

Κεφάλαιο 6^ο: Θερμοδυναμική των επιφανειών και διεπιφανειών.

Τα άτομα των επιφανειών έχουν λιγότερους γεωμετρικούς περιορισμούς από τα άτομα του όγκου και τείνουν να αντιδράσουν ευκολότερα. Έτσι υπάρχει ένα ευρύ φάσμα διεργασιών που συμβαίνουν σε επιφάνειες ή διεπιφάνειες, όπως είναι η οξείδωση, η διάβρωση, η κατάλυση κλπ. Επίσης η ανάπτυξη λεπτών υμενίων γίνεται πάνω σε υποστρώματα η επιφάνεια των οποίων είναι κρίσιμη για την ποιότητα της ανάπτυξης.

Για να περιγράψουμε την τάση των ατόμων να αντιδράσουν ή να απομακρυνθούν από την επιφάνεια ορίζουμε την *ενέργεια της επιφάνειας* γ . Η γ είναι η διαφορά της ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας μεταξύ ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια και στον όγκο ενός υλικού. Η γ που είναι γνωστή και ως *επιφανειακή τάση* κυμαίνεται συνήθως στην περιοχή τιμών 0,1-1J/m².

Ας θεωρήσουμε ένα υλικό που έχει σφαιρική επιφάνεια, ακτίνα r και συνολική επιφανειακή ενέργεια $E_s=4\pi r^2\gamma$. Εάν ο όγκος ενός ατόμου είναι Ω τότε ο συνολικός αριθμός ατόμων n σε σφαίρα όγκου $4\pi r^3/3$ είναι ίσος προς $4\pi r^3/3\Omega$. Μέτρο της ικανότητας προς αντίδραση των ατόμων (δηλ. του χημικού δυναμικού) είναι η ταχύτητα με την οποία αλλάζει η επιφανειακή ενέργεια με την προσθήκη ή αφαίρεση ενός αριθμού ατόμων, δηλαδή:

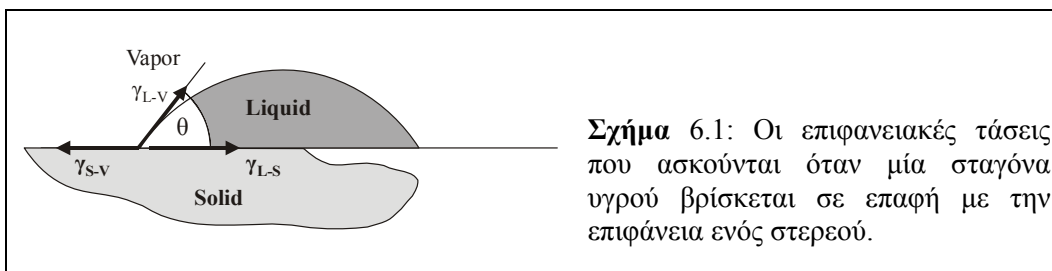
$$\mu = \frac{dE_s}{dn} = \frac{d(4\pi r^2\gamma)}{d(4\pi r^3/3\Omega)} = \frac{8\pi r\gamma dr}{(4\pi r^2/\Omega)dr} \Rightarrow \quad (6.1)$$

$$\boxed{\mu = \frac{2\Omega\gamma}{r}} \quad (6.2)$$

Επομένως τα μικρά σωματίδια έχουν μεγάλες τιμές χημικού δυναμικού μ και μεγάλη ικανότητα προς αντίδραση. Οι τιμές του μ είναι αριθμητικά μεγαλύτερες σε κοίλες ($r>0$) από ότι σε κυρτές επιφάνειες ($r<0$) ενώ σε επίπεδες επιφάνειες $\mu=0$ ($r=\infty$). Μεταξύ σωματιδίων που βρίσκονται σε επαφή, έχουν διαφορετική ακτίνα και μπορούν να ανταλλάξουν άτομα, τα μεγαλύτερα αυξάνονται σε μέγεθος εις βάρος των μικρότερων και η ελεύθερη ενέργεια μειώνεται καθώς προσεγγίζεται η κατάσταση ισορροπίας.

6.1 Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση λειτουργεί κατά μήκος ενός λεπτού επιφανειακού υμενίου που συνιστά την διεπιφάνεια μεταξύ 2 φάσεων (στερεά/στερεά, στερεά/υγρή, στερεά/αέρια). Στην απλούστερη περίπτωση μιας σταγόνας που βρίσκεται στην επιφάνεια ενός στερεού υπάρχουν 3 είδη επιφανειακών τάσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1, οι γ_{L-V} , γ_{L-S} και η γ_{S-V} που ασκούνται στις διεπιφάνειες υγρού-ατμού, υγρού-στερεού και στερεού-ατμού, αντίστοιχα. Τα βέλη στο σχήμα δείχνουν τις διευθύνσεις δράσεως των δυνάμεων που έχουν σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του εμβαδού των αντίστοιχων διεπιφανειών.



Εάν η σταγόνα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία, τότε οι δυνάμεις επιφανειακής τάσης πρέπει να εξισορροπούνται και επομένως:

$$\gamma_{S-V} = \gamma_{L-S} + \gamma_{L-V} \cos\theta \quad (6.3)$$

όπου η γωνία θ ονομάζεται *γωνία διαβροχής*. Όταν η $\theta=0$, τότε το υγρό εκτείνεται υπό μορφήν υμενίου και καλύπτει (ή διαβρέχει) την επιφάνεια. Αντίστοιχα όταν $\theta=180^\circ$ το ρευστό σχηματίζει μία σφαίρα, με ελάχιστη επιφάνεια επαφής με το στερεό. Επομένως καλή διαβροχή (που βελτιώνει τη σύμφυση) επιτυγχάνεται όταν η γ_{L-S} είναι μικρή και αυτό επιτυγχάνεται τεχνολογικά με κραματοποίηση ή την χρήση κατάλληλων πρόσθετων.

6.2 Πυρηνοποίηση

Πυρηνοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία μόρια αερίων αντιδραστηρίων ή ενός τήγματος «συσσωματώνονται» για να σχηματίσουν νησίδες/πυρήνες που ανάλογα με τις συνθήκες μεγαλώνουν ή επαναδιαλύονται στην ατμόσφαιρα από όπου προήλθαν. Η οδηγός δύναμη για την πυρηνοποίηση είναι η αρνητική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας $\Delta G_V = G_S - G_L$, όπου οι δείκτες V, S, L αντιστοιχούν στην αέρια, στερεή και υγρή φάση, αντίστοιχα.. Η πυρηνοποίηση συνιστά το αρχικό στάδιο της ανάπτυξης υλικών όγκου ή λεπτών υμενίων

επάνω σε υπόστρωμα. Επομένως η καλή κατανόηση και ο έλεγχος των μηχανισμών που διέπουν την πυρηνοποίηση και ανάπτυξη επιτρέπουν την δημιουργική σύνθεση ή και τροποποίηση υλικών και τον καλό έλεγχο των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων. Διακρίνονται δύο είδη πυρηνοποίησης:

- **Η ομογενής πυρηνοποίηση** που συμβαίνει όταν πυρήνες του νέου υλικού (ή της καινούριας φάσης) σχηματίζονται αυθορμήτως, χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση με άλλο υλικό ή άλλη φάση, π.χ. αυθόρμητη συμπύκνωση ατμών στην αέριο φάση. Στις αρχικές φάσεις του σχηματισμού πυρήνων σε έναν υπέρκορο ατμό ή ένα τήγμα υπάρχουν πολλοί μικροί σφαιρικοί πυρήνες ακτίνας r που σχηματίζονται αυθορμήτως, χωρίς να μεσολαβήσει αλληλεπίδραση με στερεές επιφάνειες (π.χ. με τα τοιχώματα του δοχείου που περιέχει το τήγμα ή την επιφάνεια ενός υποστρώματος).
- **Η ετερογενής πυρηνοποίηση** που καταλύεται από την παρουσία ετερογενών στοιχείων, όπως για παράδειγμα ενός υποστρώματος, των τοιχωμάτων ενός δοχείου ή ιζημάτων (precipitates). Η ακριβής μαθηματική περιγραφή της ετερογενούς πυρηνοποίησης είναι δύσκολη επειδή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η γεωμετρία της επιφάνειας και το πλήθος των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους πυρήνες και τα υποστρώματα/τοιχώματα.

Πυρηνοποίηση στην αέριο φάση: Θεωρούμε την περίπτωση ανάπτυξης ενός λεπτού υμενίου από τον ατμό σε στερεό υπόστρωμα. Εάν P_∞ είναι η πίεση ισορροπίας των ατμών (equilibrium vapor pressure) επάνω από ένα στερεό υπόστρωμα, τότε δεν θα συμβεί καμιά αλλαγή στη διεπιφάνεια αερίου/ στερεού, δηλ. το στερεό δεν θα εξαχνωθεί και το αέριο δεν θα συμπυκνωθεί. Αν όμως ο ατμός είναι υπέρκορος, δηλ. η πίεση του ατμού P_0 είναι μεγαλύτερη της P_∞ , τότε δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες για πυρηνοποίηση.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά άτομο ανάμεσα στον ατμό και το στερεό δίνεται από τη σχέση:

$$G_V = kT \int_{P_0}^{P_\infty} \frac{dP}{P} = -kT \ln \frac{P_0}{P_\infty} \quad (6.4)$$

και η αντίστοιχη μεταβολή στη μονάδα του όγκου είναι

$$\Delta G_V = -nkT \ln \frac{P_0}{P_\infty} \quad (6.5)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου στο στερεό.

Κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης, και καθώς εξελίσσεται η μετατροπή των ατμών σε στερεό, σχηματίζονται μικροί πυρήνες που συσσωματώνονται (coalesce) και αναπτύσσονται σε μέγεθος. Η μετατροπή αυτή συνοδεύεται από την έλκυση ποσού ελεύθερης ενέργειας ΔG_V λόγω σχηματισμού του νέου πυρήνα. Ταυτόχρονα ο σχηματισμός της επιφάνειας ανάμεσα στις 2 φάσεις συνεπάγεται αύξηση της ελεύθερης ενέργειας κατά ποσό γ ανά μονάδα επιφάνειας.

Πυρηνοποίηση σε τήγμα: Η μεταβολή της χημικής ενέργειας ΔG_V που συνοδεύει την πυρηνοποίηση σε τήγμα συνδέεται με την ενθαλπία και την εντροπία του συστήματος σύμφωνα με τη σχέση: $\Delta G_V = \Delta H_V - T \Delta S_V$. Στη θερμοκρασία τήξης T_M , ισχύει: $\Delta S_V = \Delta H_F / T_M$, όπου ΔH_F είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Επομένως:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_F (T_M - T)}{T_M} = \frac{\Delta H_F \Delta T}{T_M} \quad (6.6)$$

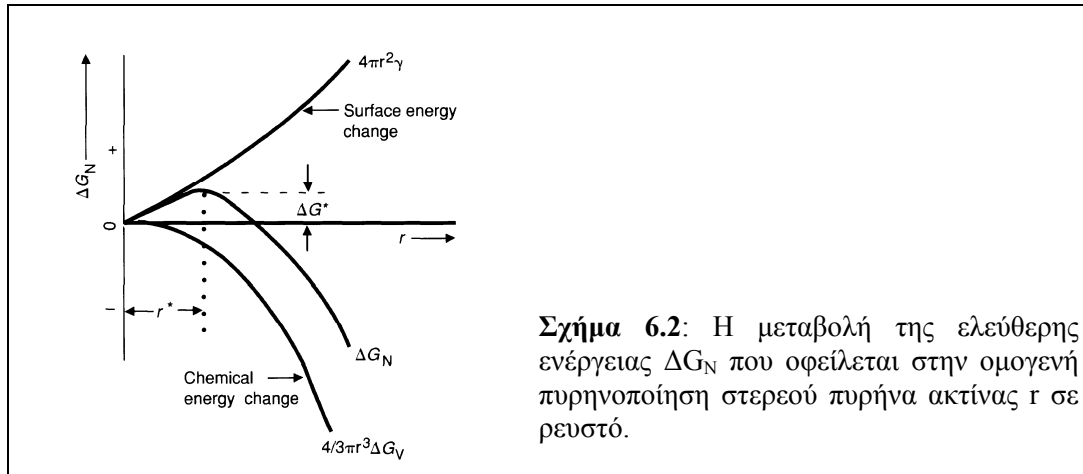
Όπως φαίνεται από την ανωτέρω σχέση η μεταβολή ΔG_V (καθώς και το φράγμα δυναμικού για την πυρηνοποίηση) εξαρτάται γραμμικά από τον βαθμό του supercooling του τήγματος ΔT , δηλαδή από τη διαφορά του σημείου τήξεως T_M από την πραγματική θερμοκρασία του τήγματος.

