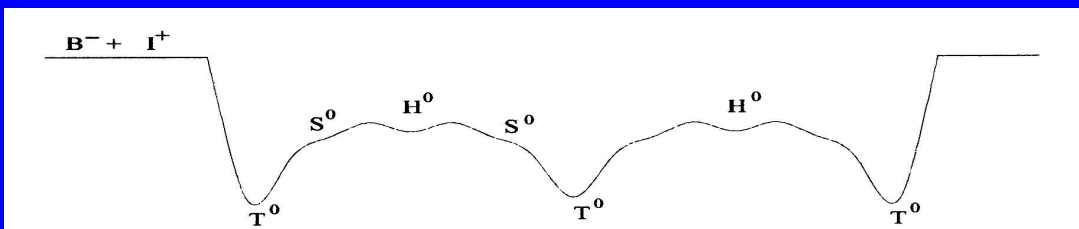
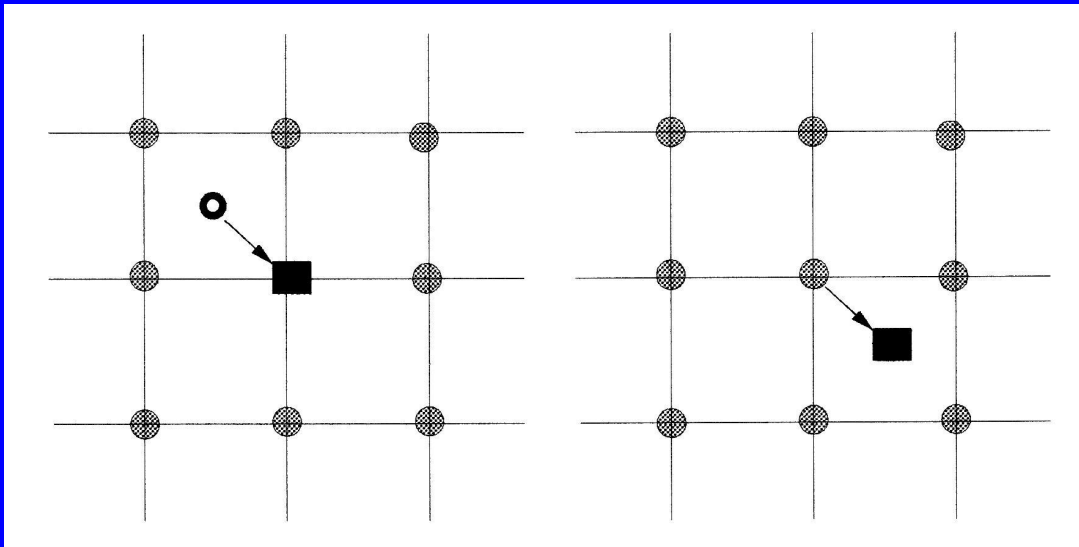
$$D_{SV} = f_V D_V N_V^0 / N_{Si} = \frac{a^2}{8} v_0 f_V \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right) = D_{SV0} \exp\left(-\frac{E_{SV}}{kT}\right)$$

$$D_{SV0} = \frac{a^2}{8} v_0 f_V \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$$

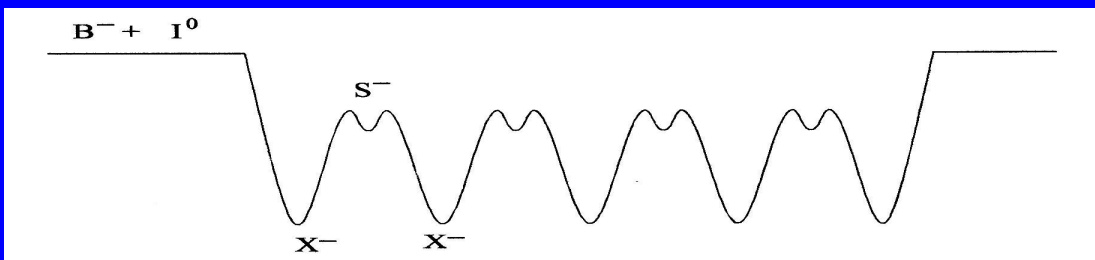
$$E_{SV} = \Delta H_f + \Delta H_m$$

Если использовать теоретические оценки для энтропии и энтальпии образования вакансии и ее миграции, можно рассчитать теоретическое значение коэффициента самодиффузии по нейтральным моновакансиям. В более сложных случаях необходимо учитывать наличие примеси и зарядовые состояния атомов и дефектов

