

# 1 Диффузионные процессы

---

## 1.1. Законы переноса

Если в твердом теле существует градиент некоторой физической величины, то возникает перенос, связанный с этой величиной. Наиболее важными видами переноса являются перенос количества движения, энергии (тепла), носителей заряда и массы. Перенос количества движения называют вязкостью, перенос энергии — теплопроводностью. Перенос носителей заряда при наличии градиента электрического потенциала приводит к протеканию электрического тока. Эти процессы подчиняются соответствующим законам.

*Закон Ньютона* переноса количества движения:

$$\tau = -\eta \frac{\partial v}{\partial x},$$

где  $\tau$  — плотность потока импульса;  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости;  $v$  — скорость сдвига слоев жидкости (газа);  $x$  — координата, перпендикулярная направлению сдвига.

*Закон Фурье* теплопереноса (первый закон):

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x},$$

где  $q$  — плотность потока теплоты;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $T$  — температура среды.

*Закон Ома*:

$$J_e = -\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

где  $J_e$  — плотность потока электрических зарядов (плотность тока);  $\sigma$  — коэффициент электропроводности;  $\varphi$  — электрический потенциал.

Обратимся теперь к переносу массы — *диффузии*. Этот процесс представляет собой вызванное тепловым движением перемещение частиц в направлении убывания их концентрации. Чем больше градиент концентрации, тем интенсивнее происходит перемещение. Эта закономерность описывается *законом Фика*:

$$J_D = -D \frac{\partial C}{\partial x},$$

где  $J_D$  — плотность потока переноса вещества;  $D$  — коэффициент диффузии;  $C$  — концентрация вещества.

В общем случае эти уравнения могут быть записаны в виде

$$J = -B \nabla X,$$

где  $J$  — плотность потока;  $B$  — коэффициент переноса (вязкость, теплопроводность, проводимость, диффузия);  $X$  — термодинамическая сила (температура, потенциал, концентрация, скорость и т. п.).

Идентичность уравнений, связывающих различные параметры системы в необратимых процессах, указывает на существование единого закона, характеризующего процесс переноса вещества в системе.

## 1.2. Диффузия

В кристаллах может происходить перемещение примесных атомов и атомов основного вещества. В первом случае говорят о гетеродиффузии, во втором — о самодиффузии.

В технологии электронной аппаратуры используется большое количество процессов, описываемых законами диффузии. К таким процессам относятся физическое и физико-химическое осаждение и растворение слоев, электрохимические, плазменные, диффузионные процессы, создание контактов пайкой и сваркой, мембранные процессы массообмена и др.

Диффузионные процессы возникают на границах неравновесного состояния системы. Эти границы могут отделять ее от окружающей среды.

Систему называют *гомогенной*, если все ее параметры одинаковы во всех частях. Систему называют *гетерогенной*, если она состоит из частей, разделенных видимыми поверхностями раздела. На этих поверхностях некоторые параметры системы меняются скачкообразно.

В зависимости от условий и целей рассматриваемого процесса диффузия переносимого вещества (атомов, ионов или молекул) может носить стохастический или направленный характер и осуществляться как в пределах одной фазы, так и при переходе вещества из одной фазы в другую.

Процессы диффузии в газах и жидкостях, описываемые простыми соотношениями, редко реализуются в чистом виде. Обычно на них накладываются газо- и гидродинамические процессы, приводящие к турбулентной диффузии. Если даже диффузионный процесс не используется целенаправленно в каком-либо технологическом процессе, он почти всегда ему сопутствует и поэтому его необходимо учитывать. Диффузионные процессы для ряда ответственных элементов электронной техники являются основополагающими в определении долговечности, поскольку процессы диффузии постепенно разрушают (размывают)  $p$ - $n$ -переходы в тонких структурах современных высокоинтегрированных процессоров, охрупчивают пайки за счет образования интерметаллических соединений, разрушают электрическую изоляцию за счет диффузии загрязнений и т. п.

