

МАТЕМАТИКА

УДК 53072; 53:681.3

ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ

© 2004 В. Ф. Антюшин, А. В. Буданов, Д. С. Кухаренко, В. Д. Стрыгин

Воронежская государственная технологическая академия

Для описания процесса диффузии в материалах со стехиометрическими вакансиями обосновано, сформулировано и решено уравнение в интегро-дифференциальной форме. Предложенное уравнение учитывает корреляционные эффекты и исключает дальное действие из описания процесса. Сняты ограничения на концентрацию диффундирующей примеси и ее градиент.

В планарной технологии полупроводниковых приборов на определенном этапе ее развития широкое распространение получил так называемый метод двухстадийной диффузии. На первой стадии примесь из внешнего источника вводится в полупроводник с поверхности на небольшую глубину (стадия загонки), после чего источник примеси удаляется и диффузия продолжается, в общем случае, при другой температуре, в условиях, препятствующих испарению примеси из образца (стадия разгонки) [1, 2]. Часто, для создания резких концентрационных примесных профилей вместо диффузионной загонки применяют ионную имплантацию или молекулярно лучевую эпитаксию с одновременным легированием [2, 3]. В металлургической технологии резкие концентрационные примесные профили возникают на начальных этапах науглероживания сталей для их дальнейшей закалки. Аналогичная ситуация (диффузия из резкого примесного профиля) имеет место на границах кристаллов при термоударных отжигах [4]. В перечисленных и многих других случаях условия применимости классических дифференциальных уравнений Фика (свободная диффузия), Смолуховского (диффузия с дрейфом), Фоккера–Планка (диффузия с динамическим трением) нарушаются [5, 6, 7].

При обосновании транспортных уравнений диффузионного типа обычно исходят из кинетического уравнения статистической физики [7]

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} W(z - \lambda, \lambda) P(z - \lambda, t) d\lambda - P(z, t) \int_{-\infty}^{\infty} W(z, -\lambda) d\lambda \quad (1)$$

или эквивалентного ему разложения Крамера–Мойяла

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^i \{ a_i(z) P(z, t) \}, \quad (2)$$

где

$$a_i(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^i W(z, \lambda) d\lambda. \quad (3)$$

В формулах (1–3) $P(z, t)$ — вероятность обнаружить частицу в точке с координатой z в момент времени t ; $W(z, \lambda)$ — вероятность скачка этой частицы с изменением координаты на λ .

Подразумевается, что разложение (2) можно оборвать, оставив некоторое подходящее количество членов. Приближение Фоккера–Планка и его частные случаи (Смолуховского и Фика) предполагает, что все члены после $i = 2$ пренебрежимо малы. При этом основное предположение состоит в том, что имеют место только малые скачки, то есть $W(z, \lambda)$ является функцией, имеющей острый пик по переменной λ , но медленно меняется с изменением z . Второе предположение состоит в том, что интересующее решение $P(z, t)$ так же медленно меняется с изменением z . Эти предположения

сразу ограничивают область применимости соответствующих уравнений условиями вида

$$\frac{\lambda}{P} \frac{\partial P}{\partial z} \ll 1 \quad (4)$$

или аналогичными для старших производных.

Другим принципиальным недостатком получаемых таким образом уравнений является нефизичное «дальнодействие», которое проявляется в мгновенном отклике системы на большом расстоянии от точки ее возмущения.

Так, например, для уравнения Смолуховского вида

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = F \frac{\partial P(z, t)}{\partial z} + \frac{B}{2} \frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial z^2} \quad (5)$$

(силовое поле F — однородно и $B = \text{const} > 0$), разделение переменных $P(z, t) = T(t) \cdot Z(z)$ дает

$$T' = -v^2 T \quad (6)$$

и

$$Z'' + \frac{2F}{B} Z' + \frac{v^2}{B} Z = 0. \quad (7)$$

Тогда, если

$$\frac{2v^2}{B} = k^2 + \left(\frac{F}{B} \right)^2, \quad (8)$$

$$P(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{-v^2 t} e^{-\frac{F}{B} z} e^{ikz} dk \quad (9)$$

и

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} P(z, 0) e^{\frac{F}{B} z} e^{-ikz} dz. \quad (10)$$

В дисперсионном уравнении (8) $v^2 \rightarrow \infty$ при $k \rightarrow \infty$. Результатом является дальнодействие в описании процесса. Причина обусуждаемого дальнодействия заключается в том, что кинетическое уравнение (1) и его эквивалент (2) локальны по переменной z . Иными словами эволюция величины $P(z, t)$ в точке z определяется состоянием системы в этой точке.

