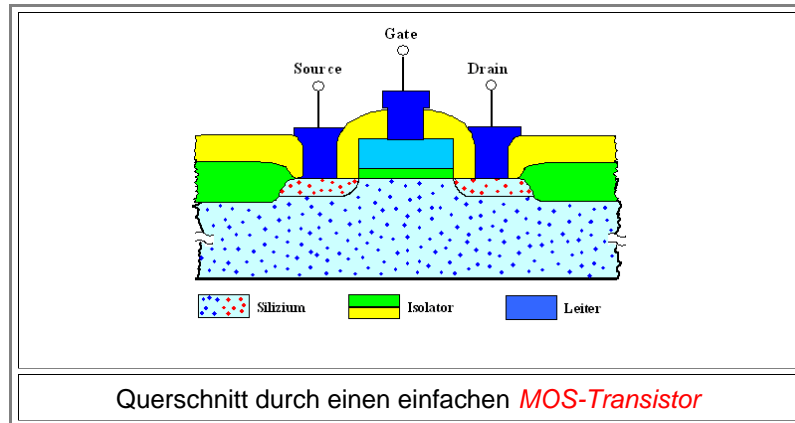


4.2.2 Diffusion mit atomaren Fehlstellen und Ficksche Gesetze

Atomare Diffusionsmechanismen

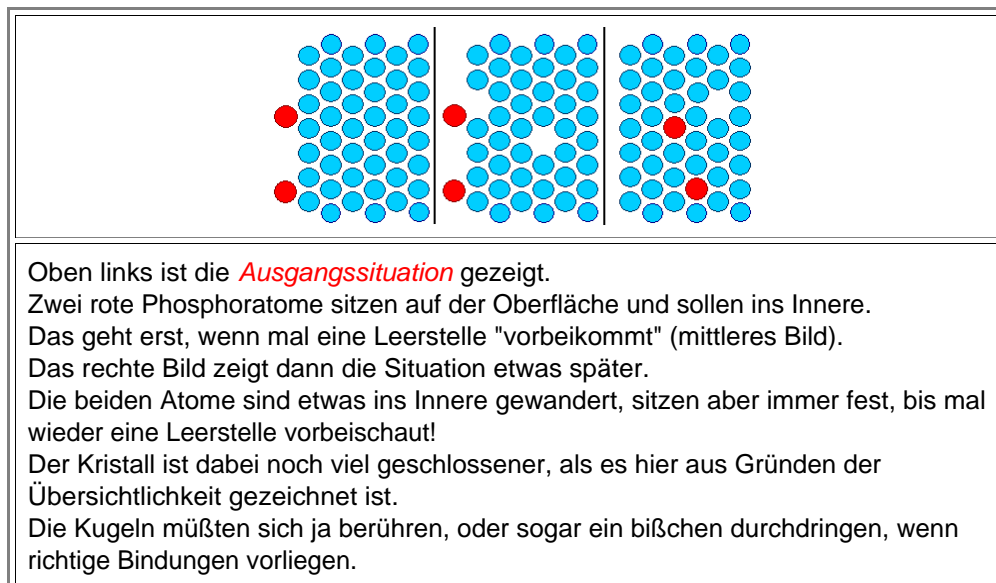
Die Bedeutung der Diffusion in Kristallen (d.h. der *Bewegung von Atomen in Kristallen*) für die Technologie kann kaum überschätzt werden.

- Betrachten wir als Beispiel die Standardaufgabe der Halbleitertechnik, die Herstellung eines **MOS-Transistors**. Folgende (stark vereinfachte) Struktur soll hergestellt werden:

