

ESTUDO COMPARATIVO DA CINÉTICA DO FENÔMENO DA DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO EM SISTEMAS CARTESIANO UNIDIRECIONAL, RADIAL CILÍNDRICO E RADIAL ESFÉRICO

Ivaldo Leão Ferreira

Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia Mecânica
Rua Augusto Correa, nº 1 – 66075-900 – Belém, PA, Brasil

Antonio Luciano Seabra Moreira

Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia Mecânica
Rua Augusto Correa, nº 1 – 66075-900 – Belém, PA, Brasil

***Resumo.** O processo de difusão atômica no estado sólido tem sido um assunto bastante estudado pela metalurgia física nas últimas décadas uma vez que representa o fenômeno controlador de inúmeros processos metalúrgicos. Sua elevada importância tecnológica pode ser justificada pelos vários tipos de aplicações encontradas na prática podendo-se citar, por exemplo, o processo de confecção de chips para a indústria de microeletrônica, a otimização de tratamentos termoquímicos, obtenção de materiais compósitos, controle de processos de sinterização, etc. Considerando o acima exposto e a importância que a geometria da peça representa na cinética do fenômeno, este trabalho apresenta um estudo comparativo do processo de difusão atômica no estado sólido em sistemas radiais com o objetivo de analisar-se os efeitos impostos pela curvatura dos mesmos, nos perfis de concentração de soluto. Os resultados, obtidos a partir de um método analítico desenvolvido anteriormente, são comparados com aqueles fornecidos, nas mesmas condições, por um método numérico baseado em diferenças finitas bem como por um método analítico baseado em séries infinitas.*

***Palavras-chave:** Difusão, Analítico, Numérico, Séries*

1. INTRODUÇÃO

O processo de difusão atômica no estado sólido tem sido um assunto bastante estudado nas últimas décadas uma vez que representa o fenômeno controlador de inúmeros processos metalúrgicos dentre os quais podemos citar fluência, oxidação, obtenção de materiais compósitos, tratamentos termoquímicos, dopagem de semicondutores, etc (Krishthal, 1977), (Lnyanoi, 1995). A maioria dos microchips utilizados em computadores, ou nas mais diversas aplicações da eletrônica, são baseados em semicondução “wafer”, geralmente silício monocristalino, cuja face encontra-se na família de planos {100}. Estes “wafers” são cuidadosamente fatiados com espessuras de aproximadamente 5 mm de um “boule”, ou seja, um cilindro de aproximadamente 0,15 a 0,20 m de diâmetro. Os “boules” monocristalinos são produzidos normalmente de silício fundido utilizando técnicas que foram originalmente desenvolvidas por metalurgistas da década de trinta. Frequentemente, é necessário “dopar” certas regiões do silício com pequenas quantidades de fósforo e/ou boro, a fim de implantar-se

estruturas de doadores e receptores, as quais são essenciais para o funcionamento de transistores. Esta implantação geralmente requer técnicas de difusão atômica no estado sólido (Brotzen, 1994).

A introdução de impurezas na lâmina inicial por meio de difusão a elevadas temperaturas, até o presente momento, é muito importante na combinação de semicondutores a fim de obter-se estruturas de diodos e transistores. A difusão pode ser total ou local. O primeiro caso acontece em toda a superfície da lâmina conforme ilustrado na Figura 1, enquanto que o segundo, ocorre somente em determinados setores da lâmina através das janelas da máscara, por exemplo, na capa de SiO_2 . A difusão total conduz à formação de uma camada delgada de material difundido, que se distingue da camada epitaxial pela distribuição não uniforme de soluto, em relação à profundidade, segundo apresentado na Figura 2. No caso da difusão local, a impureza não penetra somente no interior da lâmina, mas também em todas direções perpendiculares, ou seja, abaixo da máscara, graças a chamada difusão lateral, no setor da união p-n, proveniente da superfície sendo protegida pelo óxido.

