

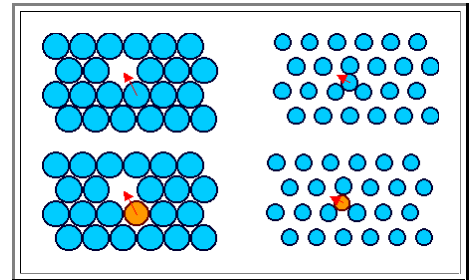
6.2 Atomare Betrachtung der Diffusion

6.2.1 Sprungraten, Leerstellen- und Zwischengitteratomwanderung

Sprungraten

Im Grunde ist im vorhergehenden Unterkapitel die Diffusion von Atomen bereits behandelt. Der Elementarprozess ist (fast) *immer* der Sprung eines Atoms in eine Leerstelle oder der Sprung eines Zwischengitteratoms auf einen Nachbarplatz im Zwischengitter. Dabei gibt es in einatomigen Kristallen vier fundamentale Möglichkeiten, sie sind in der Graphik dargestellt

1. Ein Atom des Kristalls springt in eine Leerstelle (links oben).
2. Ein substitutionelles Fremdatom, springt in eine Leerstelle (links unten).
3. Ein Eigenzwischengitteratom springt auf einen Nachbarplatz (rechts oben)
4. Ein interstitielles Fremdatom springt auf einen Nachbarplatz (rechts unten)



- Es gibt noch einige exotische Möglichkeiten (z.B. ein interstitielles Fremdatom springt auf einen Gitterplatz und wirft das bisher dort sitzende Kristallatom auf einen Zwischengitterplatz), sie spielen aber kaum eine Rolle ([außer im Si](#)) und sollen nicht weiter behandelt werden.

In jedem Fall ist eine für den betrachteten Sprung spezifische freie Enthalpiebarriere zu überwinden. Betrachten wir zunächst die [Zwischengitteratomdiffusion](#) (Index "i") genauer:

- Die **Sprungrate** r_i [ist gegeben](#) durch Anlauffrequenz mal Boltzmannfaktor, d.h.

$$r_i = \nu \cdot \exp - \frac{G_{M,i}}{kT}$$

- Wobei der Index (M,i) für "*Migration*" des "*interstitials*" steht, d.h. für die Diffusion des Zwischengitteratoms). Wir machen die in einem [fortgeschrittenen Modul](#) im Detail ausgeführten, aber eigentlich klaren Näherungen:

$$G_{M,i} = H_{M,i} - TS_{M,i} \approx E_{M,i} - TS_{M,i}$$

- Mit $S_{M,i}$ = *Entropie* eines Sprungs = **Wanderungsentropie** $\approx 1 k$ (k = Boltzmannkonstante).
 Dass wir auch eine Wanderungsentropie haben ist qualitativ klar: Man muß für einen Sprung nicht nur Energie zuführen, sondern der Kristall ist im Moment des Sprungs auch ein bißchen unordentlicher, man braucht also auch Entropie. Das schlägt sich aber nur ein bißchen im Vorfaktor zum Exponentialterm nieder, ist also nicht besonders wichtig.

Eingesetzt erhalten wir

$$r_i = \nu \cdot \exp \frac{S}{k} \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT}$$

- Das ist die Zahl der Sprünge, die *ein* Zwischengitteratom pro Sekunde durchführt und damit auch die mittlerer Sprungrate *aller* anderen **ZGA**, denn was *ein* ZGA macht, machen *alle*.

Der Vorfaktor ist eine Art Materialkonstante, wir bezeichnen ihn vorläufig mit D_0 (als Abkürzung für *Diffusion*); d.h.

$$D_0 = \nu \cdot \exp \frac{S}{k}$$

- Die Energie $E_{M,i}$ heißt **Wanderungsenergie** der (jeweils betrachteten) Zwischengitteratome, **Aktivierungsenergie** der Zwischengitteratom-Diffusion oder **Diffusionsenergie** der ZGA.
- Typische Werte von ZGA - Wanderungsenergien liegen im Bereich **1 eV** oder kleiner. Wir können Wanderungsenergien als *Materialkonstanten* auffassen; denn für jedes passende Paar (**A,B**) von Atomen mit **A** = Atom des Gitters und **B** = diffundierendes Zwischengitteratom existiert eine Wanderungsenergie; Beispiele finden sich [weiter unten](#).

Leerstellenwanderung

Wie groß sind die Sprungraten von Atomen, die über einen [Leerstellenmechanismus](#) wandern?

- Im Gegensatz zur ZGA Diffusion kann nur der *Bruchteil* der Atome überhaupt springen, der eine Leerstelle als *Nachbar* hat; alle andern haben eine Sprungrate $r = 0$.
- Die *mittlere Sprungrate eines beliebigen Atoms* ist damit gegeben durch die *Wahrscheinlichkeit*, daß bei einem Anlauf genügend Energie vorhanden ist ($= D_0 \cdot \exp - (E_M/kT)$) *mal* der Wahrscheinlichkeit, daß gerade ein Nachbarplatz mit einer Leerstelle "besetzt" ist ($\approx \exp - (E_{F,v}/kT)$). Insgesamt erhalten wir für die Sprungrate der substitutionell diffundierenden Atome:

$$r_{\text{sub. Atome}} = D_0 \cdot \exp - \frac{E_M}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,v}}{kT}$$

E_M ist dabei die *Aktivierungsenergie für den Sprung* der betrachteten Atomsorte in eine benachbarte Leerstelle; in D_0 stecken wieder die Anlauffrequenz und (kleine!) Entropieterme.

