

01;05

## К анализу координатно-зависимой диффузии

© Р.Ш. Малкович

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 23 мая 2005 г.)

Выполнен анализ координатно-зависимой диффузии в твердом теле — диффузии, при которой вероятность присутствия вакансии  $\varphi$  и вероятность миграции  $\gamma$  зависят от координаты  $x$ . Показано, что координатная зависимость параметров  $\varphi$  и  $\gamma$  приводит к появлению дрейфовой компоненты потока, при наличии которой направление перемещения атомов может совпадать (ускоренная диффузия), но может и не совпадать с направлением диффузионной компоненты (замедленная и восходящая диффузии). Установлены критерии ускоренной, замедленной и восходящей диффузий. Эти критерии определяются поведением функции  $F(x) = \varphi(x)/\gamma(x)$ .

PACS: 11.15.Tk

Диффузия в твердом теле в условиях координатной зависимости коэффициента диффузии привлекает внимание целого ряда исследователей. Так, Ито и Одомари [1] рассматривали радиационно-стимулированную диффузию алюминия в кремнии, которую они анализировали с использованием изменяющегося по глубине коэффициента диффузии. Аналогичный подход был принят в работе Майниэра, Нельсона и Гиббонса [2], где исследовалась диффузия бора в кремнии и фосфора в германии при облучении ионами водорода, а также в работе Мэби [3], где рассматривалась радиационно-стимулированная диффузия мышьяка в кремнии, и в работе В.М. Зелевинской, Г.А. Качурина и Н.Б. Придачина [4], где исследовалось ускорение диффузии примеси предварительной ионной бомбардировкой. Коваль, Пик и Корбет [5] определяли профиль концентрации диффундирующей примеси в случае экспоненциально изменяющегося с координатой коэффициента диффузии. Хорас, Марчезе и Риварола [6] учитывали координатную зависимость коэффициента диффузии при исследовании поверхностной диффузии адсорбированных газов в пористых телах. В работе Фонтэна, Деляжа и Ландхеера [7] диффузия титана в ниобате лития моделировалась в представлениях об изменяющемся с глубиной коэффициенте.

Во всех указанных работах координатно-зависимая диффузия описывалась уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $c = c(x, t)$  — концентрация примеси,  $x$  — координата,  $t$  — время,  $D = D(x)$  — коэффициент диффузии. Отметим, что уравнение диффузии в форме (1) приводится в монографиях Йоста [8], Крэнка [9], Шьюмона [10], Старка [11], А.И. Райченко [12]. Необходимо, однако, отметить, что это уравнение в общем случае является неправильным, ошибочным и не может описывать координатно-зависимую диффузию. На это обстоятельство обратили внимание Курата и др. [13], которые отме-

тили, что при координатной зависимости коэффициента уравнение, описывающее процесс диффузии, должно содержать наряду с диффузионным также дополнительный, дрейфовый член. Это обстоятельство было отмечено в работах В.А. Ускова и В.В. Васькина [14], Мазера [15], Маннинга [16], Н.А. Колобова и М.М. Самохвалова [17] и в монографии [18].

Тем не менее в целом ряде публикаций последних лет уравнение координатно-зависимой диффузии продолжает записываться в ошибочной форме (1). В такой форме уравнение диффузии использовалось в работах А.Н. Малахова [19,20], А.Н. Малахова и Е.Л. Панкратова [21], А.А. Дубкова, А.А. Мальцева и Е.Л. Панкратова [22], где рассматривалось время релаксации концентрации вещества в среде с изменяющимся в пространстве коэффициентом диффузии, а также в работе Б.А. Зона, С.Б. Ледовского и А.Н. Лихолет [23], где анализировалась координатно-зависимая диффузия в твердом теле в условиях протекания гетерогенной реакции на его поверхности.

В связи с указанными обстоятельствами нами был выполнен общий анализ координатно-зависимой диффузии в твердом теле.