Диффузия протекает благодаря стремлению системы достигнуть физико-химического равновесия. Она идет до тех пор, пока химические потенциалы компонентов всех частей однородной системы или соприкасающихся фаз (для многофазной системы) не станут равными.

При производстве полупроводниковых приборов широко используют явление диффузии в твердой среде для создания слоев с определенными градиентами концентраций акцепторных и донорных примесей. Поверхность твердого тела является как бы «дверью», через которую проходят атомы примеси для того, чтобы продиффундировать в глубь его и образовать слои с заданной концентрацией примеси.

Перенос приобретает направленность, если есть градиенты соответствующих параметров. Для диффузии направленность и ускорение процесса возникают, если в зоне диффузии есть градиенты концентраций, температуры, внутренних механических напряжений или если через зону протекает электрический ток.

Можно видеть, что диффузия чужеродных (примесных) атомов в решетке может протекать как по междоузлиям (рис. 1.1, *а*), так и по вакансиям (рис. 1.1, *б*). Первый механизм характерен для примесей, образующих с основным веществом раствор внедрения, второй — для примесей, образующих раствор замещения.

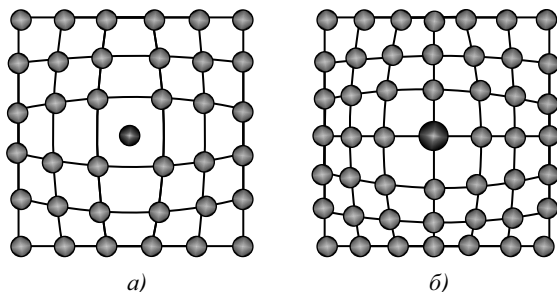


Рис. 1.1. Искажение кристаллической решетки в твердых растворах внедрения (а) и замещения (б)

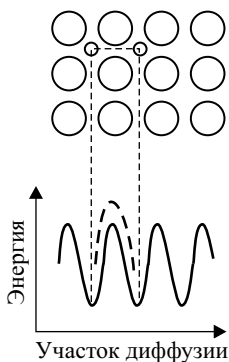


Рис. 1.2. Преодоление потенциального барьера при переходе атомов по междоузлиям

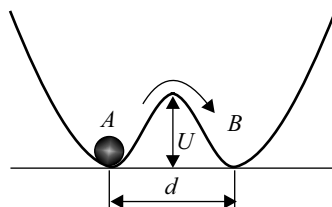


Рис. 1.3. Потенциальный барьер, отделяющий два соседних узла решетки, один из которых занят атомом А, другой — вакансией В

Если ионный радиус диффундирующих атомов значительно меньше атомов основного металла (растворителя), как в случае газов и некоторых металлов, то они перемещаются преимущественно по междоузлиям кристаллической решетки (рис. 1.2).

Диффузانت по этому механизму диффузии для перемещения по междоузлиям должен преодолеть потенциальный барьер  $U$ . Значит должно быть  $E_a \geq U$ .

Механизм диффузии при близких по размеру атомах диффузанта и основного металла представляет собой обмен вакансиями, так что в конечном счете диффузانت занимает место в узле кристаллической решетки (рис. 1.3). При этом энергия активации растрачивается на образование вакансии и на работу, необходимую для преодоления потенциального барьера между диффундирующим атомом и вакансией. Значит, для диффузии путем обмена вакансиями необходимо условие, при котором  $E_a \geq U_A + U_B$ .

В контактирующей области двух металлов протекает встречная диффузия. Нужно иметь в виду, что вероятность перехода диффундирующего атома в соседнее положение равновесия для разных металлов различна, так как их парциальные коэффициенты диффузии не равны. Появляется результирующий поток вещества в направлении диффузии металла с более высоким значением парциального коэффициента и противоположный поток вакансий.

