

BADANIA EKSPERYMENTALNE DYFUZJI I TERMODYFUZJI SREBRA W Al_2O_3

¹⁾ Marian Józef Buda

Przedstawiono podstawowe zależności modelu matematycznego oraz procedurę wyznaczania parametrów termodyfuzji [1,3] zawierającą oryginalną metodę wyznaczania współczynnika termodyfuzji. Podano interpretację i rolę współczynnika termodyfuzji w złożonych procesach dyfuzyjnej migracji masy. Na podstawie wyników doświadczeń wyznaczono zależność od temperatury współczynników dyfuzji i termodyfuzji Ag w Al_2O_3 .

WPROWADZENIE

W modyfikowaniu właściwości fizycznych i mechanicznych warstw przypowierzchniowych ciał stałych zasadniczą rolę odgrywają procesy dyfuzyjne. Stosowana jest w tym celu również implantacja.

W porównaniu z dyfuzją izotermiczną procesy termodyfuzyjne sterowane gradientem temperatury $\gamma = \frac{\partial T}{\partial x}$ są źródłem pewnych dodatkowych możliwości w ogólnym procesie wymiany masy.

Obok bodźca jakim jest gradient stężenia w przypadku termodyfuzji występują dodatkowe siły powodujące opóźnienie lub przyspieszenie migracji masy.

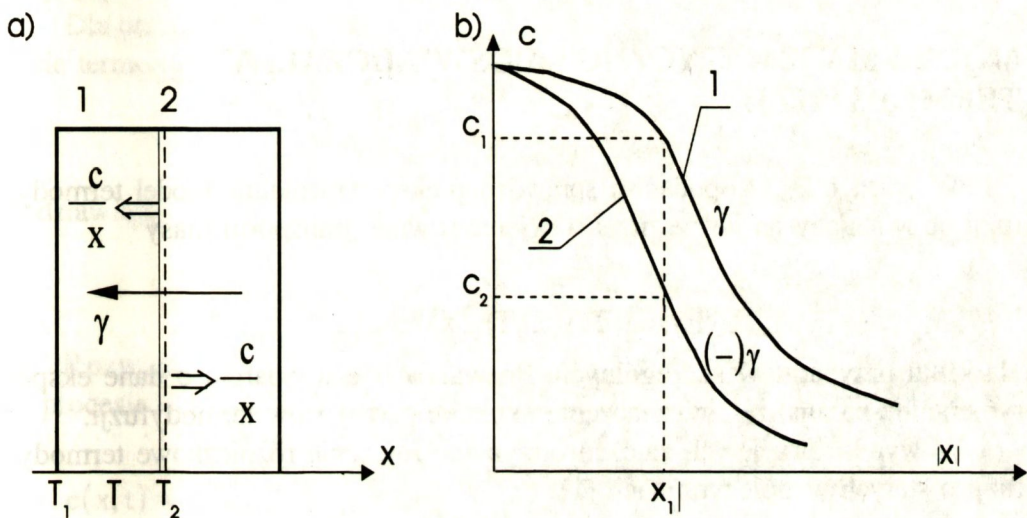
W równaniach opisujących termodyfuzję [1] obok współczynnika dyfuzji D pojawia się współczynnik termodyfuzji D_T i gradient temperatury γ .

Analiza skutków wynikających z istnienia gradientu temperatury [1,3,4] wskazuje, że przyczyną wpływającą na zmiany w procesach dyfuzyjnych są zmiany strukturalne sieci kryształu i jej charakterystyk dynamicznych oraz relacji między parametrami krystalograficznymi matrycy a wielkością migrujących atomów domieszki.

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

To ostatnie wyraża się między innymi w tym, że w tej samej matrycy i przy tym samym kierunku gradientu temperatury γ , jedne pierwiastki przemieszczają się zgodnie, inne przeciwnie do jego kierunku .

W układzie stosowanym często w badaniach i technologii, tzn. ze źródłem domieszki w postaci warstwy na powierzchni próbki (Rys. 1a) strumień masy w przypadku zgodnego działania dyfuzji i termodyfuzji będzie intensywniejszy i o większym zasięgu, a w sytuacji przeciwnej odwrotnie (Rys. 1b).



