



ОБЗОРЫ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Серия 2

Полупроводниковые приборы

Выпуск 8(1409)

Г.А.Дядина, В.Н.Соловьев,

В.А.Хрисанов

ПРОЦЕССЫ АТОМНОЙ ДИФФУЗИИ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

1988

Рассмотрены теоретические и экспериментальные данные об атомной диффузии в неупорядоченных системах (аморфных и поликристаллических материалах, различных приборных структурах). Описано влияние всевозможных факторов на коэффициент диффузии. Установлена связь процессов ускоренной диффузии в неупорядоченных системах с процессами деградации и естественного старения приборов твердотельной микроэлектроники.

Обзор представляет интерес для технологов, разработчиков полупроводниковых приборов и специалистов, работающих в области надежности этих приборов.

Ключевые слова: неупорядоченные среды, атомная диффузия, электродиффузия, надежность, деградация, естественное старение.

Научный редактор докт. техн. наук В.Ф. Синкевич

МИНИСТЕРСТВО ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

ОБЗОРЫ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Серия 2. Полупроводниковые приборы

ВЫПУСК 8(1409)

Г.А.Дядына, В.Н.Соловьев, В.А.Хрисанов

ПРОЦЕССЫ АТОМНОЙ ДИФФУЗИИ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

(по данным отечественной и зарубежной печати
за 1980-1987 гг.)

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В НКС	4
1. Определение модели неупорядочен- ной структуры	5
2. Эффект делокализации классических частиц в НКС	7
3. Оценка функции распределения для активационных процессов в НКС	12
4. Особенности активационных процессов и механизмы диффузии атомов в НКС	14
Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВА- НИЯ ДИФФУЗИИ В НКС	20
1. Методы определения коэффициента диффузии в НКС	20
2. Аморфные металлические стекла и сплавы	23

3. Диффузия в аморфных и поликристаллических полупроводниках	28
4. Оксидные стекла	31
Глава Ш. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ	32
1. Электродиффузия в тонких пленках	33
2. Взаимная диффузия в тонких пленках и гетероструктурах	37
3. Процессы деградации и естественного старения полупроводниковых приборов	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	43

В В Е Д Е Н И Е

В последние два десятилетия исследование неупорядоченных систем — жидких и аморфных полупроводников, сильнолегированных полупроводников, металлических аморфных стекол, слоистых структур с развитой границей раздела и т.д. — заняло одно из центральных мест в физике конденсированной среды. Оно обусловлено как возросшей практической важностью таких систем, так и внутренней логикой развития физики. Неупорядоченными системами являются системы общего положения, а упорядоченные структуры типа совершенной кристаллической решетки представляют собой, строго говоря, идеализованные объекты. Практическая сторона дела связана с рядом обстоятельств. Так, в стеклособразных и жидких полупроводниках наблюдается эффект переключения — резкий переход между состояниями сравнительно высокой и очень малой проводимости. Этот эффект привлекает к себе внимание рядом очевидных приложений. Сильно легированные полупроводники используются в качестве материалов для лазеров и термоэлектрических устройств. Фотоэлектрические свойства неупорядоченных полупроводников (в частности, халькогенидные стекла) оказываются весьма нетривиальными и открывают довольно заманчивые перспективы приложений. Очевидным является использование аморфного кремния в качестве материала для солнечных батарей. Металлические аморфные стекла имеют интересные уникальные электрические, магнитные, механические свойства, они устойчивы к коррозии и радиации. Оксидные стекла хорошие ионные проводники, что позволяет использовать их в качестве твердых электролитов. Структуры типа металл-диэлектрик-полупроводник, а также структуры с двойным и тройным диэлектрическими слоями, в которых разнообразные электронные и атомные процессы на границах раздела, определяют их интенсивное использование в микроэлектронике. Кроме того, любые твердотельные материалы, подвергнутые действию облучения, неизбежно становятся в какой-то мере разупорядоченными. Следовательно, физика радиационных воздействий в этом смысле составляет часть физики неупорядоченных систем.

В настоящем обзоре излагаются современные представления об атомарных активационных процессах в неупорядоченных средах, их влияние на процессы переноса в некристаллических и сильно неоднородных материалах. Представлены основные теоретические и экспериментальные методы исследования упомянутых процессов за последние 10-15 лет.

Глава I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В НКС

Электронные процессы в неупорядоченных конденсированных средах (НКС) изучены достаточно полно [1 - 5]. Выяснены основные закономерности поведения электрона в случайном поле, электрические и оптические свойства НКС, проводимость, ее температурная и частотная зависимости, подвижность носителей заряда. Выявлены низколежащие возбужденные состояния НКС. Показано, что, кроме делокализованных состояний (типа блоховских), в неупорядоченной системе существуют локализованные состояния. Доля их при достаточной степени неупорядоченности может быть достаточно велика.

Интересны низкотемпературные свойства НКС [6]. Обычная трактовка эмпирических данных приводит к противоречию. Уровень Ферми E_F практически не чувствителен к введению примесей и изменению температуры и фиксирован вблизи середины щели подвижности, характерная величина которой $G \sim 1 - 2$ эВ; плотность локализованных состояний на уровне Ферми велика $\rho(E_F) \sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Имеется также оптическая щель $G_0 \approx G$, и парамагнетизм отсутствует. Противоречия устраняются утверждением [7] существования в рассматриваемых системах так называемых центров с отрицательной энергией Хаббарда $U < 0$ (U - центров). Отрицательность U связывается с реакцией атомной подсистемы на процесс локализации носителей. При этом парамагнетизм отсутствует благодаря спариванию электронов, а соотношение $G_0 \approx G$ есть следствие значительного превышения энергии оптического перехода над энергией термического возбуждения U -центра.

Для объяснения физических свойств НКС, связанных с U -центрами, была введена модель двухямого атомного потенциала [8]. Согласно этой модели в некристаллических средах существуют такие области, в которых атомы могут более или менее равновероятно находиться в двух пространственно разделенных положениях равновесия. При низких температурах классические активационные переходы между различными состояниями в двухямом потенциале могут быть сильно подавлены, вследствие чего актуальным становит-

ся туннелирование и атомные двухуровневые туннельные состояния. Микроструктура этих состояний рассмотрена в [9].

В последнее время обнаружены и исследованы U -центры и в других системах при более высоких температурах. Примером могут служить данные работы [10], где обнаружены U -центры (проявились при $T = 77$ К и освещении ксеноновой лампой пленок аморфного кремния $\alpha-Si_{1-x}N_x:H$). По данным [11] U -центры стабильны в $\alpha-Si:H$ вплоть до температур 500 К.

В [12] проведено систематическое изучение метастабильных центров в $\alpha-Si:H$. Разнообразные экспериментальные данные свидетельствуют, что в аморфном кремнии при облучении интенсивным светом образуются дефекты, отжигаемые при температурах $\geq 150^\circ\text{C}$ с энергией активации 0,9 – 1,3 эВ. Анализ микроструктуры дефектов позволил идентифицировать их с оборванными связями, возникающими в результате оптического возбуждения (эффект Стеблера-Вронского).

Модель U -центров в некристаллических материалах используют при объяснении электронных и атомных свойств практически всех некристаллических материалов, например [12]. Более того, некоторые дефекты в кристаллических материалах проявляют свойства U -центров. Таковыми являются вакансии и междузельный бор в кремнии и др. [13].

Таким образом, неупорядоченность некристаллической структуры определяет специфику электронных процессов в НКС. Для более глубокого ознакомления с особенностями электронных процессов в НКС можно рекомендовать работы [1 – 6].

Рассмотрим особенности поведения атомных процессов в неупорядоченных структурах.

I. Определение модели неупорядоченной структуры

Макроскопическая система частиц называется неупорядоченной, если в расположении частиц отсутствует дальний порядок. Как известно, при наличии дальнего порядка (периодичности) в расположении атомов потенциальная энергия носителей заряда в суммарном поле атомов оказывается периодической функцией координат. Искажение дальнего порядка приводит к нарушению этой периодичности. Что касается зависимости полной энергии системы для атомных перемещений (называемой далее потенциальным рельефом (ПР)), можно сделать следующее замечание. В адиабатическом приближении ПР для перемещения атомов является средней энергией электронов при фиксированных положениях ядер плюс энергия взаимодействия между ядрами. Эта величина называется адиабатическим потенциалом. Мож-

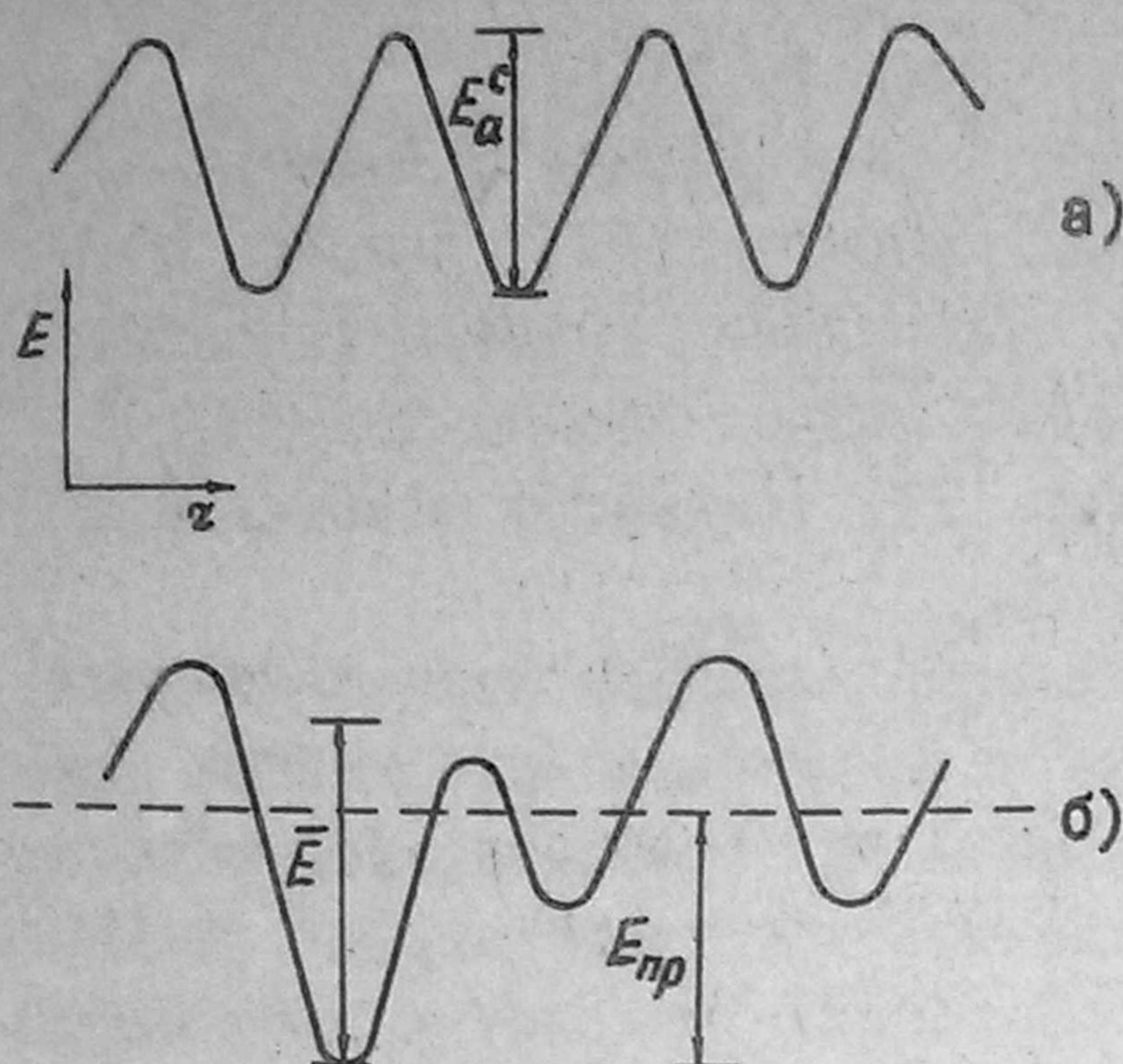


Рис. 1. Вид потенциальной энергии движущегося атома от расстояния в кристалле (а) и неупорядоченной среде (б):

E_a^c — энергия активации диффузии в кристаллической среде; \bar{E} — среднее значение энергии; $E_{пр}$ — уровень протекания

но полагать, что в НКС в отличие от кристаллов ПР будет иметь вид (рис.1).

