

Διάχυση και εφαρμογές.

Βαθμίδα συγκέντρωσης \Rightarrow φαινόμενα μεταφοράς μάζης ή διάχυσης

Αυτο-διάχυση (self-diffusion), π.χ. διάχυση ραδιενεργών ισοτόπων .

|| Στην τεχνολογία υλικών οι βαθμίδες συγκέντρωσης χρησιμοποιούνται για την μεταβολή της χημικής σύστασης των υλικών κοντά στην επιφάνειά.

Σημαντικές εφαρμογές της διάχυσης είναι:

- Η εισαγωγή C ή N σε μαλακά ατσάλια με σκοπό την σκλήρυνσή τους
- Η διάχυση προσμείξεων σε ημιαγωγούς (π.χ. B και P σε Si για κατασκευή βάσεων, εκπομπών, αντιστάσεων κλπ).
- Οξείδωση (π.χ. ανάπτυξη SiO₂ στην τεχνολογία Si)
- Η μεταλλουργία κόνεως που στηρίζεται σε φαινόμενα μεταφοράς μάζης για την "συγκόλληση" (bonding or sintering) κόνεων.

Η εφαρμογή της διάχυσης για εισαγωγή προσμείξεων σε ημιαγωγούς με στόχο την αλλαγή της αγωγιμότητας τους κατοχυρώθηκε στον

Pfann με δίπλωμα ευρισιτεχνίας το 1952.

Τρόποι εισαγωγής προσμείξεων:

1. Διάχυση σε υψηλές θερμοκρασίες από αέριο πηγή
2. Διάχυση από οξειδίο εμπλουτισμένο σε προσμείξεις
3. Διάχυση και ανόπτηση από εμφυτευμένο υμένιο. Η ανόπτηση που χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση της κρυσταλλικότητας και την ενεργοποίηση των προσμείξεων \Rightarrow διάχυση.

Θεωρίες που περιγράφουν τη διάχυση:

Θεωρία της συνέχειας του Fick περιγράφει το φαινόμενο χρησιμοποιώντας κατάλληλους συντελεστές διάχυσης. Οι νόμοι του Fick περιγράφουν ικανοποιητικά τις κατανομές των προσμείξεων όταν οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές και $D \cong$ σταθ..

Ατομιστική θεωρία : αλληλεπίδραση των προσμείξεων με ατέλειες δομής.

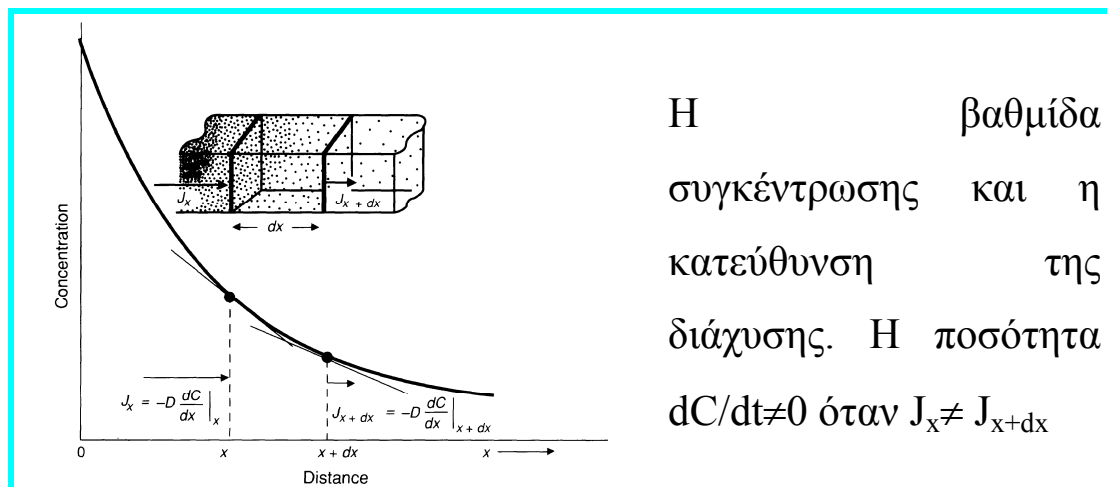
Ανάλυση Boltzmann-Matano: χρησιμοποιείται όταν ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προσμείξεων.

Μαθηματική περιγραφή της διάχυσης

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

1^{ος} νόμος του Fick

όπου J είναι η ροή (άτομα/cm²s), C είναι η συγκέντρωση (άτομα/cm³) και D είναι ο συντελεστής διάχυσης (cm²/s).



Αρχή διατήρησης της ύλης: η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της πρόσμειξης πρέπει να ισούται με την τοπική μείωση της ροής διάχυσης, δηλ.

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

Εάν η συγκέντρωση της πρόσμειξης είναι μικρή τότε ο συντελεστής διάχυσης θεωρείται σταθερός και επομένως:

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

2^{ος} νόμος του Fick

- Περιγράφει τη διάχυση κάτω από συνθήκες **non-steady-state** και υπό την υπόθεση ότι ο συντελεστής διάχυσης D είναι σταθερός.
- **Steady-state διάχυση** $\Rightarrow \partial C(x,t)/\partial t = 0$, δηλαδή η κατανομή της συγκέντρωσης είναι γραμμική και το J (ροή μάζας) είναι σταθερό σε κάθε επίπεδο (τομή) του συστήματος.

Οι συνηθέστερες λύσεις για D =σταθερό είναι για τις συνθήκες:

- σταθερής επιφανειακής συγκέντρωσης.
- σταθερής συνολικής συγκέντρωσης S της πρόσμειξης.

