

01;12

Управление динамикой диффузионных процессов временным изменением коэффициента диффузии

© Е.Л. Панкратов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: elp@rf.unn.ru

(Поступило в Редакцию 28 января 2003 г.)

В развитие предложенного подхода к оценке временных характеристик процессов массо- и теплопереноса представлены результаты исследований динамики установления стационарной концентрации примеси в среде с переменным во времени коэффициентом диффузии. Показано, что выбор соответствующего закона изменения коэффициента диффузии позволяет ускорить или замедлить процесс установления равновесной концентрации.

Одним из основных технологических процессов при производстве полупроводниковых приборов является диффузия примеси при высоких температурах [1]. Однако влияние закона изменения коэффициента диффузии во времени при нагреве, остывании образца и других процессах, существующих в твердотельных полупроводниковых приборах [1,2], на характер протекания диффузионных процессов практически не исследовано. Целью данной работы является количественная оценка влияния временных изменений коэффициента диффузии на динамику установления стационарного распределения примеси в технологических процессах изготовления полупроводников. Анализ динамики призван решить задачу повышения воспроизводимости характеристик полупроводниковых приборов с учетом возможности многократного отжига. Одновременно рассматривается вопрос о применимости усредненного описания параметров образца при вычислении временных характеристик диффузии.

Постановка задачи

Рассмотрим однородную одномерную среду, представляющую собой образец вещества толщиной L с переменным во времени коэффициентом диффузии. Примесь единичной массы $\int_0^L C(x, t) dx = 1$ с исходным распределением концентрации $C(x, 0) = f(x)$ внедряется в среду в момент времени $t = 0$, который для простоты вычислений принимаем за начало отсчета времени. С течением времени устанавливается стационарное распределение концентрации примеси, равное $C(x, \infty) = 1/L$. Требуется определить время установления концентрации в заданной точке образца $x \in [0, L]$, так называемой точке наблюдения.

Метод решения

Пространственно-временное распределение концентрации примеси $C(x, t)$ описывается уравнением диффузии [1,3]

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\partial G(x, t)}{\partial x}, \quad (1)$$

где $G(x, t)$ — поток примеси. Уравнение диффузии дополняется начальным $C(x, 0) = f(x)$ и граничными $G(0, t) = G(L, t) = 0$ условиями. Переходные процессы, описываемые уравнением (1), имеют достаточно сложную временную зависимость, и не представляется возможным дать в общем виде количественную оценку времени установления стационарного распределения примеси непосредственно из решения этого уравнения. В наиболее интересной с практической точки зрения ситуации, когда примесь в начальный момент времени сосредоточена на одной из границ среды $f(x) = \delta(x - 0)$, а время установления определяется в точке, расположенной на противоположной границе среды, концентрация изменяется во времени практически по экспоненциальному закону. Дельта-образное начальное распределение соответствует источнику примеси, напыленному на одну из сторон образца [3,4]. Необходимо отметить, что при расчете времени установления дельта-функция $\delta(x - 0)$ должна рассматриваться как односторонняя [5]. При экспоненциальных законах изменений концентрации время установления удобно определять с помощью известного [6–9] асимптотически оптимального [10] интегрального критерия

$$\Theta(x) = [C(x, 0) - C(x, \infty)]^{-1} \times \int_0^{\infty} [C(x, t) - C(x, \infty)] dt. \quad (2)$$

Для вычисления времени установления необходимо определить пространственно-временное распределение концентрации примеси $C(x, t)$, удовлетворяющее уравнению (1). Решение уравнения диффузии представим в виде разложения по собственным функциям [11]

$$C(x, t) = \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{\pi n x}{L} \times \int_0^L f(v) \cos \frac{\pi n v}{L} dv \exp \left\{ - \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \int_0^t D(u) du \right\}. \quad (3)$$

Подстановка решения (3) в (2) дает точное соотношение для вычислений времени установления стационарного распределения примеси

$$\Theta(x) = \frac{2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{\pi n x}{L} \int_0^L f(v) \cos \frac{\pi n v}{L} dv \int_0^{\infty} \exp \left\{ - \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \int_0^t D(u) du \right\} dt}{Lf(x) - 1}. \quad (4)$$

Зависимость времени установления (4) от закона изменений во времени коэффициента диффузии затрудняет исследования динамики процесса. Ограничимся первоначально случаем малых изменений коэффициента диффузии — такое приближение делает более наглядным физический анализ диффузионных процессов и позволяет одновременно вычислить асимптотическое значение времени установления концентрации примеси, имеющее место при достаточно быстрых изменениях коэффициента диффузии.

