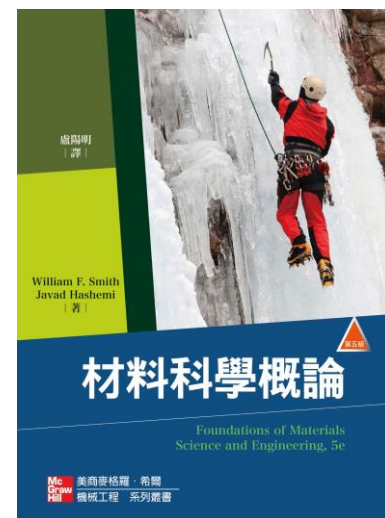


CHAPTER 5

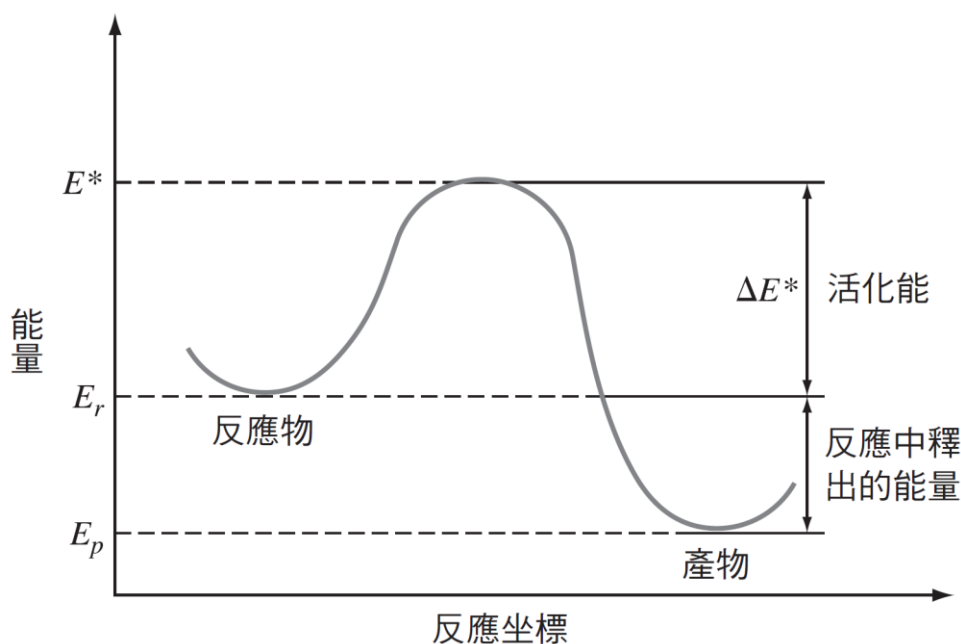
固體中的熱活化過程和擴散

Thermally activated processes and diffusion in solids



固體的速率過程

- 在固態時發生反應會導致更穩定的原子排列。
- 原子反應必須有足夠的能量克服活化能障礙。
- 在某特定溫度下，不是所有的原子都能達到活化能(E^*)。



E_r = 反應物能量
 E^* = 活化能能階
 ΔE^* = 活化能
 E_p = 產物的能量

圖5.1

固體的速率過程

- 隨著溫度的增加，越來越多的原子獲得活化能。
- 發現一個原子/分子的能量 E^* 大於平均能量 E 的所有原子/分子的機率由下式推算出

$$\text{機率} \propto e^{-(E^* - E)/kT} \quad (5.1)$$

$K = \text{波茲曼常數} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/(atom.K)}$

$T = \text{凱氏溫度}$

固體的速率過程

- 系統中具有能量遠大於的 E^* 能量的原子的分率
(當 E^* 大於平均能量 E)可以寫成(Arrhenius 的形式)

$$\frac{n}{N_{total}} = C e^{\frac{-E^*}{K.T}}$$

n = 具有能量大於 E^* 的原子或分子數目。

N_{total} = 系統內原子或分子的全部數目

K = 波茲曼常數

C = 常數

T = 凱氏溫度

固體的速率過程

- 某特定溫度下，金屬結晶體內之**平衡空位數目**可利用下列表示

$$\frac{n_v}{N} = C e^{\frac{-E_v}{K.T}}$$

n_v = 金屬每立方公尺中的空位數

E_v = 形成一個空位所需的活化能

T = 絕對溫度

K = 波茲曼常數

C = 常數

阿瑞尼阿斯速率方程式

- 利用在阿瑞尼阿斯方程式推算出化學反應速率
- 反應速度 = $Ce^{-Q/RT}$

Q = 活化能 J/mol

R = 莫耳氣體常數 J/mol.K

T = 凱氏溫度

C = 速率常數(與溫度無關)

