

3. Allmen V. Fundamentals of energy deposition // Laser Annealing of Semicon/Eds. J. M. Poate, J. W. Mayer.— N. Y.: AP, 1982.
4. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
5. Манжосов Ю. А., Качурин Г. А., Плотников А. Е. Увеличение размера кристаллитов в структурах КНИ при импульсной лазерной перекристаллизации с дополнительным нагревом подложки // I Всесоюз. конф. «Физ. и физ.-хим. основы микроэлектроники» (Вильнюс, АН ЛитССР, 1987): Тез. докл.— М.: ИОФА АН СССР, 1987.

Поступила в редакцию 30 июня 1987 г.

УДК 539.219.3

М. И. ВАСИЛЕВСКИЙ, Г. М. ГОЛЕМШТОК, В. А. ПАНТЕЛЕЕВ,
С. М. РУДЕНКО

(Горький)

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХПОТОКОВОЙ ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ В КРЕМНИЙ

Развитие микроэлектроники на основе кремния привело к необходимости детального изучения диффузионных явлений в этом полупроводнике. Был обнаружен ряд типичных аномалий в распределении элементов III и V групп при их диффузии с высокой поверхностной концентрацией. Примером аномального поведения является (рис. 1) приповерхностное «плато» на профиле концентрации электрически активной примеси [1, 2]. Во многих случаях отмечается разница в профилях (в приповерхностной области), полученных электрическими и масс-спектрометрическими методами, фиксирующими как ионы, так и атомы, т. е. неполная электрическая активность примеси («политропия»): для фосфора [3, 4], галлия и мышьяка [5], сурьмы [6] и, возможно, бора [7]. Наконец, для фосфора [2, 8] и бора [9] наблюдаются перегиб на диффузионном профиле и так называемый «хвост» — часть профиля за перегибом, характеризующаяся высоким коэффициентом диффузии.

Моделей, претендующих на объяснение всех свойств «аномальной» диффузии в целом, сравнительно немного [10—13], и ни одна из них, на наш взгляд, не является удовлетворительной. В [14] нами описана модель диффузии фосфора, которая позволяет объяснить последовательно всю совокупность экспериментальных данных и является универсальной для элементов V группы.

Основные положения модели:

1. Диффузия происходит двумя потоками: по узлам и по междоузлиям.

2. Миграция узловой компоненты происходит в виде комплексов примесь — вакансия типа *E*-центров [15]. При этом ее коэффициент диффузии оказывается зависящим от концентрации. Расчет этой зависимости, учитывающий движение ва-

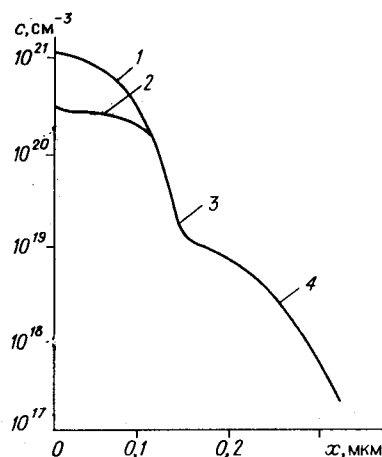


Рис. 1. Аномальный диффузионный профиль фосфора в кремний:

1 — электрически неактивная фракция, 2 — «плато», 3 — перегиб, 4 — «хвост»

кансий в приповерхностную зону внутренним электрическим полем, различные зарядовые состояния E -центров и вакансий, действие поля непосредственно на примесные ионы, выполнен в [16].

3. Потоки интенсивно взаимодействуют между собой согласно уравнениям



где I — междоузельный примесный атом, а S — узловой; V — вакансия; $k_1, k_2, \tilde{k}_1, \tilde{k}_2$ — коэффициенты активности соответствующих реакций. Реакция (2) — естественный путь создания электрически неактивной фракции примеси: в эксперименте показано, что нейтральный фосфор находится в узлах решетки и входит в состав комплексов типа S_2 и более крупных [3, 4]. Предположим, что комплекс S_2 похож на молекулу водорода, нейтрален и неподвижен; оценка его энергии связи дает $\sim 0,1$ эВ.

Приведенные в [14] качественные рассуждения и расчет, выполненный для фосфора, показывают (сравнение с экспериментом [2]), что такая модель действительно адекватно описывает диффузию фосфора в кремний. В настоящей публикации приводятся результаты моделирования других опытных данных по фосфору [17], а также по диффузии мышьяка в кремний [5].

