УДК 539.219.3

ДИФФУЗИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ.
II. ДИФФУЗИЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

В.Н.Тимошкин

Получено выражение для эффективного коэффициента диффузии заряженных дефектов в двойном электрическом слое, образованном их неоднородным распределением вблизи границы твердого тела. Соответствующее уравнение диффузии, являющееся нелинейным, в приближении постоянной длины экранирования сводится к точно решаемому. Показано, что в основе механизма ускоренной диффузии вдоль границы раздела двух объемных фаз лежит дополнительный дрейф в самосогласованном поле, создаваемом взаимодействующими дефектами вблизи границы; вычислен соответствующий эффективный коэффициент диффузии.

1. В этой статье на основе общей схемы, построенной в [1], анализируется влияние парного взаимодействия дефектов на их диффузию в пределах приповерхностного слоя твердого тела толщиной порядка величины корреляционного радиуса r_c и вычисляется зависимость соответствующего эффективного коэффициента диффузии $\bar{D}$ от плотности числа дефектов $n(\mathbf{r},t)$. Как показано в [1], этот случай требует особого рассмотрения, что связано с существенной перестройкой бинарной функции распределения системы дефектов $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ в этой области по сравнению с объемным случаем [2]. Следует отметить, что диффузия в приповерхностном слое представляет особый интерес в прикладном отношении: например, диффузионное внедрение примесей в полупроводник через его поверхность является одним из основных технологических процессов при производстве элементов микроэлектроники [3].

В случае слабонеоднородной системы ($\nu = \frac{r_c}{L_n} \ll 1$, $L_n \equiv \frac{n}{|\nabla n|}$ — характерная длина изменения концентрационного профиля), рассмотренном в [1], обусловленную пространственной неоднородностью системы перестройку парного потенциала $U(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ и бинарной функции $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ по сравнению с однородным случаем можно учесть с помощью малых поправочных членов $\sim \nu$. Вблизи границы раздела объемных фаз, представляющей собою специфический случай пространственной неоднородности, структура U и определяемой по нему G учитывает фактор граничной поверхности и содержит характеристики обеих контактирующих сред, а потому качественным образом отличается от объемного случая.

Рассмотрим диффузию взаимодействующих дефектов в полубесконечном твердом теле, контактирующем с произвольной внешней средой. Для последней используем модель твердой стенки, т.е. считаем границу непроницаемой для дефектов. (Допускается также вариант проницаемой границы, но при условии, что распределение дефектов во внешней среде является однородным.) В соответствии с этим интегрирование в выражении для дрейфового тока (см. выражение [1], формула (3))

$$\mathbf{J}(\mathbf{r},t) = -bn(\mathbf{r},t)\int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}',t)G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\nabla U(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \tag{1}$$

входящем в общее уравнение диффузии взаимодействующих дефектов (см. [1], (1))

$$\frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \nabla[D(n)\nabla n(\mathbf{r},t)] - \nabla\mathbf{J}(\mathbf{r},t), \tag{2}$$

производится по полупространству ($D(n)$ — изоконцентрационный коэффициент диффузии дефектов, b — их подвижность).

Параметры приповерхностного слоя распределения дефектов определяются как свойствами граничащих сред, так и характером парного взаимодействия дефектов [2,4,5]. Характерный радиус короткодействующих сил между дефектами в твердом теле r_c составляет величину порядка кристаллографического радиуса [6] и при условии $nr_c^3 \ll 1$ содержит незначительную долю от всей совокупности дефектов. Более того, на таких масштабах требуется более детальная и адекватная модель граничной поверхности [4,5,7], которой используемый нами подход не отвечает. Поэтому мы не будем рассматривать систему дефектов с короткодействующим парным потенциалом. Также мы исключаем из рассмотрения различные проявления физико-химических процессов на поверхности твердого тела, определяемых короткодействующими силами (адсорбция, поверхностная кластеризация и т.п.) [5,7], которые в общем случае способны существенно влиять на диффузию дефектов. Учет их представляет самостоятельную задачу о граничных условиях на поверхности раздела фаз для уравнения диффузии (2) [8].

В случае заряженных дефектов корреляционный радиус, равный длине экранирования r_s, может превышать кристаллографический на один–два и даже более порядков [6]. Тогда для слабонеидеальной системы заряженных дефектов, характеризующейся условием $nr_s^3 \gg 1$, приповерхностный слой содержит макроскопически значимое количество дефектов, которое формирует в нем двойной электрический слой [4,5]. В его пределах локализовано электрическое поле, образующееся вследствие неполного экранирования зарядов дефектов, дрейф в котором может существенно влиять на диффузию дефектов. Следует подчеркнуть, что в отличие от традиционно рассматриваемого самосогласованного поля двойного электрического слоя, образованного при однородном распределении ионов в объеме, в нашем случае это поле является нестационарным, так как зависит от текущего распределения диффундирующих дефектов.

