

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
З.М.БОБУР НОМЛИ АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Кадыров Дилшодбек Латипжанович

ЯРИМЎТКАЗГИЧЛАРДА АТОМЛАР ДИФФУЗИЯСИ
НАЗАРИЯСИ

5A440101- Назарий физика мутахассислиги
Магистр академик даражасини олиш учун ёзилган

ДИССЕРТАЦИЯ

Иш кўриб чиқилди ва химояга тавсия этилди:
“Физика” кафедраси мудири:

_____ ф-м.ф.н. А.О.Курбанов

Илмий раҳбари:

_____ проф. С.Зайнобидинов

Андижон - 2012 йил

МУНДАРИЖА.....	1
КИРИШ.....	3
I-БОБ. КРИСТАЛЛАРДА АТОМЛАР ДИФФУЗИЯСИ	
НАЗАРИЯСИНИНГ АСОСИЙ БЕЛГИЛАРИ.....	6
§1.1. Кристалларда диффузиянинг термодинамик асослари.....	6
§1.2. Кристалларда диффузион жараёнлар кинетикаси.....	9
§1.3. Диффузиянинг микроскопик назарияси.....	15
§1.4. Атомлар диффузиясининг назарий асослари.....	24
§1.5. Яримўтказгичларда бирикмалар ҳосил бўлишининг киришма атомлари диффузиясига таъсири.....	28
Қисқача хулосалар.....	36
II-БОБ. КРИСТАЛЛАРДА АТОМЛАР ДИФФУЗИЯСИ	
МЕХАНИЗМЛАРИ.....	37
§2.1. Монокристалларда атомларнинг сукулма диффузия механизми.....	37
§2.2. Металларда ва бошқа элементар кристаллардаги хусусий атомлар диффузияси.....	45
§2.3. Яримўтказгичларда диффузиянинг вакансияли механизми.....	49
§2.4. Яримўтказгичларда диффузиянинг диссоциатив механизми.....	53
Қисқача хулосалар.....	57
III-БОБ. КРЕМНИЙ МОНОКРИСТАЛЛАРИДА КИРИШМА	
АТОМЛАРИ ДИФФУЗИЯСИ.....	58
§3.1. Кремнийда “саёз” ҳолатли киришма атомлари диффузияси..	58
§3.2. Кремнийда “тез” диффузияланувчи киришма атомлари диффузияси.....	63
§3.3. 3d-ўтиш элементлари атомларининг кремнийда диффузияси.....	69
§3.4. Кремний ва германийда киришмалар диффузиясининг айрим фарқлари.....	74

Қисқача хулосалар.....	79
Умумий хулосалар.....	80
Фойдаланилган адабиётлар.....	83

КИРИШ.

Инсоният тараққиётининг ҳозирги даври микроэлектроника ва электрон асбобларсиз тасаввур этиб бўлмайдиган поғонага келди. Жамият фаолиятининг барча жабхаларига электрон асбобларнинг кириб бориши микроэлектрониканинг асосини ташкил этувчи яримўтказгич моддаларнинг янги турларини топиш, мавжудларини функционал имкониятларини кенгайтириш, янги асбоблар яратиш технологияларини ишлаб чиқишни тақозо этмоқда.

Моддаларнинг электрофизик хусусиятларини ўзгартириш, планар технологиялар ёрдамида микроэлектрон асбоблар ва интеграл схемалар олиш учун ғоят зарур бўлган жараёнлардан бири – моддаларга атомлар диффузиясидир. Бу соҳада Дж.Маннинг [1], Дж.П.Старк [2], П.Шьюмен [3], Б.И.Болтакс [4], Т.Ж.Джафаров [5], М.К.Боходирхонов [6] кабиларнинг олиб борган изланишлари туфайли қаттиқ жисмларда, хусусан, яримўтказгичларда атомлар диффузиясининг асосий қонуниятлари, айрим элементлар атомлари диффузиясининг алоҳида хусусиятлари ва диффузия усули билан олинган қаттиқ эритмалардаги янги эффектларни пайдо бўлиш шароитлари ва уларнинг моҳияти кўрсатиб берилди.

Тадқиқот натижаларининг таҳлили шуни кўрсатадики, бундай технологик усул ёрдамида яримўтказгич моддаларни электро-ўтказувчанлигини кенг миқёсда бошқариш, уларни электрофизик ва фотоэлектрик хусусиятларини ташқи таъсирларга ўта сезгир ёки аксинча, чидамлилигини ошириш имкониятлари борлиги, ҳамда, “тез” ҳаракатланувчи атомларни яримўтказгич кристали панжараларига олдин белгиланган миқдорда жойлаштириш натижасида янги физик эффектлар ҳосил қилиш мумкинлиги аниқланди.

Мақсад ва вазифалари.

Магистрлик диссертациясининг асосий мақсади яримўтказгичларда атомлар диффузиясининг назарий асосларини таҳлил этиш асосида, кристалларда киришма атомларининг ҳатти-ҳаракатларини механизмларини аниқлаш, уларга яримўтказгичлардаги хусусий нуқсонларни ва диффузия шароитларининг таъсирларини ўрганишдан иборат.

Мақсадга эришиш учун қуйидаги вазифалар қўйилди:

- кристалларда атомлар диффузиясининг мавжуд назарий тасаввурларини таҳлил этиш;

- яримўтказгичларда атомлар ҳаракатланиши механизмларининг қонуниятларини ўрганиш;
- кремний монокристалларида атомлар диффузиясининг асосий параметрларини аниқлаш;

Тадқиқотнинг илмий янгилиги.

- кристалларда атомлар диффузияси учун асосий термодинамик муносабатлар таҳлил этилди ва уларни қўлланишга қулай бўлган математик шакллари аниқланди;
- бир жинсли кўптаркибли кристалларда атомлар диффузиясининг асосий қонуниятлари таҳлил этилди;
- яримўтказгичларда диффузиянинг суқулма, ваканцияли ва диссоциатив механизмларининг назарий асослари таҳлил этилди ва уларни амалга тадбиқ этишнинг шарт – шароитлари аниқланди;
- кремний монокристалларида 3d-ўтиш элементлари диффузиясининг асосий параметрлари ҳақидаги маълумотлар таҳлил этилди ва амалда фойдаланишга қулай бўлган шаклда жадвал тузилди.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти.

- кристалларда киришма атомларининг ҳолатлари, уларнинг ўзаро ва нуқсонлар билан таъсирлашуви механизмлари, ҳамда, уларнинг хатти-ҳаракатлари ҳақидаги маълумотлар диффузия жараёнларини умумлашган моделини яратишда фойдаланиши мумкин;
- яримўтказгичларда атомлар диффузиясининг механизмларини назарий таҳлили натижалари электрон асбоблар ишлаб чиқариш ва яримўтказгичлар хусусиятларини бошқарида қўлланишига тавсия этилади;
- кремний монокристалларини “саёз” ва “чукур” энергетик ҳолатини киришма атомлари билан диффузия усулида легирлаш шароитлари ва легирланган кремнийни аниқланган параметрлари яримўтказгичли асбоблар саноати учун муҳим маълумотнома бўлиб хизмат қилади.

Ишнинг синовлари.

Диссертация мавзуси бўйича биринчи халқаро илмий анжуманда, кафедра семинарларида маъруза ва Анд.ДУ Илмий хабарномасида мақола эълон қилинди.

Диссертациянинг тузилиш ва ҳажми.

Диссертация кириш, 3 бобдан иборат асосий матн, 19 та расм, 4 та жадвал, хулосалар ва 19 та фойдаланилган адабиётлар рўйхати, интернет маълумотлари, жами 84 бет ҳажмда ёзилган.

I-БОБ. КРИСТАЛЛАРДА АТОМЛАР ДИФФУЗИЯСИНИ НАЗАРИЯСИНИНГ АСОСИЙ БЕЛГИЛАРИ

§1.1. Кристалларда диффузиянинг термодинамик асослари

Кристаллардаги нуқтавий нуқсонларнинг мувозанат ҳолатларини таҳлил қилиш учун статистик термодинамиканинг асосий катталиклари ва муносабатлари ишлатилади. Берилган босим (p), ҳажм (V) ва температурада (T) нуқтавий нуқсонларнинг мувозанат концентрацияси Гиббс энергиясининг минимуми орқали аниқланади [7]:

$$G=U-TS+pV \quad (1.1)$$

бу ерда U -ички энергия, S -энтропия. Ички энергия кристалл тўла энергиясидан кинетик энергиянинг айирмаси орқали аниқланиши мумкин ёки

$$U=\sum N_i U_i \quad (1.2)$$

бу ерда U_i –ҳар бир зарранинг энергияси, N_i - U_i энергияга эга бўлган зарралар сони.

Нуқтавий нуқсонлар ҳосил бўлиши атомлар (ионлар) жойлашувидаги тартибсизликка олиб келганлиги учун бу жараён энтропиянинг ошишига сабаб бўлади.

$$S=k\ln P \quad (1.3)$$

бу ерда P - системанинг тенг эҳтимолли ҳолатлари сони. Нуқтавий нуқсонлар назариясида бу энтропияни конфигурацион энтропия деб юритилади, чунки у кристалдаги зарраларнинг қайта тақсимланиши билан боғлиқ. Бу катталик билан бир қаторда термик энтропия тушунчаси ҳам киритилади. У система тебраниш моддаларининг тенг эҳтимолли ҳолатларини тавсифлаш учун хизмат қилади. Кристални $3N$ та гармоник осцилляторлардан ташкил топган деб фараз қилиб, термик энтропияни

$$S_T=3Nk(1+\ln(kT/h\nu)) \quad (1.4)$$

кўринишда тасаввур қилиш мумкин. Кристалнинг тўла энергияси

$$S=S_T+S_K \quad (1.5)$$

Қаттиқ жисмларда нормал шароитда pV жуда кичик бўлганлиги учун уни ҳисобга олмаслик мумкин. Шунинг учун

$$G=U-TS=F, \quad (1.6)$$

бу ерда F-термодинамик потенциал. Бошқа томондан энтальпия H, ички энергия U, босим ва ҳажм

$$H=U+pV \quad (1.7)$$

ифода орқали боғланган ва pV кичик бўлганлиги учун H кўпинча G га алмаштирилади.

Барча кўриб ўтилган катталиклар шунингдек зарралар сонининг ҳам функциясидир, яъни зарралар сони ўзгарса, бу катталикларнинг барчаси ўзгаради. Шунинг учун N термодинамик потенциалга параметр сифатида боғлиқ:

$$\Phi=N\mu(p, T) \quad (1.8)$$

У ҳолда эркин энергияни қуйидагича ёзиш мумкин

$$G=U-TS+pV+\mu N \quad (1.9)$$

бу ерда μ - химиявий потенциал. Уни G, H, F, S ларни N бўйича дифференциаллаб аниқлаш мумкин. Бунда система бир хил зарралардан тузилган деб фараз қилинади. Агар система бир жинсли бўлмаса, унда химиявий потенциал градиенти юзага келади ва системада мувозанат юз бериши бу градиентнинг йўқолишига олиб келади.

Шундай қилиб, бир жинсли бўлмаган системада химиявий потенциалнинг доимийлиги термодинамик мувозанат шarti бўлиб хизмат қилади. Ҳар хил зарралар (ёки нуқсонлар) бўлган ҳолда ҳар бир тур зарра учун химиявий потенциал киритилади.

Агар қаралаётган система ташқи майдонда жойлаштирилган бўлса, химиявий потенциал қиймати ҳар бир зарра потенциал энергиясига ўзгаради

$$\mu=\mu_0+U \quad (1.10)$$

Мувозанат шarti бутун системада μ нинг доимийлиги бўлади.

Кристаллардаги турли нуқтавий нуқсонлар таъсирлашувчи массалар қонунидан келиб чиқувчи термодинамик муносабатлар орқали боғланган

$$aA+bB+\dots \rightarrow lL+mM+\dots \quad (1.11)$$

кўринишидаги реакциялар учун бу қонун

$$\frac{N_L^l N_M^m \dots}{N_A^a N_B^b \dots} = K_l(T) \quad (1.12)$$

кўринишда ёзилиши мумкин. Бу ерда N_A^a - таркибловчилар (нуқсонлар) концентрациялари, $K_l(T)$ - фақат Т га боғлиқ ўтиш реакцияси мувозанат доимийси. $K_l(T)$ шунингдек тўғри ва тескари реакциялар тезликлари нисбати орқали аниқланиши мумкин.

$$K_c(T) = K_1/K_2 \quad (1.13)$$

Таъсирлашувчи массалар қонуни нуқсонлар концентрацияси кичик бўлганда ва улар ўртасидаги ўзаро таъсир ҳисобга олинмаганда ўринли бўлади. Химиявий термодинамикада бу қонун юқори концентрацияли эритмаларда ҳам қўлланилади, лекин бунда концентрация ўрнида активлик ишлатилади. Бу ерда активлик деганда қаралаётган таркибловчи босимининг тоза таркибловчи босимига нисбати тушунилади

$$a_i = p_i/p_i^0 \quad (1.14)$$

Баъзан активлик коэффиценти ҳам киритилади

$$\gamma = a_i/x_i \quad (1.15)$$

бу ерда x_i - таркибловчининг моляр улуши.

Активлик ва активлик коэффиценти нафақат концентрацияни, балки температура ва босимнинг ҳам функциясидир. Улар қаттиқ эритмаларни ўрганишда ҳам киритилиши мумкин.

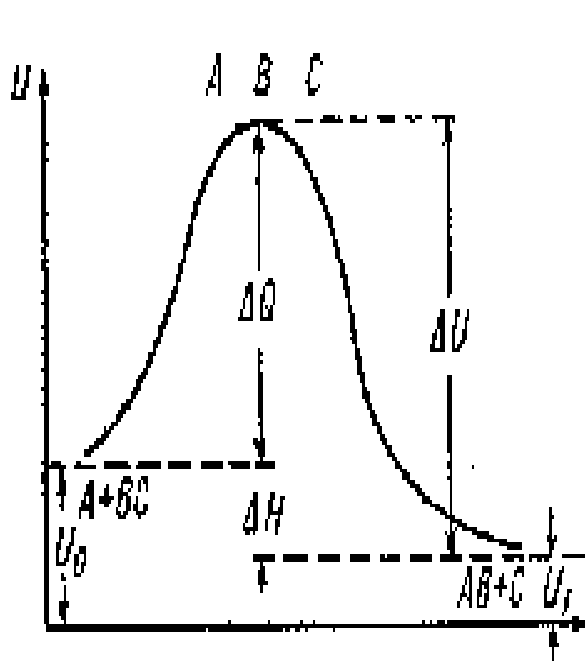
Шундай қилиб, таъсирлашувчи массалар қонунидан муҳим хулоса келиб чиқади: системанинг мувозанат шароитида бошқа таркибловчилар концентрацияларини ўзгартирмай туриб, битта таркибловчи концентрациясини ўзгартириш мумкин эмас. Бундан химияда қўп компонентли моддалар ёки энергияларини баҳолашда кенг фойдаланилади. Жумладан, бир ячейкадаги зарралар концентрацияни ошириш ҳисобига бошқа ячейкадаги зарралар концентрацияси камаяди.

§1.2. Кристалларда диффузион жараёнлар кинетикаси

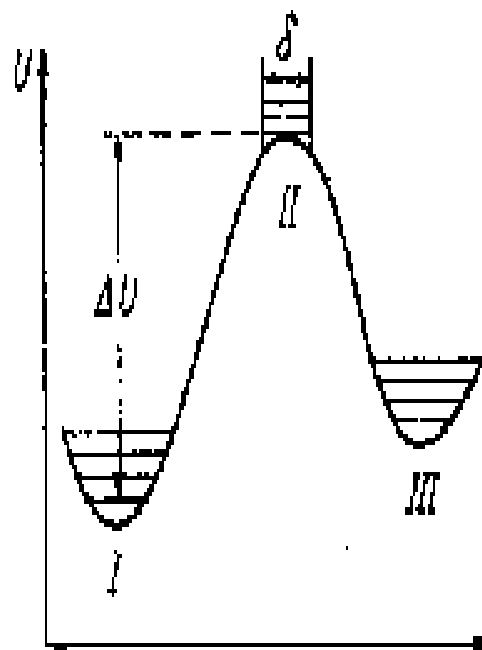
Кинетика назариясига асосан диффузия ва парчаланиш ёки кимёвий бирикмалар ҳосил бўлиши реакциялари ўртасида яқин ўхшашлик бор.

Ҳақиқатда, АВ молекуланинг А ва В атомларга парчаланиши ($AB \rightarrow A+B$) ёки қайта жараён ($A+B \rightarrow AB$) зарраларнинг маълум реакция энергетик тўсиғини енгиши орқали амалга оширилади. Диффузияланувчи зарранинг бир мувозанатий ҳолатидан бошқасига ўтиши бу зарранинг иккала мувозанатий ҳолати орасидаги энергетик тўсиқни енгиб ўтиш

билан боғлиқ (1.1-расм). Бу диффузия жараёни учун реакцияларнинг мутлоқ тезлиги назарияси усулини қўллаб, диффузион параметрларни ҳисоблаш учун фойдаланиш мумкин.



1.1-расм. $A+BC$ ҳолатдан $AB+C$ ҳолатга ўтишда система потенциал энергиясининг ўзгариши



1.2-расм. Бошланғич (I), фаоллашган (II) ва охириги ҳолатларда системанинг энергетик сатҳлари

Реакция тезлиги назариясининг асосий ғояси куйидагича. Зарралар системасининг бошланғич ҳолатдан якуний ҳолатга ўтиши билан боғлиқ ҳар қандай жараён шундай тарзда кечадики, бунда система қандайдир критик ҳолатдан ўтади. Бу ўтиш ҳолати активлашган бирикма номини олган. Активлаштирилган бирикмани содда ҳолда А атоми ва ВС молекула ўртасидаги реакциялар мисолида кўрсатиш мумкин (1.2-расм). Тасаввур қилайлик, А ва ВС яқинлашувида алмашиниш реакцияси рўй беради:



Айтайлик ВС молекуласида якка атомлар бир-бири билан ковалент боғланган, А атом эса битта валент электронга эга бўлсин. U_0 билан системанинг бошланғич потенциал энергиясини белгилаймиз. Энди А атоми ВС молекула билан яқинлаштира бошлаймиз. Бунда электронларнинг ўзаро таъсири асосида атомлар орасидаги тортишув ВС молекуласида камайиб боради ва А атоми билан ВС молекула ўртасидаги итаришув ортади.

Бу ҳол система потенциал энергиясининг ортишига олиб келади. Кейин А ва ВС орасида масофа муайян қийматга етганда система критик ҳолатга келади, бунда А ва В, В ва С орасидаги тортишув ва итаришув кучлари тенг бўлади. А ва ВС нинг янада яқинлашуви А га В нинг тортишиши ва С нинг итарилишига олиб келади. Бу жараён системанинг потенциал энергияси камайиши билан унинг U_1 потенциал энергияли янги АВ+С ҳолатига ўтгунга қадар давом этади.

1.2-расмдан кўринишича, система бир ҳолатдан бошқасига ўтишидан олдин, яъни алмашинув реакциясигача, таъсирланувчи зарралар энергетик тўсиқ максимумига тенг энергияга эга бўлишлари лозим. А-В-С атомларининг максимум нуктасидаги жойлашуви активлаштирилган ҳолат ёки активлашган бирикмадир. Бу ҳолатда атомлар шундай жойлашганки, В ёки А билан, ёки С билан боғланиши мумкин. Атомларнинг реакция координаторлари абсцисса ўқи йўналишидаги ҳар қандай кичик силжиши системани ёки якуний ҳолатга ўтишига ёки бошланғич ҳолатига қайтишига олиб келиши мумкин. Потенциал эгри чизик максимуми энергияси билан системанинг бошланғич ҳолатидаги энергияси фарқи-шу жараённинг ΔQ активлаш энергиясини ҳосил қилади. 8-расмдан кўринишича, системанинг қайта ўтиши $\Delta U = \Delta Q + \Delta H$ потенциал барьерни енгиб ўтиши билан боғлиқ. Бу ерда ΔH -бир томондан АВ+С, бошқа томондан А+ВС бирикмалари орасидаги иссиқлик саклаш орасидаги фарқи, яъни доимий босимдаги реакция иссиқлиги.