Время установления в приближении малой глубины изменения коэффициента диффузии

В приближении малых изменений коэффициента диффузии динамика процесса определяется главным образом средним значением коэффициента D_0 . Следуя работам [9,12], представим далее закон изменений коэффициента диффузии $D(t)$ в виде суммы его среднего значения и небольшой поправки, учитывающей отличие от среднего значения: $D(t) = D_0[1 + \mu v(t)]$, $0 \leq \mu \ll 1$. Введение параметра μ , характеризующего глубину изменений коэффициента диффузии, в условиях ограниченности значений функции $|v(t)| \leq 1$ позволяет использовать метод Пуанкаре и искать решение $C(x, t)$ уравнения диффузии в виде разложения в степенной ряд по малому параметру μ

$$C(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \mu^k C_k(x, t). \quad (5)$$

Линейность критерия (2) по концентрации примеси $C(x, t)$ с учетом разложения (5) свидетельствует о

применимости принципа суперпозиции при вычислении искомого времени установления стационарной концентрации примеси; оно может быть представлено в виде ряда по степеням параметра глубины изменений коэффициента диффузии μ

$$\Theta(x) = \Theta_0(x) \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \mu^k \tau_k(x) \right), \quad (6)$$

где нулевое приближение времени установления $\Theta_0(x)$ равно

$$\Theta_0(x) = [C(x, 0) - C(x, \infty)]^{-1} \times \int_0^{\infty} [C_0(x, t) - C(x, \infty)] dt. \quad (7)$$

Множители при k -той степени ($k \geq 1$) малого параметра μ в разложении (6)

$$\tau_k(x) = \left[\int_0^{\infty} [C_0(x, t) - C(x, \infty)] dt \right]^{-1} \int_0^{\infty} C_k(x, t) dt \quad (8)$$

представляют собой нормированные поправки к времени установления концентрации примеси.

Нетрудно получить нулевое приближение времени установления, соответствующее образцу вещества с постоянным во времени коэффициентом диффузии D_0 , и первую нормированную поправку к нему

$$\Theta_0(x) = \frac{2}{D_0} \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \cos \left(\frac{\pi n x}{L} \right) \int_0^L f(v) \cos \left(\frac{\pi n v}{L} \right) dv}{Lf(x) - 1},$$

$$\tau_1(x) = -D_0 \left(\frac{\pi}{L} \right)^2$$

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \cos \left(\frac{\pi n x}{L} \right) \int_0^L f(u) \cos \left(\frac{\pi n u}{L} \right) du \times \int_0^{\infty} v(u) \exp \left\{ - \left(\frac{\pi n u}{L} \right) D_0 u \right\} du}{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \cos \left(\frac{\pi n x}{L} \right) \int_0^L f(u) \cos \left(\frac{\pi n u}{L} \right) du}. \quad (9)$$

В силу условий малости параметра μ и ограниченности по абсолютной величине функции $v(t)$ вклад последующих членов рядов (5) и (6) мал и ими можно пренебречь по сравнению с первым (линейным) приближением. Линейное приближение является необходимой компонентой исследований, оно позволяет выявить основные физические особенности динамики диффузионных процессов в среде с переменными во времени параметрами.