- 反應速率取決於反應分子的數目。

金屬凝固

阿瑞尼阿斯方程式〔(5.5) 式〕可以寫為自然對數形式，如下式：

$$\ln \text{反應速率} = \ln \text{常數} - \frac{Q}{RT} \quad (5.6)$$

上式是以下型態的直線方程式：

$$y = b + mx \quad (5.7)$$

阿瑞尼阿斯方程式〔(5.5) 式〕也可寫成一般對數形式，如下式：

$$\log_{10} \text{反應速率} = \log_{10} \text{常數} - \frac{Q}{2.303 RT} \quad (5.8)$$

金屬凝固

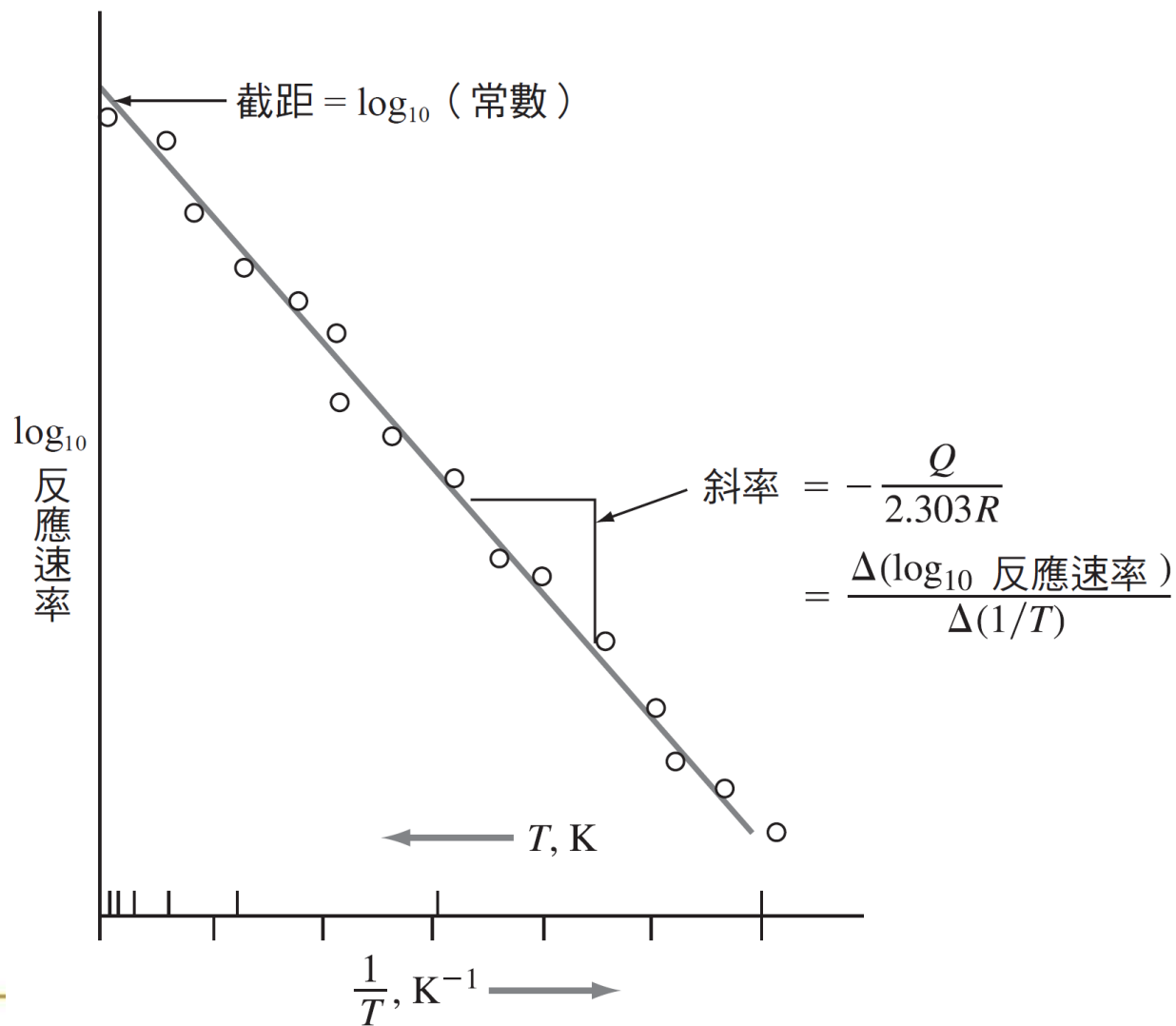


圖5.2

固體中原子的擴散

表 5.1 一些純金屬的自我擴散活化能

金屬	熔點 (°C)	晶體結構	溫度範圍 (°C)	活化能	
				kJ/mol	kcal/mol