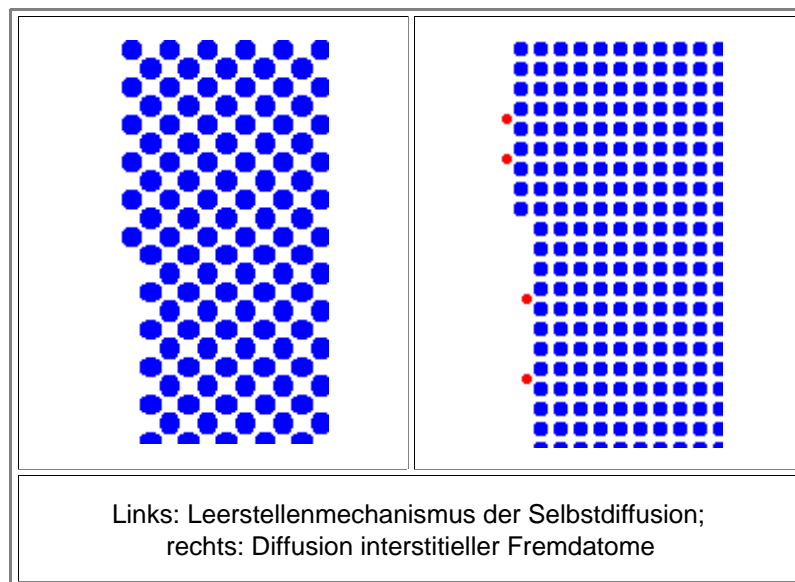


Entscheidend ist, daß der (hellblau gezeichnete) **Si**-Kristall ganz bestimmte *substitutionelle Fremdatome* enthält – die roten Punkte markieren z. B. *Phosphor-Atome*, die blauen Punkte *Bor-Atome* in Konzentrationen um **1 ppm**.

- Diese Fremdatome müssen bei der Herstellung des Transistors in die richtigen Bereiche des Kristall in der richtigen Konzentration eingebracht werden – aber wie?
- Sie können dabei *nur*¹⁾ von außen kommen, d.h. sie müssen durch die Oberfläche in den Kristall hinein **diffundieren**. Wie geht das? Der Kristall ist ja ein geschlossenes Gebilde; Atome können da nicht so einfach durchwandern. Wir haben eine Situation wie im nächsten Bild gezeigt.



Gezeigt ist der **Leerstellenmechanismus der Diffusion**. Nur über diesen Mechanismus ist die Bewegung von Atomen auf Gitterplätzen möglich. In der Regel werden die Atome des Kristalls selber in eine benachbarte Leerstelle springen (man spricht dann von **Selbstdiffusion**), aber hin und wieder gelingt das auch der kleinen Minorität der substitutionellen Fremdatome. Das Ganze kann unten links mal animiert betrachtet werden:



- Die Leerstelle selbst muß dabei notwendigerweise auch beweglich sein. Sie sitzt nicht immer am selben Platz, sondern bewegt sich durch das Kristallgitter in völlig statistischer Weise. Sie *diffundiert*, indem benachbarte Gitteratome mit ihr den *Platz wechseln*.

Damit wird klar, daß die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich ein Phosphoratom im **Si**-Gitter bewegen kann (oder jedes andere substitutionelle Fremdatom in jedem anderen Gitter) im wesentlichen davon abhängt, wie hoch die Leerstellenkonzentration ist und wie schnell sich die *Leerstellen selbst bewegen*.

- Die entscheidende Größe für die Mobilität eines Fremdatoms ist seine *Sprungrate* (oder -frequenz) r , d.h. die (mittlere) Zahl von Platzwechseln pro Sekunde, mit der (im Mittel) sich eine Leerstelle auf einen Nachbarplatz bewegt oder, exakt dasselbe, ein Atom in die Leerstelle.

Die *Diffusion von interstitiellen Fremdatomen* kommt dagegen ohne Leerstellen aus. Hier hüpfen die Atome direkt von einem Zwischgitterplatz zum nächsten – wie oben rechts gezeigt. Interstitielle Fremdatome diffundieren deshalb häufig schneller als die substitutionellen.

Wie groß ist die Sprungrate von Leerstellen oder **ZGAs** – egal ob intrinsische oder extrinsische?

- Wir wissen, daß die Atome mit einer Frequenz von ca. $\nu_0 \approx 10^{13}$ Hz um ihre Gleichgewichtslage vibrieren. Anders ausgedrückt: Ein atomarer Nachbar einer Leerstelle nimmt ca. 10^{13} mal pro Sekunde einen Anlauf, um den großen Schritt in die Leerstelle zu machen. Wie oft ist das Atom erfolgreich?
- Einfach: Zahl der Versuche pro Sekunde mal der Wahrscheinlichkeit, daß es klappt. Als Formel für die **Sprungrate** r ergibt sich

$$r = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right)$$

Zahl der Anläufe / s
Wahrscheinlichkeit, daß es klappt

- E^M ist dabei die Wanderungsenergie ("**M**igration"), d.h. die Energiebarriere, die das hüpfende Atom überwinden muss, um seinen Platz zu wechseln.