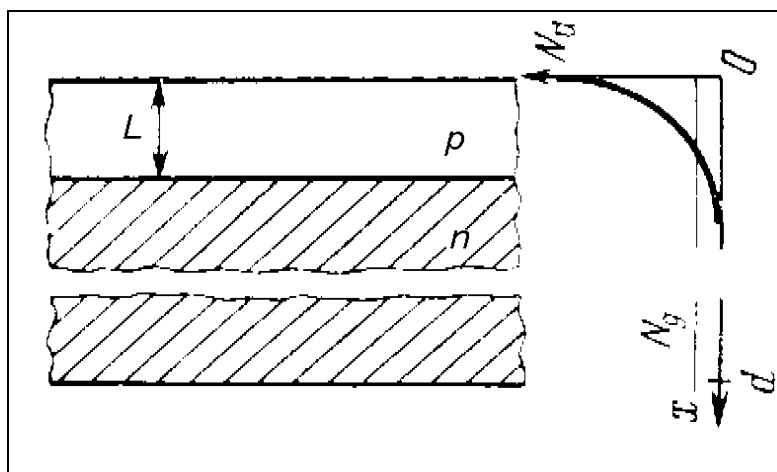


Figura 1- Difusão total de impurezas no silício.

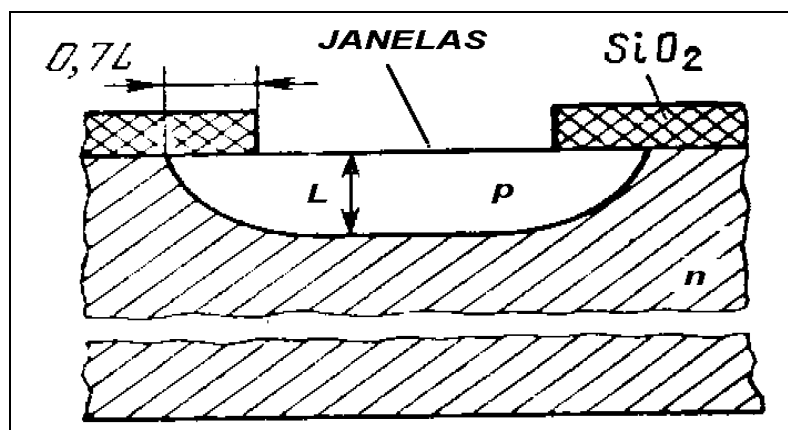


Figura 2 - Difusão local de impurezas no silício.

A relação entre as profundidades de difusão lateral e vertical, depende de uma série de fatores, incluída a profundidade da camada de difusão L . O valor de $0,7 L$ pode ser considerado como profundidade padrão para a difusão lateral.

As impurezas que se introduzem por meio da difusão, assim chamadas de agentes de difusão, são geralmente boro, fósforo, arsênio e antimônio. As fontes destes agentes de

difusão podem ser compostos químicos tais como líquidos (BBr_3 , $POCl$), sólidos (B_2O_3 , P_2O_5) e gases (B_2H_6 , PH_3) (Schmidt, 1979).

A faixa de temperatura mais favorável ao processo de difusão dos elementos dopantes, ou agentes de difusão, varia de 1000 a 1400 °C. Quanto à dependência do coeficiente de difusão para os materiais que geralmente se aplicam à tecnologia dos CIs, tem-se uma variação exponencial com a temperatura, $\Delta D/D = 2,5\%$ para $\Delta T = \pm 1^\circ C$. Ainda pode-se demonstrar que numa peça de largura $w = 0,5\ \mu m$ para uma profundidade de penetração $L = 4\ \mu m$, haveria uma dispersão para mais de 40 %, que na confecção de CHIPS, apresenta uma considerável relevância, verifica-se claramente esta variação, conforme a “Figura 3”.