Η ολική μεταβολή της ΔG_N για ένα σφαιρικό πυρήνα ισούται με την ενέργεια ενεργοποίησης για την πυρηνοποίηση και δίδεται από τη σχέση:

$$\Delta G_N = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \quad (6.7)$$

όπου το ΔG_V δίνεται από τις σχέσεις 6.5 και 6.6 για πυρηνοποίηση στην αέριο φάση και το τήγμα, αντίστοιχα.

Η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG_N συναρτήσει της ακτίνας r των πυρήνων φαίνεται στο Σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2: Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG_N που οφείλεται στην ομογενή πυρηνοποίηση στερεού πυρήνα ακτίνας r σε ρευστό.

Στη σχέση (6.7) η επιφανειακή τάση (ή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια) γ είναι θετική και έχει μονάδες ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας. Αντίθετα το ΔG_V , που μετράται ανά μονάδα όγκου, παίρνει αρνητικές τιμές (προφανώς εάν $G_L < G_S$ το ρευστό είναι σταθερό και δεν συμβαίνει πυρηνοποίηση) για κάθε αυθόρμητη αντίδραση. Επομένως η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια μεγιστοποιείται όταν οι πυρήνες έχουν την κρίσιμη ακτίνα r_{crit} που υπολογίζεται αν θέσουμε $d\Delta G_N/dr=0$:

$$r_{crit} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (6.8)$$

Η αντίστοιχη κρίσιμη τιμή της ελεύθερης ενέργειας ΔG_{crit}^* , που ισούται με το φράγμα δυναμικού για την πυρηνοποίηση, δίδεται από την σχέση:

$$\Delta G_{crit}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (6.9)$$

Πυρήνες με ακτίνα $r < r_{crit}$ μειώνουν την ελεύθερη ενέργειά τους μειώνοντας την ακτίνα τους ενώ πυρήνες με $r > r_{crit}$ μειώνουν την ελεύθερη ενέργειά τους αυξάνοντας την ακτίνα τους. Για μεγάλες τιμές του λόγου P_0/P_∞ (σχέση 6.5) ή του ΔT (σχέση 6.6) αυξάνεται η ΔG_V και επομένως μειώνεται η r_{crit} .

Η συγκέντρωση των κρίσιμων πυρήνων ($r=r_{crit}$) δίδεται από τη σχέση

$$n_{crit} = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad (6.10)$$

όπου n_0 είναι ο αριθμός των σωματιδίων στην καινούρια στερεή φάση. Εάν τ είναι ο μέσος χρόνος ζωής των κρίσιμων πυρήνων, τότε η ταχύτητα πυρηνοποίησης δίδεται από τη σχέση:

$$R_n = \frac{n_{crit}}{\tau} = \frac{n_o}{\tau} \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad (6.11)$$

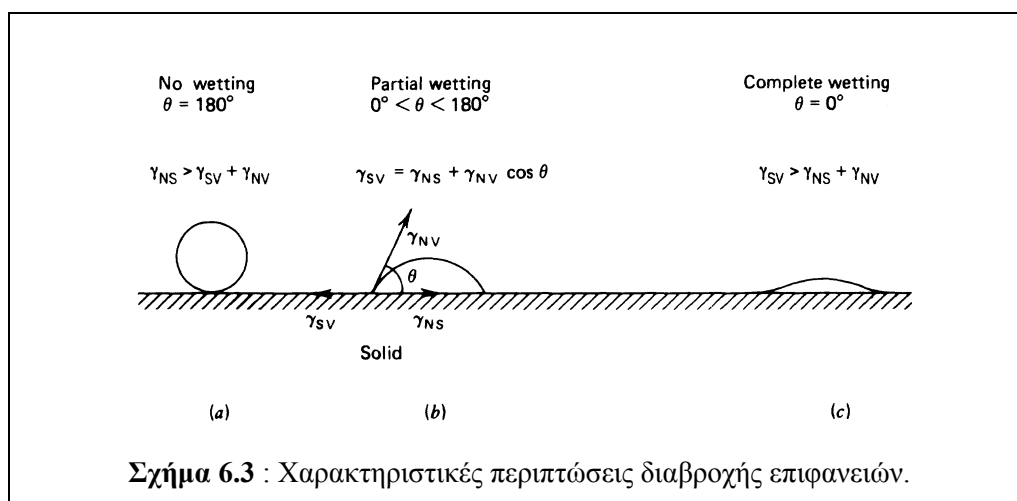
Κατά την επιταξιακή ανάπτυξη των υλικών η πυρηνοποίηση δεν πρέπει να συμβαίνει στην αέριο φάση (όπου δεν είναι ελεγχόμενη) αλλά επάνω σε ένα υποστρώμα, δηλ. είναι ετερογενής. Η παρουσία του υποστρώματος διαφοροποιεί τη διαδικασία επειδή πλέον υπάρχει και το φαινόμενο της διαβροχής (wetting) του υποστρώματος. Επίσης βελτιώνει την ποιότητα του αναπτυσσομένου κρυστάλλου αφού η ανάπτυξη επί του υποστρώματος γίνεται σε 2 αντί σε 3 διαστάσεις.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης των πυρήνων σε ένα τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται από την παρακάτω σχέση που προκύπτει αν αντικαταστήσουμε τις σχέσεις (6.6) και (6.9) στην (6.10):

$$n_{crit} = n_o \left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3RT(\Delta H_F \Delta T / T_M)^2} \right) \text{ πυρήνες/cm}^3 \quad (6.12)$$

Όπως φαίνεται από την ανωτέρω σχέση, η συγκέντρωση των πυρήνων μειώνεται όταν η θερμοκρασία προσεγγίζει την θερμοκρασία τήξεως.

Αν υποθέσουμε έναν σφαιρικό πυρήνα στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, τότε η έκταση της διαβροχής εξαρτάται από τα σχετικά μεγέθη των δυνάμεων επιφανειακής τάσης γ_{NS} , γ_{SV} και γ_{NV} , όπου οι δείκτες N, S, V συμβολίζουν τον πυρήνα, το στερεό και τον ατμό, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:



Σχήμα 6.3 : Χαρακτηριστικές περιπτώσεις διαβροχής επιφανειών.

1. Όταν $\gamma_{NS} > \gamma_{SV} + \gamma_{NV}$, δεν υπάρχει διαβροχή (υπό αυτή τη συνθήκη η διαβροχή θα προκαλούσε αύξηση της ελεύθερης ενέργειας).

2. Όταν $\gamma_{SV} > \gamma_{NS} + \gamma_{NV}$, συμβαίνει πλήρης διαβροχή, αφού η αύξηση της γωνίας θ συνεπάγεται μείωση της ελεύθερης ενέργειας.
3. Μερική διαβροχή συμβαίνει όταν υπάρχει ισορροπία δυνάμεων, δηλ. όταν

$$\gamma_{SV} = \gamma_{NS} + \gamma_{NV} \cos \theta, \text{ όπου } \theta \text{ είναι η γωνία διαβροχής.}$$

Η επιφανειακή ενέργεια του πυρήνα είναι ίση προς $\gamma_{NS}S_{NS} + \gamma_{NV}S_{NV} - \gamma_{SV}S_{NS}$, , όπου με S συμβολίζεται το εμβαδόν των επιφανειών που υφίστανται στην ανωτέρω σχέση. Μεταξύ αυτών, η S_{NS} είναι η καινούρια επιφάνεια που δημιουργείται ανάμεσα στον πυρήνα και το υπόστρωμα με επιφανειακή ενέργεια γ_{NS} , S_{NV} είναι η καινούρια επιφάνεια που δημιουργείται ανάμεσα στον πυρήνα και την αέριο φάση με επιφανειακή ενέργεια γ_{NV} ενώ S_{NS} με επιφανειακή ενέργεια γ_{NS} είναι η επιφάνεια που υπήρχε ανάμεσα στο υπόστρωμα και την αέριο φάση και η οποία καταστρέφεται λόγω σχηματισμού του πυρήνα. Η κρίσιμη ενέργεια για ετερογενή πυρηνοποίηση υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση (6.6) και δίδεται από τη σχέση:

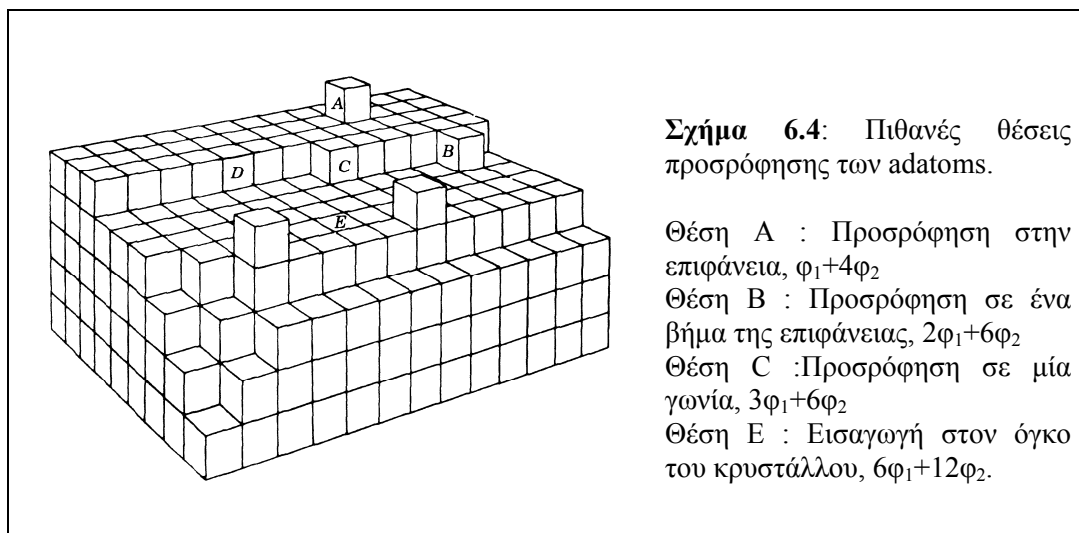
$$\Delta G_{\text{hetero}} = \Delta G_{\text{homo}} \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \ll \Delta G_{\text{homo}} \quad (6.13)$$

όπου ΔG_{homo} είναι η αντίστοιχη ενέργεια για ομογενή πυρηνοποίηση. Ποιοτικά, η μικρότερη τιμή της ΔG_{hetero} αποδίδεται στο γεγονός ότι το πλήθος των ατόμων που απαιτούνται για τον ετερογενή σχηματισμό ενός κρίσιμου πυρήνα είναι μικρότερο από ότι στην περίπτωση ενός ομογενούς πυρήνα της ίδιας ακτίνας. Όταν συμβαίνει διαβροχή ($\theta \cong 0^\circ$), η παρουσία του υποστρώματος μειώνει σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης για πυρηνοποίηση, και γι' αυτό το λόγο η πλειοψηφία των αντιδράσεων που περιλαμβάνουν αλλαγές φάσης γίνεται επάνω σε υποστρώματα. Επίσης από την εξίσωση (6.13) προκύπτει η μεγάλη σημασία της ποιότητας της επιφάνειας του υποστρώματος για την επιταξιακή ανάπτυξη. Η παρουσία ανωμαλιών και ατελειών στην επιφάνεια αυξάνει τοπικά την επιφάνεια με αποτέλεσμα την σημαντική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης για πυρηνοποίηση.