Бундай кимёвий реакция кинетикаси сон жиҳатдан ҳам баҳоланиши мумкин. Статистик муносабатлардан фойдаланиб, активлаштирилган бирикмалар зичлигини, уларнинг ўртача яшаш вақтини, активлаштирилган бирикманинг тўсиқ чўққисидан ўтиш тезлиги билан аниқланувчи реакция тезлигини, мувозанатий доимийни ва бошқа муҳим катталикларни ҳисоблаб топилади. Масалан, активлашган бирикмалар N^* зичлиги тўсиқ чўққисида қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$N^* = N, \quad (1.17)$$

бу ерда N -молекулаларнинг ҳажм бирлигидаги умумий сони. Бир ўчламли ҳол учун фақат илгариланма ҳаракатнинг эркинлик даражаси ҳисобга олинади, δ -кенгликдаги потенциал ўрада ҳаракатланувчи зарра энергияси сатҳлар тўпламига эга (1.2-расм) бўлиб, улар қуйидаги тенгликдан топилади:

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8\delta^2 m}, \quad (1.18)$$

бунда m -зарра массаси, n -имконий энергетик сатҳлар сони, h -Планк доимийси. Тақсимот функцияси f бу ҳолда қуйидаги интеграл билан ифодаланади: [4]

$$f = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) dn, \quad (1.19)$$

(1.18) ни (1.19) га қўйиб, тақсимот функцияси учун қуйидаги ифодани оламиз

$$f = \left\{ \frac{2\pi mkT}{h} \right\}^{\frac{1}{2}} \delta, \quad (1.20)$$

бундан

$$N^* = N \left(\frac{2\pi mkT}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \delta, \quad (1.21)$$

Бу ифодалардан, реакция тезлигини ҳам топиш мумкин. Маълумки, ҳар қандай кимёвий реакция тезлиги активлашган бирикмаларнинг сиғим бирлигидаги зичлиги ва потенциал тўсиқ чўққисидан ўтиш сони билан аниқланади. δ -кенгликдаги тўсиқ орқали активлашган бирикмаларнинг ўтиш ўртача тезлиги $\bar{v}$ ни қуйидагича аниқлаймиз:

$$\bar{v} = \frac{\delta}{\tau^*}, \quad (1.22)$$

бу ерда τ^* -активлашган бирикмаларнинг реакция потенциал тўсиғидан ўтиш вақти. У ҳолда, бундай реакция тезлиги K (реакция потенциал тўсиғи орқали вақт бирлигида ўтган зарралар сони) қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$K = \frac{N^*}{\tau^*}, \quad (1.23)$$

Активлашган бирикмаларнинг потенциал тўсиқ орқали ўтишининг ўртача илгариланма тезлиги $\bar{v}$, ҳаракат тўғри реакция йўналишида борганда ва тезликлар тақсимооти Максвелл статистикасига бўйсунганда қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.24)$$

Бу ердан активлашган бирикманинг тўсиқ орқали ўтишининг ўртача вақти– активлашган бирикманинг ўртача яшаш давомийлиги бўлади:

$$\tau^* = \frac{\delta}{g} = \delta \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2}. \quad (1.25).$$

Реакция тезлиги (1.21) ни эътиборга олган ҳолда қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$K = N^* \frac{\bar{v}}{\delta} = N \frac{kT}{h}. \quad (1.26)$$

Бунда, тўсиқ орқали ўтаётган ҳар бир активлашган бирикма парчаланади ва қайта ўтишлар йўқ деб тахмин қилинади. Умумлаштирилган ҳолда қайта ўтишларни ҳам, ўтиш коэффиценти η ни киритган ҳолда, эътиборга олиш мумкин. Бошқа томондан, реакция тезлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$K = K_0 N_A N_B \dots \quad (1.27)$$

Бу ерда K_0 -шу реакциянинг нисбий тезлиги $N_A, N_B \dots$ -таъсирлашувчи таркибловчилар зичлиги (1.26) ни (1.27) билан таққосласак

$$K_0 = \frac{kT}{h} \frac{N}{N_A N_B \dots} = \frac{kT}{h} K_c \quad (1.28)$$

ифодани оламиз.

Бу ерда, K_c -таъсирлашувчи таркибловчи ва активлашган таркибловчилар ўртасидаги мувозанат доимийси. Бошланғич модда активлашган таркибловчилар билан мувозанат ҳолида турганда, мувозанат доимийси ҳам бошланғич ва якуний ҳолатлар тақсимот функцияси нисбати орқали ифодаланади:

$$K_c = \frac{F^*}{F_A F_B \dots} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.29)$$

Бу ерда F^*, F_A, F_B -активлашган бирикма ва таъсирланувчи таркибловчиларнинг тўлиқ тақсимоти функцияларини ифода этади. F нинг қийматлари барча ҳолатлар учун (илгариланма, тебранма ва бошқа ҳаракат турлари) экспотенциал кўпайтма - система ҳолатининг бошланғич ва якуний нол сатҳлар $\sum f_i$ га тенг фарқини инобатга олади. (1.28) ни эътиборга олган ҳолда, реакцияларнинг нисбий тезлигини

$$K_0 = \frac{kT}{h} \frac{N}{F_A F_B \dots} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.30)$$

кўринишида ёзиш мумкин.

Реакцияларнинг мутлоқ тезлиги назариясини вакансия диффузиясига ҳам қўллаш мумкин, уларни реакцияда иштирок этувчи таркибловчиларидан бирининг квази зарралари сифатида кўриш мумкин.

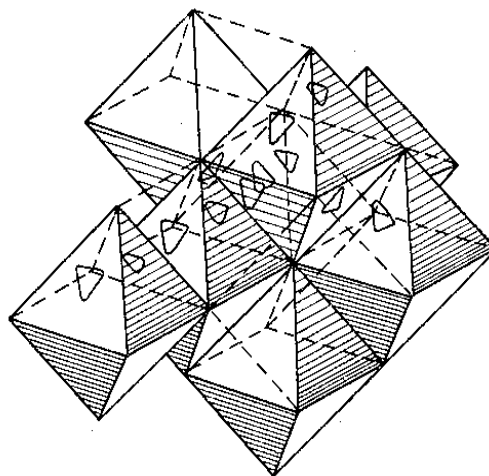
§1.3. Диффузиянинг микроскопик назарияси

Диффузиянинг микроскопик назарияси диффузион параметрларнинг физик хоссаларини янада чуқурроқ очиш, Фик тенгламаларининг қўлланиш чегараларини аниқлаш имконини яратди.

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x}; \quad \frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$$

Биз диффузиянинг микроскопик назарияси асосларини тузилиши олмос панжара тузилишига ўхшаш германий ва кремний мисолида изоҳлаймиз.

Олмос панжара икки чегараси марказлашган бўшлиқ диагонали бўйлаб панжара доимийсининг $1/4$ қисмига тенг масофага қадар силжиган куб панжарадан иборат. Ҳар бир атом тетраэдр чўққиларида жойлашган 4 та яқин атомлар билан боғланган, боғларнинг узунлиги $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, бу ерда a -панжара даври.



1.3-расм. Тетраэдр ва октаэдрларда ясалган олмос панжараси. Штрихланган тетраэдрлар тўлдирилган, қолганлари бўш.

Панжарада тугунлар оралиғи бўшлиқларнинг 2 хил тури бор -тетраэдрик $\left(R_T = \frac{a\sqrt{3}}{8}\right)$ ва октаэдрик $\left[R_o = \frac{a\sqrt{3}}{8}\left(\frac{4}{\sqrt{3}} - 1\right)\right]$, улар тетраэдрик ва октаэдрик симметрияларда атомлар билан ўралган. Шундай қилиб, олмос панжарасини схематик тарзда бўш ва атомлар тўлдирилган тетраэдр ва октаэдр кўринишида тасвирлаш мумкин; ҳар бир октаэдр 4 та тўлдирилган ва 4 та бўш тетраэдрлар билан ўралган, ҳар бир бўш тетраэдр эса-4 та октаэдр билан ўралган (1.3-расм).

Бу панжарадаги атомлар ҳаракати вакансиялар бўйлаб ва тугунлар оралиқлари бўйлаб, умумий ҳолда—вакансиялар ва тугунлар оралиғи бўйлаб бир вақтнинг ўзида амалга ошади. Бунда атомлар тугунлардан тетраэдрик тугунлар оралиғига ўтиши ва қайтиб тугунларга ўтиб, у ердаги вакансиялар билан рекомбинацияланиши мумкин. Шунингдек, бир тугунлар оралиғидан иккинчисига ҳам ўтиши мумкин. Аниқки, бундай ўтишлар турли турдаги тугунлар оралиқлари орасида бўлиши мумкин. Бунинг натижасида диффузиянинг тугунлараро механизмида ҳисоб-китоб учун 2 та диффузия коэффициентини киритиш лозим.

Бу масаланинг математик тахлили тафсилотига кўп эътибор қилмасдан, биз эътиборни фақат охириги формулалар ва улардан келиб чиқадиған натижаларга қаратамиз.

Вакансиялар тугунлар ва тугунлар оралиғида жойлашган киришма атомлари ва асосий модда атомлари билан жой алмашилиши мумкинлиги ва вакансияларнинг махсус манбалари йўқлиги, яъни вакансиялар миқдорининг ортиши киришма атомларининг тугунлар оралиғига ўтиши ҳисобига рўй беришини тахмин қилиб, киришма атомларининг тўлиқ оқими учун қуйидаги тенглик олинад

$$j_N = - \left[\begin{aligned} &D_{i_1} \nabla N_{i_1} + D_{i_2} \nabla N_{i_2} + (D_{v_{i_1}} + D_{v_{i_2}}) \nabla N_v + D_{g_v} (C_g \nabla N_v - N_v \nabla C_g) \\ &+ D_{g_1} (C_g \nabla N_{i_1} - N_{i_1} \nabla C_g) + D_{g_2} (C_g \nabla N_{i_2} - N_{i_2} \nabla C_g) \end{aligned} \right], \quad (1.31)$$

бунда N_{i_1}, N_{i_2}, N_v - тетраэдрик, октаэдрик тугунлар оралиғи ва тугунлардаги киришма атомлар зичлиги, C_g -вакансияларнинг нисбий зичлиги, $D_{i_1}, D_{i_2}, D_{g_v}, D_{g_1}, D_{g_2}$ -киришма атомларнинг тетраэдрик, октаэдрик тугунлар оралиғида, вакансияларда ва тетраэдрик, октаэдрик тугунлар оралиғидан вакансияга ўтиши билан боғлиқ диффузиянинг улуший коэффициентлари N_{i_1}, N_{i_2}, N_v зичликларни тўлиқ киришма атомларнинг зичлиги N орқали ва вакансиялар зичлиги орқали ифодалаб ва диффузиянинг парциал коэффициентлари орасидаги боғлиқликни эътиборга олиб, тўлиқ оқим учун ушбу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$j_N = - \left[D_i \nabla \frac{2 + C_g \left(\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right)}{C_g + D_i \left(\frac{1}{D_{i_1}} + \frac{1}{D_{i_2}} \right)} N + C_g \nabla \frac{C_g D_{g\nu} + D_i \left(\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right)}{C_g + D_i \left(\frac{1}{D_{i_1}} + \frac{1}{D_{i_2}} \right)} N - \frac{D_{g\nu} C_g + D_i \left(\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right)}{C_g + D_i \left(\frac{1}{D_{i_1}} + \frac{1}{D_{i_2}} \right)} N \nabla C_g \right] \quad (1.32)$$

Шунга ўхшаш вакансиялар учун:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_{g_o} \Delta C_g - C_g D_i \Delta \frac{\left(\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right)}{C_g + D_i \left(\frac{1}{D_{i_1}} + \frac{1}{D_{i_2}} \right)} N \quad (1.33)$$

дифференциал тенглама олинган

Диффузиянинг улуший коэффициентлари панжаранинг $\tilde{a}$ доимийси ва мувозанатнинг турли ҳолати орасидаги τ релаксация ўтиш вақти билан боғлиқ:

$$D_{i_1} = \frac{1}{8} \frac{a^2}{\tau_{i_1}}, \quad D_{i_{12}} = \frac{1}{8} \frac{a^2}{\tau_{i_2}}: \quad (1.34)$$

$$D_{\nu i_1} = \frac{1}{8} \frac{a^2}{\tau_{\nu i_1}}, \quad D_{\nu i_2} = \frac{1}{4} \frac{a^2}{\tau_{\nu i_2}}: \quad (1.35)$$

$$D_{g_1} = \frac{1}{8} \frac{a^2}{\tau_{g_1}}, \quad D_{g_2} = \frac{1}{4} \frac{a^2}{\tau_{g_2}}: \quad (1.36)$$

$$D_{g\nu} = \frac{1}{8} \frac{a^2}{\tau_{g\nu}}, \quad D_{g_o} = \frac{1}{8} \frac{a^2}{\tau_{g_o}}. \quad (1.37)$$

Бу ерда $\tau_{i_1}, \tau_{i_2}, \tau_{\nu i_1}, \tau_{\nu i_2}$ — релаксация вақтлари, киришма атомларининг тетраэдрик ва октаэдрик тугунлар оралиғидан, вакансиялардан тетраэдрик ва октаэдрик тугунлар оралиғига ўтишлари; τ_{g_1}, τ_{g_2} — атомларнинг вакансиялар билан рекомбинацияланиш вақти; $\tau_{g\nu}, \tau_{g_o}$ — вакансияларнинг, бошқа вакансиядаги киришма атомлари билан ва асосий модда атомлари билан рекомбинацияланиш вақти. Диффузиянинг умумий коэффициентлари орасида қуйидаги боғлиқлик бор:

$$\frac{D_{i_1} D_{\nu i_1}}{D_{g_1}} = \frac{D_{i_2} D_{\nu i_2}}{D_{g_2}} \quad (1.38).$$

Худди шундай боғлиқлик релаксация вақтлари орасида ҳам мавжуд

$$\frac{\tau_{i_1} \tau_{v_{i_1}}}{\tau_{g_1}} = \frac{\tau_{i_2} \tau_{v_{i_2}}}{\tau_{g_2}} = \tau_i \quad (1.39)$$

Турли ҳолатларда турувчи атомлар учун мувозанат τ тартибидаги вақтлардан кейин (агар диффузия температураси шундайки, бу вақтлар 10^{-4} - 10^{-5} сек вақтдан ортмаса) киришманинг эришиладиган тақсимланишини квази мувозанатий деб ҳисоблаш мумкин. Ва аксинча, $\tau \sim 10^{-2}$ - 10^{-4} сек чамасида бўлгандаги паст температурада релаксацияни эътиборга олиш лозим, диффузияни эътиборга олмаса ҳам бўлади.

Бу температураларда қаттиқ жисмлардаги электрик ва механик хоссаларнинг релаксациясини ўрганиб (киришма атомларининг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиши билан боғлиқ бўлган), релаксациянинг вақтларини ва ундан келиб чиққан ҳолда диффузия коэффициентларини ҳам аниқлаш мумкин.

Иккита қизиқарли ҳолатни кўриб чиқамиз.

1.Вакансия зичлиги паст:

$$C_g \ll \frac{D_i}{D_{i_1,2}}. \quad (1.40)$$

Бу шарт бўйича, киришма атомларининг тугунлардаги зичлиги тугунлар оралиғидаги киришма атомлар зичлигидан кўп марта кам, яъни $N_v \ll N_{i_1,2}$

Бу ҳолда, вакансия зичлигини белгиловчи ҳадларни эътиборга олмаган ҳолда, куйидаги ифодани оламиз:

$$j_N = -2 \left(\frac{D_{i_1} D_{i_2}}{D_{i_1} + D_{i_2}} \right) \nabla N. \quad (1.41)$$

Киришманинг эффектив диффузия коэффициенти вазифасини

$$D^* = 2 \frac{D_{i_1} D_{i_2}}{D_{i_1} + D_{i_1,2}} \quad (1.42).$$

ифода бажаради.

2.Вакансия зичлиги юкори:

$$C_g \gg \frac{D_i}{D_{i_1,2}}. \quad (1.43)$$

Тугунлардаги киришма атомлари тугунлар оралиғидагидан ортиқ.

$$N_v \gg N_{i_1, 2} \quad (1.44)$$

Бу ҳолда:

$$j_N = -D_{gv}(C_g \nabla N - N \nabla C_g) \quad (1.45)$$

Шундай қилиб, диффузиянинг вакансион механизми ҳолида диффузияланувчи киришма атомларининг вақтга боғлиқ равишда зичлигининг ўзгариши ва вакансияларнинг нисбий зичлигини ифодаловчи дифференциал тенгламаларни ўзаро боғлиқ ҳолда ечиш зарур:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D_{gv}(C_g \nabla N - N \nabla C_g), \quad (1.46)$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_{g_0} \nabla C_g. \quad (1.47)$$

$D_{gv} \approx D_{g_0}$. Аммо, киришманинг эффектив диффузия коэффициенти вакансияларнинг нисбий зичлигига мутаносиб бўлганлиги туфайли

$$D = D_{gv} C_g \quad (1.48)$$

бўлади, у ҳолда $D \ll D_{g_0}$, яъни вакансиялар диффузия коэффициенти киришма атомлар диффузияси эффектив коэффициентидан анча катта бўлади ва $\tau \sim \frac{L^2}{D_{g_0}}$ вақт ичида вакансияларнинг мувозанатли тақсимланиши ўрнатилади (L-диффузион соҳа чуқурлиги).

Демак, намуна юзасида вакансиялар ҳосил бўлиши вақтида уларнинг нотекис тақсимланиши киришма атомлар тақсимланишига бошланғич вақтлардагина таъсир қилиши мумкин.

Вакансиялар диффузия коэффициенти D_{gv} киришма атомлар диффузияси умумий коэффициентидан юқори эканлигини эътиборга олиб, C_g катталикни унинг мувозанатий C_g^0 миқдорига алмаштириб, (1.32) тенгламани

$$j = -D \nabla N \quad (1.49)$$

кўринишда ёзиш мумкин, бу ерда

$$D = 2D^* \frac{1 + C_g^o \left(\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right) + \frac{D_{g_v}}{2D^*} C_g^{o2}}{1 + C_g^o \frac{D^*}{D_i}} \quad (1.50)$$

киришма атомлар диффузиясининг эффектив коэффициентини ифодалайди. D диффузиянинг умумий коэффициентлари ва вакансияларнинг нисбий зичлиги функцияси эканлиги боис, ҳамда бу катталиклар ўзгариши температурага боғлиқ бўлишлиги сабабли, киришма атомлар диффузиясининг D эффектив коэффициентининг температурага боғлиқлиги ҳам турлича бўлади.

(1.50) формуладан келиб чиқиб D ни C_q^o , бўйича қаторга ёйиб, фақат, чизигий хадлар билан чекланган ҳолда қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$D = 2D^* \left[1 + C_g^o \left(\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} - \frac{D^*}{D_i} \right) \right], \quad (1.51).$$

Бундан:

$$\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} - \frac{D^*}{D_i} > 0. \quad (1.52)$$

Бу ҳолда вакансиялар зичлигининг ўсиши билан D ортиб бориши кўринади.

