

01;05;11

## Ускорение диффузии примеси в твердом теле гетерогенной реакцией на его поверхности

© Б.А. Зон, С.Б. Ледовский, А.Н. Лихолет

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Поступило в Редакцию 10 ноября 1998 г.)

Рассмотрено влияние гетерогенной реакции на поверхности твердотельного образца на перераспределение примесей в его глубине. Найдено аналитическое выражение для концентрации дефектов кристаллической решетки в зависимости от координаты и времени с начала реакции. Получено уравнение, описывающее диффузию примеси в таких условиях. Численным моделированием найдена зависимость концентрации примеси  $\sim \exp(-(x/\sigma)^\beta)$ . Проведено сравнение с экспериментом по диффузии фосфора при образовании силицида никеля.

### Введение

Известно, что радиационная, электронно-лучевая и ионно-плазменная обработки приводят к ускорению диффузии примесей в твердых телах, в частности в полупроводниках [1–3]. Замечено также, что некоторые твердофазные реакции на поверхности образца могут существенно влиять на перераспределение примесей в его глубине [4–6]. М. Уитмер и К.Н. Ту [4,5] предложили модель диффузионного проникновения атомов примеси в полупроводник. В этой модели в результате силицидообразования в объеме кремния возникает поток точечных дефектов кристаллической решетки, стимулирующий диффузию примеси и ее активацию. Эксперименты, проведенные авторами работы [6], показали, что при силицидообразовании коэффициент диффузии примеси в кремнии может увеличиваться на несколько порядков по сравнению с обычной диффузией.

Целью данной работы является создание математической модели, описывающей этот процесс. Для определенности будем говорить о диффузии примеси из пленки легированного металла, нанесенного на поверхность кремниевого образца, в глубину кремния в результате реакции силицидообразования.

### Вывод основного уравнения

Рассмотрим образец нелегированного кремния, расположенного в полупространстве  $x > 0$ . На его поверхность нанесена пленка металла, содержащая легирующую примесь в концентрации, многократно превышающей предел ее растворимости в кремнии при исследуемой температуре, например пленка никеля, содержащая 5–7 mass% фосфора.

В момент  $t = 0$  температура образца повышается. Для простоты будем считать, что повышение температуры происходит мгновенно. При этом на поверхности полупроводника начинает образовываться слой силицида, толщина которого изменяется по закону  $l(t)$ , причем  $l(0) = 0$ . В результате силицидообразования примесь

начинает диффундировать в глубь образца и требуется определить распределение примеси в кремнии  $C(x, t)$  в произвольный момент времени. Не представляющее практического интереса перераспределение примесных атомов в слоях металла и силицида рассматривать не будем, ограничившись условием

$$C(l(t), t) = C_0 = \text{const.} \quad (1)$$

Это условие связано с предположением о сильном предварительном легировании пленки металла и отражает тот экспериментальный факт, что концентрация примеси на границе силицид-кремний постоянна и не меняется в ходе реакции [6]. При этом считается, что в силициде предел растворимости и коэффициент диффузии примеси таковы, что обеспечивают достаточный для выполнения этого условия приток примеси из пленки металла. Поставленная задача описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x, t) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right), \quad l(t) \leq x < \infty \quad (2)$$

с граничным условием (1) и начальным условием

$$C(x, 0) = 0. \quad (3)$$

Здесь  $D(\cdot)$  — коэффициент диффузии примеси, зависимость которого от координат и времени связана с процессом генерации дефектов кристаллической решетки в результате образования силицида. Как отмечалось выше, генерация дефектов при силицидообразовании может многократно увеличить коэффициент диффузии. В частности, в случае образования моносилицида никеля коэффициент диффузии фосфора в кремнии при  $600^\circ\text{C}$  имеет величину порядка  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  [6], а коэффициент обычной диффузии фосфора (по междоузлиям) при этой же температуре составляет  $7.4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$  [7]. Поэтому будем считать, что диффузия примеси идет только по дефектам. Пренебрежем также эффектом зависимости

коэффициента диффузии от концентрации примеси, так как он одного порядка с межузельной диффузией. Для фосфора этот эффект описан в [8].

Следуя [9], коэффициент диффузии примеси можно представить в виде

$$D = \frac{1}{6} f d^2 \Gamma,$$

где  $f$  — коррелирующий множитель (для решетки типа алмаза  $f = 1/2$ ),  $d$  — постоянная решетки,  $\Gamma$  — частота скачков. Согласно [10],

$$\Gamma = n \nu \exp\left(\frac{G}{kT}\right).$$

Здесь  $n$  — число путей, которыми атом примеси может переходить из одного положения в другое;  $\nu$  — собственная частота колебаний примесного атома;  $G$  — изотермическая работа по перемещению атома примеси из одного положения в другое. Исходя из предположения, что диффузия идет преимущественно по дефектам кристаллической решетки, запишем  $n$  по аналогии с [9]

$$n = \frac{Z}{S} \sum_i U_i \exp\left(-\frac{G_p + G_{qi}}{kT}\right),$$

где  $Z$  — корреляционное число;  $S$  — концентрация атомов решетки;  $U_i$  — концентрация дефектов  $i$ -го типа;  $G_p$  — энергия напряжения, обусловленная перекрытием замкнутых оболочек примесных и основных атомов;  $G_{qi}$  — энергия кулоновского взаимодействия заряженной примеси и дефекта с зарядом  $q_i$ .

