

В заключение отметим, что теплопроводность металлов, в общем случае, складывается из теплопроводности, обусловленной фононами, и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$K = K_{\text{реш}} + K_{\text{эл.}} \quad (6.119)$$

Однако приведенное ниже сравнение теплопроводности изоляторов и металлов говорит о том, что в металлах механизм теплопроводности, обусловленный фононами, «затушеван» гораздо более эффективным электронным механизмом переноса тепла. В изоляторе длина свободного пробега фонона при комнатной температуре $\lambda_{\text{ф}} = 3 \cdot 10^{-8}$ см, скорость звука $v_{\text{зв}} = 10^5$ см/с и теплоемкость $C_V = 3R$, тогда

$$K_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle \langle \lambda_{\text{ф}} \rangle = \frac{1}{3} \cdot 3R \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-8} = 0,3R.$$

В металле, если считать, что тепло переносится электронами, то для одновалентных металлов $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle = 10^{-5}$ см, $v_F = 10^8$ см/с, $C_V^{\text{эл}} = 0,1R$. Тогда

$$K_{\text{эл}} = \frac{1}{3} \cdot 0,1R \cdot 10^8 \cdot 10^{-5} = 0,3 \cdot 10^2 R.$$

Если принять, что фононный вклад в теплопроводность металла сравним с величиной теплопроводности в изоляторе, то

$$K_{\text{эл}}/K_{\text{реш}} = 10^2,$$

т. е. теплопроводность, обусловленная электронами, в 100 раз выше теплопроводности, обусловленной фононами. Заметим также, что для чистых веществ величины теплопроводности в максимуме зависимости $K = K(T)$ различаются не слишком сильно [от 1000 до 20000 Вт/(м·К)] для многих металлов и неметаллических кристаллов, но теплопроводность по обе стороны от максимума (ср. рис. 6.19 и 6.20) спадает с температурой для неметаллов более быстро, чем для металлов. Поэтому при достаточно низких и достаточно высоких температурах неметаллы проводят тепло хуже, чем металлы. Правда, имеются исключения из этого правила. Так, алмаз ($K_{\text{реш}} = 550$ Вт/(м·К)) при комнатной температуре проводит тепло лучше, чем самый хороший проводник тепла серебро ($K_{\text{эл}} = 407$ Вт/(м·К)). Эта аномалия, как показал анализ, связана с жесткостью межатомной связи и с массой частиц, составляющих кристалл. Чем жестче связь и чем меньше масса частиц, тем выше коэффициент теплопроводности.

6.10 ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Тепловые колебания атомов в твердых телах сводятся в основном к колебаниям с малой амплитудой, которые они совершают около средних положений равновесия. Однако кинетиче-

ская энергия атомов, благодаря взаимодействию с соседними атомами, не остается постоянной. Даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов мала, согласно максвелловскому закону распределения скоростей, в кристалле всегда найдется некоторое число атомов, кинетическая энергия которых достаточно велика. Такой атом может сорваться со своего равновесного положения и, преодолев потенциальный барьер, созданный окружающими его атомами, перейти в некоторое новое свободное положение равновесия. При этом атом теряет избыточную энергию, отдавая ее атомам кристаллической решетки. Через некоторое время атом снова может набрать достаточную энергию, чтобы вырваться из нового окружения и перейти в соседнее. Такие перемещения атомов, обусловленные тепловым движением, и составляют основу диффузионных процессов в твердых телах.

Диффузия, ограничивающаяся перемещением атомов одного элемента в решетке другого, называется атомной диффузией. Этот вид диффузии наиболее просто поддается физической интерпретации и поэтому изучен наиболее полно. Особенно простым случаем атомной диффузии является самодиффузия — перемещение атомов элементов в своей же собственной кристаллической решетке.

В идеальной кристаллической решетке, в которой атомы совершают лишь колебательные движения около своих положений равновесия, вообще говоря, процессы диффузии маловероятны. Диффузионное перемещение примесных атомов или собственных атомов решетки всегда связано с наличием в ней дефектов — вакансий, междоузельных атомов, дивакансий — и других более сложных дефектов — дислокаций, границ раздела, вакансионных и примесных кластеров (скоплений).

Сейчас имеется обширная литература по диффузии в твердых телах, в которой подробно излагаются различные аспекты современной теории диффузии, основанной на фундаментальных представлениях физической кинетики и неравновесной термодинамики и связанной с учением о дефектах в кристаллах.