Για αμφότερες τις περιπτώσεις της ομο- και ετερογενούς πυρηνοποίησης στην αέριο φάση, η ταχύτητα του φαινομένου αυξάνεται ταχύτατα με τον λόγο κορεσμού P_0/P_∞ . Επομένως για την επαναλήψιμη ανάπτυξη υμενίων υψηλής ποιότητας απαιτείται πολύ καλός έλεγχος παραμέτρων όπως οι μερικές πιέσεις των αντιδραστηρίων, η θερμοκρασία και οι συνθήκες ροής των αντιδραστηρίων. Επίσης το $\Delta G_V \rightarrow 0$ όταν $T \rightarrow T_M$, επομένως αυξανόμενης της θερμοκρασίας μειώνεται η συγκέντρωση των πυρήνων και η ταχύτητα πυρηνοποίησης ενώ

βελτιώνεται η κρυσταλλική ποιότητα των αναπτυσσομένων υμενίων. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές για ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη όπου συχνά η ανάπτυξη είναι τρισδιάστατη και εξελίσσεται με ανάπτυξη και «συγκόλληση» (coalescence) μεμονωμένων νησίδων. Αυτό έχει σαν συνέπεια την εμφάνιση ατελειών στις επιφάνειες επαφής, π.χ. εξαρμώσεις ελίκωσης (threading dislocations) & σφάλματα επιστοίβασης (stacking faults), που διαδίδονται στο αναπτυσσόμενο υμένιο. Επομένως η 3-διάστατη ανάπτυξη είναι ανεπιθύμητη.

Πλήρης διαβροχή συμβαίνει συνήθως κατά την ομοεπιταξιακή ανάπτυξη και εφ' όσον η επιφάνεια του υποστρώματος είναι ατομικώς καθαρή. Σε αυτή την περίπτωση η ανάπτυξη μπορεί να θεωρηθεί σαν διδιάστατη διαδοχική προσθήκη υλικού στην επιφάνεια του κρυσταλλικού υποστρώματος. Ένα σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τις πιθανές θέσεις προσκόλλησης πυρήνων στο αναπτυσσόμενο υλικό φαίνεται στο Σχήμα 6.4, στο οποίο θεωρούμε ότι κρύσταλλος κυβικής συμμετρίας αναπτύσσεται με προσθήκη ατόμων (adatoms) τα οποία συμβολίζονται με κύβους. Οι κύβοι προσαρτώνται στους πλησιέστερους γείτονές τους με ενέργεια σύνδεσης ϕ_1 /πλευρά για τους πρώτους γείτονες και ϕ_2 /γωνία με τους δεύτερους γείτονες, με τους οποίους έχουν κοινές γωνίες. Οι ενέργεια σύνδεσης για μερικές χαρακτηριστικές θέσεις των adatoms φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Επομένως η επιταξιακή ανάπτυξη γίνεται ως εξής: άτομα που προσπίπτουν στην επιφάνεια διαχέονται στην επιφάνεια έως ότου ενσωματωθούν στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο ή εκροφηθούν (desorption) από την επιφάνεια. Ο ρυθμός εκρόφησης είναι μεγαλύτερος για θέσεις με μικρή ενέργεια σύνδεσης και επομένως θέσεις όπως οι B και C είναι προτιμητέες για την ανάπτυξη.

Τι συμβαίνει όμως στην πραγματικότητα?? Η υπόθεση ότι η ανάπτυξη γίνεται στις 2 διαστάσεις (layer by layer) συνιστά μια υπεραπλούστευση. Η 2-διάστατη ανάπτυξη συμβαίνει μόνο κάτω από εξαιρετικά αργές συνθήκες ανάπτυξης που είναι οικονομικά ασύμφορες. Στην πραγματικότητα η ανάπτυξη γίνεται ταυτοχρόνως σε αρκετά ατομικά επίπεδα, λόγω της παρουσίας ατελειών που εισάγουν σκαλοπάτια στην επιφάνεια, την προσρόφηση συσσωματωμάτων κλπ. Η επιταξιακή ανάπτυξη γίνεται σε επιφάνειες που είναι κομμένες 2-4° εκτός ενός κυρίου άξονα έτσι ώστε να υπάρχουν αρκετές προτιμητέες θέσεις προσρόφησης και ανάπτυξης (kinks). Έτσι επιτυγχάνεται καλή κρυσταλλική ποιότητα για ταχύτητες ανάπτυξης που είναι οικονομικά συμφέρουσες για τη βιομηχανία. Επίσης η θερμοκρασία ανάπτυξης επιλέγεται έτσι ώστε τα adatoms να έχουν τη μεγαλύτερη δυνατή ευκινησία επάνω στο υπόστρωμα υπό συνθήκες της μικρότερης δυνατής αλληλοδιάχυσης (interdiffusion).

6.3 Εφαρμογές της πυρηνοποίησης

Ένα απλό παράδειγμα ετερογενούς πυρηνοποίησης είναι αυτό του σχηματισμού μίας της σταγόνας στην επίπεδη επιφάνεια ενός στερεού και του σχηματισμού πυρήνων στα τοιχώματα δοχείου που περιέχει ένα τήγμα. Λόγω των σχηματιζόμενων δεσμών με τη στερεά επιφάνεια η ενέργεια για την ετερογενή πυρηνοποίηση είναι πολύ μικρότερη από αυτή που απαιτείται για ομογενή πυρηνοποίηση, όπως φαίνεται από τη σχέση (6.13).

6.3.1 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα η πυρηνοποίηση είναι το πρώτο στάδιο της ανάπτυξης λεπτών κρυσταλλικών υμενίων επάνω σε κρυσταλλικά υποστρώματα (επιταξιακή ανάπτυξη). Υπάρχουν τρεις βασικοί μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων:

- 1) Ο μηχανισμός της ανάπτυξης νησίδων (Volmer-Weber)
- 2) Ο μηχανισμός της ανάπτυξης διαδοχικών ατομικών επιπέδων (layer-by-layer ή Frank-Van der Merwe)
- 3) Ο μηχανισμός Stranski-Krastanov

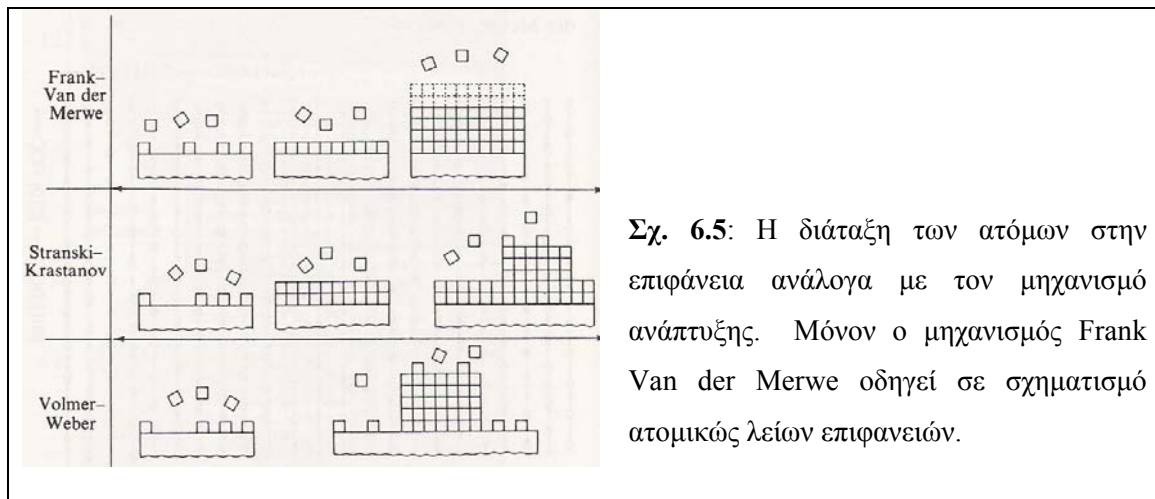
Ο μηχανισμός της ανάπτυξης νησίδων απαντάται όταν οι υπερκρίσιμοι πυρήνες αναπτύσσονται στις τρεις διευθύνσεις και σχηματίζουν νησίδες. Ο μηχανισμός αυτός

συμβαίνει όταν τα άτομα ή τα μόρια που αποτελούν το αναπτυσσόμενο υμένιο δεσμεύονται ισχυρότερα μεταξύ τους από ότι με το υπόστρωμα. Ο μηχανισμός συνήθως απαντάται κατά την ανάπτυξη μετάλλων και ημιαγωγών σε υποστρώματα οξειδίων.

Το αντίθετο συμβαίνει στον μηχανισμό Frank-Van der Merwe όπου οι κρίσιμοι πυρήνες αναπτύσσονται στις δύο διαστάσεις και σχηματίζουν επίπεδα υμένια. Σε αυτή την περίπτωση τα άτομα δεσμεύονται ισχυρότερα στο υπόστρωμα από ότι μεταξύ τους. Ο μηχανισμός αυτός απαντάται συνήθως στην ανάπτυξη ημιαγωγικών υμενίων.

Ο μηχανισμός Stranski-Krastanov αποτελεί ένα συνδυασμό των ανωτέρω δύο μηχανισμών ανάπτυξης. Μετά την ανάπτυξη 1-2 ατομικών επιπέδων υπερισχύει ο μηχανισμός των νησίδων. Ο μηχανισμός Stranski-Krastanov είναι συνήθης και απαντάται κατά την ανάπτυξη ετεροεπαφών μετάλλου-μέταλλου και μετάλλου-ημιαγωγού.

Ένα σχηματικό διάγραμμα της ανάπτυξης λεπτών υμενίων με τους ανωτέρω τρεις μηχανισμούς φαίνεται στο Σχ.6.5.



Δύο από τις συνηθέστερες μεθόδους επιταξίας είναι:

- 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).
- από την αέρια φάση (chemical vapor deposition-CVD ή vapor phase epitaxy-VPE): τα αέρια αντιδραστήρια προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος όπου αντιδρούν και παρέχουν τα στοιχεία από τα οποία σχηματίζεται το επιταξιακό υμένιο ενώ τα αέρια

υποπροϊόντα εκροφώνται από την επιφάνεια και απομακρύνονται από κατάλληλο σύστημα άντλησης.

Στην CVD η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι υψηλή και επομένως τα προσροφημένα στοιχεία είναι ευκίνητα και διαχέονται ταχέως στην επιφάνεια μέχρις ότου προσκολληθούν σε κατάλληλη θέση και ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο υμένιο. Εναλλακτικά, σταθεροί πυρήνες του υπό ανάπτυξη υλικού μπορούν να σχηματισθούν στην αέριο φάση (ομογενής πυρηνοποίηση) όπου λειτουργούν σαν κέντρα ετερογενούς πυρηνοποίησης και μεγαλώνουν σχηματίζοντας μεγάλα σωματίδια. Η πυρηνοποίηση στην αέριο φάση είναι ανεπιθύμητη επειδή δεν είναι ελεγχόμενη, εισάγει ατέλειες στο αναπτυσσόμενο υμένιο και προκαλεί πολυκρυσταλλική ανάπτυξη.

