

## Μετασχηματισμοί διάχυσης στα στερεά / Πυρηνοποίηση στην στερεά κατάσταση

### Ομογενής πυρηνοποίηση στα στερεά/μετασχηματισμοί διάχυσης.

**Το πρόβλημα:** Ιζηματοποίηση φάσης β (πλούσια στο στοιχείο Β) από ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα α (πλούσιο στο στοιχείο Α).

#### Μηχανισμός

- ⇒ άτομα Β που βρίσκονται στη μητρική φάση α διαχέονται και σχηματίζουν ένα **συσσωμάτωμα** με χημική σύσταση β
- ⇒ με έναν νέο μετασχηματισμό μετατρέπονται στην κρυσταλλική δομή του β  
⇒ σχηματισμός διεπιφάνειας α/β και φράγματος δυναμικού.

Σε αυτή την περίπτωση η ελεύθερη ενέργεια έχει έναν επί πλέον όρο : το συσσωμάτωμα θα εισαγάγει **ενέργεια παραμόρφωσης λόγω έλλειψης προσαρμογής** (misfit strain energy)  $\Delta G_S$  ανά μονάδα όγκου της φάσης β.

Δηλαδή, η ελεύθερη ενέργεια που σχετίζεται με την ιζηματοποίηση της νέας φάσης είναι:  $\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S$

- όπου ο σχηματισμός όγκου  $V$  της φάσης β θα προκαλέσει **μείωση της ελεύθερης ενέργειας κατά  $V\Delta G_V$** .
- η δημιουργία διεπιφάνειας  $A \Rightarrow$  **αύξηση της ελεύθερης ενέργειας κατά  $A\gamma$** .
- Το συσσωμάτωμα θα προκαλέσει **ενέργεια παραμόρφωσης λόγω έλλειψης προσαρμογής** (misfit strain energy)  $\Delta G_S$  ανά μονάδα όγκου του β.

Οι μετασχηματισμοί διάχυσης στα στερεά είναι:

- ⊕ Δημιουργία νέων φάσεων με διαφορετική χημική σύσταση από τη μητρική
- ⊕ Αλλαγές φάσεων χωρίς αλλαγή χημικής σύστασης

### Ειδικότερα

**1. Δημιουργία νέων φάσεων με διαφορετική χημική σύσταση από τη μητρική που προϋποθέτουν διάχυση σε μεγάλη απόσταση:**

**1. αντιδράσεις σχηματισμού συσσωματωμάτων  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$**

$\alpha'$ : μετασταθές υπέρκορο διάλυμα,

$\beta$ : σταθερό ή μετασταθές συσσωμάτωμα και

$\alpha$ : ένα σταθερότερο στερεό διάλυμα με την ίδια κρυσταλλική δομή με την  $\alpha'$  αλλά χημική σύσταση πλησιέστερη προς την ισορροπία.

**2. ευτηκτικοί μετασχηματισμοί  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$**

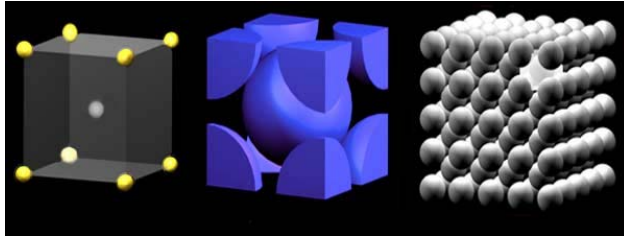
Η μετασταθής φάση  $\gamma$  αντικαθίσταται από ένα πιο σταθερό μείγμα δύο φάσεων

**2. Αλλαγές φάσεων χωρίς αλλαγή χημικής σύστασης, δηλαδή πυρινοποίηση της νέας φάσης & ανάπτυξή της σε βάρος της μητρικής:**

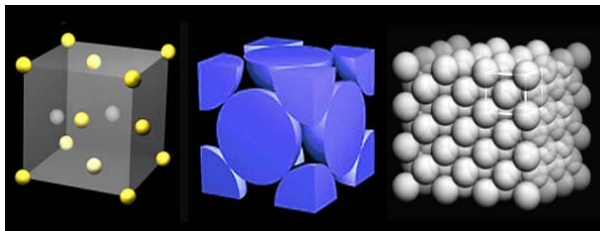
**1. αντιδράσεις τάξης (ordering trasf.)  $\alpha(\text{disordered}) \rightarrow \alpha'(\text{ordered})$**

**2. μετασχηματισμοί όγκου (massive trasformations):** η αρχική φάση αποσυντίθεται σε μία ή περισσότερες σταθερές ή μετασταθείς φάσεις με την ίδια χημική σύσταση αλλά με διαφορετική κρυσταλλική δομή.

