

## 3. Erläuterungen zur Diffusion

Ein Effekt, der sich gleichzeitig und/oder nachträglich den reinen Implantationseffekten überlagert, ist die Diffusion. Um das im Rahmen dieser Arbeit relevante System qualitativ beschreiben zu können, sollen zunächst die Grundbegriffe der thermischen Diffusion, d.h. die fundamentalen Diffusionsgleichungen und die wichtigsten Diffusionsmechanismen sowie die Temperaturabhängigkeit der Diffusion betrachtet werden. Anschließend soll der Einfluss energiereicher Ionen auf das Diffusionsverhalten (Radiation Enhanced Diffusion), charakterisiert durch den ionenstrahlinduzierten Diffusionskoeffizienten  $D_{RED}$  veranschaulicht werden. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels soll ein stark vereinfachtes Diffusionsmodell, das eine Betrachtung der Diffusionsvorgänge von Stickstoff in Aluminium als Näherung erlaubt, kurz erläutert werden.

### 3.1 Thermische Diffusion

#### 3.1.1 Grundlegende Gleichungen der Diffusion

Ist in einem System von Atomen und Molekülen ein örtlicher Konzentrationsgradient vorhanden, so tritt unter dem Einfluss einer virtuellen Kraft ein Teilchenfluss  $J_i$  auf, mit dem Bestreben die Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Dieser Materialtransport oder Teilchenfluss wird als Diffusion bezeichnet. Grundsätzlich tritt er in jedem Aggregatzustand auf, ist aber abhängig vom System quantitativ unterschiedlich. Generell wird der Diffusionsvorgang durch eine phänomenologische Beziehung, das 1. Ficksche Gesetz [40] beschrieben:

$$J_i = -D_i \frac{\partial N_i}{\partial x}. \quad \text{Gl. 3.1}$$

Darin gibt  $J_i$  die Zahl der Teilchen  $N$  der Atomsorte  $i$  an, die pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche in  $x$  – Richtung hindurchströmen. Der Proportionalitätsfaktor  $D_i$  wird als die Diffusionskonstante bezeichnet. Wendet man diese Beziehung (Gl. 3.1) auf die Kontinuitätsgleichung an, so erhält man die folgende, partielle Differentialgleichung für die zeitabhängige Diffusion (eindimensionaler Fall) mit einem ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i(x) \frac{\partial N_i}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. 3.2}$$

Im Fall eines ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten, z.B. für sehr geringe Fremdatomkonzentrationen in einem homogenen Medium, reduziert sich die Gleichung 3.2 zu:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2}. \quad \text{Gl. 3.3}$$

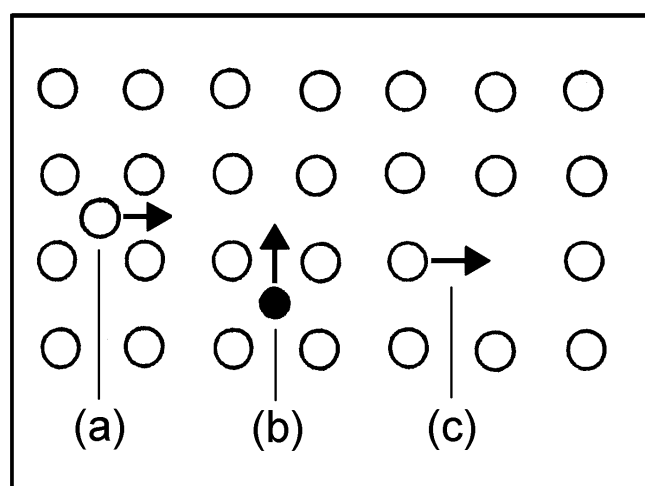
Diese Gleichung ist auch als das 2. Fick'sche Gesetz bekannt.

### 3.1.2 Atomare Diffusionsmechanismen

Der Platzwechsel von Atomen in einem Festkörpergitter beruht auf thermisch aktivierten Sprüngen von Gitterplatz zu Gitterplatz. Bekanntlich werden diese Diffusionsvorgänge durch die Anwesenheit von Gitterdefekten, wie z.B. Leerstellen und Zwischengitteratome, beeinflusst (siehe Abb. 3.1).