鋅	419	HCP	240-418	91.6	21.9
鋁	660	FCC	400-610	165	39.5
銅	1083	FCC	700-990	196	46.9
鎳	1452	FCC	900-1200	293	70.1
α 鐵	1530	BCC	808-884	240	57.5
鉬	2600	BCC	2155-2540	460	110

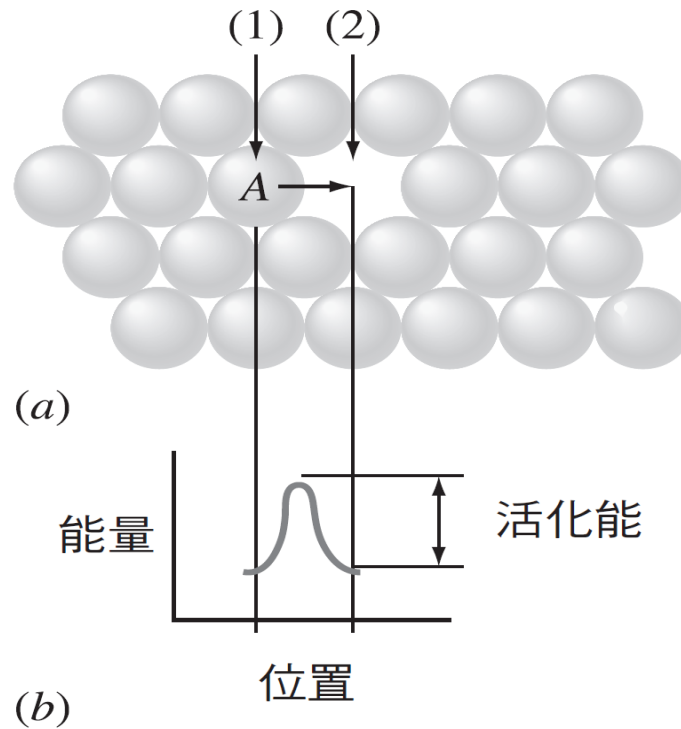


圖 5.3 活化能關係到原子在金屬的移動。(a) 銅原子 *A* 在銅的晶格 (111) 面的位置 1 擴散至位置 2 (一個空位處)，假使如 (b) 所示，給予足夠的活化能。

固體中原子的擴散

5-137

- 擴散的定義是指一種物質輸送穿越物質的機制
- 舉例：
 - 在空氣中煙霧粒子的運動：非常快。
 - 有色染料在水中的運動：相對緩慢。
 - 固態反應：非常有限的運動，造成這種現象的主要原因
是被鍵結力牽制所致。