Система диффузионных уравнений, соответствующих описанной модели, имеет вид

$$\begin{cases} \dot{c} = (D_{ef}(c)c)' + k_1 c_i c_v - \tilde{k}_1 c; \\ \dot{c}_i = D_i c_i'' - k_1 c_i c_v - k_2 c_i c_E + \tilde{k}_1 c + \frac{1}{2} \tilde{k}_2 c_2; \\ \dot{c}_2 = 2k_2 c_i c_E - \tilde{k}_2 c_2. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $D_{ef}(c)$ — коэффициент диффузии узловой компоненты [16]; c, c_i, c_v, c_E, c_2 — концентрации узловой и междоузельной примесей, свободных вакансий, E -центров и примеси в составе комплексов S_2 соответственно; D_i — коэффициент диффузии междоузлий.

В (3) не входят уравнения для c_v и c_E , поскольку и вакансии, и E -центры могут считаться квазиравновесными. Первые, благодаря высокому коэффициенту диффузии, успевают подстраиваться под меняющееся распределение примеси (см. [18]). Концентрация E -центров, как показывает оценка, определяется процессами их образования и распада, но не диффузии. Таким образом, для c_v, c_E записываются алгебраические соотношения, связанные с локальным значением c (соответствующие формулы не приводим ввиду громоздкости; их можно найти в [18, 19]).

Для расчета системы уравнений (3) необходимо знание коэффициентов активности прямых и обратных реакций $k_1, k_2, \tilde{k}_1, \tilde{k}_2$. Считая, что темп реакции определяется более подвижным реагентом, первые оцениваются следующим образом:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{4\pi}{3} \frac{R_1^3}{v} \omega_D \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right); \\ k_2 &= 2\pi \frac{R_2^3}{a^2 v} D_i, \end{aligned} \quad (4)$$

где E_v^m — энергия миграции вакансий [20]; ω_D — частота Дебая; a — межатомное расстояние; v — объем, приходящийся на один атом в кристалле; R_1 и R_2 — «радиусы захвата» (их иногда удается оценить из радиационных экспериментов [21]); $R_1 \sim R_2 \sim a$.

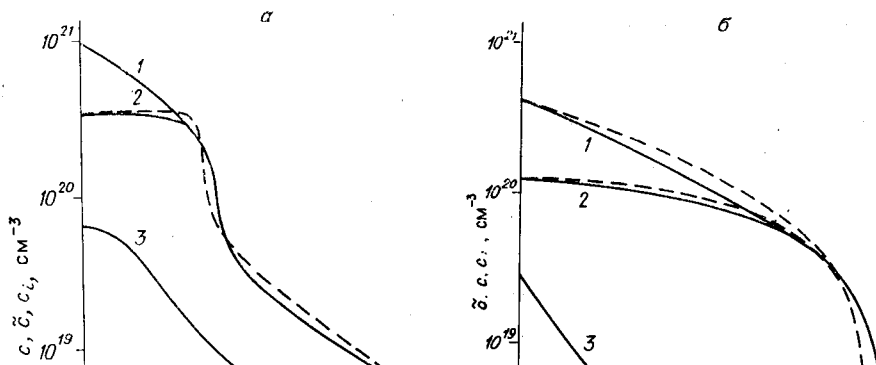


рис. 2. Экспериментальные (штриховые линии) и расчетные профили фосфора (а) и мышьяка (б) в кремнии:

1 — полная концентрация, 2 — электрически активная часть, 3 — междуузельная компонента

Определение \bar{k}_1 и \bar{k}_2 представляет трудную задачу. Можно было бы связать их с k_1 , k_2 и поверхностными концентрациями через условия равновесия на поверхности. Но, как справедливо указано в [22], условия равновесия, а значит, и связь коэффициентов прямых и обратных реакций в объеме кристалла могут существенно отличаться от поверхностных. Полагалось при расчете $\bar{k}_1 = \bar{k}_2 = 0$, а переходы в вакантные узлы (с k_1 и k_2 из (4)) «разрешались» до тех пор, пока не достигались поверхностные концентрации соответствующих компонент. После этого прямые переходы прекращались, т. е. $k_1 = k_2 = 0$.