Rys. 1

- a) Układ termodyfuzyjny dwóch próbek z przylegającymi do siebie źródłami dyfuzji Ag. Kierunki gradientów stężenia i temperatury γ względem źródła składnika dyfundującego o temperaturze T ; w próbce 1 działanie zgodne, w próbce 2 przeciwne.
 b) Schemat zmian stężenia domieszki po procesie termodyfuzji $c = c(\gamma, T, t, x)$; krzywa 1 odpowiada współdziałaniu gradientów stężenia i temperatury, krzywa 2 przypadkowi opóźnienia migracji dyfuzyjnej przez gradient temperatury. Pokazano wyznaczanie koncentracji c_1 i c_2 dla głębokości migracji x_1 , pozwalające na obliczenie współczynnika termodyfuzji D_T (wzór 14).

Przyspieszenie lub opóźnienie przepływu masy przez gradient temperatury wiąże się z pojawieniem nowych dodatkowych czynników różniących się naturą oddziaływania od zasadniczego bodźca dyfuzji izotermicznej którym jest gradient stężenia domieszki. Przyrosty temperatury i związane z tym zmiany

stałych sieciowych wzdłuż kierunku gradientu temperatury wywołują lokalne deformacje sieci krystalicznej matrycy i mają udział w zmianie rodzaju i stężenia defektów sieciowych.

Współczynnik termodyfuzji D_T pomimo, że "reprezentuje" czynniki różniące się oddziaływaniem od dyfuzyjnych, jednak w końcowym efekcie wpływa na wypadkowy ruch atomów, wobec czego wyrażony jest w tych samych jednostkach co współczynnik dyfuzji izotermicznej - $[m^2 \cdot s^{-1}]$.

MODEL MATEMATYCZNO - DOŚWIADCZALNY TERMODYFUZJI

W pracach [1,3,4] podano i sprawdzono eksperymentalnie model termodyfuzji pozwalający na jawne przedstawienie równań transportu masy

$$c = c(t, T, \gamma, D, D_T, x)$$

dla kilku przypadków szczególnych. Pozwalają one w oparciu o dane eksperymentalne na analizę i wyznaczenie explicite parametrów termodyfuzji.

W wyniku przyjętych założeń otrzymano równanie różniczkowe termodyfuzji o stałych współczynnikach [1].

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D_T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} c \quad (1)$$

gdzie;

- J - strumień masy,
- T - temperatura w płaszczyźnie prostopadłej do strumienia masy,
- c - koncentracja domieszki,
- D - współczynnik dyfuzji jako funkcja temperatury.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie:

- D_0 i Q_d - czynnik częstościowy i energia aktywacji dyfuzji,
- D_T - współczynnik termodyfuzji jako funkcja temperatury,

$$D_T = D_{0T} \frac{E_T}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (3)$$

D_{0T} i E_T - czynnik częstościowy i energia aktywacji termodyfuzji; ponieważ nie znaleziono sposobu niezależnego określenia każdego z nich, a jedynie ich iloczyn, nazwano go czynnikiem częstościowo-energetycznym termodyfuzji [4].

Dla otrzymania wzoru opisującego rozkład koncentracji domieszki po procesie termodyfuzji uwzględniono równanie ciągłości masy

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (4)$$

Podstawiając (1) do (4), otrzymano

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D_T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5)$$

Rozwiązanie równania (5) daje postać ogólną zmiany stężenia masy w procesie termodyfuzji

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \exp\left[-\frac{(\xi - x + A t)^2}{4 D t}\right] d\xi \quad (6)$$

gdzie: $A = D_T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$

Dla przypadku szczególnego, termodyfuzji ze źródła stałego "bezwymiarowego", do półnieskończonej matrycy warunki początkowy i brzegowy mają postać:

$$\left. \begin{array}{ll} c(0, t) = c_0 & \text{dla } t \geq 0 \\ c(x, 0) = 0 & \text{dla } x > 0 \end{array} \right\} \quad (7)$$

Warunki te są spełnione, gdy:

- substancja źródła termodyfuzji znajduje się w fazie gazowej lub pary,
- proces termodyfuzji następuje z bardzo cienkiej warstwy na powierzchni układu a rozpuszczalność domieszki w matrycy jest znacznie ograniczona oraz

można pominąć migrację atomów matrycy do źródła.