Для исследования атомных характеристик НКС необходимо иметь информацию о структуре. Основой для построения таких моделей являются экспериментальные данные. Отправным экспериментальным фактом, на котором базируется различие между структурными моделями НКС, является сохранение ближнего порядка. Отсутствие максимума, соответствующего третьим соседям на кривой радиального распределения атомов (КРРА) не позволяет сделать заключение о взаимном расположении атомов. Кроме расчетов КРРА проводится

сравнение с экспериментом теоретических значений ширины запрещенной зоны и плотности электронных состояний. Однако удачного совпадения теории с экспериментом удается добиться в существенно различных моделях. Поэтому важно найти такие критерии апробации моделей, которые позволяли бы однозначно интерпретировать в рамках разработанных моделей полученные результаты.

Важным моментом при моделировании неупорядоченной среды является требование энергетической устойчивости. Исследования для аморфного кремния α -Si проведены в [14]. Расчетный кластер содержал две координационные сферы (17 атомов). Атомам кластера сообщали случайные смещения, величина которых выбиралась в пределах $0,1 - 0,2$ равновесного состояния α_0 . Далее определяли равновесные положения атомов, для чего численно решали уравнения их движения. Такая процедура повторялась для большого набора граничных условий.

Как показали результаты проведенных расчетов, средние расстояния до первых и вторых соседей совпадали с экспериментальными. Средние угловые искажения составляли $\pm 7^\circ$. Все рассчитываемые методом квантовохимического моделирования [15] конфигурации проверены на энергетическую устойчивость.

Расчеты проводятся следующим образом. В момент времени $t = 0$ координаты x_i , полная энергия E , силы \vec{F} и скорости \vec{v} в системе известны. Центральному атому I (рис. 2) сообщается импульс, соответствующий энергии 3 - 5 эВ в направлении, близком к $\langle 111 \rangle$, и производится пересчет E , \vec{F}_i , \vec{v}_i через каждые $\Delta t \approx 2 \cdot 10^{-14}$ с. Максимальное из найденных значений выбирается в качестве величины барьера для выхода собственного атома в междоузлие.

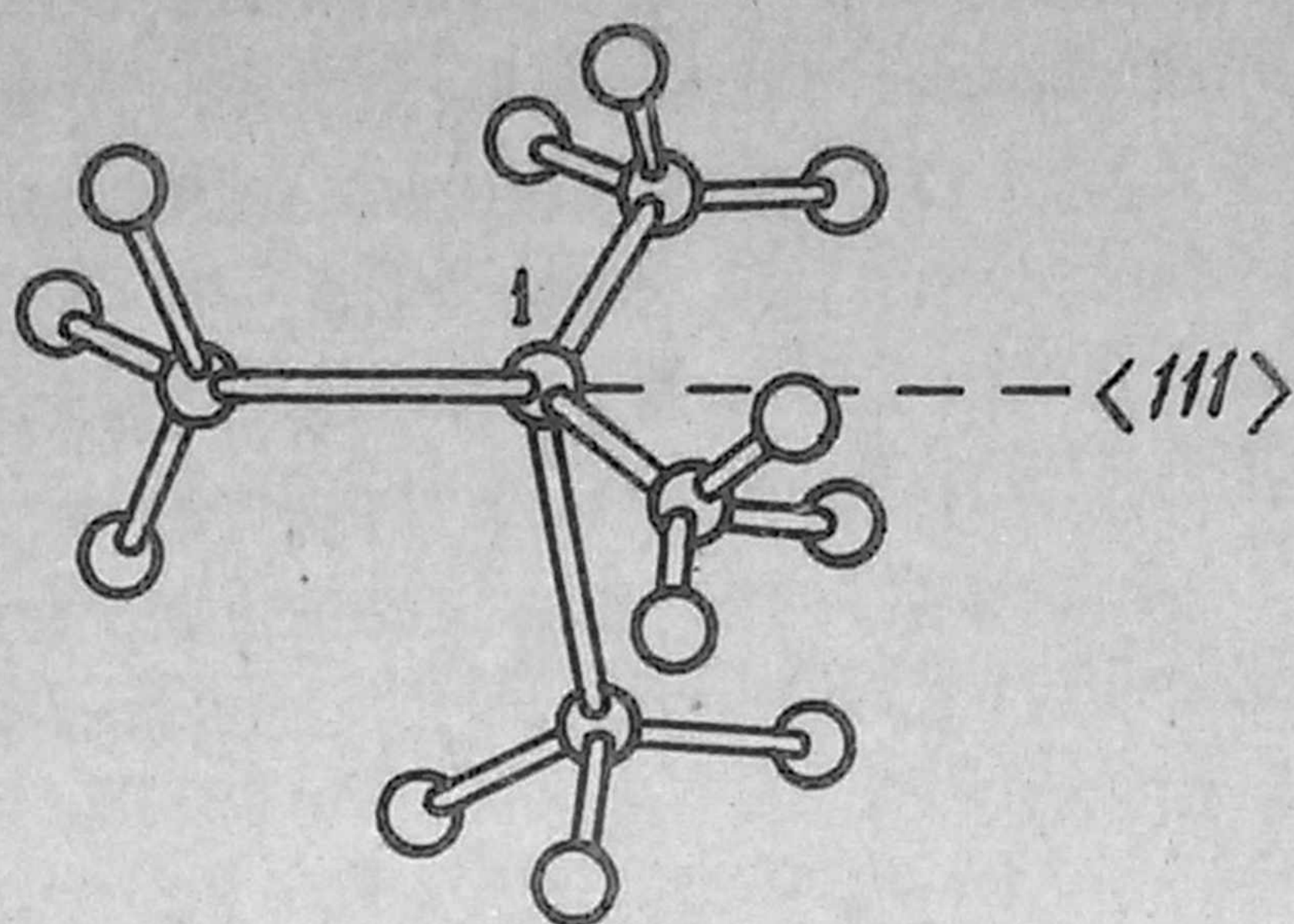


Рис. 2. Фрагмент алмазной решетки

Таким образом, возможны квантовохимические расчеты эволюции решеточной подсистемы в случае неупорядоченных структур. Как будет показано ниже, с их помощью можно передать некоторые специфические особенности поведения таких структур.

2. Эффект делокализации классических частиц в НКС

Рассмотрим, к каким следствиям приводит случайный характер потенциального рельефа в НКС.

Квантовое движение частиц в случайном поле проанализировано Андерсоном [3]. Рассмотрим систему периодически расположенных ям разной глубины (рис. 3). Через E_j обозначим отклонение уровня электрона на узле j от среднего значения. Энергии E_j считаются случайными величинами, между которыми нет корреляции. Распределение энергий будем считать равномерным в некотором интервале, т.е. функция распределения $F(E)$ имеет вид

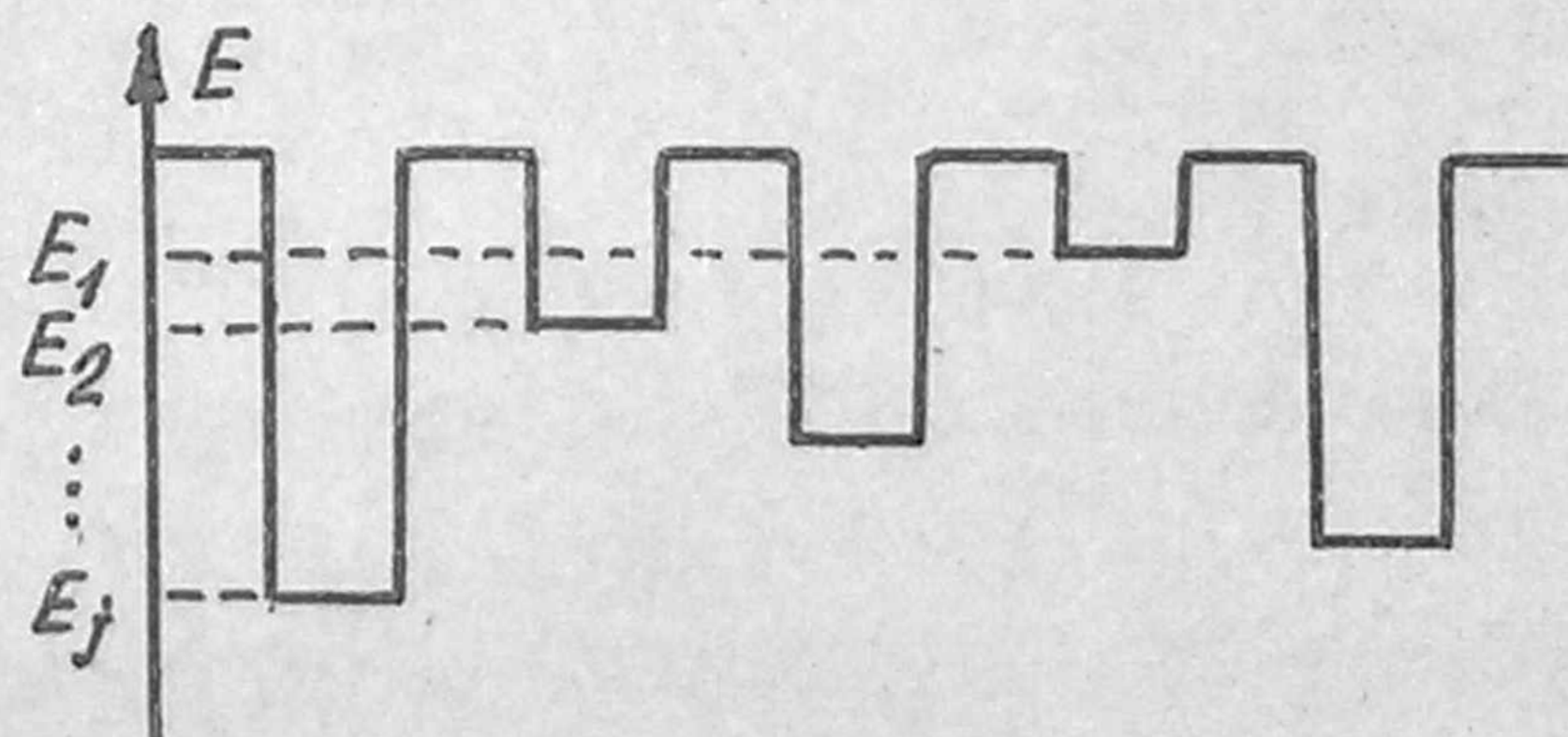


Рис. 3. Вид потенциального рельефа для движения квантовых частиц [7]

$$F(E) = \begin{cases} 1/E, & |E| < W/2, \\ 0, & |E| > W/2. \end{cases}$$

Основной вопрос состоит в том, чтобы определить, являются ли волновые функции электрона локализованными в окрестности некоторого узла или они распространяются на всю систему. Выбирая в качестве безразмерного параметра отношение W/I (где I - модуль интеграла перекрытия для соседних узлов), получим следую-

щий результат. При достаточно больших значениях W/I все состояния являются локализованными. Существует критическое значение W_c/I , при котором впервые появляются делокализованные состояния. Заметив, что для равномерного распределения дисперсия $\sigma \sim W$, сделаем вывод: при квантовом движении частиц с увеличением степени неупорядоченности структуры происходит локализация частицы.