В настоящем разделе мы ограничимся лишь некоторыми вопросами, которые, по нашему мнению, должны дать самое общее представление об одном из важнейших процессов переноса в твердых телах, без знания которых невозможно было бы понять те изменения их свойств, которые имеют место при различных температурных воздействиях. Любой отжиг сопровождается диффузией. Диффузия находит широкое применение как метод легирования твердых тел.

Ниже излагаются соображения, вытекающие из разработанной Я. И. Френкелем кинетической теории реальных кристаллов и являющиеся основой впервые предложенной им теории диффузии. Тепловое движение атомов, по Френкелю, представляет совокупность следующих процессов:

1) колебания атомов около регулярных положений равновесия;

2) атом (или ион), обладающий достаточной энергией, может переноситься из своего регулярного положения в узле решетки в «иррегулярное» положение, т. е. междоузлие. Этот процесс Френкель назвал «диссоциацией» связанных атомов;

3) диссоциированный атом может продолжить некоторое время совершать колебания около своего иррегулярного положения, прежде чем перескочить через потенциальный барьер в другое свободное (регулярное или иррегулярное) положение;

4) возможен перескок иона из иррегулярного положения в иррегулярное же, отстоящее на расстояние δ ;

5) диссоциированный атом может также перейти (с некоторой вероятностью) на вакантный узел решетки (дырку). Этот процесс Френкель назвал «ассоциацией» диссоциированных атомов;

6) возможно перемещение вакантных узлов (дырок) решетки, так как при тепловом равновесии некоторое количество атомов занимает междоузловое пространство и, следовательно, имеется и соответствующее количество пустых узлов (дырок) в кристаллической решетке.

Процесс перескока атомов из одного регулярного положения равновесия в другое Френкель назвал *диффузией дырок, или свободных мест в решетке*. Оба процесса — перемещение вакантных мест (дырок) и движение атомов в межатомном пространстве, т. е. движение диссоциированных атомов — осуществляют диффузию в твердом теле.

Таким образом, благодаря описанному выше тепловому движению при любой температуре происходит непрерывное «перемешивание» атомов, составляющих твердое тело. Скорость «перемешивания», при наличии в решетке вакантных узлов, выражаемая вероятностью P_m перехода атома из одного равновесного положения (в узле решетки) в другое (рис. 6.21), вследствие статистического характера процесса, изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$P_m = \nu_0 \exp[-E_m / (\kappa_B T)], \quad (6.120)$$

где E_m — высота потенциального барьера (энергия миграции вакансий), который должен преодолеть атом, чтобы перейти из одного положения равновесия в другое, $\nu_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — собственная частота колебаний атома. При данной температуре вероятность P_m определяется величиной E_m , которая зависит от прочности связи атомов в решетке. Таким

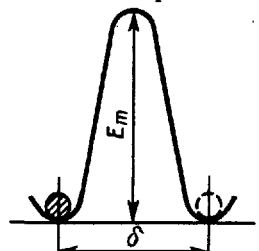


Рис. 6. 21. Потенциальный барьер высотой E_m , который должен преодолеть атом, чтобы перейти на свободное место справа

образом, чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный барьер высотой E_m , созданный его соседями.

Рассмотрим, следуя Френкелю, диффузию атомов по вакансиям. Допустим, что в кристаллической решетке рядом оказались атом и вакансия, как показано на рис. 6.21. При необходимой флуктуации энергии атом сможет перескочить в соседнюю вакансию, находящуюся справа. После такого перескока, являющегося элементарным актом самодиффузии, вакансия переместится влево на одно элементарное межатомное расстояние, равное по величине δ . Вероятность перехода атома из узла в вакансию определяется выражением (6.120). Очевидно, что она должна быть обратно пропорциональна времени «оседлой» жизни атома (вакансии) τ в узле, тогда

$$\tau = \frac{1}{\rho_m} = \tau_0 \exp[E_m / (\kappa_B T)], \quad (6.121)$$

где τ_0 — период собственных колебаний атома, соответствующий максимальной частоте в акустическом спектре, и по порядку величины равный 10^{-13} с. Как мы видим из (6.121), время «оседлой» жизни зависит от температуры. Чем выше температура тела, тем меньше время нахождения атома в узле. Так, для германия энергия миграции $E_m = 1$ эВ ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж), тогда при комнатной температуре ($T = 300$ К):

$$\tau = 10^{-13} \cdot e^{40} = 10^{-13} \cdot 2 \cdot 10^{17} = 2 \cdot 10^4 \text{ с,}$$