- Das betrachtete Atom kann ein Fremdatom, aber insbesondere auch ein *reguläres Atom des Kristallgitters* sein; in diesem Fall reden wir über die **Selbstdiffusion** in einem Kristall.
- Der Sprung eines Gitteratoms in eine Leerstelle ist aber gleichbedeutend mit dem Sprung einer Leerstelle in die entgegengesetzte Richtung, man kann genauso gut von $E_{M,v}$ reden, der **Wanderungsenergie einer Leerstelle**. Damit erhalten wir für die Sprungraten aller Atome eines Kristalls im Falle der *Selbstdiffusion*, r_{SD} ,

$$\begin{aligned} r_{SD} &= D_{0,SD} \cdot \exp - \frac{E_{M,v}}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,v}}{kT} \\ &= D_{0,SD} \cdot \exp - \frac{E_{M,v} + E_{F,v}}{kT} \end{aligned}$$

Entscheidend für die Selbstdiffusion ist also die *Summe* der Aktivierungsenergien für die Erzeugung und Wanderung der Leerstelle.

- Die Gesamtzahl der Sprünge ($= R$) die von den N_0 Atomen des Kristalls pro Sekunde durchgeführt werden, ist also

$$R = N_0 \cdot r_{SD}$$

Für die Diffusion substitutioneller Fremdatome lassen sich die Beziehungen direkt übernehmen. Statt der Wanderungsenergie der Leerstellen verwenden wir die jeweilige Wanderungsenergie des Fremdatoms, statt der Gesamtzahl der Gitteratome die Gesamtzahl der Fremdatome, N_{FA} oder ihre Konzentration $c_{FA} = N_{FA}/N_0$.

Wie groß sind typische Wanderungsenergien? Als grobe Faustregel kann man ca. **0,5 eV** für die Zwischengitteratome nehmen und **1 eV** für Sprünge der Leerstelle.

- Einige typische Werte sind in den Tabellen weiter unten angegeben
- Damit wird meistens die Diffusion von Zwischengitteratomen, auch **direkte Diffusion** genannt, sehr viel schneller sein als die Diffusion von Atomen mit Hilfe von Leerstellen.
- Dazu wollen wir eine Übung machen, im Link finden sich die notwendigen [Zahlenwerte](#).

Übung 6.2-1

Einige Zahlen zur Diffusion von Atomen

Anschaulichere Darstellungen der Diffusion von Atomen findet man in Arrheniusdarstellungen, die dann die Arrheniuskurven für mehrere Atome in einem Diagramm enthalten können. Im Link findet sich ein Beispiele zum Silizium

- [Arrheniusdarstellung der Diffusion zahlreicher Atome in Silizium](#).
- Eine ganz andere, für sich selbst sprechende Darstellung findet sich in [diesem Link](#).

Eine Frage drängt sich auf: Wie **misst** man eigentlich Diffusionskoeffizienten, Wanderungs- und Bildungsenthalpien von atomaren Fehlstellen usw.?

- Mit Mühe, viel Geld und sehr viel Wissen! Bevor das aber behandelt werden kann, müssen wir uns erst die nächsten Unterkapitel reinziehen.

Diffusionsstrom

Was wir bisher behandelt haben, ist ein fröhliches Herumgehüpfen von Atomen und atomaren Defekten, alle Richtungen sind gleichberechtigt.

- *Im Mittel* werden genausoviel Atome nach links wie nach rechts gesprungen sein; *im Mittel* hat sich *nichts* geändert.
- Das muß auch so sein, denn wir haben *thermodynamisches Gleichgewicht* unterstellt. Die Konzentration der Leerstellen ist die Gleichgewichtskonzentrationen, die Konzentration aller Teilchen ist überall (im Mittel) gleich groß.

Was geschieht aber, wenn wir ein Experiment machen, bei dem die Konzentration an Fremdatomen zu Beginn *nicht* überall gleich groß war? Denken wir an die [alten Schmiede](#), die irgendwie Kohlenstoff (oder Stickstoff) von außen in des Eisen des Schwertes einbringen, d. h. eindiffundieren mußten. Oder an die modernen Mikroelektroniker, die eine exakt bestimmte Konzentration an **P** oder **B** in fest vorgegebene Bereiche des Siliziums einer integrierten Schaltung einbringen müssen.

- Letztlich werden diese gezielt eingebrachten Atome mit einem der beschriebenen Mechanismen ins Innere des Materials eindiffundieren; ihre Konzentration wird sich systematisch und stetig ändern. Wir haben *kein* Gleichgewicht mehr, denn wir haben eine *zeitliche Änderung* einer Teilchenzahl.
- Die zugehörige mathematisch-phänomenologische Beschreibung ist älter als das Verständnis der atomaren Vorgänge. Wir werden sie im nächsten Unterkapitel behandeln.