

К.К. Товстюк, О.І. Логущ, Д.В. Доннікова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

КОНЦЕНТРАЦІЙНИЙ ПРОФІЛЬ ДОМІШКИ Zn У СТРУКТУРІ Si-SiO₂.

© Товстюк К.К., Логущ О.І., Доннікова Д.В., 2006

C.C. Tovstyuk, O.I. Logush, D.V. Donnikova

CONCENTRATION INTERFACE OF Zn IN Si-SiO₂ STRUCTURE

© Tovstyuk C.C., Logush O.I., Donnikova D.V., 2006

Розрахована концентрація дифузанта Zn, введенного в газову фазу під час окислення кремнію. У рівняннях не враховано утворення оксидантів. Рівняння розв’язували за допомогою підстановки Больцмана. Порівняння результатів із експериментальними даними свідчить про правильність прийнятих наближень.

The concentration of doped Zn introduced in gas while Si oxidation has been calculated. In our diffusion equation we did not considerate the oxidants formation. The diffusion equation were solved by using the approximation of Boltzmann. Comparing our results with experimental data denotes the validity of our approximations.

Вступ

Легування систем Si-SiO₂ є одним з методів модифікації параметрів цієї структури. У [1] показано, що введення Zn в газову фазу під час окислення кремнію призводить до суттєвого покращання суцільності плівок. Незважаючи на детальні дослідження дифузії різних домішок у монокристалічному кремнію інформації про поведінку Zn в системі Si-SiO₂ в літературі не достатньо. У цій роботі ми розраховували концентрацію Zn у середовищах окислу кремнію та кремнію і порівнювали отримані дані із експериментальними значеннями, наведеними в [1]. Отримане узгодження дає змогу зробити висновок про правомірність використаних нами наближень і вказує на те, що домішка дифундує з одного у інше середовище без утворень кластерів або якихось інших неоднорідностей чи пасток на поверхні розділення середовищ та про несуттєвий внесок оксидантів у процес дифузії. Отримані результати розподілу домішки у структурі Si-SiO₂ можна використати під час вивчення електрофізичних властивостей цієї структури, яку традиційно використовують у технології інтегральних схем на основі кремнію.

У роботі аналізується дифузійний профіль домішки Zn у двох частково однорідних середовищах: скінченне середовище окислу із постійним коефіцієнтом дифузії домішки в ньому, яке обмежується рухомою межею; та півбесмежне середовище кремнію із іншим коефіцієнтом дифузії. Обидва середовища з’єднують на рухомій межі. Опис рухомої межі проводиться із використанням відомої у літературі моделі Діла – Гроува, що задовільно задає товщину окислу залежно від часу окислення [2]. У моделюванні використовуються різні значення поверхневої концентрації згідно із експериментальними даними, наведеними у [1]. Оскільки товщина підкладки вважається дуже великою, а межа між двома середовищами обумовлена дифузійними процесами, для розв’язання рівняння дифузії ми використовуємо підстановку Больцмана [3]. На межі двох середовищ вважаємо неперервними концентрацію домішки та дифузійний потік. Отриманий профіль порівнюємо із експериментальними даними [1]. Отриманий збіг свідчить про те, що домішка Zn не утворює на межі оксид кремнію – кремній ніяких скупчень, кластерів чи якихось інших неоднорідностей.

Рівняння дифузії для опису Zn у Si – SiO₂ та його розв'язків

Розглянемо два частково однорідні середовища: скінченне середовище окислу із постійним коефіцієнтом дифузії домішки в ньому, та півбезмежне середовище кремнію з іншим коефіцієнтом дифузії. Обидва середовища з'єднують на рухомій межі $X(t)$.

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_1(x,t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 N_1(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{для} \quad 0 \leq x \leq X(t); \quad t > 0. \\ \frac{\partial N_2(x,t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 N_2(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{для} \quad X(t) \leq x < \infty, \quad t > 0.\end{aligned}\quad (1)$$

Значення $X(t)$ отримується з моделі Діла Гроува [2] і має вигляд

$$X(t) = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot B \cdot t}{A^2}} - 1 \right). \quad (2)$$