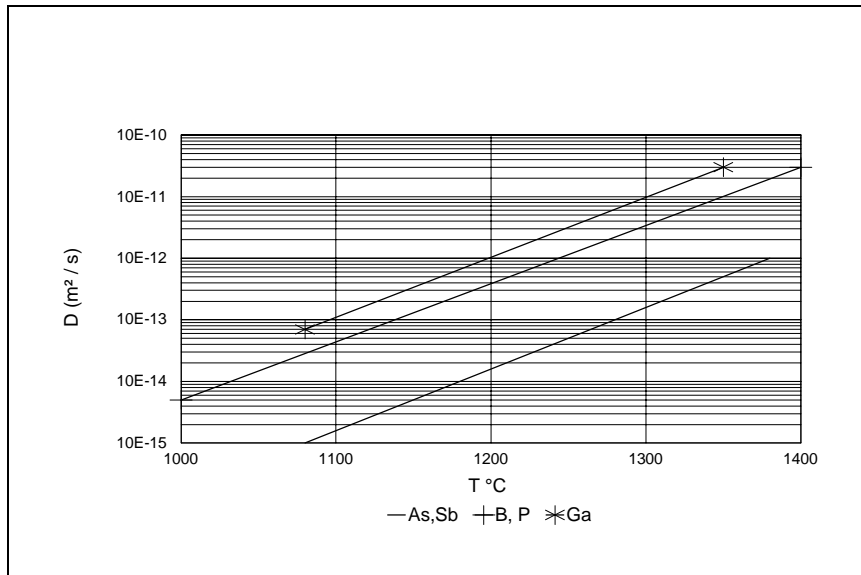


Figura 3 - Dependência do coeficiente de difusão com a temperatura.

Foi utilizado uma correção para D_0 segundo a relação abaixo conhecida (Crank, 1975), (Shewmon, 1963) :

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (1)$$

onde, D_0 é o valor do coeficiente de difusão a uma temperatura de referência, R é a constante de Boltzmann, Q é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta de trabalho.

2. MÉTODOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS

2.1 Método analítico

Em 1991, foi desenvolvida uma solução analítica (Moreira, 1991) para o estudo da difusão atômica no estado sólido, que considera fatores geométricos de correção que são introduzidos na equação diferencial que descreve a difusão com fluxo atômico unidirecional, a fim de representar este fenômeno nos sistemas radiais cilíndrico e esférico, devendo os mesmos basicamente levar em conta a curvatura destas geometrias, a qual proporciona características diferentes daquelas encontradas na geometria unidirecional. A aplicação nesta equação modificada de uma solução analítica exata conhecida (Crank, 1975) e (Shewmon,

1963), baseada na função erro, permite a obtenção de equações que descrevem o deslocamento da interface de difusão e a evolução dos perfis de concentração de soluto em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico que apresentem somente uma fase. Assim, a equação genérica para descrever o processo da difusão atômica nas referidas geometrias é:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} \quad (2)$$

As condições de contorno assumidas são:

$$\text{para } \tau = 0, \quad R > 0, \quad C = C_O \quad (3)$$

$$\text{para } \tau > 0, \quad R = 0, \quad C = C_S \quad (4)$$

$$R = R_S, \quad C = C_O \quad (5)$$

Para o caso dos tempos de difusão atômica, as equações obtidas foram :

$$t_C = \left[2 - \left(\frac{r_S}{r_O} \right)^{\left(\frac{r_O - r_S}{r_O} \right)} \right]^{2 - \frac{1}{2\pi}} \left[\frac{1}{4D\psi^2} \left(\frac{r_O^2 - r_S^2}{2r_O} \right)^2 \right] \quad (6)$$

$$t_E = \left[3 - 2 \left(\frac{r_S}{r_O} \right)^{\left(\frac{r_O - r_S}{r_O} \right)} \right]^{2 - \frac{1}{2\pi}} \left[\frac{1}{4D\psi^2} \left(\frac{r_O^3 - r_S^3}{3r_O^2} \right)^2 \right] \quad (7)$$