С целью упрощения расчета поправки $\tau_1(x)$ аппроксимируем закон изменения коэффициента диффузии $v(t)$

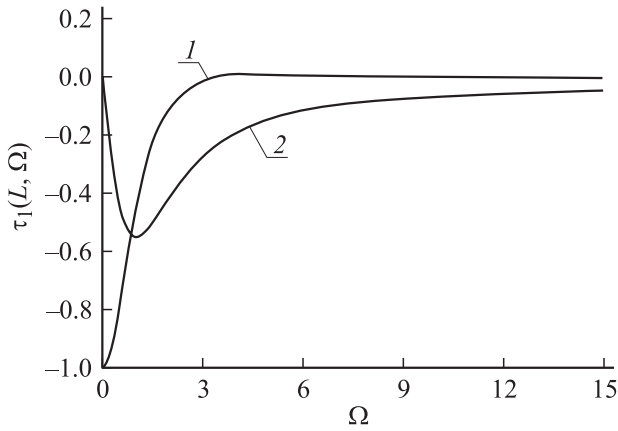


Рис. 1. Частотные зависимости поправок 1 — $\tau_{1 \cos}(L)$, 2 — $\tau_{1 \sin}(L)$.

функциями $\cos \omega t$ и $\sin \omega t$. В случае, когда исходное распределение имеет вид дельта-функции $f(x) = \delta(x - 0)$, а точка наблюдения расположена на противоположной границе среды $x = L$, первые относительные поправки ко времени установления $\tau_{1 \cos}(L)$ и $\tau_{1 \sin}(L)$, соответствующие гармоническим законам изменения коэффициента диффузии, определяются соотношениями

$$\tau_{1 \cos}(L, \Omega) = \frac{12}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n n^2}{\Omega^2 + n^4}, \quad (10)$$

$$\tau_{1 \sin}(L, \Omega) = \frac{12}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \Omega}{\Omega^2 + n^4}, \quad (11)$$

где $\Omega = \omega L^2 / \pi^2 D_0$ — безразмерная частота изменений коэффициента диффузии.

Вычисление поправок не вызывает каких-либо затруднений, полученные знакопеременные ряды быстро сходятся. Зависимость первых временных поправок от безразмерной частоты изменений коэффициента диффузии представлена на рис. 1.

В случае изменений коэффициента диффузии по косинусоидальному закону частотная зависимость представляет собой практически монотонную функцию. Она достигает своего максимального по абсолютной величине значения на нулевой частоте (кривая 1 на рис. 1), что соответствует увеличению среднего значения коэффициента диффузии на величину μD_0 . Отрицательный знак поправки свидетельствует об уменьшении времени установления стационарного распределения примеси по мере увеличения коэффициента диффузии. Полоса частот эффективного влияния изменений коэффициента диффузии на время установления концентрации на уровне 3 дБ ограничена сверху значением $\Omega_c = 0.636$. Поправка убывает по мере роста частоты изменений коэффициента диффузии; на частотах $\Omega > 3 \div 4$ ее величина достаточно мала и усредненный коэффициент диффузии дает приемлемое по точности описание динамики диффузионных процессов.

В случае изменений коэффициента диффузии по синусоидальному закону частотная зависимость (кривая 2 на рис. 1) имеет резонансный вид. Похожая кривая была получена для времени установления примеси в среде с постоянным коэффициентом диффузии, находящейся под периодическим во времени внешним воздействием [13]. Максимум абсолютного значения поправки $\tau_{1 \sin}(L, \Omega)$ приходится на частоту $\Omega_0 = 0.977$. Стационарное распределение примеси должно успеть установиться в течение положительного полупериода колебаний коэффициента диффузии, только в этом случае удается получить существенный выигрыш во времени. Смена знака на противоположный в законе изменений коэффициента диффузии приводит к замедлению процесса, в результате чего время установления стационарной концентрации примеси возрастает. Начиная с частот $\Omega > 1$, вклад поправочного члена мал и описание динамики процесса с помощью усредненного коэффициента диффузии оказывается вполне приемлемым.

Линейность соотношения (9) по функции поправки $v(t)$ позволяет воспользоваться методами спектрального анализа. Представление кривой изменений коэффициента диффузии в виде разложения в ряд Фурье по гармоническим функциям

$$v(t) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos \omega_k t + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin \omega_k t \quad (12)$$

позволяет представить поправку в виде суммы поправок для отдельных спектральных составляющих

$$\tau_1(x) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \tau_{1 \cos}(x, \omega_k) + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \tau_{1 \sin}(x, \omega_k),$$

где $\tau_{1 \cos}(L, \omega_k)$ и $\tau_{1 \sin}(L, \omega_k)$ — нормированные поправки к времени установления, соответствующие гармоническим законам изменения коэффициента диффузии $\cos \omega_k t$ и $\sin \omega_k t$.