Σταθερή επιφανειακή συγκέντρωση

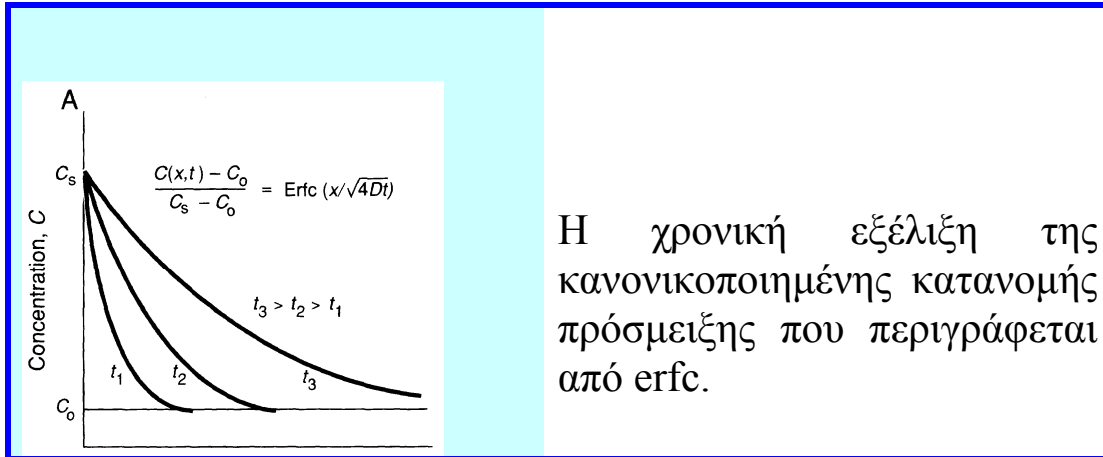
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{αρχική συνθήκη:} \quad C(x,0)=0 \text{ (για } t=0) \\ \text{οριακή συνθήκη:} \quad C(0,t)=C_s \text{ και } C(\infty,t)=0 \end{array} \right.$$

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

όπου C_s είναι η σταθερή συγκέντρωση στην επιφάνεια (άτομα/cm³) και erfc είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (complementary error function) που ορίζεται από τη σχέση:

$$\operatorname{erfc}(x/\sqrt{4Dt}) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-z^2) dz$$

Για μικρές τιμές του ορίσματος ισχύει: $\operatorname{erfc}(x/\sqrt{4Dt}) \cong 1 - x/\sqrt{4Dt}$



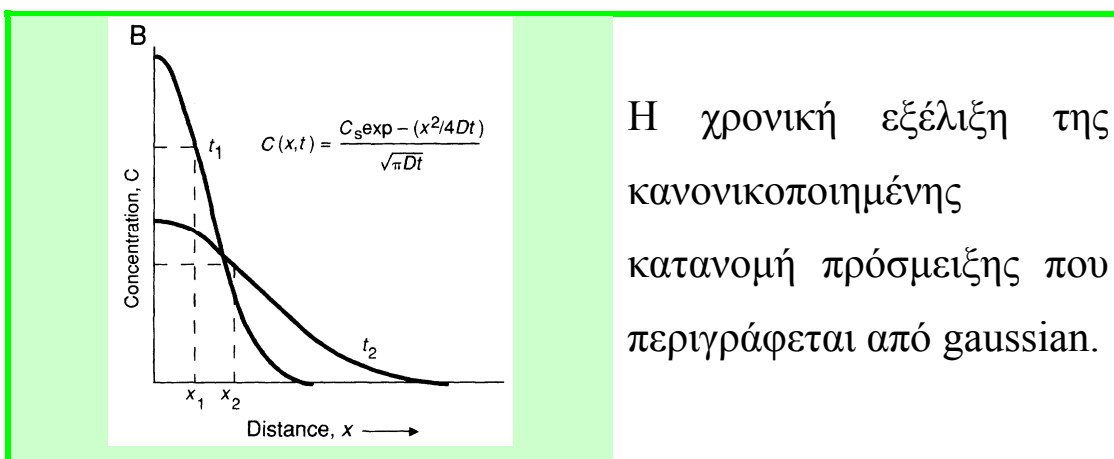
Σταθερή συνολική συγκέντρωση πρόσμειξης (predeposition diffusion).

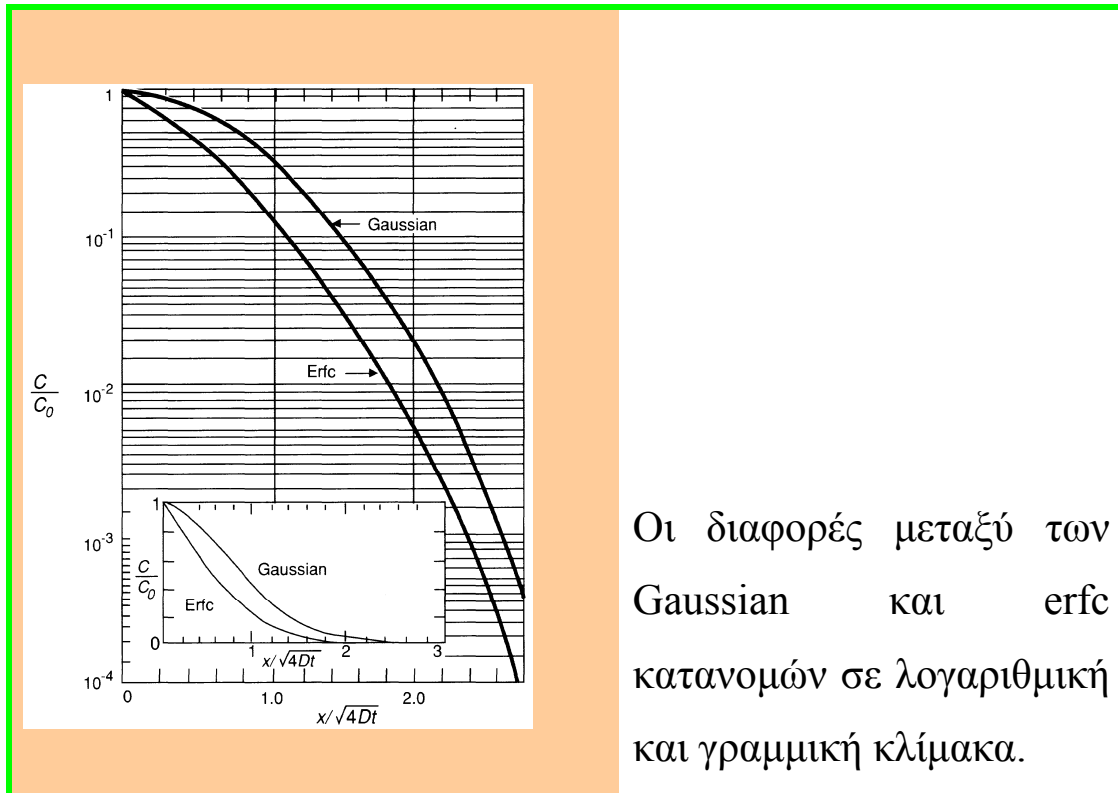
αρχική συνθήκη: $C(x,0)=0$
 οριακές συνθήκες: $\int_0^{\infty} C(x,t)dx = S$ και $C(x,\infty)=0$

