

ИНЖЕКЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ СО СМЕШАННЫМ МЕХАНИЗМОМ САМОДИФФУЗИИ

Константинов А. О.

Рассмотрена диффузия по межузлиям замещающей примеси в кристалле со смешанным механизмом самодиффузии. Получены критерии нарушения равновесного распределения точечных дефектов, выражения для коэффициента инжекции неравновесных собственных межузлий в объеме кристалла и нелокального концентрационно зависимого коэффициента диффузии. Показано, что вакансионная самодиффузия существенна лишь при значительной доле вакансионной компоненты, сравнимой или превышающей межузельную компоненту самодиффузии. Влияние вакансионной самодиффузии ограничивается лишь приповерхностной областью, в то время как в объеме кристалла вакансии рекомбинируют с инжектированными собственными межузлиями и не оказывают существенного влияния на диффузию примеси. При высокой концентрации и подвижности примеси ее диффузия определяется не столько конкретными особенностями этой примеси, сколько темпом образования свободных узлов кристаллической решетки благодаря притоку вакансий или стоком на поверхность избыточных собственных межузлий. Для облегчения анализа механизма самодиффузии мы предлагаем использовать профили обратной концентрации примеси, которые дают зависимость, близкую к линейной. При значительной доле вакансионной компоненты линейный участок сдвигается в объем кристалла благодаря ускоренной диффузии, связанной с притоком вакансий. Коэффициенты межузельной и вакансионной самодиффузии можно определить по наклону зависимости и величине ее сдвига.

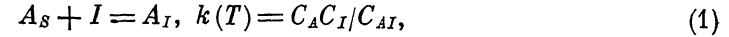
При диффузии ряда примесей в полупроводниковых кристаллах происходит нарушение равновесия в системе собственных точечных дефектов. Этот процесс наблюдается тогда, когда поток примеси, диффундирующей в кристалл, велик и превосходит характерные значения равновесных потоков собственных дефектов ($D_A C_A > D_S N_S$), где D_A и D_S — коэффициенты диффузии примеси и самодиффузии, C_A и N_S — концентрации примеси и узлов решетки соответственно. Нарушение равновесия в системе собственных точечных дефектов наблюдается при диффузии благородных и переходных металлов в германии и кремнии, а также при диффузии некоторых основных легирующих примесей, например бора и фосфора в кремнии и цинка в полупроводниках $A^{III}B^V$. Для описания этого процесса в кристаллах с вакансионным механизмом самодиффузии используется модель диссоциативной диффузии Франка и Тернбелла [1], а в кристаллах с межузельным механизмом самодиффузии — модель вытеснения, предложенная Гезеле, Франком и Зеегерем [2, 3]. В ряде случаев, однако, оказывается существенным как вакансионный, так и межузельный механизм самодиффузии. Такая ситуация имеет место, в частности в кремнии, где вакансионный и межузельный коэффициенты одного порядка. Если диффундирующая примесь не влияет на положение уровня Ферми, то особенности профилей распределения могут быть использованы для исследования самодиффузии и определения коэффициентов самодиффузии по вакансиям и межузлиям. Этот метод определения соотношения вакансионной и межузельной компонент самодиффузии был применен в работе [4], в которой семейство экспериментальных профилей золота в кремнии сопоставляется с результатами численного расчета. Расчет проводился на основе модели, предполагающей, что коэффициент диффузии золота определяется суммой коэффициентов диффузии по ва-

вакансионной и межузельного механизмам. Недостатком этой модели является ограниченная применимость: только для предела высокой поверхностной концентрации и только для диффузии в тонкую пластину.