Агар,

$$\frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} + \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} - \frac{D^*}{D_i} < 0 \quad (1.53)$$

бўлса, диффузия коэффициентини вакансиялар зичлиги ортиши билан камайиб боради. (1.52) ва (1.53) ларни релаксация вақтлари орқали ифодалаб, кўриш мумкинки, (1.52) формуланинг шартлари тугунлар оралиғидаги атомлар яшаш вақти атомларнинг тугундан тугунлар оралиғига ўтиш вақтидан кўпроқ эканлиги ва вакансиялар кўчиши тезлиги ортишини билдиради. Бошқа томондан, (1.53) бўйича, тугундаги атом яшаш вақти тугунлар оралиғидаги вақтдан кўра кўпроқ, яъни вакансиялар диффузияланувчи киришма атомлари учун қопқон бўлиб хизмат қилади ва диффузия коэффициентини камайтиради.

Умумий ҳолда (1.53) шарт бажарилганда диффузия коэффициентининг вакансия зичлиги

$$C_g^o = C_{gm}^o \approx \frac{1}{2} \left(\frac{D^*}{D_{gv}} \right)^2 \left[\frac{D^*}{D_i} - \frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} - \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right] \quad (1.54)$$

бўлганда минимумга эга. Бунда

$$D = D_m \approx 2D^* \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{D^*}{D_{gv}} \right)^2 \left(\frac{D^*}{D_i} - \frac{D_{g_1}}{D_{i_1}} - \frac{D_{g_2}}{D_{i_2}} \right)^2 \right]. \quad (1.55)$$

Энди, бу ҳоллар киришма диффузияси эффектив коэффициентининг температурага боғлиқлигига қандай таъсир кўрсатишини аниқлаш қийин эмас. Диффузия коэффициентлари ва вакансиялар зичликлари температурага экспоненциал боғлиқлиги сабабли

$$C_g \sim \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad D_k \sim \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (1.56),$$

(E_k -активлаштириш энергиясининг мос қиймати) киришма атомлар диффузияси эффектив коэффициентига вакансия характерининг таъсири (1.51) формуладаги қавс ичидаги ифода ишорасига ва активлаштириш парциал энергиялари орасидаги

$$D \approx 2D_o^* \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right] \quad (1.57)$$

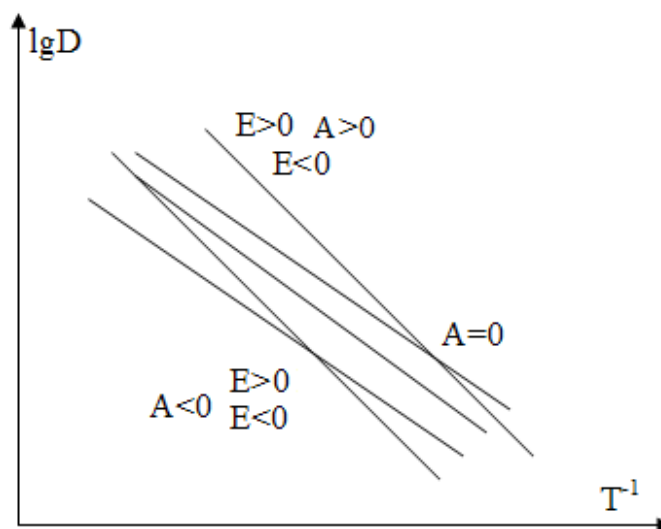
муносабатга боғлиқ. Бу ерда E - активлаштиришнинг парциал энергиялари орасидаги муносабатга боғлиқ ҳолда мусбат ва манфий катталиққа эга бўлиши мумкин.

Тадқиқотларда диффузия коэффициентининг температурага боғлиқлиги одатда Аррениус тенгламаси билан ифодаланади:

$$D = D^o \exp\left(-\frac{E_o}{kT}\right) \quad (1.58)$$

Бажарилган таҳлиллар кўрсатишича, $A > 0$ ва $E < 0$ шароитида вакансиялар ўлчанаётган E_o активлаштириш энергияси қийматининг камайишига, $E > 0$ ҳолатида E_o ва D_o ортишига олиб келади. Агар $A < 0$, бўлса $E > 0$ бўлган ҳолда тажрибада ўлчанаётган E_o

катталиги ортиб боради, агар $E < 0$ бўлса, E_0 ва D_0 камаяди. Кўриб чиқилган ҳоллар 1.4-расмда график шаклида кўрсатилган.



1.4-расм.Эффектив диффузия коэффицентининг температурага боғлиқлиги.

§1.4.Атомлар диффузиясининг назарий асослари

Маълумки, [2] диффузиянинг феноменологик назарияси қаттиқ жисмларнинг кристалл панжарасидаги атомларнинг ҳаракати билан боғлиқ элементар жараёнлар кинетикасига асосланган. Аммо баъзи ҳолларда мураккаб системалардаги диффузияни жараённинг термодинамик тавсифидан фойдаланиш қулай.

Диффузиянинг термодинамик шартларини умумий ҳолатда кўриб чиқамиз. Фикнинг биринчи қонунига асосан йўналтирилган диффузия кўчиши содир бўлиши учун бу системада зарраларнинг зичлик градиенти нолга тенг бўлиши зарур. Диффузия оқими нолга тенг бўлганда, $\text{grad } N \neq 0$ бўлишига қарамай у содир бўлишини тасаввур қилиш мумкин. Бундан ташқари, диффузия концентрация ортиши томонига ҳам йўналган бўлиши мумкин (чиқиб келувчи диффузия). Шунинг учун умумий кўрилатган системада кимёвий потенциал градиенти мавжудлиги термодинамик шарт бўлади. μ_1 ва μ_2 орқали

ихтиёрий системадаги 2 та нуктадаги 1 ва 2 да кимёвий потенциални белгилаймиз. Фараз қилайлик $\mu_1 > \mu_2$, бўлсин, у ҳолда системадаги эркин энергия ўзгариши бир грамм-атом модданинг 1 нуктадан 2 нуктага диффузион кўчиши ўзгаришини қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial \mu}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \frac{(\Delta x)^2}{2} \dots \quad (1.59)$$

қаторнинг биринчи хади билан чегараласак, 1 грамм атомга таъсир қилувчи эффектив диффузион куч

$$F_{эфф} = - \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (1.60)$$

бўлади.

i-турдаги бир атом ҳисобга олинганда эффектив диффузион куч қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$f_i = - \frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (1.61)$$

бу ерда N_A -Авагадро сони, μ_i – i таркибининг кимёвий потенциали.

Системанинг кимёвий потенциали умумий ҳолда температура, босим, шунингдек ташқи параметрларнинг функциясидир (электр майдон, механик кучланиш ва бошқалар). Идеал эритмалар учун

$$\mu_i = G_o(T, p) + kT \ln N_i, \quad (1.62)$$

бу ерда N_i - кўрилатган эритмадаги i- таркибининг моляр улуши, $G_o(T, p)$ -тоза модданинг моляр эркин энергияси. Изотермик ва изобарик жараён учун,

$$G_o(T, p) = \text{const} = \mu_{oi}, \quad (1.63).$$

Шунинг учун

$$\mu_i = \mu_{oi} + kT \ln N_i. \quad (1.64)$$

Эритмани идеал деб ҳисобланмайдиган юқори концентрация ҳолларида N_i зичликни a_i активлик билан алмаштириш керак, бу ҳолда

$$\mu_i = \mu_{oi} + kT \ln a_i. \quad (1.65)$$

бўлади. Бу ерда келтирилган муносабатларни Фикнинг биринчи қонунини умумий кўринишда келтириб чиқаришда фойдаланиш мумкин. Масалан, Зайт тавсия қилган диффузия бир турдаги атомлар кўчиши билан боғланган кўринишда бўлади.

Атомнинг ҳаракатини $f_i = 1$ куч таъсири остида деб фараз қиламиз. У ҳолда диффузияланувчи атомнинг σ_i $f_i = -\frac{1}{N_A} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ эффектив диффузион куч таъсири остидаги ўртача тезлиги

$$\sigma_i = -\frac{u_i \partial \mu_i}{N_A \partial x} \quad (1.66)$$

Агар i -таркиб атомлар зичлиги N_i га тенг бўлса, зарралар оқимини қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$j_i = N_i \cdot \frac{u_i}{N_A} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (1.67)$$

ёки (1.65) дан фойдаланилса

$$j_i = N_i \frac{u_i}{N_A} RT \frac{\partial}{\partial x} \ln a_i. \quad (1.68)$$

Активлик коэффициенти $\Upsilon_i = \frac{a_i}{N_i}$ ни киритсак,

$$j_i = N_i \frac{u_i}{N_A} kT \frac{\partial}{\partial x} (\ln \Upsilon_i + \ln N_i) = N_i \frac{u_i}{N_A} kT \frac{dN_i}{dx} \frac{\partial}{\partial N_i} (\ln \Upsilon_i + \ln N_i) = u_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln \Upsilon_i}{\partial \ln N_i} \right) \frac{\partial N_i}{\partial x}$$

Бу тенгламани Фикнинг биринчи қонуни билан таққосласак,

$$D_i = u_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln \Upsilon_i}{\partial \ln N_i} \right). \quad (1.69)$$

Қавс ичида турган ифодани диффузия коэффициентининг термодинамик кўпайтувчиси деб номлаш мумкин. Идеал эритмалар ҳолида

($\Upsilon_i = 1$) термодинамик кўпайтувчи 1 га тенг. Бунда $D = u_i kT = D_i^*$ кўп таркибли системадаги i – таркибловчининг атомлар диффузияси коэффициентидир. Умумий ҳолда

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \Upsilon_i}{\partial \ln N_i} \right) \quad (1.70).$$

бу ерда D_i – i – таркиб кимёвий гетеродиффузия коэффициенти. Фақат идеал эритма ҳолида иккала коэффициент (хусусий атомлар диффузияси ва гетеродиффузия) ўзаро тенг.

Кўп таркибли системалардаги диффузиянинг ўзига хос томони, системанинг ҳар бир таркибловчисига хос бўлган диффузиянинг парциал коэффициентлари мавжудлигидир. Бунда ҳар бир таркибловчининг диффузия коэффициенти учун

$$D_1 = D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \Upsilon_1}{\partial \ln N_1} \right), \quad D_2 = D_2^* \left(1 + \frac{\partial \ln \Upsilon_2}{\partial \ln N_2} \right). \quad (1.71)$$

ифодалар ўринли. Гиббс-Дюгем муносабатига асосан, системада термодинамик кўпайтувчи.

$$\frac{\partial \ln \Upsilon_1}{\partial \ln N_1} = \frac{\partial \ln \Upsilon_2}{\partial \ln N_2}, \quad (1.72)$$

га тенг. Бу ҳолда гетеродиффузия коэффициентлардаги фарқ хусусий атомлар диффузияси коэффициентлардаги D_1^* ва D_2^* фарқ билан асосланиши мумкин. Бу хулоса кўп таркибли системалардаги умумий диффузия ҳоллари учун ҳам ўринлидир.

§1.5.Яримўтказгичларда бирикмалар ҳосил бўлишининг киришма атомлари диффузиясига таъсири

Аввал кўриб чиқилган каттик жисмларда хусусий атомлар диффузияси ва гетеродиффузия назарияси диффузияланувчи зарралар электрик заряди ва бундай ҳолда улар орасида ҳосил бўлувчи ўзаро таъсирни инобатга олмаган. Бироқ, турли киришмавий атомлар ўртасидаги бундай ўзаро таъсир, шунингдек киришмавий атом ва кристалл панжара нуқсонлари ўртасидаги ўзаро таъсир яримўтказгичларда киришма атомлар диффузиясига ҳам кучли таъсир ўтказиши мумкин [5]. Айниқса, донор ва акцептор табиатли атомларнинг бир вақтдаги диффузияси рўй берадиган, яъни диффузияланувчи киришмавий атомларнинг қарама-қарши ишорали электрик зарядга эга бўлган ҳолати қизиқиш уйғотади. Бундай ионлар орасидаги Кулон ўзаро таъсир метастабил ҳаракатли ток ташувчиларнинг бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келиши, улар эса ўз навбатида диффузия тезлигининг ўзгартириши ва яримўтказгичларда диффузияланувчи атомларни сочилишига олиб келади.

Бирикмаларнинг ҳосил бўлиши панжаранинг эластик деформацияси натижасида ҳам юзага келиши мумкин, бунинг учун бу деформацияни ҳосил қилувчи киришма атомларнинг яқинлашиши ва бирикмалар ҳосил қилиши талаб қилинади. Яримўтказгичларда киришма атомлар диффузияси ўзаро таъсир ва бирикма ҳосил қилиш жараёнлари назарияси Рейс, Фуллер, Морин томонидан кўриб чиқилган.

Донор атомлар диффузияси рўй бераётган ковакли яримўтказгични кўриб чиқамиз. N_a -ҳажм бўйлаб текис тақсимланган акцептор табиатли киришма атомлар $N_d(x)$ – зичлик x -нуқтадаги донорлар зичлиги, $P(x)$ – жуфт-жуфт боғланган N_a^b ва N_d^h ионлар концентрацияси, эркин донорлар зичлиги эса $N_d - P$ бўлади. Бу ҳол учун Фик қонуни ўринли деб ҳисоблаб, диффузияланувчи ионлар оқимини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$j = -D_0 \frac{\partial(N_d - P)}{\partial x}, \quad (1.73)$$

D_0 – эркин донорлар диффузия коэффиценти (бирикма ҳосил бўлмаганда).

Эркин ва боғланган ионлар динамик мувозанатда деб ҳисоблаб, таъсирлашувчи массалар қонунидан фойдаланиб, $P(x)$ ни N_a ва N_d орқали ифодалаш мумкин.

$$\frac{P}{(N_a - P)(N_d - P)} = K(T), \quad (1.74)$$

бу ерда $K(T)$ зичликка боғлиқ эмас, ва фақат температура функциясидир. Бир қанча ўзгартиришлардан сўнг

$$(N_d - P) = \frac{1}{2} \left[N_d - N_a - \frac{1}{K(T)} \right] + \sqrt{\frac{\left[N_a - N_d + \frac{1}{K(T)} \right]^2}{4}} + \frac{N_d}{K(T)}, \quad (1.75)$$

ни оламиз. (1.75) ни (1.73) га қўйиб қуйидагини топамиз:

$$j = -D \frac{\partial N_a}{\partial x}, \quad (1.76)$$

бу ерда,

$$D = \frac{D_o}{2} \left[1 + \frac{\frac{1}{2} \left(N_d - N_a + \frac{1}{K(T)} \right)}{\sqrt{\frac{1}{4} \left(N_d - N_a - \frac{1}{K(T)} \right)^2 + \frac{N_d}{K(T)}}} \right], \quad (1.77)$$

Шундай қилиб, донор ва акцепторли киришмалар орасида бирикмалар ҳосил бўлиш вақтида диффузия коэффиценти-донор ва акцепторлар зичлик функцияси, шунингдек мувозанат доимийси бўлиб хизмат қилади (бирикма ҳосил бўлишдаги эркин энергия).

Икки хусусий ҳолларни кўриб чиқамиз.

1. $N_d = N_a$. у ҳолда (1.77) дан

$$D = \frac{D_o}{2} \left[1 + \frac{\frac{1}{2K(T)}}{\sqrt{\frac{1}{4K^2(T)} + \frac{N_a}{K(T)}}} \right], \quad (1.78)$$

келиб чиқади. Бу ердан:

$$N_a - P + \frac{1}{2K(T)} = \sqrt{\frac{1}{4K^2(T)} + \frac{N_a}{K(T)}}, \quad (1.79)$$

(1.79) нинг чап томонини (1.78) га қўйсак,

$$D = \frac{D_0}{2} \left[1 + \frac{1}{2(N_a - P)K(T) + 1} \right], \quad (1.80)$$

ни оламин.

(1.80) дан $K(T)$ ни олиб ташлаб ва (1.74) дан фойдаланиб, донорлар ва акцепторлар диффузия коэффициентининг ассоциация даражаси орасидаги қуйидаги боғлиқликка келамиз:

$$D = \frac{D_0}{2} \left(1 + \frac{N_a - P}{N_a + P} \right). \quad (1.81)$$

Юқори даражадаги ассоциацияда, $P \approx N_a$ бўлганда

$$D = \frac{D_0}{2} \quad (1.82)$$

2. $N_d \ll N_a$. Бу ҳолда, (1.77) даги N_d ни N_a га нисбатан ҳисобга олмасак,

$$D = \frac{D_0}{1 + K(T)N_a}. \quad (1.83).$$

$K(T) N_a$ юқори ассоциация вақтида кўрилатган сатҳда катта қийматга эга бўлгани учун, бу D нинг кескин камайишига олиб келади.

Яримўтказгичлардаги атомлар диффузиясига бирикма ҳосил бўлишининг таъсири [8, 9] ишда ҳам кўриб чиқилган. У томонидан, 2 хил киришма атомлари учун диффузия тенгламасининг тақрибий ечими баъзи чегаравий шартлар учун, шунингдек кучли бирикма ҳосил қилиш холи учун ҳам топилган ($K=0$). Бу ечимлар атомларнинг концентрацион тақсимланиши учун қуйидаги аналитик ифодаларга олиб келди (бирикмалар диффузия коэффициенти алоҳида таркибловчи диффузия коэффициентларига нисбатан кичик деб фараз қилинганда).

1. А-киришманинг N_{AO} доимий манбадан В киришма билан бир N_{BO} турда легирланган сатҳгача В яримўтказгичга диффузияси, (киришмавий буғланиш йўқлигида). Кучсиз бирикма ҳосил бўлиши ҳолида

$$N_A N_{AO} \left(1 + \frac{N_{BO}}{K(T)} \right) \operatorname{erfc} \frac{\lambda}{\sqrt{1 + \frac{N_{BO}}{K(T)}}}, \quad (1.84).$$

бу ерда $\lambda = \frac{x}{2\sqrt{D_A t}},$

$$N_B = N_{BO} \left[1 - \frac{N_{AO}}{K} \left(\frac{d}{d^2 - 1} \operatorname{erfc} \lambda d - \frac{1}{d^2 - 1} \operatorname{erfc} \lambda \right) \right], \quad (1.85).$$

бу ерда $d^2 = \frac{D_A}{D_B}$. 1.5-расмда ечимнинг кўриниши тасвирланган.