Так же как и в [1], для опреленности в качестве системы заряженных дефектов будем рассматривать слабонеидеальную систему ($nr_s^3 \gg 1$) одинаково заряженных односортных ионов внедрения. В силу условия слабой неидеальности бинарная функция имеет больцмановский вид [2]

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \exp\left[-\frac{V(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\Theta}\right], \tag{3}$$

где $V(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ — экранированный потенциал взаимодействия ионов, находящихся в точках $\mathbf{r},\mathbf{r}'$, $\Theta \equiv k_{\mathrm{B}}T$. Таким образом, наша задача сводится к нахождению потенциала $V(\mathbf{r},\mathbf{r}')$.

2. Для ее решения можно было бы поступить по аналогии с объемным случаем (см. [1], раздел 3). Выражение для V определялось там в результате решения интегрального уравнения для экранированного кулоновского потенциала в приближении случайных фаз [6], обобщенного на пространственно-неоднородный случай. Однако применительно к рассматриваемой задаче интегрирование в нем должно производится по полупространству, что сильно усложняет вычисления. Поэтому в данном случае для определения потенциала парного взаимодействия вблизи граничной поверхности мы используем более простой подход. Он основан на хорошо апробированной модели для определения потенциала точечного заряда вблизи границы раздела двух плазмоподобных сред, предложенной в [9], которая позволяет отразить основные качественные особенности электростатического взаимодействия частиц вблизи граничной поверхности. Именно, будем рассматривать плоскую идеальную границу двух объемных фаз [4], характеризующихся значениями плотности свободных носителей заряда и диэлектрической проницаемости ε_α, $\alpha = 1, z < 0, 2, z > 0$, z — координата по нормали к поверхности раздела $z = 0$. Полагаем, что среда-матрица, в которой мы рассматриваем диффузию примесных ионов, занимает правое полупространство $z > 0$. Согласно [9], потенциал точечного заряда кратности Z, находящегося в точке $z_0 > 0$, описывается системой линеаризованных уравнений Пуассона–Больцмана (для случая невырожденного экранирования [6]), или Томаса–Ферми (для вырожденного [6])

$$\begin{cases} \Delta\varphi_1 - \varkappa_1^2\varphi_1 = 0, & z < 0, \\ \Delta\varphi_2 - \varkappa_2^2\varphi_2 = -\dfrac{4\pi Ze}{\varepsilon_2}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), & z > 0 \end{cases} \tag{4}$$

с условиями на границе $z = 0$

$$\lim_{z\to-0}\varphi_1 = \lim_{z\to+0}\varphi_2, \quad \lim_{z\to-0}\varepsilon_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial z} = \lim_{z\to+0}\varepsilon_2\frac{\partial\varphi_2}{\partial z}, \tag{5}$$

и в объеме сред: $\lim\limits_{z\to\mp}\varphi_{1,2} = 0$, $\varkappa = r_s^{-1}$ — обратная длина экранирования.[1]

Используя аксиальную симметрию задачи запишем (4), (5) в цилиндрических координатах, при этом $\varphi_\alpha = \varphi_\alpha(\rho, z, z')$. Интересующий нас потенциал $V(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ выражается через φ_2 как

$$V(\rho, z, z') = Ze\varphi_2(\rho, z, z'), \tag{6}$$

[1] Решение подобной краевой задачи рассматривалось в [10], однако там получено неправильное решение для φ_2.

где ρ — расстояние между проекциями точек $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ на плоскость $z = 0$.

Для решения (4), (5) применяем преобразование Ганкеля нулевого порядка [11]

$$\tilde{\varphi}_\alpha(k, z) = \int_0^\infty d\rho \rho J_0(k\rho)\varphi_\alpha(\rho, z), \qquad \varphi_\alpha(\rho, z) = \int_0^\infty dkk J_0(k\rho)\tilde{\varphi}_\alpha(k, z),$$

J_0 — функция Бесселя нулевого порядка.

Преобразованная система (4) имеет вид

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_1}{\partial z^2} - (k^2 + \varkappa_1^2)\tilde{\varphi}_1 = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_2}{\partial z^2} - (k^2 + \varkappa_2^2)\tilde{\varphi}_2 = -\frac{2\pi Ze}{\varepsilon_2}\delta(z - z_0), \tag{4a}$$

а в условиях (5) надо просто заменить $\varphi_\alpha(\rho, z)$ на $\tilde{\varphi}_\alpha(k, z)$.