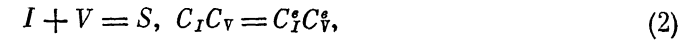
В настоящей работе проведен анализ процесса диффузии примеси в кристалле со смешанным механизмом самодиффузии. Получены зависимости концентрации неравновесных межузлий от поверхностной и текущей концентрации примеси, а также аналитическое выражение для нелокального концентрационно зависимого коэффициента диффузии. Показано, что величина пороговой поверхностной концентрации примеси, необходимой для инжекции точечных дефектов, определяется полной величиной коэффициента самодиффузии, включающего как вакансионную, так и межузельную компоненты. При значительном превышении поверхностной концентрации порогового значения коэффициент инжекции неравновесных межузлий определяется лишь межузельной составляющей, а коэффициент диффузии становится суммой коэффициентов диффузии по диссоциативному механизму и механизму вытеснения. В работе мы также предлагаем методику анализа профилей распределения примеси, которая позволяет оценить коэффициенты вакансионной и межузельной самодиффузии, не прибегая к численному моделированию. Она состоит в том, что профили распределения примеси строятся на графике в масштабе обратной концентрации как функции расстояния от границы $C_A^{-1}(x)$. Для случая малой доли вакансионной самодиффузии зависимости $C_A^{-1}(x)$ близки к линейным. При заметной доле вакансионной самодиффузии $D_{SV} > D_{SI}$ на зависимостях $C_A^{-1}(x)$ появляется сверхлинейный участок, связанный с проникновением примеси по диссоциативному механизму диффузии. Протяженность сверхлинейного участка используется для определения отношения компонент самодиффузии, а величина межузельной компоненты определяется по наклону линейного участка зависимости $C_A^{-1}(x)$.

1. Основные уравнения

Рассматриваемая нами модель предполагает, что единственным подвижным состоянием примеси является примесный атом в межузельном положении. Выход примесного атома в межузлие описывается квазихимической реакцией



где A_S и A_I примесный атом в узельном и межузельном положениях, I — собственный межузельный атом кристалла, C_A , C_{AI} и C_I — соответствующие концентрации, k — константа равновесия. Взаимодействие собственных точечных дефектов будет описываться соотношением



где V — вакансия, S — собственный узельный атом кристалла, C_V — концентрация вакансий, C_I^* и C_V^* — равновесные концентрации дефектов. Уравнение непрерывности будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial C_{AI}}{\partial t} = D_{AI} \frac{\partial^2 C_{AI}}{\partial x^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} - \frac{\partial C_V}{\partial t} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - (C_I - C_I^*) R_I + (C_V - C_V^*) R_V. \quad (4)$$

Здесь D_I и D_V — коэффициенты диффузии собственных межузлий и вакансий, D_{AI} — коэффициент диффузии межузельных атомов примеси. Константы R_I и R_V определяют скорость стока неравновесных точечных дефектов на дислокации или же, напротив, скорость их генерации. Мы будем рассматривать случай достаточно совершенного кристалла с низкой плотностью дислокаций и полагать $R_I = R_V = 0$. Нас интересует тот случай, когда основная часть примеси находится в узельном положении, и поэтому в левой части (3) можно пренебречь концентрацией межузельной примеси. Поскольку процесс накачки неравновесных дефектов происходит лишь в области высокой концентрации

примеси, в левой части (4) также можно пренебречь концентрациями C_I и C_V в сравнении с C_A . С учетом принятых допущений соотношение (3) преобразуется к форме уравнения концентрационно зависимой диффузии:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_A(C_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} \right], \quad (5)$$

где

$$D_A(C_A) = \frac{D_{AI}}{k} C_I \left[1 + \frac{\partial C_I / \partial x}{\partial C_A / \partial x} \right]. \quad (6)$$

Зависимость концентрации дефектов от концентрации примеси нетрудно рассчитать, обратив внимание на то, что с учетом принятых допущений левые части (3) и (4) различаются лишь знаком. Используя (1) и (2), получаем

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[D_{AI} \frac{C_A C_I}{k} + \frac{C_I^2 C_V^2}{C_I} D_V - C_I D_I \right] = 0. \quad (7)$$

Интегрируя соотношение (7) и используя (6), получаем коэффициент диффузии в форме

$$D_A = \frac{D_I C_I^2}{a_I} \frac{C_I / C_I^2 [(C_I / C_I^2)^2 + \gamma]}{(1 + C_A / a_I) (C_I / C_I^2)^2 + \gamma}. \quad (8)$$