In dicht gepackten Reinmetallen ist der Leerstellenmechanismus der wichtigste thermische Diffusionsprozess, da im thermodynamischen Gleichgewicht fast ausschließlich Leerstellen als strukturelle Gitterdefekte vorliegen. Die Konzentration von Eigenzwischengitteratomen — Fremdatome seien hier ausgeschlossen — ist aus thermodynamischen Gründen dagegen sehr gering [41], so dass dieser Anteil bei der Diffusion des Metalls bei  $T < T_S$  ( $T_S$ : Schmelzpunkt) vernachlässigbar ist. Ein Atom kann somit immer nur dann einen Platzwechsel vornehmen, wenn eine Leerstelle in direkter Nachbarschaft zu seinem Gitterplatz existiert.

Bei dem Zwischengittermechanismus der Diffusion können die Eigenatome des Metalls und / oder gelöste Fremdatome auf Zwischengitterplätze angeregt werden und dort entsprechend diffundieren, bis diese durch eine Leerstelle eingefangen werden.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der zentralen Diffusionsmechanismen, (a) Zwischengitterdiffusion durch Wirtsatome, (b) Zwischengitterdiffusion durch Fremdatome, (c) Diffusion über Leerstellen.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 erläutert wird bei der Ionenbestrahlung von Kristallgittern eine Vielzahl von Leerstellen und Zwischengitteratomen (Frenkel – Defekte) zuzüglich zu den thermisch bedingten Gitterdefekten erzeugt. Somit sind die hier beschriebenen Mechanismen, der auch als „Trapping“ bezeichnen werden, von zentraler Bedeutung für die Diffusion. Insbesondere können solche „Traps“, wie z.B. Leerstellen und Aluminiumatome, einen erheblichen Einfluss auf die Diffusion der implantierten Fremdatome haben. Defekte höherer Ordnung, wie z.B. der Doppelleerstellen- oder Hantelmechanismus bzw. die Betrachtung von Defektclustern, sollen zur Vereinfachung der Diffusionsproblematik vernachlässigt werden.

### 3.1.3 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion ist für die vorgestellten Mechanismen durch die Arrhenius – Gleichung für den Diffusionskoeffizienten  $D = D(T)$  gegeben:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} . \quad \text{Gl. 3.4}$$

Hierbei ist  $D_0$  die temperaturunabhängige Diffusionskonstante,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $k$  die Boltzmann – Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.  $D_0$  und  $E_A$  sind materialspezifische Konstanten, die jeweils von dem betrachteten Diffusionsmechanismus und System abhängen.

Notwendige Voraussetzung für den Diffusionsprozess ist jedoch die Bildung und Migration der oben beschriebenen Defekte bzw. Mechanismen. Aus der thermodynamischen Behandlung des Problems lässt sich die thermisch bedingte Defektkonzentration im Gitter berechnen zu [41]:

$$C_j = e^{-\frac{S_j^F}{k \cdot T}} e^{-\frac{H_j^F}{k \cdot T}} . \quad \text{Gl. 3.5}$$

Hierbei ist  $S_j^F$  die Bildungsentropie und  $H_j^F$  die Bildungsenthalpie für die Gitterdefekte (j). Die Migration bzw. Mobilität der Defekte wird durch die Sprungfrequenz  $\nu_j$  charakterisiert. Die Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  und der Migrationsenthalpie  $H_j^M$  ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$\mathbf{n}_j = \mathbf{n}_0 e^{-\frac{H_j^M}{k \cdot T}} . \quad \text{Gl. 3.6}$$

Die Konstante  $\nu_0$  ist eine effektive Frequenz, die durch die potentielle Energie des Defekts im Gitter bestimmt ist.