# Изменения энергии системы в процессе диффузии бора по эстафетному механизму



диффузия нейтрального комплекса бор – междуузлие



диффузия отрицательно заряженного комплекса бор – междуузлие



# Коэффициент диффузии с учетом различных зарядовых состояний

Экспериментальные исследования позволили идентифицировать в кремнии кроме нейтральных вакансий три типа ионизованных вакансий: акцепторные однократно и двукратно заряженные  $V^-$  и  $V^=$  и донорные  $V^+$ .

Используя статистику Ферми – Дирака, можно рассчитать концентрацию вакансий в различных зарядовых состояниях

$$N_V^- = N_V^0 g_A^- \exp\left(\frac{E_F - E^-}{kT}\right)$$

$$N_V^= = N_V^0 g_A^= \exp\left(\frac{2E_F - E^= - E^-}{kT}\right)$$

$$N_V^+ = N_V^0 g_A^+ \exp\left(\frac{E^+ - E_F}{kT}\right)$$

$g_A$  – фактор вырождения

$$g_A^- \quad g_A^+ \quad =2 \quad g_A^= \quad =1$$

В невырожденном кремнии энергия Ферми связана с концентрацией носителей соотношением

$$n/n_i = \exp[(E_F - E_i)/kT],$$

где  $E_i$  – энергия Ферми в собственном полупроводнике

можно выразить  
концентрации вакансий через  
собственные концентрации  
вакансий в различных  
зарядовых состояниях

$$N_V^- = N_V^0 g_A^- \exp\left(\frac{E_i - E^-}{kT}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) = N_{Vi}^- \left(\frac{n}{n_i}\right)$$

$$N_V^= = N_V^0 g_A^= \exp\left(\frac{2E_i - E^- - E^-}{kT}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 = N_{Vi}^= \left(\frac{n}{n_i}\right)^2$$

$$N_{Vi}^- \quad N_{Vi}^= \quad N_{Vi}^+$$

$$N_V^+ = N_V^0 g_A^+ \exp\left(\frac{E^+ - E_i}{kT}\right) \left(\frac{n_i}{n}\right) = N_{Vi}^+ \left(\frac{n_i}{n}\right)$$

концентрации  
соответствующих вакансий в  
собственном полупроводнике

В предположении независимой диффузии по вакансиям четырех типов коэффициент самодиффузии можно выразить в виде суперпозиции коэффициентов самодиффузии по различным зарядовым состояниям

$$D_{SV} = f_V \left[ D_V^0 N_V^0(T) + D_V^- N_V^-(T, E_F) + D_V^= N_V^=(T, E_F) + D_V^+ N_V^+(T, E_F) \right] / N_{Si}$$

С учетом полученных выражений для концентраций вакансий окончательно получаем

$$D_{SV} = D_{Vi}^0 + D_{Vi}^- \left( \frac{n}{n_i} \right) + D_{Vi}^= \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 + D_{Vi}^+ \left( \frac{n_i}{n} \right)$$

$$D_{Vi}^0, D_{Vi}^-, D_{Vi}^=, D_{Vi}^+$$

коэффициенты диффузии по соответствующим вакансиям в собственном полупроводнике

# Кинетика протекания реакции

Реакции, используемые при моделировании, можно представить в общем виде как



стехеометрические коэффициенты в этом уравнении  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $q$  – положительные и, как правило, целые,  $A$ ,  $B$ ,  $P$ ,  $Q$  – концентрации.