Η κατανομή περιγράφεται από την **Gaussian** :

$$C(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Η συγκέντρωση στην επιφάνεια C_s ($x=0$): $C_s = C(0,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}}$





$$x = 2\sqrt{Dt}$$

Συνδέει τα τρία βασικά μεγέθη x , t και T .

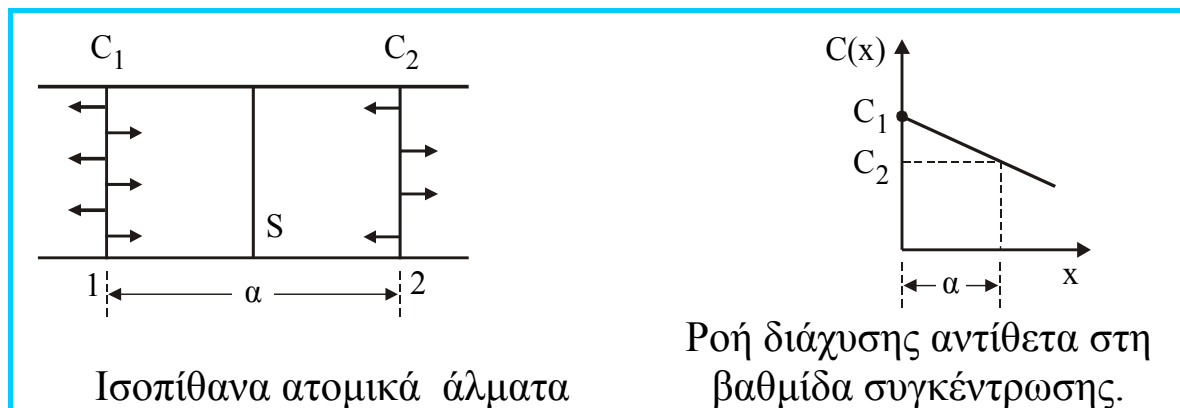
Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία εισάγεται από τη σχέση

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_D / RT)$$

Η μικροσκοπική θεωρία της διάχυσης-Ο συντελεστής διάχυσης.

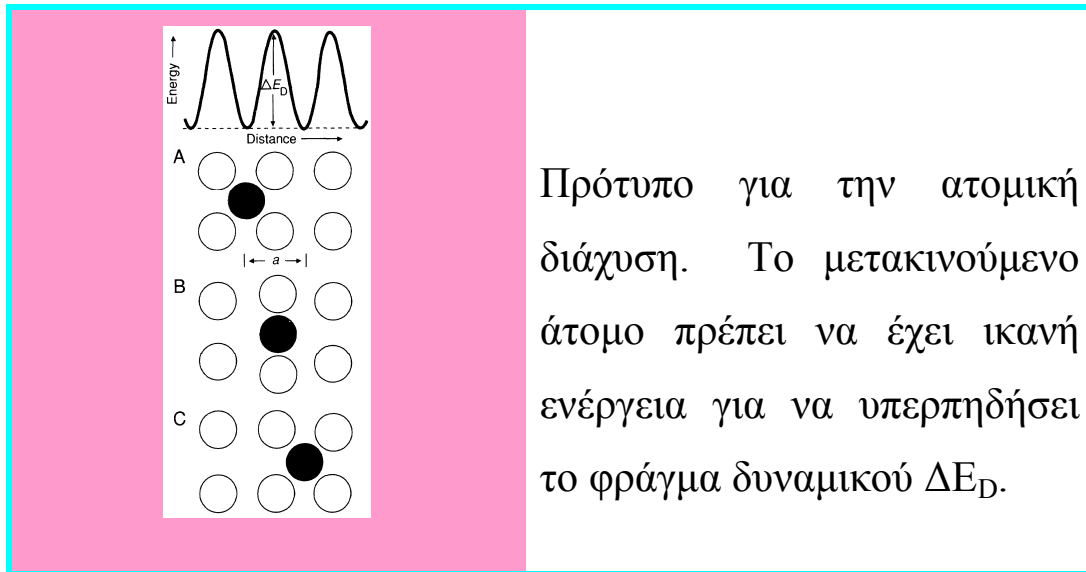
Η κίνηση των ατόμων μεταξύ γειτονικών επιπέδων είναι εφικτή όταν :

1. Υπάρχει κατάλληλη γειτονική θέση, π.χ. πλεγματοειδές κενό.
2. Το μετακινούμενο άτομο έχει αρκετή ενέργεια για να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού ΔE_D που βάζουν τα γειτονικά του άτομα. Η μετακίνηση του ατόμου προκαλεί την αντίθετη μετακίνηση του πλεγματοειδούς κενού, που καταλαμβάνει πλέον την "αρχική" θέση του διαχεόμενου ατόμου.



