

©1994

АНОМАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Д.Т.Алимов, В.Я.Гольдман, Б.Л.Оксенгендлер, В.В.Яковина

Теоретически исследуются некоторые особенности диффузионного электро-массопереноса в разупорядоченных средах, связанные с образованием областей локального усиления электрического поля, самосогласованно движущихся совместно с примесными ионами вдоль линий наиболее вероятного протекания электрического тока.

Согласно существующим представлениям, перенос массы при анодном окислении металлов и полупроводников осуществляется благодаря высоким напряженностям электрического поля в окислах. Однако в ряде случаев при анодном окислении в плазме и в жидкостях образующиеся окислы обладают очень высокой проводимостью. Поле в таких окислах пренебрежимо мало, и тем не менее окисление происходит эффективно даже при низких температурах. На наш взгляд, это противоречие хорошо разрешается в модели, которая учитывает возможность локального усиления электрического поля в тех областях окисла, где находятся переносчики массы.

Как известно [1,2], движение атомов в разупорядоченных средах обладает аномалиями, связанными с наличием спектра диффузионных барьеров и образованием путей легкого протекания. Аналогичные эффекты наблюдаются при протекании электрического тока [3]. В данной статье обсуждается особый случай взаимодействия ионной и электронной подсистем полупроводника, в котором взаимодействие примесных ионов с линиями протекания электронного тока может приводить к существенному локальному усилению электрического поля в тех областях окисла, где находятся переносчики массы.

1. Аналитические соотношения

Рассмотрим пленку толщины L из неупорядоченного твердого тела (например, полупроводника), к которой приложено внешнее напряжение U , создающее макроскопическое электрическое поле $E_0 = U/L$. Пусть осуществляющий электро-массоперенос ион внедряется в среду непосредственно на линию электронного протекания, причем деформация среды вокруг данного иона диэлектризует среду в шаровой области с центром на ионе и радиусом r .

Существует целый ряд физических причин, которые могут приводить к повышению сопротивления в зонах повышенной плотности полупроводника. Перечислим некоторые из них. В случае электропереноса

свободными носителями. 1) избыточное давление повышает энергию электронов, что является причиной локального снижения их концентрации, 2) избыточное давление изменяет частоту рассеяния на фононах, 3) электроны испытывают рассеяние на заряженной диффундирующей примеси. В случае прыжковой проводимости 1) большая амплитуда андерсоновской разупорядоченности уменьшает плотность электронных состояний, 2) изменение спектра фононов приводит к изменению частоты перескоков.

Очевидно, что действующее на ион локальное поле будет

$$E = U/r \gg E_0. \quad (1)$$

Перемещаясь вдоль линии протекания, ион тащит за собой диэлектрическую область и все время находится в поле E . Вследствие этого скорость электропереноса вдоль линии испытывает гигантское увеличение $V = V \exp(L/r)$. Длина пути иона в пленке равна длине линии протекания, которая больше толщины пленки, поэтому дрейфовая скорость ионов поперек пленки $V = V(a/L) \exp(L/r)$, где a — длина электронного скачка.

Движение иона под действием локального усиленного электрического поля и движение деформированной области вдоль линии протекания описываются парой самосогласованных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dx_a}{dt^2} &= \frac{eE}{m} - \frac{1}{m\tau} \frac{dx_a}{dt}, \\ \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \nu b \frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t} &= \frac{F}{m} \end{aligned} \quad (2)$$

для атома, движущегося под действием поля E при времени свободного пролета между столкновениями τ , и для деформации $\xi = \xi(x, t)$ при коэффициенте вязкости среды νb под действием внешней силы F , где

$$F = \left\{ k[h^2 - (x - x_a)^2] \right\}^{-1}, \quad E = U \left(\sigma(x) \int_c^l \frac{dx}{\sigma(x)} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Полагая в первом приближении $\sigma(x) \sim \xi^{-1}$ для малых деформаций, получим

$$\xi(x) = \frac{cBz}{h^2 A^2} \left(\frac{z}{2} - \frac{6z^6}{7! h^3} \right), \quad A = v^2 - c^2, \quad z = x - vt. \quad (4)$$

Отметим, что характер движения $\xi = \xi(x)$ и $\sigma = \sigma(x)$ носит солитоноподобный характер.