Для упрощения записи будем считать, что в результате силицидообразования генерируются дефекты преимущественно одного типа. Тогда

$$n = \frac{ZU}{S} \exp\left(-\frac{G_p + G_q}{kT}\right),$$

а коэффициент диффузии примеси будет пропорционален концентрации дефектов

$$D(x, t) = KU(x, t), \tag{4}$$

где

$$K = \frac{d^2 \nu Z}{12S} \exp\left(-\frac{G + G_p + G_q}{kT}\right). \tag{5}$$

При этом мы считаем, что концентрация атомов решетки  $S$  не зависит от концентрации дефектов  $U(x, t)$ . Это оправдано, если  $U(x, t)$  мала по сравнению с  $S$ . Концентрацию дефектов находим из диффузионной задачи

$$\frac{\partial U(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_v \frac{\partial U(x, t)}{\partial x} \right), \quad l(t) \leq x < \infty \tag{6}$$

с начальным условием  $U(x, 0) = 0$ , так как доминирующая часть дефектов возникает при образовании силицида. Здесь  $D_v$  — коэффициент диффузии дефектов

кристаллической решетки кремния. Пренебрегая зависимостью от концентрации как самих дефектов, так и примеси, мы считаем  $D_v$  постоянной величиной.

При постановке граничного условия к уравнению (6) естественно предположить, что граница раздела силицид–кремний является мощным генератором дефектов в связи с расходом кремния на силицидообразование. Предполагая наличие в кремнии предела концентрации дефектов, можно записать

$$U(l(t), t) = U_0 = \text{const}. \tag{7}$$

Кроме того, будем предполагать рост силицида по параболическому закону  $l(t) = \alpha \sqrt{t}$ . Такой закон роста наблюдается во многих случаях [11]. С этим предположением задачи (6), (7) имеют автомодельное решение [12]

$$U(x, t) = U_0 \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_v t}}\right) \right) / \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{4D_v}}\right) \right), \tag{8}$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными результатами [13]. Здесь

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

— интеграл ошибок. Подставив (4) и (8) в (2), получаем уравнение, которое вместе с начальным условием (3) и граничным условием (1) описывает перераспределение примеси в процессе силицидообразования,

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ KU_0 \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_v t}}\right) \right) / \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{4D_v}}\right) \right) \times \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right], \tag{9}$$

где  $K$  определяется формулой (5).

Уравнение (9) зависит от параметров  $\alpha$ ,  $D_v$  и составного параметра  $KU_0$ , равного коэффициенту диффузии примеси вблизи границы раздела силицид–кремний. При  $D_v \gg KU_0$ ,  $\alpha^2$  можно получить аналитическое решение данной задачи. В области  $x \sim \sqrt{KU_0 t}$  пренебрежем значениями интегралов вероятности по сравнению с единицей. Тогда приходим к уравнению

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( KU_0 \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right),$$

которое описывает диффузию примеси при постоянной концентрации дефектов. Учитывая начальное и граничное условия, получим

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4KU_0 t}}\right) \right) / \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{4KU_0}}\right) \right). \tag{10}$$

В случае  $KU_0 \gg D_v$ ,  $\alpha^2$  упростить уравнение (9) не удастся, но можно получить аналитический ответ,

воспользовавшись следующими соображениями. При  $KU_0 \gg D_v$  примесь заполняет дефекты значительно быстрее их миграции в глубь кремния и можно считать, что все дефекты заполнены примесью. Тогда концентрация примеси  $C(x, t)$  совпадает с концентрацией дефектов  $U(x, t)$ , определяемой формулой (8). При других соотношениях между параметрами для решения уравнения (9) необходимо использовать численные методы.

## Методика вычислений и численный пример

Следуя работе [14], решение уравнения (9), исходя из краевого и начального условий, будем искать в виде

$$C(\sigma(t), \beta(t)) = C_0 \exp\left(-\left(\frac{x}{\sigma(t)}\right)^{\beta(t)}\right). \quad (11)$$

Величина  $\sigma(t)$  имеет смысл эффективной глубины проникновения примеси. Численные зависимости  $\sigma(t)$  и  $\beta(t)$  находятся методом оптимизации. Для этого весь интересующий нас промежуток времени от начала процесса разбивается на малые интервалы  $[t_i, t_{i+1}]$ , в пределах каждого из которых  $\sigma$  и  $\beta$  можно считать постоянными

$$\sigma(t) = \sigma_i = \sigma(t_i), \quad \beta(t) = \beta_i = \beta(t_i).$$

На каждом интервале  $[t_i, t_{i+1}]$  значения  $\sigma_i$  и  $\beta_i$  определяются методом "золотого сечения" из условия минимизации величины