Υποθέσεις:

1. Τα άτομα των επιπέδων 1 και 2 κάνουν ατομικά άλματα με συχνότητα ν .
2. Τα άτομα κινούνται δεξιά και αριστερά των επιπέδων 1 και 2 με την ίδια πιθανότητα, επομένως τείνουν να διασχίσουν την επιφάνεια S μόνον κατά το ήμισυ του πλήθους των κινήσεών τους.



Πρότυπο για την ατομική διάχυση. Το μετακινούμενο άτομο πρέπει να έχει ικανή ενέργεια για να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού ΔE_D .

Ατομικό κινητικό πρότυπο.

Το ρεύμα διάχυσης J δίδεται από τη σχέση:

$$J = \frac{1}{2} n_1 v - \frac{1}{2} n_2 v$$

Αν η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι a , τότε η επιφανειακή συγκέντρωση n_i (cm^{-2}) και η συγκέντρωση κατ' όγκο c_i (cm^{-3}) συνδέονται με τη σχέση: $n_i = a c_i$.

Επομένως : $J = \frac{1}{2} a v (c_1 - c_2)$

Η βαθμίδα συγκέντρωσης $\partial c / \partial x$: $c_1 - c_2 = a \frac{\partial c}{\partial x}$ και

$$J = -\frac{1}{2} v a^2 \frac{\partial c}{\partial x}$$

όπου το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η διάχυση γίνεται αντίθετα στη βαθμίδα συγκέντρωσης.

Νόμος του Fick :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$J = -\frac{1}{2} v \alpha^2 \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$D = \frac{1}{2} v \alpha^2$$

$$D = \frac{1}{6} v \alpha^2 .$$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης.

Πειραματικά αποδεικνύεται ότι :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

όπου D_0 είναι σταθερά, και E_D είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση..

Οι μηχανισμοί διάχυσης εισάγουν τάσεις στο πλέγμα=>φράγμα δυναμικού στην κίνηση των ατόμων.

- Διάχυση με αμοιβαία ανταλλαγή ατόμων του πλέγματος
- Διάχυση με μετακίνηση/hopping ενδοθέτων ατόμων
- Διάχυση με μετανάστευση πλεγματοκένων .

Εάν το άτομο ταλαντούται με συχνότητα ν_0 γύρω από τη θέση ισορροπίας του (δηλ. κάνει ν_0 προσπάθειες στη μονάδα του χρόνου να υπερβεί το φράγμα δυναμικού), η πιθανότητα να υπερβεί το φράγμα δυναμικού δίδεται από τον παράγοντα Boltzmann: $\exp(-E_m/kT)$. Αρα

$$\eta \text{ συχνότητα αλλαγής θέσης είναι : } \nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

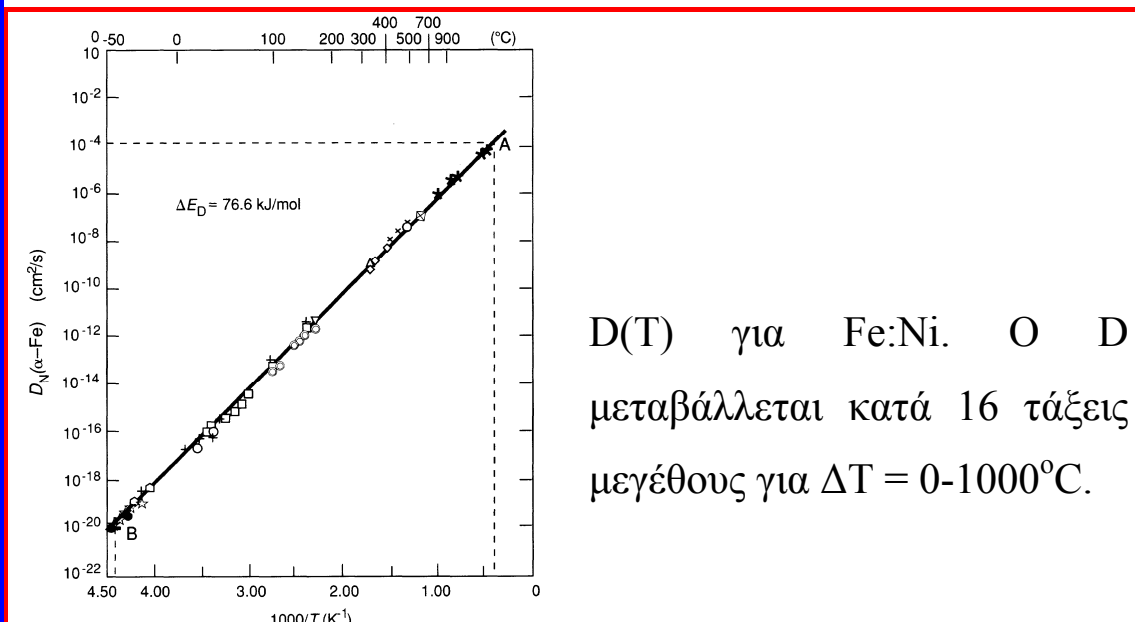
Το άτομο μπορεί να μεταναστεύσει σε μία από τις κενές θέσεις των Z πρώτων γειτόνων. Η πιθανότητα να υπάρχει μία κενή πλεγματική θέση, είναι ανάλογη του παράγοντα $\exp(-E_v/kT)$, όπου E_v είναι η ενέργεια σχηματισμού του κενού. Άρα η πιθανότητα διάχυσης ενός ατόμου από μία πλεγματική θέση στη διπλανή είναι:

$$v = Zv_o \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) = Zv_o \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \text{ όπου } E_D = E_m + E_v.$$

Επομένως:

$$D = \frac{1}{6} Zv_o \alpha^2 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) = D_o \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \text{ όπου } D_o = \frac{1}{6} Zv_o \alpha^2.$$

Διάγραμμα Arrhenius ($\log D - 1/T$) $\Rightarrow D_o$ και E_D



$D(T)$ για Fe:Ni . Ο D μεταβάλλεται κατά 16 τάξεις μεγέθους για $\Delta T = 0-1000^{\circ}\text{C}$.