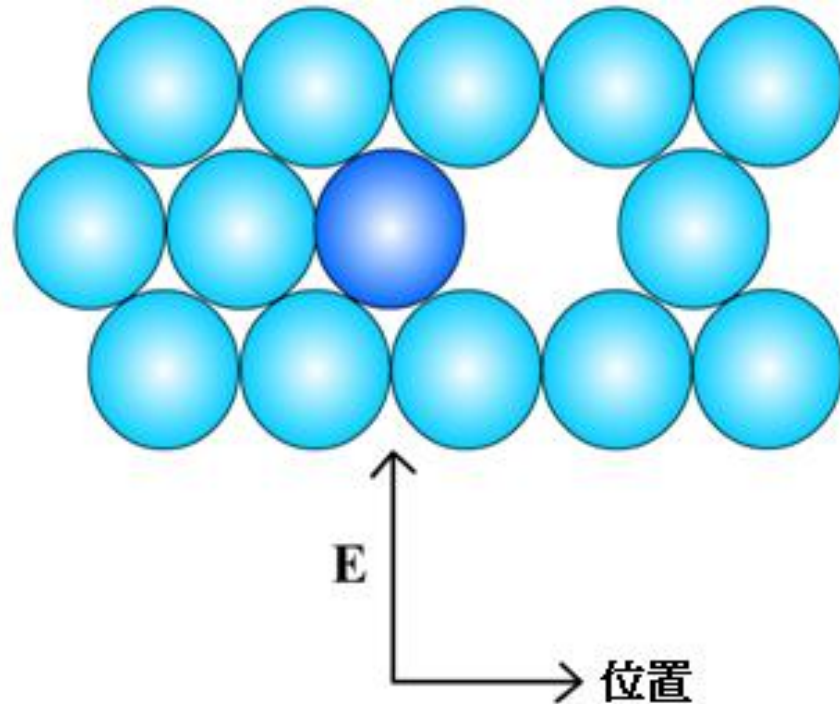
空位或置換擴散機制

- 假設固體中原子的擴散
 - 存在空缺或其他晶體缺陷
 - 有足夠的活化能
- 原子移動到目前的空缺。
- 在較高的溫度中產生更多的空缺。
- 在較高的溫度，擴散率相對提高。

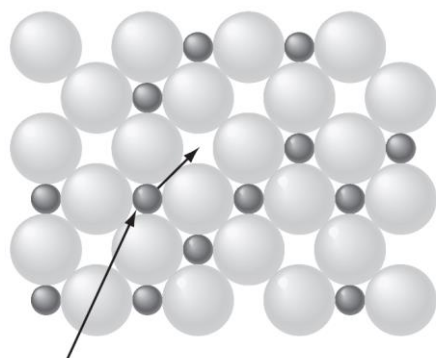
置換擴散

例如：如果原子 'A' 有足夠的活化能，它將進入空缺

→ 自我擴散



- 由於熔點的增加，活化能也會相對的增加



格隙原子擴散
進入格隙空位

圖 5.5 格隙型固溶體的示意圖。大圓圈代表 FCC 晶格 (100) 面上的原子。小的深色點代表占據格隙位置的格隙原子。格隙原子可以移動至鄰近格隙空位。此擴散過程也需要活化能。