**3. πολυμορφικοί μετασχηματισμοί** σε συστήματα ενός συστατικού όταν υπάρχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές που είναι σταθερές σε διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών, π.χ. fcc-Fe  $\rightarrow$  bcc-Fe.



Δομή bcc με πυκνότητα επιστοιβαξης 68%

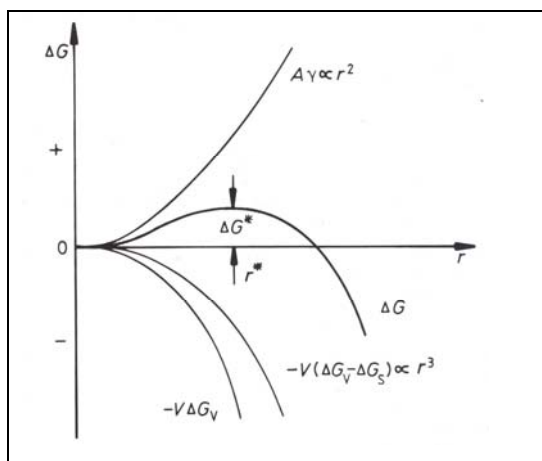


Δομή fcc με πυκνότητα επιστοιβαξης 74%

Η δομή bcc, που έχει μικρότερη πυκνότητα επιστοιβαξης από την fcc & hcp, συχνά είναι η δομή μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες, (ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες τα μέταλλα έχουν υψηλότερη πυκνότητα επιστοιβαξης).

Αν ο πυρήνας είναι **σφαιρικός** και η  **$\gamma$  είναι ισότροπη** τότε :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V - \Delta G_S) + 4\pi r^2\gamma$$



Η ενέργεια ενεργοποίησης για την ανάπτυξη του πυρήνα παρουσία τάσεων προσαρμογής (misfit strain) είναι  $\Delta G^*$ .

Η κρίσιμη ακτίνα  $r^*$  υπολογίζεται από την παράγωγο της  $\Delta G$ :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_S)} \text{ και } \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2}$$

Η συγκέντρωση των κρίσιμων πυρήνων είναι:

$$C^* = C_0 \exp(-\Delta G^*/kT)$$

όπου  $C_0$  είναι ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου στην φάση.

**Ο ρυθμός της ομογενούς πυρηνοποίησης :**  $N_{\text{homo}} = fC^*$  όπου  $f$  ο ρυθμός με τον οποίο οι πυρήνες γίνονται υπερκρίσιμοι

Η συχνότητα  $f$  εξαρτάται από την επιφάνεια του πυρήνα και την ταχύτητα με την οποία συμβαίνει διάχυση:

$$f = \omega \exp(-\Delta G_m / kT)$$

όπου ο παράγοντας  $\omega$  περιλαμβάνει την συχνότητα δονήσεων των ατόμων και την επιφάνεια του κρίσιμου πυρήνα και  $\Delta G_m$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ανά άτομο για την διάχυση.

Επομένως η ταχύτητα πυρηνοποίησης είναι

$$N_{\text{homo}} = \omega C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Η οδηγός δύναμη  $\Delta G_n = G_2 - G_1$  για να συμβεί ο μετασχηματισμός είναι η μείωση της ελεύθερης ενέργειας του κράματος λόγω του μετασχηματισμού  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου είναι:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta G_n}{V_m}$$

όπου  $V_m$  είναι ο μοριακός όγκος της φάσης  $\beta$ .

**Οι κατάλληλες θέσεις για ετερογενή πυρηνοποίηση είναι ατέλειες που ↑την**

**G.** Όταν η δημιουργία ενός πυρήνα οδηγεί στην καταστροφή μίας ατέλειας δομής, εκλύεται ελεύθερη ενέργεια  $\Delta G_d$  που μειώνει το φράγμα δυναμικού.

- |                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| ⇒ πλεγματικά κενά,   | ⇒ εξαρμώσεις,            |
| ⇒ όρια κρυσταλλιτών, | ⇒ σφάλματα επιστοιβάξης, |
| ⇒ ξένα σωματίδια     | ⇒ ελεύθερες επιφάνειες.  |

**Πυρηνοποίηση σε όρια κρυσταλλιτών: ανάλογη της πυρηνοποίησης σε επιφάνεια**

Όταν μπορούμε να αγνοήσουμε την ενέργεια παραμόρφωσης λόγω προσαρμογής (misfit strain energy) το πλέον κατάλληλο σχήμα του εμβρύου είναι αυτό που μειώνει την συνολική ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας .

Άλλες ατέλειες δομής που έχουν τελείως ανάλογη συμπεριφορά με τα grain boundaries είναι οι διεπιφάνειες ξένων σωματιδίων (inclusions) με τη μήτρα, σφάλματα επιστοιβάξης και ελεύθερες επιφάνειες.