В соотношении (8) введены характерная концентрация примеси a_I и фактор вакансионной самодиффузии γ :

$$a_I = k D_I / D_{AI}, \quad (9)$$

$$\gamma = C_V^2 D_V / C_I^2 D_I. \quad (10)$$

Мы определим также характерную концентрацию a_V :

$$a_V = \gamma a_I. \quad (11)$$

Концентрации a_I и a_V имеют физический смысл характерных концентраций примеси, необходимых для нарушения равновесия в системе собственных точечных дефектов. Обратим внимание, что фактор вакансионной самодиффузии в нашем определении (10) отличается от отношения коэффициентов самодиффузии по вакансиям и межузлиям множителем 2, поскольку коэффициенты самодиффузии определяются величинами $D_{SI} = D_I C_I^2 / N_S$ для межузлий и $D_{SV} = = D_V C_V^2 / 2 N_S$ для вакансий. Интегрируя соотношение (7) дважды и учитывая, что поверхностные концентрации точечных дефектов соответствуют равновесным значениям, находим зависимость концентрации неравновесных межузлий от концентрации примеси

$$C_I = \frac{C_I^2}{2(C_A + a_I)} \left[C_A^2 + a_I - a_V + |C_A^2 + a_I - a_V| \sqrt{1 + \frac{4a_V(C_A + a_I)}{a_I(C_A^2 + a_I - a_V)}} \right]. \quad (12)$$

Соотношение (12) имеет ту особенность, что концентрация неравновесных межузлий не обращается в нуль на хвосте диффузионного распределения ($C_A \rightarrow 0$). Это связано с использованием приближения $C_A \gg C_I$. Согласно (12), процесс накачки неравновесных межузлий не происходит при $C_A \leq a_I$ и при более низких концентрациях $D_A = \text{const}$, поэтому использованное нами допущение на самом деле не ограничивает области применимости соотношений (8) и (12). Распределения точечных дефектов на больших расстояниях, заметно превосходящих глубину проникновения примеси, описывается стандартным erfс-профилем с коэффициентом диффузии \bar{D}_I . При диффузии в тонкую пластину, когда примесь проникает на всю глубину, соотношения (8) и (12) применимы лишь для случая диффузии с обеих противоположных поверхностей. Это ограничение связано с тем, что константа первого интегрирования соотношения (7) положена равной нулю.

При низкой поверхностной концентрации примеси ($C_A^* < a_I$) коэффициент диффузии a_V постоянен и равен

$$D_A(C_A^* \rightarrow 0) = D_a = D_I C_I^* a_I. \quad (13)$$

В пределе малой скорости вакансионной самодиффузии ($\gamma \ll 1$) соотношения (8) и (12) переходят в уравнения, сходные с уравнениями модели вытеснения [3],

$$D_A = D_I C_I^* \frac{C_A^* + a_I}{(C_A + a_I)^2}, \quad (14)$$

$$C_I = C_I^* \frac{C_A^* + a_I}{(C_A + a_I)}. \quad (15)$$

Как следует из (15), при высокой поверхностной концентрации примеси ($C_A^* \gg \gg a_I$) в объем кристалла инжектируется значительное количество неравновесных межузлий. На хвосте диффузионного распределения в области $C_A < a_I$ их концентрация постоянна. Диффузия в этой области описывается линейным уравнением, причем коэффициент ускорения диффузии $D_A(C_A \rightarrow 0)/D_a$ равен коэффициенту накачки (инжекции) неравновесных межузлий f_I :

$$f_I = C_I(C_A \rightarrow 0)/C_I^* = C_A^*/a_I + 1. \quad (16)$$

Согласно (15), источником неравновесных межузлий является приповерхностная область с высокой концентрацией примеси ($C_A^* > C_A > a_I$). Диффузия в этой области существенно замедлена (14). Физической причиной замедления диффузии в приповерхностной области является увлечение примеси стекающими на поверхность неравновесными межузлиями — второй член в скобках правой части

Рис. 1. Концентрационная зависимость нормированного коэффициента диффузии D_A/D_a . Поверхностная концентрация C_A^*/a_I : 1 — 100, 2 — 10, 3 — 1, 4 — 0.1, γ : 1, 4 — 0; 5 — 10. $C_A^*/a_I = 120$.