### 1. Уравнение координатно-зависимой диффузии в твердом теле

Диффузию в твердом теле рассмотрим как совокупность большого числа случайных перескоков многих частиц между многими фиксированными эквивалентными положениями равновесия. Рассматривая одномерную задачу диффузии, будем считать, что атомы примеси располагаются в равноотстоящих плоскостях (положениях равновесия) и время от времени перескакивают в соседнее положение равновесия — в обоих направлениях, а также, что перескоки возможны лишь в том случае, когда соседнее положение равновесия свободно (вакансионный механизм диффузии). Продолжительность перескока сочтем пренебрежимо малой величиной. Процесс

диффузии опишем с использованием двух независимых параметров — вероятности того, что соседнее положение равновесия свободно, т.е. вероятности присутствия вакансии  $\varphi$ , и вероятности обмена местами между атомом и вакансией — вероятности перескока  $\gamma$ .

Будем считать вероятность присутствия вакансии  $\varphi$  и вероятность перескока  $\gamma$  функциями координаты:  $\varphi = \varphi(x)$ ,  $\gamma = \gamma(x)$ . Величины  $\varphi$  и  $\gamma$  считаются не зависящими от времени и концентрации атомов примеси. Предположим, что число атомов примеси и количество вакансий в каждой из плоскостей достаточно велико, так что можно считать, что число атомов  $\Delta N_{ab}$ , перескакивающих за единицу времени с единицы площади из данной плоскости  $a$  в соседнюю  $b$ , прямо пропорционально количеству атомов  $N_a$  в  $a$  и вероятности присутствия вакансии  $\varphi_b$  в плоскости  $b$ :

$$\Delta N_{ab} = \varphi_b \gamma_a N_a.$$

Здесь  $\gamma_a$  — вероятность перескока за единицу времени из плоскости  $a$  в  $b$ . В свою очередь, число атомов примеси  $\Delta N_{ba}$ , перескакивающих за единицу времени в обратном направлении с единицы площади плоскости  $b$  в соседнюю  $a$ , прямо пропорционально количеству атомов  $N_b$  в  $b$  и вероятности присутствия вакансии  $\varphi_a$  в плоскости  $a$ :

$$\Delta N_{ba} = \varphi_a \gamma_b N_b.$$

Здесь  $\gamma_b$  — вероятность перескока за единицу времени из плоскости  $b$  в  $a$ .

Результирующий поток атомов примеси  $j(x)$  через плоскость  $x$ , расположенную посередине между плоскостями  $a$  и  $b$ , равен

$$j(x) = \Delta N_{ab} - \Delta N_{ba} = \varphi_b \gamma_a N_a - \varphi_a \gamma_b N_b. \quad (2)$$

Переходя от дискретной к континуальной модели, будем рассматривать величины  $\varphi$ ,  $\gamma$  и  $N$  как непрерывные функции координаты  $x$ , изменяющиеся в интервале  $(a, b)$  достаточно слабо. Тогда с точностью до членов высшего порядка малости можно записать

$$\begin{aligned} \gamma_a N_a &= \gamma N - \frac{\partial}{\partial x} (\gamma N) \frac{\lambda}{2}, & \gamma_b N_b &= \gamma N + \frac{\partial}{\partial x} (\gamma N) \frac{\lambda}{2}; \\ \varphi_a &= \varphi - \frac{d\varphi}{dx} \frac{\lambda}{2}, & \varphi_b &= \varphi + \frac{d\varphi}{dx} \frac{\lambda}{2}, \end{aligned}$$

где  $\lambda$  — расстояние между соседними плоскостями. Значения  $\varphi$ ,  $\gamma$  и  $N$  относятся к плоскости  $x$ . Подставляя эти соотношения в выражение (2), получим:

$$j(x) = -\varphi \lambda \gamma \frac{\partial N}{\partial x} + \left( \gamma \frac{d\varphi}{dx} \lambda - \varphi \frac{d\gamma}{dx} \lambda \right) N. \quad (3)$$