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  in Gleichung 3.4 für die Diffusion durch den Leerstellen- bzw. Zwischengittermechanismus ist somit durch die Bildungsenthalpie  $H_j^F$  und die Migrationsenthalpie  $H_j^M$  der Defekte bestimmt über:

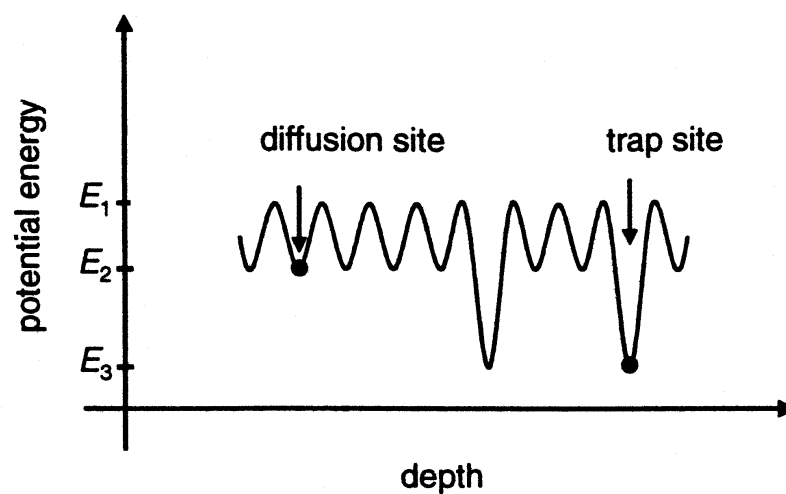
$$E_A = H_j^F + H_j^M \quad \text{Gl. 3.7}$$

Zur exemplarischen Veranschaulichung sind in Tabelle 3.1 die thermodynamisch relevanten Größen für die thermische Einfachleerstellendiffusion in Aluminium als der dominierende Mechanismus aufgelistet. Sämtliche experimentell gemessenen Werte wurden aus Ref. [41,42] entnommen.

	$H_{1V}^F$ [eV]	$H_{1V}^M$ [eV]	$S_{1V}^F$ [k] <sup>1</sup>	$E_A$ [eV]	$v_0$ [sec <sup>-1</sup> ]	$C_{1V}(T_S)$	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /sec]
Al	0,68	0,6	0,7	1,28	$\sim 5 \cdot 10^{13}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 3.1:** Thermodynamische Größen der thermischen Einzelleerstellendiffusion in Aluminium, wobei  $C_{1V}$  die maximale Einzelleerstellenkonzentration am Schmelzpunkt  $T_S$  von Aluminium ist (**Indizierung:** *IV*: Single-Vacancie; *F*: Formation; *M*: Migration; *A*: Activation).

Nachdem bisher exemplarisch nur die Leerstellendiffusion in Aluminium betrachtet wurde, ist bei der Stickstoffdiffusion in Aluminium davon auszugehen, dass sich der Stickstoff entsprechend Abbildung 3.2 in unterschiedlichen Bindungs- (Potential-) zuständen befindet.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Bedeutung „diffusion-site“ and „trap-site“ sowie deren energetischer Verhältnisse, entnommen aus [116].

<sup>1</sup> Dimension der Bildungsentropie  $S_{1V}^F$  in der Einheit der Boltzmannkonstante  $k$ .

Solche Zustände, die auch als „diffusion-sites“ und als „trap-sites“ bezeichnet werden, unterscheiden sich in der notwendigen Aktivierungsenergie für die Diffusion. So ist nach der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2  $E_1-E_2$  und  $E_1-E_3$  jeweils die notwendige Aktivierungsenergie für die Diffusion von Stickstoff aus einer diffusion-site und einer trap-site, wobei  $E_1-E_2 < E_3-E_1$  ist. Als diffusion-sites sind z.B. Leerstellen und Zwischengitterplätze mit einer Aktivierungsenergie von ca. 1 eV [5] denkbar, während Aluminiumatome, die den Stickstoff zu AlN binden, als trap-sites mit einer Aktivierungsenergie bis zu 3 eV ( $\cong$  Dissoziationsenergie der Al-N Bindung) vorstellbar sind.