Für hüpfende Zwischgitteratome aller Arten gilt exakt dieselbe Gleichung, nur die Wanderungsenergien sind spezifisch.

Die Gleichung oben sollte Assoziationen auslösen! Sie enthält einen *Boltzmannfaktor* – exakt wie im vorhergehenden Modul definiert.

- Ein Verdacht kommt auf: *Ist ein Boltzmannfaktor schlicht eine Wahrscheinlichkeit?* Falls ja, für was?

Die Antwort ist:

1. Ja		
2.		
Falls ein "thermodynamisches System"		wie ein Kristall
verschiedene angeregte Energiezustände E_i oberhalb des Grundzustands hat		
(wobei E_0 die Energie des Grundzustands [= Zustand mit der kleinsten Energie] ist),		Alle Plätze mit Atomen besetzt $\Rightarrow E_0 := 0 \text{ eV}$
dann ist im thermodynamischen Gleichgewicht (d.h. bei einer bestimmten Temperatur)		
die Zahl der "Teilchen" N_i		wie z.B. Leerstellen = Atome weg
bei der Energie E_i		hier: Bildungsenergie E^f
gegeben durch		
$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$		

- Man kann diese Gleichung, die wir **Boltzmann-Verteilung** nennen und der wir hier zum ersten mal begegnen, gar nicht groß und dick genug schreiben!
- Wir werden sie noch so oft brauchen, daß man gut daran tut, sie jetzt schon zu verinnerlichen.
- In der Gleichung oben ist N_0 die Zahl der Teilchen bei der Energie E_0 = niedrigste Energie des Systems = **Grundzustand**; i.d.R. = 0 gesetzt.
 - Für insgesamt N_{total} Teilchen, wobei N_0 Teilchen, die auf dem Energieniveau bei $E_0 = 0 \text{ eV}$ "sitzen", und N_1 Teilchen bei $E_1 > 0 \text{ eV}$, gilt $N_0 = N_{\text{total}} - N_1$.
 - Falls aber nur sehr wenige Teilchen die höheren Niveaus besetzen, kann man $N_0 \approx N_{\text{total}}$ annehmen; dann hat man in guter Näherung die einfache Boltzmann-Verteilung:

$$N_i = N_{\text{total}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Diffusionsstrom und 1. Ficksches Gesetz

- Wir betrachten eine Horde Leute, die während einer Party in zwei gleichgroßen Sälen nur so umherwandern, ohne Ziel und Zweck. Das ist im Zweidimensionalen genau das, was eine Leerstelle im Kristall in drei Dimensionen macht.
 - Man nennt so eine Bewegung, bei der ein Schritt nach rechts genauso wahrscheinlich ist wie ein Schritt nach links oder nach vorne oder hinten (oder oben oder unten) eine Zufallsbewegung oder einen "**random walk**".
 - Die Wände betrachten wir als perfekt reflektierend. Nun öffnen wir eine Tür zwischen den Sälen. Hin und wieder wird nun eine Person rein zufällig durch die Tür hindurchtreten und dann im jeweils anderen Saal landen. Wie groß ist dann der **Netto**strom von Personen, die pro Sekunde durch die Türfläche (= $x \text{ m}^2$) durchtreten?

Nach kurzem Nachdenken sollte klar sein:

- Der Nettostrom, nennen wir ihn mal j , ist die Differenz der Teilströme: $j = j_{1 \rightarrow 2} - j_{2 \rightarrow 1}$, d. h. er ist gleich der Zahl der Personen, die pro Sekunde vom Saal 1 in Saal 2 gelangten und umgekehrt.
- Falls gleich viel Leute in beiden Sälen sind, d. h. falls die Dichten n_1 und n_2 der "Teilchen" gleich sind, gilt aus Symmetriegründen: $j_{1 \rightarrow 2} = j_{2 \rightarrow 1}$; der Nettostrom ist $j = 0$.
- Falls $n_1 > n_2$, werden wir $j \propto n_1 - n_2$ erwarten; es werden vom Bereich der höheren Dichte mehr Teilchen in den Bereich niedriger Dichte wandern als umgekehrt.
- Es ist sinnvoll, nicht den Strom, sondern die **Stromdichte** (= Strom pro Fläche) zu betrachten.