Решение (4а) с такими условиями есть

$$\tilde{\varphi}_1(k, z) = \frac{2\pi Ze}{\varepsilon_2}\frac{\exp\left[\sqrt{k^2 + \varkappa_1^2}z - \sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}z_0\right]}{\varepsilon_1\sqrt{k^2 + \varkappa_1^2} + \varepsilon_2\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}},$$

$$\tilde{\varphi}_2(k, z) = \frac{\pi Ze}{\varepsilon_2}\left[\frac{e^{-\sqrt{k^2+\varkappa_2^2}|z-z_0|}}{\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}} + \right.$$

$$\left. + \frac{e^{-\sqrt{k^2+\varkappa_2^2}(z+z_0)}}{\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}}\frac{\varepsilon_2\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2} - \varepsilon_1\sqrt{k^2 + \varkappa_1^2}}{\varepsilon_1\sqrt{k^2 + \varkappa_1^2} + \varepsilon_2\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}}\right].$$

Окончательно, используя обратное преобразование по k для φ_2 и подставляя результат его в (6), получим для межионного потенциала в полуограниченной среде следующее выражение

$$V(\rho, z, z') = V_1(\rho, |z - z'|) + V_2(\rho, z + z'),$$

$$V_1(\rho, |z - z'|) = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_2}\frac{e^{-\varkappa_2\sqrt{|z-z'|^2+\rho^2}}}{\sqrt{|z - z'|^2 + \rho^2}}, \tag{7}$$

$$V_2(\rho, z + z') = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_2}\int_0^\infty dkk J_0(k\rho)\frac{e^{-\sqrt{k^2+\varkappa_2^2}(z+z')}}{\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}} \times$$

$$\times \frac{\varepsilon_2\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2} - \varepsilon_1\sqrt{k^2 + \varkappa_1^2}}{\varepsilon_1\sqrt{k^2 + \varkappa_1^2} + \varepsilon_2\sqrt{k^2 + \varkappa_2^2}}.$$

По сравнению с объемным случаем (см. [1], (16)) в нем появляется дополнительное слагаемое, V_2, которое представляет собой потенциал заряда, индуцированного ионами во внешней среде ($z < 0$).

Упоминавшийся в начале пункта альтернативный способ нахождения V из интегрального уравнения [1], (12) был реализован в работе [12], в которой получено следующее выражение для межионного потенциала

$$V(\rho, z, z') = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_2}\left[\frac{e^{-\varkappa_2\sqrt{|z-z'|^2+\rho^2}}}{\sqrt{|z-z'|^2+\rho^2}} + \chi\frac{e^{-\varkappa_2\sqrt{(z+z')^2+\rho^2}}}{\sqrt{(z+z')^2+\rho^2}}\right], \quad \chi \equiv \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}. \tag{8}$$

Это же выражение получается из решения (7) как приближение для интервала $0 < z \ll r_s$, давая прекрасное совпадение с аппроксимацией, предложенной в [13] на основе численного моделирования.

3. Рассмотрим сначала одномерную диффузию с направлением полного потока по нормали к поверхности раздела, т.е. когда $n = n(z,t)$, $J = J_z$. Подставим (3), в котором V определяется выражением (7), в (1) и, используя аксиальную симметричность задачи, перейдем к интегрированию в цилиндрических координатах. Оно легко осуществляется по координате ρ благодаря соотношению

$$\frac{\partial V_{1,2}}{\partial z} = \frac{\partial V_{1,2}}{\partial \rho}\frac{z \mp z'}{\rho},$$

в результате чего (1) принимает вид

$$J_z(z,t) = 2\pi D_0 n(z,t)\int\limits_0^\infty dz' n(z',t)(z-z')\left[1 - e^{-\frac{W(|z-z'|)}{\Theta}}\right],$$

где

$$W \equiv \lim_{\rho\to 0} V_1 = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_2}\frac{e^{-\varkappa_2|z-z'|}}{|z-z'|}.$$

Аналогичное выражение для J_z, определяемое, V_2 обращается в нуль вследствие того, что $\lim\limits_{\rho\to 0} V_2 \sim J_0(0) = 0$.