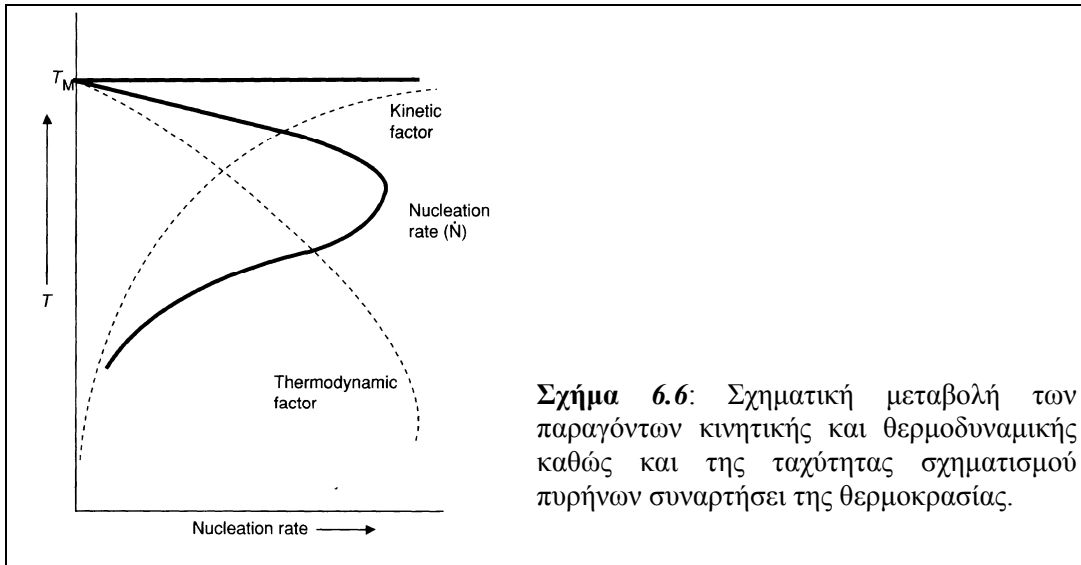
Στην LPE η ανάπτυξη γίνεται με ανάλογο τρόπο. Η ετερογενής πυρηνοποίηση γίνεται σε ένα υπέρκορο διάλυμα επάνω στο κρυσταλλικό υπόστρωμα. Χρησιμοποιώντας την κατάλληλη βαθμίδα θερμοκρασίας αποφεύγεται η ετερογενής πυρηνοποίηση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή/και η ομογενής πυρηνοποίηση στο διάλυμα.

Σε αμφότερες τις μεθόδους οι πυρήνες που αποκτούν ακτίνα r_{crit} αυξάνουν συνεχώς το μέγεθός τους μέχρι να συνενωθούν και να αποτελέσουν ένα συνεχές υμένιο. Ο αριθμός των κρίσιμων πυρήνων δίδεται από τη σχέση (6.10). Η ανάπτυξη του μεγέθους των πυρήνων περιορίζεται από τη διάχυση μέσα στο διάλυμα/τήγμα ή στην αέριο φάση. Αν E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση, τότε ο ρυθμός ανάπτυξης των πυρήνων δίνεται από τη σχέση:

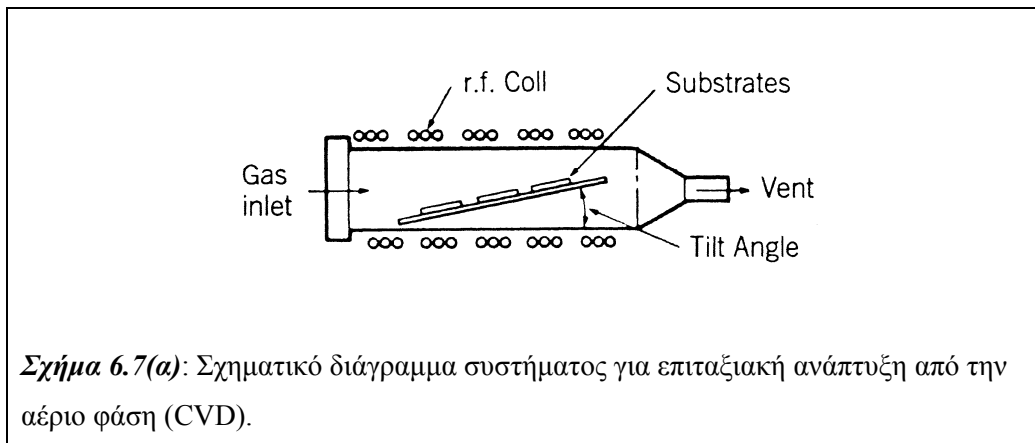
$$R_n = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (6.14)$$

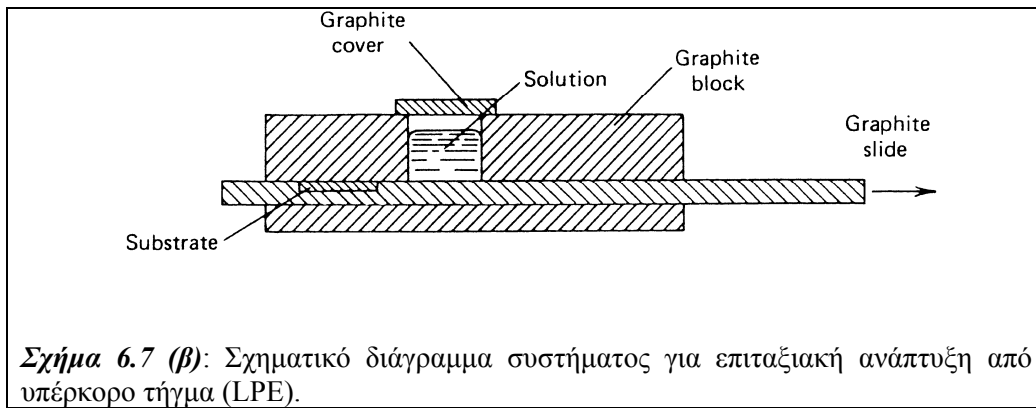
όπου A σταθερά, $\exp(-\Delta G_{crit}/kT)$ είναι ο παράγων θερμοδυναμικής και $\exp(-E_d/kT)$ είναι ο παράγων κινητικής.

Η γραφική παράσταση του R_n συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνεται στο Σχήμα 6.6 όπου είναι προφανές ότι η μέγιστη ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων συμβαίνει σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου μετασχηματισμού (τήξης, αλλαγής φάσης κλπ).



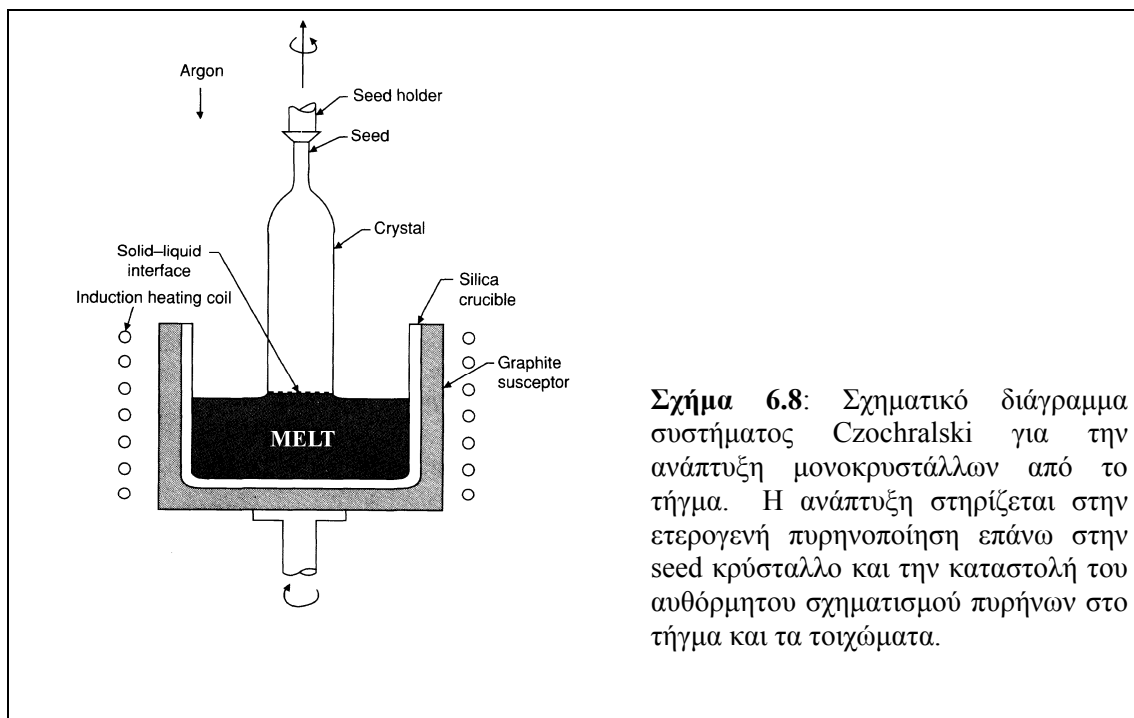
Στην LPE η ανάπτυξη περιορίζεται από την σχετικά βραδεία διάχυση μέσα στο διάλυμα/τήγμα και επομένως είναι σχετικά αργή. Αντίθετα στην CVD η ανάπτυξη των κρίσιμων πυρήνων είναι ταχύτερη αφού η διάχυση γίνεται στην αέριο φάση. Επομένως η CVD χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ταχύτητα ανάπτυξης των υμενίων ενώ η LPE από καλύτερο έλεγχο της πυρηνοποίησης και της ποιότητας των υμενίων. Σχηματικά διαγράμματα συστημάτων που χρησιμοποιούνται για ανάπτυξη κατά LPE και CVD φαίνονται στο Σχήμα 6.8(α) και (β), αντίστοιχα.





6.3.2 Ανάπτυξη μονοκρυστάλλων

Ο συνήθης τρόπος ανάπτυξης μονοκρυστάλλων μεγάλων διαστάσεων είναι από το τήγμα που βρίσκεται σε θερμοκρασία $T \leq T_M$, όπου T_M είναι η θερμοκρασία τήξης. Εάν στο τήγμα εισάγουμε έναν «πυρήνα», δηλ. ένα μικρό κομμάτι προσανατολισμένου μονοκρυστάλλου (seed crystal), τότε δεν αναπτύσσονται άλλοι ανεξάρτητοι πυρήνες. Αντίθετα οι πυρήνες του στερεού εναποτίθενται επάνω στο seed, προκαλώντας την ανάπτυξη των διαστάσεών του, ενώ διατηρείται ο αρχικός του προσανατολισμός. Το σχηματικό διάγραμμα ενός συστήματος ανάπτυξης από το τήγμα (puller) φαίνεται στο Σχήμα 6.8. Το σύστημα περιστρέφει και σταδιακά ανυψώνει τον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο, η ανάπτυξη του οποίου συνεχίζεται στη διεπιφάνεια στερεού/τήγματος.



Οι μονοκρύσταλλοι που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία της μικρο-και της οπτο-ηλεκτρονικής (Si, GaAs κλπ) αναπτύσσονται με αυτή τη μέθοδο. Η γεωμετρία του συστήματος και οι συνθήκες ανάπτυξης προσαρμόζονται στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υπό ανάπτυξη υλικού. Όμως όλα τα συστήματα ανάπτυξης από το τήγμα έχουν το εξής κοινό χαρακτηριστικό: *καταστέλλουν (suppress) τον αυθόρμητο σχηματισμό πυρήνων και προάγουν την ετερογενή ανάπτυξη (με την μέγιστη δυνατή ταχύτητα που επιτρέπει να διατηρείται ο μονοκρυσταλλικός χαρακτήρας) επάνω στον seed κρύσταλλο.*

Κεφάλαιο 7: Διάχυση και εφαρμογές.