As equações obtidas para os perfis de concentração de soluto, nas respectivas geometrias, foram as seguintes:

$$C_C = C_S + \frac{C_O - C_S}{\text{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_C}\right)} \text{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_C} \left(\frac{r_O^2 - r^2}{r_O^2 - r_S^2} \right)\right] \quad (8)$$

$$C_E = C_S + \frac{C_O - C_S}{\text{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_E}\right)} \text{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_E} \left(\frac{r_O^3 - r^3}{r_O^3 - r_S^3} \right)\right] \quad (9)$$

onde,

$$\theta_C = 2 - \left(\frac{r_S}{r_O} \right)^{\left(\frac{r_O - r_S}{r_O} \right)} \quad (10)$$

$$\theta_E = 3 - 2 \left(\frac{r_S}{r_O} \right)^{\left(\frac{r_O - r_S}{r_O} \right)} \quad (11)$$

e,

- C concentração de soluto
- C_O concentração inicial de soluto no material
- C_S concentração de soluto na superfície de material
- D coeficiente de difusividade atômica
- r posição nos sistemas radiais
- r_O raio do cilindro ou da esfera
- r_S raio da interface de difusão nos sistemas radiais
- R relação entre o volume do material em cada posição e a área da superfície do mesmo submetida à difusão atômica
- R_S relação entre o volume do material afetado pela difusão atômica e a área da superfície do mesmo
- t tempo
- θ fator geométrico
- τ tempo modificado
- ψ constante de difusão atômica
- C sub-índice cilindro
- E sub-índice esfera

O procedimento para a determinação da constante de difusão ψ , encontra-se na literatura (Moreira, 1991).

2.2 Soluções analíticas baseadas em séries infinitas

No estudo das séries, são consideradas as mesmas condições de contorno admitidas anteriormente.

Para o cilindro, é assumido um comprimento infinito, com fluxo atômico ocorrendo somente na direção radial (Mikhailov & Özisik, 1994). Assim, tem-se que :

$$\frac{C_C - C_S}{C_O - C_S} = 2 \sum_{v=1}^{\infty} \frac{J_0(\xi_v X)}{\xi_v J_1(\xi_v)} \exp(-\xi_v^2 \tau^*) \quad (12)$$

A equação correspondente para o caso da esfera é (Mikhailov & Özisik, 1994):

$$\frac{C_E - C_S}{C_O - C_S} = 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{\sin(\mu_i X)}{\mu_i X} \exp(-\mu_i^2 \tau^*) \quad (13)$$

onde,

$$\tau^* = \frac{Dt}{r_O^2} \quad (14)$$

$$X = \frac{r_s}{r_o} \quad (15)$$

e,

X espaço adimensional

ξ_i são os autovalores (2,4048, 5,5201, 8,6537, 11,7915, 14,9309, 18,0711,...), raízes da equação de Bessell $J_0(\lambda_i) = 0$

μ_i são os autovalores, sendo $\mu_i = \pi i$, onde $i = 1, 2, 3, \dots$

τ^* tempo adimensional

2.3 Método numérico

Com o objetivo de analisar as alterações decorrentes no fenômeno da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos radiais cilíndrico e esférico, que apresentem somente uma fase, impostas pelos efeitos da curvatura dos mesmos em relação ao sistema com fluxo atômico unidirecional, suas respectivas equações diferenciais foram resolvidas numericamente através de um método de diferenças finitas explícito (Croft & Lilley, 1977). O método numérico adotado consiste em partir de valores conhecidos de uma certa variável, por exemplo, a concentração de soluto em função de x no instante t e determinar os valores da mesma no instante $t + \Delta t$.