Будем далее предполагать, что система ионов является слабонеоднородной ($r_s \ll L_n$) и разреженной ($\xi = \frac{(Ze)^2\varkappa_2}{\varepsilon_2\Theta} \ll 1$, ξ — плазменный параметр). На основании первого из этих условий в выражении для плотности дрейфового тока J_z можно заменить $n(z,t)$ линейным разложением

$$n(z',t) = n(z,t) - \frac{\partial n}{\partial z}(z - z'). \tag{9}$$

Второе условие позволяет использовать разложение $\exp\left(-\frac{W}{\Theta}\right)$ до членов первого порядка по ξ. Тогда для плотности дрейфового тока J_z окончательно получаем

$$J_z = -2\pi b n\frac{(Ze)^2}{\varepsilon_2}\left[\frac{n}{\varkappa_2}e^{-\varkappa_2 z} + \frac{1}{\varkappa_2^2}\frac{\partial n}{\partial z}\left(2 - e^{-\varkappa_2 z}(1 + \varkappa_2 z)\right)\right].$$

После подстановки этого выражения в уравнение диффузии (2) имеем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\bar{D}(n)\frac{\partial n}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{B}{\varkappa_2}n^2\right), \tag{10}$$

$$\bar{D}(n) = D(n) + \frac{B}{\varkappa_2^2}\left(2 - e^{-\varkappa_2 z}(1+\varkappa_2 z)\right), \quad B \equiv \frac{2\pi b(Ze)^2}{\varepsilon_2}. \tag{11}$$

В модели раздела 2, на основе которой получены эти результаты, подразумевалось $\varkappa_\alpha = \mathrm{const}$, что, строго говоря, справедливо только для пространственно-однородного распределения ионов. Поэтому она не позволяет учесть обусловленные пространственной зависимостью $\varkappa_2[n(z)]$ калибровочные поправки к потенциалу V. Если экстраполировать соответствующие результаты [1] (см. там формулы (16), (17)), основываясь на выражении (7), то калибровочные поправки к дрейфовому току не обращаются в нуль и в первом порядке по ξ, как это было в объемном случае. Для корректного вычисления вклада пространственной зависимости $\varkappa_2$ в дрейфовый ток необходимо исходить из решения для V, учитывающего эту зависимость. Другое допущение модели, которое также слабо влияет на конечную величину вычисляемого по (1) дрейфового тока — это приближение точечных частиц. Использование в вычислениях выражения (7), перенормированного с учетом конечности размеров ионов, приводит к появлению в выражении для J_z дополнительных членов, пропорциональных $\varkappa_2 r_0$ (где r_0 — удвоенный эффективный радиус ионов), которыми пренебрегаем в силу $r_0 \ll r_s$.

Поскольку уравнение (10) получено на основе использования общего решения для потенциала V (7), справедливого для любой точки $z > 0$, то оно описывает диффузию во всем полупространстве. В области $\varkappa_2 z \gg 1$ (10), (11) переходят в соответствующие им выражения [1] (18), (19), (20) для объемного случая. В приграничном слое, $0 < z \lesssim r_s$, в (10) присутствует специфический дрейфовый член, вклад которого в диффузию не сводится, как это получается в объемном случае, к добавке в эффективном коэффициенте диффузии. Она описывает дрейф ионов в поле с напряженностью $E_s = -\frac{2\pi Zen}{\varepsilon_2\varkappa_2}$, который направлен из объема среды-матрицы к поверхности. Поэтому, например, при диффузионной загонке примесных ионов это поле препятствует диффундированию ионов через поверхность, и тем сильнее, чем больше их концентрация в приповерхностном слое. Полагаем, что именно этот эффект объясняет наблюдаемое в экспериментах избыточное (по сравнению с каноническим erfc-распределением) накопление примесей в приповерхностном слое при диффузионном внедрении их через поверхность [14] (см. также оценочное решение на основании уравнения (17) в разделе 4). Этот дополнительный дрейфовый член является ненулевым и при однородном распределении ионов. В этом случае, являясь величиной первого порядка по ξ, он определяет концентрационную зависимость изоконцентрационного коэффициента диффузии $D(n)$ в приповерхностном слое (в (2) $D(n) = D_0[1 + g(n)]$, $g(n) = 0(\xi^2)$).

Коэффициенты полученного уравнения (10) содержат обратную длину экранирования кулоновского взаимодействия ионов $\varkappa_2$, которая является функцией концентрации экранирующих частиц n_a, a — номер сорта,

$a = 1, \ldots, M$, поэтому его необходимо дополнить соотношениями, связывающими n и n_a. Общие выражения, подобные соотношениям для моментов объемной бинарной функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [1] (21а–в), в рассматриваемом случае полуограниченной среды отсутствуют. Это связано с тем, что они получаются из интегральных уравнений для равновесных функций распределения, решение которых для полупространства возможно лишь с использованием различных приближений [15]. Поэтому конкретный вид связи n и n_a определяется выбранным приближением (см. [15–19] и соответствующие ссылки в них).