Представим  $N(x)$  в виде

$$N(x) = c(x) \lambda,$$

где  $c(x)$  — объемная концентрация атомов примеси. Тогда из (3) получим:

$$j(x) = -D(x) \frac{\partial c}{\partial x} + v(x) c, \quad (4)$$

где

$$D(x) = \varphi(x) \gamma(x) \lambda^2, \quad (5)$$

$$v(x) = \left( \gamma(x) \frac{d\varphi}{dx} - \varphi(x) \frac{d\gamma}{dx} \right) \lambda^2. \quad (6)$$

Как видно из равенства (4), при координатной зависимости параметров диффузии,  $\varphi = \varphi(x)$ ,  $\gamma = \gamma(x)$ , поток атомов примеси является суммой двух компонент — градиентной (диффузионной)

$$j_d = -D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

и дрейфовой

$$j_v = v(x) c. \quad (8)$$

Функция  $D(x)$  представляет собой обобщенный коэффициент диффузии (5), а  $v(x)$  является обобщенной скоростью дрейфа (переноса) (6).

Скорость дрейфа можно представить в виде

$$v(x) = D(x) \frac{d}{dx} \ln F(x), \quad (9)$$

где

$$F(x) = \frac{\varphi(x)}{\gamma(x)}. \quad (10)$$

Подставив (9) в (4), нетрудно получить альтернативное выражение для потока атомов примеси:

$$j(x) = -D(x) F(x) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{c}{F} \right). \quad (11)$$

Воспользовавшись уравнением непрерывности, из выражения (4) получим уравнение диффузии в твердом теле, являющееся обобщением уравнения Фика на случай координатной зависимости вероятности присутствия вакансии,  $\varphi = \varphi(x)$ , и вероятности перескока  $\gamma = \gamma(x)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \frac{\partial c}{\partial x} - v(x) c \right). \quad (12)$$

При  $\varphi = \text{const}$  и  $\gamma = \text{const}$  уравнение (12) переходит в уравнение Фика.

Важно подчеркнуть, что координатная зависимость хотя бы одного из параметров,  $\varphi$  или  $\gamma$ , приводит не просто к координатной зависимости коэффициента диффузии,  $D(x)$ , а к изменению самого диффузионного уравнения — появлению дополнительной, дрейфовой, компоненты  $\frac{\partial}{\partial x} (v(x) c)$ . Физический смысл появления дрейфовой компоненты потока в случае неравномерного распределения вакансий состоит в том, что при прочих равных условиях больше атомов примеси переходит из рассматриваемой плоскости на соседнюю, где концентрация вакансий выше, и постепенно атомы примеси собираются преимущественно в плоскостях с более высокой концентрацией. В случае координатной зависимости вероятности перескока  $\gamma$  дрейфовая компонента потока появляется вследствие того, что при прочих равных условиях из плоскости с большей величиной  $\gamma$  на

плоскость с меньшей  $\gamma$  перескакивает атомов примеси больше, чем в противоположном направлении, и постепенно атомы примеси собираются там, где вероятность перескока мала.

Уравнение (12) использовалось для анализа перераспределения фосфора в кремнии в условиях имплантации аргона при высоких температурах [24], при исследовании радиационно-стимулированной диффузии в кремнии при облучении протонами [25,26] и т.д. Подстановка

$$B(x) = v(x) + \frac{\partial D}{\partial x} \quad (13)$$

преобразует уравнение (12) в уравнение типа Эйнштейна–Фоккера

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D(x)c) - \frac{\partial}{\partial x} (B(x)c). \quad (14)$$

Как видно, из равенств (5), (6), при  $\varphi(x) = \text{const}$   $v(x)$  и  $D(x)$  связаны между собой соотношением

$$v(x) = -\frac{\partial D}{\partial x}, \quad (15)$$

а при  $\gamma(x) = \text{const}$  — соотношением

$$v(x) = \frac{\partial D}{\partial x}. \quad (16)$$

Отметим, что при  $\gamma = \text{const}$ ,  $\varphi = \varphi(x)$  уравнение диффузии (12) может быть представлено в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \gamma \lambda^2 \left( \varphi(x) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{d^2 \varphi}{dx^2} c \right). \quad (17)$$