Кинетика протекания реакции описывается уравнением

$$R = k_F(A^a B^b - k_R P^p Q^q),$$

где  $k_F$  – скорость прямой реакции,  $k_R$  – скорость обратной реакции.

При  $k_F \rightarrow \infty$  (быстрое протекание прямой реакции) получаем алгебраическое соотношение  $A^a B^b - k_R P^p Q^q = 0$ .

В противном случае (при конечном значении  $k_F$ ) реакция рассматривается как неравновесная.

Каждое из 12 рассмотренных уравнений должно быть дополнено кинетическим уравнением. Например, для уравнений образования/распада пар дефект – примесь можно записать:



$$R_1^{ijk} = k_F \left( A^i I^j - k_R (AI)^{i+k} \left[ \frac{n}{n_i} \right]^{k-j} \right)$$

В квадратных скобках стоит сомножитель, который возводится в степень

Кинетическое уравнение для пар вакансия - примесь



$$R_2^{ijk} = k_F \left( A^i V^j - k_R (AV)^{i+k} \left[ \frac{n}{n_i} \right]^{k-j} \right)$$

Одним из наиболее общих допущений является предположение, что реакции ионизации всегда являются равновесными. Отсюда следует, что для реакций ионизации пар (уравнения 7-8) и ионизации дефектов (уравнения 9-10):

$$R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = 0$$

Для составления модели необходимо записать уравнение непрерывности для каждой составляющей процесса диффузии, а именно:

- 1) атомов примеси в узлах и междоузлиях  $A^i, B^k$ ;
- 2) дефектов – междоузлий и вакансий  $I^i, V^j$ ;
- 3) комплексов примесь – дефект  $(AI)^{i+j}, (AV)^{l+k}$ .

Уравнения должны быть составлены для каждого зарядового состояния отдельно.

Уравнения непрерывности составляются с учетом протекающих реакций

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \text{div} J = - \sum R_N$$

$R_N$  – кинетические составляющие для всех реакций, протекающих с участием элемента N

## Пример: уравнение непрерывности для междоузлий, находящихся в зарядовом состоянии $j - I^j$

Междоузлия участвуют в процессах:

- образование/распад пар дефект – примесь (уравнение 1);
- генерация-рекомбинация Френкелевских пар (уравнение 3);
- взаимодействие пар дефект – примесь с дефектом противоположного типа (уравнение 5);
- ионизация дефектов (уравнение 9);
- эстафетный механизм (уравнение 11).

Учитывая, что реакция ионизации дефектов относится к равновесным реакциям, в правой части уравнения непрерывности для  $I^j$  останется четыре типа генерационно - рекомбинационных составляющих:

$$\frac{\partial I^j}{\partial t} + \text{div} J_{I^j} = - \sum_{ik} R_1^{ijk} - \sum_i R_3^{ij} - \sum_{ik} R_5^{ijk} - \sum_{ik} R_{11}^{ijk}$$



В модель необходимо включить также уравнение диффузии для каждой составляющей диффузионного процесса.

Также необходимо добавить уравнение Пуассона для всех заряженных частиц, участвующих в процессе: заряженных дефектов, заряженных атомов примеси в двух состояниях (замещающем и междоузельном) и заряженных пар дефект – примесь.

Если в процессе участвуют две или более примеси, то количество уравнений еще увеличивается.

Упростить моделирование можно, если учесть тот факт, что примесь, как правило, находится в одном зарядовом состоянии, и не все возможные пары дефект – примесь образуются в реальности. Кроме того, вклад некоторых пар в диффузию незначителен.

Механизм диффузии/ № варианта	$V^0$	$V^-$	$V^=$	$V^+$	$V^{++}$	$I^0$	$I^-$	$I^=$	$I^+$	$I^{++}$
1	+		+							+
2		+		+			+			
3			+			+			+	
4				+				+		+
5		+			+	+				
6	+				+		+			
7				+		+		+		
8		+					+			+
9			+				+	+		
10				+	+	+				