Общее для любых равновесных кулоновских систем условие полной электронейтральности применительно к нашему случаю можно записать, модифицируя результат из [19], в виде

$$e \sum_{a=0}^{M} z_a \int_0^{\infty} dz n_a(z,t) = -\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon_2}, \tag{12}$$

$\sigma = \int_{-\infty}^{0} dz q(z,t)$, $q(z,t)$ — плотность индуцированного примесными ионами заряда во внешней среде, q является функционалом от n. (В [19] σ — поверхностная плотность сторонних зарядов на стенке, которую мы считаем нулевой, иначе ее было бы необходимо учитывать в граничных условиях (5)). Также в [17,19] на основе суперпозиционного приближения для бинарной функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ из первого уравнения равновесной цепочки ББГКИ получено соотношение для нулевого момента полных корреляционных функций

$$h_{ab}(\rho, z, z') = G_{ab}(\rho, z, z') - 1:$$

$$2\pi \sum_{b=0}^{M} z_b \int_0^{\infty} dz' \int_{|z-z'|}^{\infty} d\rho \rho n_b(z',t) h_{ab}(\rho, z, z') = -z_a. \tag{13}$$

В (12), (13) $n_0 = n$, $z_0 = Z$, а выражения для G_{0a} получаются из выражения для G путем замены $Z^2 \to Z z_a$. В случае невырожденного экранирования $h_{ab} = 0$, $a, b \geqslant 1$, вырожденного — h_{ab}, $a, b \geqslant 1$, что требует отдельного вычисления (например, можно использовать метод из работы [20]). Воспользовавшись условием (12), выражение (13) можно преобразовать к виду

$$2\pi e \sum_{a,b=0}^{M} z_b \int_0^{\infty} dz dz' \int_{|z-z'|}^{\infty} d\rho \rho n_a(z) n_b(z') h_{ab}(\rho, z, z') = \sigma.$$

Учитывая, что мы рассматриваем слабонеидеальную систему, используя для бинарной функции приближение (3), для первого порядка по ξ имеем $h_{ab} = -\frac{V_{ab}}{\Theta}$.

С другой стороны, для нахождения связи n и n_a можно исходить из аналога полученного в [16] точного соотношения для системы кулоновских сфер, связывающего значения средней концентрации примеси у стенки ($z \to +0$) с осмотическим давлением p и электростатическим напряжением

$$\frac{\Theta}{M}\sum_{a=0}^{M} n_a(+0) = p + \frac{2\pi\sigma^2}{\varepsilon_2}. \tag{14}$$

Поскольку мы имеем дело с твердым раствором, необходимо учитывать, что вследствие адиабатичности примесных ионов [6] определяющий вклад в p вносят экранирующие компоненты, ионы обусловливают лишь вириальные поправки, вычисляемые по взаимодействию (7). В приближении идеального газа для p (14) соответствует теории Гуи–Чепмена [4,5].

Итак, одномерная диффузия по нормали к поверхности описывается уравнением (10) в совокупности с соотношениями связи n и n_a типа (12), (13) или (14).

4. Получим некоторые следствия уравнения (10) в приповерхностной области, т.е. при $\varkappa_2 z \ll 1$. В силу этого условия выражение в скобках во втором слагаемом формулы (11) для $\bar{D}(n)$ можно считать приблизительно равным единице. Если, кроме того, пренебречь концентрационной зависимостью в $D(n)$ и положить $D(n) \approx D_0$, то с учетом этих упрощений уравнение (10) записывается как

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\left(D_0 + \frac{Bn}{\varkappa_2^2}\right)\frac{\partial n}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{Bn^2}{\varkappa_2}e^{-\varkappa_2 z}\right). \tag{15}$$

Ограничимся частным случаем ионно-электронной примесной плазмы. Согласно соотношениям (12)–(14) связь между n и n_e (плотность электронной компоненты) можно искать в виде

$$n_e = Zn + N(\sigma).$$

Для слабонеоднородной слабонеидеальной плазмы $\frac{n}{N} \ll 1$, и в нулевом приближении по этому параметру, уравнение (15) для случая невырожденного экранирования ($\varkappa_2^2 = 4\pi Ze^2 n/(\varepsilon_2\Theta)$) принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0\left(1 + \frac{Z}{2}\right)\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + D_0 e\sqrt{\frac{\pi Z^3}{\varepsilon_2\Theta}}\frac{\partial}{\partial z}\left(n^{\frac{3}{2}}e^{-\varkappa_2 z}\right) \tag{16}$$

(использовано соотношение Эйнштейна $D_0 = b\Theta$). Остающуюся во втором члене в правой части (16) явную зависимость от переменной z можно устранить, если пренебречь зависимостью $\varkappa_2(n)$. Тогда (16) принадлежит к классу уравнений вида

$$\frac{\partial n}{\partial t} = a\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + c\frac{\partial}{\partial z}\left(e^{-\varkappa z}n^s\right), \quad n = n(z,t),$$

($a, c, \varkappa = \mathrm{const}$), для которого нами найдена подстановка

$$n(z,t) = e^{-\gamma\varkappa z}\varphi(z,t), \quad \gamma = \frac{1}{1-s},$$

сводящая его к эквивалентному с коэффициентами, зависящими только от φ,

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = a\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} - \left(2\gamma\varkappa a\varphi - cs\varphi^{s-1}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial z} + (\gamma\varkappa)^2\varphi - c\gamma\varkappa\varphi^s,$$

((16) соответствуют $s = 3/2, \gamma = -2$).