## 2. Ускоренная, замедленная и восходящая диффузии

Наличие дрейфовой компоненты потока  $j_v$  (8) приводит к тому, что направление перемещения атомов примеси может совпадать и не совпадать с направлением градиентной (диффузионной) компоненты  $j_d$  (7). Когда дрейфовая компонента потока направлена в ту же сторону, что и градиентная, будет иметь место ускорение диффузии. Когда же дрейфовая компонента направлена против градиентной, ситуация носит более сложный характер. Если дрейфовая компонента потока по абсолютной величине меньше градиентной (диффузионной), будет иметь место замедление диффузии, но само направление потока будет совпадать с направлением градиентной компоненты: атомы примеси перейдут из областей с более высокой в области с более низкой концентрацией примеси. Если же дрейфовая компонента по абсолютной величине будет равна градиентной, поток будет равен нулю, и профиль „застынет“:  $\partial c / \partial t = 0$ . И наконец, если дрейфовая компонента по абсолютной величине будет превосходить градиентную компоненту,

будет наблюдаться восходящая диффузия: атомы примеси будут переходить из областей с меньшей концентрацией в области с большей концентрацией, т.е. туда, где концентрация примеси и без того велика.

Установим количественные критерии ускоренной, замедленной и восходящей диффузии. При ускоренной диффузии обе компоненты потока направлены одинаковым образом, поэтому знаки величин  $j_d = -D(x) \frac{\partial c}{\partial x}$  (7) и  $j_v = v(x)c$  (8) должны быть одинаковы, так как  $D(x) > 0$  и  $c(x, t) > 0$ , то произведение величин  $v(x)$  и  $-\partial c / \partial x$  должно быть положительной величиной:  $v(x) \left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right) > 0$ . Обращаясь к выражению для дрейфовой скорости (9) и принимая во внимание, что  $F(x) > 0$ , имеем:

$$\frac{dF}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} < 0. \quad (18)$$

Напротив, при замедленной диффузии дрейфовая и градиентная компоненты направлены в разные стороны, так что величины  $j_d$  (7) и  $j_v$  (8) должны иметь разные знаки, вследствие чего их произведение должно быть отрицательной величиной. В этом случае

$$\frac{dF}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} > 0. \quad (19)$$

Помимо этого, при замедленной, как и при ускоренной диффузии, поток атомов примеси  $j(x)$  направлен в ту же сторону, что и его градиентная компонента  $j_d$ . Значит, знаки величин  $j(x)$  и  $j_d$  должны быть одинаковы, следовательно, их произведение должно быть положительным:  $j(x) \left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right) > 0$ . Воспользовавшись выражением для потока (11), находим:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{c}{F} \right) > 0. \quad (20)$$

В случае восходящей диффузии поток атомов примеси  $j(x)$  и его градиентная компонента  $j_d$  направлены в противоположные стороны, так что знаки величин  $j(x)$  и  $-\partial c / \partial x$  должны быть различными. Следовательно, произведение этих величин должно быть отрицательной величиной. Отсюда находим:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{c}{F} \right) < 0. \quad (21)$$

Неравенства (18)–(21) представляют собой критерии ускоренной (18), замедленной (19), (20) и восходящей диффузии (21), см. таблицу. Эти критерии определяются поведением функции  $F$ , связанной с параметрами диффузии, см. (10).