Шундай қилиб, бирикма ҳосил қилиш А киришма эрувчанлигини оширади ва унинг диффузия коэффицентини камайтиради. Шу билан бир вақтда чегарада В киришма зичлиги ортади, $N_B(o) = N_{BO} \left(1 + \frac{N_{AO}}{K(d+1)} \right)$ ва λ_o нуқтада В киришма тақсимланишининг d билан боғлиқ ҳолда энг паст зичлиги ҳосил бўлади,

$$\lambda_o^2 = \frac{2 \ln d}{d^2 - 1} \quad (1.86)$$

2. Доимий N_{AO}, N_{BO} манбалардан А ва В киришмаларни бир вақтда диффузиялари $d=1$ ҳолда

$$N_A = N_{AO} \left[1 + \frac{N_{BO}}{K} \left(\operatorname{erfc}^2 \lambda - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \exp(-\lambda^2) \operatorname{erfc} \lambda - \frac{2}{\pi} \exp(-2\lambda^2) + \frac{2}{\pi} \operatorname{erfc} \lambda \right) \right], \quad (1.87)$$

$$N_B = N_{BO} \left[1 + \frac{N_{AO}}{K} \left(\operatorname{erfc}^2 \lambda - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \exp(-\lambda^2) \operatorname{erfc} \lambda - \frac{2}{\pi} \exp(-2\lambda^2) + \frac{2}{\pi} \operatorname{erfc} \lambda \right) \right], \quad (1.88)$$

$d \ll 1$ ҳолда

$$N_A = \frac{N_{BO} N_{AO}}{K} \left[\left(1 - \frac{4d}{3\pi} \right) \operatorname{erfc} \lambda - \frac{3\lambda}{\sqrt{\pi}} \exp(-\lambda^2) + \frac{4d}{3\pi} (\lambda^2 + 1) \exp(-\lambda^2) \right], \quad (1.89)$$

$$N_b = \frac{N_{BO} N_{AO}}{K} \left[\left(1 - \frac{2\lambda d}{\sqrt{\pi}} + d^2 \right) \operatorname{erfc} \lambda - d^2 \operatorname{erfc} \lambda d \right], \quad (1.90)$$

3. Кучли бирикма ҳосил бўлишнинг чегаравий ҳолати (битта киришма бирикма билан деярли, тўлиқ боғланган). Киришма А нинг доимий манба N_{AO} дан N_{BO} даражада В киришма билан легирланган яримўтказгичга диффузияланишида ва унинг бўғланиши йўқлигида

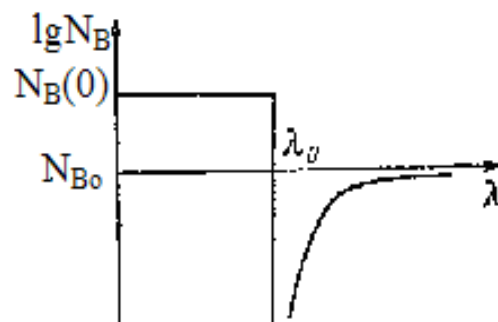
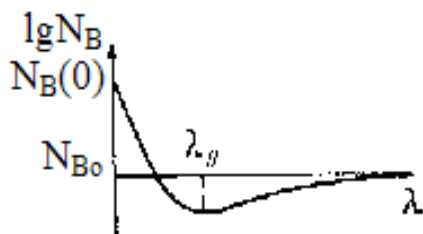
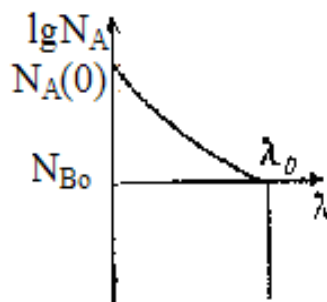
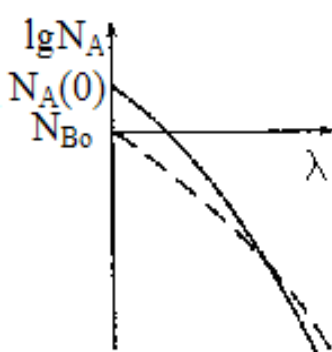
$$N_A = N_{B1} + N_{AO} \left(1 - \frac{\operatorname{erfc} \lambda}{\operatorname{erfc} \lambda_0} \right) \quad \lambda < \lambda_0, \quad N_A = 0 \quad \lambda > \lambda_0, \quad (1.91)$$

$$N_B = N_{B1} \quad \lambda < \lambda_0, \quad N_B = N_{BO} \left(1 - \frac{\operatorname{erfc} \lambda d}{\operatorname{erfc} \lambda_0 d} \right) \quad \lambda > \lambda_0, \quad (1.92)$$

бу ерда

$$N_{B1} = \frac{N_{BO}}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-\lambda_0^2 d^2)}{\lambda_0 \operatorname{erfc} \lambda_0 d}, \quad \frac{\exp[-\lambda_0^2 (d^2 - 1)] \operatorname{erfc} \lambda}{\operatorname{erfc} \lambda_0 d} = \frac{N_{AO}}{N_{BO}}.$$

(1.91) ва (1.92) ларнинг сифат жиҳатдан кўриниши 1.6-расмда кўрсатилган.



1.5-расм. Кучсиз бирикма ҳосил бўлганда
А ва В киришмалар тақсимоти

1.6-расм. Кучли бирикма ҳосил
бўлганда А ва В киришмалар тақсимоти

Кучсиз бирикма ҳосил қилиш ҳолатидагидек, бу ерда ҳам А киришма сирт зичлиги катталигининг ортиши кузатилади. Шу билан бир вақтда В киришма чегара зичлигининг

ортиши бирикма ҳосил бўлиши соҳасига ўтиши ҳисобига рўй беради. Бироқ, суст бирикма ҳосил бўлиш ҳолатида А киришманинг концентрацион тақсимланиш кескинлигининг ортиши ва В киришманинг концентрацион тақсимланишида минимум кузатилса, кучли бирикма ҳосил бўлишида, $K=0$ да, концентрацион тақсимот А киришманинг λ_0 нуқтада кескин узилиши, В киришманинг концентрацион тақсимоти учун ҳам рўй беради.

Шундай қилиб, бирикма ҳосил бўлиш мавжудлигида диффузия тенгламасининг ечимини математик таҳлилининг кўрсатишича, бирикма ҳосил бўлиши, биринчидан, бирикма ҳосил бўлиш соҳасида киришманинг умумий зичлигининг ортишига ва ёндош соҳада унинг зичлиги пасайишига олиб келса, иккинчидан, киришманинг диффузион тақсимланишининг кўринишини ўзгартиради. Киришмалардан бирининг бир текис тақсимланишида бирикма ҳосил бўлиши шу киришманинг концентрацион тақсимланишида унинг доимийси ва иккала киришманинг диффузия коэффицентлари нисбатига боғлиқ бўлган минимумни пайдо бўлишига олиб келади,

Яримўтказгичлардаги диффузияга бирикмалар ҳосил бўлишининг таъсири киришма зичлиги юқори даражада бўлган ҳолларда ва бирикма ҳосил қилиш энергиясининг юқори қийматлари, айниқса, катта аҳамиятга эга. $N_{AB} \gg K$ ҳолда қилинган ҳисобларни кўрсатишича, бирикма ҳосил қилиш сезиларли бўлиши ҳарорат, 1000°K дан юқори бўлиши зарурдир. Киришма зичлиги $10^{-4} - 10^{-2}$ да бирикма ҳосил қилиш энергияси $0,4 - 1 \text{ эВ}$ тартибида бўлиши керак.

Юқорида айтиб ўтилганидек, бирикма ҳосил бўлишини эътиборга олган ҳолда диффузион тенгламани ечишда, бирикмаларнинг диффузия коэффиценти эркин киришма атомлар диффузия коэффицентига нисбатан кичик, шунинг учун бирикмалар диффузияси эътиборга олинмаган. Бироқ, бирикманинг диффузия коэффиценти эркин киришма атомлар диффузия коэффицентидан юқори бўлган ҳоллар ҳам бўлиши мумкин. Бундай ҳолат диффузиянинг вакансион механизмида рўй бериши мумкин, яъни диффузияланувчи киришма ва вакансия электростатик ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган ҳол. Бундай бирикма ҳосил қилиш вакансияларни диффузияланувчи киришма атомларига «тортса» (вакансиянинг атом яқинида туриш эҳтимолини кўпайтиради) ва демак, киришма атомининг диффузия коэффиценти ортишига ва вакансиялар орасида бирикмалар ҳосил бўлишига (дивакансия, тривакансия) олиб келади. Бунда потенциал тўсиқ камайиши натижасида вакансияларнинг диффузия коэффиценти ортади ва уларнинг силжиш эҳтимоли ҳам ортади.

Қисқача хулосалар.

1. Кристалларда нуқсонлар мувозанат ҳолатлари учун асосий термодинамик муносабатларнинг, хусусан берилган босим, ҳажм ва температураларда Гиббс энергиясининг ички энергия ва энтропияга боғланиш ифодасини таҳлили асосида бир жинсли бўлмаган система учун кимёвий потенциал қиймати термодинамик мувозанат шарти бўлиб хизмат қилиши кўрсатилган.
2. Атомлар диффузиясининг кинетикасининг таҳлил этиш асосида кристалларда атомларни ўзаро таъсирлашув доимийликларини аниқлаш, уларни диффузия коэффициентларини нуқсонларга боғланишини соддалаштирилган ифодалари аниқланди.
3. Диффузия учун Фик қонунларини кўп таркибли системалар учун тадбиқ этиб, ҳар бир элемент учун парциал диффузия коэффициентлари мос келишини ва кришма атомлари бирикмалари ҳосил бўлишининг умумий диффузия коэффициентига таъсири ифодалари кўрсатиб берилди.

II-БОБ. КРИСТАЛЛАРДА АТОМЛАР ДИФФУЗИЯСИ МЕХАНИЗМЛАРИ

§2.1. Монокристалларда атомларнинг сукулма диффузия механизми

Сукулма қаттиқ эритмаларда эриган атомлар диффузияси механизми элементар кристаллардаги хусусий атомлар диффузияси механизмига ўхшайди. Эриган атомлар кристалларда панжаранинг бўш тугунларига сакраш йўли билан, тугунлар оралиғида панжаранинг атомлари орасида тўғридан тўғри ўрин алмашилиш ёки ҳалқали механизм орқали ҳаракат қилишлари мумкин. Эриган атомлар яқинида кристалнинг бошқа жойларига нисбатан вакансия осон ҳосил бўлган ҳолларда диффузияланувчи атомлар ва вакансиялардан иборат бирикмаларнинг ҳаракати орқали ҳам диффузия амалга ошиши мумкин. Хусусий атомлар диффузиясидек, бу ерда ҳам вакансиялар бўйлаб диффузия механизми кўпроқ учрайди. Шунинг учун, диффузия жараёнини тавсифлаш учун [7]

$$D = d^2 \gamma \exp\left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT}\right)$$

формуладан фойдаланиш мумкин, бу ерда ΔH_2 ва ΔS_2 -эриган атомнинг потенциал тўсик орқали ўтиш вақтидаги активланиш энергияси ва активация энтропияси ўзгаришига тенг, бунда гетеродиффузия жараёнига хусусий атомлар диффузияси жараёни ҳам қўшилишини эътиборга олиш керак. Бироқ вакансиялар, эритувчи атомлари билан алмашилишга нисбатан кристалл панжарада сустроқ боғланишга эга бўлган ўзга атомлар билан ўринларини осонроқ алмашинадилар. Шунинг учун гетеродиффузия жараёни хусусий атомлар диффузиясидан устун туради.

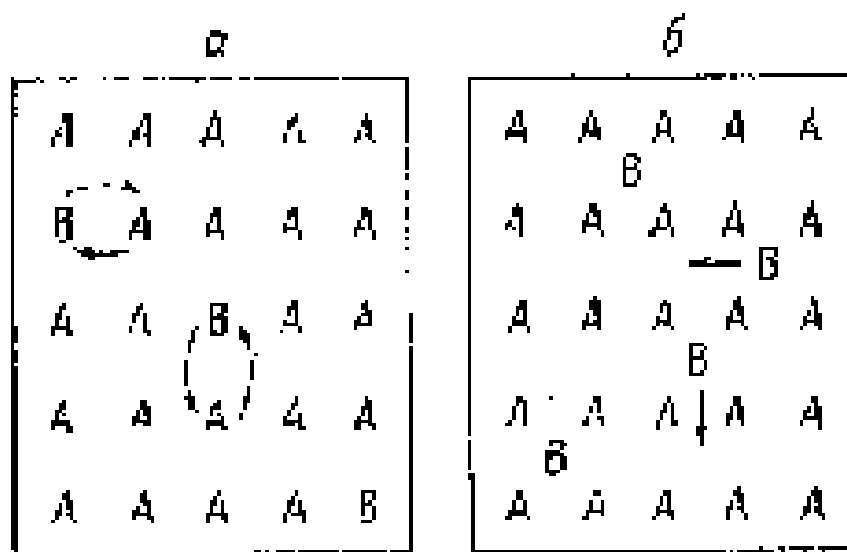
Юқорида келтирилган формула диффузияланувчи атомларнинг кетма-кет ўрин алмашинуви бир-бирига боғлиқ эмас деган тахминда чиқарилган. Бироқ гетеродиффузия ҳолатида бу шарт бажарилмайди. Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, гетеродиффузия учун бу формуланинг ўнг томонини координацион сон катталиги тартибига тенг коэффицентга кўпайтириш лозим.

Сукулма киришма атомлар диффузияси жараёни қаттиқ жисмлардаги диффузиянинг энг содда ва ёрқин мисолидир. Диффузия механизми бу ҳолда атомларнинг бир тугунлар оралиғидан бошқасига бирин-кетин ўтишидир (2.1-расм, б). Суюлтирилган

эритмалар ҳолатида атомлар сакрашини бир-бирига боғлиқ эмас деб ҳисоблаб ва диффузияни зарраларнинг бетартиб ҳаракат жараёни деб ҳисоблаш мумкин [4].

Суқилма қаттиқ эритмаларидаги диффузия коэффиценти формуласини келтириб чиқаришга ўтишдан олдин, диффузия–зарраларнинг бетартиб ҳаракати жараёни сифатидаги масалани умумий ҳолда кўриб чиқамиз.

Фараз қилайлик, x ўқи йўналишида диффузияланувчи зарралар зичлиги градиенти мавжуд. Унда диффузия $-x$ ўқи бўйлаб Δx масофадаги зарраларнинг бирин-кетин сакрашидан иборат бўлади. Бунда зарраларнинг олдинга ва орқага сакраш эҳтимоли тенг бўлсин. Икки сакраш орасидаги ўртача вақтни τ деб белгилаймиз. X ўқи орқали ўтадиган ягона текислик майдонида t вақт оралиғида диффузия орқали ўтадиган зарралар сонини $N(t, x)$ билан белгилаймиз.



2.1-расм. Кристалларда киришма атомлари диффузияси.

а) суқилма, б) туғунлараро.

Бунда $N(t, x)$ функция ўзгариши кичик вақт оралиғида δt ($\delta t \ll \tau$) қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$N(t + \delta t, x) - N(t, x) = \frac{\delta t}{2\tau} [N(t, x - \Delta x) - 2N(t, x) + N(t, x + \Delta x)] \quad (2.1)$$

ёки

$$\frac{N(t + \Delta t, x) - N(t, x)}{\Delta t} = \frac{1}{2\tau} \{ [N(t, x - \Delta x) - N(t, x)] - [N(t, x + \Delta x) - N(t, x)] \}. \quad (2.2)$$

Бундан, $N(t, x)$ ни Δx масофада секин ўзгаради деб ҳисоблаб ва лимитга ўтиб, қуйидаги дифференциал тенгликни оламиз:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{(\Delta x)^2}{2\tau} \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (2.3)$$

Бу Фикнинг иккинчи қонунини ифодалайди.

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2\tau}. \quad (2.4)$$

Бу формула берилган йўналишда зарраларнинг тартибсиз ҳаракати ҳолатида диффузия коэффициенти ифодасини беради. Кўриб чиқилаётган қаттиқ суқилма эритмаларда ўтишлар, атомларнинг кристалда маълум бир геометрик ҳолатларда жойлашуви натижасида зарраларнинг ҳаракати бирмунча тартибли бўлишини назарда тутиш лозим. Шунинг учун (2.4) ни бошқа кўринишда ёзамиз:

$$D = \alpha \frac{d^2}{\tau}, \quad (2.5),$$

бу ерда d —панжара доимийси, α -кристалл панжаранинг элементар ячейкаси геометриясига боғлиқ кўпайтма. Диффузия ҳолатида суқилма қаттиқ эритмаларда бу кўпайтма—диффузиялановчи зарра ўтиб кетиши мумкин бўлган қўшни тугунлар оралиғи ҳолатини жойлашишини белгилайди. Масалан, чегаралари куб панжаралар учун α кўпайтиргич $1/12$ ва $1/24$ га тенг. (2.5) формулага кирган номаълум параметр τ -атомларнинг бир тугунлар оралиғидан бошқасига ўтишининг ўртача вақти. Шунинг учун қаттиқ суқилма эритмаларида диффузия коэффициентини ҳисоблаш τ -параметрни ҳисоблашдан иборат бўлади.

Эйринг, Верт ва Зинерлар [10] назариясига асосан бу мақсадлар учун реакцияларнинг мутлоқ тезлик назарияси формулаларидан фойдаланамиз. Атомларнинг бир тугунлар оралиғидан бошқасига ўтиш частотасини қуйидагича ёзамиз:

$$\frac{1}{\tau} = \omega \frac{kT}{h} \frac{\varphi^*}{\varphi}, \quad (2.6)$$

бу ерда ω -потенциал тўсиқ чўққисидан ўтган зарранинг яна қайтиб орқага ўтмаслик эҳтимоли, φ -бошланғич ҳолатдаги эриган атом + панжара системаси учун, яъни диффузияланувчи атом потенциал чуқури тубида ётган вақтидаги тақсимот функцияси, φ^* -диффузияланувчи атом активлашган ҳолатда—яъни потенциал тўсиқ чўққисидан турган вақтдаги системанинг тақсимланиш функцияси. Бошланғич ҳолатдаги эриган атомнинг эркинлик даражаси активлаштирилган ҳолатдагидан кўра бир даража кўпроқ бўлишлиги боис (2.6) формулада φ^*/φ турли хил эркинлик даражасига эга бўлган икки функция нисбатини олиш учун φ ни икки функция кўпайтмаси кўринишида ифодалаш мумкин;

$$\varphi = \varphi_1 \varphi_1^* \quad (2.7)$$

φ_1 – ν частотада тебранувчи чизигий осциллятор тақсимот функцияси; φ_1^* - диффузия йўналишига перпендикуляр текисликда тебранувчи эритилган атом системаси учун тақсимот функцияси, бунда эркинлик даражаси сони, активлаштирилган атомлар системасига тенг. Диффузия жараёнида $h\nu/kT < 1$, да

$$\varphi_1 = \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \approx \frac{kT}{h\nu} \quad (2.8)$$

Бошқа томондан, φ^*/φ бир хил эркинлик даражаси сонига эга бўлган икки тақсимот функцияси нисбати сифатида $\exp(-\Delta G/kT)$ га тенг,бу ерда ΔG -системанинг эркин энергиясининг ўзгариши. Шунинг учун

$$\frac{\varphi^*}{\varphi} = \frac{\varphi^*}{\varphi_1 \varphi_1^*} = \frac{h\nu}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right). \quad (2.10)$$

Эркин энергия ΔG ўзгаришини атомнинг мувозанат ҳолатдан активлашган ҳолатга потенциал тўсиқ чўққисига ўтишидаги изотермик ишига тенглаштириш мумкин.

Потенциал тўсиқ чўккисига атомнинг ўтишидаги изотермик иш доимий босим остида бўлганлиги сабаб, термодинамик нисбатни қўллаб туриб

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.12)$$

ифодага эга бўламиз.

Бу қийматни $1/\tau$ учун (2.5) формулага қўйиб, диффузия коэффициенти учун қуйидагига эга бўламиз:

$$D = \alpha \gamma d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (2.13)$$

бу ерда ΔS -активлаштириш энтропияси, ΔH - активлаштириш иссиқлиги, D_0 қуйидаги тенглик орқали топилади:

$$D_0 = \alpha \gamma d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right). \quad (2.14).$$

(2.14) формулани этиборга олиб (2.13) ни қуйидаги кўринишда ёзамиз.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (2.15).$$

Агар активлаштириш энергиясини модда грамм-молига хисоб қилсак, (2.13) ва (2.14) формулалар қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$D = \alpha \gamma d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (2.16)$$

$$D = \alpha \gamma d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (2.17)$$

(2.17) формулага кирувчи γ катталикка-кристалл панжаранинг тугунлар оралиғидаги диффузияланувчи атомнинг тебраниш частотаси деб қараш мумкин. ΔS параметрни- атомларнинг активлашган ҳолатга ўтиши - яъни диффузияланувчи атомларнинг грам-моль иссиқлигининг ўзгаришини ифодалайди.