Для обчислень ми використовуємо технологічні режими роботи [1] і значення коефіцієнтів A , B із [3]. Рівняння (1) розв'язували для однорідної умови на поверхні окислу: концентрацію записували у вигляді

$$N_1(x,t) = N_0 - U_1(x,t) \quad (3)$$

із крайовою умовою

$$U_1(0,t) = 0 \quad (4)$$

Для кремнію

$$N_2(\infty, t) = 0 \quad (5)$$

Окрім того, на межі розділення двох середовищ (позначено X) виконується умова неперервності концентрації домішки та умова неперервності дифузійного потоку

$$\begin{aligned}N_1(X,t) &= N_2(X,t), \\ D_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} \Big|_{x=X} &= D_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} \Big|_{x=X}.\end{aligned}\quad (6)$$

Початкова умова – відсутність домішки до дифузійного процесу

$$N_1(x,0) = N_2(x,0) = 0 \quad (7)$$

Для розв'язання рівняння в середовищах використаємо підстановку Больцмана [4]. Вона коректна для півбезмежного середовища, тому задовільно опише концентрацію домішки у Si. Щодо використання такої підстановки для знаходження концентрації у окислі, нагадаємо, що межа окисел – кремній, обумовлена власне явищем дифузії, а не якимись іншими процесами. Сама по собі ця задача дуже нагадує задачу Стефана, розв'язану за допомогою такої підстановки у [4]

$$S_{1,2} = \frac{x}{\sqrt{D_{1,2}t}} \quad (8)$$

яка зведе рівняння (1) до рівнянь

$$-\frac{S_{1,2}}{2} \cdot \frac{dU_{1,2}}{dS_{1,2}} = \frac{d^2 U_{1,2}}{dS_{1,2}^2}. \quad (9)$$

для кожного середовища із відповідним індексом. Проведемо інтегрування (9) у два етапи. Для окислу проінтегруємо (9) у межах $(0, S)$ і отримаємо

$$N_1 = U_1(x,t) = N_0 - A \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right). \quad (10)$$

А для кремнію проінтегруємо (9) у межах (S, ∞) :

$$N_2 = B \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right). \quad (11)$$

Для визначення невідомих коефіцієнтів А, В використаємо умову неперервності концентрації домішки та умову неперервності дифузійного потоку на межі (6) і отримаємо систему лінійних рівнянь.

$$\begin{cases} N_0 - A \cdot \operatorname{erf}(\lambda) = B \cdot \operatorname{erfc}\left(\lambda \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right); \\ D_1 \cdot (-A) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D_1 t}} \cdot e^{-\lambda^2} = D_2 B \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D_1 t}} \cdot e^{-\lambda^2 \frac{D_1}{D_2}}, \end{cases} \quad (12)$$

де

$$\lambda = \frac{X}{2\sqrt{D_1 t}}. \quad (16)$$

Розв'язуючи (15), знаходимо коефіцієнти і запишемо вираз для концентрації домішки

$$N(x, t) = \begin{cases} N_0 + \frac{N_0 \cdot e^{-\lambda^2 \left(1 - \frac{D_1}{D_2}\right)}}{\sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \operatorname{erfc}\left(\lambda \cdot \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) - e^{-\lambda^2 \left(1 - \frac{D_1}{D_2}\right)} \cdot \operatorname{erf}(\lambda)} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right), \\ \text{нпу} \quad 0 \leq x < X(t); \\ \frac{N_0 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}}{\sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \operatorname{erfc}\left(\lambda \cdot \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) - e^{-\lambda^2 \left(1 - \frac{D_1}{D_2}\right)} \cdot \operatorname{erf}(\lambda)} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right), \\ \text{нпу} \quad X(t) \leq x < \infty. \end{cases} \quad (17)$$

Крива, що відповідає (17), має вигляд монотонно спадної залежності концентрації домішки від глибини проникання у середовище, характерна для явища дифузії.

Аналіз отриманої залежності і порівняння їх з експериментальними даними

Отриману залежність (17) порівнювали із даними роботи [1], яка присвячена експериментальному дослідженню таких структур. Зокрема [1] містить дані експериментальних досліджень концентрації цинку у структурах Si-SiO₂ проведену методом мас-спектрометрії. Дані цієї роботи зображені на рис.1 [1]. Тут на осі ординат відкладається час травлення (величина пропорційна x у наших розрахунках), а на осі абсцис – потік іонів цинку у робочих одиницях (величина пропорційна $N(x)$).