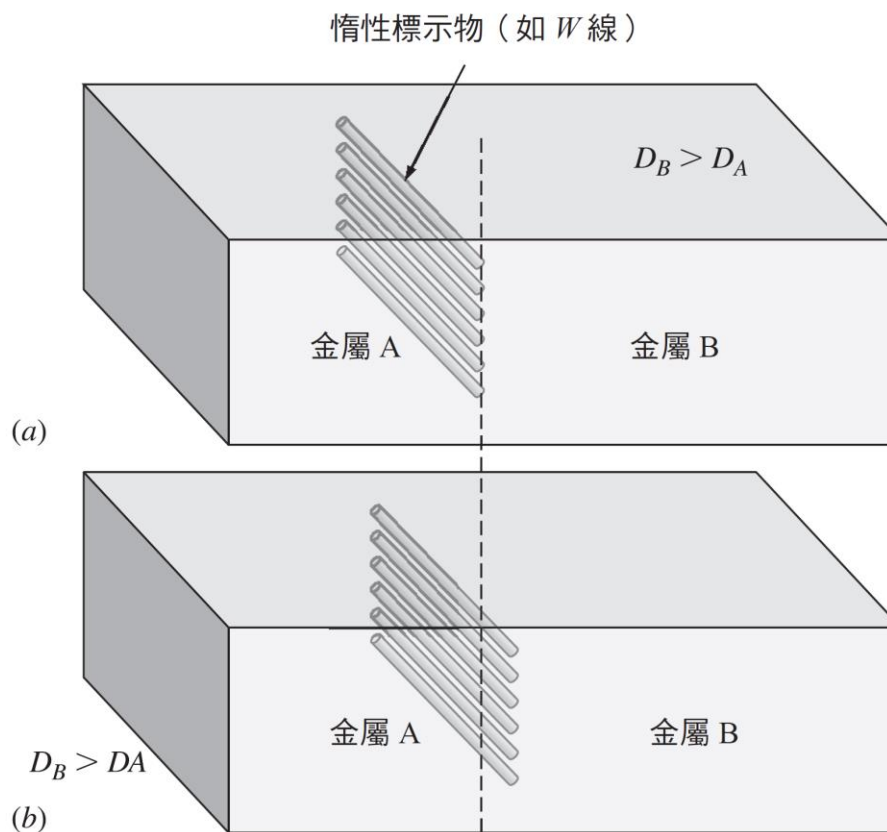
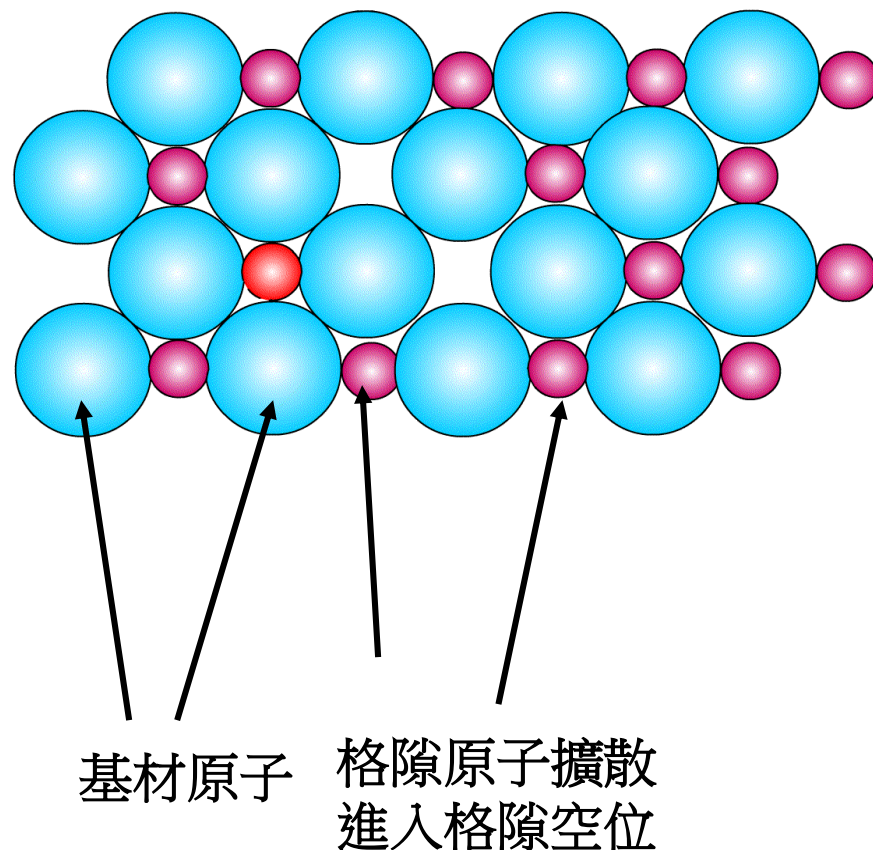


圖 5.4 展示 Kirkendall 效應的實驗。(a) 在擴散實驗一開始的時候 ($t = 0$)；(b) 經過時間 t 後，標示物以相對於擴散速率最快種類 B 的相反方向移動。

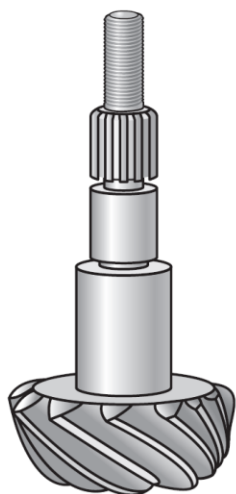
格隙擴散機制

- 原子從**一格隙**位置移動到鄰近格隙位置
- 此移動中的擴散原子必須**比基材原子小**
- 舉例：
碳之格隙擴散
BCC α or FCC γ iron.