ν нинг катталигини баҳолаш учун Верт ва Зинер тахмин қилишча, эриган атомнинг бир тугунлар оралиғидан бошқасига ўтишида атомнинг потенциал энергияси $U(x)$ гармоник қонун

$$U(x) = \frac{1}{2} \Delta H \left(1 - \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \right), \quad (2.18)$$

бўйича ўзгаради, бу ерда x йўл координатаси, λ -икки тугунлар оралиғидаги масофа, ΔH -активация иссиқлигига тенг бўлган икки тугунлар оралиғидаги потенциал тўсик баландлиги. Тебраниш частотаси ν бу ҳолда

$$\nu = \left(\frac{\Delta H}{2m\lambda^2} \right)^{1/2}, \quad (2.19)$$

га тенг, бу ерда m -эриган атом массаси. (2.19) формулани (2.14) га қўйиб, қуйидагини оламиз (ΔS -бир грамм-моль га тегишли):

$$D_0 = \alpha \left(\frac{\Delta H}{2m\lambda^2} \right)^{1/2} d^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (2.20).$$

Энтропия кўпайтиргичи $\exp(\Delta S/R)$ ни билвосита йўл билан баҳолаш мумкин, бунинг учун қуйидаги тахминларга асосланилади. Агар барча иш панжаранинг эластик энергиясига ўтса, унда

$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu l^2 V_a, \quad (2.21)$$

бу ерда μ -силжиш модули, l -силжиш деформацияси, V_a -деформация жойлашган хажм. Агар релаксацион жараёнларни инкор қилсак, масалан, доначалар чегарасида, биринчи яқинлашувда μ температуранинг чизиғий функцияси бўлади.

$$\mu = \mu_0 + T \frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad (2.22)$$

μ_0 -температура мутлоқ ноль бўлгандаги силжиш модули. Бундан температура ўзгаришида L ва V_a нинг ўзгаришларини эътиборга олмасак ва

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (2.23)$$

ни эътиборга олсак

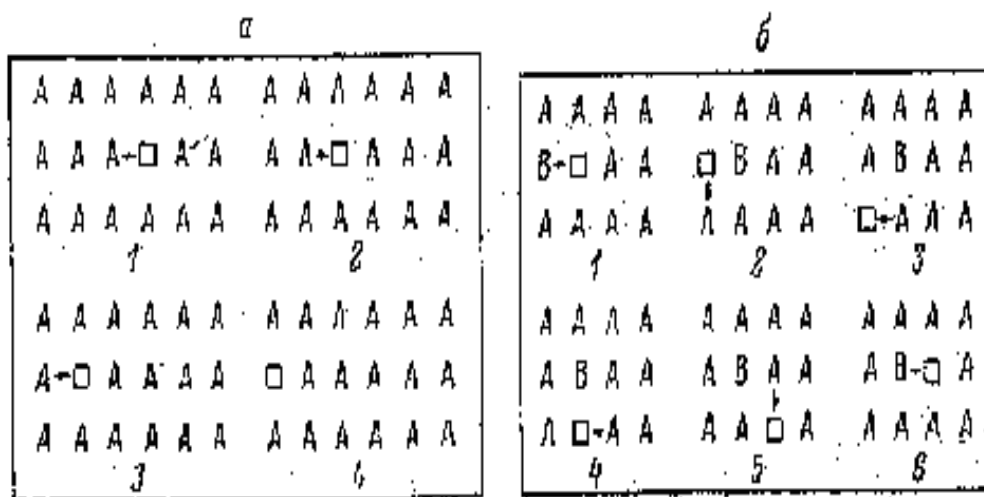
$$\Delta S = -\Delta H \left[\frac{d\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{dT} \right] \quad (2.24)$$

ифодани оламиз.

$\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$ лиги сабабли, ΔS катталиги мусбат, $\exp(\Delta S/R)$ кўпайтувчи эса доим бирдан катта. (2.24) формулани эътиборга олган ҳолда (2.20) дан топилган D_0 қийматлари бир катор суқилма каттиқ эритмалари учун тажриба натижалари билан қониқарли даражада мос тушади. ΔH активлашиш энергияси қийматини ҳисоблаш учун, олдин айтиб ўтилганидек, қониқарли, тўғри ёки билвосита йўллар ҳали топилмаган.

§2.2. Металларда ва бошқа элементар кристаллардаги хусусий атомлар диффузияси

Металл ва бошқа элементар кристаллардаги ўз диффузия механизми суқилма каттиқ эритмалардаги диффузияга нисбатан анча мураккаб характерга эга.



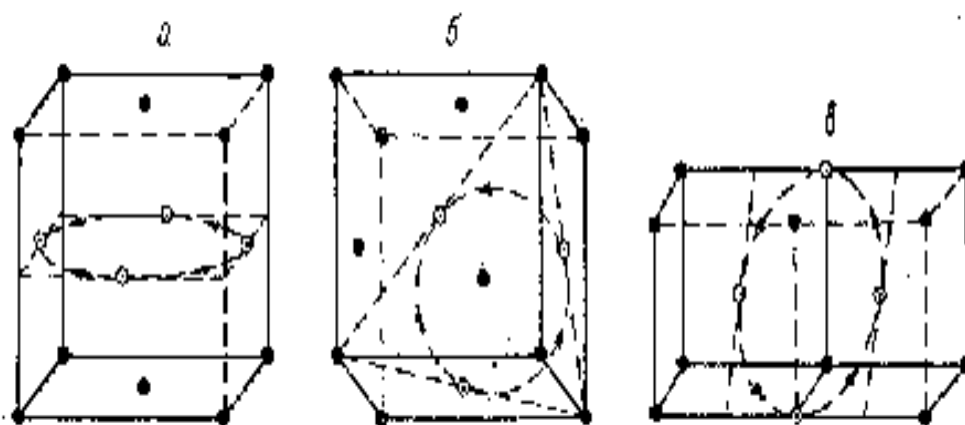
2.2-расм. Вакансияли диффузия.

а) ўз-ўзига диффузия, б) киришма диффузияси.

Бу ерда кристалл бўйлаб атомларнинг ҳаракатланиши учун турли имкониятлар бор:

- 1) атомларнинг тўғрима-тўғри ўрин алмашинуви;
- 2) «ҳалқали механизм» - ҳалқа бўйлаб жойлашган атомлар группасининг мос ҳаракати;
- 3) тугунлар оралиқлари бўйлаб атомларнинг силжиши;
- 4) вакансиялар бўйлаб атомлар ҳаракати (2.2-2.4 расм).

Бу механизмлардан қайси бири ҳақиқатда амалга ошиши ҳақидаги масала ҳар бир ҳол учун қўшимча текширишларни талаб қилади. Аммо, юқорида айтиб ўтилганидек, кўпинча, ҳеч бўлмаганда зич таҳланишли кристаллар учун, диффузиянинг вакансия механизми амалга оширилади, ушбу механизм қуйида кўриб чиқилади.



2.3-расм. (Зингер бўйича) диффузиянинг ҳалқали механизми а-(4та атом иштирокида) ёқлари марказлашган кубик панжарада, б- (3та атом иштирокида) ёқлари марказлашган кубик панжарада, в-(4та атом иштирокида) ҳажмий марказлашган қисмларда

Вакансиялар бўйлаб диффузия (2.3) формула орқали тавсиф этилиши мумкин, бунда атомларнинг сакраши бир-бирига боғлиқ бўлмаган ва йўналиши бўйича тартибсиз характерга эга бўлади деб ҳисобланади. (2.5) формуланинг α кўпайтиргичи вакансиялар бўйлаб ўз диффузия ҳолида чегараси марказлашган куб панжара учун $1/2$ ва ҳажми марказлашган панжара учун $1/8$ га тенг. τ параметрни аниқлаш учун, шунингдек, (2.10) формуладан ҳам фойдаланиши мумкин, уни биз бошқача кўринишда ёзамиз:

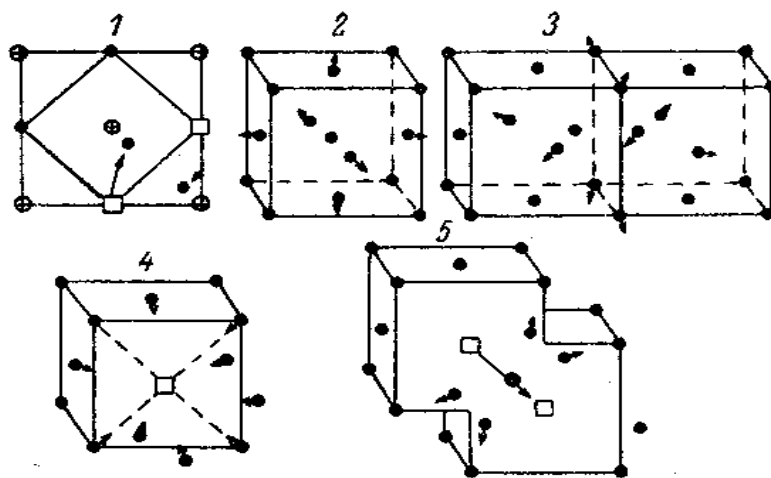
$$\frac{1}{\tau} = \alpha \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{RT}\right), \quad (2.25)$$

бу ерда ΔG_2 -атомнинг мувозанат ҳолатдан активлашган ҳолатга ўтишидаги изотермик ишга тенг бўлган эркин энергиянинг ўзгариши; ν -кристалл панжара тугунларидаги атомларнинг мувозанат ҳолатидаги тебраниш частотаси Дебай частотасига тенг; ρ -диффузиянинг эквивалент йўлларининг сони, у чегараси марказлашган куб панжара учун 12 га, ҳажми марказлашган панжара учун 8 га тенг. ω -яқин жойлашган тугунлар бўш эканлиги эҳтимоли. ω катталиқ қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\omega = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right), \quad (2.26)$$

бу ерда ΔG_1 -вакансия ҳосил бўлишидаги эркин энергиянинг ўзгариши (доимий температура ва босимда). (2.26)ни (2.25) га қўйиб, кейин $1/\tau$ ни (2.5) га қўйиб, ўз диффузия коэффицентини топамиз:

$$D = d^2 \gamma \exp\left(-\frac{\Delta G_1 + \Delta G_2}{RT}\right), \quad (2.27)$$



2.4-расм. Атомларнинг жой алмашиши мумкин бўлган механизмлари

Термодинамик муносабатлар

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1, \quad \Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2 \quad (2.28)$$

ва (2.22) тенгликлардан фойдаланиб (2.27) ни қуйидагича ёзиш мумкин,

$$D = d^2 \gamma \exp\left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT}\right), \quad (2.29)$$

бу ердан

$$D_o = d^2 \gamma \exp\left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R}\right) \quad (2.30)$$

$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H$ ва $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S > 0$ диффузия вақтида активлашиш энергияси ва энтропиясига мос келади. Атомнинг активлаштирилган ҳолатга ўтишида бажарилган изотермик иш панжаранинг эластик энергиясига тенг деб тахмин қилсак, энтропия учун ушбу тенгликдан фойдаланиш мумкин:

$$-\frac{\partial \Delta G_2}{\partial T} = \Delta S_2 > 0.$$

Бошқа томондан, ΔS_1 ҳам мусбат бўлгани учун

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S > 0.$$

Шундай қилиб, диффузия вақтида активлаштириш энтропияси доим мусбат катталиқга эга деган хулосага келиш мумкин.

ΔS ни баҳолаш учун қуйидаги нисбатдан фойдаланилади :

$$\Delta S = \frac{L\beta\Delta H}{T_{эп}}. \quad (2.31)$$

Бу ерда $T_{эп}$ —суюлиш температураси; L - активлаштириш энергиясининг панжаранинг эластиклик энергиясига ўтувчи, улушини ҳисобга олувчи кўпайтма; β -доимий μ силжиш модулининг температурага боғлиқлигига пропорционал:

$$\beta = -\frac{d\left(\frac{\mu}{\mu_o}\right)}{d\left(\frac{T}{T_{суюк}}\right)}. \quad (2.32)$$

L кўпайтма бир хил тузилишли турли кристаллар учун деярли доимий катталиқ; тажриба маълумотлари бўйича, чегараси марказлашган куб панжарали металллар учун $L = 0,55$.

§2.3. Яримўтказгичларда диффузиянинг вакансияли механизми

Яримўтказгичларда диффузия кўпчилик ҳолларда заррачаларнинг кристалл панжара вакансиялари бўйлаб ҳаракатланиши орқали амалга оширилади. Яримўтказгичларда вакансиялар асосан зарядланган ҳолатларда бўлганлиги, зарядланган вакансиялар зичлиги яримўтказгичнинг кимёвий потенциали ҳолатига боғлиқлиги яримўтказгичлардаги заррачалар диффузияси коэффициентини ҳаракатчан ток ташувчиларнинг кимёвий потенциали ҳолатига (электрон ва коваклар учун) ва вакансия ҳамда диффузияланувчи зарраларнинг кулон ўзаро таъсирлашувчи олиб келади. Бу масалалар Валент ва Рамасастр томонидан, германийдаги хусусий диффузия ҳоли учун, умумийлаштирилган ҳолда—Сволин томонидан олмос панжарали яримўтказгичлардаги вакансион диффузия механизми учун кўриб чиқилган.

Вакансиялар яримўтказгичлардаги электронларнинг энергетик спектрида маҳаллий донор ёки акцептор сатҳлари ҳосил қилади. Бундай ионланган сатҳлар сони (зарядланган вакансиялар сонига тенг) кристалнинг температураси ва электрик активлашган киришма атомлари борлигига боғлиқ бўлади. Мос равишда N_v^- , N_v^o ва N_v -орқали—зарядланган вакансиялар, нейтрал вакансиялар ва вакансияларнинг умумий моляр улушини белгилаймиз.

Зарядланган вакансия улуши N_v^- қуйидагича ёзилиши мумкин [1]:

$$N_v^- = \frac{N_v}{1 + \exp\left(\frac{E_v - \mu}{kT}\right)}, \quad (2.33).$$

бу ерда μ - кимёвий потенциал сатҳи (Ферми энергияси), E_v — вакансиянинг акцептор сатҳи энергияси. $N_v = N_v^o + N_v^-$ бўлгани боис,

$$N_v^- = N_v^o \exp\left[\frac{(\mu - E_v)}{kT}\right]. \quad (2.34).$$

Қулайлик учун p_v катталикини – киришма ионининг вакансияга қўшни ҳолатда бўлиши эҳтимолини киритамиз. Бу катталикини

$$p_v = p_v^o + p_v^- \quad (2.35)$$

кўринишда ёзамиз, бу ерда p_v^o – киришма ионининг нейтрал ион ёнида бўлиш эҳтимоли, p_v^- – зарядланган вакансия билан қўшни бўлиш эҳтимоли. Бошқа томондан, панжара атоми вакансия билан қўшни бўлиш эҳтимоли қуйидагича ҳам ёзилиши мумкин:

$$p_v = ZN_v, \quad (2.36).$$

бу ерда Z – координацион сон. Эритувчи атом яқинида вакансия ҳосил бўлиш энергиясини ΔU_v орқали белгилаймиз, киришма иони яқинида вакансия ҳосил бўлиш энергиясини $\Delta U'_v$ орқали белгиласак,

$$p_v^o = ZN_v^o \exp\left(-\frac{\Delta U_s}{kT}\right), \quad (2.37)$$

бу ерда $\Delta U_s = \Delta U_v - \Delta U'_v$ (икки ҳолат оралиғидаги энтропиянинг кичик ўзгаришини эътиборга олмаган ҳолда).

Шунга ўхшаш киришма тўлиқ ионлашганда

$$p_v^o = ZN_m^- \exp\left(-\frac{\Delta U_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_c}{kT}\right), \quad (2.38)$$

ΔU_c – зарядланган вакансия ва зарядланган ионлар орасидаги кулонли ўзаро таъсирлашув энергияси. (2.35) ни (2.38) га қўйсак,

$$p_m^- = ZN_v^o \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right), \quad (2.39)$$

Нейтрал вакансиялар зичлиги фақат температура функцияси эканлиги боис,

$$N_v^o = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U_v}{kT}\right) \exp \frac{\Delta S}{k}, \quad (2.40)$$

бунда ΔG_v -вакансия ҳосил бўлишининг эркин энергияси, ΔS –фаоллашиш энтропияси.

(2.39) ни (2.40) қўйсак,

$$p_v^- = Z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_s - \Delta U_c - \Delta U_v}{kT}\right), \quad (2.41)$$

$$p_v = p_v^- + p_v^o = Z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_s + \Delta U_v}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right)\right] \quad (2.42)$$

Энди киришма атомлари диффузияси коэффиценти учун ифода чиқарамиз. Диффузия коэффиценти учун умумий ифода қуйидагича берилиши мумкин:

$$D = \frac{1}{6} d^2 f, \quad (2.43)$$

бу ерда d – атомнинг сакраш узунлиги, ν - ўтишлар частотаси,

$$f = p_v \nu \exp\left(-\frac{\Delta U_j}{kT}\right),$$

ν - атомнинг мувозанат ҳолатидан потенциал тўсиқ чўкқисига ўтиши учун зарур бўлган изотермик ишига мос келувчи эркин энергиянинг ўзгариши.

Олмос тузилишли кристаллар учун $d = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ га тенг, бу ерда a – панжара доимийси p_v учун (2.42) формуладан фойдаланилса, диффузия коэффиценти учун қуйидаги ифодани олиш мумкин

$$D = \frac{1}{8} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_j}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_v + \Delta U_s + \Delta U_j}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right)\right], \quad (2.44)$$

ΔS_v ва ΔS_j -вакансия ҳосил бўлиш ва диффузияланувчи зарраларнинг вакансияларга ўтиш энтропиялари. (кичик энтропия ҳадлари S_s ва S_c бу ерда эътиборга олинмайди). (2.44) формула бу ерда Верт-Зинер формуласига нисбатан қўшимча ҳадлар $1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right)$ ва $\exp\left(-\frac{\Delta U_s}{kT}\right)$ бор, улар μ, E_v, U_c ва U_s билан аниқланади. Кўрсатилган энергетик параметрлар заряд ва киришма ион ўлчамига, шунингдек Ферми сатҳининг ҳолатига ва вакансиянинг акцепторлик сатҳига боғлиқ. Бу катталикларнинг қийматлари мос келувчи формулалардан олиниши мумкин.

Киришма ион ва вакансия U_c электростатик ўзаро таъсир энергиясини қуйидаги формуладан ҳисоблаш мумкин.

$$\Delta U_c = \pm \frac{q_v q_i}{\chi d}, \quad (2.45)$$

бу ерда q_v, q_i вакансия ва киришма ион зарядлари, χ - кристалнинг диэлектрик доимийси.

Нуксон ҳосил бўлиш энергиясининг киришма атоми ΔU_s яқинида камайиши, Фридель формуласи билан топилиши мумкин.

Тажриба маълумотлари билан таққослаш қулайлиги учун кўпинча киришма ионлар диффузия коэффиценти D_i нинг хусусий диффузия коэффиценти D_{cd} га нисбатидан фойдаланилади. Олмос туридаги кристалл панжарада хусусий диффузия коэффиценти қуйидаги формула орқали ифодаланади:

$$D_{cs} = \frac{1}{8} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_j}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_v + \Delta U_j}{kT}\right), \quad (2.46)$$

$$\frac{D_i}{D_{cd}} = \exp\left(-\frac{\Delta U_s}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right)\right]. \quad (2.47)$$

Шундай қилиб, кристалда хусусий нуксонлар ва киришма атомлари мавжудлигига боғлиқ бўлган хусусий диффузия коэффиценти ифодасини олиш мумкин. Киришма ва хусусий нуксонлари сатҳлар хусусий яримўтказгичга нисбатан кимёвий потенциал сатҳини сурадилар. Бу омилни ҳисобга олиш хусусий диффузия коэффицентини кимёвий потенциал сатҳига боғлиқ функция сифатида ифодалаш имконини беради.