3. RESULTADOS OBTIDOS

Como exemplo de aplicação prática foram obtidos, nas geometrias estudadas, perfis de concentrações de soluto, representados pelos métodos matemáticos analisados neste trabalho, para o arsênio difundindo no silício, onde x_s representa a posição da interface de difusão no sistema unidirecional. Assim, a “Figura 4” apresenta os resultados obtidos através do método analítico proposto por Moreira (1991), da distribuição de concentrações de soluto em função da posição da interface de difusão em sistemas com dimensões equivalentes, ou seja, unidirecional com comprimento igual a 1 cm no qual o fluxo atômico penetra através de somente uma das faces e radiais cilíndrico e esférico com raios iguais a 1 cm para os mesmos valores de D , C_s e C_o , para um tempo total de difusão correspondente àquele necessário para que a frente de difusão atingisse o centro da esfera. Podemos verificar que as concentrações de soluto são mais elevadas nos sistemas radiais cilíndrico e esférico do que no sistema unidirecional. Convém salientar que as diferenças entre as espessuras de material submetidas à difusão atômica nas referidas geometrias tornam-se cada vez mais importantes à medida que são assumidos valores numéricos menos elevados para o coeficiente de difusão uma vez que passam a ser observadas diferenças cada vez mais significativas entre os tempos de difusão necessários à variação final de concentrações de soluto em cada um dos sistemas estudados.

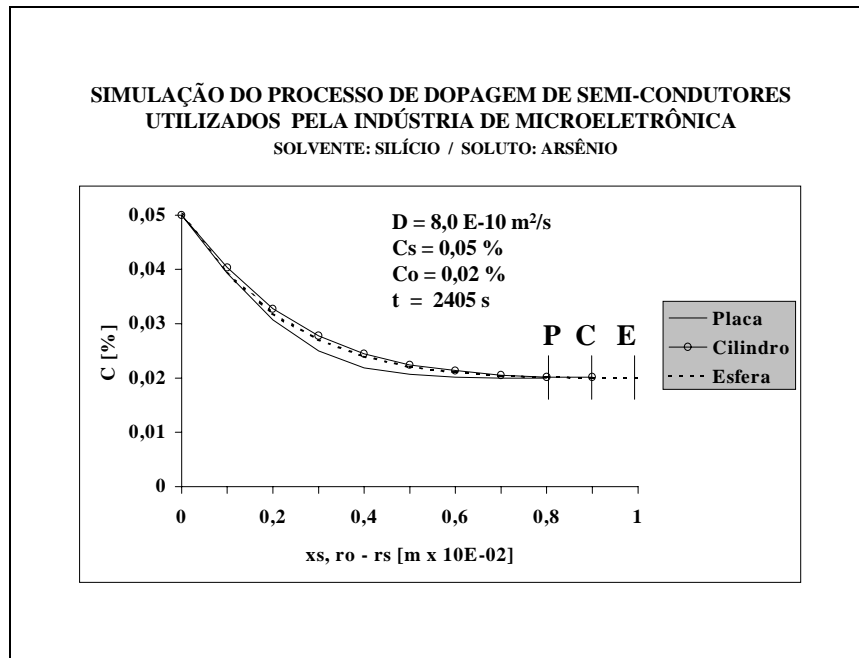


Figura 4 – Resultados da distribuição de concentrações de soluto em função da posição, fornecidos pelo método analítico, para as geometrias estudadas.