Покажем, что для классических частиц наблюдается противоположный эффект [16-19]. Запишем коэффициент диффузии атомов в НКС в виде

$$D = D_0 \exp(-\langle E \rangle / kT), \quad (1)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от $\langle E \rangle$; T — абсолютная температура; k — константа Больцмана; $\langle E \rangle$ — усредненная энергия активации.

Для формального удобства и сравнения с известными результатами [3] будем рассматривать величину ионной проводимости Ω

$$\Omega = \Omega_0 \exp(-\langle E \rangle / kT), \quad (2)$$

связанной с коэффициентом диффузии соотношением Нернста-Эйнштейна [18].

Теория процессов переноса в сильно неоднородных средах развита в работе при исследовании прыжковой проводимости [3]. Проведем расчет ионной проводимости. Исходя из локализованных в отдельных ямах атомов [17], вычислим и вероятность перехода атома между двумя состояниями i и j , разделенными барьером $E_m = E_j - E_i$

$$\nu_{ij} = \nu_{ij}^0 \exp(-E_m / kT) \exp(S_m / k). \quad (3)$$

Число переходов Γ_{ij} в единицу времени равно

$$\Gamma_{ij} = \nu_{ij} \exp(-E_{od} / kT) \exp(S_{od} / k), \quad (4)$$

где E_{od} , S_{od} — энергия и энтропия образования дефекта, участвующего в электропереносе; S_m — энтропия миграции; ν_{ij}^0 — величина порядка частоты атомных колебаний.

В отсутствие электрического поля имеет место детальное равновесие и ток перехода $I_{ij} = -z^*e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji})$ равен нулю (z^*e — эффективный заряд иона в единицах заряда электрона). В слабом поле прямые и обратные переходы окажутся несбалансированными: возникнет ток, величина которого в линейном по полю приближении равна $I_{ij} = [(z^*e)^2 \Gamma_{ij} \vec{E} a] / kT$. Здесь \vec{E} — вектор напряженности электрического поля; a — средняя длина скачка иона.

Последнее выражение можно переписать в виде, напоминающем закон Ома $I_{ij} = R_{ij}^{-1} (U_i - U_j)$, где $R_{ij} = kT / [(z^*e)^2 \Gamma_{ij}]$; R_{i-j} — сопротивление перехода $i-j$, $U_i - U_j$ — напряжение, приходящееся на переход.

С учетом (3) и (4) R_{ij} можно переписать в виде $R_{ij} = R_{ij}^0 \exp(f_{ij})$, где $R_{ij}^0 = kT / \{ (z^* e)^2 \nu_{ij}^0 \exp[(S_{од} + S_{м})/k] \}$; $f_{ij} = (E_{од} + E_{м})/kT$.

Таким образом мы получили сетку случайных сопротивлений R_{ij} , соединяющих узлы со случайными барьерами между ними. Важной особенностью рассматриваемой сетки является чрезвычайно широкий спектр значений R_{ij} .

В [3] приведено вычисление показателя экспоненты эффективной электропроводности среды с локальной удельной электропроводностью $\Omega(r)$, неоднородность которой экспоненциально велика $\Omega(r) = \Omega \exp[-f(r)]$. Показано, что если последовательно в порядке возрастания сопротивлений включать элементы среды, то показатель экспоненты f определится теми элементами, которые впервые создадут бесконечную связную область, обеспечивающую протекание тока. В этом случае $f(r)$ равно критическому значению f_c , отыскиваемому методами теории протекания [3].

Следовательно, в выражениях (1), (2) вместо $\langle E \rangle$ следует подставить критическое значение $E_{пр}$, называемое уровнем протекания. Коэффициент диффузии (1) теперь можно переписать в виде

$$D = D_0 \exp(-E_{пр}/kT). \quad (5)$$

Вычислим уровень протекания. Он представляет собой минимальную энергию, которую должен иметь движущийся атом в пространстве с профилем потенциальной энергии $E(r)$. Найти $E_{пр}$ можно из условия, что доля пространства $V_{пр}(E)$, занятого областями с энергией $E \leq E_{пр}$ на пороге протекания равна так называемому инварианту Шера-Заллена $f\chi_c$:

$$V_{пр}(E) = \int_{-\infty}^{E_{пр}} F(E) dE = f\chi_c, \quad (6)$$

здесь f — плотность упаковки; χ_c — порог протекания для задачи узлов. Произведение $f\chi_c$ постоянно и равно $\approx 0,15$ для всех трехмерных решеток.

Проведем расчет $E_{пр}$, например, для равномерного распределения

$$F(E) = \begin{cases} 1/(\beta - \alpha), & \alpha \leq E \leq \beta, \\ 0, & \beta < E < \alpha. \end{cases} \quad (7)$$

В результате интегрирования (6) имеем $V_{пр} = (E_{пр} - \beta)/(\beta - \alpha)$. Вспомнив, что математическое ожидание для распределения (7) $\bar{E} = (\beta + \alpha)/2$, а дисперсия $\sigma = (\beta - \alpha)/2\sqrt{3}$, после некоторых преобразований получим

$$E_{пр} = \bar{E} - m\sigma, \quad (8)$$

где m — положительная константа, равная в данном случае 1,21.

В [19] проведены расчеты для нормального распределения. Здесь $m = 1,04$. Показательное распределение дает $m = 0,84$. Мож-

но надеяться, что рассмотренные виды $F(E)$ включают все практически интересные случаи распределения барьеров либо же последние приближенно сводятся к ним.

Из соотношения (8) можно сделать следующие выводы.

1. В неупорядоченной среде, имеющей с упорядоченной равные средние значения диффузионных барьеров \bar{E} , эффективная энергия активации E_{np} меньше на величину $m\sigma$. Действительно, в упорядоченной структуре $\sigma = 0$, величина барьера постоянна для данного механизма миграции и равна $E_a^c = E_{np} = \bar{E}$. В НКС $E_a^a = E_{np} = \bar{E} - m\sigma$. Физически это способствует тому, что в неупорядоченной среде всегда найдутся диффузионные траектории с барьерами ниже среднего, вдоль которых осуществляется перколяционное движение атомов. Механизм диффузии такого типа назовем перколяционным.

2. Энергия активации диффузии уменьшается с увеличением степени неупорядоченности среды, т.е. наблюдается эффект делокализации классических частиц в случайном поле. Возможен даже случай, когда дисперсность барьеров настолько велика, что $m\sigma = \bar{E}$ и $E_{np} = 0$. Диффузия атомов становится безактивационной.

3. Эффект делокализации не зависит от вида случайного поля, определяемого функцией $F(E)$: характер функции распределения меняет лишь величину эффекта.

Отметим, что сказанное выше относится не только к собственно неупорядоченным системам, но и к кристаллическим средам, периодичность которых нарушена любым из возможных способов (введением структурных дефектов при радиационных и других воздействиях, внедрением примесей и т.д.). Существенным здесь является модификация потенциального рельефа $E(r)$, обеспечивающего дисперсность активационных барьеров.

Получим далее предэкспоненциальный множитель [19]. Сетка случайных сопротивлений, к которой мы пришли ранее [20], определяет электропроводность неупорядоченной среды. Последнюю можно записать в следующем виде: $\Omega = \Omega_0 \exp(-E_{np}/kT)$.

$\Omega_0 = 1/R_0L$, а $L = a|x - x_c|^{-\nu_3}$ — радиус корреляции, характеризующий среднее значение расстояния между узлами бесконечного кластера; x_c — порог протекания для задачи узлов; a — постоянная решетки; ν_3 — индекс радиуса корреляции (для трехмерных решеток $\nu_3 = 0,9$).

Используя соотношение Нернста-Эйнштейна в виде $D = \Omega kT/n(z^*e)^2$, для предэкспоненциального множителя получим окончательное выражение $D_0 = \nu_e^0 |x - x_c|^{\nu_3} \exp(S_M/k) / N_0 a$, где $n = N_0 \exp(-E_{ad}/kT) \exp(S_{ad}/k)$ — концентрация активированных ионов; N_0 — экземплярная плотность атомов в единице объема.

Следует отметить, что эффект делокализации заметно проявляется при сравнительно низких температурах. При повышении температуры в силу уменьшения множителя $\exp(m\sigma/kT)$ эффект смазывается.

В качестве дополнительного теста для проверки полученных результатов было проведено моделирование распределения барьеров для смещения собственного атома кремния в α -Si [20]. Методика расчета описана выше. Результаты приведены в табл. I.

Таблица I

Относительные значения энергии активации диффузии в кристаллическом E_a^c и аморфном E_a^a кремнии от дисперсии в распределении по барьерам при различных граничных условиях

$\Delta a_0/a_0$	σ	E_a^c/\bar{E}	E_a^c/E_a^a
0,05	0,32	0,96	1,70
0,10	0,77	0,70	3,00
0,15	2,11	0,63	- 0,70

Видно, что для различных метастабильных конфигураций α -Si имеются распределения по барьерам с разными параметрами. Тогда согласно выражению (8) энергия активации самодиффузии будет понижаться пропорционально дисперсности системы.

Можно полагать, что эффект будет довольно общим. Возможны случаи, когда наблюдаемая энергия активации диффузии в НКС выше, чем в соответствующих кристаллических аналогах. Это действительно должно наблюдаться тогда, когда среднее значение барьера при переходе в неупорядоченное состояние возрастает, причем так, что $\bar{E} > E_{np} + m\sigma$. Это может быть в случае наличия в НКС глубоких ловушек для диффундирующей компоненты, которых нет в кристалле. Типичной является ситуация с диффузией водорода в α -Si и некоторых типах аморфных стекол [21]. Действительно, например, в α -Si существует большая концентрация несвязанных валентностей (оборванных связей) [22], которые являются стоками для водорода. Энергия связи атомов H с атомами Si $\approx 3,6$ эВ, тогда как в кристалле Si водород находится в свободном междоузельном положении и имеет энергию активации для миграции $\approx 0,5$ эВ [22]. Аналогичная ситуация наблюдается, видимо, и в стеклах. Тем не менее, повышение неупорядоченности матрицы приводит к делокализации классически диффундирующих частиц. Именно в этом смысле их поведение отлично от квантового.

Таким образом, для предсказания активационных характеристик НКС необходимо иметь информацию о распределении барьеров. Рассмотрим вопрос более подробно.

3. Оценка функции распределения для активационных процессов в НКС

Сложность рассматриваемой задачи очевидна. Во-первых, для последовательного ее решения надо иметь информацию о силах взаимодействия между атомами, что само по себе представляет задачу многих тел. Во-вторых, поскольку НКС неупорядоченная и дефектная система задача вдвойне сложна, ибо требует выхода за пределы адиабатического приближения [23]. Наконец, за редким исключением [24], авторам неизвестны экспериментальные работы, где развиты методики отыскания $F(E)$.

Таким образом, приходится применять априорные методы нахождения $F(E)$, адекватность которых носит скорее всего "случайный характер". Одна из таких методик была описана выше. Она пригодна для качественного определения $F(E)$ в α -Si при исследовании процессов самодиффузии. При использовании ее для решения задач, связанных с диффузией чужеродных атомов, надо знать потенциалы взаимодействия их с решеткой, а также структуру самого аморфного кремния.

Авторы [25, 26], исследуя растворимость и диффузию водорода в аморфных металлах, приходят к выводу, что ширина распределения равновесных энергетических положений имеет прямое отношение к расширению решетки водородом

$$\sigma = \epsilon \nu \Delta r / r_0, \quad (9)$$

где ϵ — модуль Юнга; ν — парциальный молярный объем водорода; Δr — полуширина первого пика на КРРА; r_0 — среднее расстояние до первых соседей (радиус первой координационной сферы). Следовательно, в этом случае не требуется знания потенциала взаимодействия. Для $Pd_{80}Si_{20}$ при $\Delta r / r_0 = 0,14$; $\epsilon = 7,2 \text{ Н/м}^2$ и $\nu = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ получено $\sigma = 15,1 \text{ кДж/моль}$, которое хорошо совпадает с экспериментально полученной оценкой $14,2 \text{ кДж/моль}$. Анализ экспериментальных данных [26] привел к выводу, что в аморфных стеклах значение σ меняется незначительно от стекла к стеклу так же, как и параметры ϵ и ν .