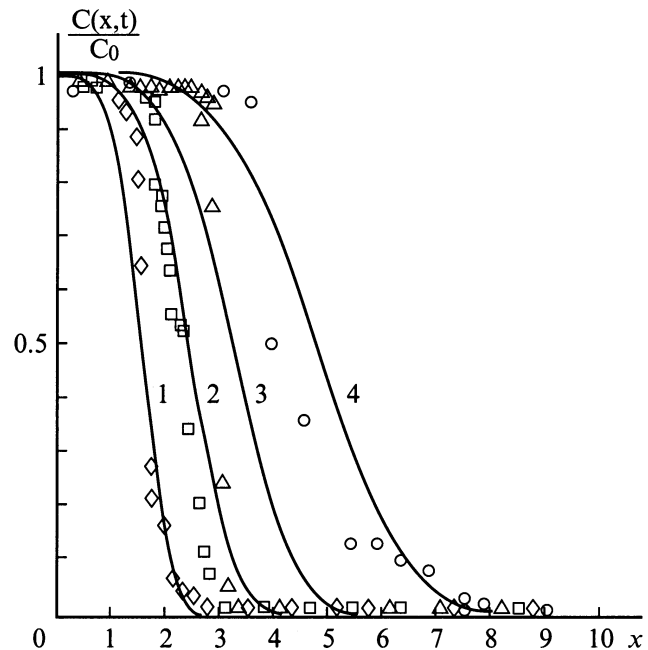
$$S_i \equiv \int_{l(t_i)}^{\infty} \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[ KU_0 \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_v t}}\right) \right) / \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{4D_v t}}\right) \right) \right] \times \frac{\partial C(\sigma_i, \beta_i)}{\partial x} \right\}^2 dx, \quad (12)$$

причем производная по времени рассчитывается по формуле

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C(\sigma_i, \beta_i) - C(\sigma_{i-1}, \beta_{i-1})}{t_i - t_{i-1}},$$

а производные по координате вычисляются аналитически. По известным  $\sigma$  и  $\beta$  концентрация примеси находится по формуле (11).

В качестве иллюстрации метода здесь приведены результаты численного решения уравнения (9) в интервале изменения  $t$  от 0 до 1.5 h при следующих значениях параметров:  $KU_0 = 1.98 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  (выбрано из максимального соответствия экспериментальным данным работы [6]),  $\alpha = 10^{-7} \text{ cm/s}^{1/2}$  (рассчитано на основании результатов [15]). Для  $D_v$ , по данным работы [13], определено значение  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Из расчета следует, что в этих условиях  $\beta \approx 4$ , причем величина  $S_i$ , определяемая (12), мало зависит от  $\beta$  по сравнению с  $\sigma$ . Это позволяет ограничиться одной оптимизируемой зависимостью  $\sigma(\tau)$ .



Теоретическое (данная работа) и экспериментальное (по [6]) распределение фосфора в кремнии после изотермического отжига при  $600^\circ\text{C}$  в течение 2.6 (1,  $\diamond$ ), 21 (2,  $\square$ ), 42 (3,  $\triangle$ ) и 90 min (4,  $\circ$ ).

На рисунке представлены расчетные и экспериментальные [6] зависимости распределения концентрации примеси от координаты в различные моменты времени от начала реакции образования силицида. За начало отсчета координаты  $x$  принята граница раздела силицид-кремний. Теоретические профили отличаются от экспериментальных более быстрым спадом концентрации вблизи границы раздела. Область плато здесь менее выражена. Это различие можно объяснить тем, что данные [6] получены для концентрации электрически активного фосфора, в то время как наш расчет выполнен для полной концентрации.

Авторы выражают глубокую благодарность В.С. Питанову за многочисленные полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Вавилов В.Е., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграция дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981.
- [2] Дудко Г.В., Коллегаев М.А., Пантелеев В.А. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 5. С. 1356.
- [3] Лабунев В.А., Борисенко В.Е. // ФТП. 1979. Т. 13. Вып. 3. С. 604.
- [4] Wittmer M., Ting C.Y., Ohdomari I., Tu K.N. // Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 6781.
- [5] Wittmer M., Tu K.N. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 4. P. 2010.
- [6] Питанов В.С., Корнфельд И.Н., Ильина Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1582.

- [7] Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972.
- [8] Константинов А.О. // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 2. С. 339.
- [9] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975.
- [10] Imperfections In Niarly Perfect Crystals / Ed. by C. Zener, W. Shockley. New York: Wiley, 1952. P. 289.
- [11] Murarka S.P. Silicides for VLSI Applications. New York: Academic Press, 1983. Пер. с англ. Мюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986.
- [12] Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972.
- [13] Rosencher E., Delage S., Arnaud F., Avitaya D. // Vac. Sci. Technol. 1985. Vol. 3. N 2. P. 762.
- [14] Зон Б.А., Ледовский С.Б., Лихолет А.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 75.
- [15] Усков В.А., Федотов А.Б., Родионов А.И., Думарская Н.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 7. С. 1148.