Στα υλικά συστήματα που δεν βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας αναπτύσσονται δυνάμεις που τείνουν να την αποκαταστήσουν. Φαινόμενα μεταφοράς μάζης ή διάχυσης εμφανίζονται όταν υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης ενώ η χρονική εξέλιξη της μεταβολής της χημικής σύστασης και της δομής των υλικών περιγράφεται από την κινητική. Στην τεχνολογία υλικών οι βαθμίδες συγκέντρωσης χρησιμοποιούνται πολύ συχνά με στόχο την μεταβολή της χημικής σύστασης των υλικών κοντά στην επιφάνειά τους. Σημαντικές εφαρμογές που στηρίζονται σε φαινόμενα διάχυσης είναι:

- Η εισαγωγή άνθρακα ή αζώτου σε μαλακά ατσάλια με σκοπό την σκλήρυνσή τους
- Η διάχυση προσμείξεων σε ημιαγωγούς (π.χ. B και P σε Si).
- Οξειδωση (π.χ. ανάπτυξη SiO_2 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. Η διάχυση χρησιμοποιείται για την κατασκευή βάσεων, εκπομπών και αντιστάσεων στην τεχνολογία των διπολικών τρανζίστορ, για την κατασκευή πηγών και απαγωγών και για την εισαγωγή προσμείξεων σε πολυκρυσταλλικό Si στην τεχνολογία MOS. Οι προσμείξεις εισάγονται με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους:

1. Διάχυση σε υψηλές θερμοκρασίες από αέριο πηγή
2. Διάχυση από οξείδιο εμπλουτισμένο σε προσμείξεις
3. Διάχυση και ανόπτηση από ένα εμφυτευμένο υμένιο. Η ανόπτηση που συνοδεύει διαδικασίες εμφύτευσης με σκοπό την αποκατάσταση της κρυσταλλικότητας και την ενεργοποίηση των προσμείξεων συνοδεύεται σχεδόν πάντα και από διάχυση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εμφύτευση επιτρέπει καλύτερο έλεγχο της συγκέντρωσης των προσμείξεων και επομένως τείνει να αντικαταστήσει τη διάχυση από αέριο πηγή ή από οξείδιο.

Η διάχυση περιγράφεται με δύο διαφορετικές θεωρίες. Την *θεωρία της συνέχειας του Fick*, που περιγράφει το φαινόμενο βάσει της εξίσωσης του Fick και χρησιμοποιώντας

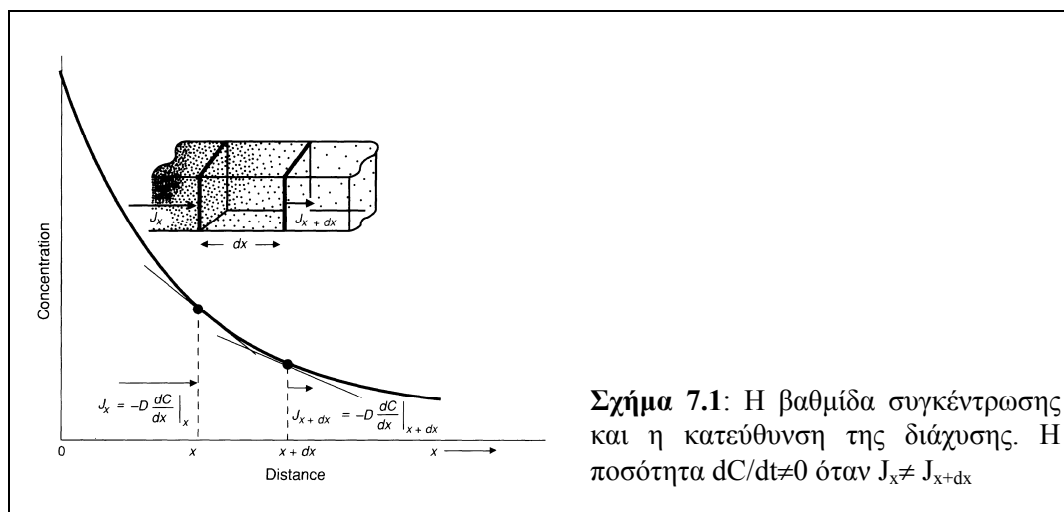
κατάλληλους συντελεστές διάχυσης, και την *ατομιστική θεωρία* που στηρίζεται σε αλληλεπίδραση των προσμειξέων με ατέλειες δομής. Οι νόμοι του Fick περιγράφουν ικανοποιητικά τις κατανομές των προσμειξέων όταν οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές. Στην αντίθετη περίπτωση επιβάλλεται η χρήση συντελεστή διάχυσης που εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προσμειξέων (σε αυτή την περίπτωση, οι τιμές των συντελεστών διάχυσης προσδιορίζονται από ανάλυση Boltzmann-Matano).

7.1 Μαθηματική περιγραφή της διάχυσης

Η διάχυση είναι η μεταφορά ατόμων ή μορίων σε μήτρα κάποιου υλικού υπό την επίδραση βαθμίδος συγκέντρωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα διαχεόμενα άτομα είναι διαφορετικά από αυτά που συνιστούν τη μήτρα, αν και πολύ συχνά μελετώνται και περιπτώσεις *αυτο-διάχυσης* (self-diffusion), π.χ. διάχυση ραδιενεργών ισοτόπων σε μήτρα του αυτού στοιχείου. Η βασική εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο της διάχυσης δίδεται από τον νόμο του Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7.1)$$

όπου J είναι η ροή (άτομα/cm²s), C είναι η συγκέντρωση (άτομα/cm³) και D είναι ο συντελεστής διάχυσης (cm²/s). Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η διάχυση γίνεται αντίθετα στη βαθμίδα συγκέντρωσης, δηλ. από περιοχές μεγάλης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης της πρόσμειξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1.



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

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] \quad (7.2)$$

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

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{2ος νόμος του Fick} \quad (7.3)$$

Η μερική διαφορική εξίσωση (7.3) περιγράφει τη διάχυση κάτω από συνθήκες non-steady-state και υπό την υπόθεση ότι ο συντελεστής διάχυσης D είναι σταθερός. Η συνθήκη της steady-state διάχυσης αντιστοιχεί στην περίπτωση $\partial C(x,t)/\partial t = 0$, δηλαδή όταν η κατανομή της συγκέντρωσης είναι γραμμική και το J (ροή μάζας) είναι σταθερό σε κάθε επίπεδο (τομή) του συστήματος.

Οι συνηθέστερες λύσεις της (7.3) (για D =σταθερό), που αναπτύσσονται περαιτέρω, είναι για τις περιπτώσεις της :

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

7.1.1 Σταθερή επιφανειακή συγκέντρωση

Η λύση της εξίσωσης (7.3) που ικανοποιεί τις αρχικές και οριακές συνθήκες είναι:

$$\left| \begin{array}{ll} \text{αρχική συνθήκη:} & C(x,0)=0 \text{ (για } t=0) \\ \text{οριακές συνθήκες;} & C(0,t)=C_s \text{ και } C(\infty,t)=0 \end{array} \right.$$

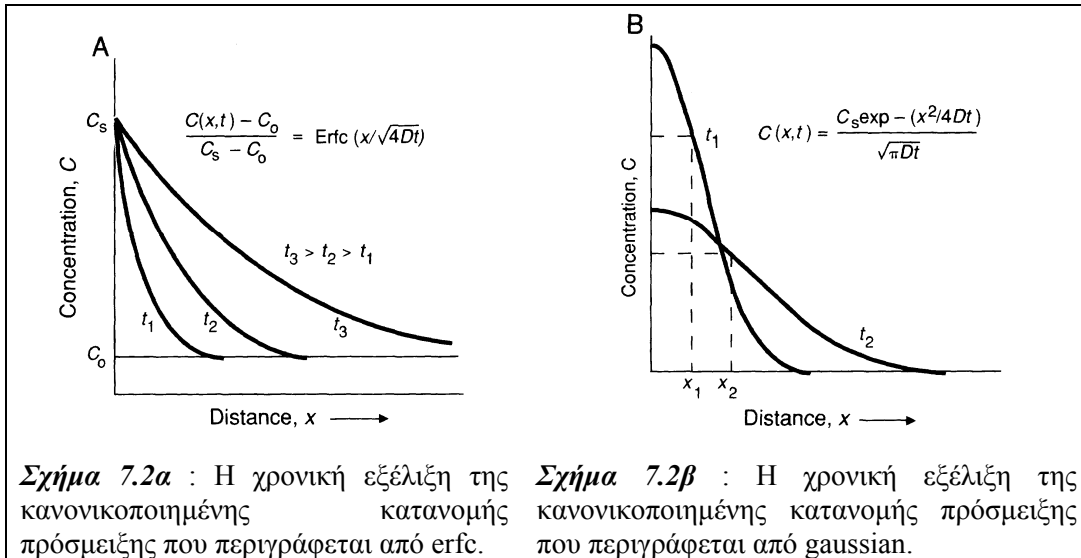
$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (7.4)$$

όπου C_s είναι η σταθερή συγκέντρωση στην επιφάνεια (άτομα/cm³), D είναι ο σταθερός συντελεστής διάχυσης, x είναι η απόσταση από την επιφάνεια (που βρίσκεται στο $x=0$), t είναι ο χρόνος διάχυσης σε sec και erfc είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (complementary error function) που ορίζεται από τη σχέση:

$$\operatorname{erfc}\left(x/\sqrt{4Dt}\right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} \exp(-z^2) dz \quad (7.5)$$

Για μικρές τιμές του ορίσματος ισχύει: $\operatorname{erfc}\left(x/\sqrt{4Dt}\right) \cong 1 - x/\sqrt{4Dt}$ (7.6)

Η κανονικοποιημένη erfc φαίνεται στο Σχήμα 7.2α.



7.1.2 Σταθερή συνολική συγκέντρωση πρόσμειξης (predeposition diffusion).