§2.4. Яримўтказгичларда диффузиянинг диссоциатив механизми

Яримўтказгичларда вакансион ва тугунлараро диффузия механизмидан ташқари вакансия ва тугунлар оралиғи бўйлаб киришманинг бир вақтдаги диффузияси кузатилади. Бунда вакансиялар ва тугунлар оралиғи бўйлаб, киришма атомлари турли зарядли ҳолатларда ҳаракатланиши мумкин, бу бир неча ўзаро боғланган диффузион оқимлар вужудга келишига олиб келади, улар орасида атомларнинг тинимсиз алмашинуви амалга оширилади. Диффузиянинг бундай механизми диссоциатив диффузия деб аталади [11]. У

мис гуруҳидаги элементлари ва $A^{III} B^V$ бирикмалар элементлари диффузияси учун хос миснинг германийда диссоциатив диффузия механизми Фрэнк ва Тернбол ва Стредж томонидан таҳлил қилинган, $A^{III} B^V$ бирикмалардаги диссоциатив диффузия кўриб чиқилган.

Аввало, заряд ҳолатини эътиборга олмай, киришманинг бир вақтда вакансия ва тугунлар оралиғи бўйлаб диффузиясини кўриб чиқамиз. Диффузияланувчи зарранинг тугундан тугунлар оралиғига ва аксинча ўтиши қуйидаги реакция кўринишида ёзилиши мумкин.



A^s - бу ерда тугундаги атом, A^i - тугунлар оралиғидаги атом, V - вакансия.

Агар, мос равишда атом ва вакансиялар зичлик миқдорини N_s , N_i ва N_v билан белгиласак, вақт ўтиши билан атомларнинг вакансиядаги концентрацияси бимолекуляр реакциясининг ўзгариши

$$\tau \frac{\partial N_s}{\partial t} = K N_i N_v - N_s \quad (2.50)$$

тенглама орқали ёзилиши мумкин :

$$K = \frac{N'_s}{N'_i N'_v}$$

бу ерда штрих билан зичликларнинг мувозанатий қийматлари белгиланган (эрувчанлик) τ - вақт константаси. Худди шундай тенглама тугунлар оралиғидаги атомлар зичлиги ўзгариши учун ҳам тузилиши мумкин. Бунда, зичликларнинг мувозанатий қиймати, τ - вақт константаси фақат температура функцияси деб, ҳисобланганда аралашма атомларнинг вакансиялар бўйлаб диффузия коэффиценти (D_v) тугунлараро диффузия коэффицентидан (D_i) анча кичик, вакансиялар бўйлаб киришма оқими эътиборга олинади ва бир хил ҳолларда диффузияланувчи атомлар ва вакансиялар учун диффузия тенгламалари қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_i + N_s) = D_i \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2}, \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(N_v + N_s) = D_v \frac{\partial^2 N_v}{\partial x^2} + K_v(N'_v - N_v), \quad (2.51)$$

D_v -вакансиялар диффузия коэффиценти, K_v -мономолекуляр реакцияларда кристаллардаги вакансияларнинг генерация тезлигини билдирувчи константа. (2.49)-(2.51) тенгламалар умумий ҳолда мураккаб кўринишга эга, шунинг учун бир неча хусусий ҳоллар кўрилган, бунда бирламчи реакциялардаги маҳаллий мувозанат жуда тез бўлади деб фараз қилинган ($\tau = 0$). 2- вариант ўринли бўлиши мумкин: 1) K_v константа жуда катта, шунинг учун вакансиялар зичлиги N_v мувозанатдаги N'_v дан катта фарк қилмайди ва чекловчи жараён бўлиб киришманинг тугунлар оралиғидаги диффузия жараёни хизмат қилади. 2) K_v жуда кичик, масалан вакансиянинг асосий манбаи бўлиб сирт хизмат қилади, $\tau = 0$ бўлган (2.50) ва (2.51) тенгламалар Фикнинг оддий тенгламалари кўринишини олади, аммо уларга

$$D_1 = \frac{N'_i D_i}{N'_i + N'_s}, \quad (2.52)$$

ва
$$D_2 = \frac{N'_v D_v}{N'_v + N'_s} \quad (2.53)$$

эффектив диффузия коэффицентлари киради.

Бу ерда кўрилган K_v нинг оралиқ қийматлари ҳоли анча мураккаб ҳисобланади.

Бу ерда баён қилинган диффузиянинг диссоциатив механизми баёнида киришма зарраларининг турли заряд ҳолатларида вакансия, ҳамда тугунлар оралиғида жойлашиш эҳтимоли эътиборга олинмаган. Бу ҳол эътиборга олинса, масалан ечим турли заряд ҳолатлардаги зарралар учун турлича диффузия коэффицентли қўшимча диффузия оқимлари пайдо бўлиши ҳисобига ва шунингдек ҳар бир зарядли зарралари ҳолатда зарраларнинг зичлиги ярим ўтказгичдаги Ферми сатҳининг ҳолатига боғлиқ бўлгани учун мураккаблашади.

Ферми сатҳи ўз навбатида киришма атомлари зичлигига боғлиқ, киришма зичлиги эса диффузия натижасида кристалл бўйлаб нотекис тақсимланган, бу эса диффузия коэффицентининг яримўтказгичнинг кимёвий потенциал сатҳи ва диффузияланувчи киришма зичлигининг ўзаро мураккаб боғланишига олиб келади. Табиийки, бу ҳолда зичлик тақсимооти ҳам мураккаб характерга эга бўлади. Бу ҳол изоконцентрацион

диффузия усулини қўлланилганда бартараф этилиши мумкин. Бунда кристалл олдиндан диффузияланувчи киришма билан тўйингунча легирланади, кейин эса диффузион тақсимланиш нишонли атомлар ёрдамида текширилади. Бунда зичлик тақсимооти доимий диффузия коэффициентли Фик тенгламасининг ечими орқали ифода этилади.

Қисқача хулосалар

1. Кристалларда атомлар диффузиясининг асосий механизмларни таърифлаб, суқилма механизмнинг кристалл панжаранинг энг содда ячейкаси геометриясига, атомларнинг мувозанат ҳолатида туриш даври, эркин энергияси ва кристални деформацияланиш энергияларига боғлиқ эканлиги кўрсатилди.
2. Хусусий атомларнинг кристалда диффузияланишининг жой алмашиш механизмларининг термодинамик муносабатларини таҳлили асосида диффузия коэффициентининг математик ифодаларининг тажрибада қўллаш имкониятларини аниқлаш.
3. Яримўтказгичларда атомларнинг ваканцион механизмини ваканцияларнинг заряд ҳолатларига, уларни концентрациясига, диффузияланувчи атом электрон қобиғининг тузилиши, ион ўлчамлари ва Ферми сатҳининг ҳолатлари каби параметрларга боғлиқлиги кўрсатилди.
4. Яримўтказгичли кристалларда бир вақтнинг ўзида тугунлараро ва ваканцияли механизмлар ҳам амалга ошиши мумкинлиги ва бундай ҳодиса диссоциатив диффузия деб аталиши, бундай механизм яримўтказгичларда ваканциялар диффузияси билан боғлиқ эканлиги аниқланди.

III-БОВ. Кремний монокристалларида киришма атомлари диффузияси

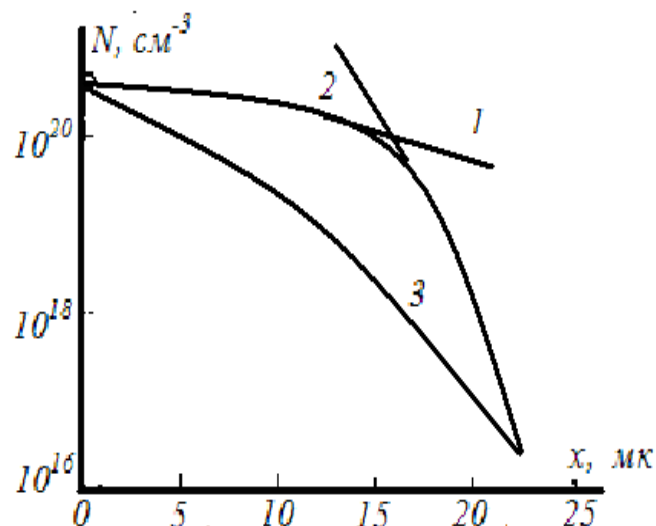
§3.1. Кремнийда “саёз” ҳолатли киришма атомлари диффузияси

Даврий системанинг III ва V группа элементлари диффузияси бўйича биринчи тадқиқотлар 1954 йил бошланган. Бор ва фосфорнинг диффузия коэффициентларини аниқлаш учун қатламни бирин-кетин камайтириб электр ўтказувчанликни ўлчашга асосланган услуб қўлланилган.

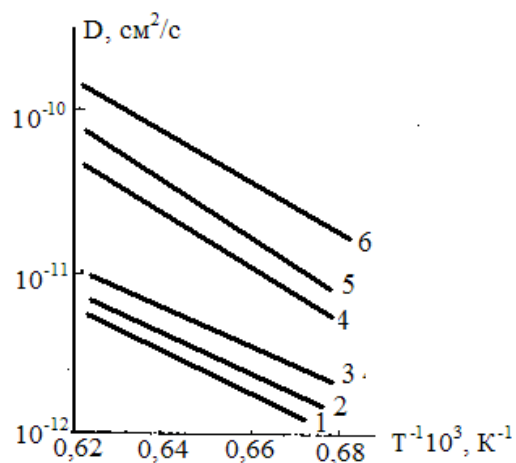
Даврий системанинг III ва V гуруҳларининг бошқа элементлари Si га диффузияланиши бошланғич солиштирма қаршилиқ ρ_1 ва ρ_2 га эга бўлган икки намунада p-n ўтишнинг ётиш чуқурлигини таққослаш усули ёрдамида текширилган. p-n ўтишнинг ётиш чуқурлигини аниқлаш учун намуналар юқори ҳароратда диффузион қиздирилиб олинган намуна бир томони кичик бурчак остида ($\sim 5^\circ$) силлиқланган, кейин шу қия текислик юзаси таркибида бироз HNO_3 бўлган концентрлашган HF кислота билан ҳўлланади. Бунда p-соҳа тўқ тусга киради, n-соҳа эса очранглигича қолади. p-n ўтиш чуқурлиги микроскоп ёрдамида аниқланади.

Диффузияланувчи киришма атомларининг чегарадаги концентрацияси намунанинг легирлаш даражасигага боғлиқ бўлмаган ҳолида ва турли солиштирма қаршилиқка эга намуналарда p-n ўтишнинг ётиш чуқурлигини диффузион қиздириш жараёнида легирланувчи киришманинг қайта тақсимланишини эътиборга олмаслик диффузия коэффициентини бир қийматли аниқлаш имконини беради.

Фосфор атомлари кенг қўлланиладиган донор характерли киришма бўлиб ҳисобланади. [4] Ўлчашлар фосфорни Si-да erfс-боғлиқликка мос келувчи концентрацион тақсимотини олиш имконини беради. Олинган маълумотлар бўйича фосфорнинг Si-даги диффузия коэффициентининг температурага боғлиқлиги ҳам аниқланди. Аммо, кейинги тадқиқотлар кремнийда фосфорнинг зичлиги тақсимоти ноанъанавий кўринишга эга эканлигини кўрсатди. (3.1-расм). Фосфорнинг эффектив диффузия коэффициенти сиртий зичликка ва намунанинг легирланганлик даражасига боғлиқ (3.2-расм). Бунда диффузияни фаоллаштириш энергияси ва экспонента олдидаги кўпайтма тажрибада аниқланган шундай катталиклардан кескин фарқ қилади.



3.1-расм. Кремнийда фосфор диффузияси; 1-юза яқинида, 2-хажмда, 3- erfc функция.



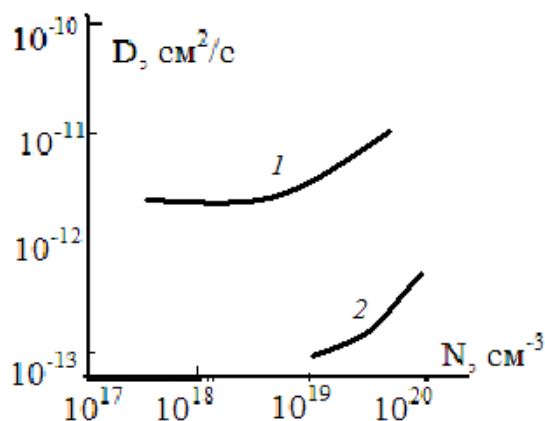
3.2-расм. Турли юза концентрациясида кремнийда фосфор атомлари эффектив диффузия коэффициентининг температурага боғлиқлиги

Sb^{124} изотоп ёрдамида сурманинг Si-да диффузиясини батафсил текширишлар ва Фуллернинг р-п ўтиш усулида олинган натижалари билан деярли тўғри келувчи натижаларни олдилар.

Акцептор киришмالي III группа элементларидан бор (В)-нинг диффузияси кўплаб маротаба тадқиқот этилган. Бор (В) атомлари диффузия параметрлари Si-да бир неча марта ўлчанган ва уларнинг қийматлари бир-биридан катта фарқ қилмайди. Кузатилган фарқ В диффузия коэффициентининг Si-даги дастлабки легирловчи киришма атомлари

зичлигига боғлиқлиги сабаблидир. Фосфор мисолида бу боғлиқлик бевосита тажрибалар легирланувчи фосфор зичлиги ортганда, диффузия коэффициентининг ортиши кўрсатиб берилган.

Фосфор билан бўлган ҳолатдагидек, катта чегаравий зичликларида борнинг (В) концентрацион тақсимланиши erfc -функция билан ифода қилинмаган. Бунинг сабаби диффузия коэффициентининг P концентрациясига боғлиқлигидир (3.3-расм).



3.3-расм. Диффузия коэффициентининг P концентрациясига боғлиқлиги

Алюминийнинг кремнийдаги диффузияси Миллер ва Севедж [12] томонидан текширилган. Диффузион қиздириш учун кремний ва алюминий намуналари солиштирма қаршилиги 20 Ом·см бўлган контейнерга жойланган.

Ўз навбатида бу контейнер тантал трубкага, у эса кварц трубкага жойлаштирилган. Бу эҳтиёт чоралари текшириладиган намуналарни кварц билан реакцияга киришмаслиги мақсадида қилинган. Кварц трубка орқали тозаланган аргон ёки гелий 2,5 л/мин тезлик билан ўтказилиб турилган. Юқори температурларда тантал худди аргон ва гелий каби бир қатор киришмалар учун геттер тутиб олувчи каби таъсир қилганлиги, куйдиришдан кейин сирти силлиқланган кремнийли намуналар дастлабки яркироклигини тўлиқ сақлаб қолиши аниқланган. Текширишлар маргумуш билан легирланган электрон турдаги кремний кристалларида бажарилган.

Диффузия коэффициентини аниқлаш учун бу ерда сиғимли услуб қўлланилган. Электрон-ковакли ўтиш сиғимининг тескари силжиш кучланиш катталигига боғлиқлигини ўлчаб, электрон-ковак ўтишда диффузияланувчи киришма атомлари зичлигининг градиентини ҳисоблаш мумкин. Зичлиги бутун бир сиғим бўйича деярли

доимийлиги учун (маргумушнинг диффузия тезлиги алюминий диффузия тезлигидан анча кам), сизимли услуб билан аниқланаётган зичлик градиентини тўлиқ ҳолда алюминий диффузиясига ҳисобига дейиш мумкин. Бунда a зичлик градиенти диффузия коэффиценти D га боғлиқ

$$a = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=x_0} = N_0 (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-\eta_0^2), \quad (3.1)$$

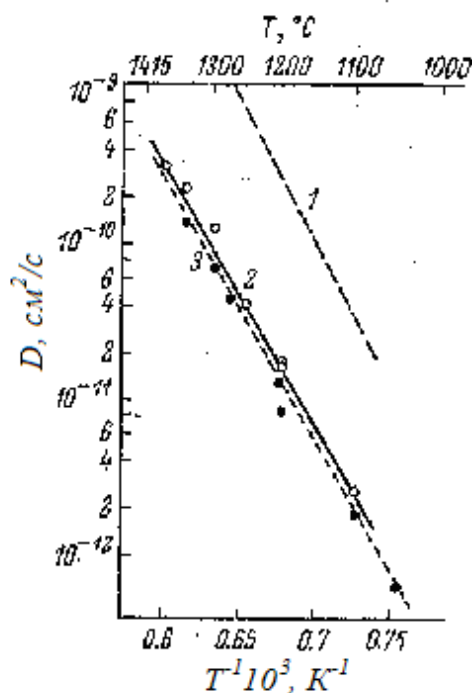
бу ерда

$$\eta_0 \equiv x_0 (4Dt)^{-1/2}, \quad (3.2)$$

(3.1) ва (3.2)ларни таққосласак,

$$\eta^1 (\exp \eta_0^2) \operatorname{erfc} \eta_0 = \frac{x_0^2 l}{96 \pi^{5/2}} \cdot \frac{N_d x A^3}{x_0} \equiv \beta, \quad (3.3)$$

Бу ерда, N_d -донор атомлар зичлиги. N_d , x , A ва x_0 тажрибада ўлчанганлиги учун, юқорида келтирилган тенгликлардан β, η_0, D ва N_0 ни аниқлаш мумкин. Алюминийнинг кремнийдаги диффузия коэффицентининг турли температуралардаги қиймати 3.4-расмда берилган, ўша ерда таққослаш учун бошқа тадқиқотларнинг маълумотлари ҳам келтирилган.



*3.4-расм.(1)[60],(2))[3],(3))[59] ишларга асосан кремнийда Al диффузия
коэффициентининг температурага боғлиқлиги.*

§3.2.Кремнийда “тез” диффузияланувчи киришма атомлари диффузияси

Хозирги вақтда кремний яримўтказгичли асбоблар, қурилмалар, микросхемалар тайёрлаш учун кенг қўлланиладиган хом ашёдир. Диффузия р-п ўтиш олишнинг асосий технологик услуги бўлгани учун, кремнийда диффузияни кузатишга кўплаб тадқиқотлар бағишланганлиги тушунарлидир. Улардан купчилиги, айниқса, сўнгги йилларда нашр қилинганлари, яримўтказгичли асбоблар тайёрлашнинг диффузия технологияси билан боғлиқ масалалардир. Ушбу бобда кремнийда киришмаларнинг диффузиясига хос бўлган умумий қонуниятларни кўриб чиқамиз.

Кремнийда, германийдек, диффузиянинг катта тезлиги, литий, мисдан ташқари кумуш, олтин, темир ва рухга ҳам хос, улар электр хоссаларига кўра кремнийда акцептор бўладилар. Темир гуруҳидаги бошқа элементлар ҳам катта диффузия коэффициентиға эға бўлишини кутиш мумкин. Куйида шу пайтгача маълум бўлган экспериментал маълумотлар берилган.