Πειραματικά γενικά συμπεράσματα:

1. Στα στερεά : $\Delta E_D = 0.2 - eV$ ανά άτομο.
2. Σε πολλά υλικά $\Delta E_D \approx T_m$
3. Στα υγρά ο D δεν εξαρτάται ισχυρά από τη T ($10^{-4} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
4. Ο D σε επιφάνειες, grain boundaries και εξαρμώσεις \cong το $\frac{1}{2}$ των αντιστοίχων τιμών στον όγκο του υλικού.

Εξωγενής διάχυση

Όταν η συγκέντρωση της πρόσμειξης είναι $>$ της ενδογενούς συγκέντρωσης φορέων η τιμή του D μεταβάλλεται με το n_i .

Αντιπροσωπευτικές τιμές:

στους 1000°C , $n_i(\text{Si}) = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ και $n_i(\text{GaAs}) = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Η μεταβολή του D συναρτήσει της συγκέντρωσης των φορέων n οφείλεται στο γεγονός ότι αυξανόμενου του n μεταβάλλονται τόσο η θέση της E_F όσο και η συγκέντρωση των πλεγματικών κενών που συμβάλλουν στη διάχυση.

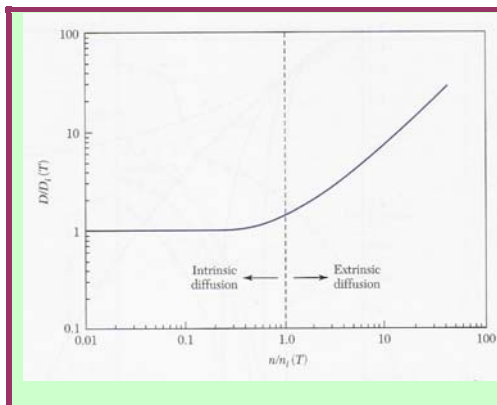
Η μεταβολή της συγκέντρωσης των πλεγματικών κενών C_V συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται από τη σχέση

$$C_V = C_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)$$

όπου C_i και E_i είναι η συγκέντρωση των πλεγματικών κενών και η στάθμη Fermi για τον ενδογενή ημιαγωγό, αντίστοιχα.

Όταν η διάχυση ελέγχεται από τα πλεγματικά κενά, η τιμή του D θα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους.

Για μικρές τιμές της συγκέντρωσης φορέων οι E_F και E_i συμπίπτουν. Όταν όμως ο ημιαγωγός γίνει εξωγενής, η E_F μετακινείται μέσα στο χάσμα και ο εκθετικός όρος $\exp(E_F - E_i/kT) > 1$. \Rightarrow αυξάνεται και η συγκέντρωση των πλεγματικών κενών και η τιμή του D .



Σχήμα III.8 : Μεταβολή της τιμής του συντελεστή διάχυσης D συναρτήσει της συγκέντρωσης φορέων.

Όταν η τιμή του D εξαρτάται από την συγκέντρωση των προσμείξεων

η διάχυση περιγράφεται από τη σχέση $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$ αντί

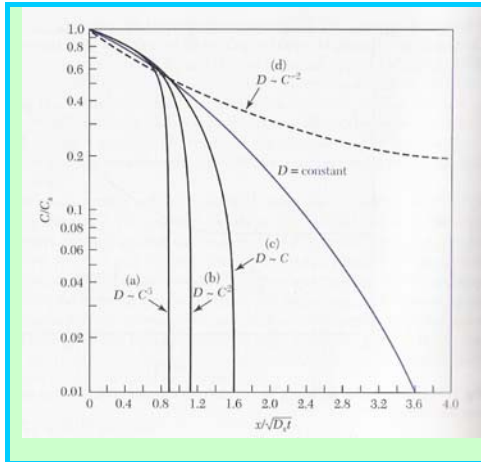
της $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ στην οποία ο D θεωρείται σταθερός.

Η σχέση που περιγράφει την μεταβολή του D συναρτήσει της

συγκέντρωσης C είναι της μορφής $D = D_S \left(\frac{C}{C_S} \right)^\gamma$ όπου D_S και C_S

είναι ο συντελεστής διάχυσης και η συγκέντρωση της πρόσμειξης στην επιφάνεια, αντίστοιχα.

Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση που περιγράφει τη διάχυση λύνεται αριθμητικά.



Κανονικοποιημένες κατανομές προσμείξεων στην περίπτωση που ο D εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προσμείξεων. Αρχική συνθήκη: σταθερή συγκέντρωση στην επιφάνεια.

Όταν $\gamma > 0$ το D μειώνεται όταν ελαττώνεται η συγκέντρωση των προσμείξεων \Rightarrow οι κατανομές έχουν σχήμα τετραγωνικού παλμού (abrupt junction) \Downarrow «απότομες» (abrupt) επαφές κατασκευάζονται όταν η διάχυση γίνεται σε υπόστρωμα με προσμείξεις αντίθετου τύπου.