а при 900 К

$$\tau = 10^{-13} \cdot e^{12,7} = 10^{-13} \cdot 3 \cdot 10^5 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ с,}$$

т. е. в последнем случае за 1 с вакансия в кристаллической решетке совершает около 10^8 скачков ($1/\tau = 10^8$), проходя путь по ломаной и очень запутанной линии (в силу случайности направления перескока), равный произведению числа скачков (10^8) на величину элементарного скачка ($\delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см). Средняя скорость, с которой вакансия движется по кристаллу, очевидно, будет равна:

$$\langle v_v \rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp[-E_m / (\kappa_B T)]. \quad (6.122)$$

При $T = 900$ К для германия средняя скорость составит

$$\langle v_v \rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{3 \cdot 10^{-8} \text{ см}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ с}} = 1 \text{ см/с.}$$

В гл. 3, исходя из условия термодинамического равновесия, было показано, что концентрация вакансий зависит от температуры

$$V_1 = n/N = \exp[-E_\Phi / (\kappa_B T)], \quad (6.123)$$

где E_Φ — энергия образования вакансии. Если, например, $E_\Phi = 1$ эВ и $T = 1000$ К, то $n/N \sim 10^{-5}$. Как показывают оценки, для

металлов с плотноупакованной структурой концентрация вакансий даже вблизи температуры плавления имеет порядок 10^{-3} — 10^{-4} . Все это говорит о том, что в твердых телах, даже при столь высоких температурах, концентрация термически равновесных вакансий оказывается очень низкой. Этот факт позволяет уподобить совокупность вакансий в кристалле идеальному газу, поскольку при указанных концентрациях вакансии находятся друг от друга на значительных расстояниях и поэтому практически не взаимодействуют между собой. Действительно, если в единице объема находится n вакансий, то среднее расстояние между ними $l=1/n^{1/3}$. Так как $n=V_1 N$, где $N=1/a^3$ (a — параметр примитивной кубической решетки), то $l=a/V_1^{1/3}=a/10^{-4/3}=20a=6 \cdot 10^{-7}$ см. Примерно на таком же расстоянии друг от друга находятся молекулы воздуха при нормальных условиях. При нормальных условиях в 1 см^3 воздуха содержится около $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Следовательно, среднее расстояние между молекулами составляет $1/(2,7 \cdot 10^{19})^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см.

Из-за аналогии характера перемещения вакансий в твердом теле и газе для определения коэффициента диффузии вакансий в кристаллах можно воспользоваться формулой кинетической теории газов:

$$D=1/3 \langle v \rangle \langle \lambda \rangle = 1/3 \langle \lambda \rangle^2 / \tau, \quad (6.124)$$

где $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина свободного пробега частицы газа, τ — время между двумя столкновениями, $\langle v \rangle$ — средняя скорость частицы.

Отличие от газа будет в том, что элементарные перемещения в твердом теле будут иметь одну и ту же величину δ . Поэтому удобнее перейти от средних значений длины свободного пробега к среднеквадратичным. Обозначим через x фактическую (переменную) длину свободного пробега частиц в газе. Тогда вероятность того, что частица пролетит этот путь x , не испытав ни одного столкновения, будет пропорциональна $e^{-x/\lambda}$, а среднеквадратичное значение величины x

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} x^2 e^{-x/\lambda} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} dx} = 2 \langle \lambda \rangle^2. \quad (6.125)$$

Отсюда $\langle \lambda \rangle = \langle x^2 \rangle / 2$. Для кристалла положим $\langle x^2 \rangle = \delta$, тогда для коэффициента диффузии вакансий получим:

$$D_v = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp[-E_m / (\kappa_B T)]. \quad (6.126)$$

Аналогичные рассуждения относятся и к перемещению ато-

мов по междоузлиям. При этом во всех выше приведенных формулах под τ_0 надо подразумевать период колебаний атома в междоузлии, а под E_m — высоту барьера, который препятствует переходу атома из одного междоузлия в соседнее. Очевидно, что такое перемещение происходит с большей скоростью, поскольку барьеры между междоузлиями понижены по сравнению с барьерами между атомами, сидящими в узлах, и всегда рядом с диффундирующим атомом имеется готовое незанятое междоузлие.