З рис. 3 видно, що рухомій межі відповідає злам на залежності $N(x)$ (відмінність у похідних через різницю у коефіцієнтах дифузії в середовищах). Такий злам дуже добре видно на кривій рис.4 для 10 ppm. Із таблиці слідує, що товщина окислу для 25 ppm більша, ніж у попередньому випадку, ми обираємо злам, що відповідає 37 хв на кривій для 25 ppm рис.4. Це дає нам можливість перевести час травлення з даних [1] у x , використаних у порівнянні. Вибираємо максимальне значення концентрації Zn у SiO₂ за $3.2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-3}$ – граничну розчинність Zn у оксиді кремнію при $T = 950^\circ \text{ C}$. Це дозволяє нам перевести значення потоку іонів Zn до величин $\lg N(x)$, які ми отримали у наших обчисленнях. Дані таблиці ми використали для уточнення технологічних режимів, знаходячи t із (2) і використовуючи його у (17). Отримані результати показано на рис.2, де пунктирними лініями зображено отримані нами залежності, суцільними лініями – експеримент.

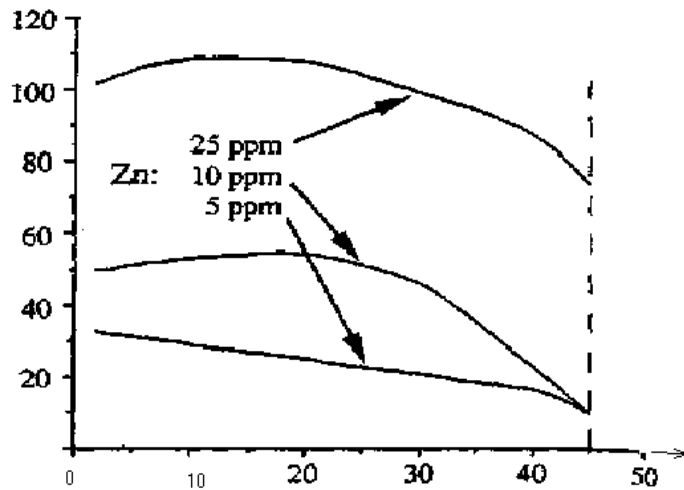


Рис.1. Залежності концентрації цинку (відносні одиниці) від часу травлення (с), отримані у [1]

Окрім того, у [1] наводиться товщина окислу для різних поверхневих концентрацій. Ці дані наведено у таблиці.

Товщина окислу для різних поверхневих концентрацій

Масова частка Zn в Si-SiO ₂ (ppm)	Нормальна частка Zn в Si-SiO ₂	Товщина окислу (нм)	Показник заломлення плівки SiO ₂
0	0	75,5	1,48
5	1	77	1,46
10	9	71	1,45
25	23	75	1,46

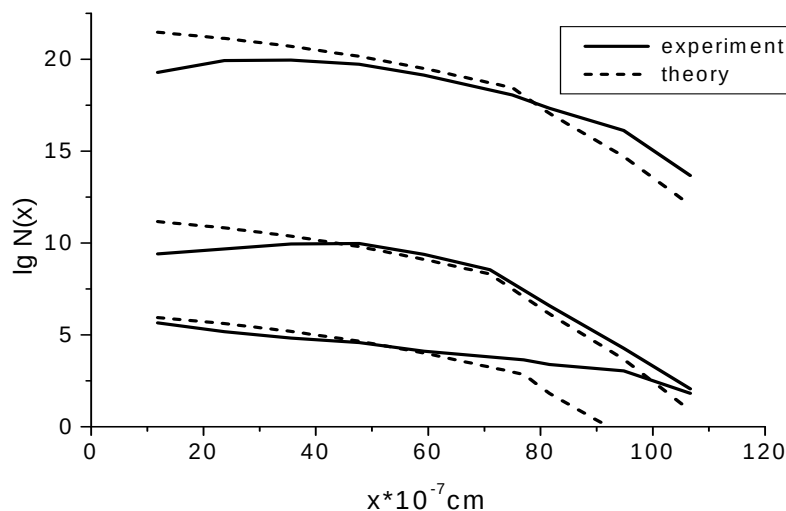


Рис. 2 Порівняння розрахункових значень концентрації Zn (17) (пунктирна лінія) із даними, триманими із експерименту [1]

Висновки

Зазначимо, що у приповерхневій області окислу спостерігається відхилення експериментальних та теоретичних даних, яке можна пояснити тим, що, на завершення росту плівки, відбувався ще один технологічний процес – окислення в середовищі сухого кисню, який ми у своїх обчисленнях не враховували. Зокрема цим процесом пояснюється менше значення концентрації домішки на поверхні – домішка при окисленні сухими парами вилітала назовні.

Окрім того, для переведення даних по часу травлення у просторову змінну, ми не враховували можливу різницю у швидкості травлення у окислі та у кремнії. Тому спостерігаються відхилення між експериментальними та теоретичними даними у області Si.

