

Лабораторная работа №4. Моделирование процесса диффузии

Теоретическая часть

Диффузией называется перенос атомов вещества (примеси), обусловленный хаотическим тепловым движением атомов, возникающий при наличии градиента концентрации данного вещества, и направленный в сторону убывания этой концентрации. С помощью диффузии можно управлять типом проводимости и концентрацией примеси в локальных областях полупроводниковой пластины, изменять тем самым электрические свойства этих областей. Диффузия является детально изученным методом легирования и наиболее широко применяется на практике.

Диффузия используется для введения в полупроводник некоторого заданного количества легирующей примеси. Примесные атомы могут располагаться в кремнии в узлах кристаллической решетки, замещая основные атомы, и между основными атомами (междоузельные примеси). Соответственно и перемещение примесных атомов может происходить по двум механизмам: вдоль дефектов кристаллической решетки (вакансиям) и по междоузлиям. При высокой температуре ($\sim 1000^\circ\text{C}$) наблюдается активация процесса диффузии. При диффузии по первому механизму после охлаждения кристалла вакансии исчезают, а примесные атомы, занимающие узлы кристаллической решетки, фиксируются. При диффузии по второму механизму после охлаждения кристалла междоузельные атомы могут вернуться в узлы, замещая основные атомы, и стать электрически активными.

Перемещение атомов вещества (примеси) в решетке кристалла происходит скачками. Эти скачки происходят в трех измерениях, и суммарный поток определяется статистическим усреднением за определенный период времени. Механизм скачков состоит в следующем. Атомы в кристалле образуют последовательность потенциальных барьеров, препятствующих перемещению примесей. Высота потенциальных барьеров для большинства материалов имеет порядок 1 эВ, расстояние между соседними потенциальными барьерами одного порядка с постоянной решетки, т.е. лежит в интервале 0,1...0,3 нм. При приложении постоянного электрического поля распределение потенциала имеет наклон. Это облегчает перемещение положительно заряженных частиц по направлению поля и затрудняет их движение против поля.

Рассчитаем поток F в точке z . Этот поток будет равен среднему значению потока в точках $z-a/2$ и $z+a/2$, которые соответственно равны F_1-F_2 и F_3-F_4 .

Рассмотрим составляющую F_1 . Она равна произведению 1) плотности примесей на единицу площади в плоскости потенциальной ямы при $z-a$, 2) вероятности перескока любой из этих примесей в яму с координатой z , 3) частоты скачков ν . В соответствии с этим можно записать:

$$F_1 = [aC(z-a)] \cdot \exp\left[-\frac{q}{kT}\left(W - \frac{aE}{2}\right)\right] \cdot \nu, \quad (1)$$

где $aC(z-a)$ – плотность частиц на единицу площади, расположенных в яме с координатой $z-a$; \exp - экспоненциальный член – вероятность перескока частиц из ямы $z-a$ в яму z .

Аналогичные формулы могут быть записаны для потоков F_2 , F_3 и F_4 . Объединяя полученные соотношения для вычисления результирующего потока F в точке z , в предположении, что $C(z \pm a)$ равно $C(z) \pm a(\partial C/\partial z)$, получим:

$$F(z) = -(va^2 e^{-qW/kT}) \frac{\partial C}{\partial z} \times ch \frac{qaE}{2kT} + (2a v e^{-qW/kT}) C \times sh \frac{qaE}{2kT}. \quad (2)$$

Частный предельный случай этого соотношения, имеющий важное практическое значение, получается для относительно малого электрического поля, когда $E \ll kT/qa$. В этом случае, используя разложения функций ch и sh в ряд и полагая $chz=1$ и $shz \approx z$ при $z \rightarrow 0$, получаем выражение для предельного потока положительно заряженных частиц в следующем:

$$F(z) = -D \frac{\partial C}{\partial z} + \mu EC, \quad (3)$$

где

$$D = \nu a^2 e^{-qW/kT}; \quad (4)$$

$$\mu = \frac{\nu a^2 e^{-qW/kT}}{kT/q}. \quad (5)$$

Как следует из формул (4) и (5), коэффициент диффузии D и подвижность μ связаны между собой хорошо известным соотношением Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{q} \mu. \quad (6)$$

Составляющую полного потока, пропорциональную градиенту концентрации, принято называть диффузионным членом, а составляющую, пропорциональную концентрации, - дрейфовым. На основании формулы (3) получаются уравнения Фика, описывающие процесс диффузии:

для положительных зарядов

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \mu_+ E \frac{\partial C}{\partial z}; \quad (7)$$

для отрицательных зарядов

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \mu_- E \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (8)$$

Диффузия имеет междоузельный характер, когда атомы в кристаллической решетке перемещаются из одного междоузельного состояния в соседнее с ним. Диффузия примесей замещения, т.е. примесных атомов, занимающих места в узлах кристаллической решетки, обычно происходит за счет перескока примесей на место вакансий. В этом случае энергия активации включает энергию, необходимую для образования вакансии, и энергию, требуемую для перемещения примеси. Обычно диффузия через междоузлия представляет собой более быстрый процесс по сравнению с диффузией примесей замещения.

В некоторых кристаллах энергия атома, являющегося атомом замещения, имеет примерно одинаковое значение, когда атом находится в узле или междоузлии. В этом случае возможен еще один механизм диффузии, называемый диссоциативным. Согласно этому механизму, атом замещения, возбуждаясь, занимает междоузельное положение, и на его месте появляется вакансия. После этого междоузельный атом диффундирует до тех пор, не встретит другую вакансию, где он снова становится атомом замещения. При этом диффузионные уравнения в одномерном приближении принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} S = D_S \frac{\partial^2}{\partial z^2} S - R_S + Q_I; \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} I = D_I \frac{\partial^2}{\partial z^2} I + R_S - Q_I, \quad (2.10)$$

где S – концентрация атомов замещения;

I – концентрация междоузельных атомов;

R_S – скорость убывания атомов замещения;

Q_I – скорость убывания атомов в междоузлиях.

До тех пор пока не выполняется условие $R_S = Q_I$ (обмен между вакансиями и междоузлиями находится в равновесном состоянии), диффузия не подчиняется закону Фика. Существует несколько систем примесь-кристалл, в которых закон Фика не выполняется.

Кроме нормального термоактивируемого процесса диффузии существуют диффузионные механизмы, стимулируемые облучением. Бомбардировка частиц вызывает ионизацию и смещение атомов, что может улучшить условия диффузии. Если энергия атомов отдачи достаточна для образования вакансий и междоузельных атомов, то эти дефекты также ускоряют диффузионный процесс. Через вакансии и междоузлия в кристалле могут осуществляться один и более диффузионных механизмов, поэтому для полного описания диффузионного процесса требуется несколько пар уравнений, аналогичных тем, которые используются для описания диссоциативного механизма. Кроме того, часто процессы,

соответствующие дополнительным членам в уравнениях, не находятся в термически равновесном состоянии, поэтому диффузия не подчиняется закону Фика.

Диффузия может возникать под действием электрического поля, давления и т.п. При наличии градиента потенциала преодолению диффундирующими частицами потенциальных барьеров вызывает направленный дрейфовый поток. Этот вид диффузии имеет место, как правило, на поверхности. Так, например электронная эмиссия, стимулированная облучением частиц, с поверхности материала, обладающего низкой проводимостью, создает электрическое поле, а испарение одного из компонентов сплава приводит к возникновению на поверхности поля механических напряжений. Стимулирование диффузии может происходить также за счет передачи энергии диффундирующим атомам при столкновении их с высокоэнергетичными частицами.

Диффузия, стимулированная ионизацией, возникает, когда диффундирующие частицы имеют зарядовые состояния, в одном из которых потенциальный барьер при миграции меньше, чем в другом.

Для диффузионного механизма, стимулированного высвобождением энергии, можно рассмотреть несколько разных случаев. Возникновение электронно-дырочной пары в кристалле с запрещенной зоной эквивалентно временному накоплению энергии, так как энергия электрона выше, чем энергия дырки. Рекомбинация электрона и дырки приводит к высвобождению энергии, которая может стимулировать диффузию, особенно если акт рекомбинации происходит в месте расположения диффундирующих частиц. Конечно, если в результате высвобождения энергии появляется фонон, то он может покинуть окрестность диффундирующей частицы, не дав вклада в стимулирование процесса диффузии. Этот механизм высвобождения энергии часто наблюдается в сложных полупроводниках групп III-V.