Для концентрации диффундирующих ионов N_a и концентрации линий протекания N_l полный поток диффундирующих атомов пропорционален

$$N_a N_l \int \exp(E(h)/E_0) dh.$$

2. Численные эксперименты

Выше было рассмотрено самосогласованное движение примесного иона и области локального усиления электрического поля в стационарном случае. Ниже с помощью численного моделирования будет обсуждаться нестационарная эволюция.

Линия протекания электрического тока рассматривалась в виде цепочки равноотстоящих локальных центров. На расстоянии d помещался ион, упруго смещающий эти центры из положения равновесия на ξ . Это приводит к появлению локально усиленного электрического поля в области расположения иона (рис. 1). Длительность пребывания иона в положении равновесия между отдельными скачками зависит от величины поля

$$\tau^{-1} = \omega \exp [-(\Delta U - qEa)/kT],$$

где ω — фоновая частота, ΔU — диффузионный барьер, q — заряд иона, a — межатомное расстояние. После скачка примесного иона положения смещенных центров линии протекания релаксировали к новому положению равновесия с постоянной релаксации τ_{rel} , что создавало новое распределение электрического поля вблизи иона. Результаты расчетов представлены на рис. 2–5.

Из рис. 2 видно, что в момент приложения к пленке потенциала $U = 5$ В ион начинает движение, причем его скорость вначале максимальна (V_{max}), а затем уменьшается вплоть до стационарного значения V_{st} . Стационарная скорость иона уменьшается с увеличением степени вязкости среды, определяемой временем релаксации τ_{rel} . Уменьшение скорости иона по мере приближения к стационару связано с тем, что до начала движения, а также в начальный момент после приложения потенциала примесный ион деформирует только небольшую область кристалла. При дальнейшем движении ион деформирует новые участки, в то время как ранее деформированная среда не успевает отрелаксировать. В результате область диэлектризации на линии протекания расширяется, что приводит к уменьшению локального электрического поля и скорости иона. Интересно отметить, что уменьшение скорости от начального к стационарному значению сопровождается автоколебаниями, которые могут быть объяснены следующим образом. Ион, находящийся в области локально высокого поля, имеет высокую скорость. Он убегает из этой области прежде, чем вязкая среда успе-

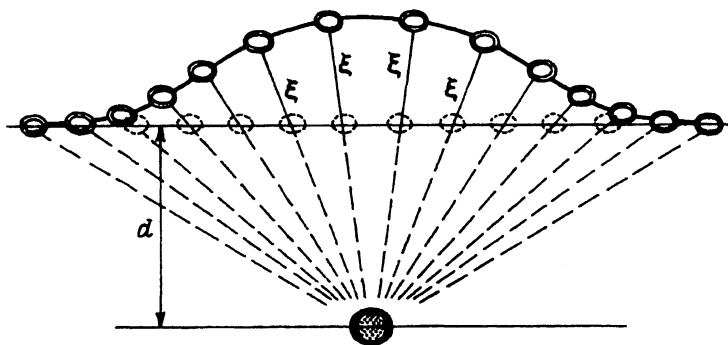


Рис. 1. Упругое смещение ионов из положения равновесия на линии протекания в присутствии примесного атома.

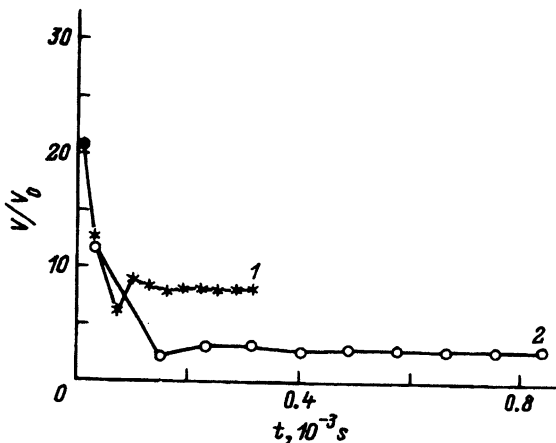


Рис. 2. Установление скорости примесного иона после приложения внешнего поля.