Полагая, что в стационарном состоянии поток отсутствует,  $j(x) = 0$ , из соотношения (11) получаем:  $\partial / \partial x (c/F) = 0$ , откуда следует

$$c(x) = KF(x), \quad (22)$$

где  $K = \text{const}$ . Таким образом, стационарный профиль диффундирующей примеси подобен профилю функции  $F(x)$ . Это, очевидно, имеет место при переходе от замедленной к восходящей диффузии. Если

## Критерии диффузии

Ускоренная диффузия	Замедленная диффузия	Восходящая диффузия
$\frac{dF}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} < 0$	$\frac{dF}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} > 0$	
$\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{c}{F} \right) > 0$		$\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{c}{F} \right) < 0$

же в стационарном состоянии поток не равен нулю,  $j(x) = \text{const} = j_0$ , то справедливо соотношение

$$c(x) = F(x) \left[ j_0 \int_x^l \frac{dx}{D(x)F(x)} + C \right], \quad (23)$$

где  $l = \text{const}$ ,  $C = \text{const}$ .

Отметим в заключение, что, если  $F(x) = \text{const}$ , то, как видно из (9), скорость дрейфа обращается в нуль,  $v(x) = 0$ , и ошибочное в общем случае уравнение (1) становится справедливым. Как следует из (10), это наблюдается в случае прямой пропорциональности между параметрами  $\varphi(x)$  и  $\gamma(x)$

$$\varphi(x) = \text{const} \cdot \gamma(x). \quad (24)$$

Не трудно видеть, что такая ситуация имеет место при переходе от ускоренной к замедленной диффузии.

## Список литературы

- [1] Itoh T., Ohdomary J. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. N 1. P. 434–436.
- [2] Minear R.L., Nelson D.G., Gibbons J.F. // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43. N 8. P. 3468–3480.
- [3] Maby E.W. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. N 3. P. 830–836.
- [4] Зелевинская В.М., Качурин Г.А., Придачин Н.Б. // ФТП. 1974. Т. 8. № 2. С. 394–396.
- [5] Kowall J., Peak D., Corbett J.W. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. N 2. P. 477–478.
- [6] Horas J.A., Marchese J., Rivarola J.B.P. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. N 6. P. 2977–2983.
- [7] Fontaine M., Delège A., Landheer D. // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. N 7. P. 2343–2350.
- [8] Jost W. // Diffusion in solids, liquids, gases. N. Y.: Academic Press, Inc., 1952.
- [9] Crank J. // The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956.
- [10] Shewmon P.G. Diffusion in solids. N. Y.: Mc Graw-Hill Book Co, Inc., 1963. (Пер.: Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966).
- [11] Stark J.P. Solid State Diffusion. N. Y.: J. Wiley & Sons, 1976. (Пер.: Старк Дж.П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980).
- [12] Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981.
- [13] Kurata M., Morikawa Y., Nagami K., Kuroda H. // Japan. J. Appl. Phys. 1973. Vol. 12. N 3. P. 472–473.

- [14] Усков В.А., Васькин В.В. // Неорганич. материалы. 1972. Т. 8. № 10. С.1843–1844.
- [15] Maser K. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63. N 18. P. 2576.
- [16] Manning J.R. Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. Princeton: D. van Nostrand Co, Inc., 1968. (Пер.: Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971).
- [17] Колобов Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия, 1975.
- [18] Малкович Р.Ш. Математика диффузии в полупроводниках. СПб: Наука, 1999.
- [19] Малахов А.Н. // Изв. вузов. Радиофизика. 1997. Т. 40. № 7. С. 886–896.
- [20] Малахов А.Н. // Изв. вузов. Радиофизика. 1999. Т. 42. № 6. С. 581–589.
- [21] Малахов А.Н., Панкратов Е.Л. // Изв. вузов. Радиофизика. 2001. Т. 44. № 4. С. 367–373.
- [22] Дубков А.А., Мальцев А.А., Панкратов Е.Л. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 14–18.
- [23] Зон Б.А., Ледовский С.Б., Лихолет А.Н. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 38–41.
- [24] Morikawa Y., Takeda T., Nagami K. // Japan. J. Appl. Phys. 1977. Vol. 16. N 7. P. 1281–1282.
- [25] Morikawa Y., Yamamoto K., Nagami K. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 36. N 12. P. 997–999.
- [26] Малкович Р.Ш. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 4. С. 1088–1093.