Это легко увидеть, например, для однородной среды в отсутствии силовых полей и трения. В этом случае коэффициенты (3) не зависят от z , а в разложении (2) остаются только четные члены.

Если ряд (2) не обрывать, а просуммировать в предположении, что $W(z, \lambda) = \delta(|\lambda - \langle \lambda \rangle|)$, где $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина скачка в направлении диффузии, а $\delta(\dots)$ — импульсная функция Дирака, то применив к линейному уравнению (2) процедуру Фурье разделения переменных, то есть представив решения в виде

$$P(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{-v^2 t} e^{ikz} dk, \quad (11)$$

где v — константа разделения переменных, а $A(k)$ — определяется из начальных условий

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} P(z, 0) e^{-ikz} dz, \quad (12)$$

легко получить дисперсионное уравнение вида

$$v^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda \left(\frac{k^2}{2!} \lambda^2 W(z, \lambda) - \frac{k^4}{4!} \lambda^4 W(z, \lambda) + \dots \right) = 2[1 - \cos(k < \lambda >)], \quad (13)$$

что соответствует дифференциально-разностному уравнению диффузионного типа

$$\frac{\partial P}{\partial t} = P(z + \lambda, t) - 2P(z, t) + P(z - \lambda, t). \quad (14)$$

В этом случае дисперсионное уравнение (13) указывает на наличие долгоживущих Фурье-компонент и «нефизичных» осциллирующих решений диффузионного уравнения.

Для исключения отмеченных недостатков в описании процесса диффузии в конденсированном состоянии вещества в настоящей работе предлагается феноменологическое интегро-дифференциальное уравнение.

Рассматривая диффузию примесных (меченых) атомов в твердом теле как процесс случайных блужданий, в простейшем случае, по междоузельным положениям с минимальной потенциальной энергией [8], будем считать, что:

1. Атомы совершают скачки с частотой, определяемой температурой и высотой потенциального барьера.

2. Длина скачка λ в направлении диффузии фиксирована.

3. Скачок возможен в свободное (незаполненное другим атомом) положение и невозможен в противном случае.

В такой ситуации уменьшение концентрации атомов в сечении $z = const$ возможно за счет перескоков атомов в свободные положения в слое $(z - \lambda, z + \lambda)$, а рост концентрации возможен за счет перескоков из заполненных состояний слоя $(z - \lambda, z + \lambda)$ в свободные состояния в сечении z . Пусть $N = const$ — концентрация междуузлий (плотность состояний), $S(z, t)$ — концентрация диффундирующих атомов. Тогда поток атомов из сечения z в ближайшее окружение следует считать пропорциональным $S(z, t)$ и концентрации свободных состояний $N - S(z, t)$ в слое $(z - \lambda, z + \lambda)$. Аналогично, обратный поток пропорционален концентрации атомов в слое $(z - \lambda, z + \lambda)$ и концентрации свободных мест в сечении z . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(z, t)}{\partial t} &= -\alpha S(z, t) \left(\frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} (N - S(z, t)) dz' \right) + \\ &+ \alpha (N - S(z, t)) \left(\frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} S(z, t) dz' \right) = \\ &= -\alpha N S(z, t) + \alpha N \left(\frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} S(z, t) dz' \right), \end{aligned} \quad (15)$$

где $\alpha [m^3/c]$ — частотный фактор. Усреднение по интервалу 2λ выполнено для сохранения размерности соответствующих сомножителей.

Если подынтегральную функцию разложить в ряд Тейлора вблизи центра интервала интегрирования и ограничиться главными членами, легко получить уравнение

$$\frac{\partial S(z, t)}{\partial t} = \alpha N \frac{\lambda^2}{6} \frac{\partial^2 S(z, t)}{\partial z^2}, \quad (16)$$

где константа $\alpha N \lambda^2 / 6$ соответствует феноменологическому коэффициенту диффузии D в уравнении Фика и вполне согласуется по смыслу всех величин с обоснованием этого уравнения, приведенным в книге [8]. Таким образом, уравнение (15) удовлетворяет принципу соответствия.