### 3.2 Ionenstrahlinduzierte Diffusion (radiation-enhanced diffusion)

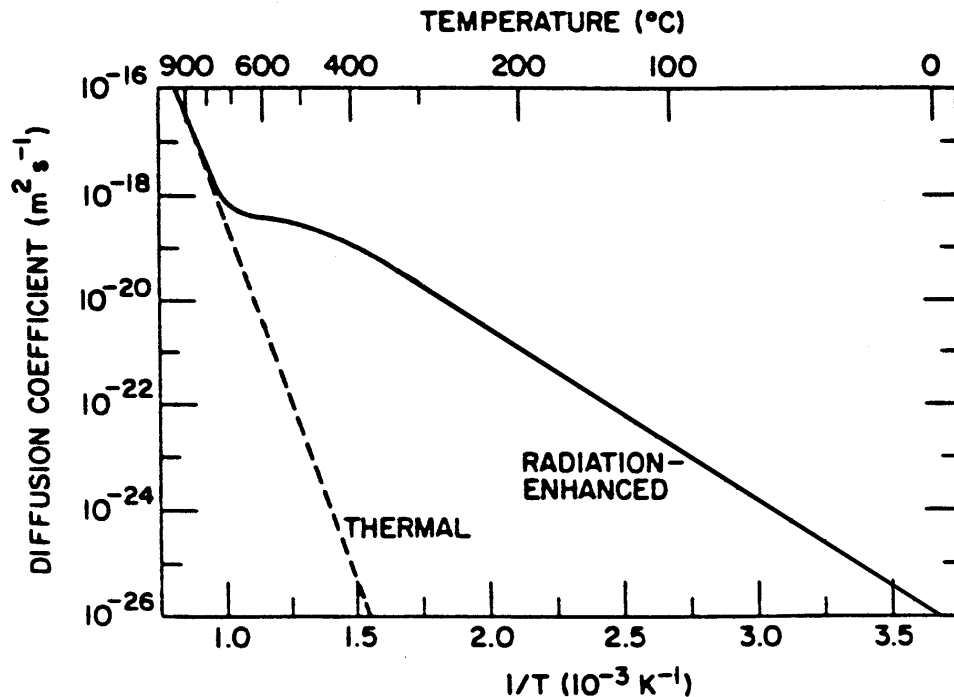
Zu den im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Gitterdefekten eines kristallinen Festkörpers wird durch die Bestrahlung mit energiereichen Ionen infolge von elastischen Stoßprozessen entlang der Ionentrajektorie, bzw. einer Stoßkaskade eine bestimmte Anzahl von zusätzlichen Defekten wie Leerstellen, Frenkel-Paaren oder Defektclustern erzeugt (siehe Abschnitt 2.1.4). Diese ionenstrahlinduzierte Defektbildung, die zunächst unabhängig von der Temperatur des Targets ist, kann zu einem weiteren, diffusiven Materialtransport beitragen, wobei dieser Prozess sehr stark von der Defektmigration und der Konzentration der Defekte abhängt. Eine spontane Rekombination der Defekte (Frenkel-Defekte) sowie die temperaturabhängige Vernichtung an Senken (Oberfläche, Korngrenzen) ist dabei zu berücksichtigen.

Eine analytische Beschreibung der ionenstrahlinduzierten Diffusion ist mit der Definition für den ionenstrahlinduzierten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{RED}}$

$$D_{\text{RED}} = f^{\text{I}} D^{\text{I}} C^{\text{I}} + f^{\text{V}} D^{\text{V}} C^{\text{V}}, \quad \text{Gl. 3.8}$$

in der Dissertation von K. Neubeck [43] zu finden. Hierbei ist  $D^{\text{I}}$  der Diffusionskoeffizient der Zwischengitteratome (Interstitials) und  $D^{\text{V}}$  der Diffusionskoeffizient der Leerstellen (Vacancies).  $C^{\text{I}}$  und  $C^{\text{V}}$  beschreiben jeweils die Gesamtkonzentration der Zwischengitteratome, bzw. die Einzelleerstellenkonzentration.  $f^{\text{I}}$  und  $f^{\text{V}}$  sind die dazugehörigen Korrelationsfaktoren [41]. Die grundlegende Problematik für eine quantitative Beschreibung des gesamten Vorgangs beruht jedoch auf der Kenntnis der einzelnen thermischen Migrationskoeffizienten für die Fehlstellen und für die Zwischengitteratome. Für einen vergleichbaren Ansatz von  $D_{\text{RED}}$  ist in Abb. 3.3 exemplarisch die berechnete Temperaturabhängigkeit des thermischen und des ionenstrahleninduzierten Diffusionskoeffizienten in Nickel dargestellt, nach Ref. [44]. Wie die Darstellung zeigt, kann die ionenstrahlinduzierte Diffusion gegenüber der thermischen Diffusion schon bei niedrigen Temperaturen ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) eine wesentliche Rolle spielen. Mit zunehmender Temperatur ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) gewinnt die thermisch aktivierte Defektmigration (Fehlstellen) und Diffusion von