Сложнее обстоит дело с вычислением распределения по диффузионным барьерам [27]. Требуется знание потенциала взаимодействия, учета релаксации окружения при движении атома в конфигурацию седловой точки. Величина барьера для миграции есть разность между энергией в равновесном состоянии, которая тоже имеет слу-

чайное значение, и энергией в седловой точке. Предполагая, что в аморфном состоянии водород находится в тетраэдрическом или октаэдрическом положениях и потенциал взаимодействия известен, можно записать выражение для энергии в первом порядке по смещениям атомов \bar{r}_i [28]. Далее, аналогично [24], используя теорию упругости с учетом гауссового распределения для КРРА, получено выражение для дисперсии распределения по энергиям равновесных состояний $\sigma = \epsilon v \Delta r / r_0 N^{-1/2}$. Как видно, оно аналогично (9) за исключением множителя, который отражает геометрические особенности расположения атома водорода.

В работе [24] исследована релаксация Горского, связанная с подвижными дефектами, действующими как центры релаксации в материале. В конкретном случае скорость релаксации определялась диффузией водорода в аморфном $Pd_{80}Si_{20}$ с энергией активации 0,25 эВ. Изучена частотная зависимость соответствующего пика внутреннего трения, из которой следует, что имеется некоторое распределение по временам релаксации. Температурная зависимость среднего времени релаксации τ имеет вид $\tau = \tau_0 \exp(\bar{E}_a/kT)$, где $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-14}$ с; \bar{E}_a — средняя энергия активации диффузии водорода. Чтобы согласовать наблюдаемое значение энергии активации диффузии и распределение по временам релаксации, надо предположить наличие распределения по барьерам (рис. 4). Такое распределение представляет собой два полуГауссиана с различной шириной. Отметим, что энергия активации диффузии водорода меньше средней энергии.

Таким образом, можно констатировать наличие качественных методик для оценки функции распределения по энергиям в НКС, которые сравниваются с экспериментальными результатами. Однако ввиду полуэмпирического характера теоретических расчетов достичь хорошего совпадения с экспериментом не удастся [28].

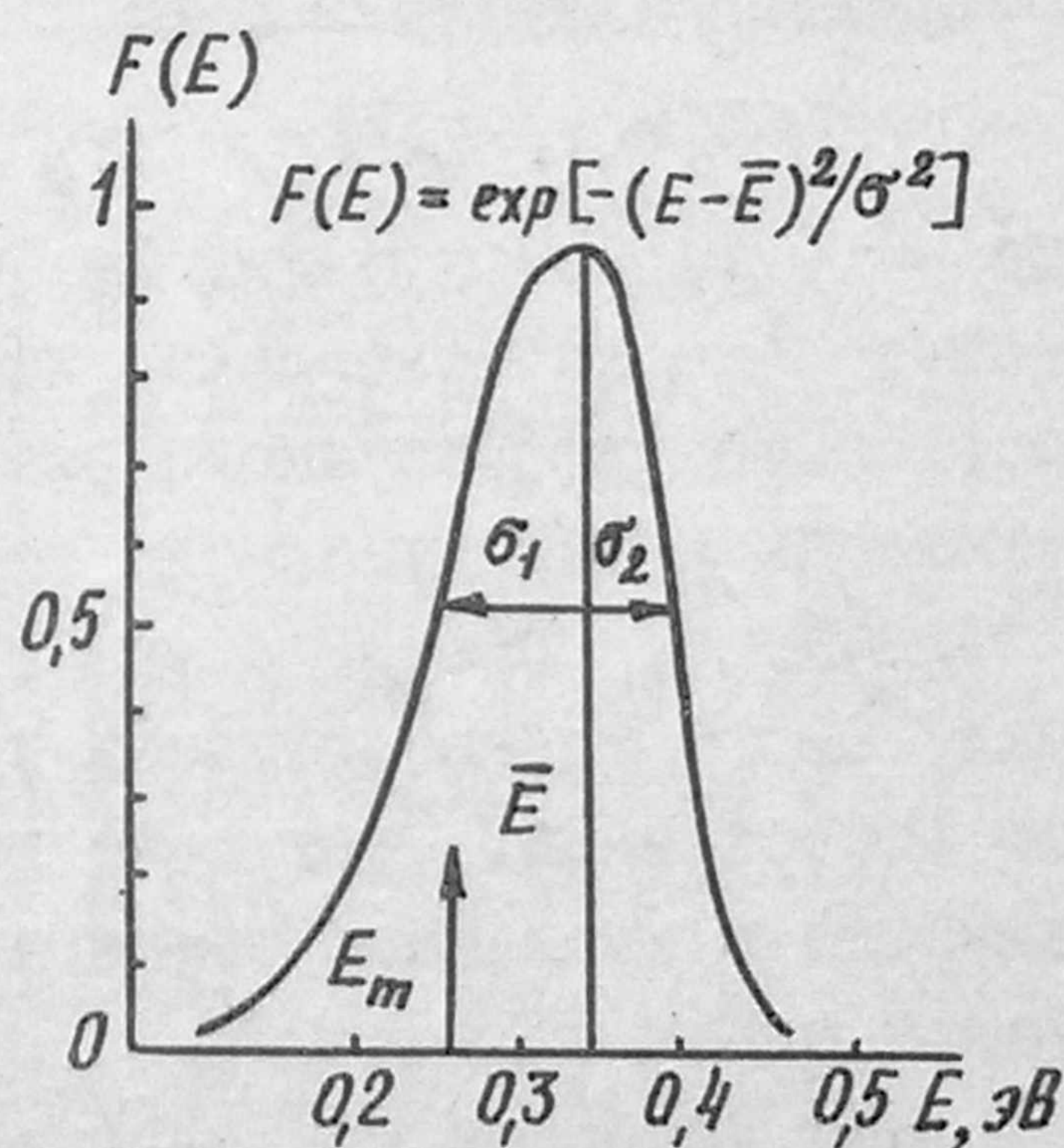


Рис. 4. Функция плотности вероятности для энергии миграции водорода в аморфном $Pd_{80}Si_{20}$ [24]:
 $\sigma_1 = 0,092$ эВ, $\sigma_2 = 0,057$ эВ;
 $\bar{E} = 0,33$ эВ; $E_m = 0,25$ эВ

4. Особенности активационных процессов и механизмы диффузии атомов в НКС

Диапазон возможных применений НКС лимитируется их термической стабильностью. Поэтому кинетика релаксации и кристаллизации аморфных слоев должна быть хорошо исследована. Интерпретация этих результатов зачастую сложна без прямого измерения коэффициента диффузии. Имеется малое количество работ по исследованию механизмов диффузии [25, 29-32]. Эти особенности связаны с трудностями, возникающими при исследовании процессов диффузии в НКС. В экспериментальном плане эти трудности связаны с низкими температурами эксперимента, при которых диффузионное проникновение вещества составляет $\sim 0,1$ мкм.

В литературе отсутствуют данные о прямых наблюдениях конкретных механизмов диффузии, а обсуждение микромеханизмов носит дискуссионный характер. Известно, что аморфные и кристаллические тела имеют близкие плотности и ближайшее окружение. Поэтому можно полагать, что представления об атомных механизмах переноса в кристаллах имеют смысл и в НКС.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, коэффициент диффузии D в НКС можно представить в форме

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) = \alpha \alpha_0 \nu_0 \exp(S/k) \exp(-E_a/kT), \quad (10)$$

где α — геометрический фактор, включающий корреляционные эффекты; ν_0 — колебательная частота диффундирующих атомов; a — расстояние диффузионного скачка; S и E_a — энтропия и энергия активации индивидуального скачка. В НКС величины α , a , S , E_a в отличие от кристалла должны изменяться от скачка к скачку. Ввиду этого справедливость уравнения (10) скорее удивительна, чем естественна. Этот факт говорит о том, что для выбранного вещества в указанном температурном интервале диффузия контролируется одним механизмом.

Как наиболее реальные механизмы диффузии в НКС являются: вакансионный [30], междоузельный [25] и различные варианты кооперативных механизмов [32].

Вакансионный механизм. В отличие от кристаллической решетки, где вакансия представляется в виде отсутствующего места в регулярной решетке, в НКС это понятие теряет смысл. Безотносительно к кристаллу вакансию можно определить в неупорядоченной среде как структуру атомного размера. Следовательно, нет разницы в определении вакансии и междоузельного положения атома.

В работе [33] методом моделирования на ЭВМ вакансии как области с недостающим атомом показано, что атомные колебания

в окрестности вакансии быстро перераспределяются по большому количеству атомов. Отсюда многие авторы не рассматривают вакансионный механизм миграции в некристаллических материалах. Если такие механизмы и обсуждаются, то вакансия рассматривается как разновидность междоузельного положения.

Авторы [34] на основании данных молекулярной динамики предложили механизм диффузии, согласно которому в аморфной структуре существуют позиции, подобные вакансиям, по которым происходит диффузия. Эти позиции авторы называют скрытыми вакансиями. Анализ парных корреляционных функций показывает, что межатомные расстояния в одном и том же металле различаются на 30%. Это приводит к флуктуациям плотности: в структуре существуют микрообласти сжатия и расширения, соседствующие друг с другом. Эти области рассматриваются как скрытая вакансия. Диффузия или релаксация происходят путем перескока атома из области сжатия в область расширения. При этом первая превращается в область расширения и наоборот. К сожалению, авторы предложенного механизма не приводят никаких результатов его применения к конкретным аморфным системам.

Рассмотрена разница в поведении вакансий в аморфном теле и кристалле при диффузии [30]. Для распределения высот барьеров треугольной формы рассчитано среднее время между последовательными прыжками вакансий и соответствующая энергия активации миграции вакансии, зависящая от температуры. Показано, что при сравнительно низких температурах вакансия в НКС должна двигаться с минимальными энергиями активации.

Позже [35] было рассмотрено поведение вакансии при дискретном распределении высот барьеров различной формы в двух вариантах: когда барьеры для данного узла выбираются случайным и неслучайным образом. Если набор барьеров в данном узле случаен, то с понижением температуры эффективная энергия активации самодиффузии вакансий обычно возрастает. При неслучайных наборах барьеров в данном узле эффективная энергия активации может убывать при понижении температуры. Фактор корреляции тем меньше, чем "шире" распределение высот барьера. Предэкспоненциальный множитель может отклоняться от обычного значения как в меньшую, так и в большую сторону в зависимости от характера распределения высот барьеров.

Междоузельный механизм. Имеются различные оценки структуры и размеров междоузельных положений в аморфных и поликристаллических структурах. На рис.5 представлено распределение по размерам междоузельных положений в модели случайных плотноупакованных

жестких сфер. Расчет производился с потенциалом Морзе с учетом релаксации окружающих атомов. Видно, что большинство междоузлий представляют искаженные тетраэдрические и октаэдрические группы атомов. Средние размеры междоузлий подобны таковым в плотноупакованных кристаллах. Обращает на себя внимание хвост октаэдрического распределения, указывающий на присутствие больших междоузельных состояний. Размер этих больших междоузлий близок к размерам релаксированных кристаллических вакансий. Их поэтому можно представить как рассмотренные выше вакансии в неупорядоченных структурах.

Выше нами предложена методика оценки диффузионных параметров неупорядоченных систем, для которых известны параметры случайного поля энергетических барьеров. Механизмы такого типа, когда атомы осуществляют перколяционное движение по траекториям с барьерами, равными уровню протекания, назовем перколяционными. Очевидно, что в данном случае не конкретизируется тип дефекта, участвующего в элементарном акте переноса. Для его реализации необходимо наличие связанной области (бесконечного кластера), состоящей из барьеров не выше уровня протекания [20].