Точное значение поверхностной концентрации примеси в междуузлиях в зависимости от полной ее концентрации и условий диффузии (природа источника) — на сегодняшний день нерешенная задача. Косвенные данные [23, 24] дают оценку

$$c_{is} \sim 0,1c_s \sim 10^{-2}c_{2s}.$$

Таким образом, единственный параметр, который не поддается оценке и является подгоночным, — коэффициент диффузии междуузельных примесных атомов.

Для численного решения системы (3) был использован метод конечных элементов [25]. В рамках этого метода уравнения имеют вид

$$[p]\{c\} + [k]\{c\} + \{F\} = 0,$$

где $[p]$ и $[k]$ — матрицы; $\{F\}$ — вектор обобщенных узловых потоков, который строится по стандартному правилу [26]; $\{c\}$ — вектор решений. При решении нестационарных уравнений (3) использовались двухслойные неявные схемы [27]. Учитывая нелинейность задачи, на каждом шаге по времени для получения линеаризованных уравнений и итерационного уточнения решений применен метод простой итерации с дальнейшим уточнением по методу релаксации [28]. Расчеты выполнены с учетом инженерно-физического пакета программ решения нестационарных задач диффузии и теплопроводности, подробно описанного в [29].

В эксперименте [17] диффузия фосфора осуществлялась в течение 1 ч при температуре 900°C . Для расчета принято: коэффициент диффузии фосфора при $c \rightarrow 0$ $D_0 = 8,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [30], $D_i = 6D_{ef}(c_s)$, $c_{is} = 0,1c_s$, $k_1 = 6 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Результаты показаны на рис. 2, а. Налицо довольно хорошее совпадение расчета и эксперимента, что в совокупности с приведенными в

[14] результатами моделирования свидетельствует об адекватности предложенной модели.

Для моделирования эксперимента [5] по диффузии мышьяка (1000°C , 1 ч) принято: $D_0 = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [31], $D_i = D_{ef}(c_s)$, $k_1 = 7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Результаты расчета и экспериментальный профиль [5] представлены на рис. 2, б. Можно констатировать, что совпадение и здесь удовлетворительное как для электрически активной компоненты примеси, так и для полной концентрации примеси. Как видно из приведенных данных, для совпадения с экспериментом D_i мышьяка должен браться почти на порядок меньше, чем фосфора. Это не противоречит общим представлениям о междоузельной диффузии, поскольку размеры атома As больше, чем P. Главными аргументами в пользу двухпоточковой диффузии мышьяка являются сходство профилей As и P в приповерхностной их части, существование мышьяковых E-центров [20], а также наблюдавшееся экспериментально наличие междоузельной компоненты мышьяка [23].