$t_{rel} = 10^{10}/\omega_{ph}$ (1), $10^{11}/\omega_{ph}$ (2). ω_{ph} — фоновая частота, V_0 — скорость иона вдали от линии протекания.

ет отрелаксировать и ион теряет скорость. Затем область деформации кристалла догоняет движущийся ион. В численных экспериментах удавалось наблюдать до трех периодов автоколебаний.

Проявление остаточной деформации можно видеть на рис. 3, где показаны смещения центров линии протекания в различные моменты времени: до включения потенциала (а) и на участках неустановившегося (b) и стационарного (c) движения. Неправильная форма распределения (b) связана с тем, что наиболее сильно деформированные (еще до приложения электрического поля) области кристалла не успели отрелаксировать к данному моменту эксперимента. Отметим, что полученная в численном эксперименте стационарная форма области ре-

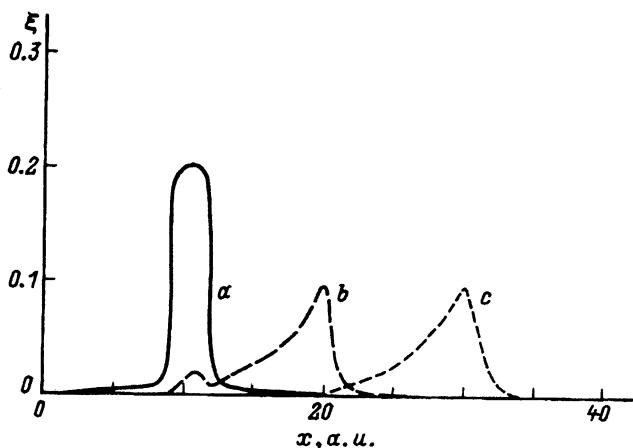


Рис. 3. Эволюция смещения регулярных атомов из положения равновесия при отсутствии внешнего электрического поля (а) и в различные моменты времени после приложения поля (b, c).

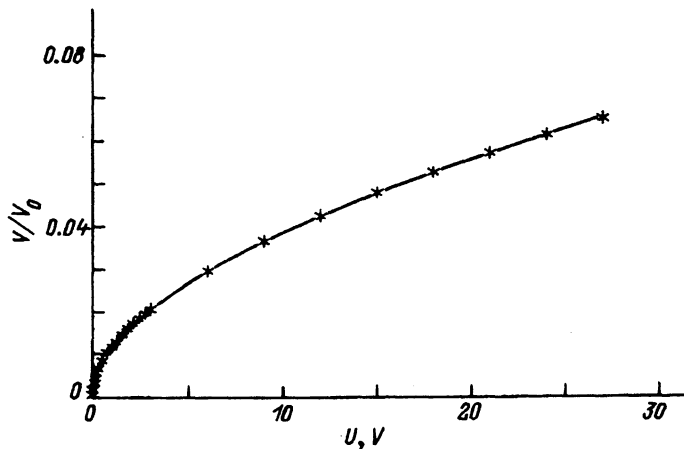


Рис. 4. Изменение стационарной скорости примесного иона в зависимости от приложенного к образцу потенциала.

лаксации $\xi = \xi(x)$ хорошо соответствует аналитическому выражению (3).

На рис. 4 показано изменение стационарной скорости иона в зависимости от величины приложенного к образцу потенциала. Как известно [4], в условиях классического электромассопереноса скорость иона должна экспоненциально возрастать с увеличением потенциала. Видно, что в данной модели эта зависимость существенно более слабая и в каждый момент эксперимента может быть описана степенной зависимостью $V \sim E^\nu$, $\nu < 1$, причем показатель степени уменьшается в диапазоне 1-0 при увеличении приложенного электрического поля.