Следующим по степени упрощенности является приближение, определяемое заменой $e^{-\varkappa_2 z} \approx 1$ в (16). В этом же приближении для случая вырожденного экранирования ($\varkappa_2^2 = \frac{4e^2m^*}{\varepsilon_2\hbar^2}\left(\frac{3Zn}{\pi}\right)^{1/3}$), m^* — эффективная масса электронов из (10), (11) получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0\frac{\partial}{\partial z}\left[\left(1 + Pn^{\frac{2}{3}}\right)\frac{\partial n}{\partial z}\right] + Qn^{\frac{5}{6}}\frac{\partial n}{\partial z},$$

где

$$P \equiv \pi\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{Z^{5/3}\hbar^2}{2m^*\Theta}, \qquad Q \equiv \frac{11\pi}{6}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{6}}\frac{Z^{\frac{11}{6}}\hbar eb}{\sqrt{\varepsilon_2 m^*}},$$

причем $Ph^{2/3} \gg 1$ вследствие условия слабой неидеальности $nr_s^3 \gg 1$.

Наконец, в самом грубом приближении, полагая в (10), (11)

$$e^{-\varkappa_2 z} \approx 1, \qquad \bar{D} = D_0 + \frac{B}{\varkappa_2^2}, \qquad \varkappa_2 = \text{const}$$

(последнее, впрочем, согласуется с исходной моделью (4); в выражении для $\varkappa_2$ используем значение n_e на границе, которое легко определяется из (14)), в случае невырожденного экранирования имеем следующее уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \bar{D}\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{2B}{\varkappa_2}n\frac{\partial n}{\partial z}, \quad \bar{D} = D_0\left(1 + \frac{z}{2}\right). \qquad (17)$$

Оно представляет собой точно решаемое уравнение Бюргерса [21]. С помощью замены Коула–Хопфа [21,22]

$$n(z,t) = \frac{\bar{D}\varkappa_2}{B}\frac{\partial}{\partial z}\ln v(z,t)$$

оно сводится к обыкновенному уравнению диффузии

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \bar{D}\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}.$$

Если $v = v_0\,\mathrm{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4\bar{D}t}}\right)$, т.е. является решением задачи о диффузии в полупространство при постоянной концентрации на границе v_0, то для приповерхностного слоя ($\varkappa_2 z \ll 1$)

$$n(z,t) \approx n(0)\left(1 + \frac{z}{\sqrt{\pi\bar{D}t}}\right)\exp\left(-\frac{z^2}{4\bar{D}t}\right).$$

Полученную зависимость можно рассматривать как качественную оценку упоминавшегося в разделе 3 отклонения распределения примесей в приповерхностном слое от erfc-профиля.

5. Обратимся теперь к другому частному случаю диффузии взаимодействующих дефектов в приповерхностном слое, связанному с вопросом о внутренних путях ускоренной диффузии [23], к числу которых относится и граница двух объемных фаз. Рассмотрим одномерную диффузию с направлением полного потока вдоль граничной плоскости $z = 0$, т.е. $n = n(x,t)$, $J = J_x$. В этом случае, чтобы иметь возможность выполнить вычисления в (1) до конца, используем приближенное выражение для потенциала (8). (Использование (8) применительно к диффузии по нормали к поверхности, рассматривавшейся в разделе 3, было бы ошибочно. Поскольку оно справедливо в интервале $0 < z' \ll r_s$, то вклад в потенциал среднего поля, обусловленный ионами с положениями z' из окрестности точки $z \sim r_s$, не учитывался бы. В рассматриваемом теперь случае это обстоятельство несущественно, так как распределение ионов по z однородно.)