Ze względu na zerowy warunek początkowy wprowadzono funkcję

$$c_p(x, t) = c_0 - c(x, t) \quad (8)$$

co prowadzi do nowej postaci warunków początkowego i brzegowego

$$\left. \begin{aligned} c_p(0, t) &= 0 && \text{dla } t \geq 0 \\ c_p(x, 0) &= c_0 && \text{dla } x > 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Po wprowadzeniu (9) do (6) i znalezieniu rozwiązania dla $c_p(x, t)$ z zależności (8) otrzymamy [1]:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{D_T \gamma t}{2T\sqrt{Dt}} \right] + \exp \left[\frac{D_T \gamma x}{DT} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{D_T \gamma t}{2T\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (10)$$

gdzie:

c_0 - stężenie maksymalne w matrycy odpowiadające rozpuszczalności domieszki w temperaturze procesu T,

$$\gamma = \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad - \quad \text{gradient temperatury.}$$

Głębokość obszaru, w którym zachodzi przepływ masy a tym samym zmiana temperatury decyduje o dokładności wyników. Im mniejszy ten obszar tym układ eksperymentalny jest bardziej zbliżony i lepiej spełnia założenia modelu.

Dotyczy to zarówno wzoru (10) jak i wszystkich rozwiązań szczególnych wyprowadzonych z równania termodyfuzji o postaci (6) [3].

W części eksperymentalnej tej pracy procesy termodyfuzji prowadzono zgodnie z założeniami odpowiadającymi przypadkowi opisywanemu zależnością (10).

Istnieje możliwość wyznaczania współczynnika termodyfuzji wyłącznie w oparciu o wzór (10). Wygodniejsza jest jednak metoda kombinowana przedstawiona w punkcie 3, w której współczynnik dyfuzji wyznacza się w oparciu o niezależne procesy dyfuzyjne. W tym przypadku zależnością opisującą dyfuzję korespondującą z równaniem (10) jest:

$$c(x, t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (11)$$

METODA WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKA TERMODYFUZJI D_T DLA PROCESU ZE ŹRÓDŁA STAŁEGO W PÓLNIESKOŃCZONĄ MATRYCĘ

Doświadczalne wyznaczenie współczynnika termodyfuzji D_T domieszki dla temperatury T i gradientu temperatury γ wymaga dwóch krzywych stężenia $c = c(x)$ dla $(+)\gamma$ i $(-)\gamma$ (Rys.1b) oraz znajomości współczynnika dyfuzji dla tej samej temperatury T .

Wprowadzając do zależności (10) odczytane z wykresu doświadczalnego (Rys.1b) dla x_1 stężenia c_1 krzywa $(+)\gamma$ i c_2 krzywa $(-)\gamma$ otrzymamy układ równań

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \frac{x_1 - A t}{2\sqrt{D t}} + \exp\left(\frac{A x_1}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 + A t}{2\sqrt{D t}}\right) \right] \\ c_2 &= \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \frac{x_1 + A t}{2\sqrt{D t}} + \exp\left(\frac{A x_1}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 - A t}{2\sqrt{D t}}\right) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

gdzie: $A = \frac{1}{T} D_T \gamma$

Przekształcając równania (12) mamy:

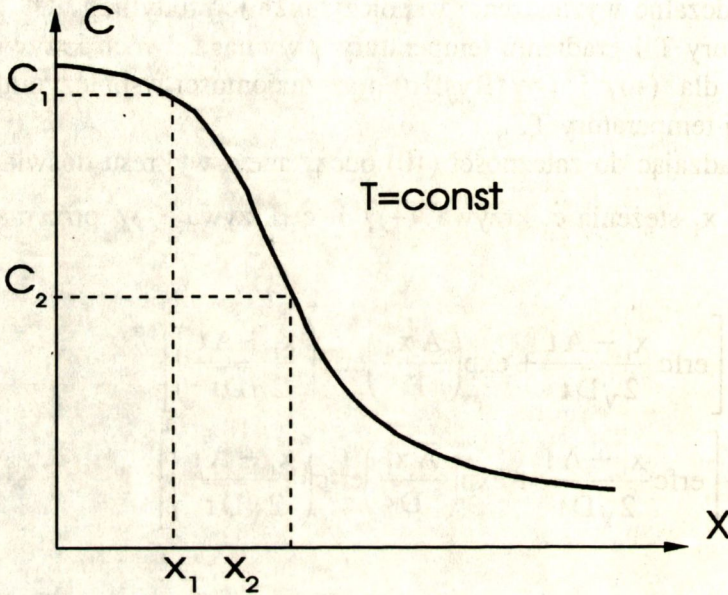
$$\frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{A x_1}{D}\right) = \exp\left(\frac{D_T \gamma x_1}{D T}\right) \quad (13)$$