Die Verallgemeinerung, die zum **1. Fickschen Gesetz** führt, ist offensichtlich:

- In einem Kristall mit der lokalen und momentanen **Dichte** $n(x, y, z, t) = n(\underline{r}, t)$ an statistisch herumphüpfenden Teilchen (= **diffundierenden** Teilchen) – wie Leerstellen, substitutionelle Fremdatomen (über Leerstellen) oder **ZGA** – fließt durch ein differentiell kleines Flächenelement senkrecht zu den Achsen die momentane **Teilchennettostromdichte** j mit den folgenden Komponenten (wobei wir hier der Übersichtlichkeit halber die Zeit-Variable t weglassen):

$$j_x \propto \frac{\partial n(x, y, z)}{\partial x}$$

$$j_y \propto \frac{\partial n(x, y, z)}{\partial y}$$

$$j_z \propto \frac{\partial n(x, y, z)}{\partial z}$$

- Da der Nettostrom positiv ist, wenn er von Bereichen **hoher** zu **niedriger** Dichte fließt, was zu einer negativen ersten Ableitung der Dichte führt, kann bei den Proportionalitäten ein Minuszeichen explizit berücksichtigt werden; dies führt dazu, daß die verbleibende Proportionalitätskonstante (als **D** notiert) positiv ist:

$$j(\underline{r}, t) = -D \cdot \nabla n(\underline{r}, t)$$

- Diese Proportionalitätskonstante **D** heißt **Diffusionskoeffizient** des Teilchens. Sie ist durch die Eigenschaften des diffundierenden Teilchens und der Art des Gitters, in dem es herumirrt, eindeutig gegeben. Für **fcc**- und **bcc**-Gitter haben wir beispielsweise

$$D(T) = a^2 \cdot r(T) = a^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right)$$

- Dabei haben wir für die **Sprungrate** r die Formel von [oben](#) eingesetzt. Der Vorfaktor D_0 ist offenbar $a^2 \cdot \nu_0$ – und das gilt mit kleinen (und hier unwichtigen) Modifikationen für alles, was in Kristallgittern herumhüpft oder per [random walk](#) diffundiert.

Die obige Formel heißt "**1. Ficksches Gesetz**" nach Herrn **Adolf Fick** und ist eine der wichtigsten materialwissenschaftlichen Formeln der **ET&IT**.

- Warum? Nun, wir brauchen die Diffusion von **P** in **Si** usw. nicht nur zum Herstellen von elektrotechnischen Produkten, sondern nirgendwo war gesagt, daß die diffundierenden Teilchen keine Ladung haben dürfen. Leerstellen und **ZGA** können geladen sein (man betrachte diese Defekte mal in einem Ionenkristall); Elektronen sind definitiv geladen – und für **frei** umherirrende **Elektronen** (wie in Metallen und Halbleitern) gilt das **1. Ficksche Gesetz** auch!
- In diesem Fall wird durch einen Teilchendiffusionsstrom j_{Diff} immer auch **Ladung** transportiert: Die Einheit ist jetzt $[j_{\text{Diff}}] = C/(cm^2 \cdot s) = A/cm^2$, und dies ist eine **elektrische Stromdichte**!

Ein **elektrischer Diffusionsstrom** ist ein Strom elektrisch geladener Teilchen, der dem 1. Fickschen Gesetz gehorcht.