**Πυρηνοποίηση σε εξαρμώσεις**

Η διαταραχή του πλέγματος στην περιοχή της εξάρμωσης μειώνει τη συνολική ενέργεια παραμόρφωσης του εμβρύου (μείωση της συνεισφοράς της  $\Delta G_s$  στην  $\Delta G^*$ ) => προάγει την πυρηνοποίηση.

- ⇒ Ένας σύμφωνος πυρήνας με όγκο **μικρότερο** αυτού που αντικαθιστά στη μήτρα του υλικού μπορεί να μειώσει την  $\Delta G^*$  σχηματιζόμενος στην περιοχή συμπιεστικής παραμόρφωσης.

- ⇒ Όταν ο όγκος του πυρήνα είναι μεγαλύτερος του όγκου που αντικαθιστά στην μήτρα τότε η ενεργειακά προτιμητέα θέση είναι η περιοχή εκτατικής παραμόρφωσης.
- ⇒ Η συσσώρευση προσμείξεων στην περιοχή της εξάρμωσης ⇒ τοπική αλλαγή της χημικής σύστασης ⇒ διευκολύνει την πυρηνοποίηση της νέας φάσης.
- ⇒ Οι εξαρμώσεις αποτελούν "μονοπάτια" ταχείας διάχυσης ⇒ συμβάλουν στην ανάπτυξη ενός εμβρύου με  $r > r^*$ .

### Πυρηνοποίηση σε πλεγματικά κενά

Απότομη ψύξη (quenching) κράματος ⇒ συγκέντρωση πλεγματικών κενών >>> από τη συγκέντρωση ισορροπίας. Τα πλεγματικά κενά (μεμονωμένα ή συσσωματώματα) βοηθούν τη διάχυση:

- αυξάνοντας την ταχύτητα διάχυσης
- μειώνοντας την ενέργεια παραμόρφωσης λόγω έλλειψης προσαρμογής.

Δεδομένου ότι η  $\Delta G_d$  είναι σχετικά μικρή για τα πλεγματικά κενά, η πυρηνοποίηση συμβαίνει όταν συντρέχουν οι παρακάτω συνθήκες:

- ⇒ διεπιφάνεια μικρής ενέργειας (δηλ. πλήρως σύμφωνοι πυρήνες),
- ⇒ μικρή ενέργεια παραμόρφωσης όγκου και
- ⇒ ισχυρή οδηγός δύναμη.

### Ο ρυθμός της ετερογενούς πυρηνοποίησης

Ο ρυθμός της ετερογενούς πυρηνοποίησης δίνεται από σχέση της μορφής:

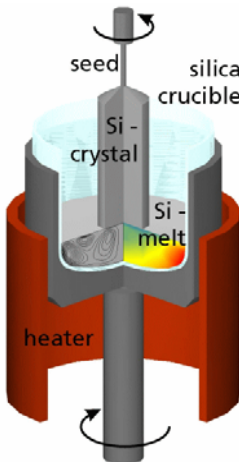
$$N_{\text{hete}} = \omega C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \text{ πυρήνες m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

όπου  $C_1$  είναι η συγκέντρωση των πιθανών θέσεων για ετερογενή πυρηνοποίηση ανά μονάδα όγκου και  $\Delta G_m$  η ενέργεια για την μετανάστευση/διάχυση των ατελειών.

**Η τιμή της οδηγού δύναμης  $\Delta G_V$  καθορίζει το ποια είναι η ατέλεια που δίνει τον μεγαλύτερο ρυθμό πυρηνοποίησης.**

### Εφαρμογές της πυρηνοποίησης στην ανάπτυξη μονοκρυστάλλων από το τήγμα

Κοινό χαρακτηριστικό συστημάτων ανάπτυξης από το τήγμα: **καταστέλλουν τον αυθόρμητο σχηματισμό πυρήνων και προάγουν την ετερογενή ανάπτυξη στον seed κρύσταλλο.**



**Ανάπτυξη υλικών ογκου**

**Czochralski puller:** χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη από το τήγμα όλων των μονοκρυστάλλων για τη βιομηχανία της μ- και της οπτο-ηλεκτρονικής (Si, GaAs κλπ).