Наконец, в последние годы появился целый ряд кооперативных механизмов миграции. Суть их заключается в том, что, во-первых, дефект представляется изотропной областью структуры различной величины (как правило, 2-3 координационные сферы), представляющих подобие жидкой или расплавленной капли, во-вторых, постулируется тот или иной механизм кооперативного движения такого дефекта.

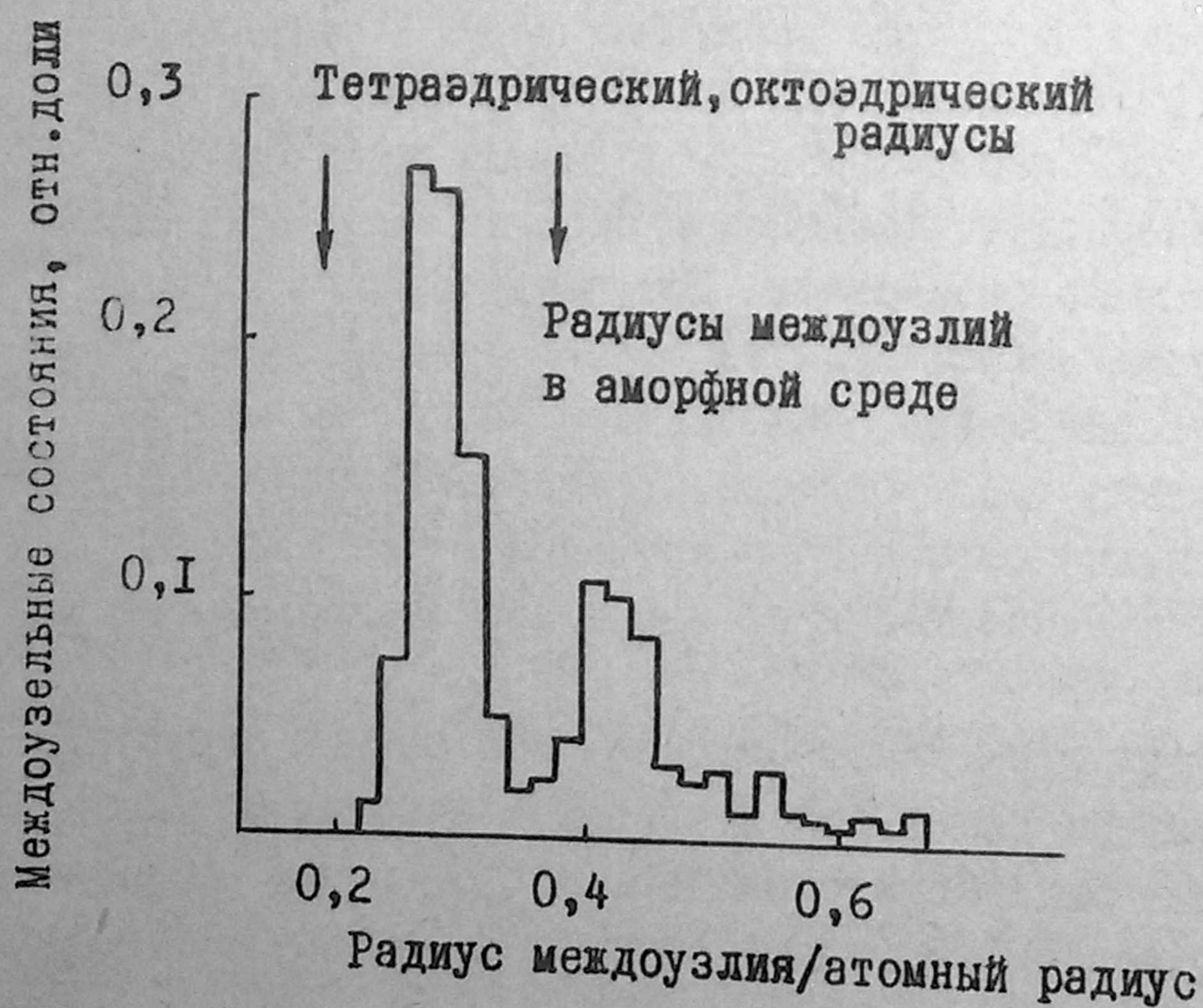


Рис. 5. Распределение междоузельных положений по размерам в неупорядоченной среде [34]

Отталкиваясь от идеи о связи диффузии с локальным плавлением, было предложено новое уравнение коэффициента решеточной диффузии в металлах с использованием известных значений свободной энергии Гиббса и энтропии при температурах изучения самодиффузии и температуры плавления [31]. Эта же идея и соответствующие термодинамические величины использованы применительно к самодиффузии по границам раздела и в аморфных металлах [36].

Авторы [32], анализируя экспериментальные данные по диффузии в аморфных сплавах, приходят к выводу, что коэффициенты диффузии здесь много больше, чем в кристаллических аналогах при тех же температурах, а энергия активации E_a и предэкспоненциальный множитель D_0 существенно меньше.

Для описания диффузионных особенностей используется модель случайных блужданий Эйнштейна-Смолуховского и теория абсолютных скоростей реакций Эйринга. Тогда коэффициент диффузии запишем в виде

$$D = 1/6 \langle j^2 \rangle / \tau = \langle j^2 \rangle \Gamma / 6,$$

где $\langle j^2 \rangle$ — средний квадрат длины скачка; τ — среднее время между двумя скачками; Γ' — средняя частота скачков, равная

$$\Gamma' = kT/h [1 - \exp(-h\nu_0/kT)] \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/kT).$$

Здесь ν_0 — средняя частота колебаний атомов; ΔS и ΔH — разница энтропий и энтальпий системы в переходном и основном состояниях ($\Delta H \approx \Delta E_a$).

При достаточно высоких температурах ($kT \gg h\nu$):

$$\Gamma' = \nu_0 \exp(\Delta S/k) \exp(-E_a/kT).$$

Следовательно, D_0 определяется среднеквадратичным смещением, частотой колебаний и энтропией переходного состояния. Существенное уменьшение D_0 (от 6 до 10 порядков в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим [32]) можно получить как за счет уменьшения $\langle j^2 \rangle$, так и за счет увеличения абсолютного значения ΔS , если $\Delta S < 0$.

Оба эти условия можно удовлетворить, отказавшись от механизма единичных диффузионных переходов атомов и предположив возможность активированного случайного блуждания — скачка группы атомов. В этом случае для коэффициента диффузии получено выражение

$$D = \frac{1}{6} j^2 \frac{kT}{h} \frac{[1 - \exp(-h\nu/kT)]^{3n-6}}{[1 - \exp(-h\nu^*/kT)]^{3n-7}} \exp[-38,5 E_0 n (j^0/a)^2],$$

где ν^* — частота колебаний в переходном состоянии; j^0 — критическое смещение атома, необходимое для перескока; E_0 — энергия

активации диффузии в кристалле; n — количество атомов, совершающих одновременно перескок.

Анализируя большую группу экспериментальных данных по диффузии в аморфных металлических слоях, авторы [37] приходят к выводу, что диффузия малых атомов первого ряда периодической системы (Li в $Pd_{80}Si_{20}$, B в $Fe_{40}Ni_{40}V_{20}$) диффундируют по междоузельному механизму. Этому не противоречит слабое отличие в плотностях кристаллических и аморфных фаз, схожесть в геометрии междоузлий. Для тяжелых атомов (Au в $Pd_{77.5}Cu_{8}Si_{16.5}$, Ag в $Pd_{81}Si_{19}$, P в $Fe_{85}V_{15}$) более предпочтительным должен быть кооперативный механизм.

В [38, 39] развита кинетическая теория диффузии классической частицы в случайном поле, которое имеет препятствие или ловушки. Начиная с уравнений типа уравнений Ланжевена, построен формализм расчета частотно-зависимой подвижности и коэффициента диффузии. Исходя из выбранной функции радиального распределения частиц в матрице, а также учитывая многочастичные эффекты, обусловленные взаимодействиями между диффундирующими частицами и частицами среды, проведены модельные расчеты для простейших потенциалов. Они показали большую роль корреляций и ближнего порядка при диффузии в НКС.

Рассмотрим диффузию водорода в НКС [26]. В одномерном случае поток согласно закону Фика равен

$$j = D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_x,$$

где c — концентрация атомов H . С другой стороны, j есть разность между числом атомов, совершающих перескоки слева направо и наоборот

$$j = f \sum_i \sum_k (c_i \Gamma_{ik} l_{ik})_x - (c_i \Gamma_{ik} l_{ik})_{x+dx}.$$

Здесь c_i — локальная концентрация при x и $x+dx$; Γ_{ik} — частота скачков $i \rightarrow k$; l_{ik} — расстояние скачков, зависящее только от геометрического беспорядка структуры; f — корреляционный множитель. Определим соотношение c_i/c_i^0 степень заселенности состояний i , где

$$c_i = \frac{c_i^0}{1 + \exp\left(\frac{c_i - \mu}{RT}\right)} \quad (II)$$

Тогда, записывая частоту переходов в виде

$$\Gamma_{ik} = \Gamma_{i0} (c_k^0 - c_k) \exp(-G_{ik}/RT)$$

и подставляя значения c_i и c_k из (II), можно получить

$$j = - \frac{\partial c}{\partial x} f e^2 \int \int \Gamma_{i0} \exp(-G_{ik}/RT) \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial c} \cdot \frac{n(\theta_i)}{1+y_i} \cdot \frac{y_k n(\theta_k)}{1+y_k} d\theta_i d\theta_k, \quad (I2)$$

где $y = \exp((G-\mu)/RT)$. Для расчета коэффициента диффузии надо знать величины Γ_{i0} и C_{ik} .

Для идеального кристалла $n(\theta_i) = \delta(\theta_i - G^0)$, $\Gamma_{i0} = \Gamma_0$, $\theta_{ik} = Q$ и уравнение (5) дает

$$j = - \frac{\partial c}{\partial x} f e^2 \Gamma_0 \exp(Q/RT) \frac{\partial}{\partial c} \cdot \frac{y}{(1-y)^2},$$