До сих пор мы говорили, в основном, о движении вакансий по кристаллу, которое связано с движением атомов. В отличие от вакансии, которая всегда рядом имеет атомы, сидящие в узлах, атом по кристаллу движется с меньшей скоростью. Это обусловлено тем, что атом для того, чтобы сделать элементарный скачок, должен еще некоторое время «ждать», когда к нему подойдет вакансия. Вероятность P_v того, что рядом с атомом окажется вакансия, очевидно, равна отношению числа вакансий n к общему числу атомов в решетке N , а это отношение, как мы видели, равно концентрации вакансий

$$n/N = \exp[-E_f / (\kappa_B T)].$$

Поэтому полная вероятность P того, что одновременно рядом с атомом окажется вакансия и атом совершит перескок в эту вакансию, будет равна произведению вероятностей:

$$\begin{aligned} P &= P_m \cdot P_v = \frac{1}{\tau_0} \exp[-E_m / (\kappa_B T)] \exp[-E_f / (\kappa_B T)] = \\ &= \frac{1}{\tau_0} \exp[-Q / (\kappa_B T)], \end{aligned} \quad (6.127)$$

где $Q = E_m + E_f$ — энергия активации процесса самодиффузии. Очевидно, что частота перескоков прямо пропорциональна вероятности перескока

$$1/\theta = P, \quad (6.128)$$

где $\theta = \tau_0 \exp[Q / (\kappa_B T)]$ — эффективное время «оседлой» жизни атома. Средняя скорость, с которой атом будет передвигаться по кристаллу, в случае вакансионного механизма будет равна:

$$\langle v_a \rangle = \frac{\delta}{\theta} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp[-Q / (\kappa_B T)]. \quad (6.129)$$

Оценка $\langle v_a \rangle$ для Ge, для которого $Q = E_m + E_f = 3$ эВ, приводит при 900 К к величине 10^{-11} см/с.

Используя (6.126) и (6.128), найдем выражение для коэффициента диффузии атома по вакансиям:

$$D = V D_v = \frac{\delta^2}{6 \tau_0} \exp[-Q / (\kappa_B T)] = D_0 \exp[-Q / (\kappa_B T)], \quad (6.130)$$

где предэкспоненциальный множитель $D_0 = \delta^2 / (6 \tau_0)$.

Формула (6.130) полностью совпадает с законом Аррениуса для наблюдающейся на опыте температурной зависимости коэффициента диффузии в твердых телах.

Теория Френкеля правильно обосновала температурную зависимость коэффициента диффузии в твердых телах, однако в ней не удалось полностью раскрыть физический смысл параметров диффузии D_0 и Q . Предэкспоненциальный множитель D_0 вообще лишен какого-либо смысла, а энергия активации Q , по-видимому, по смыслу должна быть связана с межатомными силами связи в кристалле. Для того, чтобы связать величину Q с другими свойствами кристалла и определить возможность ее вычисления, необходимо найти более определенное соотношение между другими возможными типами перемещения атомов в решетке (перемещение по междоузлиям, обмен мест и др.). Такие попытки делались многими авторами, однако полученные ими формулы справедливы лишь для какого-то определенного механизма диффузии. В реальной ситуации процессы диффузии протекают много сложнее и одновременно могут действовать не один, а сразу несколько механизмов. Поэтому полученные авторами формулы, как правило, пригодны лишь для грубых оценок при выполнении диффузионных экспериментов. При выводе формулы (6.130) мы использовали формулу

для концентрации вакансий $n/N = e^{-E_{\Phi}/(\kappa_B T)}$, которая не учитывает изменений частот колебаний атомов вблизи вакансии при ее образовании. Учет этого фактора приводит к следующему выражению для концентрации вакансий:

$$n/N = \exp[S_{\Phi}/(\kappa_B T)] \exp[-E_{\Phi}/(\kappa_B T)], \quad (6.131)$$

где S_{Φ} — энтропия образования дефекта. С учетом этого обстоятельства выражение для скорости скачков (частота прыжка) обычно записывается в виде

$$v = v_0 \exp[S_m/(\kappa_B T)] \exp[-E_m/(\kappa_B T)], \quad (6.132)$$

где $v_0 = \kappa_B \theta_D / \hbar$; θ_D — температура Дебая; \hbar — постоянная Планка; S_m — энтропия активации при миграции.