соотношения (6). Минимальное значение коэффициента диффузии соответствует $C_A = C_A^*$:

$$D_A^* = D_A(C_A = C_A^*) = \frac{C_I^* D_I}{C_A^*}. \quad (17)$$

Рассмотренные выше особенности профилей изображаются семейством зависимостей $D_A(C_A, C_A^*)$, показанным на рис. 1, кривые 1—4. Для получения профилей пространственного распределения примеси нами было выполнено численное решение диффузионного уравнения (5) с концентрационной зависимостью $D_A(C_A)$, задаваемой соотношениями (8) и (12). При решении использовалась замена $\lambda = x/2\sqrt{D_a t}$, преобразующая уравнение (5) в обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка. Зависимости, полученные для случая $\gamma = 0$ [концентрационная зависимость $D_A(C_A)$ в форме (14)] в диапазоне поверхностных концентраций $C_A^*/a_I = 0.1—100$, показаны на рис. 2.

Рассмотрим случай значительной доли вакансионной самодиффузии ($\gamma > 1$). Если поверхностная концентрация примеси достаточно высока ($C_A^* > a_V$), то зависимость $D_A(C_A)$ может быть аппроксимирована выражением

$$D_A(C_A) = \frac{D_V C_V^*}{C_A^*} + \frac{D_I C_I C_A^*}{(C_A + a_I)^2}. \quad (18)$$

Согласно (18), при $C_A^s > a_I a_T \gamma$ коэффициент диффузии определяется суммой коэффициентов диффузии по механизму вытеснения (второе слагаемое) и по диссоциативному механизму (первое слагаемое). Фактор ускорения диффузии на хвосте распределения определяется по-прежнему соотношением (16). Таким образом, вакан-

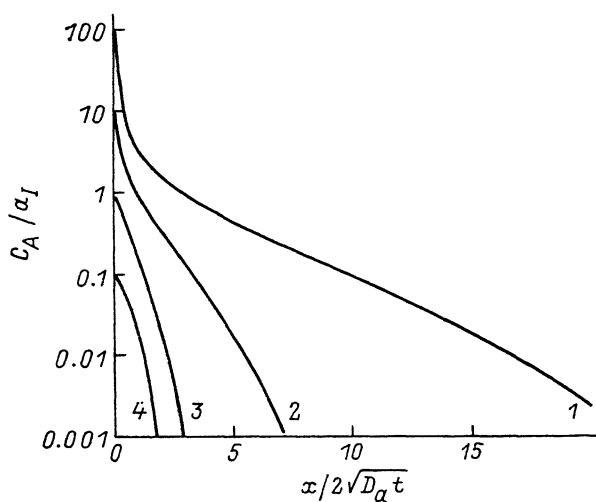


Рис. 2. Профили распределения примеси в отсутствие вакансионной самодиффузии, $\gamma=0$.
Поверхностная концентрация C_A^s/a_I : 1 - 100, 2 - 10, 3 - 1, 4 - 0.1.