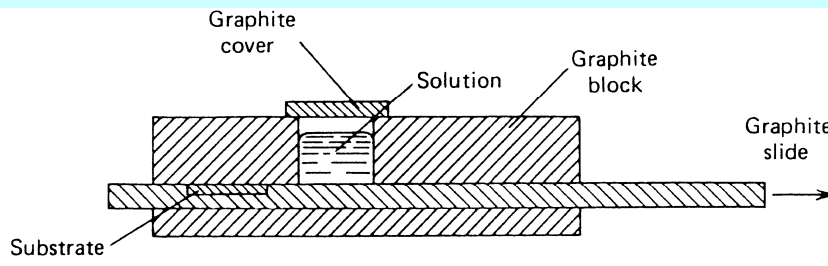
#### Seeding:

- ✚ **ετερογενής πυρηνοποίηση** σε ένα μικρό κομμάτι προσανατολισμένου μονοκρυστάλλου (seed crystal)
- ✚ **καταστολή** του αυθόρμητου σχηματισμού πυρήνων στο τήγμα και τα τοιχώματα.
- ✚ οι νέοι οι πυρήνες του στερεού εναποτίθενται στον seed κρύσταλλο  $\Rightarrow$  η ανάπτυξη συνεχίζεται με **διατήρηση του προσανατολισμού του seed.**

## Εφαρμογές της πυρηνοποίησης στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων.

- **Ανάπτυξη από την υγρή φάση** (liquid phase epitaxy-LPE):

**Το υμένιο** αναπτύσσεται με συμπύκνωση από το τήγμα ή από διάλυμα του υπό ανάπτυξη υλικού (π.χ. ανάπτυξη GaAs από διάλυμα σε Ga).

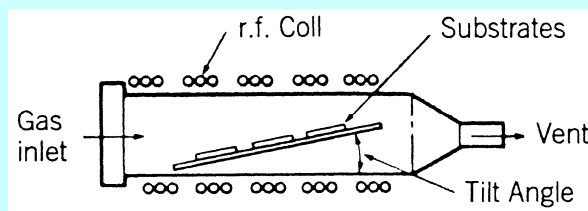


Σχηματικό διάγραμμα συστήματος για επιταξιακή ανάπτυξη LPE.

- Στην LPE η ετερογενής πυρηνοποίηση γίνεται από ένα υπέρκορο διάλυμα επάνω σε κρυσταλλικό υπόστρωμα.
- Χρησιμοποιώντας την κατάλληλη βαθμίδα θερμοκρασίας αποφεύγεται η ετερογενής πυρηνοποίηση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή/και η ομογενής πυρηνοποίηση στο διάλυμα.

## Ανάπτυξη επιταξιακών υμενίων από την αέριο φάση (vapor phase epitaxy-χημική επιταξία ατμών)

Τα αέρια αντιδραστήρια **προσροφώνται** στην **επιφάνεια** του υποστρώματος όπου **αντιδρούν** και σχηματίζουν το επιταξιακό υμένιο.

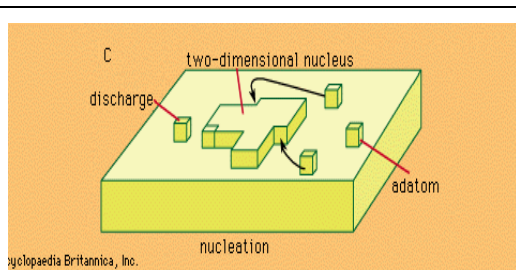


Σχηματικό διάγραμμα συστήματος για επιταξιακή ανάπτυξη από την αέριο φάση .



**Ετερογενής πυρηνοποίηση στο θερμό υπόστρωμα:** τα προσροφημένα στοιχεία έχουν μεγάλη κινητικότητα στην επιφάνεια ( $\Rightarrow$  βελτιωμένες κρυσταλλικές ιδιότητες υμενίου & επαρκής άντληση υποπροϊόντων).

**Ομογενής πυρηνοποίηση στην αέριο φάση-ανεπιθύμητη** : σταθεροί πυρήνες μπορούν να σχηματισθούν στην αέριο φάση όπου λειτουργούν σαν κέντρα **ετερογενούς πυρηνοποίησης** και μεγαλώνουν σχηματίζοντας μεγάλα σωματίδια. Είναι **ανεπιθύμητη** επειδή δεν είναι ελεγχόμενη, εισάγει ατέλειες στο αναπτυσσόμενο υμένιο και πολυκρυσταλλική ανάπτυξη.



Στις LPE και VPE οι πυρήνες που αποκτούν ακτίνα  $r_{crit}$  αυξάνουν συνεχώς το μέγεθός τους μέχρις ότου συνενωθούν και αποτελέσουν ένα συνεχές υμένιο.

- Στην LPE :βραδεία διάχυση μέσα στο διάλυμα/τήγμα και αργή ανάπτυξη.
- Στην VPE η διάχυση γίνεται στην αέριο φάση  $\Rightarrow$ ταχεία ανάπτυξη πυρήνων.

### Επομένως

- LPE  $\rightarrow$ καλύτερος έλεγχος της πυρηνοποίησης και της ποιότητας των υμενίων.
- VPE  $\rightarrow$ μεγαλύτερη ταχύτητα ανάπτυξης των υμενίων

**Θυμίζω ότι:**

Ο αριθμός των κρίσιμων πυρήνων :  $n_{\text{crit}} = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right)$

Η ανάπτυξη των πυρήνων περιορίζεται από τη διάχυση