Nas “Figuras 5, 6 e 7” são mostrados os perfis finais de concentrações de soluto em função da posição em sistemas com fluxo atômico unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico com dimensões equivalentes, obtidos com a aplicação do método analítico proposto por Moreira (1991), do método baseado em diferenças finitas (Croft & Lilley, 1977) e de um método analítico baseado em séries infinitas (Mikhailov & Özisik, 1994), considerando os mesmos valores para concentração inicial e final de soluto bem como para o coeficiente de difusividade atômica. Podemos notar uma concordância muito boa entre os resultados encontrados, principalmente no caso do sistema unidirecional, o que pode ser justificado através do fato de que o fenômeno da difusão atômica no mesmo é representado por uma equação diferencial para a qual existe uma solução analítica exata, enquanto que para os sistemas radiais analisados as soluções são aproximadas e baseadas numa correção desta solução exata. Por outro lado, a melhor concordância entre os valores numéricos e aqueles baseados em séries infinitas, quando comparados com os fornecidos através do método analítico apresentado por Moreira (1991), observada no início da difusão atômica nos sistemas radiais cilíndrico e esférico, indica que os efeitos impostos pela diferença de geometria dos mesmos, em relação ao sistema unidirecional, são mais acentuados nos instantes finais do processo. Finalmente, é importante salientar que apesar da boa concordância verificada entre os valores encontrados através das séries infinitas, estas geralmente apresentam um elevado grau de complexidade e são extremamente limitadas sob o ponto de vista de uma utilização prática. Assim, nos exemplos simulados neste trabalho, nos casos da placa e da esfera, as mesmas somente demonstraram boa concordância de resultados a partir de cinco mil termos. Quanto ao cilindro, a solução em séries de Bessel convergiu satisfatoriamente somente a partir de mil termos, o que pode ser justificado pela dependência dos valores adotados para C_0 e C_S como condições de contorno assumidas, isto é, o número de termos varia com o valor do gradiente de concentração considerado (Cozzolino, 1995).

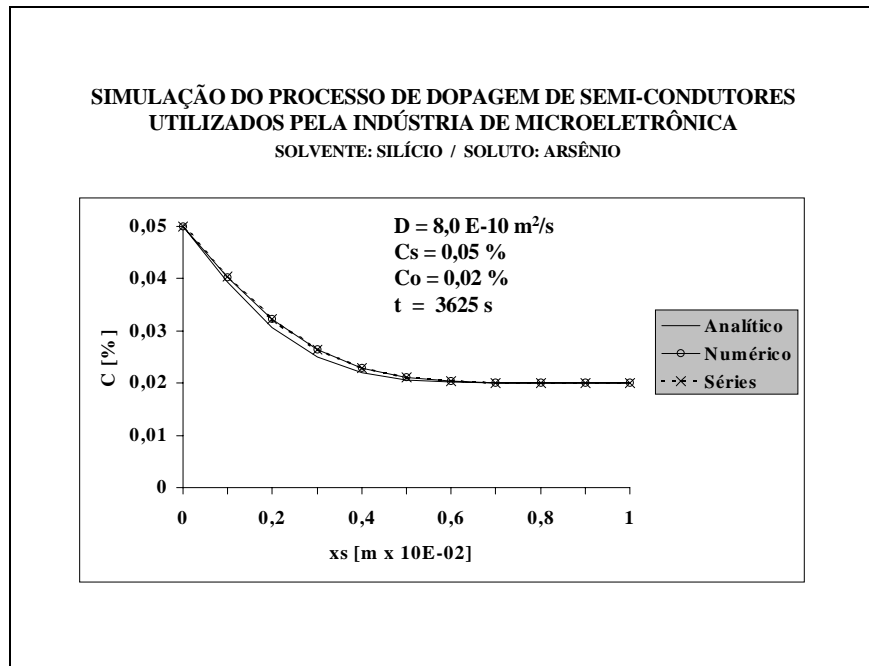


Figura 5 – Comparação entre os resultados dos perfis finais de concentrações de soluto em função da posição obtidos através dos métodos matemáticos considerados neste trabalho para o sistema unidirecional.