а коэффициент диффузии определяется хорошо известным выражением

$$D = f e^2 \Gamma_0 \exp(-Q/RT).$$

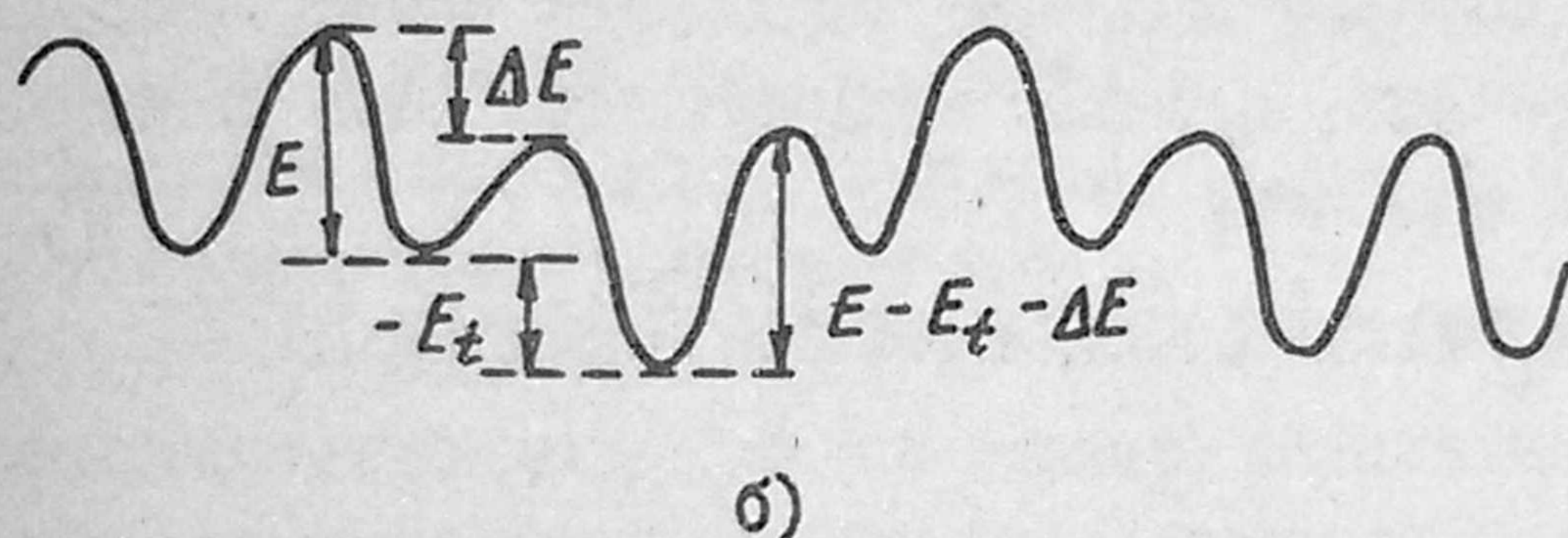
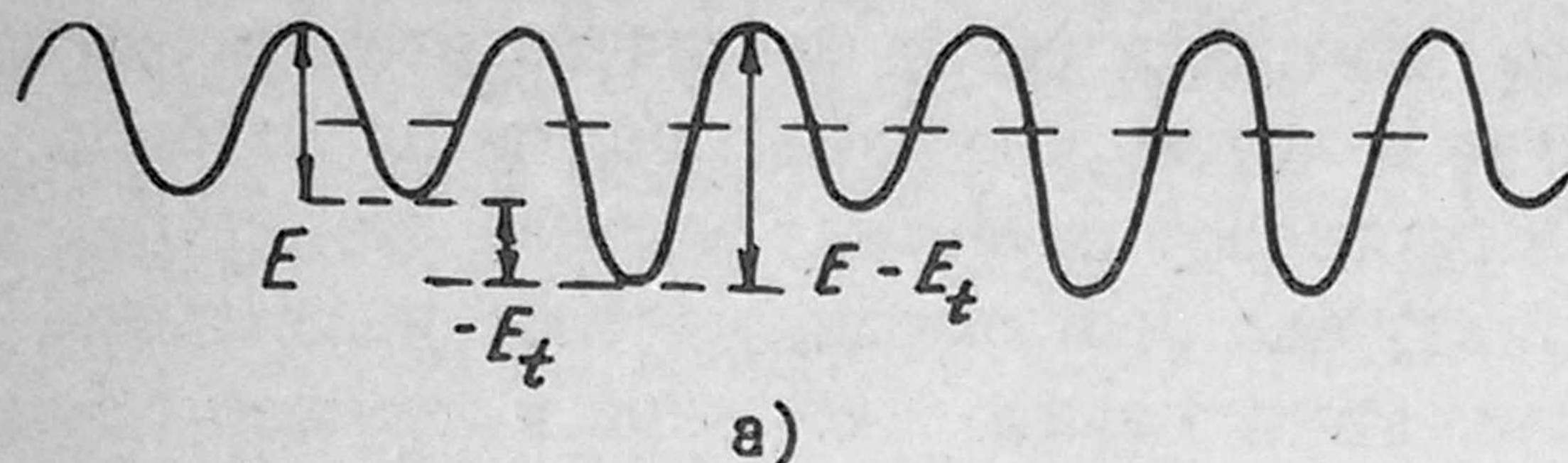


Рис. 6. Виды распределений по барьерам, использованные в [26] при расчете скоростей диффузии водорода в аморфных металлах:

а - без ловушек;
б - с ловушками

Рассмотрены также случаи, когда в НКС имеются ловушки (увеличение глубины ям) одного типа (рис. 6, а), когда энергетический уровень активированного состояния не изменяется, и случай его изменения на величину ΔQ (рис. 6, б). Интересны результаты в последнем случае. При $c \ll c_i^0 \ll 1$:

$$D = D^0 \frac{1 - 2c_i^0 + 2c_i^0 \exp(\Delta Q/RT)}{1 - c_i^0 + c_i^0 \exp(-\theta_i/RT)}, \quad (I3)$$

где D^0 - коэффициент диффузии в идеальном кристалле.

Из (I3) следует возможность существования ситуации $D > D^0$, даже когда водород захвачен ловушками ($G_t < 0$). Результат увеличения коэффициента диффузии в присутствии ловушек, по мнению авторов [26], обусловлен увеличением скорости перескоков через низшие барьеры (см. рис. 6, б).

В работе [40] методика расчета использована для исследования диффузии ионов SiO_2 и GeO_2 в стеклах. Сходные статистические представления о диффузии водорода в металлических стеклах развиты в [41].

Таким образом, существующие модели теоретических оценок активационных процессов в НКС позволяют качественно описать основные закономерности этих процессов. К ним относятся: значительно более высокие значения коэффициентов диффузии в НКС по сравнению с кристаллами, чувствительность энергии активации к процессам структурной релаксации [42], отсутствие аррениусовской зависимости энергии активации в некотором температурном интервале [43].

Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ В НКС

Некристаллические материалы имеют различные электрические, магнитные, механические и другие свойства, многие из которых очень чувствительны к процессам изменения атомной структуры. Такие процессы, как структурная релаксация, фазовое разделение, кристаллизация включают значительные изменения в атомной структуре, тем самым вызывая существенную модификацию свойств материала. В основном, эти процессы контролируются процессами атомной диффузии, знание которой позволит управлять свойствами некристаллических материалов, а также использовать весь спектр их технологически важных свойств.

I. Методы определения коэффициента диффузии в НКС

Анализ экспериментальных данных по диффузии в некристаллических материалах [33] основывается на предположении выполнения второго закона Фика. Если коэффициент диффузии постоянный, имеем стандартное диффузионное уравнение

$$dN/dt = D \nabla^2 N. \quad (I4)$$

Рассмотрим два важнейших решения уравнения (I4). Для тонкой пленки масса m диффузанта сконцентрирована первоначально в бесконечно тонком слое, на поверхности полубесконечного источника матрицы или внутри бесконечного источника матрицы. В последующем концентрационный профиль описывается распределением Гаусса

$$N(x, t) - N_0 = [N(x_0, t) - N_0] \exp(-W^2),$$

здесь N_0 — изначальная однородная концентрация диффузанта в матрице; $W = (x - x_0) / S\sqrt{2}$; S — стандартное отклонение в распределении Гаусса, равное $(2Dt)^{1/2}$; $N(x_0, t)$ — максимум концентрации на профиле, который при x_0 может быть найден интегрированием уравнения (I4) по объему матрицы и сравнением результата с массой m .

Решение для толстой пленки представляется в виде суммы решений двух полубесконечных источников с различными начальными концентрациями диффузанта, которые приведены в контакт и имеют

возможность диффундировать по границе раздела или прилегающей к ней области. В этом случае концентрационный профиль определяется уравнением для функции ошибок

$$N(x, t) - N_1 = (N_2 - N_1)(1 - \operatorname{erf} W),$$

где N_1 , N_2 — начальные однородные концентрации в двух источниках; x_0 — начальное положение границы раздела.

На рис. 7 показаны концентрационные профили, полученные из решений (14) в упомянутых случаях.

Почти во всех прямых измерениях коэффициента диффузии в некристаллических материалах проводится ионная имплантация или напыление диффузанта на поверхность материала, измерение концентрационного профиля как функции времени при выборе температуры. Затем полученные данные сравниваются с тонко- или толсто-плочным решениями диффузионного уравнения. Так, ионноимплантированные профили относятся к тонко-плочному решению с бесконечным слоем (рис. 7, а); тонкие напыленные слои — с полубесконечным слоем (рис. 7, б), а толстые напыленные слои — относятся к толсто-плочному решению (рис. 7, в).

Рассмотрим некоторые апробированные методы исследования диффузионных характеристик атомов в некристаллических материалах.

1. Метод ионной эрозии. Идея метода — в ионной имплантации радиоактивного изотопа с последующим диффузионным отжигом. Эродируя постепенно поверхность ионами (например, инертными газами), исследуется концентрация радиоактивного элемента как функция времени. Для измерения концентрации диффузанта от времени используется также Оже-спектрометр, масс-спектрометр вторичных ионов. В работе [44] измерили коэффициент диффузии серебра в аморфном $Pd_{80}Si_{20}$. Авторы [45, 46] использовали радиоактивные изо-

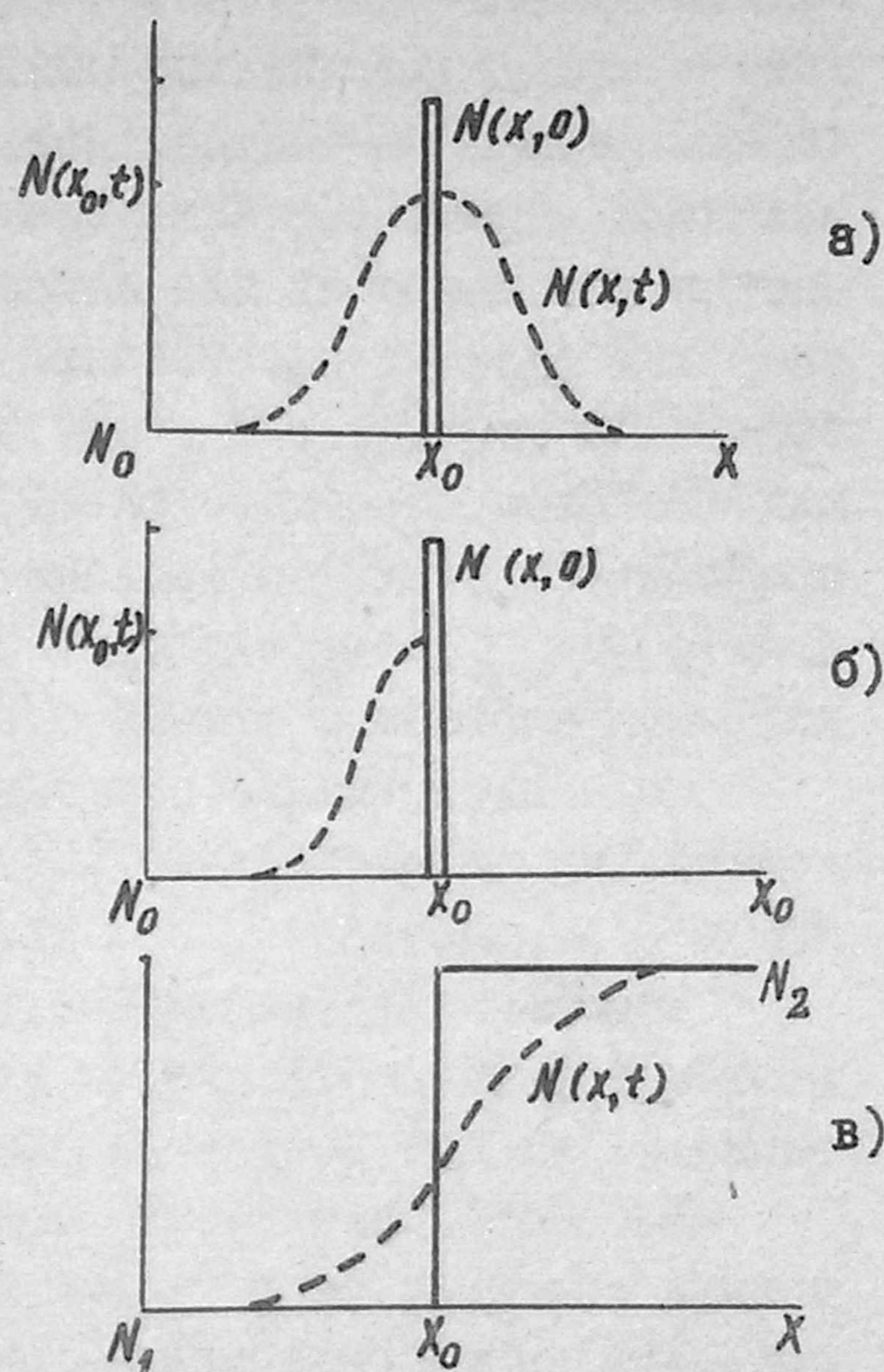


Рис. 7. Концентрационные профили распределения слоев. Диффузии:

а — в бесконечном образце;
б — в полубесконечном; в — из полубесконечного образца, имеющего постоянную концентрацию

топы ^{59}Fe и ^{32}P для определения коэффициентов самодиффузии железа и фосфора в аморфном $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. В [33] был найден коэффициент самодиффузии кремния в $\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{Si}_6$. Были найдены также коэффициенты диффузии бора в $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ [33], фосфора в $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ [32]. Подобная методика использована в [47] для исследования диффузии ^{195}Au в аморфном $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и ^{57}Co в $\text{Gd}_{16}\text{Co}_{84}$.