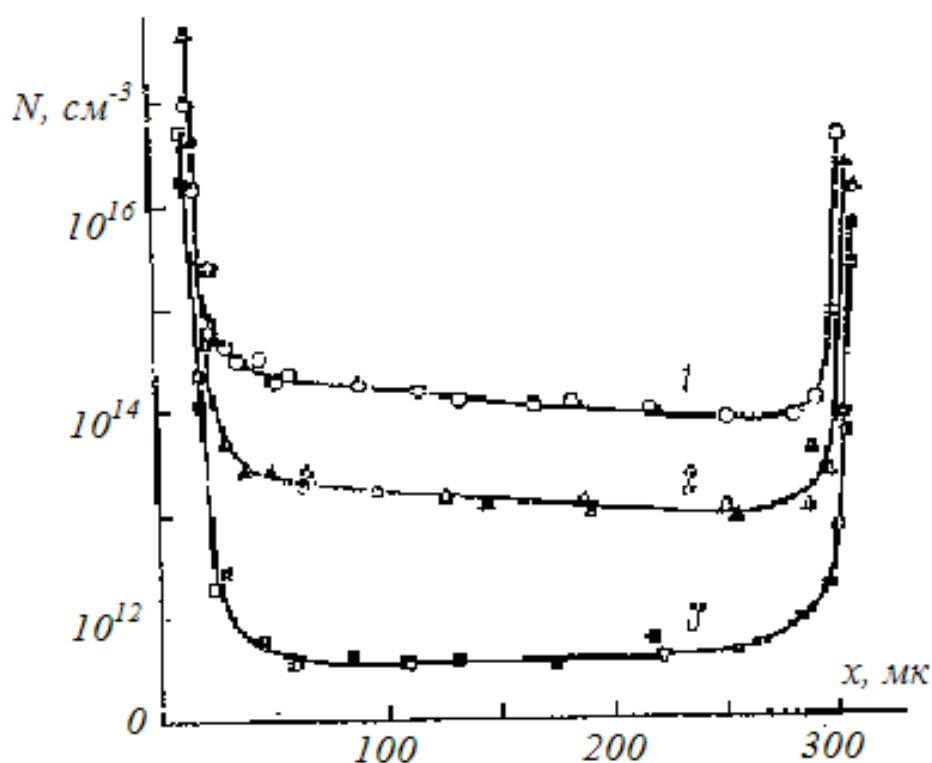
Кумушнинг кремнийдаги диффузияси Ag^{110} (кумуш) изотопи ёрдамида нисбий солиштира қаршилиги 80 Ом·см га тенг р-турдаги монокристал намуналарда стандарт бирин- кетин “қобик ечиш” услуги бўйича текширилган. Диффузион қиздириш гелий билан тўлдирилган кварц ампулаларда ўтказилган. Кумуш силлиқланган Si намунаси сиртларига AgCl эритмасидан суртилган.

Тадқиқотларнинг кўрсатишича, кумуш кремнийда нисбатдан катта диффузия тезлигига эға экан. $1100 \div 1350^\circ\text{C}$ оралиғида Ag ни диффузия коэффициенти $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ дан $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ га ўзгаради.

Биринчи марта олтиннинг кремнийдаги диффузиясини Стразерс ва кейинрок Г.С.Куликов ва Р.Ш.Малкович [6] ўрганишган. Кейинчалик бу масалаға катта эътибор берила бошланиши фақатгина олтиннинг текширишлар учун қулай объект сифатида қўлланилишигана эмас (катта нисбий активлик ва ярим парчаланиш даврининг Au^{198} изотопи учун унча кичик эмаслиги), балки унинг яримўтказгичли электроникада

кремнийда асосий бўлмаган заряд ташувчилар яшаш даврини камайтириш учун асосий киришма сифатида қўлланилиши билан ҳам боғлиқ.

Тажрибада олинган олтиннинг зичлиги тақсимооти. одатда, мураккаб характерга эга (3.5-расм). Бунда намунанинг сирт олди соҳасида кузатилаётган олтин атомлари зичлигининг кескин кўтарилиши юзага ишлов бериш сифатига боғлиқ. Силлиқланган сиртли-намуналарда сирт олди соҳаларида зичлик сайкаллашган сиртли намуналарга нисбатан 100 марта ортиқ. Олтиннинг диффузия кинетикасига кремнийни легирланганлик характери ҳам таъсир кўрсатади, бунда бор (В) билан легирланган ковакли кремнийда диффузия тезлигини ўзгариши кузатилмайди. Фосфор билан легирланган кремнийда диффузия секинлашади.



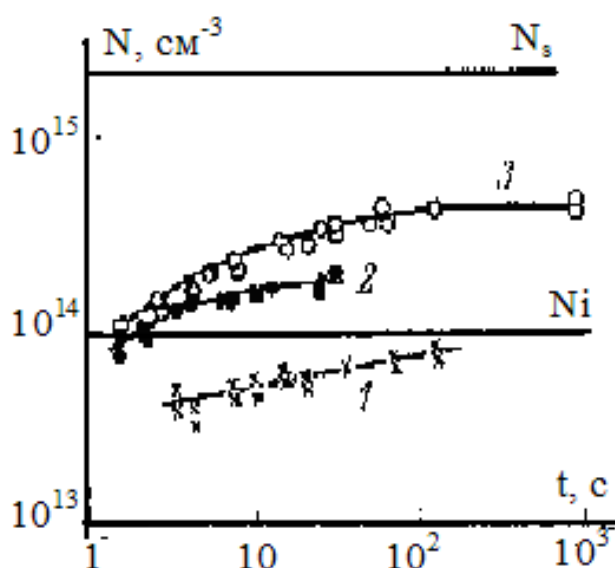
3.5-расм. Кремнийда олтин атомларининг тақсимооти

Стразерс [13] томонидан темирнинг кремнийдаги диффузияси текширилган. Тажрибалар $1100 \div 1250^{\circ}\text{C}$ оралигида Fe^{59} радиоактив изотоп ёрдамида монокристал намуналарда ўтказилган.

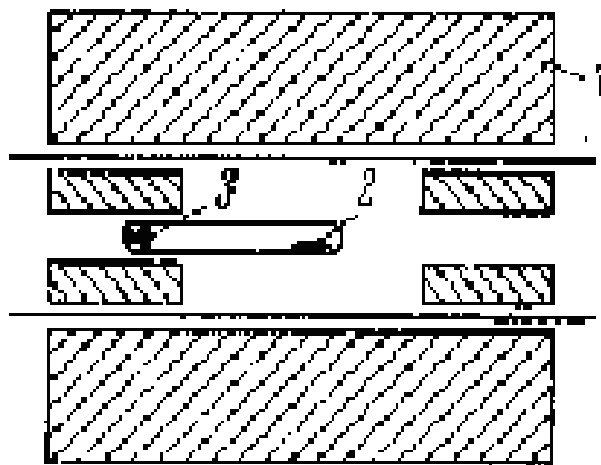
Коллинс ва Карлсоннинг [14] аниқлашича, кремнийда темирнинг диффузияси икки хил диффузия коэффиценти билан характерланади. 1115°C да “тез” диффузия

коэффициенты $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ дан юқори бўлади, “секин” диффузия ўша температурада $7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ га тенг. Бунда темир донорли киришма бўлади. Никель ва кобальт эса акцепторлик хоссаларига ҳамда, юқори диффузия коэффициентларига эга.

Олтин ва темирнинг кремнийда диффузияси германийдагига нисбатан анча тезроқ бўлиши эътиборга лойиқдир. Бу айниқса, олтинга таалуқли, унинг кремнийда диффузияси фаоллашиш энергияси германийдан 2,5 марта камроқдир (1,1 ва 2,48 эВ). 925°C да (бу германий эриш ҳароратидан 33°C га паст) олтиннинг германийдаги диффузия коэффициенти $9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ тенг, шу температурада кремнийда эса (кремний суюлиш температурасида 500°C паст) олтиннинг диффузия коэффициенти $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ га тенг. Олтин диффузияси диссоциатив механизм орқали амалга ошади. Олтин атомлари панжаранинг тугунлар оралиғи бўйлаб тез ҳаракатланади ва вакансияларда ўтириб қолади. Олтиннинг Si да диффузияси механизмнинг хусусияти унинг эффектив эрувчанлиги наъмунанинг диффузион тўйиниш вақтига боғлиқлиги билан белгиланади (3.6-расм). Тўйиниш вақти ортиши билан эффектив эрувчанлик ортади. Бу олтин атомларининг ўрин алмашилиши ҳолатига ўтиши билан боғлиқ.



3.6-расм. Турли дислокация зичликларида олтин концентрациясининг вақтга боғлиқлиги



3.7-расм. Кремнийда Рух диффузиясини ўрганиш бўйича тажриба схемаси; 1- температура градиентли печ, 2-кремний намунаси, 3-рух бўлаги.

Кремнийда тез диффузияланувчи акцептор киришма бўлиб рух ҳам ишлатилади. Кремнийда рухнинг диффузияси Фуллер ва Морин [15] томонидан чуқур ўрганилган. Улар тажрибасида $\sim 1,0 \times 0,4 \times 0,06$ см ўлчамли ингичка пластинка кўринишида тайёрланган кремний намуналари рух бўғларида 900° дан 1360°C гача иситилган. Рух миқдори шундай танланганки, диффузия температурасида рух бўғлари $0,5 \div 1,5$ атм босим остида бўлган. Баъзи тажрибаларда буғ босими трубкада температура градиентини яратиш учун ўзгартиб турилган, трубкада кремний ва рух бўлаги жойлаштирилган (3.7-расм).

Бирок, бу тажрибаларда натижалардаги фарқни босим 7 дан 760 мм.с.м.уст. оралиғида ўзгарганда ҳам аниқлаш имкони бўлмади.

D нинг қиймати қуйидаги формула билан аниқланди:

$$D = \frac{(fd)^2}{5,1t}. \quad (3.4)$$

Бундай ҳисоб учун намунанинг ўртача қаршилигига тўғри келувчи ҳаракатчанлик катталигидан фойдаланилган. Рухнинг тўлиқ ионланишини таъминлаш учун, маргумуш билан легирланган n- турдаги кремний намуналари қўлланилган. Унинг миқдори -рух билан тўйингандан кейин намуна n-турдаги ўтказувчанликни сақлаб қолиш учун етарли қилиб олинган.

Рухнинг кремнийдаги диффузия коэффициентининг олинган барча қийматлари $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ оралигида ётади. Худди шу қийматлар рухнинг кремнийдан буғланишини текширишда, шунингдек электр майдони таъсирида зарралар кўчиши тажрибаларида ҳам олинган.

Бир хил температурада киздирилган турли намуналарда диффузия коэффициенти учун маълумотларнинг бир-биридан катта фарқини ҳам айтиб ўтиш лозим. Миснинг германийдаги диффузиясида ҳам шундай ҳолат ўринлидир ва бу ҳолат намуналардаги дислокациялар зичлиги билан ҳам бевосита боғлиқ ҳолда бўлишлиги аниқланган.

Рух ва темир гурухи элементларининг диффузия коэффициентларининг катта қийматлари текширилган температуралар оралигида бу элементларнинг диффузияси тугунларора характерига эга эканлигига асос беради. Бундай температураларда айтиб ўтилган элементлар атомлари тугунлар оралигида ионлашган ҳолатда бўлганлиги сабабли, улар ўзларини донорлар сифатида кўрсатишлари лозим.

Масалан, рухнинг кремнийда диффузия ҳолатида икки марта ионлашган донорлик энергетик сатҳи (икки электрон ажралиши сабабли) пайдо бўлиши керак. Бироқ, тажрибада аниқланишича, паст (ва хона) температураларида рух кремнийда иккита акцепторлик сатҳини ҳосил қилади, бу эса фақат рух атомларининг тугунлар оралигидан тугунларга ўтиши ва диффузиянинг диссоциатив механизми сабабли рўй беришини тақозо қилади.

Бу ерда кўриб чиқилган кўп зарядли акцепторларнинг диффузия механизмини тушунтириш учун III-V-гурух элементлари киришмалари билан легирланган кремний намуналарида паст температураларда уларнинг диффузиясини текшириш қизиқарли бўлар эди. Бу элементлар ва кўп зарядли акцепторлар ўртасидаги ўзаро таъсир бирикмалар ҳосил қилишга олиб келади ва диффузия тезлиги, эрувчанлик, шунингдек ушбу намуналарда ток ташувчиларининг тарқалиш характери ўзгаришига олиб келади. Охириги вақтларда бундай текширишлар киришмаларнинг кремнийда эрувчанлигини аниқлаш учун бажарилган.

§3.3. 3d-ўтиш элементлари атомларининг кремнийда диффузияси

Кремний монокростида киришмаларнинг фазовий тақсимои унинг электрофизик хусусиятларини шакллантиришда асосий роль ўйнайди. Шунинг учун кремнийдаги ва умуман барча яримўтказгичлардаги киришмалар диффузиясини ўрганиш

шу кунгача яримўтказгичлар физикасининг долзарб муаммоларидан бири бўлиб қолмоқда [16].

Бу ерда кремний монокристалда 3d ўтиш элементларининг диффузия параметрларини ҳисоблаш ҳақида сўз боради. Маълумки, бу элементлар кремнийда асосан тугунлар ораси бўйича диффузияланиб, Si тақиқланган соҳасида чуқур энергетик сатҳлар ҳосил қилади, яхши эрувчан ва диффузия коэффицентлари юқори бўлиб, температурага

$$D=D_0 \exp (-E /kT), \quad (3.5)$$

кўринишда боғланган, бу ерда D_0 – экспонента олди кўпайтмаси, E -диффузияни фаолланиш энергияси.

Кремнийда 3d-элементлар диффузияси кўп муаллифлар томонидан тадқиқ қилинган, лекин улар томонидан аниқланган диффузия коэффицентларининг қийматлари бир-биридан кескин фарқ қилади. 1-жадвалда бу элементлар учун электрон конфигурациялари, D_0 ва E катталиклар ҳамда уларнинг орбитал радиуслари (R) ва атом массаларининг (M) қийматлари, уларнинг умумий (N) ва электрофаол (N э.а.) атомлар зичлиги, ҳамда сатҳларининг характери (Д-донор, А-акцептор) келтирилган [17].

Кремнийда 3d-элементларининг асосий диффузион параметрлари

3.1-жадвал.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Параметрлар	$3d^{14}5^2$	$3d^34^2$	$3d^34^1$	$3d^54^1$	$3d^54^2$	$3d^64^2$	$3d^74^2$	$3d^84^2$	$3d^{10}4^1$	$3d^{14}5^1$
$R, \text{\AA}$	1,57	1,48	1,40	1,24	1,28	1,23	1,18	1,14	1,13	1,06
$M, \text{г/моль}$	46	48	50	52	55	56	59	59	64	65
$D \text{ см}^2/\text{с}$	10^{-7}	10^{-10}	10^{-7}	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

$D_0 \text{ см}^2/\text{с}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	10^{-5}	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
$E, \text{ эВ}$	1,3	1,5	1,4	1,0	1,5	0,66	0,5	0,47	1,0	1,5
$N_{\text{max}} \text{ см}^{-3}$	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	10^{16}	$7 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{16}$
$N_{\text{э.а}} \text{ см}^{-3}$	10^{14}	10^{14}	10^{14}	$2 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{15}$	$0 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	10^{16}
Сатҳ характер и	D	D	D	D	D	D	D,A	A	A,D	A

Жадвалдан кўринишича кремнийда сиртки электрон қобиклари кам тўлдирилган киришма атомлари учун кўпроқ донорли характердаги сатҳлар, кучли тўлдирилган электрон қобикли атомлар учун акцепторли сатҳлар кузатилмоқда. D_0 ни электрон қобикларини тўлдирилиши билан мутаносиблиги сезилмайди. Бунинг сабаби ҳамма ҳолатларда ҳам D_0 бир хил усул ва аниқлик билан ўлчанмаганлиги бўлиши мумкин. Диффузияни фаолланиш энергияси E эса донор сатҳлар учун $3d$ –қобикни тўлабориши билан камайиши, акцептор сатҳлар учун эса аксинча, ортиб бориши кузатилади.

Киришма атомларининг кремнийдаги характери ҳам $3d$ –электрон қобикларини тўлдирилиш даражасига боғлиқ экан, яъни бу қобикни электронлар билан камроқ тўлдирилганда донорлик, кўпроқ тўлдирилганда акцепторлик характерига эга бўлмоқда. Агар чуқур энергетик сатҳли атомлар кристал панжаранинг тугунлари аро жойлашса – донорлик ва тугунларда асосан акцепторлик хоссаларини намоён этишини эътиборга олсак ва $3d$ –ўтиш элементлари атомлари, асосан тугунлараро диффузияланади деб хисобласак, $3d$ – электрон қобикни тўлиб бориши билан бу атомлар кўпроқ кристалл

панжара тугунларига жойлашиб олади ва бу жараён кристалда вакансиялар сони билан чекланганлиги туфайли, умумий атомларнинг бир қисмигина туганларга жойлашиш имкониятига эга.

Шунинг учун бу атомларни диффузияланиш коэффициентлари D нисбатан катта, ΔE ва киритилган атомлари сони $N_{\max}$ бироз кичик эканлигини кўрамиз.

Жадвални таҳлили яна шуни кўрсатадики, кремнийга киритилган 3d – элементлари атомларининг 0,05÷1% гача (Zn бундан истисно) қисмигина электроактив ҳолатларда, яъни кристалдаги атомлар билан электрон алмашишларда иштирок этади. Бундай ҳолатни яққол мисоли бўлган Ni, Co, Cu атомлари учун ўтказилган тадқиқотлар улар кремний кристалларига диффузия усули билан киритилганда ўзига хос микро- ва нанобирикмалар ҳосил қилиши кўрсатилди [19]. Бундай тузилмаларни ҳосил бўлиш механизмларини, таркибий тузилиши ва яримўтказгичларнинг электрофизик хусусиятларига таъсирларини ўрганишлар наноматериал-шунослик соҳасида ғоят зарур маълумотлар банкини яратишга олиб келди .

Бу маълумотларни асосини киришма атомларининг яримўтказгич кристалларидаги диффузияланиши ташкил этишини эътироф этган ҳолда, айрим мулоҳазаларни кўриб чиқайлик.

Эксперимент натижаларини назарий таҳлил этиш D_0 ва E коэффициентларни

$$D_0 = A_1 + B_1x + C_1/x, \quad (3.6)$$

$$E = \ln(A_2x^2 + B_2x + C_2), \quad (3.7)$$

кўринишларда ифодалаш мумкинлигини кўрсатади, бу ерда $x = r/M$.

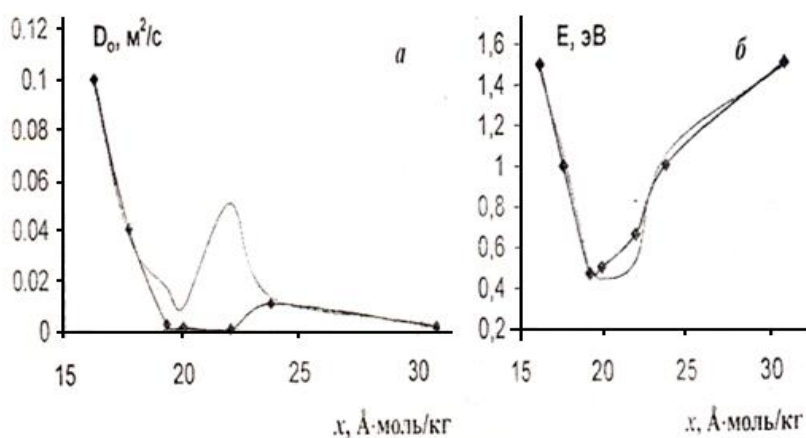
Энг кичик квадратлар усули ёрдамида аниқланган A , B , C коэффициентларнинг ҳамда ҳисоблаш аниқлигини кўрсатувчи χ^2 нинг қийматлари 3.2-жадвалда келтирилган.