Постоянная составляющая функции $v(t)$ равна нулю в силу ранее наложенного на нее условия. Аддитивное свойство поправок существенно упрощает расчет времени установления $\tau_1(x)$ стационарной концентрации примеси.

Пример расчета

Коэффициент диффузии твердого тела является экспоненциальной функцией его температуры [3,14]

$$D(T) = D \exp[-E/kT(t)],$$

где D и E — постоянные, зависящие от материала образца, $T(t)$ — его температура, k — постоянная Больцмана.

Температура образца при нагреве и охлаждении меняется по экспоненциальному закону при условии постоянного коэффициента теплопроводности. При таких

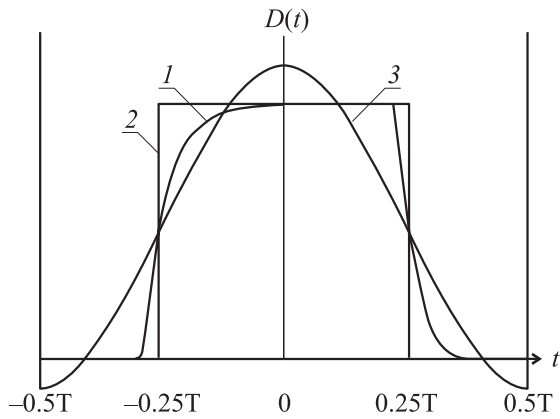


Рис. 2. Временная зависимость коэффициента диффузии (1), аппроксимации кривой изменения коэффициента диффузии суммой среднего значения коэффициента диффузии и первой спектральной компоненты функции $v(t)$: 2 — функция Уолша второго порядка, 3 — гармоническая спектральная компонента.

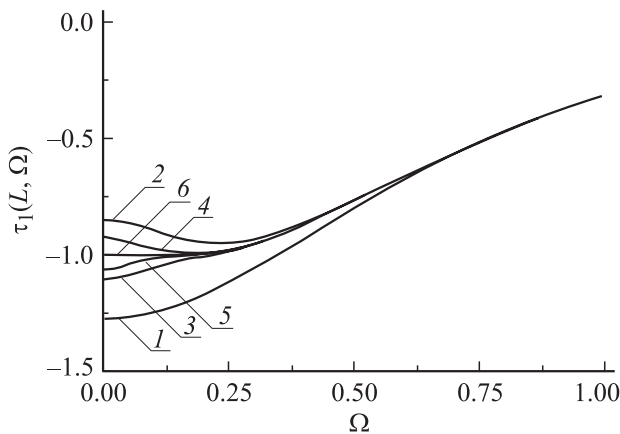


Рис. 3. Расчетная зависимость поправки $\tau_{1\text{wal}(2,t)}(L)$ (6) и частотные зависимости поправок $\tau_1(L)$, соответствующих первой гармонической спектральной компоненте функции Уолша второго порядка (1); суммы первой и второй гармонических спектральных компонент функции Уолша второго порядка (2); суммы первой, второй, ..., пятой гармонических спектральных компонент функции Уолша второго порядка (5).

ограничениях зависимость коэффициента диффузии от времени при однократном легировании образца с помощью высокотемпературной диффузии имеет вид, представленный на рис. 2 (кривая 1). Учет непостоянства коэффициента теплопроводности приводит к несколько более сложным функциональным зависимостям температуры и коэффициента диффузии от времени.