При диффузии из поверхностного источника бесконечной мощности, обеспечивающего постоянство поверхностной концентрации C_0 начальное и граничные условия для решения дифференциального уравнения диффузии имеет вид:

$$\begin{aligned} C_{z,t} &= 0 \quad \text{при } t = 0, \\ C_{0,t} &= C_0 \quad \text{при } t = 0 \quad \text{и } z = 0. \end{aligned}$$

При этих условиях распределение концентрации примеси по глубине диффузионного слоя в момент времени t описывается выражением:

$$C_{z,t} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}}. \quad (11)$$

В случае двухстадийной диффузии в слаболегированный полупроводник одной и той же примеси распределение имеет вид:

$$C_{z,t} = C_{01} \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}} + (C_{02} - C_{01}) \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D_2 t_2}}, \quad (12)$$

где C_{01}, D_1, t_1 и C_{02}, D_2, t_2 относятся соответственно к первой и второй стадиям диффузии.

При одностадийной диффузии примеси в полупроводник с противоположным типом проводимости, т.е. при формировании р-п перехода, положение р-п перехода определяется точкой инверсии типа проводимости:

$$\operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} = \frac{C_B}{C_0}, \quad (13)$$

где C_B – концентрация примеси в исходном полупроводнике.

При диффузии из поверхностного источника ограниченной мощности, если в начальный момент процесса легирующая примесь сосредоточена на поверхности полупроводника в исчезающе тонком слое, ее концентрация равна Q , а ее приток извне отсутствует, то начальное и граничные условия можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{при } t = 0 \quad \text{и } z > 0 \quad C_{x,t} &= 0; \\ \text{при } t > 0 \quad \text{и } z \rightarrow \infty \quad \text{и } C_{x,t} &= 0; \\ \text{при } z = 0 \quad \text{и } 0 \leq t \leq \infty \quad \frac{dC}{dz} &= 0; \end{aligned}$$

$$\text{при } 0 \leq t \leq \infty \quad \int_0^{\infty} C_{x,t} dx = Q.$$

В этом случае при решении уравнения диффузии распределение концентрации примеси получается в виде функции Гаусса:

$$C_{z,t} = C_0 \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right); \quad (14)$$

$$C_0 = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (15)$$

При диффузии примеси из поверхностного источника ограниченной мощности в полупроводник с противоположным типом проводимости, положение р-п перехода можно рассчитать по следующему выражению:

$$z_j = 2\sqrt{Dt} \sqrt{\ln \frac{C_0}{C_B}}. \quad (16)$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (17)$$

где D_0 – постоянная, численно равная коэффициенту диффузии при бесконечно большой температуре, $\text{см}^2/\text{с}$; ΔE – энергия активации диффузии, эВ.

Значения этих величин для некоторых примесей в кремнии приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Коэффициенты диффузии и энергии активации для некоторых примесей в кремнии.

Акцепторы			Доноры		
Элемент	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{эВ}$	Элемент	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{эВ}$
Бор	5,1	3,7	Фосфор	3,85	3,66
Алюминий	1,385	3,39	Мышьяк	24	4,08
Индий	0,785	3,63	Сурьма	12,9	3,98
Галлий	0,374	3,41	Висмут	1,08	3,85

При выполнении работы следует учесть одно обстоятельство. Это то, что растворимость примесей в кремнии имеет предел. Поэтому при проведении диффузии максимальная поверхностная концентрация примеси C_0 не может превышать ее максимальную растворимость в кремнии. Обычно считают, что если при температуре диффузии имеется избыток примеси, то поверхностная концентрация примеси равна ее максимальной растворимости. Данные по максимальной растворимости примесей в кремнии представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Максимальная растворимость некоторых примесей в кремнии.

Элемент	Максимальная растворимость, ат/см ³	Температура максимальной растворимости, °С
Алюминий	$2 \cdot 10^{19}$	1150
Бор	$4 \cdot 10^{20}$	1200
Висмут	$8 \cdot 10^{17}$	1300
Галлий	$4 \cdot 10^{19}$	1250
Индий	10^{19}	1300
Мышьяк	$2 \cdot 10^{21}$	1150
Сурьма	$8 \cdot 10^{19}$	1300
Фосфор	$1,3 \cdot 10^{21}$	1150

Порядок выполнения работы

1 Создать в MatchCAD файл «Диффузия».