Если атом диффундирует за счет перемещения вакансий, то вероятность того, что он переместится на одно межатомное расстояние, равна вероятности нахождения по соседству с ним вакансии, умноженной на вероятность того, что атом займет эту вакансию. Тогда скорость перемещения атома

$$\begin{aligned} I &= v \frac{n}{N} = v_0 \exp[S_m/(\kappa_B T)] \exp[-E_m/(\kappa_B T)] \exp[S_{\Phi}/(\kappa_B T)] \times \\ &\times \exp[-E_{\Phi}/(\kappa_B T)] = v_0 \exp\left(\frac{S_m + S_{\Phi}}{\kappa_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_m + E_{\Phi}}{\kappa_B T}\right) = \\ &= I_0 \exp[-Q/(\kappa_B T)]. \end{aligned} \quad (6.133)$$

Можно показать, что коэффициент диффузии D связан с T выражением

$$D = \alpha \delta^2 I, \quad (6.134)$$

где α — геометрический фактор, зависящий от типа структуры. Таким образом,

$$D = D_0 \exp[-Q/(\kappa_B T)], \quad D_0 = \alpha \delta^2 \exp[S/(\kappa_B T)], \quad (6.135)$$

где $S = S_m + S_\Phi$ — энтропия активации. Отметим, что выше приведенные формулы справедливы не только для вакансионного механизма, но и для любого механизма, связанного с дефектами термического происхождения.

Для того чтобы построить температурную зависимость коэффициентов диффузии (формула 6.130), исходя из экспериментальных данных и тем самым определить параметры диффузии D_0 и Q , необходимо уметь определять коэффициент диффузии D при заданной температуре. При экспериментальном определении коэффициентов диффузии обычно в качестве модели для расчета используются решения уравнений диффузии. Коэффициенту диффузии приписывают такую величину, при которой экспериментальные результаты находятся в согласии с этими решениями.

Применение теории случайных блужданий к диффузии атомов в твердых телах приводит к уравнениям, аналогичным первому и второму законам Фика. Фик для качественного метода расчета диффузии приспособил уравнения теплопроводности, выведенные Фурье. При этом он исходил из гипотезы, что в изотропной среде количество диффундирующего вещества J , проходящее за единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации C , измеряемому по нормали к этому сечению:

$$J = -D \operatorname{grad} C = -D \nabla C. \quad (6.136)$$

Здесь J — плотность потока диффундирующих атомов, C — их концентрация, ∇ — оператор градиента. В общем случае диффузия анизотропна и коэффициент диффузии D — тензор второго ранга, определяемый как

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix}. \quad (6.137)$$

Уравнение (6.136) называется первым законом Фика для стационарного потока. Для одномерной диффузии и изотропной среды уравнение Фика будет иметь вид:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (6.138)$$

Так как C характеризует количество вещества в единице объ-

ема, то из (6.138) следует, что коэффициент диффузии D имеет размерность $L^2 T^{-1}$, где L — длина, а T — время. Обычно D выражают в $\text{см}^2/\text{с}$ или $\text{м}^2/\text{с}$.

Для нестационарного потока из (6.138) легко получить второй закон Фика, исходя из следующих простых соображений. Скорость накопления диффундирующего вещества в данном элементе объема является разностью между входящими и выходящими потоками за единицу времени. Рассмотрим две параллельные плоскости, площадь каждой из которых равна единице, расстояние между ними dx . Поток через первую плоскость, в соответствии с (6.138), равен $J = -D(\partial C/\partial x)$, а поток через вторую плоскость

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right).$$

Тогда разность потоков будет равна

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (6.139)$$

Но $\partial J/\partial x$ равно взятой с обратным знаком скорости изменения концентрации, т. е. $-\partial C/\partial t$. Таким образом, получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (6.140)$$

При условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, т. е. является постоянной величиной, получим второй закон Фика для одномерной диффузии в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.141)$$

где $C = C(x, t)$ — зависит от времени t и глубины диффузии x . Для диффузии в трех измерениях в изотропной среде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (6.142)$$

Основным источником информации о параметрах диффузии в твердых телах является эксперимент.

Обычно в практике экспериментального исследования процессов диффузии примесей в твердых телах используют решения второго уравнения Фика для одномерного случая при определенных для конкретной физической задачи начальных и граничных условиях. Рассмотрим два из наиболее распространенных типа граничных условий и соответствующие им решения.