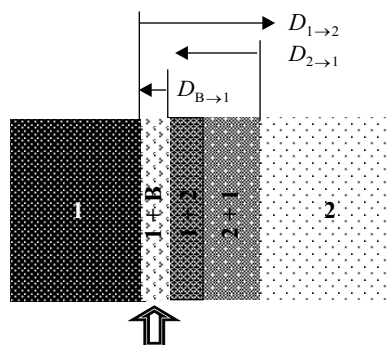


Рис. 1.4. Коагуляция вакансий образует поры, рыхлый продукт. Область, в которую прибывает поток вещества, становится неустойчивой, это вызывает встречный поток вещества в обратном направлении (*эффект Киркендалла*). В результате по обе стороны от контактной границы происходит взаимное проникновение атомов. При встречной диффузии разность во встречных потоках веществ 1 и 2 компенсируется потоком вакансий  $V$  (рис. 1.4). Поток вакансий коагулирует в поры в контактной зоне. На границе контакта веществ образуется рыхлый продукт.

Твердофазные реакции, идущие с поглощением или выделением газов, приводят к образованию рыхлых продуктов реакции. В этом случае атомы переносятся не диффузией в твердом теле, а в газовой фазе через поры, и скорость реакции определяется процессами, протекающими на границе раздела фаз.

Возникновение компактных или рыхлых продуктов реакции предопределяется степенью различия между кристаллическими структурами продукта реакции и исходных веществ и соотношением их молекулярных объемов. Например, если при окислении металлов объем образующегося окисла, отнесенный к одному атому металла, меньше атомного объема исходного металла и если при этом существует значительное различие в их кристаллических решетках, то на поверхности металла образуется пористый слой окисла. Тогда кислород из окружающей газовой фазы может проникать через поры к поверхности металла, вызывая дальнейший рост окисла. Если объем образующегося окисла, отнесенный к одному атому металла, превосходит атомный объем металла (но не более чем на 15 %), то образуется компактный слой.

Диффузионный процесс существенно ускоряется при наложении электрического поля в результате развития процессов электрофореза и электролиза (так называемое явление *миграции*).

При взаимодействии металлов в расплавленном состоянии (при пайке и сварке) образуются твердые растворы (сплавы) или химические металлические соединения (интерметаллиды). Образование сплава или соединения зависит от соотношения свойств контактирующих металлов по четырем характеристикам: электронное и кристаллическое строение, диаметры атомов, электроотрицательность. Интерметаллиды образуются при значительном различии металлов по строению внешних электронных оболочек атомов (они далеко расположены друг от друга в таблице Менделеева) и по кристаллической структуре, при отличии диаметров атомов более чем на 10 % и при различии в электроотрицательности более чем на 0,2 В.

Химические металлические соединения подчиняются обычным правилам валентности, могут быть постоянного и переменного состава. Например, соединения олова и меди в паяном соединении:  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

### 1.3. Механизмы диффузии

Рассмотрим наиболее важные механизмы диффузии. При температуре, отличной от абсолютного нуля, возникает подвижность атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки. При температуре, превышающей температуру Таммана (эта температура равна половине температуры плавления данного вещества, выраженной в абсолютных градусах), подвижность атомов возрастает настолько, что становится возможным перемещение атомов в решетке. Энергия, которую необходимо сообщить каждому атому для единичного скачка в кристаллической решетке, называется энергией *активации диффузии*.

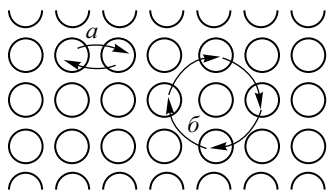


Рис. 1.5. Механизм диффузии в идеальных кристаллах

В идеальных кристаллах диффузия происходит либо путем взаимного обмена местами соседних атомов (рис. 1.5,а), либо вследствие кольцевого обмена мест (рис. 1.5,б). В первом случае необходимо затратить значительную энергию (порядка энергии связи между атомами), чтобы раздвинуть соседние атомы. Во втором —

атомы, расположенные по кольцу, согласованно перемещаясь, поворачивают все кольцо на одно межатомное расстояние. Такой механизм требует меньшей затраты энергии. В реальных кристаллах всегда имеется некоторая концентрация дефектов. В диффузионных процессах основную роль играют точечные дефекты типа междоузлий, вакансий и дислокации.