Рассмотрим теперь качественно иную нестационарную ситуацию. В пленку, к которой заранее приложено напряжение, внедряется примесный ион в районе выхода на поверхность линии протекания электрического тока. Это естественная ситуация, реализующаяся, например, для ионов кислорода в процессах плазменного и жидкостного анодирования, а также в любых приэлектродных процессах с участием

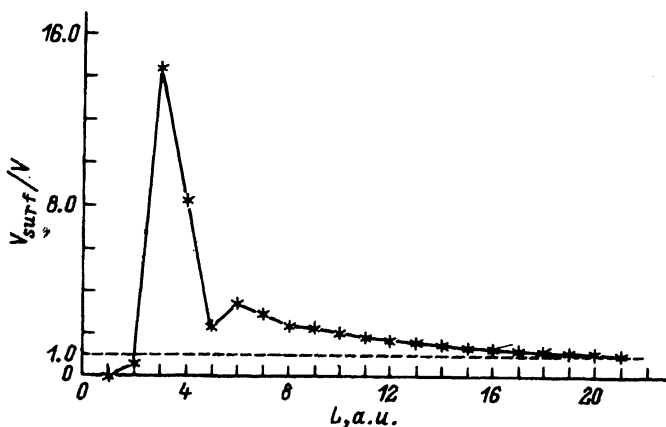


Рис. 5. Изменение скорости иона на линии протекания в зависимости от расстояния L до поверхности образца.

твердых электролитов. Как показано на рис. 5, скорость иона в этом случае также нестационарна. По мере углубления иона в глубь кристалла его скорость сначала возрастает, а затем падает вплоть до некоторого стационарного значения. Соотношение скорости иона вблизи поверхности и стационарной скорости иона в глубине кристалла $\kappa = (V_{\text{surf}}/V_{\text{st}})$ определяется размером области диэлектризации и временем релаксации среды и может достигать величин порядка $\kappa = 10$. Аномально высокая скорость иона вблизи поверхности связана с тем, что поверхность кристалла обрезает область диэлектризации вокруг примесного иона, что в соответствии с (1) увеличивает локальное электрическое поле. Аналогичный эффект наблюдается и у обратной поверхности, на которой примесный ион покидает пленку.

Итак, аналитически и при помощи численных экспериментов мы показали, что взаимодействие примесных ионов с линиями протекания электрического тока в неупорядоченных полупроводниковых кристаллах может существенно увеличивать скорость ионов при электромиграции и их общий поток. Необходимо отметить, что предложенный механизм будет эффективно работать в том случае, когда отдельные линии протекания в пленке не связаны между собой, а соединяют лишь поверхности пленки. Другими словами, реализация данного механизма ускорения электромиграции связана с существованием электронного протекания поперек пленки и отсутствием протекания вдоль нее. Как известно [3], это условие выполняется при толщине пленки, меньшей длины корреляции.

Отметим, что эффект локального усиления электрического поля в области примесного иона может объяснять эффективность анодирования тех полупроводниковых материалов, окислы которых имеют высокую проводимость и средняя напряженность поля в которых недостаточна для массопереноса.

При реализации описанного механизма массопереноса в процессах анодирования топология поверхности образующегося окисла должна иметь особенности — локальные увеличения толщины, декорирующие выходы на поверхность линий протекания электрического тока. Такая топология действительно была обнаружена в [5] при изучении жидкостного анодирования полупроводников A_3B_5 .

Список литературы

- [1] Bouchand J.P., Georges A. // Phys. Rep. 1990. V. 195. N 4-5: P. 127-293.
- [2] Halvin S., BenAvraham D. // Adv. Phys. 1987. V. 36. P. 695-712.
- [3] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [4] Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
- [5] Малиновская Т.Д. // Поверхность. 1981. В. 1. С. 102-105.

Отдел теплофизики АН Узбекистана
Ташкент

Поступило в Редакцию
1 сентября 1993 г.
В окончательной редакции
10 февраля 1994 г.