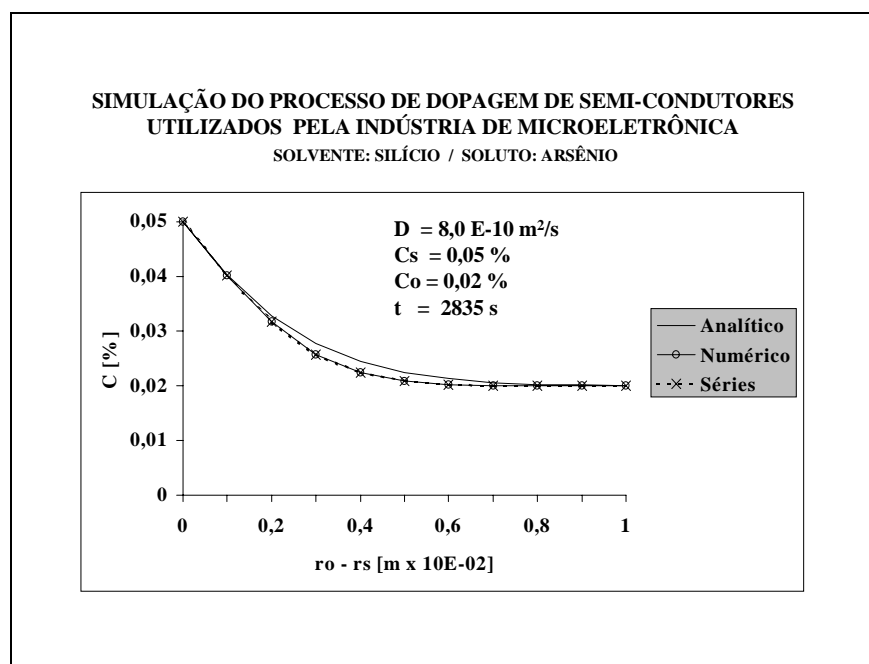


Figura 6 – Comparação entre os resultados dos perfis finais de concentrações de soluto em função da posição obtidos através dos métodos matemáticos considerados neste trabalho para o sistema radial cilíndrico.

