

Моделирование технологических процессов

Лекция 3

Вопросы к экзамену

- Механизмы диффузии. Уравнения диффузии примесей, макроскопическое и микроскопическое определения коэффициента диффузии.
- Расчет коэффициента диффузии для моновакансионного механизма.
- Коэффициент диффузии с учетом различных зарядовых состояний.
- Модель связанной диффузии, основные уравнения.
- Модель связанной диффузии, учет протекающих реакций.
- 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 ионизация очень невелика, что делает их идеальными легирующими примесями в кремнии.

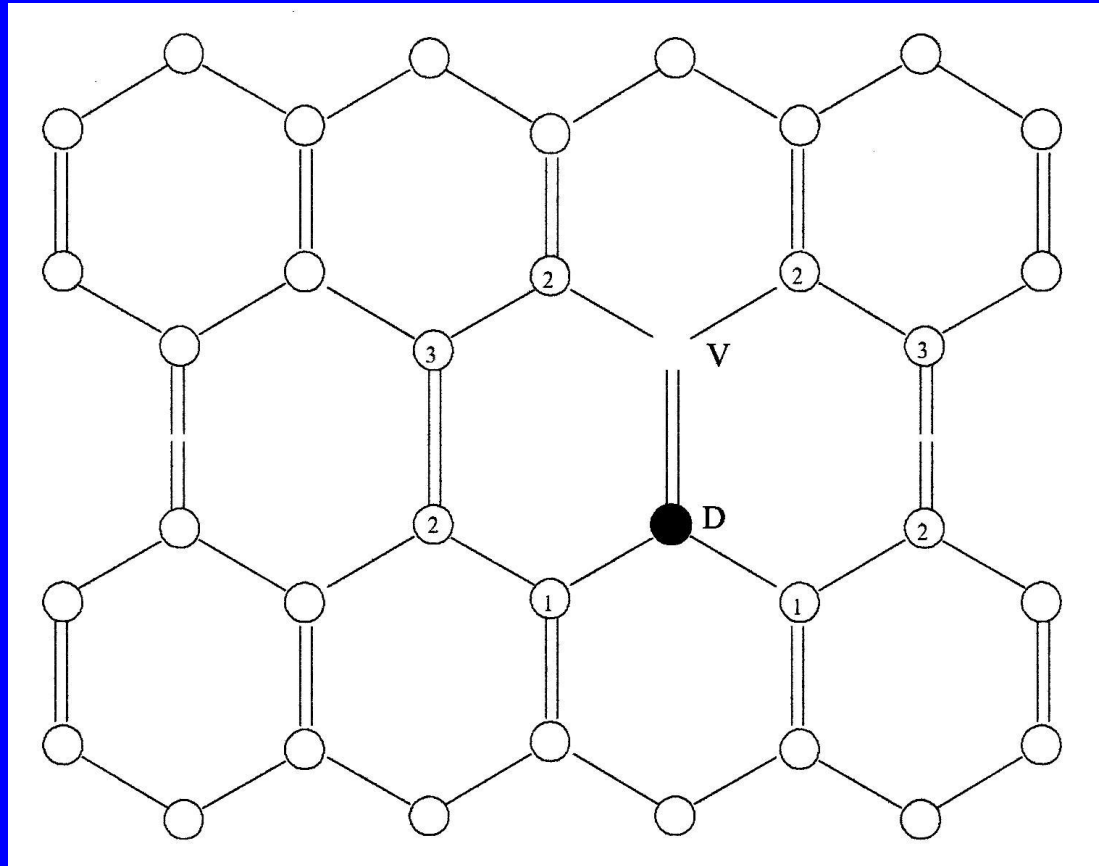
Механизмы диффузии

- 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.