擴散在工業上的應用-表面硬化

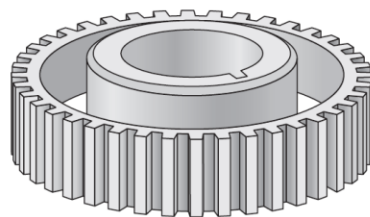
- 滑動和旋轉部件需要有堅硬的表面。
- 製造**滲碳鋼**件時，先在退火狀態對鋼件進行加工
- 接著進行表面滲碳硬化處理
- 氣體滲碳過程第一步驟就是將鋼件置於大約 927°C 的爐中。然後使其與包含**甲烷(CH_4)**或是其他烷類的氣體接觸。
- 氣體中之**碳原子**將擴散進入齒輪表面。於熱處理之後**齒輪留有高碳堅硬表面**。



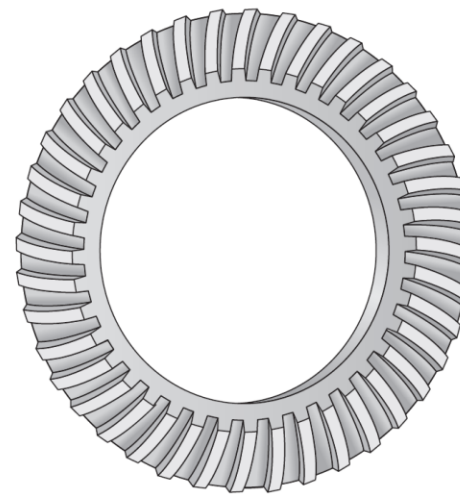
零件 1
3.0 英吋長



零件 2
直徑 2.6 英吋



零件 3
直徑 4.5 英吋



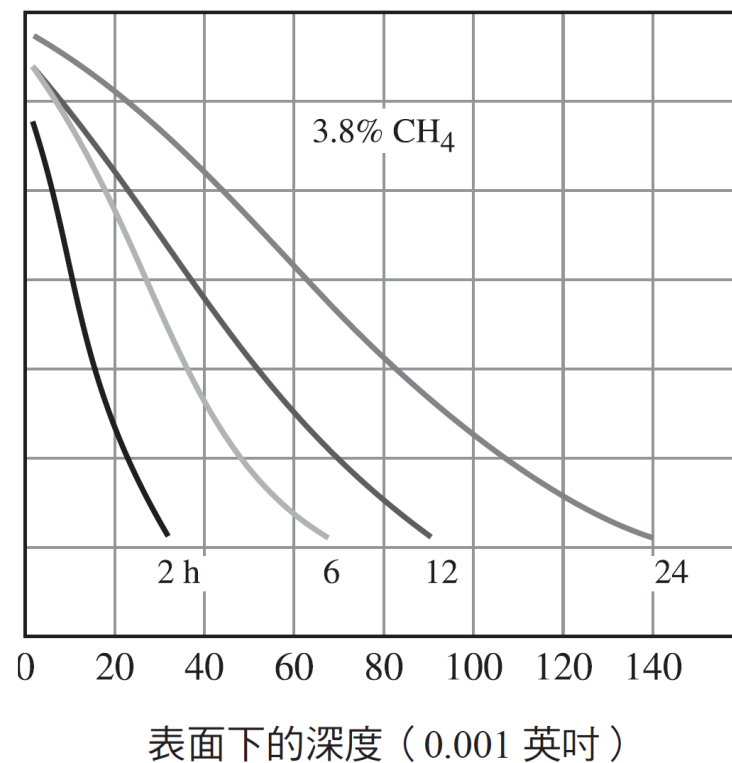
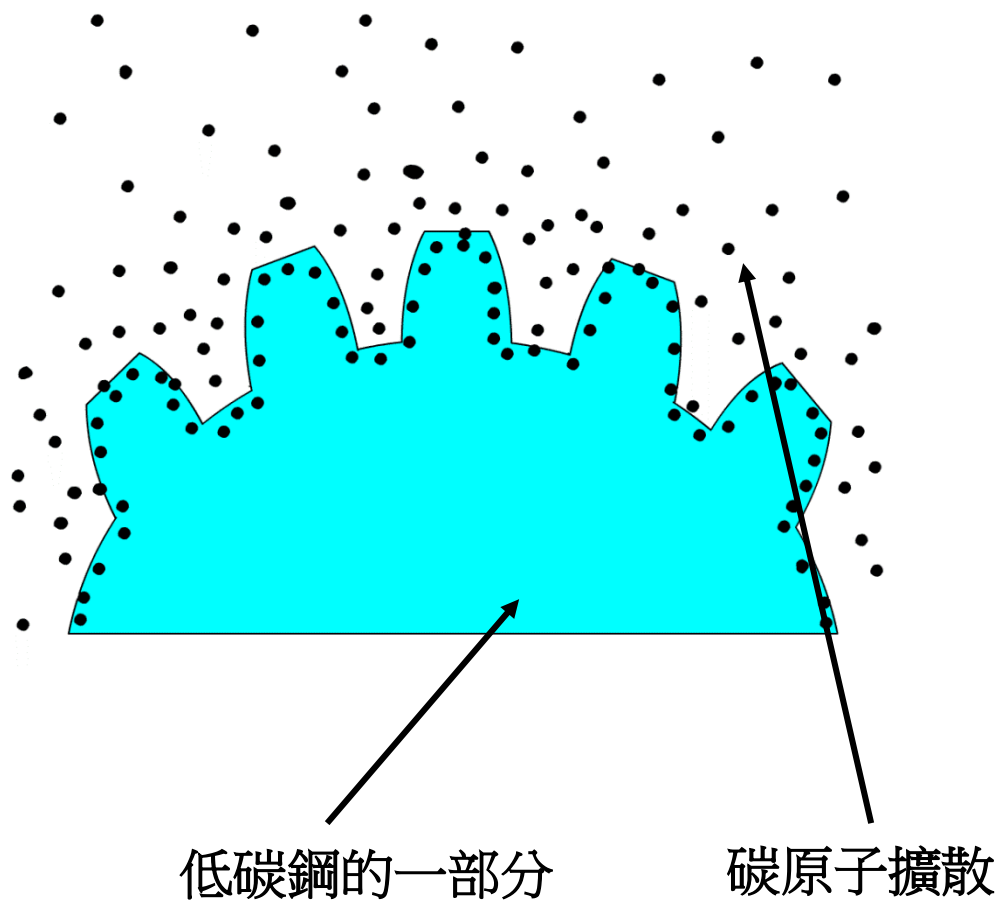
零件 4
直徑 7.75 英吋