При длительном отжиге (время отжига t_0 превышает постоянную времени прогрева образца в несколько раз) закон изменений коэффициента диффузии $v(t)$ с хорошей степенью точности может быть аппроксимирован функцией Уолша второго порядка $\text{wal}(2, t)$ [15] (кривая 2 на рис. 2). Поправка $\tau_{1\text{wal}(2,t)}(L)$, соответствующая такому закону изменений коэффициента диффузии, опреде-

ляется соотношением

$$\tau_{1\text{wal}(2,t)}(L) = \frac{12}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{\pi n^2}{2\Omega}} \left\{ \text{th} \left[\frac{\pi n^2}{2\Omega} \right] + 1 \right\} - 1. \quad (13)$$

Частотная зависимость поправки представлена на рис. 3 (кривая 6). Аппроксимация симметричными или почти симметричными функциями имеет несомненное преимущество — она позволяет представить закон изменений коэффициента диффузии в виде знакопеременного быстро сходящегося разложения по косинусам кратных частот. Уже первый член разложения функции Уолша в ряд Фурье по косинусам дает хорошее приближение частотной зависимости поправки к времени установления (13) (кривая 1 на рис. 3). Кривые 2–5 показывают, как быстро повышается точность аппроксимации по мере учета членов 2–5 разложения функции Уолша в ряд Фурье. С ростом частоты вклад гармоник резко убывает и для частот $\Omega > 0.5$ учет только первой спектральной составляющей кривой изменений коэффициента диффузии позволяет получить приемлемое по точности значение времени установления стационарной концентрации. Небольшая асимметрия кривой (кривая 1 на рис. 2) учитывается синусоидальными составляющими разложения, их относительный вклад невелик и быстро убывает по мере увеличения продолжительности отжига.

Время установления в приближении большой глубины изменений коэффициента диффузии

Точное соотношение для времени установления (4) при ранее рассмотренных начальном распределении $f(x) = \delta(x - 0)$ и точке наблюдения $x = L$ имеет вид:

$$\Theta(L) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \int_0^{\infty} \exp \left\{ - \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \int_0^t D(u) du \right\} dt. \quad (14)$$

Соотношение (14) позволяет определить область применимости линейного приближения времени установления. В результате проведенного анализа было получено, что линейное приближение времени установления применимо при рассмотренных законах изменения коэффициента диффузии до $\mu \sim 0.1$, а линейное приближение концентрации — до $\mu \sim 0.15$. С учетом верхней границы значений параметра μ , при которой применимо линейное приближение времени установления, максимальное изменение времени установления стационарной концентрации примеси составляет $\sim 10\%$ от $\Theta_0(L)$. Увеличение глубины изменений коэффициента диффузии до $\mu \sim 1.0$ приводит к необходимости учета нелинейных по μ членов разложения (6) и рассмотрения точного соотношения для времени установления. С точки зрения

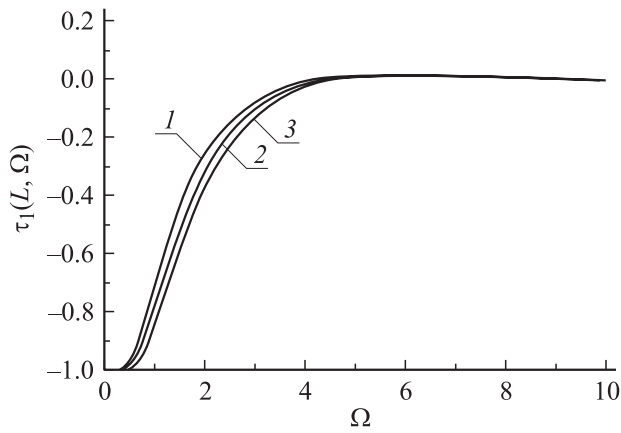


Рис. 4. Частотная зависимость поправки $\tau_{\text{эфф}}(L)$ при аппроксимации коэффициента диффузии функцией Уолша второго порядка для различных значений глубины изменения: 1 — $\mu = 0.01$; 2 — $\mu = 0.3$; 3 — $\mu = 0.999$.