## 1.4. Дефекты реальных кристаллов

Реальные кристаллы всегда имеют всевозможные дефекты, нарушающие строгую периодичность их структуры и оказывающие сильное влияние практически на все их свойства — электрические, механические, оптические и др. Рассмотрим кратко наиболее важные дефекты кристаллов.

### 1.4.1. Примеси

Твердые тела сколь угодно высокой степени чистоты всегда содержат примеси. В зависимости от их природы и количества они могут находиться в кристалле или в растворенном состоянии, или в виде более или менее крупных включений.

Процесс растворения состоит в том, что примесные атомы внедряются в промежутки между атомами кристалла (см. рис. 1.1,*а*) или замещают часть этих атомов, размещаясь в узлах решетки (см. рис. 1.1,*б*). В первом случае твердый раствор называется раствором внедрения, во втором — раствором замещения. Так как чужеродные атомы по своей физической природе и размерам отличаются от атомов основного кристалла, то их присутствие вызывает искажение решетки.

### 1.4.2. Дефекты по Френкелю и по Шоттки

Распределение энергии между атомами твердого тела, как и между молекулами газа и жидкости, является неравномерным. При любой температуре в кристалле имеются атомы, энергия которых во много раз больше или меньше среднего значения, определяемого температурой кристалла. Атомы, обладающие в данный момент достаточно высокой энергией, могут не только удаляться на значительные расстояния от положений равновесия, но и преодолевать потенциальный барьер, созданный соседними атомами, и переходить в новое окружение, в новую ячейку.

Такие атомы приобретают способность как бы «испаряться» из своих узлов и «конденсироваться» в междоузлиях (рис. 1.6,*а*).

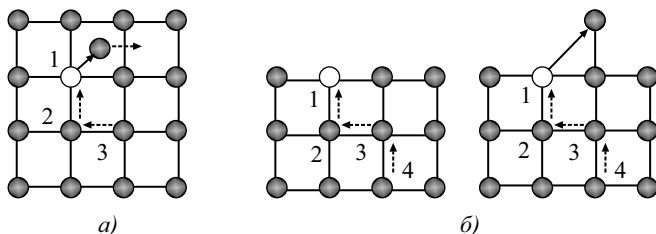


Рис. 1.6. Дефекты по Френкелю (а) и по Шоттки (б)

Этот процесс сопровождается возникновением вакантного узла (*вакансии*) и атома в междоузлии (*дислоцированного атома*). Такого рода дефекты решетки называются *дефектами по Френкелю*.

Помимо внутреннего испарения, возможно полное или частичное испарение атомов с поверхности кристалла. При полном испарении атом покидает поверхность кристалла и переходит в пар, при частичном испарении он с поверхности переходит в положение над поверхностью (рис. 1.6,б). В обоих случаях в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. Путем замещения глубже лежащим атомом вакансия втягивается внутрь кристалла. Такое образование вакансий не сопровождается одновременным внедрением атомов в междоузлия, т. е. появлением дислоцированных атомов. Такого рода вакансии называют *дефектами по Шоттки*. Их источником могут быть и всевозможные несовершенства кристалла:

- недостроенные атомные плоскости;
- границы блоков и зерен;
- микроскопические трещины и др.

Равновесная концентрация дефектов в кристалле зависит прежде всего от температуры, так как с ростом температуры увеличивается число атомов, энергия которых оказывается достаточной для преодоления связи с соседями и образования дефекта. В соответствии с законом Больцмана число таких атомов прямо пропорционально  $\exp(-U/kT)$ , где  $U$  — энергия образования дефекта;  $T$  — абсолютная температура кристалла;  $k$  — постоянная Больцмана.

Для дефектов по Френкелю число атомов в кристалле, содержащем  $N$  узлов, равно

$$N_F = N\sqrt{A} \exp\left(-\frac{U_F}{2kT}\right),$$