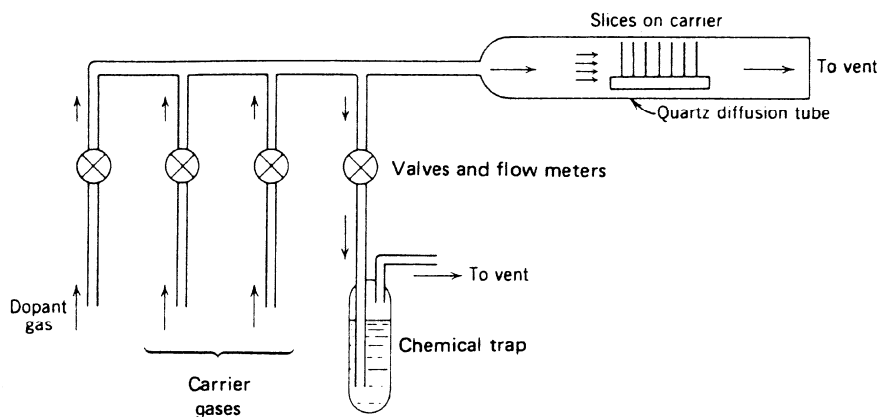
Συστήματα για διάχυση.

Ανοιχτοί οριζόντιοι ή κατακόρυφοι αντιδραστήρες χαλαζίου - 900-1200°C.

Πηγές : στερεές, υγρές ή αέριες (καλύτερος έλεγχος προσμείξεων).

Προσοχή στις θερμοβαθμίδες που προκαλούν ακτινικές θερμικές τάσεις (stress) και ατέλειες δομής (π.χ. εξαρμώσεις, παραμόρφωση σχήματος του wafer κλπ).

Τυπική τιμή της θερμοβαθμίδος : 3-10°C/min ενώ στο κέντρο του συστήματος (μήκους 10-100 cm) η ακρίβεια στον έλεγχο της θερμοκρασίας είναι $\pm 0.5^\circ\text{C}$.



Σχηματικό διάγραμμα συστήματος για διάχυση προσμείξεων από αέριο πηγή.

Εφαρμογές της διάχυσης.

Σκλήρυνση μετάλλων.

εισαγωγή C (carburization) στο ατσάλι είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος κατεργασίας επιφάνειας που στηρίζεται σε φαινόμενο διάχυσης και συμβάλει στην σκλήρυνση της επιφάνειας του ατσαλιού.

Η carburization: ανόπτηση ατσαλιού στους 900°C σε ατμόσφαιρα αερίων που περιέχουν C, π.χ. CH₄-CO-H₂.

Η **πυρόληση** των αερίων στην επιφάνεια του ατσαλιού ελευθερώνει στοιχειακό C που διαχέεται σε γ-Fe ή austenite Fe σε συγκεντρώσεις που φθάνουν το 1.25% wt στη θερμοκρασία της ανόπτησης.

Το πάχος του υμενίου που έχει εμπλουτισθεί με C αυξάνεται με ταχύτητα ανάλογη του \sqrt{t} .

Όταν το πάχος φθάσει το 1mm, το μέταλλο ψύχεται απότομα και το εμπλουτισμένο σε C υμένιο μετασχηματίζεται σε martensite.

Σκλήρυνση με εισαγωγή N ή συνδυασμού N και C.

Η οξείδωση .

- διάχυση του οξυγόνου ή/και του μετάλλου μέσα από το υπάρχον οξείδιο
- \Rightarrow ανεπιθύμητη, t-εξαρτώμενη & μη-ελεγχόμενη αλλοίωση ιδιοτήτων της επιφάνειας.

Το SiO₂

- διηλεκτρικό πύλης και μάσκα στην μικροηλεκτρονική.
- δεσμεύει ΕΔΣ στην επιφάνεια του Si, μειώνοντας την πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων στο χάσμα και την πυκνότητα του σταθερού (χωρικός) φορτίου.

Το ενδογενές SiO₂ 15-40Å, ασυνεχές, \Rightarrow εφαρμογές ???

Η οξείδωση του Si: 900-1200°C σε ξηρό O₂ ή υδρατμούς:

- **Ξηρή οξείδωση:** $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ (πυκνότητα 2.25gr/cm³)
- **Υγρή οξείδωση:** $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ (πυκνότητα 2.15gr/cm³)

1. Το οξυγόνο μεταφέρεται από την κύρια ροή των αερίων, μέσω ενός stagnant layer, στην επιφάνεια του SiO₂ .
2. Το οξυγόνο (O₂ ή **O**) διαχέεται στο SiO₂ \Rightarrow διεπιφάνεια Si-SiO₂.

⇒ κατανάλωση Si του υποστρώματος. **Εάν το πάχος του Si είναι x τότε το πάχος του SiO_2 που αναπτύσσεται είναι $2.27x$.**

3. Οξείδωση του Si.

Τα βήματα μεταφοράς μάζας και της αντίδρασης:

$$J_2 = -D \frac{\partial N}{\partial x} \cong \frac{D(N_o - N_i)}{x}, \quad (\text{νόμος του Henry})$$

όπου N_o και N_i είναι οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου στις διεπιφάνειες O_2/SiO_2 and SiO_2/Si , αντίστοιχα, x είναι το (χρονικά εξαρτώμενο) πάχος του SiO_2 , **και**

$$J_3 = kN_i$$

όπου η ροή J_3 περιγράφει την ποσότητα του οξειδίου που αναπτύσσεται ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας και k είναι η σταθερά της αντίδρασης.

Ανάπτυξη υπό θερμοδυναμική ισορροπία (steady-state), $J_2 = J_3$ 

$$j = \frac{DN_o}{x + D/k}$$

Η ταχύτητα μεταβολής του πάχους του SiO_2 :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{j}{n} = \frac{DN_o/n}{x + D/k}$$

όπου n είναι το πλήθος των μορίων του οξυγόνου στον μοναδιαίο όγκο του SiO_2 ($n = 2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ για O_2 και $4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ για H_2O).