наиболее интересного для практического приложения случая отжига образца ограничимся расчетом времени установления концентрации для кривой изменений коэффициента диффузии в виде функции Уолша второго порядка. При такой аппроксимации время установления (14) определяется соотношением

$$\Theta(L) = \frac{L^2}{6D_0(1+\mu)} + \frac{2L^2}{\pi^2 D_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left\{ \frac{1}{1+\mu} \exp \left[-(1+\mu) \frac{\pi n^2}{2\Omega} \right] - \frac{1}{1-\mu} \exp \left[-(1-\mu) \frac{\pi n^2}{2\Omega} \right] / \left[1 + \exp \left(-(1-\mu) \frac{\pi n^2}{2\Omega} \right) \right] - \frac{1}{1+\mu} \exp \left[-(3-\mu) \frac{\pi n^2}{2\Omega} \right] / \left[1 + \exp \left(-(1+\mu) \frac{\pi n^2}{2\Omega} \right) \right] \right\}. \quad (15)$$

Представляет интерес зависимость времени установления (15) от глубины изменений коэффициента диффузии μ . Анализ показал, что при проведении расчетов можно воспользоваться более простым функциональным соотношением вида

$$\Theta(L) = \Theta_0(L) \left(1 + \frac{\mu}{1+\mu} \tau_{\text{эфф}}(L) \right), \quad (16)$$

где $\tau_{\text{эфф}}(L)$ — эффективное значение поправки к времени установления. При малых величинах параметра μ ($0 \leq \mu < 0.1$) соотношение (16) совпадает с линейным приближением времени установления. По мере увеличения глубины изменений коэффициента диффузии до $\mu \sim 1$ зависимость $\tau_{\text{эфф}}(L)$ от частоты остается практически неизменной (рис. 4), что позволяет свести расчет к случаю малых изменений коэффициента диффузии.

Заключение

Исследования зависимости времени установления стационарной концентрации примеси в однородном образце от характера изменений коэффициента диффузии во времени показали, что соответствующим выбором закона изменений коэффициента диффузии можно ускорить или замедлить процесс установления стационарного распределения примеси. При быстрых изменениях коэффициента диффузии процесс установления описывается усредненным значением коэффициента диффузии. Медленные изменения требуют анализа мгновенных значений коэффициента диффузии. Показаны преимущества линейного приближения в описании процесса, позволяющего использовать спектральный подход и принцип суперпозиции и вычислять время установления равновесной концентрации как сумму времен установления для отдельных спектральных составляющих кривой динамики изменений коэффициента диффузии.

Данная работа поддержана грантами РФФИ (№ 02-02-17517 и № 03-02-06158), НШ-1729.2003.2 и INTAS N 2001-0450.

Список литературы

- [1] Степаненко И.П. Основы микроэлектроники. М.: Советское радио, 1980. 432 с.
- [2] Field-effect Transistors. Phys. Technology and Applications / Eds Wallmark J.T., Jonson H. Englewood Cliffs (New Jersey) Prentice-Hall, inc., 1970. 374 p.
- [3] Долбак А.Е., Жачук Р.А., Ольшанецкий Б.А. // ФТП. 2002. Т. 36. № 9. С. 1031–1034.
- [4] Зон Б.А., Ледовский С.Б., Лихолет А.Н. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 38–41.
- [5] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1977. 832 с.
- [6] Garanin D.A. // Phys. Rev. E. 1996. Vol. 54. N 4. P. 3250–3256.
- [7] Malakhov A.N. // Chaos. 1997. Vol. 7. N 3. P. 488–504.
- [8] Coffey V.T., Crothers D.S.F., Kalmykov Yu.P. // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 55. N 4. P. 4812–4815.
- [9] Дубков А.А., Мальцев А.А., Панкратов Е.Л. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 14–18.
- [10] Малахов А.Н., Панкратов Е.Л. // Изв. вузов. Радиофизика. 2001. Т. 44. № 4. С. 367–373.
- [11] Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 396 с.
- [12] Мальцев А.А., Панкратов Е.Л. // Тр. Пятой науч. конф. по радиофизике / Под ред. А.В. Якимова. Нижний Новгород: ННГУ, 2001. С. 211–212.
- [13] Malakhov A.N., Pankratov A.L. // Adv. in Chem. Phys. 2002. Vol. 121. P. 357–438.
- [14] Gillin W.P., Dunstan D.J. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 11. P. 7495–7498.
- [15] Гоноровский И.С. Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Наука, 1977. 607 с.