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомная диффузия в полупроводниках.— М.: Мир, 1975.
2. **Vaccarani G., Calzolari P. U., Graffi S., Soncini G.** Recent development in silicon-device technology at "LAMEL" // *Alta Frequenza*.— 1974.— V. 43, N 10.— P. 589E.
3. **Александров О. В., Кютт Р. Н., Алкенис Т. Г.** Деформация решетки в слоях кремния, высоколегированных фосфором // ФТТ.— 1980.— Т. 22, № 10.
4. **Александров О. В., Анкинадзе Н. В., Тумаров Р. З.** Комплексообразование при диффузии фосфора в кремний // ФТТ.— 1984.— Т. 26, вып. 2.
5. **Willoughby A. F. W.** Interactions between sequential dopant diffusions in silicon — a review // *J. Phys. D: Appl. Phys.*— 1977.— V. 10, N 4.— P. 455.
6. **Song S. H. e. a.** Observation of the anomalous concentration profiles of antimony atoms diffused into silicon due to local precipitation // *J. Electrochem. Soc.*— 1982.— V. 129, N 4.— P. 841.
7. **Pignatelli C. U., Queirolo S.** Further insight on boron diffusion in silicon obtained with Auger electron spectroscopy // *Thin Solid Films*.— 1980.— V. 67, N 2.— P. 233.
8. **Yoshida M. e. a.** Excess vacancy generation mechanism at phosphorus diffusion in silicon // *J. Appl. Phys.*— 1974.— V. 45, N 4.— P. 1498.
9. **Matsumoto S. e. a.** Concentration dependence of the diffusion coefficient of boron in silicon // *Jap. J. Appl. Phys.*— 1980.— V. 19, N 1.— P. 217.
10. **Fair R. B., Tsai J. C. C.** A quantitative model for the diffusion of P in Si and the emitter dip effect // *J. Electrochem. Soc.*— 1977.— V. 124, N 4.— P. 1107.
11. **Yoshida M.** Diffusion of phosphorus in silicon // *Jap. J. Appl. Phys.*— 1983.— V. 22, N 9.— P. 1404.
12. **Hu S. M., Fahey P., Dutton R. W.** On models of phosphorus diffusion in silicon // *J. Appl. Phys.*— 1983.— V. 54, N 12.— P. 6912.
13. **Пантелеев В. А.** Механизм диффузии фосфора в кремний // ФТТ.— 1979.— Т. 21, № 11.
14. **Пантелеев В. А., Василевский М. И., Големшток Г. М., Окулич В. И.** Взаимодействие дефектов при диффузии фосфора в кремний // ФТТ.— 1986.— Т. 28, № 10.
15. **Муравьев В. А., Пантелеев В. А.** Новый механизм реориентации и миграции дефектов типа E-центров в кремнии // ФТТ.— 1980.— Т. 22, № 3.
16. **Василевский М. И., Пантелеев В. А.** Влияние собственного электрического поля на диффузию элементов V группы в кремнии // ФТТ.— 1984.— Т. 26, № 1.
17. **Yoshida M.** Numerical solution of phosphorus diffusion equations in silicon // *Jap. J. Appl. Phys.*— 1979.— V. 18, N 3.— P. 479.
18. **Василевский М. И., Муравьев В. А., Пантелеев В. А.** О влиянии внутреннего электрического поля на миграцию примесей замещения в полупроводниках со структурой алмаза // ФТТ.— 1982.— Т. 24, № 9.
19. **Василевский М. И.** Взаимодействие дефектов и диффузия примеси в элементарных полупроводниках: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Горький, 1985.
20. **Емцев В. В., Мацовец Т. В.** Примеси и точечные дефекты в полупроводниках.— М.: Радио и связь, 1981.
21. **Loualiche S. e. a.** Theoretical model for radiation-enhanced diffusion and redistribution of impurities // *Phys. Stat. Sol.*— 1982.— V. A69, N 3.— P. 663.
22. **Пантелеев В. А. и др.** Влияние упругих напряжений на диффузионные процессы в полупроводниках // ФТТ.— 1977.— Т. 19, № 1.
23. **Antoniadis D. A., Moskowitz I.** Diffusion of substitutional impurities and insight into point defect kinetics // *J. Appl. Phys.*— 1982.— V. 53, N 10.— P. 6788.
24. **Matsumoto S., Ishikawa J., Niimi T.** Fraction of interstitial mechanism in impurity diffusion in silicon // *Extended Abstrs. 15th Conf. Solid State Devices and Mater.*— Tokio, 1983.

25. Митчел Э., Уэйт Р. Метод конечных элементов для уравнений с частными производными.— М.: Мир, 1981.
26. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике.— М.: Мир, 1975.
27. Големшток Г. М., Руденко С. М., Угодчиков Н. А. Исследование неявных двухслойных схем решения нестационарных задач диффузии МКЭ // Прикладные проблемы прочности и пластичности. Методы решения задач упругости и пластичности: Всесоюз. межвуз. сб.— Горький: ГГУ, 1986.
28. Ортега Дж., Рейнболдт В. Интеграционные методы решения нелинейных систем уравнений.— М.: Мир, 1975.
29. Големшток Г. М., Угодчиков Н. А., Фиров А. Н. Пакет прикладных программ (ППП) решения нестационарных нелинейных задач диффузии и теплопроводности // Комплексы программ математической физики: Труды VIII Всесоюз. семинара по комплексам программ математической физики/Под ред. Н. Н. Яненко.— Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1985.
30. Ghoshtagore R. N. Intrinsic diffusion of boron and phosphorus in silicon free from surface effects // Phys. Rev.— 1974.— V. 3B, N 2.— P. 389.
31. Hill C. Measurement of local diffusion coefficient in planar device structures // Semicond Silicon Mater. and Techn. Minneapolis.— N. Y.: Pennington, 1981.

Поступила в редакцию 12 июня 1987 г.