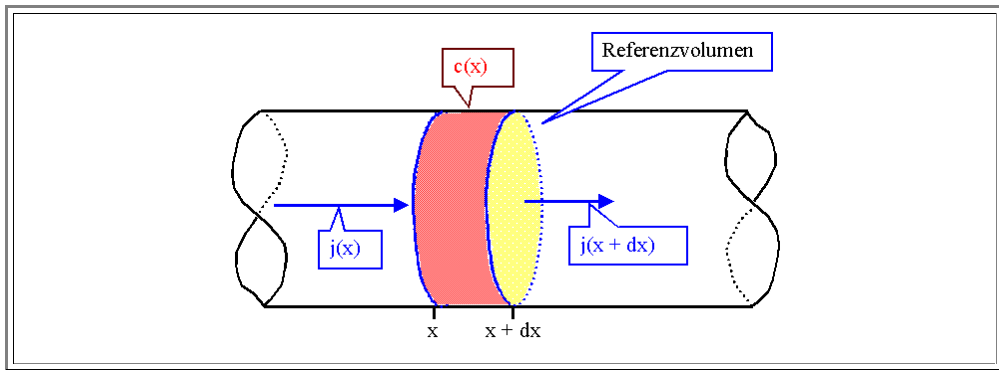
- In anderen Worten: Sollte irgendwo ein **Dichtegradient** diffusionsfähiger geladener Teilchen existieren, wird ein Diffusionsstrom und damit automatisch auch ein **elektrischer Strom** einsetzen.
 - Und der Diffusionsstrom ist **kein** vernachlässigbarer Minimaaleffekt, sondern dominant in Halbleiterbauelementen (und vielen anderen Komponenten der Elektrotechnik).
- Dichtegradienten sind aber nicht die einzige Ursache für elektrischen Strom!
 - Elektrische Felder **E**, zum Beispiel, üben Kräfte auf **geladene** Teilchen aus und sorgen dadurch für Bewegung=Teilchenstrom=elektr. Strom. Elektrische Felder produzieren deshalb in (fast) **allen** Materialien eine **Feldstromdichte** j_{Feld} , die gegeben ist durch das **lokale Ohmsche Gesetz** in der Form

$$j_{\text{Feld}} = \sigma \cdot E = 1/\rho \cdot E$$

- mit σ = **spezifische Leitfähigkeit** und $\rho = 1/\sigma$ = **spezifischer Widerstand**.
- Mikroelektronik usw. "funktioniert" **nur**, weil sich die beiden Stromtypen – Diffusionsstrom und **Feldstrom** – ins Benehmen setzen müssen.

Dichten und 2. Ficksches Gesetz

- Wir legen noch eins drauf, schauen das **Bild oben** an, erkennen, daß bei der Ausgangsverteilung der Phosphoratome jetzt ein Phosphoratom-Diffusionsstrom ins Innere des **Si** (nach rechts) fließt, und fragen uns, wie sich dadurch die **Dichte** $n_p(x, t)$ der Phosphoratome in der Tiefe **x** im **Si** mit der Zeit **t** ändert.
 - Die Antwort auf diese Fragestellung gibt das **2. Ficksche Gesetz**.
- Das **2. Ficksche Gesetz** läßt sich leicht aus dem **1. Fickschen Gesetz** ableiten; wir benötigen zusätzlich nur noch die **Kontinuitätsgleichung**.
 - Zu deren Ableitung betrachten wir **eindimensional** ein Volumenelement des Systems und erhalten dann die **lokale** Änderung der lokalen Dichte aus einer Bilanzierung: Änderung = Was reinfließt minus was rausfließt – und sonst nichts (deshalb der Name **Kontinuitätsgleichung**).



- Wir bilanzieren wie beim **Girokonto** : Was wir auf dem Konto haben, ist die **Differenz** dessen, was zu- und was abfließt – plus das, was schon da war.
 - Die zeitliche Änderung der Dichte "am Ort **x**", $dn(t)/dt$, ist gegeben durch das, was bei **x** pro Zeiteinheit hineinfließt (= $j(x)/dx$), **minus** dem, was bei **x + dx** hinausfließt (= $j(x + dx)/dx$).
 - Warum jeweils die Division durch **dx**? Weil das, was hinein- oder herausfließt, immer gleich ist, wir aber die Dichte im gesamten Volumen "Querschnittsfläche mal dx" bilanzieren. Und je größer dieses Volumen ist, desto kleiner ist die Veränderung der Dichte durch das, was hinein- oder herausfließt.
 - Betrachten wir mal nur den Zustrom durch die Querschnittsfläche **A**, gegeben durch den Ausdruck $j(x) \cdot A$. Weil dieser Ausdruck eine absolute Gesamtteilchenanzahl angibt, ändert sich die Dichte im betreffenden Volumen **V** folglich um $j(x) \cdot A / V$. Weil hier aber $V = A \cdot dx$ ist, ergibt sich für die Änderung der Dichte der durch **dx** geteilte Ausdruck.
 - Damit machen wir also aus der **Flächendichte**, gemessen in cm^{-2} (auf die sich die Stromdichte **j** bezieht), die **Volumendichte**, gemessen in cm^{-3} ! (Wer das nicht unmittelbar nachvollziehen kann, sollte dringend die Links betätigen!)
- Damit erhalten wir die eindimensionale Kontinuitätsgleichung (hier vereinfacht ohne partielle Ableitungen notiert):