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

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

Z – зарядовое состояние иона примеси, μ – подвижность примеси, N_I – концентрация электрически активной примеси, E – напряженность электрического поля

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

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

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

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

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

$$dN/dt = D d^2N/dx^2$$

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 Δt

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

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 $G=H - TS$,

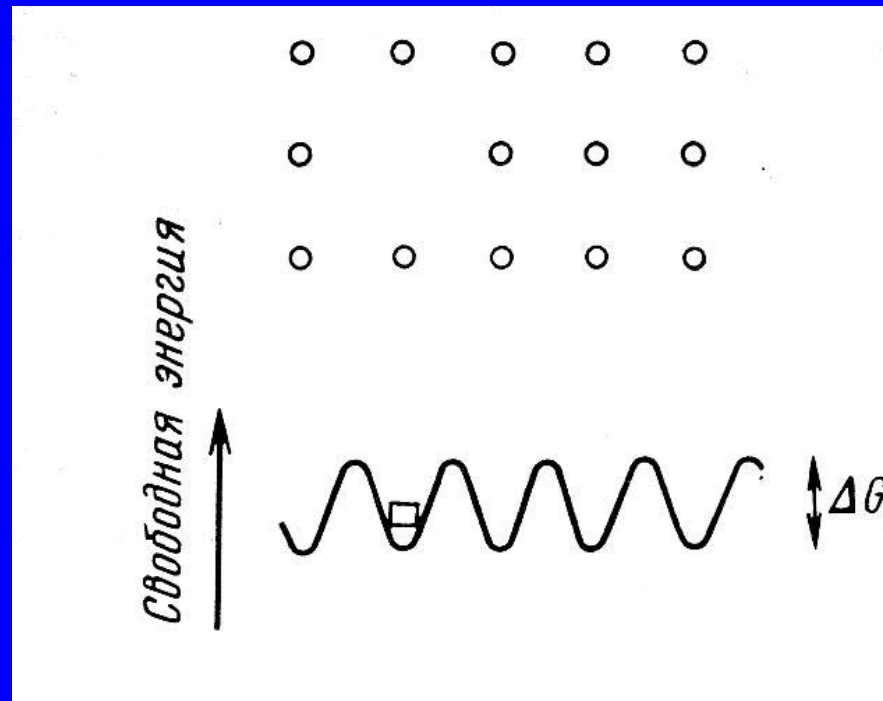
где H – энтальпия, S – энтропия, T – абсолютная температура

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 $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, ΔS_f и ΔH_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 ΔG_m .

Пусть ν_0 - частота прыжков атома в узле решетки, соседнем с вакансией. Тогда частота успешных попыток перескока через барьер равна

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

ΔS_m и ΔH_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

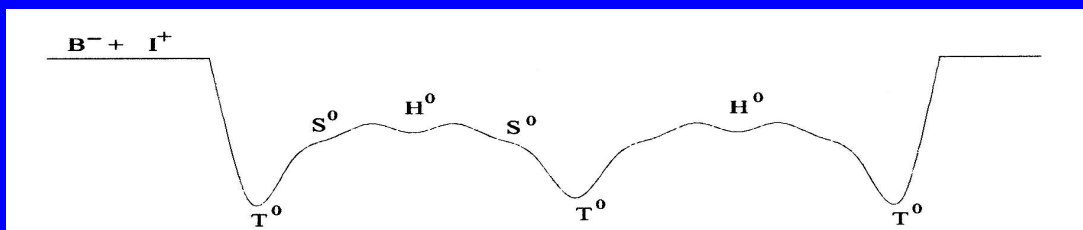
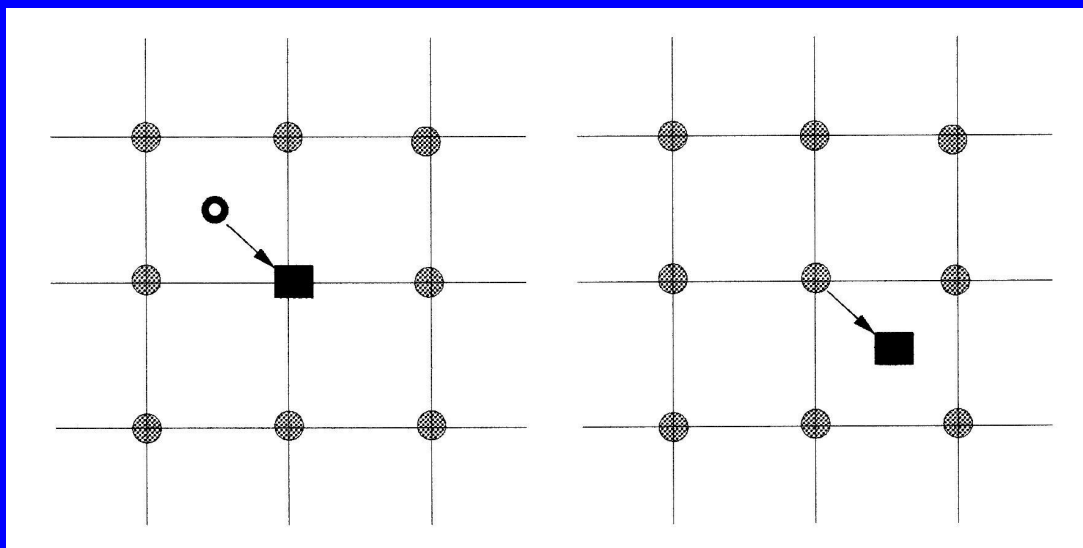
$$D_{SV} = f_V D_V N_V^0 / N_{Si} = \frac{a^2}{8} v_0 f_V \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right) = D_{SV0} \exp\left(-\frac{E_{SV}}{kT}\right)$$