сионная самодиффузия оказывает влияние лишь на приповерхностный участок распределения. В глубине кристалла вакансии рекомбинируют с избыточными межузлиями в соответствии с уравнением (2) и не оказывают существен-

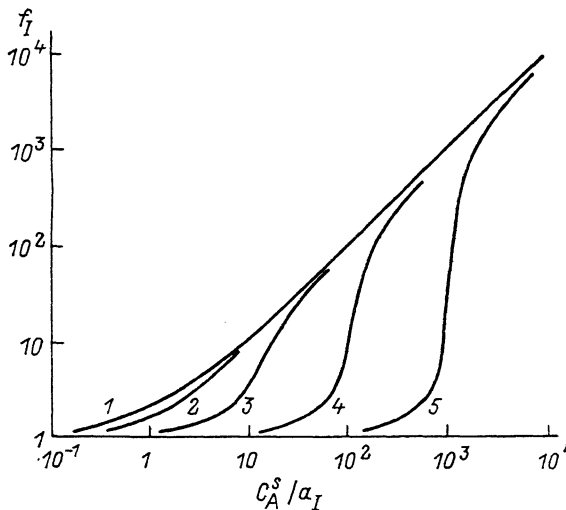


Рис. 3. Зависимость коэффициента инжекции неравновесных межузлий от поверхностной концентрации для разных величин фактора вакансионной самодиффузии γ .
 γ : 1 - 0, 2 - 1, 3 - 10, 4 - 100, 5 - 1000.

ного влияния на диффузию примеси. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии для $C_A^s/a_I=120$ ($\gamma=10$) показана на кривой 5 на рис. 1. В области поверхностных концентраций C_A^s порядка a_T приближение (18) неприменимо, и необходимо пользоваться соотношениями (8) и (12). В этой области наблюдается быстрое изменение коэффициента инжекции неравновесных межузлий с изменением поверхностной концентрации примеси. Зависимость фактора ускорения диффузии $f_I = C_I/C_I^s$ от поверхностной концентрации при-

меси и фактора вакансионной самодиффузии показана на рис. 3. В области низких поверхностных концентраций инжекции неравновесных межузлий не происходит, так как они рекомбинируют с поступающими с поверхности вакансиями. При $C_A^i = a_V$ наблюдается резкий скачок. В области $C_A^i > a_V$ вакансии рекомбинируют с инжектируемыми межузлиями и не оказывают существенного влияния на концентрацию межузлий в объеме кристалла.

3. Использование приповерхностного участка диффузионного распределения для исследования процессов самодиффузии

Форма приповерхностного участка диффузионного распределения примеси существенно зависит от отношения коэффициентов вакансионной и межузельной самодиффузии. Для анализа приповерхностного участка удобно использовать зависимость нормированной обратной концентрации примеси C_A^i/C_A от нормированной глубины проникновения $\bar{\lambda} = x/2 \sqrt{D_A^* t}$, где $D_A^* = D_{SI} N_S / C_A^i$ (D_{SI} — коэффициент самодиффузии по межузлиям).

Рассмотрим вначале случай малой доли вакансионной самодиффузии ($\gamma \rightarrow 0$). При высокой поверхностной концентрации примеси $C_A^i/a_I \gg 1$ зависимости C_A^i/C_A от нормированной координаты $\bar{\lambda}$ близки к линейным (рис. 4, кривые 1—3). Наклон этих кривых лишь слабо зависит от величины поверхностной концентрации C_A^i/a_I . Так, в интервале $C_A^i/a_I = 100 \div 10\,000$ наклон зависимостей изменяется не более чем на 40%. Приведенные на рис. 4 результаты численного расчета могут быть пояснены с использованием аналитического решения уравнения концентрационно зависимой диффузии с коэффициентом диффузии вида $D_A(C_A) = (C_A^i/C_A)^2$. В работе [5] было показано, что для предельного случая высокой поверхностной концентрации $C_A^i \rightarrow \infty$ такое уравнение может быть решено методом разделения переменных. Величина производной от обратной концентрации $f = d/d\bar{\lambda} (C_A^i/C_A)$ может быть найдена по соотношению