3.2-жадвал

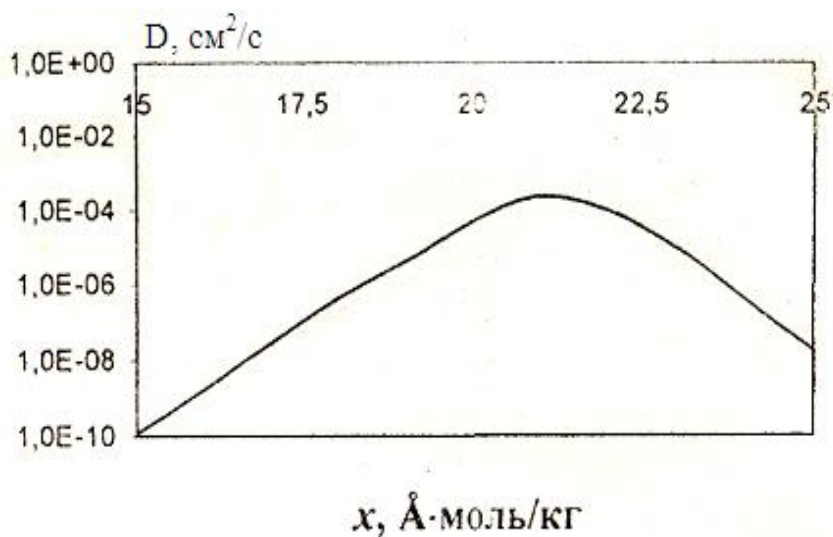
A_1	B_1	C_1	χ^2	A_2	B_2	C_2	χ^2
-5.8	0.15	55.45	10^{-3}	0.14	-5.98	63.56	10^{-3}

3.8-расмларда D_0 ва E энергиянинг x параметрга боғланишининг назарий ва экспериментал натижалари графиги келтирилган. 1-а расмдан кўриниб турибдики, D_0 коэффициент 2 та экстремумга эга. Улардан биринчиси $x=20$ ($r=1,18$ А, $M=59$ г/моль) даги минимум бўлиб, Со элементига мос келади, иккинчиси эса $x=23,8$ ($r=1,24$ А, $M=52$ г/моль) даги максимум бўлиб, Сг элементига га мос келади.

3.8-б расмдан E коэффициентнинг $x=19,3$ ($r=1,14$ А, $M=59$ г/моль) да минимумга эга бўлиши ва у Ni элементига мос келиши кўриниб турибди.



3.8-расм. D_0 (а) ва E (б) ларнинг $x=r/M$ га боғлиқлиги; нуқталар – эксперимент натижалари, узлуксиз чизиқ – ҳисоблаш натижалари.



3.9-расм. Диффузия коэффициенти D нинг $x=r/M$ га боғлиқлиги.

(3.6) и (3.7) ифодаларни (3.8) формулага қўйсак, кремнийда барча 3d-элементларининг диффузия коэффициентларининг x параметрга боғланишини битта формула билан ифодалаш мумкин эканлиги келиб чиқади:

$$D = (A_1 + B_1 x + C_1 / x) / \sqrt[kt]{A_2 x^2 + B_2 x + C_2} \quad (3.9)$$

3d-элементлар учун x параметр $\sim 15 \div 35$ ораликдаги қийматларнигина қабул қила олади. (3.9)-ифоданинг бу ораликдаги дифференциал таҳлили у $x \approx 21$ да экстремумга эга бўлиши ва у C_0 га мос келишини кўрсатади (3.9-расм).

Шундай қилиб, тажриба натижаларининг таҳлили ва диффузияланувчи атомларининг кристалдаги ҳолатларини, ҳамда, уларни мавжуд нуқсонлар билан ўзаро таъсирлашиш механизмлари ҳақидаги тасаввурларни умумлаштириб, легирланган яримўтказгичларда кузатилаётган янги физик хоссаларини умуман тушунтириш мумкин бўлган ҳолда уларга аниқ миқдорий баҳо бериш учун бу соҳадаги тадқиқотларни давом эттириш зарур эканлигини кўрсатади.

§3.4. Кремний ва германийда киришмалар диффузиясининг айрим фарқлари

Кремний ва германий бир хил тузилишли ва физик-кимёвий хоссалари бир-бирига жуда ўхшаш бўлган яримўтказгич элементлар бўлгани учун, уларда киришма атомлар диффузияларининг ҳам тўлиқ ўхшашлиги бўлиши керакдек туюлади. Аммо, бундай эмас. Масалан, агар германийда V группа элементлари- донорлар III группа элементларига нисбатан, деярли икки тартибга тез диффузияланса, кремнийда эса бунинг акси: V группа элементлари (донорлар) III группа (акцепторлар) элементларига нисбатан бир-икки тартибга секинроқ диффузиялашади. Баъзи киришма элементлари (масалан, олтин ва рух) кремнийда германийга нисбатан тезроқ диффузияланади, шу вақтнинг ўзида кремнийда атомлараро боғланиш мустаҳкамлиги германийга қараганда юқорироқ.

Германий ва кремнийда турли элементлар диффузиялари тезликлари орасидаги бундай номутаносиблик, Свелиннинг [18] кўрсатишича, германий ва кремнийдаги вакансиялар ҳолатларидаги бирмунча фарқлар мавжудлигидандир.

Вакансиялар кремний ҳам германийда ҳам акцепторлардир. Бироқ, германийда вакансияларнинг акцепторлик сатҳи ман қилинган соҳанинг пастки ярмида валентли соҳадан ўртача 0,26 эВ юқорида жойлашган, кремнийда эса у ман қилинган соҳанинг юқори ярмида ўтказувчан соҳа тубидан 0,16 эВ пастда жойлашган. Шунинг учун бир хил температураларда германийда кремнийдан кўра кўпроқ зарядланган вакансиялар бўлади. Бу германий ва кремнийдаги диффузия механизмларига ўзига хослик беради. Юқорида айтиб ўтилганидек III ва V гуруҳ элементлари учун уларнинг вакансиялар бўйлаб ҳаракатланишига таъсир қилади. Германийда бу ҳолда зарядланган киришма атомлар ва зарядланган вакансиялар ўртасида электростатик ўзаро таъсирлашув ўринлидир, бунда мусбат зарядли киришма ионлар манфий зарядланган вакансияларга тортилади. Бу уларнинг ҳаракатланишини енгиллаштиради, манфий киришма ионлар итариладилар, бу уларнинг кристал бўйлаб ҳаракатини қийинлаштиради. Кремнийда кўпчилик вакансиялар

нейтрал ҳолатда бўладилар ва улар билан киришма ионлар ўртасида электростатик кулонли ўзаро таъсир бўлмайди.

Германий ва кремнийда донор ва акцептор элементларнинг диффузия коэффициентларининг қийматларини баҳолаш учун маълум формулалардан фойдаланамиз.

3.3-жадвалда V ва III гуруҳ элементларнинг акцептор ва донор ҳолатларидаги ион радиуслари келтирилган, шунингдек $\Delta H_8 \approx \frac{6\pi(r_8 - r_8')^2 r_8'}{Z(1+\alpha)\chi'}$ формуладан топилган германий ва кремний учун ΔH қиймати. Германий ва кремнийнинг ионли радиуси учун 1.22 ва $1.17 \text{ \AA}$ қабул қилинган.

3.3-жадвал. V ва III гуруҳ элементларнинг акцептор ва донор ҳолатларидаги ион радиуслари

Ион			
B-	0.75	6.0	5.7
Al-	1.74	7.5	10.3
Ga-	1.58	3.0	4.2
In-	1.68	3.8	5.3
Te-	1.64	3.5	5.0
P+	0.77	4.0	3.8
As+	0.96	1.5	1.1
Sb+	1.19	0	0
Bi+	1.32	0.1	0.2

Зарядланган вакансиялар ва ионлар ўртасидаги кулонли ўзаро таъсир

$\Delta U_c = \pm \frac{q_v q_i}{\chi d}$ формуладан келиб чиққан ҳолда германий учун $\pm 0,36 \text{ эВ}$ ($\chi = 16$),

кремний учун $\pm 0,46 \text{ эВ}$ ($\chi = 12$). $\mu - E_o$ қиймати германий учун $0,05 \text{ эВ}$ кремний учун $0,29 \text{ эВ}$ [53].

$$D = \frac{1}{8} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_j}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_v + \Delta U_s + \Delta U_j}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right)\right],$$

$$\frac{D_i}{D_{cd}} = \exp\left(-\frac{\Delta U_s}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta U_c}{kT}\right)\right]$$

формулалардан фойдаланиб ва ΔH_v , ΔH_c ва $\mu - E_v$ қийматини қўйиб D_i / D_{cd} ни германий ва кремнийда турли элементларнинг диффузияси учун ҳисоблаб топиш осон.

D_i / D_{cd} нинг ҳисобланган ва тажрибаларда аниқланган қийматлари.

3.4-жадвал

Тур	Киришма	Ҳисоб	Тажриба	Тур	Киришма	Ҳисоб	Тажриба
Германий(8000C)				Кремний(12000C)			
	Al	5	0.2	n	Bi	1	1
	Ga	4	1		Sb	1	1
	In	6	2		As	1.5	2
	B	15	3	p	In	1.2	5
	P	580	45		Tl	1.2	5
	Bi	90	130		B	1.8	15
	Sb	90	130	n	P	4.0	15
	As	180	230	p	Ga	0.8	20
					Al	9	70

Олинган натижалар 3.4-жадвалда келтирилган. Ўша ерда бу катталикларнинг тажрибавий қийматлари ҳам берилган.

Акцептор характерли киришма ва асосий модданинг ион радиусларида анча катта фарқлар, донор ва асосий моддага нисбатан (кремний ва германий), акцепторларнинг донорларга қараганда диффузия тезлигининг юқори бўлишига олиб келиши керак. Кремнийда кузатилишича, бу ердаги жараён ионлар ва зарядланган вакансиялар ўртасида

электростатик ўзаро таъсир билан ҳисобланмайди (чунки $\mu - E_v < 0$). Германийда эса бу таъсир диффузия тезлиги ортишига олиб келади. Донорлар учун каттароқ ($\Delta H_c < 0$) ва акцепторлар учун кичикроқ ($\Delta H_c > 0$).

D_i / D_{co} ни топишда германий учун шунингдек, киришма ионлари ва вакансиялар орасида кулонли ўзаро таъсир ҳам инобатга олинган, чунки $\mu - E_v > 0$ оқибатида вакансияларнинг асосий қисми зарядланган.

Юқорида баён қилинганлар нега Si да акцептор киришмалар донорларга нисбатан тезроқ диффузияланиши, шу вақтнинг ўзида Ge да бунинг акси бўлади деган саволга жавоб беради.

Қисқача хулосалар

1. Кремний монокристалларининг амалдаги параметрларини таъминловчи ва фаолланиш энергияси жуда кичик бўлишини таъминловчи, сиртки электрон қобикларининг тузилиши асосий атомларникига ўхшаш бўлган III ва V группа элементлари атомлари кремнийда диффузияланиш қонуниятлари келтирилди.
2. Кремнийда олтин, кумуш, мис каби элементлар атомларининг диффузияланиш қонуниятлари таҳлил этилиб, улар III ва V группа элементлари атомларининг нисбатан 10^3 - 10^5 марта тез диффузияланишини, лекин улар эрувчанлиги тахминан ўша миқдорларга кам эканлиги аниқланди. Бу атомлар кремнийда асосан диссоциатив механизм асосида диффузияланиши ва улар ҳам донор, ҳам акцептор ҳолатларда бўлиши, яъни амфотермик хусусиятга эга эканлиги кўрсатилди.
3. $3d$ – ўтиш элементлари атомларининг кремнийдаги диффузиясининг таҳлили кўрсатадики, диффузиянинг фаолланиш энергияси, диффузия коэффиценти ва энергия сатҳларининг характери киришма атомлар ташқи электрон қобиғининг тўлдирилганлигига мос келиши, атомларнинг электроактив ҳолатлари умумий атомлар сонидан 10^2 ÷ 10^3 марта кичик эканлиги кўрсатилди.
4. Кремний ва германийда киришма атомлари диффузияларининг умумий таҳлили, уларда диффузия коэффицентларининг сезиларли фарқи фақатгина диффузияланувчи ионлар ва ваканциялар орасидаги Кулон таъсирлашувигина бўлмай, балки бу моддаларни ички энергияси, энтропияси ва энтальпияларини ўзгаришлари ҳам ҳар хил бўлиши мумкинлиги кўрсатилди.

Умумий хулосалар.

1. Яримўтказгичларда диффузия жараёнларига кўплаб олимлар, илмий муассалар ва ишлаб чиқариш ташкилотларининг қизиқишини таъминловчи омилар – бу кристалларда атомлар ҳатти –ҳаракатлари қонуниятлари тўла равишда аниқланганлиги, диффузия усулида яримўтказгичлар хусусиятларини мақсадга мувофиқ йўналишда бошқариш имкониятлари мавжуд ҳолда технологик жараёнларни юқори аниқликда ташкил этиш муаммолари бартараф этилмаганлиги деб ҳисоблаш мумкин. Шу муносабат билан бу соҳадаги ҳар бир янги назарий мулоҳаза ва кичик бир тажрибавий таклифлар умумий муаммонинг ечимига қўшилган муҳим ҳиссадир.

2. Кристалларда нуқсонлар мувозанат ҳолатлари учун асосий термодинамик муносабатларнинг, хусусан берилган босим, ҳажм ва температураларда Гиббс энергиясининг ички энергия ва энтропияга боғланиш ифодасини таҳлили асосида бир жинсли бўлмаган система учун кимёвий потенциал қиймати термодинамик мувозанат шarti бўлиб хизмат қилиши кўрсатилган.

3. Атомлар диффузиясининг кинетикасининг таҳлил этиш асосида кристалларда атомларни ўзаро таъсирлашув доимийликларини аниқлаш, уларни диффузия коэффициентларини нуқсонларга боғланишини соддалаштирилган ифодалари аниқланди.

4. Диффузия учун Фик қонунларини кўп таркибли системалар учун тадбиқ этиб, ҳар бир элемент учун парциал диффузия коэффициентлари мос келишини ва кришма атомлари бирикмалари ҳосил бўлишининг умумий диффузия коэффициентига таъсири ифодалари кўрсатиб берилди.

5. Кристалларда атомлар диффузиясининг асосий механизмларни таърифлаб, суқилма механизмнинг кристалл панжаранинг энг содда ячейкаси геометриясига, атомларнинг мувозанат ҳолатида туриш даври, эркин энергияси ва кристални деформацияланиш энергияларига боғлиқ эканлиги кўрсатилди.

6. Хусусий атомларнинг кристалда диффузияланишининг жой алмашиш механизмларининг термодинамик муносабатларини таҳлили асосида диффузия коэффициентининг математик ифодаларининг тажрибада қўллаш имкониятларини аниқлаш.

7. Яримўтказгичларда атомларнинг ваканцион механизмини ваканцияларнинг заряд ҳолатларига, уларни концентрациясига, диффузияланувчи атом электрон қобиғининг тузилиши, ион ўлчамлари ва Ферми сатҳининг ҳолатлари каби параметрларга боғлиқлиги кўрсатилди.

8. Яримўтказгичли кристалларда бир вақтнинг ўзида тугунлараро ва ваканцияли механизмлар ҳам амалга ошиши мумкинлиги ва бундай ҳодиса диссоциатив диффузия деб аталиши, бундай механизм яримўтказгичларда ваканциялар диффузияси билан боғлиқ эканлиги аниқланди.

9. Кремний монокристалларининг амалдаги параметрларини таъминловчи ва фаолланиш энергияси жуда кичик бўлишини таъминловчи, сиртқи электрон қобикларининг тузилиши асосий атомларникига ўхшаш бўлган III ва V группа элементлари атомлари кремнийда диффузияланиш қонуниятлари келтирилди.

10. Кремнийда олтин, кумуш, мис каби элементлар атомларининг диффузияланиш қонуниятлари таҳлил этилиб, улар III ва V группа элементлари атомларининг нисбатан 103-105 марта тез диффузияланишини, лекин улар эрувчанлиги тахминан ўша миқдорларга эга эканлиги аниқланди. Бу атомлар кремнийда асосан диссоциатив механизм асосида диффузияланиши ва улар ҳам донор, ҳам акцептор ҳолатларда бўлиши, яъни амфотермик хусусиятга эга эканлиги кўрсатилди.

11. $3d$ – ўтиш элементлари атомларининг кремнийдаги диффузиясининг таҳлили кўрсатадики, диффузиянинг фаолланиш энергияси, диффузия коэффициенти ва энергия сатҳларининг характери киришма атомлар ташқи электрон қобиғининг тўлдирилганлигига мос келиши, атомларнинг электроактив ҳолатлари умумий атомлар сонидан $102 \div 103$ марта кичик эканлиги кўрсатилди.

12. Кремний ва германийда киришма атомлари диффузияларининг умумий таҳлили, уларда диффузия коэффициентларининг сезиларли фарқи фақатгина диффузияланувчи ионлар ва ваканциялар орасидаги Кулон таъсирлашувигина бўлмай, балки бу моддаларни ички энергияси, энтропияси ва энтальпияларини ўзгаришлари ҳам ҳар хил бўлиши мумкинлиги кўрсатилди.

13. Умуман олганда ушбу магистрлик диссертациясида келтирилган яримўтказгичларда атомлар диффузиясининг назарий асосларини таҳлили диффузия-кристал панжаралари, диффузия шараоитларива атомлари ҳатти-ҳаракатларидан иборат ўта мураккаб жараён эканлигини ва уни электрон асбоблар ишлаб чиқариш учун зарурий технологик учул бўлгани учун ҳам қизиқиш сусаймаганлиги кўрсатилди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Дж.Маннинг. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М. “Мир”, 1971
2. Дж.П.Старк. Диффузия в твердых телах. М. “Энергия”, 1980
3. П.Шьюмен. Диффузия в твердых телах. М. “Мир”, 1966
4. Б.И.Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в в полупроводниках. М.Физ.мат.ГИЗ., 1972
5. Т.Д.Джафаров. Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах. М. “Наука”, 1978
6. М.К.Баходирхонов, Б.И.Болтакс ва б. Компенсированный кремний. М. “Наука”, 1972
7. С.В.Булярский, В.И.Фистуль. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М. “Наука”, 1977
8. Я.Е.Гегузин. Диффузионная зона. Л. “Наука”, 1979
9. В.Зайт. Диффузия в металлах. М. “Металлургия”, 1978
10. С.Глестон, К.Лейднер, Г.Эйрнинг. Теория абсолютных скоростей реакций. М. “Металлургия”, 1948
11. А.Тешабоев, С.Зайнобидинов, Ш.Эрматов. Қаттиқ жисм физикаси. Т. “Молия”, 2001
12. R.M.Miller, P.Sevenge. Propertiers of silicon doped with aluminium. J.Appl.phys. 1956. 27. 11. 1430p.
13. J.Struthers. Diffuzion iron in silicon. j.Appl. phys. 1956.27.12. 1560p.
14. C.B.Collins, R.O.Carlson. Propertiers of silicon doped with iron or coppes. Phys.Rev. 1957, 108, 1409p.
15. C.S.Fuller, F.J.Morin. Diffuzion and electrical Behavior Zn in Si. Phys.Rev. 105, 379, 1957
16. В.И.Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М.Физ.мат.ГИЗ., 1972
17. С.Зайнобидинов. Физические основы образования глубоких уровней в кремнии. Т. “Фан”, 1984
18. Ф.А.Свелин. Термодинамика твердого состояния. М. «Металлургия», 1968

- 19. Қ.Мусаев, Н.А.Тургунов, С.Зайнобидинов. Переципитация примесных микровключений никеля в кремнии. Научный вестник АГУ, 2009, спец.вып.29-32**