Отбрасывание старших членов ряда Тейлора при переходе к уравнению (16) предполагает их малость, что сразу накладывает ограничения на величины пространственных производных $S(z, t)$, а они заведомо не выполняются на начальных этапах процесса диффузии из резких профилей, например,

на границе раздела твердых фаз. Поскольку уравнение (15) линейно, к нему можно применить процедуру Фурье разделения переменных $S(z, t) = T(t) \cdot Z(z)$. Тогда

$$T' = -v^2 T \quad (17)$$

и

$$Z = \frac{\alpha N}{\alpha - v^2} \left(\frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} Z dz' \right). \quad (18)$$

Экспоненты вида $Z = e^{ikz}$ являются решениями уравнения (18), если

$$v^2 = \alpha N \left(1 - \frac{\sin(k\lambda)}{k\lambda} \right). \quad (19)$$

Дисперсионное соотношение (19) совпадает с таким же для уравнения Фика при малых $k\lambda$ (рис. 1):

$$v^2 = \alpha N \frac{\lambda^2}{6} k^2, \quad (20)$$

но имеет ограниченную сверху область изменения v^2 . При $k \rightarrow \infty$ $v^2 \rightarrow \alpha N$, что исключает появление быстро релаксирующих Фурье-компонент в решениях уравнения (15)

$$S(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{-v^2 t} e^{ikz} dk, \quad (21)$$

где

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} S(z, 0) e^{-ikz} dz. \quad (22)$$

Решения (21—22) представлены в виде интегралов Фурье с пространственно осциллирующими

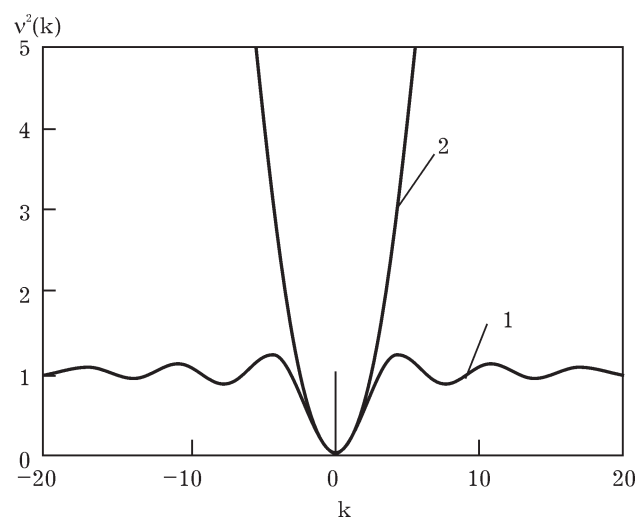


Рис. 1. Дисперсионные соотношения для уравнений (15) — кривая 1 и (16) — кривая 2

лирующими экспонентами, но поскольку их действительная и мнимая части также являются решениями соответствующих уравнений, конкретные физические решения можно представить в виде действительных линейных комбинаций косинус- и синус-интегралов Фурье [9].

Нетрудно видеть, что уравнение (15) допускает решения вида $S = const$. Физически это соответствует равновесному состоянию системы с однородно растворенной примесью в бесконечной среде. Имеются также линейные по пространственной координате решения, соответствующие стационарным диффузионным потокам в ограниченных слоях. На рис. 2, 3 проиллюстрирована эволюция концентрационных профилей по уравнениям (15) и (16) при диффузии из локального ограниченного источника примесных атомов с начальным распределением вида

$$S(z, 0) = e^{-pz^2} \quad (23)$$

при различных значениях параметра p .

Видно, что при гладких начальных распределениях ($p\lambda < 1$ рис. 2) различия в решениях уравнений (15—16) не существенны. Это связано с тем, что в Фурье разложениях гладких профилей почти нет компонент с большими волновыми числами, а для малых k дисперсионные соотношения обоих уравнений почти одинаковы (рис. 1). Поэтому и эволюция диффузионного перераспределения концентрации примесей протекает одинаково.

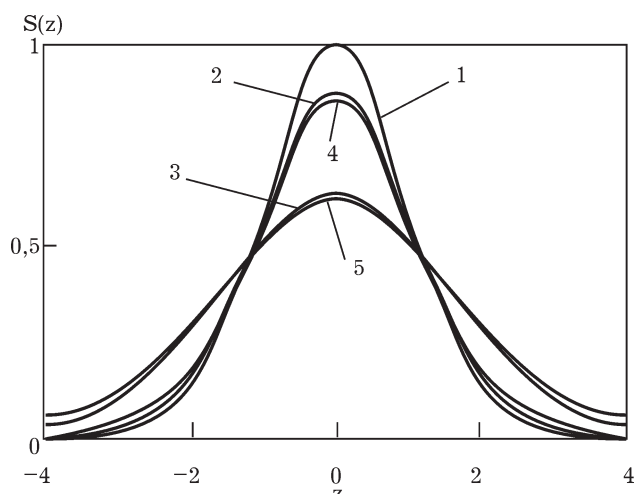


Рис. 2. Концентрационные профили, рассчитанные по уравнениям (15) — кривые 1, 2, 3 и (16) — кривые 1, 4, 5. 1 — начальный профиль $p=0.5$, $\lambda=l$, $t=0$, 2, 4 — $t=1$, 3, 5 — $t=5$.