Аналогично предыдущему случаю считаем систему ионов слабонеоднородной и слабонеидеальной и в соответствии с этим используем в (1) разложения: бинарной функции (3) до членов первого порядка по ξ и линейное (9) — для $n(x',t)$. В результате вычислений в (1) имеем для дрейфового тока вдоль граничной поверхности

$$J_x = -\frac{2\pi(Ze)^2 bn}{\varepsilon_2 \varkappa_2^2}(1+\chi)e^{-\varkappa_2 z}\frac{\partial n}{\partial x}.$$

Подстановка его в (2) приводит к диффузионному уравнению

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\bar{D}(n)\frac{\partial n}{\partial x}\right]$$

с эффективным коэффициентом диффузии

$$\bar{D}(n(x),z) = D_0 + \frac{2\pi(Ze)^2 bn}{\varepsilon_2 \varkappa_2^2}(1+\chi)e^{-\varkappa_2 z}. \tag{18}$$

В частности, для слабонеоднородной слабонеидеальной ионно-электронной примесной плазмы из (18) следует

$$\bar{D} = D_0\left(1 + \frac{Z\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}e^{-\varkappa_2 z}\right)$$

— для невырожденного,

$$\bar{D} = D_0 + \frac{\pi b\hbar^2}{m^*}\left(\frac{\pi Z^5 n^2}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{\varepsilon_2 e^{-\varkappa_2 z}}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$$

— для вырожденного состояния электронной компоненты. Как видно из (17), (18), J_x исчезает, а $\bar{D} \to D_0$ при удалении от поверхности на расстояния $z \gtrsim r_s$. Этот результат и выражает тот факт, что поверхность раздела двух объемных фаз (точнее, приповерхностный слой) является путем ускоренной — по сравнению с объемной — диффузии. «Ускорение» вызывается дополнительным дрейфом в самосогласованном поле, создаваемом самими ионами вблизи поверхности, что приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии $\bar{D}$. Микроскопическим механизмом этого явления служит особый характер взаимодействия диффундирующих частиц вблизи границы раздела сред как между собой, так и с контактирующей средой. В традиционной интерпретации учитывается только второй из этих двух видов взаимодействия [23], однако, как показано выше в разделе 3, в случае заряженных дефектов определяющую роль может играть первый.

Хотя сделанные выводы получены непосредственно для случая кулоновского взаимодействия между точечными дефектами, принимая во внимание общность используемого нами подхода (см. в [1] результаты для систем с коротко- и дальнодействием), их можно обобщить на случай произвольного потенциала парного взаимодействия дефектов. В той же мере такое обобщение справедливо в отношении результатов раздела 3.

6. Таким образом нами показано, что, так же как и для случая диффузии в объеме, кулоновское взаимодействие дефектов приводит к тому, что диффузия в окрестности границы раздела двух объемных фаз характеризуется эффективным коэффициентом диффузии $\bar{D}$, в несколько раз превосходящим одночастичный коэффициент диффузии D_0. Но, как следует из полученных выражений для $\bar{D}$ (11)и (18), по сравнению с объемным случаем, кроме изменений вида зависимости $\bar{D}$ от концентрации дефектов n в них появляется зависимость от координаты (расстояния от границы). Это связано с тем, что специфический характер взаимодействия дефектов, распределенных в пределах приповерхностного слоя толщиной порядка длины экранирования, друг с другом и с контактирующей средой порождает ряд эффектов, отсутствующих в объемном случае. Именно, при одномерной диффузии по нормали к поверхности в пределах приповерхностного слоя формируется самосогласованное поле $\bar{E}_s$, которое обусловливает дополнительный дрейф дефектов по направлению к поверхности и тем самым способствует их избыточному накоплению в приповерхностном слое (раздел 3). С другой стороны, при одномерной диффузии вдоль поверхности приповерхностный слой является областью с большим, по сравнению с объемным, значением эффективного коэффициента диффузии (раздел 5). Следовательно, влияние взаимодействия на диффузию вблизи граничной поверхности имеет сильно выраженный анизотропный характер. Отметим, что возможность теоретического учета этих явлений в уравнении диффузии (см. (10), (18)) свидетельствует об эффективности используемого нами подхода к задаче о влиянии взаимодействия точечных дефектов в твердом теле на процесс их пространственной диффузии.