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

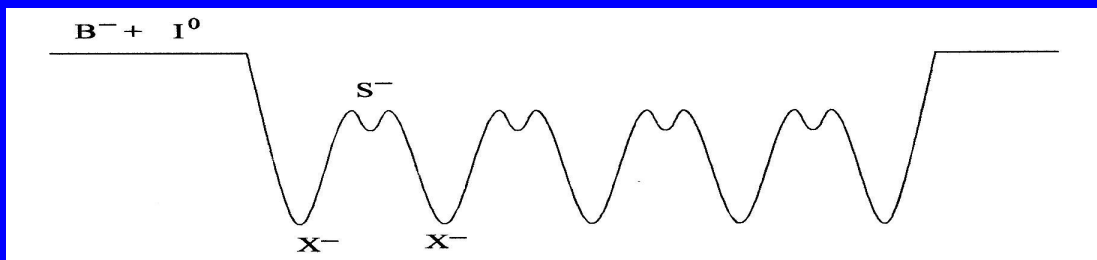
$$E_{SV} = \Delta H_f + \Delta H_m$$

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

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

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

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, как атомов примеси, так и 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)

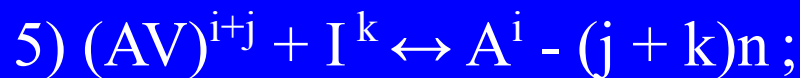
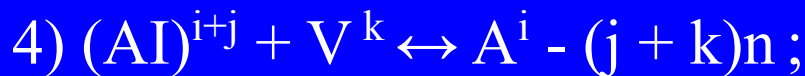
образование/распад пар дефект – примесь с высвобождением/связыванием электронов



- генерация-рекомбинация Френкелевских пар с захватом или высвобождением электронов



взаимодействие пар дефект – примесь с дефектом противоположного типа



взаимодействие пар дефект – примесь противоположного типа

$$6) (AI)^{i+j} + (AV)^{l+k} \leftrightarrow A^i + A^l - (j + k)n ;$$

- ионизация пар

$$7) (AI)^{i+j} \leftrightarrow (AI)^{i+k} + (k - j)n ;$$

$$8) (AV)^{i+j} \leftrightarrow (AV)^{i+k} + (k - j)n ;$$

- ионизация дефектов

$$9) I^j \leftrightarrow I^k + (k - j)n ;$$

$$10) V^j \leftrightarrow V^k + (k - j)n.$$

- эстафетный механизм

$$11) A^i + I^j \leftrightarrow B^k + (k - i - j)n ;$$

- реакция Франка - Торнбула

$$12) A^i \leftrightarrow B^k + V^j + (k - i + j)n$$

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.

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