圖 5.6 典型的氣體滲碳鋼件。

(資料來源：Metals Handbook. vol.2, "Heat Treating." 8th ed., American Society for Metals, 1964, p.108.)

滲碳

5-140



進行滲碳後的碳濃度梯度

雜質擴散到矽晶圓

- 將**雜質**滲入矽晶圓中藉以改良其導電性質。
- 應用在積體電路
- 在溫度環境高於 1100°C 的石英管爐中，將矽晶圓表面暴露於**適當的雜質**蒸發氣體中
- 任何一點的**雜質濃度**取決於**穿透深度**和**擴散時間**的情形。

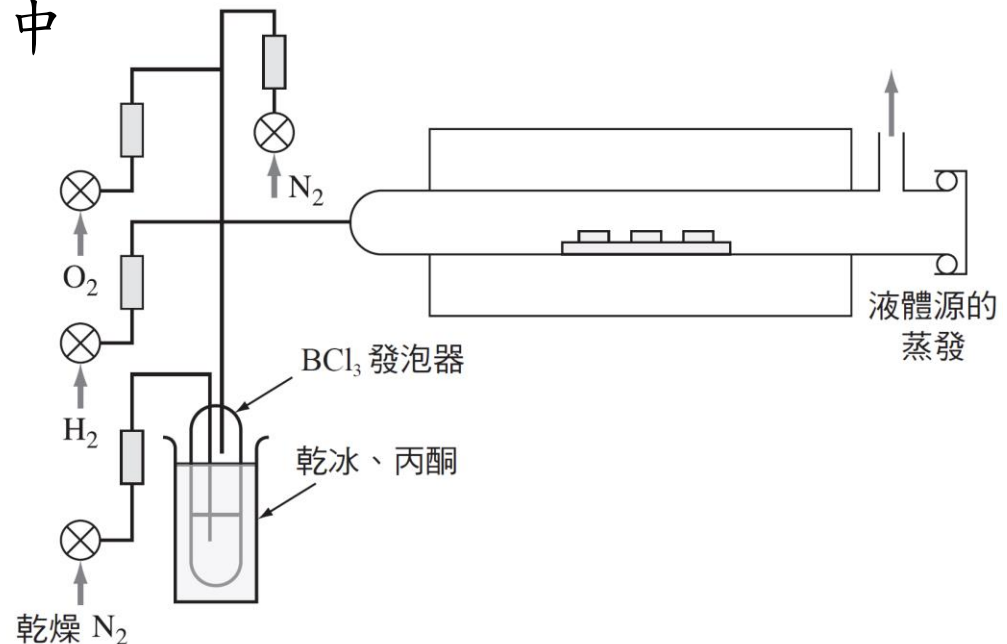




圖 5.10 裝載一些矽晶圓送入管爐中進行雜質擴散。

(資料來源：Getty/RF.)

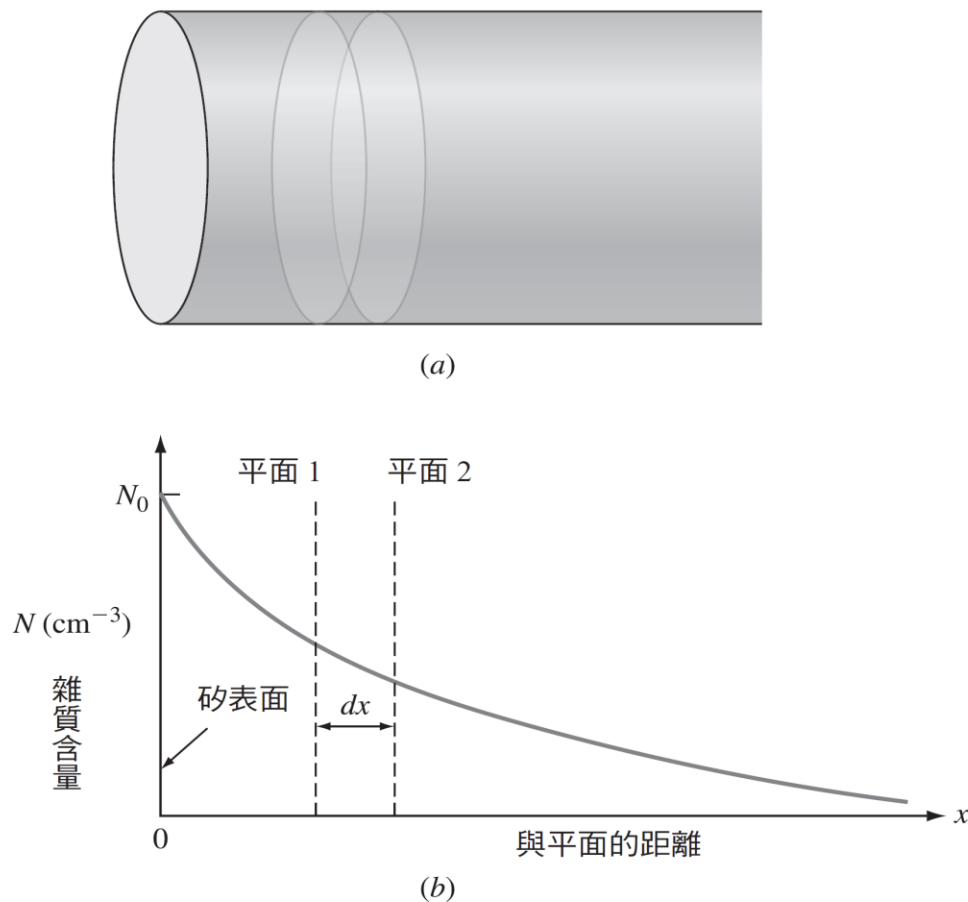


圖 5.11 將雜質由特定表面擴散進入矽晶圓中。(a) 一個厚度誇張放大的矽晶圓其雜質濃度由左邊的面向內部減小；(b) 以圖表示此雜質的濃度分布。

(資料來源：R. M. Warner, "Integrated Circuits," McGraw-Hill, 1965, p70.)