Όταν στην επιφάνεια του δείγματος έχουμε σταθερή συγκέντρωση πρόσμειξης αντιμετωπίζουμε την απλούστερη των περιπτώσεων. Ισχύουν οι εξής αρχικές και οριακές συνθήκες:

$$\left| \begin{array}{l} \text{αρχική συνθήκη:} \\ \text{οριακές συνθήκες:} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} C(x,0)=0 \\ \int_0^{\infty} C(x,t) dx = S \text{ και } C(x,\infty)=0 \end{array}$$

Η κατανομή περιγράφεται από την Gaussian :

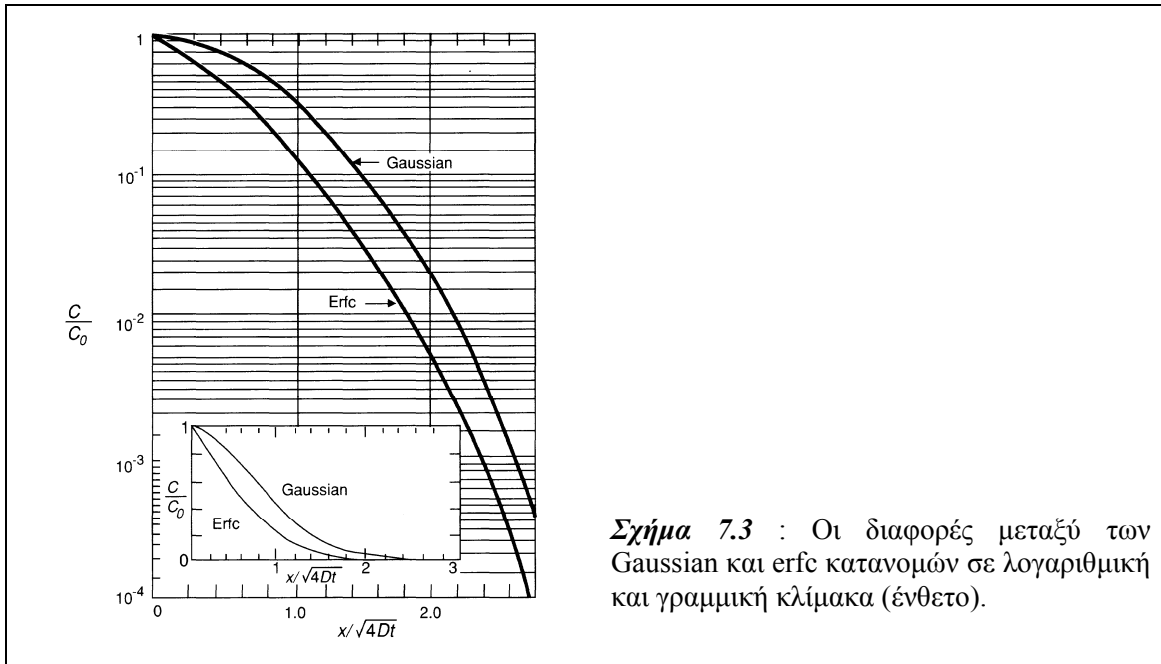
$$C(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.7)$$

Η συγκέντρωση στην επιφάνεια C_s υπολογίζεται αν θέσουμε $x=0$ και βρίσκεται ίση προς

$$C_s = C(0,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (7.8)$$

Η χρονική εξέλιξη της κατανομής που περιγράφεται από τη σχέση (7.7) φαίνεται στο Σχήμα 7.2β.

Η σύγκριση των κατανομών Gaussian και erfc, σε λογαριθμική και γραμμική (ένθετο σχήμα) κλίμακα, φαίνεται στο Σχήμα 7.3



Σχήμα 7.3 : Οι διαφορές μεταξύ των Gaussian και erfc κατανομών σε λογαριθμική και γραμμική κλίμακα (ένθετο).

Ανεξαρτήτως της γεωμετρίας του πειράματος η κατανομή της συγκέντρωσης του διαχεόμενου στοιχείου δίδεται από μία υπέρθεση συναρτήσεων gaussian. Μέτρο της απόστασης στην οποία διαχέονται τα άτομα της πρόσμειξης από μία σημειακή πηγή είναι το εύρος της κατανομής. Επομένως, όταν $C(x, t)/C(0, t) = 1/e$, το εύρος (spread) της διάχυσης, ανεξαρτήτως του εάν έχουμε άπειρη ή πεπερασμένη πηγή, δίδεται από τη σχέση:

$$\boxed{x = 2\sqrt{Dt}} \quad (7.9)$$

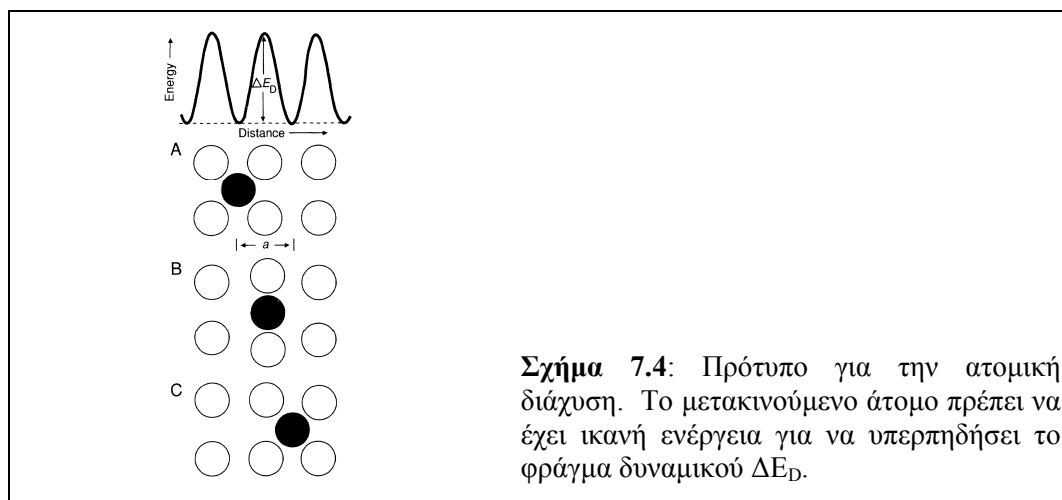
η οποία συνδέει τα τρία βασικά μεγέθη x , t και T , όπου η εξάρτηση από τη θερμοκρασία εισάγεται από τη σχέση $\boxed{D = D_0 \exp(-\Delta E_D/RT)}$ που θα αποδειχθεί στα περαιτέρω.

7.2 Η μικροσκοπική θεωρία της διάχυσης

7.2.1 Ο συντελεστής διάχυσης

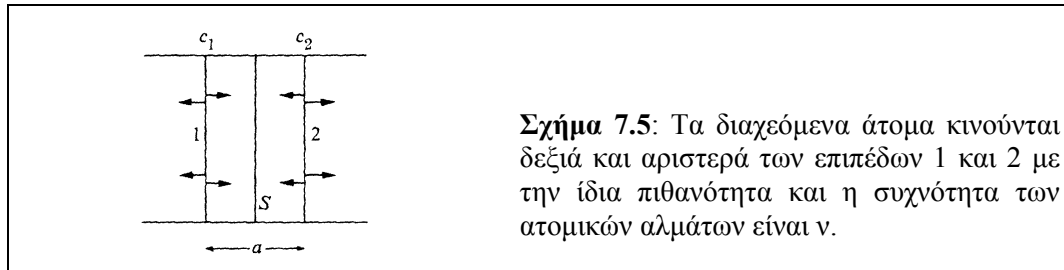
Όταν συμβαίνει διάχυση, τα διαχεόμενα άτομα μετατοπίζονται από ένα ατομικό επίπεδο σε γειτονικό του. Αυτή η κίνηση των ατόμων είναι εφικτή όταν πληρούνται οι παρακάτω δύο συνθήκες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4.

1. Πρέπει να υπάρχει μία κατάλληλη γειτονική θέση, που να μπορεί να δεχθεί το μετακινούμενο άτομο, π.χ. πλεγματικό κενό.
2. Το μετακινούμενο άτομο πρέπει να 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 πλεγματικού κενού, που καταλαμβάνει πλέον την "αρχική" θέση του διαχεόμενου ατόμου.



Σχήμα 7.4: Πρότυπο για την ατομική διάχυση. Το μετακινούμενο άτομο πρέπει να έχει ικανή ενέργεια για να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού ΔE_D .

Για να υπολογίσουμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης χρησιμοποιούμε το παρακάτω ατομικό μοντέλο: θεωρούμε το δείγμα του Σχήματος 7.5, όπου υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης και μάλιστα $c_1 > c_2$. Κατ' αρχήν θα υπολογίσουμε τη ροή των ατόμων μέσω της επιφάνειας S που είναι κάθετη στη βαθμίδα συγκέντρωσης.



Σχήμα 7.5: Τα διαχεόμενα άτομα κινούνται δεξιά και αριστερά των επιπέδων 1 και 2 με την ίδια πιθανότητα και η συχνότητα των ατομικών αλμάτων είναι v .

Θεωρούμε ότι τα διαχεόμενα άτομα κινούνται με την αυτή πιθανότητα δεξιά και αριστερά των ατομικών επιπέδων 1 και 2 και επομένως διασχίζουν την επιφάνεια S μόνον κατά το ήμισυ του πλήθους των κινήσεών τους. Η συχνότητα των ατομικών πηδημάτων είναι v και επειδή $c_1 > c_2$, αποτέλεσμα της ατομικής κίνησης είναι η ροή ατόμων προς τα δεξιά και το ρεύμα διάχυσης J δίδεται από τη σχέση:

$$J = \frac{1}{2} n_1 v - \frac{1}{2} n_2 v \quad (7.10)$$

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: $n_i = a c_i$. (7.11)

Επομένως : $J = \frac{1}{2} a v (c_1 - c_2)$ (7.12)

Η βαθμίδα συγκέντρωσης $\partial c / \partial x$ δίδεται από τη σχέση : $c_1 - c_2 = a \frac{\partial c}{\partial x}$ (7.13) και η σχέση (7.12) μετασχηματίζεται στην:

$$J = -\frac{1}{2} v a^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7.14)$$

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

Από τη σύγκριση του νόμου του Fick : $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ με τη σχέση για το J που προέκυψε από το ατομικό μοντέλο, προκύπτει ότι:

$$D = \frac{1}{2} v a^2 \quad (7.15)$$

όπου ο παράγοντας $1/2$ προκύπτει από τη διδιάστατη θεώρηση του προβλήματος. Στην τριδιάστατη θεώρηση τα άτομα διασχίζουν το επίπεδο S κατά το $1/6$ των μετακινήσεών τους και επομένως ο συντελεστής διάχυσης συναρτήσει της συχνότητας των ατομικών πηδημάτων

δίδεται από τη σχέση : $D = \frac{1}{6} v a^2$. (7.16)

7.2.2 Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης.

Πειραματικά αποδεικνύεται ότι :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (7.17)$$

όπου D_0 είναι μία σταθερά, ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του D γίνεται κατανοητή εάν πάρουμε υπ' όψιν μας τους παρακάτω μηχανισμούς που συμβάλλουν στη διάχυση:

1. Διάχυση με αμοιβαία ανταλλαγή ατόμων του πλέγματος
2. Διάχυση με μετακίνηση/hopping ενδοθέτων ατόμων
3. Διάχυση με μετανάστευση πλεγματικών κενών (οπότε το κενό κινείται αντίθετα προς το διαχεόμενο άτομο).

Κάθε ένας από τους ανωτέρω μηχανισμούς εισάγει τάσεις στο πλέγμα, οι οποίες δημιουργούν ένα φράγμα δυναμικού στην κίνηση των ατόμων. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_D είναι η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια ώστε να πραγματοποιηθούν οι μετακινήσεις των ατόμων που οδηγούν στη διάχυση.

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: $\exp(-E_m/kT)$. Άρα η συχνότητα αλλαγής θέσης είναι : $\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$ (7.18).