Диффузия из постоянного источника. Диффундирующее ве-

щество поступает в полубесконечное тело через плоскость $x=0$, так что поверхностная концентрация C_0 поддерживается постоянной. Граничные условия задачи (t — время):

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_0 && \text{при } x=0 \text{ для всех } t, \\ C(x, t) &= 0 && \text{при } x>0 \text{ и } t=0, \\ C(x, t) &= C && \text{при } x>0 \text{ и } t>0. \end{aligned}$$

Решением уравнения (6.137) при этих условиях будет:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-z^2) dz \right], \quad (6.143)$$

где z — постоянная интегрирования. Интеграл в (6.143) называют *функцией ошибок* (гауссовский интеграл), обозначают $\text{erf}[x/(2\sqrt{Dt})]$ и уравнение (6.143) записывают в виде

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = C_0 \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.144)$$

где erfc — сокращенная форма записи дополнительной функции ошибок. Распределение концентрации $C(x, t)$, как видно из (6.144), определяется тремя величинами: C_0 , D и временем диффузии t . Решение (6.144) хорошо описывает распределение примеси по глубине при диффузии из газовой или паровой среды. На рис. 6.22 приведены распределения примесей для трех различных значений времени диффузии t .

Из эксперимента (например, с применением метода меченых атомов) определяется вид концентрационной зависимости $C/C_0 = f(x)$, из которой для определенного x находится C/C_0 , а затем по формуле (6.144) определяется $\text{erfc}[x/(2\sqrt{Dt})]$, а следовательно, $\text{erf}[x/(2\sqrt{Dt})] = \text{erf} y$. Зная $\text{erf} y$, по таблицам (см. таблицы вероятностных функций, т. 1, Вычислительный центр АН СССР, М., 1970) находят $y = x/(2\sqrt{Dt})$, откуда

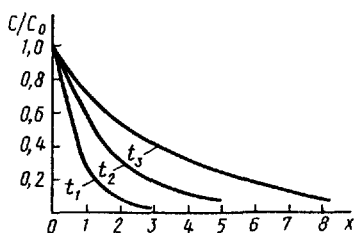


Рис. 6.22. Зависимость относительных концентраций диффундирующей примеси от глубины диффузии ($t_3 > t_2 > t_1$)

при известных x и t определяется коэффициент диффузии D для данной температуры.

Диффузия из непостоянного источника. Источник толщиной h расположен на поверхности $x=0$ полубесконечного тела. Существенное отличие от первого случая состоит в том, что источник диффундирующего вещества состоит из конечного количества примеси, а не из бесконечного, как это имеет место в первом случае, т. е. начальное распределение примеси задано в виде

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{для } 0 \leq x \leq h \\ 0 & \text{для } h \leq x \leq \infty \end{cases}.$$

Если h устремить к нулю и учесть, что $C_0 h = Q_0$ — начальное количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя, то решение второго уравнения Фика (6.141) таково:

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right). \quad (6.145)$$

На рис. 6.23 представлен ряд зависимостей (6.145) для различных значений времени диффузии. При сравнении кривых рис. 6.22 и рис. 6.23 легко заметить, что в первом случае распределение концентрации вблизи поверхности не зависит от времени диффузии, тогда как во втором распределение характеризуется непрерывно убывающей поверхностной концентрацией.

Если построить, исходя из экспериментальных данных, график зависимости $\ln C(x, t)$ от x^2 , то, согласно (6.145), получается прямая (рис. 6.24):

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{x^2}{4 D t}; \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4 D t}.$$

Зная $\operatorname{tg} \alpha$ и время диффузии t , находим коэффициент диффузии D . Определив коэффициенты диффузии при нескольких температурах, строим температурную зависимость коэффициента диффузии D [формула (6.130)] и (рис. 6.25):

$$\ln D = \ln D_0 - Q/(RT). \quad (6.146)$$

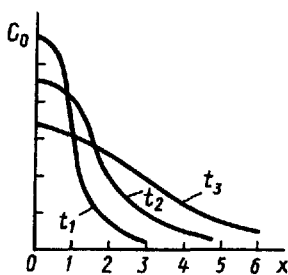


Рис. 6.23. Зависимость концентрации диффундирующей примеси от глубины ($t_3 > t_2 > t_1$)