Atomen (Zwischengitteratomen) zunehmend an Bedeutung. Die rein thermische Diffusion dominiert dagegen erst bei sehr hohen Temperaturen ( $T > 800^\circ\text{C}$ ).



**Abbildung 3.3:** Berechnete thermische und ionenstrahleninduzierte Diffusionskoeffizienten für die Ionenbestrahlung von Nickel, nach Literatur [44].

### 3.3 Vereinfachtes Diffusionsmodell

Um die bei der Ionenstrahl nitrierung von Aluminium auftretenden Diffusionseffekte beschreiben und deren mögliche Mechanismen erläutern zu können, wurden Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes herangezogen [45]. Für die Betrachtung des Diffusionsproblems wurden zunächst folgende vereinfachende Modellannahmen zu Grunde gelegt:

- Die anfängliche Konzentrationsverteilung der implantierten Ionen wird für  $t = 0$  durch eine Gaußverteilung, entsprechend Gl. 2.7, beschrieben.
- Rein thermische Fehlstellen werden vernachlässigt.
- Bei der Betrachtung wird als Diffusionsmechanismus die Leerstellen- und Zwischengitterdiffusion zu Grunde gelegt.
- Die Anpassung des Diffusionsprofils an die experimentell gemessene Verteilung erfolgt durch eine Variation von  $D \cdot t$ , wobei  $t$  die gesamte Bestrahlungszeit ( $\Sigma(\tau + \tau_0)$ ) ist und für  $D$  ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  angenommen wird.
- Die Konzentration des Implantats verschwindet für  $x \rightarrow \infty$  zu großen Tiefen hin, d.h.  $N(\infty, t) = 0$ .

- Dem Oberflächenabtrag durch den Sputter-Effekt wird mittels einer konstanten Zerstäubungsausbeute für Aluminium  $Y_{Al}(E)$  Rechnung getragen.

Mit der Randbedingung  $\partial N(x,t)/\partial x \big|_{x=0} = 0$ , d.h. keine Ausdiffusion des Implantats an der Oberfläche, erhält man für eine Gaußverteilung als Lösung:

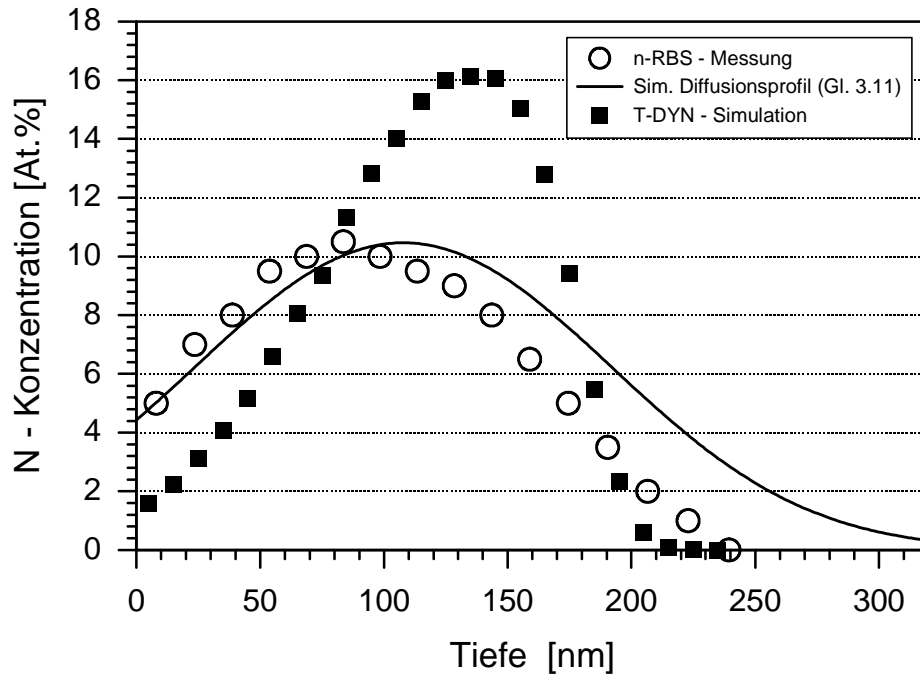
$$N(x,t) = \frac{N_0}{\Delta R_p \cdot \sqrt{8p \left(1 + \frac{2Dt}{\Delta R_p^2}\right)}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right) \left[ 1 + \operatorname{erf} \frac{\frac{R_p \sqrt{4Dt}}{\sqrt{2\Delta R_p}} + \frac{x \sqrt{2\Delta R_p}}{\sqrt{4Dt}}}{\sqrt{2\Delta R_p^2 + 4Dt}} \right] + \right. \\ \left. + \exp\left(-\frac{(x+R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right) \left[ 1 + \operatorname{erf} \frac{\frac{R_p \sqrt{4Dt}}{\sqrt{2\Delta R_p}} - \frac{x \sqrt{2\Delta R_p}}{\sqrt{4Dt}}}{\sqrt{2\Delta R_p^2 + 4Dt}} \right] \right\} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Für  $t = 0$  geht diese Lösung in das gaußsche Implantationsprofil von Gleichung 2.7 über.