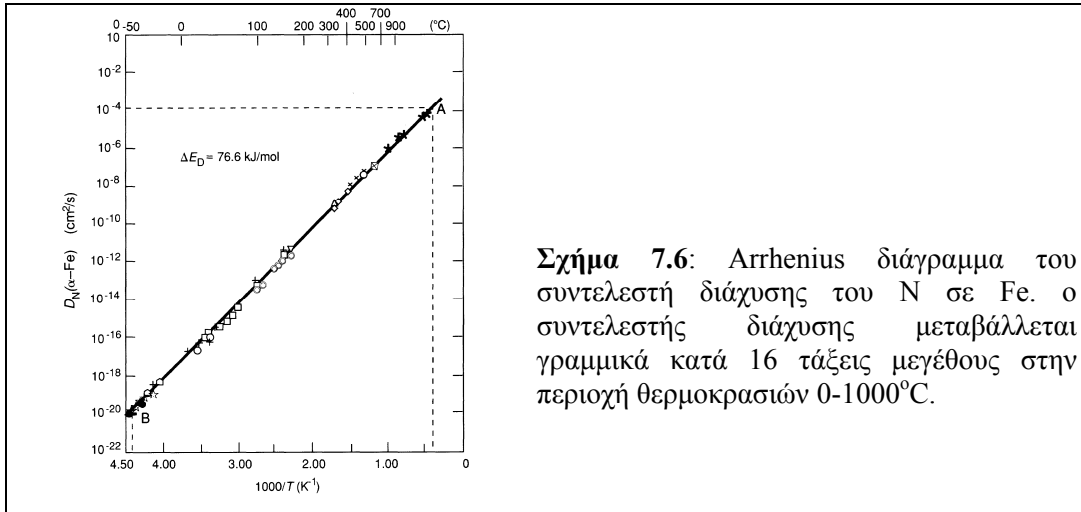
Το άτομο μπορεί να μεταναστεύσει σε μία από τις θέσεις των Z πρώτων γειτόνων ενώ για να συμβεί η μετατόπιση πρέπει η τελική θέση να είναι κενή. Η τελευταία αυτή πιθανότητα, δηλ. να υπάρχει μία κενή πλεγματική θέση, είναι ανάλογη του παράγοντα $\exp(-E_v/kT)$, όπου E_v είναι η ενέργεια σχηματισμού του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

$$\nu = Z\nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) = Z\nu_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \text{ όπου } E_D = E_m + E_v. \quad (7.19)$$

Αντικαθιστώντας την σχέση (7.19) στην (7.16) προκύπτει η θερμοκρασιακή εξάρτηση του D :

$$D = \frac{1}{6} Z v_o \alpha^2 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) = D_o \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \text{ όπου } D_o = \frac{1}{6} Z v_o \alpha^2. \quad (7.20)$$

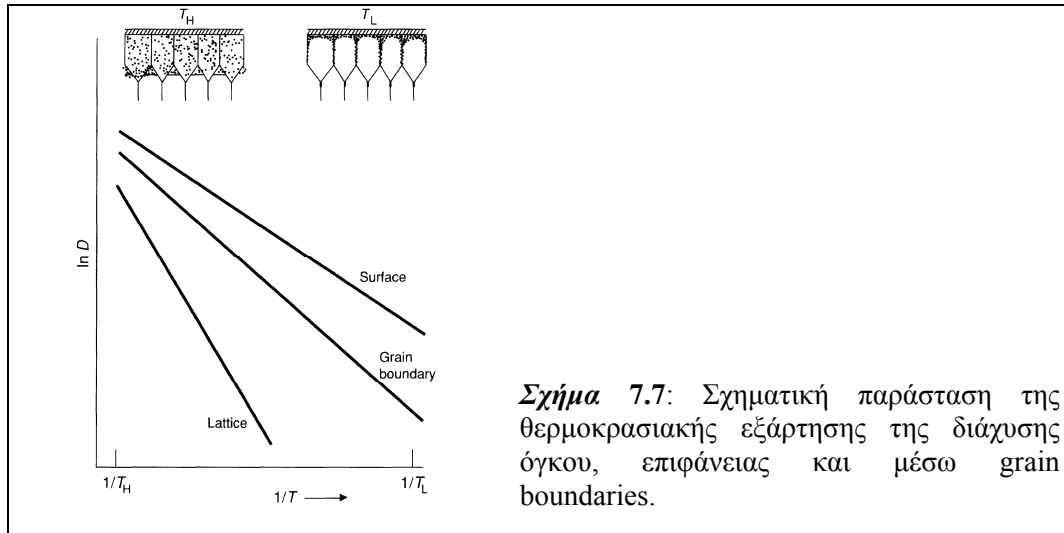
Οι τιμές των D_o και E_D υπολογίζονται από ένα διάγραμμα Arrhenius, όπου χρησιμοποιούνται άξονες $\log D - 1/T$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.6.



Σχήμα 7.6: Arrhenius διάγραμμα του συντελεστή διάχυσης του N σε Fe. ο συντελεστής διάχυσης μεταβάλλεται γραμμικά κατά 16 τάξεις μεγέθους στην περιοχή θερμοκρασιών 0-1000°C.

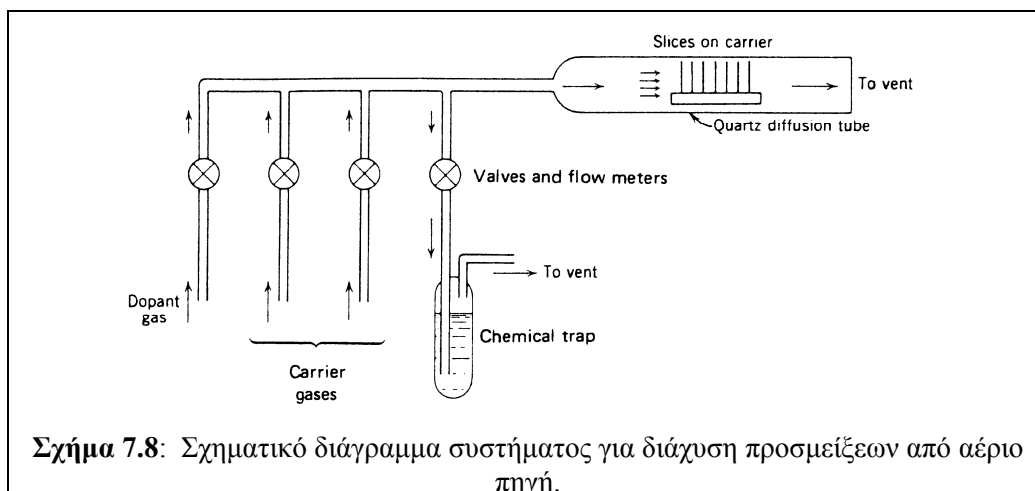
Από την πληθώρα των μετρήσεων σε μέταλλα, ημιαγωγούς και κεραμικά προκύπτουν τα εξής γενικά συμπεράσματα:

1. Στα στερεά οι τιμές του ΔE_D κυμαίνονται από 0.2 έως αρκετά eV ανά άτομο.
2. Σε πολλά υλικά οι τιμές του ΔE_D είναι ανάλογες με τη θερμοκρασία τήξης του υλικού της μήτρας. Για παράδειγμα, στα fcc μέταλλα η ενέργεια ενεργοποίησης για την αυτοδιάχυση δίδεται από τη σχέση $17,0RT$. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διάχυση στα κεραμικά είναι βραδύτερη και για να επιτευχθούν συγκρίσιμα βάθη διάχυσης απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες.
3. Οι συντελεστές διάχυσης στα υγρά δεν εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία και κυμαίνονται στην στενή περιοχή τιμών 10^{-4} - $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
4. Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης σε επιφάνειες μέσω grain boundaries ή εξαρμώσεων είναι περίπου το $\frac{1}{2}$ των αντιστοίχων τιμών στον όγκο του υλικού. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης για τις περιπτώσεις διάχυσης μέσω του πλέγματος, της επιφάνειας και grain boundaries φαίνεται στο Σχήμα 7.7.



7.3 Συστήματα για διάχυση.

Η διάχυση των προσμείξεων γίνεται σε ανοιχτούς οριζόντιους ή κατακόρυφους αντιδραστήρες χαλαζίου στην περιοχή θερμοκρασιών 900-1200°C. Το σχηματικό διάγραμμα ενός οριζόντιου αντιδραστήρα φαίνεται στο Σχήμα 7.8. Οι πηγές που παρέχουν τις απαραίτητες προσμείξεις μπορεί να είναι στερεές, υγρές ή αέριες (οι δύο τελευταίες επιτρέπουν το καλύτερο έλεγχο έναρξης, λήξης και συγκέντρωσης των προσμείξεων στην αέριο φάση). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στον ρυθμό ψύξης και θέρμανσης των υποστρωμάτων γιατί οι μεγάλες θερμοβαθμίδες που απαιτούνται προκαλούν ακτινικές θερμικές τάσεις (stress) που μπορεί να προκαλέσουν ατέλειες δομής (π.χ. εξαρμώσεις, παραμόρφωση σχήματος του wafer κλπ). Τυπική τιμή της θερμοβαθμίδος που χρησιμοποιείται είναι 3-10°C/min ενώ στο κέντρο του συστήματος (μήκους 10-100 cm) η ακρίβεια στον έλεγχο της θερμοκρασίας είναι $\pm 0.5^\circ\text{C}$.



7.4 Εφαρμογές της διάχυσης.

7.4.1 Σκλήρυνση μετάλλων.

Η διάχυση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις στη στερεά κατάσταση καθώς και σε μετασχηματισμούς φάσης, ιδιαίτερα σε κράματα. Η εισαγωγή άνθρακα (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 επιτυγχάνεται με τη ανόπτηση ατσαλιού (με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε C) στους 900°C σε ατμόσφαιρα αερίων που περιέχουν C, π.χ. CH₄-CO-H₂. Η πυρόλυση 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.

Ακόμη μεγαλύτερη σκλήρυνση επιτυγχάνεται με εισαγωγή N ή συνδυασμού N και C. Επίσης σκλήρυνση της επιφάνειας των μετάλλων ή και αύξηση της αντοχής τους ενάντια στην επίδραση του περιβάλλοντος επιτυγχάνεται και με διάχυση άλλων στοιχείων όπως Al, B, Si, Cr κλπ.

7.4.2 Η οξείδωση του Si.

Η οξείδωση είναι η χημική αντίδραση κατά την οποία το οξυγόνο αντιδρά με μία μεταλλική ή ημιαγωγική επιφάνεια και δημιουργεί ένα οξείδιο. Η αύξηση του πάχους του οξειδίου επιτυγχάνεται με (1) διάχυση του οξυγόνου ή/και (2) ατόμων της μήτρας μέσα από το υπάρχον οξείδιο. Υπό συνθήκες λειτουργίας των διατάξεων ή εργαλείων σε υψηλές θερμοκρασίες, η οξείδωση μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητη, χρονικά εξαρτώμενη και μη-ελεγχόμενη αλλοίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας.

Μία πολύ σημαντική εφαρμογή της διάχυσης είναι η οξείδωση του Si προς σχηματισμό SiO₂, που χρησιμοποιείται εκτενέστατα ως διηλεκτρικό πύλης και μάσκα στην μικροηλεκτρονική. Το θερμικά αναπτυσσόμενο SiO₂ δεσμεύει ένα σημαντικό ποσοστό των ελεύθερων δεσμών συγγενείας στην επιφάνεια του Si, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα των

επιφανειακών καταστάσεων στο χάσμα και την πυκνότητα του σταθερού (χωρικός) φορτίου. Η οξείδωση του Si, που θα συζητηθεί παρακάτω, συνιστά ένα πολύ καλό παράδειγμα μεταφοράς μάζας ενώ γενικεύεται πολύ εύκολα σε άλλα προβλήματα οξείδωσης ή διάχυσης άλλων στοιχείων όπως S, N κλπ.

Η επιφάνεια του Si καλύπτεται πάντα με ένα λεπτό υμένιο SiO₂ το οποίο σχηματίζεται αμέσως μόλις μία ατομικώς καθαρή επιφάνεια Si εκτεθεί στον αέρα. Το ενδογενές SiO₂ έχει αρχικό πάχος 15-20Å, τελικό πάχος 40Å και δεν είναι συνεχές, επομένως δεν βρίσκεται τεχνολογικές εφαρμογές. Η οξείδωση του Si γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (900-1200°C) σε ατμόσφαιρα ξηρού O₂ ή υδρατμών. Η χημεία της οξείδωσης είναι σχετικά απλή:

- Ξηρή οξείδωση: $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ (πυκνότητα SiO₂: 2.25gr/cm³)
- Υγρή οξείδωση: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ (πυκνότητα SiO₂: 2.15gr/cm³)

Το υδρογόνο που εκλύεται κατά την υγρή διαχέεται ταχύτατα μέσα από το αναπτυσσόμενο οξείδιο και εκροφάται (desorbs) από τη διεπιφάνεια O₂/SiO₂.