2 Ввести необходимые константы

Константы

Энергия активации диффузии примеси	$E_a := 3.63$	эВ
Температура диффузии	$T_1 := 273 + 1100$	К
Время диффузии	$t := 1000$	с
Коэффициент диффузии при бесконечно большой температуре	$D_0 := 0.785$	$\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
Поверхностная концентрация диффузанта	$C_0 := 10^{18}$	$\frac{1}{\text{см}^3}$
Концентрация примеси в исходном кремнии	$C_c := 10^{15}$	$\frac{1}{\text{см}^3}$
Постоянная Больцмана	$k := 8.625 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{эВ}}{\text{К}}$

3 Получить график зависимости коэффициента диффузии от температуры в диапазоне 1000...2000 К. Для оси Oу использовать логарифмическую шкалу.

$$D(T) := D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

Рассчитать коэффициент диффузии примеси для заданной температуры $D(T_1)$.

4 Провести моделирование процесса диффузии из источника ограниченной мощности. Получить график распределения концентрации примеси в полупроводнике. Для оси Oу использовать логарифмическую шкалу.

$$C_2(z) := C_0 \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{4 \cdot D(T_1) \cdot t}\right) \quad z := 0, 10^{-7} \dots 4 \cdot 10^{-4}$$

5 Рассчитать глубину залегания p-n перехода

$$z_1 := 2 \cdot \sqrt{D(T_1) \cdot t} \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{C_0}{C_c}\right)}$$

6 Провести моделирование процесса диффузии из источника бесконечной мощности. Получить график распределения концентрации примеси в полупроводнике. Для оси Oу использовать логарифмическую шкалу.

$$C_1(z) := C_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D(T_1) \cdot t}}\right)\right)$$

7 Рассчитать глубину залегания p-n перехода. Выполнить проверку.

$$f(z) := \frac{C_0}{C_c} \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D(T_1) \cdot t}}\right)\right) - 1$$

$$z := 0.2 \cdot 10^{-4} \quad Z_2 := \operatorname{root}(f(z), z)$$

8 Провести моделирование процесса двухстадийной диффузии. Построить зависимости распределения концентрации на различных стадиях и концентрацию примеси в исходном проводнике на одном графике.

Двухстадийная диффузия

$$T := 1000..1600$$

$$D(T) := D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad D(T1) = 3.822 \times 10^{-14}$$

Загонка примеси $t1 := 100$

$$C1(x) := C_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D(T1) \cdot t1}}\right)\right)$$

Количество примесных атомов $Q := C_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot D(T1) \cdot t1} \quad Q = 3.465 \times 10^{12}$

Разгонка примеси $t2 := 9000 \quad x := 0, 10^{-7} .. 4 \cdot 10^{-4}$

$$C3(x) := \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D(T1) \cdot t2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D(T1) \cdot t2}\right) \quad C3(0) = 1.054 \times 10^{17}$$

9 Рассчитать глубину залегания p-n перехода.

$$z3 := 2 \cdot \sqrt{D(T1) \cdot t2} \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{Q}{C_c \cdot \sqrt{\pi \cdot D(T1) \cdot t2}}\right)}$$

10 Согласно полученному варианту (таблица 3) Рассчитать характеристики распределения заданной примеси в кремнии при одностадийной диффузии из источника бесконечной мощности (примесь 1).

Определить параметры двухстадийной диффузии той же примеси в кремнии для получения p-n перехода на заданной глубине и требуемой ее поверхностной концентрации (примеси 1 и 2).

Таблица 3

№ варианта	Примесь	Температура диффузии, С	Время диффузии, с	Глубина p-n перехода, мкм	Поверхностная концентрация примеси, см ⁻³		
					1	2	в исходном кремнии
1	P	1200	600	1	10 ²¹	10 ¹⁸	10 ¹⁵
2	In	1100	1200	0,8	10 ¹⁸	10 ¹⁷	10 ¹⁵
3	B	1100	600	1,5	4x10 ²¹	10 ²⁰	10 ¹⁶
4	Sb	1200	600	1	10 ¹⁹	10 ¹⁸	10 ¹⁵
5	As	1200	1000	1,5	10 ²⁰	10 ¹⁹	10 ¹⁷
6	Ga	1200	1200	2	10 ¹⁸	10 ¹⁷	10 ¹⁵

11 Занести в отчет все полученные результаты и графики.

Контрольные вопросы

1. Что такое диффузия и для чего она применяется?
2. Как происходит перемещение атомов примеси в решетке кристалла?
3. Что такое коэффициент диффузии и от каких параметров он зависит?
4. Как выглядит распределение концентрации примеси по глубине при диффузии из источника бесконечной мощности?
5. Как выглядит распределение концентрации примеси по глубине при диффузии из источника ограниченной мощности?