Im Fall, dass keine Randbedingungen gegeben sind, erhält man durch Einsetzen von Gl 2.7 in Gl. 3.3 als spezielle Lösung für ein gaußförmiges Diffusionsprofil um  $R_p$  folgenden Ausdruck:

$$N(x,t) = \frac{N_0}{\sqrt{2p} \Delta R_p \sqrt{1 + \frac{2Dt}{\Delta R_p^2}}} \exp\left(-\frac{(R_p - x)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right) \quad \text{Gl. 3.10}$$

Das Diffusionsprofil der implantierten Komponente ergibt sich dann aus der Verteilung für  $x \geq 0$ , während der Anteil für  $x < 0$  als diffusiver Verlust durch die Oberfläche angenommen wird. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.4 die gemessene RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) – Stickstofftiefenverteilung in Aluminium nach gepulster Ionenbestrahlung mit einem, nach Gleichung 3.10 berechneten Diffusionsprofil verglichen. Für die rechnerische Anpassung (durchgezogene Linie) wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}} = 1,95 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  angenommen. Der gesamte Bestrahlungszeitraum  $t = \Sigma(\tau + \tau_0)$  betrug 1,5 Sekunden. Die Ioneneindringtiefe  $R_p$  für eine 50 keV  $N^+$ -Implantation beträgt nach TRIM ca. 120 nm, das Reichweitenstragging  $\Delta R_p$  beträgt ca. 45 nm. Die Zerstäubungsausbeute von Aluminium liegt bei dieser Energie bei ungefähr 0,7 Atome/Ion, was bei einer Ionenfluenz von  $1,4 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$  einem Oberflächenabtrag von ca. 15 nm für den Zeitraum  $t$  entspricht.



**Abbildung 3.4:** Vergleich zwischen gemessener RBS – Tiefenverteilung ( $\pm 1,5$  At.%), Berechnetem Diffusionsprofil (korrigiert um  $\sim 15$  nm infolge des Sputtereffekts) und einer T-DYN – Simulation (50 keV,  $\Phi_{\text{Ion}} = 1,4 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup>).

Entsprechend der Ergebnisse in Abbildung 3.4 lassen sich folgende allgemeine Schlussfolgerungen ziehen:

- Es hat eine geringe Diffusion in das Al – Substrat stattgefunden, wie auch durch die T-DYN – Simulation angedeutet wird.
- Eine deutliche diffusive Verbreiterung des Implantationsprofils in Richtung der Oberfläche ist eingetreten.
- Der Vergleich zwischen experimenteller Stickstoffverteilung und berechnetem Diffusionsprofil weist im Vergleich mit der T-Dyn. Simulation auf eine Ausdiffusion von Stickstoff hin.