2. Обратное резерфордовское рассеяние в отличие от метода ионной эрозии является неразрушающим методом. Суть метода состоит в следующем. Исследуемый образец облучается моноэнергетическим пучком α -частиц, которые рассеиваются преимущественно тяжелыми ядрами образца. Энергетический спектр рассеянных α -частиц используется для нахождения концентрации рассеивающих ядер как функции расстояния. Естественно, методика пригодна для обработки данных, где диффузаны — тяжелые атомы в матрице легких. Методом обратного резерфордовского рассеяния исследованы профили ионно-имплантированного золота в аморфных $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$ и $\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{40,5}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$, $\text{Ni}_{33,3}\text{Zr}_{66,7}$, коэффициенты диффузии платины и свинца в аморфном $\text{Ni}_{33,3}\text{Zr}_{66,7}$.

Было исследовано перемещение ионным пучком и диффузия разнообразных примесей в Si [48]. Найден коэффициент диффузии мышьяка в поликристаллическом кремнии [49].

Высокая чувствительность к профилю примесных атомов позволяет измерять коэффициенты диффузии в широком температурном интервале, что не всегда возможно сделать другими методами.

Рассмотренные методы имеют существенные недостатки. Ионная эрозия является разрушающим методом. Снятие тонкого слоя может привести к ошибке в определении профиля, а различные скорости распыления вызвать ошибки композиционного анализа. С другой стороны, измерять энергетический спектр в методе высокоэнергетических частиц зачастую трудно для пересчета концентрационного профиля.

Кроме рассмотренных методов, существуют различные не прямые методы исследования диффузии в некристаллических материалах.

В [50] на основе представления о диффузионно-контролируемом механизме взаимодействия парамагнитных центров с примесью в облученных ионами P^+ -слоях количественный анализ позволил установить коэффициент диффузии фосфора в аморфном кремнии. В [51] аналогичная методика использована для исследования миграции водорода в аморфном кремнии, полученном разными методами. В частности, для исследования электродиффузии водорода в $\alpha\text{-Si:H}$ использовали целый комплекс методик: инфракрасную и романовскую спектроскопию, электронный парамагнитный резонанс ЭПР и другие измерения.

Интересная методика, чувствительная к малым коэффициентам диффузии, использована в [52] для исследования композиционно-модулированных аморфных металлических пленок. О диффузии судили по спаду интенсивности малоуглового рентгеновского пика. Чувствительность к коэффициентам диффузии ниже 10^{-22} см²/с.

Отметим также электролитический метод [41], использованный для измерения коэффициента диффузии водорода через палладий-титановые и палладий-ванадиевые твердые растворы. Интересен метод внутреннего трения для исследования диффузии водорода в металлических стеклах, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для исследования диффузии водорода в металл-водородных стеклах [24, 43, 53].

Высокоэнергетические частицы могут быть использованы для исследования диффузии легких элементов, если ядра последних нестабильны относительно ядерной трансмутации. В [33] измерен коэффициент диффузии ионно-имплантированного бора в аморфном $Ni_{59,5} Nb_{40,5}$ путем облучения поверхности слоя высокоэнергетическими протонами и детектированием α -частиц, образующиеся как продукт реакции $^{11}B + p \rightarrow ^8Be + \alpha$. Профиль ^{11}B восстановлен по измерениям числа и энергии α -частиц как функции энергии протонов. Подобный метод, основанный на реакции $^6Li + n \rightarrow ^3H + \alpha$, использован в [33] для определения коэффициента диффузии лития в ионно-имплантированном аморфном $Pd_{80}Si_{20}$. Авторы [54] исследовали диффузию бора в аморфном кремнии, содержащем водород ($\alpha-Si$):H. Профиль бора восстановлен из энергетического спектра α -частиц ядерной реакции $^{10}B + n \rightarrow \alpha + ^7Li + \gamma$.

Кроме описанных выше, наиболее распространенными экспериментальными методиками исследования диффузии в некристаллических материалах являются и другие, некоторые из них при обсуждении результатов будут рассмотрены ниже.

2. Аморфные металлические стекла и сплавы

Значительное количество работ посвящено исследованию поведения водорода в аморфных слоях. Это связано с большим теоретическим и практическим значениями исследования процессов растворения и диффузии водорода. При сравнимых температурах и давлениях некоторые металлические аморфные слои могут адсорбировать водород более эффективно, чем их кристаллические аналоги [25, 41, 42]. Аморфные слои отличаются большой коррозионной стойкостью [55]. Особенности металлических слоев во многом определяются процессами растворения и диффузии.

Работа [25] посвящена исследованию растворения и диффузии H в аморфных металлах $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ и $Ni_{49,9}Pd_{31,8}P_{18,3}$ электрохимическим методом. Для всех аморфных слоев измерены свободная энергия растворения и дисперсия этой величины. Обнаружена более эффективная растворимость H по сравнению с кристаллами, объясняемая наличием ловушек для атомов H . При всех температурах обнаружено увеличение коэффициента диффузии с увеличением концентрации H и уменьшение энергии активации. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Параметры диффузии водорода в аморфных металлических слоях

Вещество	E_a , эВ	D_0 , cm^2/s
$Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$	0,33–0,52	$1 \cdot 10^{-2}$
$Pd_{80}Si_{20}$	0,25	$0,3 \cdot 10^{-2}$
$Pd_{98}V_2$	0,26	$0,5 \cdot 10^{-4}$
$Pd_{90}V_{10}$	0,42	$5,4 \cdot 10^{-4}$
$Pd_{99}Ti_1$	0,25	$0,35 \cdot 10^{-4}$
$Pd_{92}Ti_8$	0,39	$4,6 \cdot 10^{-4}$
$TiCuH_x$	0,05–0,4	–
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	0,51	$8,52 \cdot 10^{-3}$
$Pd_{33,3}Zr_{66,7}$	0,25	–
Zr_2PdH_x	0,09–0,36	–
$V_{0,92}Ti_{0,08}-H$	0,142	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$V_{0,97}Ti_{0,03}-H$	0,075	$3,7 \cdot 10^{-4}$
$V_{0,96}Cr_{0,04}-H$	0,095	$7,3 \cdot 10^{-4}$
$V_{0,9}Cr_{0,1}-H$	0,12	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$V_{0,92}Ti_{0,08}-D$	0,183	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$V_{0,97}Ti_{0,03}-D$	0,12	$7,7 \cdot 10^{-4}$
$V_{0,96}Cr_{0,04}-D$	0,108	$7 \cdot 10^{-4}$
$V_{0,9}Cr_{0,1}-D$	0,11	$6,8 \cdot 10^{-4}$
$Fe_{80}P_{13}C_7$	0,34	$2,8 \cdot 10^{-5}$
$Fe_{80}Cr_{10}P_{13}C_7$	0,18	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Аналогичная методика использована для исследования проникновения, растворимости и коэффициента диффузии водорода в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [42] при температурах 313–353 К (см. табл. 2). Коэффициент диффузии не зависит от концентрации H и описывается классической теорией диффузии. Значение предэкспоненциального множителя [25] указывает на междоузельный механизм диффузии H . В результате отжига (1 ч при $T = 573$ К) проникнове-

ние, растворимость и коэффициент диффузии уменьшаются, что указывает на роль релаксаций на процессы переноса в НКС.

Методом ЯМР изучена диффузия в металлических стеклах $TiCuH_x$ в температурном интервале 100–430 К [43]. Анализ времени релаксации протонов указывает на значительно быструю диффузию водорода в стекле по сравнению с кристаллами $TiCuH_{0,94}$ и $\gamma-TiH_x$. Интересно, что энергия активации в стекле меняется от 0,05 до 0,4 эВ в температурном интервале 115–420 К, тогда как в кристалле эта величина постоянна и равна 0,79 эВ. Позже методика ЯМР была использована для исследования подвижности водорода в кристаллическом и аморфном Zr_2PdH_x [53]. В температурном интервале 140–450 К найдены три энергии активации: 0,09; 0,19 и 0,36 эВ. Соответствующая энергия активации в кристалле равна 0,37 эВ.

Электролитический метод использован в [41] для измерения коэффициента диффузии водорода в палладиевых твердых растворах, содержащих Nb, V и Ti до 10%. В диапазоне температур 273–350 К коэффициент диффузии H подчиняется закону Аррениуса. Обнаружено, что замещающие атомы образуют мелкие ловушки, уменьшающие коэффициент диффузии. Коэффициенты диффузии водорода и дейтерия в слоях $V_{1-x}Ti_x$ и $V_{1-y}Cr_y$ изучены в зависимости от концентрации водорода и при $x = 0,03$ и $0,08$, а $y = 0,04$ и $0,10$ [39]. Обнаружено, что атомы замещения (Ti или Cr) действуют как ловушки для атомов водорода и дейтерия.

В [56,57] исследована диффузия водорода в никеле по границам зерен. Использован электролитический метод при температурах 600–1050 К. Обнаружено увеличение коэффициента диффузии H в поликристаллическом Ni по сравнению с кристаллом на два порядка. Эффект объясняется диффузией по границам зерен.

В работе [24] исследованная методом внутреннего трения диффузия H в $Pd_{80}Si_{20}$ объяснена на основе междоузельного механизма.

В работе [33] проведен сравнительный анализ диффузионных данных для различных слоев и примесей, полученных разными методами.

Диффузия в композиционно-модулированных аморфных пленках $(Pd_{85}Si_{15})/(Fe_{85}B_{15})$ и $(Pd_{80}Au_7Si_{13})_{70}/Fe_{30}$ по спаду спутников брэгговских пиков при отжиге рассматривалась в [52]. Отмечено, что диффузия уменьшается в результате отжига. Для пленок $Pd-Au-Si/Fe$ $E_a = 1,82$ эВ, $D_0 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ см²/с. Интересно, что энергия активации для сдвиговой вязкости в аморфном $Pd_{82}Si_{18}$ в температурном интервале 151–300°C составляет $\sim 2,09$ эВ и близка к полученному для диффузии. Близкими оказались и скорости отно-

сительные релаксации коэффициента диффузии и сдвиговой вязкости. Это говорит о схожести структурных дефектов, ответственных за оба процесса. Последние представляют малое число атомов, участвующих в элементарном акте перескока.

Атомная диффузия в $Pd_{80}Si_{20}$ и $Gd_{16}Co_{84}$ исследована при движении радиоактивных изотопов ^{195}Au и ^{57}Co в интервале температур 225–329°C [44]. Обнаружено, что эффект структурной релаксации четко выражен при низких температурах. Параметры Аррениуса: для диффузии ^{57}Co $D_0 = 10^{-7}$ см²/с; $E_a = 1,2 \pm 0,15$ эВ, для ^{195}Au — $E_a = 1,9 \pm 0,3$ эВ, D_0 не оценено.