Επιλύοντας την εξίσωση για την οριακή συνθήκη $x=0$ για $t=0$:

$$x^2 + \frac{2D}{k}x = \frac{2DN_o}{n}t \quad \longrightarrow \quad x = \frac{D}{k} \left[\left(1 + \frac{2N_o k^2 t}{Dn} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

Ακραίες περιπτώσεις:

1. *Για μικρούς χρόνους \Rightarrow η ανάπτυξη του οξειδίου περιορίζεται από την ταχύτητα της αντίδρασης* (η διάχυση μέσω του οξειδίου είναι ταχεία ενώ η σταθερά της αντίδρασης k παίρνει μικρές τιμές)
:

$$x = \frac{N_0 k}{n} t = \frac{B}{A} t$$

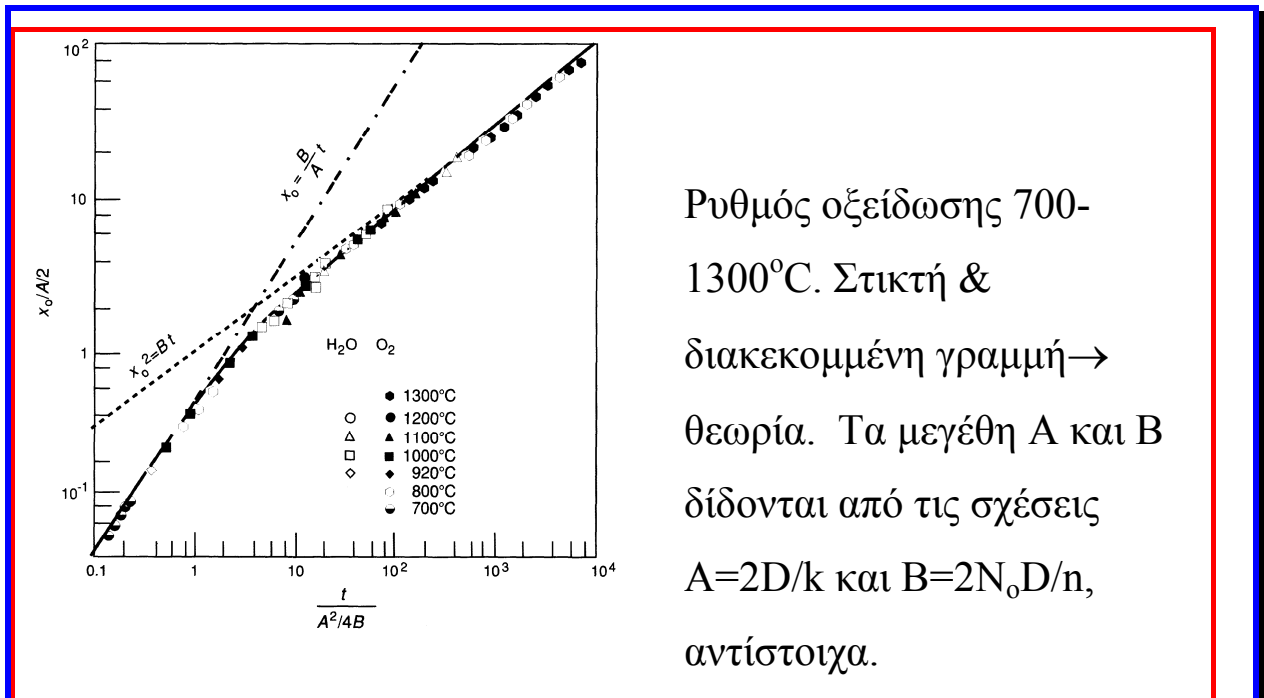
Η συνθήκη ισχύει για $x \geq 40 \text{ \AA}$ (O_2) και για $x \geq 1000 \text{ \AA}$ (H_2O)

2. *Για μεγάλους χρόνους \Rightarrow η ανάπτυξη του οξειδίου περιορίζεται από τη διάχυση* (διάχυση του οξυγόνου μέσω του SiO_2 είναι βραδεία αλλά η ταχύτητα αντίδρασης του οξυγόνου με το Si είναι ταχεία) η ταχύτητα ανάπτυξης δίδεται από τη σχέση:

$$x = \left(\frac{2N_0 D}{n} \right)^{1/2} t^{1/2} = B^{1/2} t^{1/2}$$

B/A : γραμμική σταθερά ανάπτυξης (linear rate constant) και

B : παραβολική σταθερά ανάπτυξης (parabolic rate constant) του SiO_2 .



Ρυθμός οξείδωσης 700-1300°C. Στικτή & διακεκομμένη γραμμή → θεωρία. Τα μεγέθη A και B δίδονται από τις σχέσεις $A=2D/k$ και $B=2N_0D/n$, αντίστοιχα.

Για μικρούς χρόνους οξείδωσης (μικρή τιμή του x) ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται γραμμικά από τον t \Rightarrow περιορισμός από τη σταθερά της αντίδρασης.

Για μεγαλύτερες τιμές του x η ανάπτυξη είναι παραβολική, δηλ. περιορισμός από τη διάχυση.

Η ενέργεια ενεργοποίησης για την οξείδωση E_{ox} υπολογίζεται από τα διαγράμματα $\ln x - 1000/T$.

Αποδεικνύεται ότι η E_{ox} στην **γραμμική** περιοχή είναι 2-2.05 eV/μόριο για ξηρή και υγρή οξείδωση, αντίστοιχα ($\cong 1.83\text{eV/μόριο}$ για το σπάσιμο δεσμών Si-Si).

Στην **παραβολική** περιοχή η E_{ox} για ξηρή οξείδωση ισούται προς 1.23eV/μόριο ($\cong 1.18\text{eV/μόριο}$ για τη διάχυση του οξυγόνου στο

SiO₂). (υγρή οξείδωση : $E_{ox}=0.78\text{eV}/\mu\text{όριο}$ και $E_d=0.79\text{eV}/\mu\text{όριο}$ για διάχυση H₂O στο SiO₂).