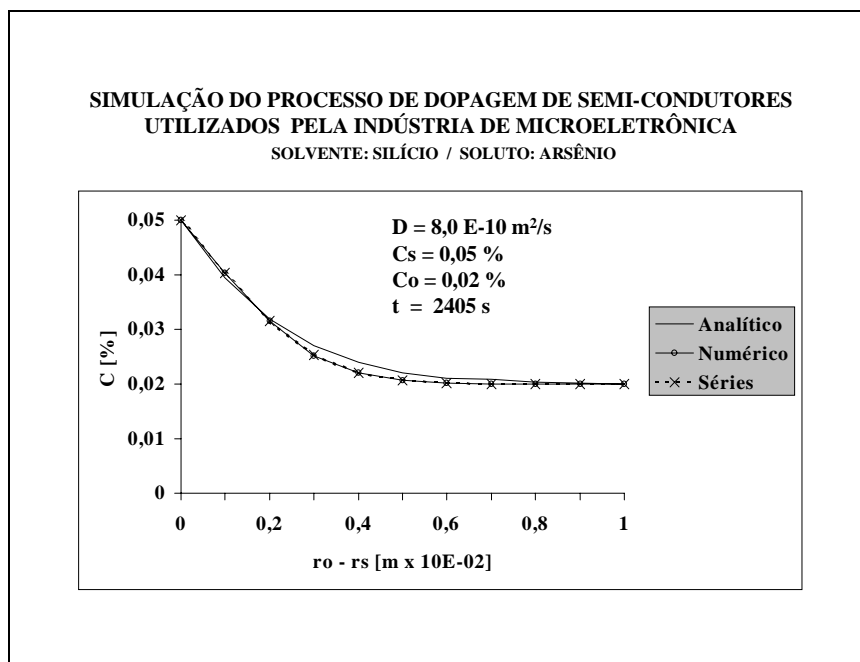


Figura 7 – Comparação entre os resultados dos perfis finais de concentrações de soluto em função da posição obtidos através dos métodos matemáticos considerados neste trabalho para o sistema radial esférico.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem comprovar a significativa influência dos efeitos impostos pela curvatura das geometrias radiais cilíndrica e esférica, em relação à geometria unidirecional durante a cinética de processos de difusão atômica relacionados à fabricação de componentes da indústria de microeletrônica o que pode ser muito importante para um melhor controle, precisão e otimização dos mesmos. Conforme podemos observar, em ambos os casos, o método analítico proposto para o estudo da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários, monofásicos, com fluxos atômicos radiais cilíndrico e esférico apresenta uma concordância muito boa com os resultados fornecidos pelo método numérico baseado em diferenças finitas e com as soluções analíticas baseadas em séries infinitas, o que comprova a validade e aplicabilidade do mesmo. Quando são considerados sistemas com dimensões equivalentes, ou seja, se o sistema unidirecional tiver o fluxo atômico penetrando através de somente uma das faces e apresentar um comprimento igual ao raio dos sistemas radiais então os tempos de difusão atômica da placa são maiores que os do cilindro e estes maiores que os da esfera. Os efeitos impostos pela diferença de geometria dos sistemas radiais cilíndrico e esférico em relação ao sistema cartesiano unidirecional durante o processo de difusão atômica no estado sólido são mais acentuados nos instantes finais do mesmo. Vale a pena ressaltar, que o erro máximo fornecido pela simulação de 27 variações de valores de concentrações de soluto e coeficientes de difusão, utilizando-se do método numérico previamente citado e o método analítico proposto, com relação às curvas de concentrações de soluto e tempo de difusão atômica para os sistemas radial cilíndrico e radial esférico foram, respectivamente, 2,28 % e 4,02 % .

REFERÊNCIAS

- Brotzen, F.R., 1994, The role of the materials engineers in the electronics industry, International Materials Reviews, vol.39, n.3, pp.55-63.
- Cozzolino, K., 1995, Estimativas da condutividade térmica dos minerais e rochas e influência dos parâmetros térmicos e petrofísicos na resistividade aparente da formação, Tese de mestrado, DGf, Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém, Pará, Brasil.
- Croft, D.R. & Lilley, D.G., 1977, Heat transfer calculations using finite difference equations. Applied Science Publishers, London.
- Crank, J., 1975, The mathematics of diffusion. 2.ed. Oxford University Press, London.
- Krishthal, M.A., 1977, Diffusion process in metal, Metal Science and Heat Treatment, vol.19, n.9/10, pp.833-837.
- Lnyanoi, V.N, et al., 1995, A study of carbon distribution on the contact zone between two solid solutions, Metallurgical and Materials Transactions B. vol.26B, n.1, pp.179-181.
- Mikhailov, M.D. & Özisik, M.N., 1994, Unified analysis and solutions of heat and mass diffusion, 1.ed. Dover Publications, Inc., New York.
- Moreira, A. L. S., 1991, Análise do processo de difusão atômica no estado sólido em sistemas unidirecionais e radiais, Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 152p., Campinas, São Paulo, Brasil.
- Schmidt, W., 1979, Materiais Elétricos, Edgard Blücher, São Paulo.
- Shewmon, P. G., 1963, Diffusion in solids, McGraw Hill, New York.
- Wang, W. et al., 1995, Diffusion of boron in alloys, Acta Metallurgica et Materialia, vol.43, n.4, pp.1693-1699.

A COMPARATIVE STUDY OF THE SOLID STATE DIFFUSION KINETICS IN UNIDIRECTIONAL, CYLINDRICAL AND SPHERICAL SYSTEMS

***Abstract.** The solid state diffusion process has been widely studied by the physical metallurgy in the last decades, because it represents a controller phenomenon of several metallurgical processes. Its high technological importance may be justified by several kind of practical application, for instance, in microelectronic industry for manufacturing of chips, in thermochemical optimization treatment, in obtaining of composite materials, in powder metallurgy, etc. Taking into account what was above exposed, and the coordinate system importance for the phenomenon's kinetics, this paper presents a comparative study of solid state diffusion, in systems consisting of only one phase, in order to analyze the effects exerted by the curvature of radial systems over the solute concentration profile and the diffusion time. The results obtained by an analytical method previously developed, are compared with those provided by explicit finite difference method and another analytical method based on infinite series.*

***Keyword:** Diffusion, Analytical, Numerical, Series*