Η αύξηση του πάχους του οξειδίου γίνεται με τον παρακάτω μηχανισμό:

1. Το οξυγόνο μεταφέρεται από την κύρια ροή των αερίων, μέσω ενός stagnant layer, στην επιφάνεια του SiO₂ (που είναι παράλληλη προς την ροή).
2. Το οξυγόνο, πιθανότατα σε ατομική μορφή, διαχέεται μέσω του SiO₂ και φθάνει στη διεπιφάνεια Si-SiO₂. Για την ανάπτυξη του SiO₂ καταναλώνεται το Si του υποστρώματος. Εάν το πάχος του Si είναι x τότε το πάχος του SiO₂ που αναπτύσσεται είναι 2.27x.
3. Λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης του Si κατά την οποία Si από το υπόστρωμα μετατρέπεται σε οξείδιο.

Αν θεωρήσουμε μόνον τα βήματα μεταφοράς μάζας και της αντίδρασης, τα βήματα 2 και 3 περιγράφονται από τις εξισώσεις (7.21) και (7.22):

$$J_2 = -D \frac{\partial N}{\partial x} \cong \frac{D(N_o - N_i)}{x}, \quad (\text{νόμος του Henry}) \quad (7.21)$$

όπου N_o και N_i είναι οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου στις διεπιφάνειες O₂/SiO₂ and SiO₂/Si, αντίστοιχα, D είναι ο συντ. διάχυσης του οξυγόνου στο SiO₂ και x είναι το (χρονικά εξαρτώμενο) πάχος του SiO₂, και

$$J_3 = kN_i \quad (7.22)$$

όπου η ροή J₃ περιγράφει την ποσότητα του οξειδίου που αναπτύσσεται ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας και k είναι η σταθερά της αντίδρασης.

Για συνθήκες ανάπτυξης υπό θερμοδυναμική ισορροπία (steady-state), $J_2=J_3$ και επομένως

$$j = \frac{DN_o}{x + D/k} \quad (7.23)$$

Η ταχύτητα μεταβολής του πάχους του SiO_2 δίνεται από τη σχέση:

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

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 ξηρή και $4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ για υγρή οξείδωση). Επιλύοντας την εξίσωση για την οριακή συνθήκη $x=0$ για $t=0$ καταλήγουμε στην σχέση:

$$x^2 + \frac{2D}{k}x = \frac{2DN_o}{n}t$$

και

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

Διακρίνονται οι εξής δύο ακραίες περιπτώσεις:

1. **Για μικρούς χρόνους, δηλαδή όταν η ανάπτυξη του οξειδίου περιορίζεται από την ταχύτητα της αντίδρασης** (η διάχυση του οξυγόνου μέσω του οξειδίου είναι ταχεία ενώ η σταθερά της αντίδρασης k παίρνει μικρές τιμές) η ταχύτητα ανάπτυξης ισούται προς:

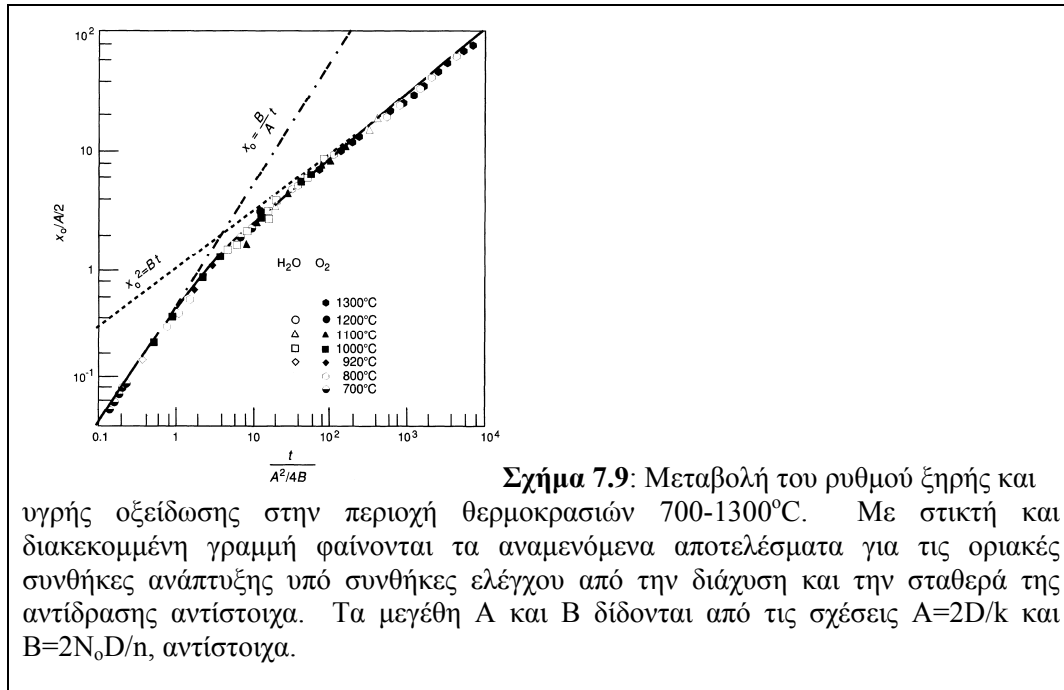
$$x = \frac{N_o k}{n} t = \frac{B}{A} t \quad (7.26)$$

Η συνθήκη αυτή ισχύει για $x \geq 40 \text{ \AA}$ για ξηρή οξείδωση και για $x \geq 1000 \text{ \AA}$ για υγρή οξείδωση

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

$$x = \left(\frac{2N_o D}{n} \right)^{1/2} t^{1/2} = B^{1/2} t^{1/2} \quad (7.27)$$

Οι σταθερές B/A και B αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως η γραμμική (linear rate constant) και παραβολική σταθερά ανάπτυξης (parabolic rate constant) του SiO_2 .



Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα του ρυθμού οξειδωσης για ξηρή και υγρή οξειδωση σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στο Σχήμα 7.9, όπου οι άξονες είναι αδιάστατοι έτσι ώστε όλα τα πειραματικά αποτελέσματα να βρίσκονται στην ίδια περιοχή τιμών του διαγράμματος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.9, για μικρούς χρόνους οξειδωσης (μικρή τιμή του x) ο ρυθμός οξειδωσης εξαρτάται γραμμικά από τον χρόνο, συμπεριφορά που είναι χαρακτηριστική για συνθήκες περιορισμού από τη σταθερά της αντίδρασης. Για μεγαλύτερες τιμές του η ανάπτυξη είναι παραβολική, δηλ. ακολουθεί το μοντέλο του περιορισμού από τη διάχυση. Επίσης στο ίδιο σχήμα φαίνεται ότι υπάρχει πολύ καλή συμφωνία ανάμεσα στο απλό μοντέλο της οξειδωσης και τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την οξειδωση E_{ox} υπολογίζεται από τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα $\ln x - 1000/T$. Αποδεικνύεται πειραματικά ότι η E_{ox} στην γραμμική περιοχή είναι 2eV/μόριο και 2.05 eV/μόριο για ξηρή και υγρή οξειδωση αντίστοιχα. Η ενέργεια αυτή είναι συγκρίσιμη με τα 1.83eV/μόριο που απαιτούνται για το σπάσιμο δεσμών Si-Si. Στην παραβολική περιοχή η E_{ox} για ξηρή οξειδωση ισούται προς 1.23eV/μόριο που είναι συγκρίσιμη με τα 1.18eV/μόριο που είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση E_d του οξυγόνου στο SiO_2 . Οι αντίστοιχες τιμές για υγρή οξειδωση είναι $E_{ox}=0.78eV/μόριο$ και $E_d=0.79eV/μόριο$ για διάχυση H_2O στο SiO_2 . Η υγρή οξειδωση είναι ταχύτερη της ξηρής κατά 3 τάξεις μεγέθους λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης διαλυτότητας του H_2O στο SiO_2 , που υπερκεράζει τον χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης.

Παραδοσιακά, η οξείδωση του Si συνήθως γίνεται σε οριζόντιους αντιδραστήρες από χαλαζία, με κυλινδρική διατομή, όπου το οξυγόνο ρέει παράλληλα προς τον άξονα του κυλίνδρου, στην περιοχή θερμοκρασιών 1100-1200°C. Παρόμοιοι αντιδραστήρες και θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται και για την εισαγωγή προσμείξεων με διάχυση. Σήμερα χρησιμοποιούνται πολλές διαφορετικές τροποποιήσεις της θερμικής οξείδωσης που είναι προσαρμοσμένες στις εφαρμογές του SiO₂ (π.χ. rapid thermal oxidation, εισαγωγή αλογόνων κλπ).

Η επίδραση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στην ταχύτητα οξείδωσης.

Η ταχύτητα οξείδωσης στην παραβολική περιοχή είναι ανεξάρτητη του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του Si. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού στην περιοχή αυτή η ανάπτυξη περιορίζεται από την διάχυση των οξειδωτικών ριζών μέσα από το αναπτυσσόμενο οξείδιο.

Αντίθετα, η ταχύτητα οξείδωσης στην γραμμική περιοχή εξαρτάται από την ταχύτητα ενσωμάτωσης των ατόμων του Si στο πλέγμα του SiO₂. Επομένως εξαρτάται από την επιφανειακή πυκνότητα του Si και επομένως τον προσανατολισμό του υποστρώματος. Έτσι η ταχύτητα οξείδωσης του Si (111) αναμένεται να είναι μεγαλύτερη αυτής του Si (100) κατά έναν παράγοντα $(B/A)^{Si_{(111)}} : (B/A)^{Si_{(100)}} \cong 1.16:1$. Αν λάβουμε υπ'όψιν μας το τρισδιάστατο πλέγμα του Si και το σχετικό μέγεθος των ατόμων του Si και του οξυγόνου προκύπτει η πειραματική τιμή $(B/A)^{Si_{(111)}} : (B/A)^{Si_{(100)}} \cong 1.68:1$.

Ενδεικτική βιβλιογραφία

Για τις μεθόδους κατεργασίας υλικών

- S. K. Ghandi, “*VLSI fabrication Principles*”, John Wiley&Sons (1994)
- M. Ohring “*Engineering Materials Science*”, Academic Press (1995).
- S. M. Sze (Editor) “*VLSI Technology*” McGraw-Hill (1983)

Για ακτινοβολία Synchrotron & εφαρμογές

- Μαρία Ν. Κατσικίνη, Διδακτορική διατριβή, «Χαρακτηρισμός νιτριδίων III-V με τεχνικές απορρόφησης ακτίνων Χ» Α.Π.Θ. Ιούνιος 2000.
- Giorgio Margaritondo «*Introduction to synchrotron radiation*» Oxford University Press (1988).
- Joachim Stöhr “*NEXAFS Spectroscopy*”, Springer Verlag, Berlin, (1992).
- Boon K. Teo & D. C. Joy (Editors) “*EXAFS spectroscopy: techniques and applications*”, Plenum Press, New York (1981).
- Boon K. Teo, “*EXAFS: Basic principles and data analysis*”, Springer Verlag, Berlin (1986).
- “*Experimental determination of the N-p-partial density of states in the conduction band of GaN: Determination of the polytype fractions in mixed phase samples*”, M. Katsikini, E. C. Paloura, T. D. Moustakas, J. Appl. Phys., **83**, 1437(1998).
- “*N K-edge x-ray-absorption study of heteroepitaxial GaN films*”, M. Katsikini, E. C. Paloura, M. Fieber-Erdmann, J. Kalomiros, T. D. Moustakas, H. Amano, I. Akasaki, Phys. Rev. B, **56**, 13380 (1997).
- “*Dose- and annealing-induced changes in the microstructure of buried SiN_x:An x-ray absorption study*” E. C. Paloura, J. Appl. Phys.**83**, 5804 (1998).