$$f^2(C_1) - f^2(C_2) = 2 \ln(C_1/C_2). \quad (19)$$

Как видно из соотношения (19), аналитическое решение дает очень слабую зависимость наклона кривых C_A^i/C_A от концентрации. Близость профилей распределения примеси, диффундирующей по механизму вытеснения, к зависимости вида $1/x$ ранее была отмечена также в [3] на основе анализа аналитического решения диффузионного уравнения с $D_A = C_A^{-2}$. Зависимость типа $1/x$ характерна и для численного решения уравнения диффузии с $D_A(C_A)$ в форме (14) для высокой поверхностной концентрации $C_A^i > a_I$. На рис. 5, кривая 1, показана зависимость величины наклона f_0 профилей обратной концентрации примеси от поверхностной концентрации C_A^i/a_I . Как видно из рис. 5, наклон зависимостей изменяется не более чем в 1.5 раза при изменении поверхностной концентрации на 2 порядка. Обратим внимание на то, что под величиной f_0 мы понимаем не значение производной $d(C_A^i/C_A)/d\bar{\lambda}$ при $C_A = C_A^i$, а среднее значение, соответствующее изменению C_A на порядок величины, т. е. от $C_A = C_A^i$ до $C_A = 0.1 C_A^i$.

Рассмотрим теперь случай значительной вакансионной самодиффузии ($\gamma > 1$). В пределе высокой C_A^i ($C_A^i \gg a_V$) распределение примеси в объеме кристалла не имеет качественных отличий от распределения примеси в отсутствие вакансионной самодиффузии. Это связано с тем, что при $C_A \ll C_A^i$ доминирующую роль играет механизм вытеснения [второе слагаемое в правой части (18)]. Результаты численного расчета приведены на рис. 4 (зависимости 4—7). Мы видим, что в глубине кристалла профили обратной концентрации примеси имеют практически тот же наклон, что и в случае $\gamma = 0$ (ср. кривые 4—7 и кривую 3 рис. 4). В то же время в приповерхностной области при $C_A \approx C_A^i$ появляется сверхлинейный участок, связанный с диффузией по диссоциативному механизму [первое слагаемое в правой части (18)]. Влияние диффузии по диссоциативному механизму на профили распределения примеси можно охарактеризовать величиной сдвига линейного участка в объем кристалла. Величина сдвига x_0 может быть определена экстраполяцией линейного участка зависимостей

$F = C_A^0/C_A - 1$ в нуль ($F=0$, см. рис. 4). Анализ результатов численного расчета показывает, что произведение $B = x_0 f_0$ слабо зависит от величины поверхностной концентрации примеси и определяется величиной фактора вакансионной самодиффузии γ . Зависимости $B(\gamma)$ приведены на рис. 5, кривые 2—4.

Рассмотренные нами особенности профилей обратной концентрации примеси позволяют предложить достаточно простую и эффективную методику анализа механизма самодиффузии и определения коэффициентов самодиффузии по межузлиям и вакансиям. Если профили обратной концентрации примеси имеют достаточно протяженный линейный участок, это следует рассматривать как

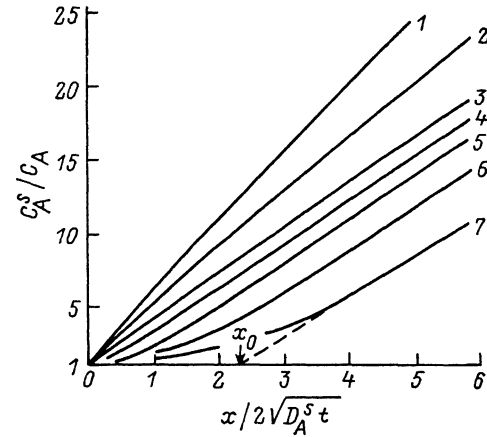


Рис. 4. Профили обратной концентрации примеси C_A^0/a_I .

Для 1—3 $\gamma = 0$, C_A^0/a_I : 1— 10^4 , 2— 10^3 , 3— 10^2 .
Для 3—7 $C_A^0/a_I = 10^2$, γ : 3—0, 4—2, 6—10, 7—20.