Вместе с тем, при применении полученных результатов в конкретных диффузионных задачах необходимо учитывать приближенный характер модели (4), (5) для определения потенциала межионного взаимодействия (раздел 2). Помимо ограничений, привносимых использованием модели Дебая–Хюккеля [4], которой по сути эквивалентна модель (4), (5), это связано с использованием объемных значений диэлектрической проницаемости обеих контактирующих сред $\varepsilon_\alpha = \text{const}$. Т.е. мы пренебрегаем зависимостью ε_α от концентрации ионов, а также ее дисперсией $\varepsilon_\alpha(k)$ [6] (последнее ограничение известно как приближение локального экранирования [24]). Однако в случае, если стенка является металлической, как показано в [24], приближение локального экранирования в общем случае неприменимо при любых плотностях ионной компоненты. Это связано с появлением в парном потенциале дальнодействующей осциллирующей добавки, обусловленной квантовыми эффектами [24,25], которая приводит к качественному изменению характера взаимодействия ионов в пристеночном слое. Поэтому полученные результаты применимы в области значений плотности и температуры, при которых осциллирующий член отсутствует вследствие теплового размытия. Поскольку мы рассматриваем случай слабонеоднородной и слабонеидеальной системы ионов, то приближение локального экранирования не оказывает существенного влияния на результаты. Это также относится к учету таких факторов, как конечность размеров ионов и зависимость параметров потенциала от координаты. Дальнейшее уточнение полученных здесь результатов возможно с привлечением более полных моделей для потенциала взаимодействия ионов, описание которых приводится в обстоятельном обзоре [26].

Укажем на некоторые возможные применения предложенной в работе модели описания диффузии в приповерхностном слое. Эта модель, например, легко обобщается на случай проницаемой для дефектов внутренней граничной поверхности. Но при этом необходимо учесть возможную в общем случае разницу в значениях одночастичного коэффициента диффузии по разные стороны от границы. Поэтому в этой задаче одномерная диффузия по нормали к граничной поверхности будет описываться системой из двух уравнений вида (10), каждое из которых описывает диффузию в одном из полупространств, и решения которых должны удовлетворять условиям сшивки на границе.

Хотя нами рассматривалась только плоская граничная поверхность раздела, результаты разделов 2–4 применимы в более общем случае геометрии поверхности, если локальный радиус кривизны много больше радиуса экранирования r_s. В обратном предельном случае можно использовать результаты модели, аналогичной рассматривавшейся нами в разделе 2, для потенциала ионов вблизи сферической поверхности, полученные в [27]. Этот случай диффузии актуален в отношении задачи о путях ускоренной диффузии применительно к диффузии вдоль дислокационной трубки [23].

В дополнение к обсуждавшемуся в [1] вопросу о применимости приближения внутреннего поля полученные результаты показывают, что оно неприменимо в приповерхностном слое.

Список литературы

[1] Тимошкин В.Н. // ФТТ.
[2] Юхновский И.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980. 372 с.
[3] Тилл У., Лаксон Дж. Интегральные схемы: материалы, приборы, изготовление: Пер. с англ. М., 1985. 504 с.
[4] Ньюмен Дж. Электрохимические системы: Пер. с англ. М., 1977. 463 с.
[5] Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. М., 1979. 568 с.

[6] Крефт В.-Д., Кремп Д., Эбелинг В., Репке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц: Пер. с англ. М., 1988. 408 с.
[7] Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М., 1973. 399 с.
[8] Harris S. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. N 5. P. 2738–2739.
[9] Anderson P.W. // Elementary Exitations in Solids Molecules and Atoms. Part A / Ed. by Devreese J.T., Kunz A.B., Collins T.C., L.-N.Y., 1974. P. 1–29.
[10] Воротынцев М.А., Корнышев А.А., Рубинштейн А.И. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 6. С. 1321–1324.
[11] Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М., 1974. 542 с.
[12] Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Куриляк И.И. // Укр. физ. ж. 1978. Т. 23. № 6. С. 927–937.
[13] Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 16. P. L691–L694.
[14] Рейви К.В. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. М., 1984. 472 с.
[15] Henderson D., Abraham F.F., Barker J.A. // Molec. Phys. 1976. V. 31. N 4. P. 1291–1295.
[16] Henderson D., Blum L. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 12. P. 5441–5449.
[17] Croxton T.L., McQuarrie D.A. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. N 2/3. P. 489–494.
[18] Henderson D., Blum L., McQuarrie D.A., Olivares W. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 71. N 3. P. 569–571.
[19] Croxton T.L., McQuarrie D.A. // Molec. Phys. 1981. V. 42. N 1. P. 141–151.
[20] Сарры М.Ф. // УФН. 1991. Т. 161. № 11. С. 47–94.
[21] Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. М., 1988. 368 с.
[22] Cole J.D. // Q. Appl. Math. 1951. V. 9. N 3. P. 225–236.
[23] Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз: Пер. с англ. М., 1991. 448 с.
[24] Воротынцев М.А., Корнышев А.А. // ЖЭТФ. Т. 78. № 3. С. 1008–1019.
[25] Габович А.М., Ильченко Л.Г., Пашицкий Э.А., Романов Ю.А. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 1. С. 249–264.
[26] Воротынцев М.А., Корнышев А.А. // Электрохим. Т. 20. № 1. С. 3–48.
[27] Vorotyntsev M.A. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 15. P. 3323–3331.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию
13 мая 1993 г.