У наших розрахунках ми не враховували взаємовпливу двох дифузійних процесів, що відбувалися рівночасно. А також, розв'язуючи однорідне рівняння для окислу, не враховували утворення оксидантів.

Однак, як видно із рис.2, можна говорити про якісний збіг теоретичних та експериментальних залежностей. А це вказує на правомірності використаних нами у розрахунках наближень, а саме: домішка цинку не утворює кластерів, не збирається на поверхні окислу. А також, можна стверджувати те, що вплив оксидантів під час дифузії Zn у SiO_2 не суттєвий.

1. Brozek T., Didenko P., Kiblik V., Logush O., Litovchenko V., Romanova G/ *Japan Journal of Applied Physics*. PS 1 – 1994 – 33, № 10. – p. 5823 – 5828. 2. *Физика твердого тела. Энциклопедический словарь / Под ред. В. Г. Барьяхтар.* – К.: Наукова думка, 1996. – т.1, т.2. – С.651. – 644 с. 3. МОП-БИС. Моделирование элементов и технологических процессов / Под ред П. Антонетти. – М.: Радио и связь, 1988. 4. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974. – 527 с. 5. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Физ-матгиз, 1961. – 461 с.

УДК 621.315.592 : 543 575

М.В. Чекайло, Г.А. Ільчук, Н.А. Українець, А.Б. Данилов, В.О. Українець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізики

ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ АРГІРОДИТУ Ag_8GeSe_6

© Чекайло М.В., Ільчук Г.А., Українець Н.А., Данилов А.Б., Українець В.О., 2006

M.V. Chekaylo, G.A. Il'chuk, N.A. Ukrainets, A.B. Danilov, V.O. Ukrainets

THERMAL EXPANSION PECULIARITIES OF Ag_8GeSe_6 ARGYRODITE

© Chekaylo M.V., Il'chuk G.A., Ukrainets N.A., Danilov A.B., Ukrainets V.O., 2006

Вперше в неперервному режимі зміни температури та з використанням монокристалів потрійної напівпровідникової сполуки Ag_8GeSe_6 групи $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$ досліджені особливості теплового розширення ($t=-30\dots+110^\circ\text{C}$) вздовж кристалографічного напрямку [111] γ -фази. Виявлено існування на температурній залежності термічного коефіцієнта лінійного розширення $\alpha=f(T)$ двох різко виражених і добре відтворюваних екстремумів з величезними значеннями α ($\alpha_{\text{макс}}=6500\cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_{\text{мін}}=-2800\cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, під час нагрівання, та $\alpha_{\text{макс}}=1700\cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_{\text{мін}}=-1800\cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, при охолодженні), які локалізовані в області температур $-0,5^\circ\text{C}$ і $48,2^\circ\text{C}$ та суттєво слабшого екстремуму при $72,7^\circ\text{C}$. Уточнені температури фазових переходів становлять $-0,5^\circ\text{C}$, $48,2^\circ\text{C}$ і $72,7^\circ\text{C}$. Показано, що перші два екстремуми зумовлені фазовими переходами першого роду.

For the first time for continuous mode of temperature change ($t=-30\dots+110^\circ\text{C}$) and with the use of single-crystals of ternary semiconductor compound Ag_8GeSe_6 $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$ group the features of thermal expansion along [111] γ -phase crystallography direction have been investigated. The existence of two sharply expressed and well reproduced extremums with the enormous values α ($\alpha_{\text{max}}=1700\cdot 10^{-6}$ deg $^{-1}$, $\alpha_{\text{min}}=-1800\cdot 10^{-6}$ deg $^{-1}$, for heating and $\alpha_{\text{max}}=1700\cdot 10^{-6}$ deg $^{-1}$, $\alpha_{\text{min}}=-1800\cdot 10^{-6}$ deg $^{-1}$, for cooling) localized in the temperatures range of $-0,5^\circ\text{C}$ and $48,2^\circ\text{C}$ as well as substantially weaker extremum at $72,7^\circ\text{C}$ have been discovered on the temperature dependence of thermal coefficient of linear expansion $\alpha=f(T)$. The refined temperatures of phase transitions are $-0,5^\circ\text{C}$, $48,2^\circ\text{C}$ and $72,7^\circ\text{C}$. It is shown, that the first two extremums are conditioned by first order phase transitions.

Вступ

Потрійні напівпровідникові сполуки привертають до себе увагу можливістю контролювати фундаментальні властивості фаз за рахунок зміни природи і характеру позиційного впорядкування