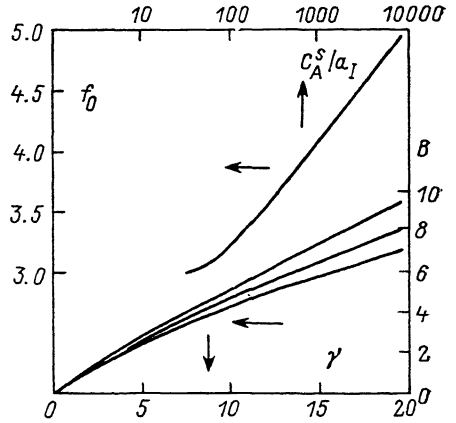


Рис. 5. Зависимости параметров профилей обратной концентрации примеси наклона линейного участка f_0 от поверхностной концентрации, сдвига линейного участка $B = x_0 f_0$ от фактора вакансионной самодиффузии.

Поверхностная концентрация C_A^0/a_I : 2— 10^2 , 3— 10^3 , 4— 10^4 .

указание на значительную роль механизма вытеснения. По величине наклона линейного участка $\Delta(C_A^0/C_A)/\Delta x$ мы можем определить коэффициент межузельной самодиффузии с помощью соотношения

$$D_{SI} = \frac{C_A^0}{4N_s t} \left[\frac{f_0 \Delta x}{\Delta(C_A^0/C_A)} \right]^2. \quad (20)$$

Для точного определения f_0 необходимо знать величину относительной поверхностной концентрации C_A^0/a_I . Если на экспериментальных профилях в области низкой концентрации проявляется объемная ветвь, хвост типа erfс-распределения, то можно положить, что величина a_I равна кажущейся поверхностной концентрации erfс-распределения (рис. 2). Если же измерить распределение при низких концентрациях не удается и данные о величине a_I отсутствуют, то, положив произвольно $C_A^0/a_I = 10^3$, определим D_{SI} с ошибкой, не превосходящей 30—40%. Присутствие на профилях обратной концентрации сверхлинейного участка в приповерхностной области является свидетельством значительной доли вакансионной самодиффузии ($\gamma > 1$). Коэффициент самодиффузии по межузлиям и в этом случае будет определяться соотношением (20), и под величиной наклона $\Delta(C_A^0/C_A)/\Delta x$ необходимо понимать наклон линейного участка. Для определения фактора вакансионной самодиффузии $\gamma = D_V C_A^0 / D_I C_I^0$ требуется найти сдвиг линейного участка $X_0^{\text{всв}}$ профиля обратной концентрации $F = C_A^0/C_A - 1$, экстраполировав линейный участок в нуль, аналогично построению на рис. 4. Из величины сдвига $X_0^{\text{всв}}$ величина γ может быть определена с помощью зависимостей, приведенных на рис. 5, где величина $B(\gamma)$ определяется соотношением

$$B(\gamma) = X_0^{\text{всв}} \Delta(C_A^0/C_A)/\Delta x. \quad (21)$$

Как известно, попытки идентификации природы точечных дефектов в бинарных полупроводниках по профилям диффузионного распределения примеся до настоящего времени не имели заметных успехов. Моделирование таких процессов осложняется высокой плотностью дислокаций, значительным фоновым «замороженным» точечным дефектам, а также рядом других обстоятельств. Использование естественных координат $C_A^{-1}-x$ для анализа диффузионных профилей может оказаться весьма полезным для выяснения роли вакансий и собственных межузлий в бинарных материалах.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить Р. Ш. Малковича за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Frank F. C., Turnbull D. // Phys. Rev. 1956. V. 104. N 2. P. 617—625.
- [2] Gösele U., Frank W., Seeger A. // Appl. Phys. 1980. V. 23. N 1. P. 361—368.
- [3] Gösele U., Morehead F. F., Frank W., Seeger A. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. N 3. P. 157—159.
- [4] Morehead F. F., Stolwijk N. A., Meyberg W., Gösele U. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. N 8. P. 690—692.
- [5] Bluman J., Kumer S. // J. Math. Phys. 1980. V. 21. N 4. P. 1019—1023.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 26.02.1991
Принята к печати 12.03.1991