Wzór umożliwiający bezpośrednie obliczenie współczynnika termodyfuzji otrzymamy z (13):

$$D_T = \frac{D T}{\gamma x_1} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (14)$$

W przypadku kiedy nie dysponujemy zależnością $D = D\left(\frac{1}{T}\right)$ umożliwiającą wyliczenie współczynnika dyfuzji D wyznaczamy ją eksperymentalnie. W tym celu w oparciu o krzywe rozkładu stężenia dyfundującego pierwiastka

wylicza się współczynniki dyfuzji dla kilku temperatur a następnie określa zależność $D = D\left(\frac{1}{T}\right)$. W pracy zastosowano następującą procedurę określania współczynników dyfuzji.



Rys. 2 Schemat rozkładu stężenia domieszki w warstwie dyfuzyjnej $c(T, t, x)$; wyznaczanie wartości c_1 i c_2 odpowiednio dla głębokości x_1 i x_2 do obliczeń współczynnika dyfuzji wzory (15,18).

Wprowadzając do równania dyfuzji (11) wartości stężenia c_1 dla głębokości x_1 i c_2 dla x_2 (Rys. 2) otrzymamy układ równań:

$$c_1 = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$c_2 = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x_2}{2\sqrt{Dt}}$$

z którego wynika, że

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\operatorname{erfc} z_1}{\operatorname{erfc} z_2} \quad (15)$$

gdzie:

$$z_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}} ; \quad z_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{Dt}} \quad (16)$$

Stosunek argumentów funkcji błędów daje:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{x_1}{x_2} \quad (17)$$

Wartości $\frac{c_1}{c_2}$ oraz $\frac{x_1}{x_2}$ wyliczamy w oparciu o krzywe doświadczalne zmian stężenia domieszki. Dla obliczenia współczynników dyfuzji należy wyznaczyć argumenty dopełniającej funkcji błędów z_1 i z_2 spełniające zależność (15).

W tym celu jako pierwsze przybliżenie $\operatorname{erfc} z_1$ przyjmuje się dowolną wartość A z przedziału $0 < A < 1$; wartość $\operatorname{erfc} z_2$ wyliczamy z (15)

$$\operatorname{erfc} z_2 = \frac{c_2}{c_1} \operatorname{erfc} z_1$$

Z tablic odczytujemy wartości z_1 i z_2 i sprawdzamy, czy spełniona jest równość (17).

Jeżeli $\frac{z_1}{z_2} < \frac{x_1}{x_2}$ przyjmujemy $\operatorname{erfc} z_1 = B \langle A$ i postępujemy jak poprzednio, gdy $\frac{z_1}{z_2} > \frac{x_1}{x_2}$ przyjmujemy $\operatorname{erfc} z_1 = C \rangle A$.

Współczynnik dyfuzji wyliczamy przekształcając (16)

$$D = \frac{x_1^2}{4 t z_1^2} \quad \text{lub} \quad D = \frac{x_2^2}{4 t z_2^2} \quad (18)$$

Mając wyznaczone współczynniki dyfuzji dla kilku temperatur można określić zależność współczynnika dyfuzji od temperatury (wzór Arrheniusa).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (19)$$

W układzie $D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ zależność (19) jest linią prostą o współczynniku kierunkowym:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{Q_d}{R}$$

więc energia aktywacji dyfuzji

$$Q_d = \operatorname{tg} \varepsilon R \quad (20)$$

W celu określenia przebiegu krzywej (19) dokonano interpolacji punktów doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Pozwala ona wyznaczyć $\operatorname{tg} \varepsilon$ oraz czynnik preeksponecjalny D_0 :

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{T_i} - \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{T_i}}{n} \ln D_i}{\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{T_i}}{n} \right)^2} \quad (21)$$

$$\ln D_0 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \ln D_i}{n} - \operatorname{tg} \varepsilon \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{T_i}}{n} \quad (22)$$