Η υγρή οξείδωση είναι ταχύτερη της ξηρής κατά 3 τάξεις μεγέθους λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης διαλυτότητας του H₂O στο SiO₂, που υπερκεράζει τον χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης.

Η οξείδωση του Si: σε οριζόντιους αντιδραστήρες από χαλαζία, το O₂ ρέει // προς τον άξονα του κυλίνδρου(1100-1200°C).

Τροποποιήσεις της θερμικής οξείδωσης:RTO, εισαγωγή αλογόνων

Ανακατανομή των προσμείξεων κατά την διάρκεια της οξείδωσης.

Κατά την οξείδωση του Si οι προσμείξεις που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος ανακατανέμονται λόγω :

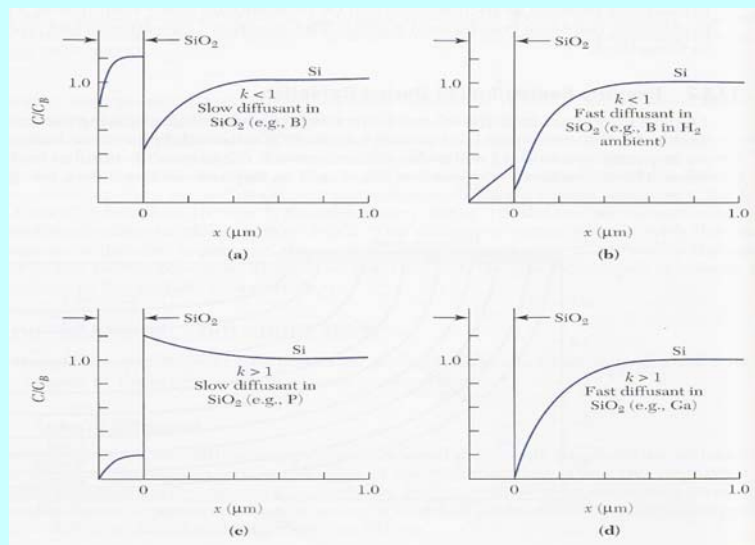
- (1) της βαθμίδας συγκέντρωσης μεταξύ υποστρώματος και αναπτυσσόμενου οξειδίου και
- (2) της διαφορετικής **συγκέντρωσης ισορροπίας** της πρόσμειξης ανάμεσα στο Si και το SiO₂. Το φαινόμενο είναι ανάλογο της αποβολής πρόσμειξης από κρύσταλλο που αναπτύσσεται από το τήγμα.

Ορίζεται ο συντελεστής k που περιγράφει την διαφορά της συγκέντρωσης ισορροπίας στο Si και το SiO₂:

$$k = \frac{\text{συγκέντρωση ισορροπίας της πρόσμειξης στο Si}}{\text{συγκέντρωση ισορροπίας της πρόσμειξης στο SiO}_2}$$

Ένας άλλος μηχανισμός που συμβάλλει στην ανακατανομή της πρόσμειξης απαντάται **όταν ο συντελεστής διάχυσης της πρόσμειξης στο οξείδιο είναι μεγάλος οπότε είναι δυνατόν τα άτομα της πρόσμειξης να φτάσουν στην επιφάνεια του οξειδίου και να διαφύγουν στην αέριο φάση.**

Τέλος ανακατανομή της πρόσμειξης συμβαίνει λόγω του μεγαλύτερου όγκου του αναπτυσσόμενου SiO₂ σε σύγκριση με τον όγκο του Si που καταναλώνεται ($V_{\text{SiO}_2} \cong 2V_{\text{Si}}$ ή $d_{\text{Si}} = 0.44d_{\text{SiO}_2}$).



Σχήμα III.12: Ανακατανομή των προσμείξεων κατά την οξείδωση του Si.

Στις περιπτώσεις (α) & (β) : $k < 1 \Rightarrow$ το Si αποβάλλει πρόσμειξη στο SiO₂. Ειδικότερα στο (β) η πρόσμειξη διαχέεται γρήγορα μέσω του SiO₂ \Rightarrow ο βαθμός μείωσης της συγκέντρωσης της πρόσμειξης στο Si είναι μεγάλος.

Στις περιπτώσεις (c) & (d): $k > 1 \Rightarrow$ το οξείδιο αποβάλλει πρόσμειξη στο Si. Ειδικότερα, όταν η πρόσμειξη διαχέεται βραδέως μέσα στο SiO₂, όπως στο (c), εμφανίζεται συσσώρευση της πρόσμειξης στην επιφάνεια του Si. Αντίθετα όταν η πρόσμειξη διαχέεται γρήγορα μέσα στο SiO₂, συμβαίνει απώλεια στην αέριο φάση και εκκένωση της επιφάνειας του Si από πρόσμειξη.

Η επίδραση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στην ταχύτητα οξείδωσης.

Παραβολική περιοχή: η ταχύτητα οξείδωσης είναι ανεξάρτητη του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του Si (η ανάπτυξη περιορίζεται από την διάχυση των οξειδωτικών ριζών μέσα από το αναπτυσσόμενο οξείδιο).

Στην γραμμική περιοχή η ταχύτητα οξείδωσης εξαρτάται από την ταχύτητα ενσωμάτωσης των ατόμων του Si στο πλέγμα του SiO₂ ⇒ εξαρτάται από την επιφανειακή πυκνότητα του Si και τον προσανατολισμό του υποστρώματος.

1^η προσέγγιση: Η ταχύτητα οξείδωσης του Si (111) >> του Si (100) κατά $(B/A)^{Si_{(111)}} : (B/A)^{Si_{(100)}} \cong 1.16:1$.

Ακριβέστερη προσέγγιση: 3D πλέγμα του Si και το σχετικό μέγεθος των ατόμων του Si και του οξυγόνου ⇒ η πειραματική τιμή $(B/A)^{Si_{(111)}} : (B/A)^{Si_{(100)}} \cong 1.68:1$.