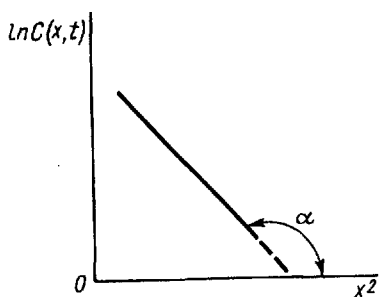


Рис. 6.24. График зависимости $\ln C(x, t) = f(x^2)$, соответствующей формуле (6.145)

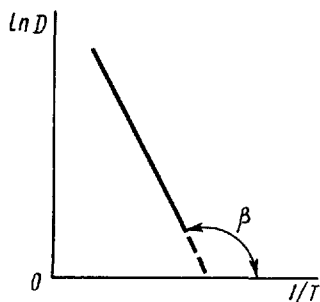


Рис. 6.25. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

По тангенсу угла наклона $\operatorname{tg} \beta = -Q/R$ находим энергию активации процесса диффузии, а затем из (6.146) D_0 .

Коэффициенты диффузии в твердых телах очень малы, много меньше, чем в газах. Так, коэффициент самодиффузии золота при комнатной температуре около 10^{-34} м²/с, а для кислорода в атмосфере он равен примерно 10^{-5} м²/с.

Величина энергии активации самодиффузии различных элементов изменяется в широких пределах. Статистический анализ данных для большого числа элементов показывает, что для энергии активации самодиффузии справедливо простое соотношение:

$$Q = 18 R T_{\text{пл}}, \quad (6.147)$$

где $R = 8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления в градусах Кельвина. Так, для золота вычисленная по формуле (6.147) энергия активации $Q = 2 \cdot 10^5$ Дж/моль⁻¹ ($T_{\text{пл}} = 1336$ К), что достаточно хорошо совпадает со значением $Q = 1,9 \cdot 10^5$ Дж/моль⁻¹, полученным из экспериментов с применением метода меченых атомов.

Предэкспоненциальный множитель D_0 в большинстве случаев изменяется в сравнительно узком интервале от 10^{-6} до 10^{-4} м²/с.

Параметры диффузии, определяемые обычно при высокотемпературных измерениях, имеют важное значение для понимания разнообразных процессов, протекающих в твердых телах, поскольку они позволяют судить о подвижности атомов и дефектов кристаллической решетки.

Для успешного решения все возрастающего числа нерешенных вопросов, связанных с подвижностью атомов, необходимо более широкое изучение процессов диффузии не только в обычных условиях, но также и в условиях, связанных с различными внешними воздействиями — облучение потоками заряженных

частиц, наличие внешних электрических и магнитных полей и др. Полученная в процессе такого изучения новая информация окажет неоценимую помощь при разработке многих проблем физики твердого тела.

ГЛАВА 7

ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО ВЕЛИЧИНЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В главе 2 мы отмечали, что в основу классификации твердых тел могут быть положены различные признаки. По величине удельной электропроводности все твердые тела можно разделить на три большие группы: *металлы*, *диэлектрики* и *полупроводники*. Металлы являются прекрасными проводниками электрического тока. Их удельная электропроводность при комнатной температуре колеблется от 10^4 до $10^8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Диэлектрики, наоборот, практически не проводят ток и используются как изоляторы. Электропроводность (σ) этой группы веществ меньше, чем $10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Твердые тела, имеющие промежуточные значения σ , т. е. $10^4 \div 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, относятся к классу полупроводников. Из рис. 7.1 видно, что электропроводность различных веществ колеблется в очень широких пределах. Более того, одно и то же твердое тело в зависимости от содержания примесей или дефектов в нем может иметь различную проводимость. Так, например, электропроводность кристаллического кремния изменяется от 10^3 до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а σ полупроводника CdS заключена в интервале $10^3 \div 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Последний пример, в частности, показывает, что при переходе от одной группы веществ к другой значения электропроводности могут перекрываться, поэтому классификация твердых тел по величине электропроводности не является совершенно однозначной. Различие между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками — с другой — проявляется достаточно

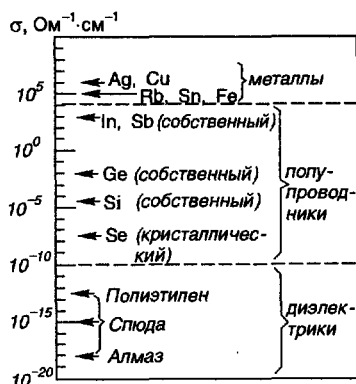


Рис. 7.1. Интервал изменения удельной электропроводности при комнатной температуре для различных твердых тел