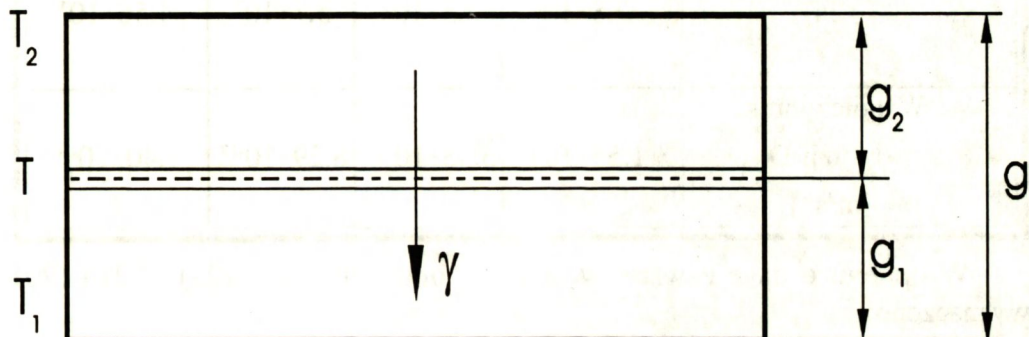
Czynnik częstościowo-energetyczny można określić na podstawie wzorów (2) i (3):

$$D_{0T} E_T = \frac{D_T}{D} R D_0 T \quad (23)$$

Dysponując eksperymentalnie wyznaczonymi współczynnikami termodyfuzji D_T i zależnością $D = D(T^{-1})$ oraz wzorem (23) można obliczyć wartość $D_{0T} E_T$. Pozwala to sformułować temperaturową zależność współczynnika termodyfuzji (3), która obok analogicznej zależności współczynnika dyfuzji stanowi podstawę analizy przepływu masy w złożonych układach badawczych i technologicznych.

PRZEBIEG I WYNIKI EKSPERYMENTU

Procesy dyfuzji prowadzono w kilku temperaturach i niezależnie od nich procesy termodyfuzji. Migrację masy badano w układach Al_2O_3 - Ag. Podłoża stanowiły płytki Al_2O_3 (97%) stosowane w układach hybrydowych. Źródłem dyfundującego składnika była naporowana na podłoże z Al_2O_3 warstwa srebra.



Rys. 3 Schemat układu badawczego termodyfuzji;

- T_1 - temperatura maksymalna (od strony elementu grzejjego)
- T_2 - temperatura minimalna (od strony chłodnicy)
- T - temperatura źródła składnika dyfundującego
- g_1 i g_2 - grubość próbki 1 i 2.

Procesy termodyfuzji realizowano wg schematu (Rys. 3). Dwie płytki Al_2O_3 z przylegającymi do siebie warstwami metalu umieszczano między płaską strefą grzejną o temperaturze T_1 a chłodnicą o temperaturze T_2 .

Zarówno procesy dyfuzji jak i termodyfuzji prowadzono w próżni $5 \cdot 10^{-3}$ Pa; przed rozpoczęciem ogrzewania układ przepłukiwano argonem spektralnie czystym.

Rozkłady stężenia Ag po w/w procesach wykonano stosując analizator rentgenowski. Dla zwiększenia dokładności wykonano skośne szlify wydłużając drogę analizy 8-krotnie.

Czasy i temperatury procesów dyfuzji podano w tabeli 1.

Tabela 1.

| | | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temperatura dyfuzji T[K] | 1013 | 1070 | 1143 | 1184 |
| Czas dyfuzji t [s] | $7.8 \cdot 10^3$ | $7.5 \cdot 10^3$ | $5.1 \cdot 10^3$ | $4.56 \cdot 10^3$ |
| Współczynniki dyfuzji D [m ² s ⁻¹] | $1.55 \cdot 10^{-17}$ | $3.38 \cdot 10^{-17}$ | $8.29 \cdot 10^{-17}$ | $1.40 \cdot 10^{-16}$ |

W oparciu o dane zawarte w tabeli 1, oraz zależności (21), (22) i (20) wyznaczono:

- energię aktywacji $Q_d = 179.4$ [kJ]
- czynnik częstościowy $D_0 = 1.72 \cdot 10^{-8}$ [m²s⁻¹]

co umożliwiło podanie zależności współczynników dyfuzji od temperatury

$$D = 1.72 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{179.4}{RT}\right) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}\text{]} \quad (24)$$