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = - \frac{dj(x)}{dx}$$

- Auf drei Dimensionen erweitert, lautet die Kontinuitätsgleichung (in der abkürzenden Physiker-Schreibweise, daß die partielle Ableitung nach der Zeit durch einen Punkt oberhalb der betreffenden Größe angezeigt wird) einfach $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$; hierbei bedeutet $\nabla \cdot \mathbf{j}$ die Divergenz der Stromdichte, d. h. die lokale Stärke ihrer Quellen und Senken.

Setzen wir für die Stromdichte auf der rechten Seite das **1. Ficksche Gesetz** ein (d. h. den Diffusionsstrom) und verwenden gleich die Erweiterung auf drei Dimensionen, erhalten wir das **2. Ficksche Gesetz** – jetzt mit den partiellen Ableitungen notiert, um die wir uns zuvor gedrückt haben; dafür wurde überall das Argument (x, y, z, t) weggelassen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta n$$

- Das Dreieck auf der rechten Seite ist zwar der griechische Buchstabe "Delta", bedeutet hier aber keine Differenz, sondern bezeichnet den **Laplace-Operator** (Summe der zweiten partiellen Ableitungen nach allen drei Ortskoordinaten; in Kurzfassung: $\Delta = \nabla \cdot \nabla$). ("Mathematik ist die Wissenschaft der Abkürzungen." – Prof. H. Föll)
 - Das 2. Ficksche Gesetz ist also nichts anderes als die Kontinuitätsgleichung des Diffusionsstromes, d. h. sie drückt aus, daß sich beim Diffundieren die lokale Dichte nur als Netto-Effekt von Zu- und Abstrom ändert; weder entstehen lokal Teilchen aus dem Nichts, noch verschwinden sie spontan. (Nun ja: Derartige Prozesse gibt es auch, aber die lernen wir erst später kennen!)
- In anderen Worten: Kennen wir die Dichteverteilung der diffundierenden Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt, können wir durch Lösung der obigen Differentialgleichung das **Dichteprofil** der Teilchen, d.h. ihre Verteilung im Raum, für jeden beliebigen Zeitpunkt berechnen.
- Das ist so etwas wie die Grundaufgabe der Halbleitertechnologie – [siehe oben!](#)
 - Die durch das **2. Ficksche Gesetz** postulierte Differentialgleichung sieht nicht besonders schwer aus; wir wollen sie also übungsweise mal für einfache **Randbedingungen** lösen. Je nach der verwendeten Randbedingung ergibt sich eine reine Umverteilung aller Teilchen im Raum (bei einer "erschöpflichen Quelle" der diffundierenden Teilchen), oder es kann eine Änderung der Gesamtteilchenzahl eintreten, wenn ein externer Zu- oder Abstrom vorhanden ist ("unerschöpfliche Quelle/Senke").

Übungsaufgabe
Aufgabe 4.2-2

Wer die Übung gemacht hat, weiß, daß das 2. Ficksche Gesetz trickreicher ist, als man auf Anhieb denkt! Selbst einfache Situation haben Lösungen, in denen Gaußverteilungen oder "error functions" vorkommen; d.h. mathematische Formeln aus der Stochastik. Warum auch nicht – die Differentialgleichung beschreibt ja ein statistisches Phänomen – völlig regelloses Herumgehüpf!

- Wir wollen deshalb an dieser Stelle aufhören und im nächsten Unterkapitel nur noch eine schnelle Konsequenz der Diffusion anschauen, die mit einer sehr einfachen Formel verbunden ist.

Fragebogen
Schelle Fragen zu 4.2.2

¹⁾ Keine Regel ohne Ausnahmen. Bei der sogenannten "Neutron transmutation doping"-Technik werden substitutionelle Phosphoratome im **Si** dadurch erzeugt, daß man den **Si**-Kristall für einige Zeit in einen Kernreaktor hängt; durch die dort vorhandenen Neutronen werden **Si**-Atome in **P**-Atome umgewandelt ("transmutated"). Obwohl das etwas abwegig scheinen mag, handelt es sich um eine etablierte und benutzte Technik.