Для резких начальных профилей ($p\lambda > 1$, рис. 3 — кривая 1) имеются существенные различия в решениях на начальных этапах эволюции (кривые 2, 4), затем они исчезают (кривые 3, 5). Оно и понятно, так как Фурье-разложение резкого профиля обогащено компонентами с большими волновыми числами. В этой области дисперсионные соотношения уравнений (15, 16) существенно различны, поэтому и эволюция решений протекает по-разному. Однако, в обоих случаях мелкомасштабные Фурье-компоненты релаксируют быстрее крупномасштабных и когда диффузионный профиль становится достаточно гладким различия в эволюции исчезают.

Отдельного рассмотрения требует постановка задач для ограниченного и полуограниченного интервала. В этом случае в уравнении (15) пределы интегрирования охватывают границу (поверхность), на которой ставятся краевые условия, и область, недоступную для диффузии, где функция $S(z, t)$ не определена ни физически, ни математически. Обойти эту проблему можно подходящим продолжением $S(z, t)$ в нужную область, обеспечивающим выполнение поставленных условий.

Например, для задачи о диффузии из источника с постоянной поверхностной концентрацией в однородное полупространство должно выполняться поверхностное условие [10]

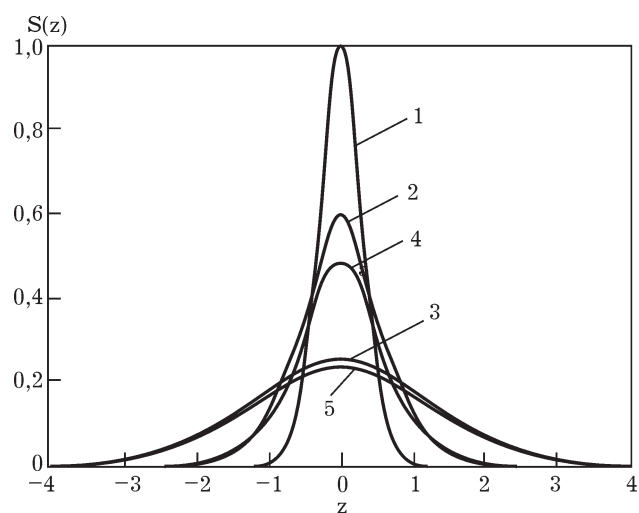


Рис. 3. Концентрационные профили, рассчитанные по уравнениям (15) — кривые 1, 2, 3 и (16) — кривые 1, 4, 5. 1 — начальный профиль $p=5$, $\lambda=1$, $t=0$, 2, 4 — $t=1$, 3, 5 — $t=5$.

$$\frac{\partial S(0, t)}{\partial t} = 0.$$

Тогда для однородной среды ($N = \text{const}$) должно быть

$$S(0, t) = \frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} S(z, t) dz,$$

что можно обеспечить нечетным продолжением $S(z, t)$ на область $z < 0$ относительно точки $(0, S(0, t))$.

Другим вариантом адаптации уравнения (15) к постановке краевых задач является замена симметричного интервала интегрирования на интервал $(z - \lambda \cdot (1 - \exp(2/\lambda)), z + \lambda)$, что сохраняет характер уравнения и его решения вдали от решений $z = 0$ и модифицирует его вблизи границы области, доступной для диффузии.

Затронутые вопросы других вариантов постановки краевых задач и их решений представляются, на наш взгляд, предметом отдельной публикации.

Обсуждаемые вопросы могут быть полезны при анализе кратковременных термических или радиационных воздействий в тех-

нологиях спекания порошков, упрочнения материалов, ионной имплантации в полупроводниковые материалы и им подобных процессов, сопровождаемых диффузией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия. / Под редакцией Р. Бургера, Р. Донована. М.: Мир. 1969, — 451 с.
2. Броддай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. М.: Мир. 1985. — 494 с.
3. Молекулярно лучевая эпитаксия и гетероструктуры. / Под ред. Л. Нента, К. Плата. М.: Мир, 1989, — 582 с.
4. Блантер М.Е. Теория термической обработки. М.: Metallurgia, 1984, — 328 с.
5. Ахизер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. М.: Наука. 1977, — 368 с.
6. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, Т. 2. — 399 с.
7. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М., Высшая школа, 1990, 376 с.
8. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. — 278 с.
9. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1977, — 832 с.
10. Малкович Р.Ш. Математика диффузии в полупроводниках. — СПб.: Наука, 1999. — 389 с.