Proces termodyfuzji prowadzono zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3 stosując następujące parametry:

$$T_1 = 1233 \text{ K}$$

$$T_2 = 910 \text{ K}$$

$$\text{czas procesu } t = 3.3 \cdot 10^3 \text{ s}$$

$$\text{grubość próbek } g = g_1 + g_2 = 0.75 + 0.75 = 1.5 \text{ [mm]}$$

$$\text{gradient temperatury } \gamma = \frac{T_1 - T_2}{g} = 21.5 \cdot 10^4 \text{ [Km}^{-1}\text{]}$$

Temperatura w płaszczyźnie źródła termodyfuzji tzn. temperatura procesu termodyfuzji wynosiła:

$$T = T_2 + \gamma \cdot g_1 = 1073 \text{ [K]}$$

Współczynnik dyfuzji odpowiadający temperaturze termodyfuzji wyznaczono

M. J. Buda ...

z zależności (24)

$$D = 3.14 \cdot 10^{-17} [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$$

Stosunek stężenia $\frac{c_1}{c_2}$ określony dla głębokości $x_1 = 0.375 \mu\text{m}$ wynosi $\frac{c_1}{c_2} = 4.4$

Współczynnik termodyfuzji wyznaczono z zależności (14)

$$D_T = \frac{T \cdot D}{\gamma \cdot x_1} \ln \frac{c_1}{c_2} = 6.2 \cdot 10^{-13} [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$$

Czynnik częstotliwościowo-energetyczny termodyfuzji obliczono stosując wzór (23)

$$D_{0T} E_T = \frac{D_T}{D} R D_0 T = 3.02 [\text{m}^2\text{s}^{-1} \text{J mol}^{-1}]$$

Powyższe wyliczenia pozwalają sformułować zależność współczynnika termodyfuzji od temperatury (3):

$$D = D_{0T} E_T R^{-1} T^{-1} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$D = 3.02 R^{-1} T^{-1} \exp\left(-\frac{179.4}{RT}\right) [\text{m}^2\text{s}^{-1}] \quad (25)$$

Wyznaczenie zależności (24) i (25) stanowi zasadniczy cel badań termodyfuzji. Pozwalają one na dokonanie analizy wpływu wielkości i kierunku gradientu temperatury na procesy dyfuzyjnej migracji masy.

WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników doświadczeń wyznaczono zależności temperaturowe współczynników dyfuzji i termodyfuzji w układzie $\text{Ag} - \text{Al}_2 \text{O}_3$:

$$D = 1.72 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{179.4}{RT}\right) [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$$

$$D_T = 3.02 R^{-1} T^{-1} \exp\left(-\frac{179.4}{RT}\right) [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$$

Znajomość tych współczynników w powiązaniu z zależnościami (10) i (11) pozwala na przewidywanie warunków domieszkowania w procesach mających na celu modyfikację właściwości warstw powierzchniowych, może być przydatna w przygotowaniu powierzchni ceramicznych oraz ich połączeń ze stopami metali lub kompozytami.

Zaproponowano hipotetyczny obraz zjawisk towarzyszących działaniu gradientu temperatury w złożonym układzie dyfuzyjnym.

Zróznicowano i rozróżniono bodźce wywołujące przepływ masy w warunkach izotermicznych i wówczas gdy dodatkowo występuje gradient temperatury.

Złożoność warunków termodynamicznych powoduje, że procesy termodyfuzyjne są również znacznie bardziej złożonym i ogólniejszym przypadkiem migracji masy w porównaniu z dyfuzyjnym. Opis termodyfuzji zawiera pośrednio lub bezpośrednio obok parametrow związanych z gradientem temperatury, wszystkie parametry charakteryzujące dyfuzję izotermiczną.

Praca wykonana w ramach Grantu PB 0697/P4/92/03, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Buda M.J.: Zagadnienie termodyfuzji w ciałach stałych. Biuletyn WAT XXVI 1977, 6, 298
- [2] Buda M.J.: Określanie parametrów dla poszczególnych jednocześnie działających mechanizmów dyfuzji w ciałach stałych. Biuletyn WAT XXIII 1974, 6, 262
- [3] Buda M.J.: Dodatek do Biuletynu WAT 1 (329) Warszawa 1980
- [4] Buda M.J.: Increase of limit solubility of solids caused by temperature gradient. Proceedings SPIE - The International Society for Optical Engineering. Liquid and Solid State Crystals: Physics, Technology, and Applications Vol 1845, 1992