В аморфных слоях $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Fe_{80}B_{20}$ для диффузии металла (Fe) выполняется закон Аррениуса и нет зависимости от релаксации. Картина противоположна для металлоида P . Сравнение коэффициента диффузии Fe и P в $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ приводит к следующим выводам [45]:

- 1) коэффициент диффузии Fe при 573 К в 4 раза больше, чем для P ;
- 2) предэкспоненциальный множитель для диффузии Fe (10 см²/с) всего в 10 раз больше, чем в кристалле;
- 3) для Fe выполняется зависимость Аррениуса, которой нет для P .

Предполагается, что диффузия Fe осуществляется с помощью кооперативного движения большой группы атомов. Для $Fe_{80}B_{20}$ параметры диффузии оценить не удалось.

Данные по диффузии радиоактивного ^{63}Ni в аморфных слоях $Fe_{79}B_{11}Si_{10}$ при температурах 523–683 К подтвердили общее положение о диффузии металлов в аморфных слоях [32]: значительно более низкие энергии активации и предэкспоненциальные множители. Результаты интерпретируются в рамках модели о кооперативном механизме диффузии.

В [58] с помощью методики, основанной на определении поглощения радиоактивных изотопов в диффузионной зоне, изучалась диффузия Ni в сплавах $Fe_{65,5}Ni_{17}P_{17,5}$ и $Fe_{48,5}Ni_{34}P_{17,5}$. Отмечается, что уровень диффузионной подвижности металлических ионов в аморфном состоянии на порядок выше, чем в закристаллизованном. Параметры диффузии E_a и D_0 для аморфных слоев примерно в 1,5 и $10^3 - 10^4$ раз соответственно меньше, чем для закристаллизованного.

Методом обратного резерфордского рассеяния α -частиц измерены скорости диффузии золота в аморфных металлических стеклах [47]. Измеренные скорости диффузии подчиняются закону Аррениуса с энергией активации, близкой к величине 2 эВ. Обнаружено, что

Таблица 3

Значения диффузионных параметров Au
в металлических стеклах

С т е к л о	Состояние	E_a , эВ	D_0 , cm^2/c
$Ni_{33,3} Zr_{66,7}$	нерелаксированное	1,87	$3,3 \cdot 10^{-1}$
	релаксированное	2,38	$4,4 \cdot 10^3$
$Ni_{64} Zr_{36}$	нерелаксированное	1,98	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	релаксированное	1,84	$4,9 \cdot 10^{-3}$
$Fe_{40} Ni_{40} B_{20}$	нерелаксированное	2,04	$9,4 \cdot 10^{-1}$
	релаксированное	2,09	$1,9 \cdot 10$
$Pd_{77,5} Cu_6 Si_{16,5}$	нерелаксированное	1,82	$3 \cdot 10^{-1}$
	релаксированное	1,78	$1,2 \cdot 10^{-1}$

Таблица 4

Параметры диффузии в аморфных металлических слоях

С л о и	Диффузانت	E_a , эВ	D_0 , cm^2/c
$Fe_{40} Ni_{40} B_{20}$	B	3,6	$1 \cdot 10^{16}$
	Au	2,1	$2 \cdot 10$
$Fe_{40} Ni_{40} P_{16} B_4$	P	3,1	$1 \cdot 10^{14}$
	P	3,4	$2 \cdot 10^{14}$
	Fe	2	$1 \cdot 10^1$
$Ni_{33,3} Zr_{66,7}$	Au	2	$2 \cdot 10$
	Pt	2,4	$9 \cdot 10^4$
	Pb	2,7	$8 \cdot 10^8$
$Pd_{81} Si_{19}$	Ag	1,3	$2 \cdot 10^{-6}$
$Pd_{80} Si_{20}$	Li	2,8	$1 \cdot 10^{14}$
$Fe_{80} B_{20}$	P	1,9	$1 \cdot 10$
$Fe_{32} Ni_{36} Cr_{14} P_{12} B_6$	P	1,8	$3 \cdot 10^{-3}$
$Fe_{32} B_{12} Si_6$	Si	2,8	$5 \cdot 10^6$
$Ni_{64} Zr_{36}$	Au	1,9	$1 \cdot 10^{-2}$
$Fe_{85} B_{15}$	P	1,85	$1 \cdot 10^{-1}$
$Fe_{40} Ni_{40} P_{14} B_6$	P	1,95	$7 \cdot 10^{-2}$
$Fe_{31} Ni_{30} Cr_{16} V_2 P_{15} B_6$	P	1,9	$7,4 \cdot 10^{-2}$
$Fe_{40} Ni_{40} P_{14} B_6$	P	1,8	$3,4 \cdot 10^2$
$Fe_{82} B_{12} Si_6$	Si	2,2	$2,9 \cdot 10^2$
$Fe_{82} B_{18}$	Si	2	$6,1 \cdot 10^2$
$Fe_x B_{100-x} (74 < x < 88)$	Si	2,2	$5,7 \cdot 10$

скорость диффузии Li на два-три порядка ниже, чем для диффузии металлоидов. При выбранной температуре скорость диффузии Li ниже в стекле с высшей температурой стеклования.

В табл. 3 приведены полученные в [47] данные, указывающие на отсутствие зависимости от степени релаксации. Для сравнения приведены данные [47], указывающие на сильную зависимость от состояния аморфного слоя. Различие в результатах с [33] объясняется, в основном, за счет экспериментального различия в методах получения слоев. Результаты объясняются в рамках кооперативного механизма диффузии.

В табл. 4 приведены данные исследований диффузии различных веществ в металлических слоях.

3. Диффузия в аморфных и поликристаллических полупроводниках

Как и в металлических стеклах, наиболее изученной является диффузия водорода в аморфных полупроводниках. Особый интерес представляет аморфный кремний, имеющий большую перспективу практического использования [59].

Аморфная фаза кремния является метастабильным состоянием, которое может обладать большим набором структурных конфигураций. Добавление водорода стабилизирует разупорядоченное и увеличивает число структурных конфигураций [60]. Основными структурными дефектами $\alpha-Si$ являются оборванные связи, концентрация которых достаточно велика ($\sim 10^{22}$ см⁻³). Эти дефекты обуславливают сложности операций легирования аморфного полупроводника. Водород при достаточных концентрациях эффективно насыщает оборванные связи и примеси проявляют электрические свойства.

В работе [61] представлены данные по диффузии H в $\alpha-Si:H$. Имеется большой разброс энергий активации диффузии (0,4 - 1,6 эВ). Проведенные тщательные измерения энергии активации различными методами дали две энергии активации: $E_1 = 1,5$ эВ и $E_2 = 3,4$ эВ. Первая из них, по мнению авторов [61], относится к диффузии H , вторая - к термическому освобождению H из ловушек (оборванных связей). Значительное превышение энергии активации H в $\alpha-Si:H$ над кристаллическим значением (0,48 эВ) указывает на различие в механизмах диффузии H . Заметим, что диффузия водорода в модели [61] предполагает захват оборванными связями (рис. 8). Видно, что если водород не связан на оборванных связях, энергия активации его миграции имеет такое же низкое значение как и в кристалле. Процесс дегидрогенизации аморфного кремния по данным [62] еще более сложен и зависит от процентного содержания водорода.

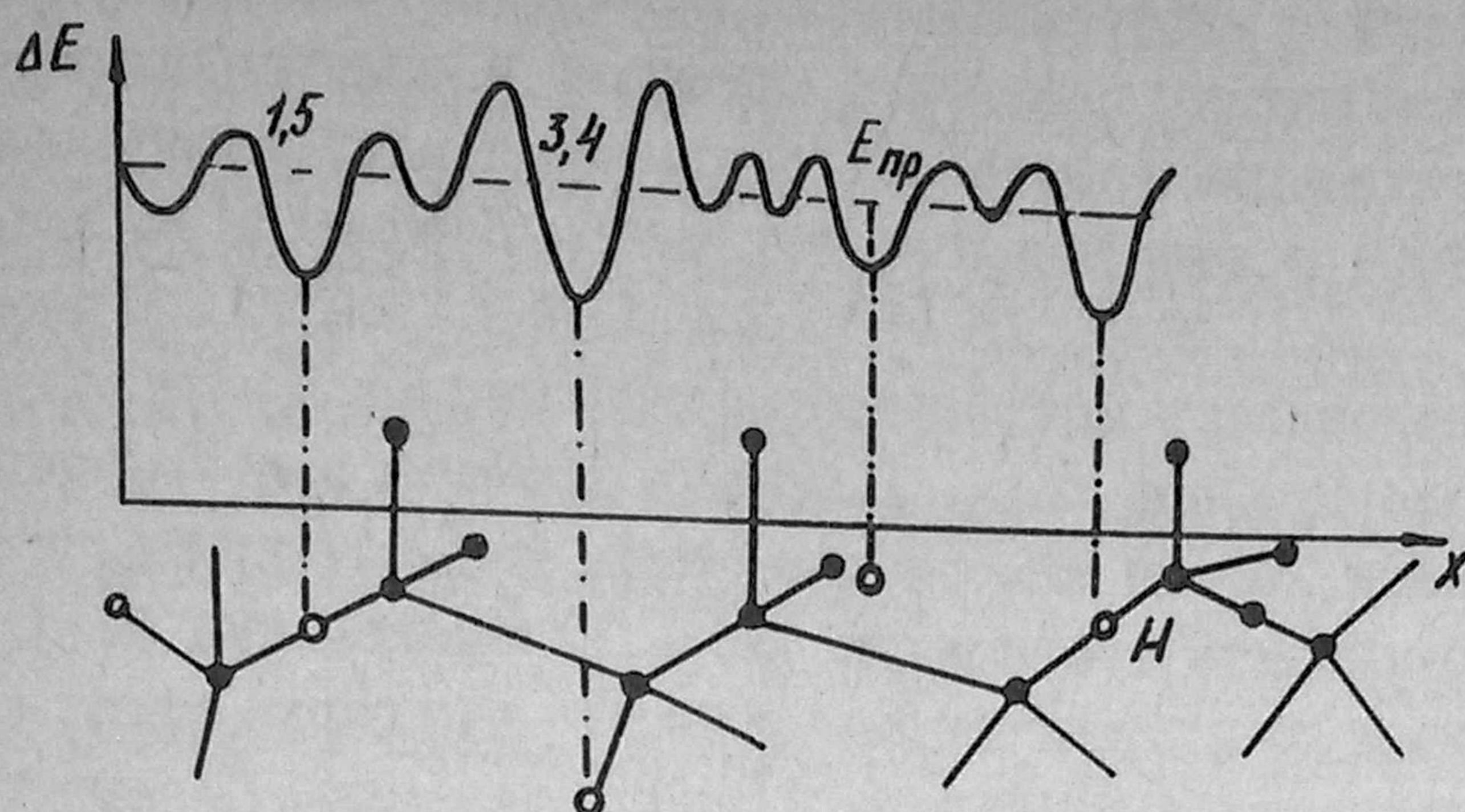


Рис. 8. Вид потенциального рельефа и соответствующие фрагменты аморфного кремния. Изображен связанный водород (энергия активации 3,4 эВ), захваченный на оборванную связь (энергия активации 1,5 эВ) и избыточный, скорость миграции которого определяется положением уровня протекания

Таблица 5
 Параметры диффузии H в $\alpha\text{-Si:H}$, полученные различными способами [51]

Метод	E_a , эВ	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$
Напыление	1,4	10^{-3}
Разложение в SiH_4	1,2	$2 \cdot 10^{-4}$
Ионная бомбардировка	0,7	$3 \cdot 10^{-8}$

По изменению профилей парамагнитных центров в результате миграции H и взаимодействия его с ненасыщенными связями определены коэффициенты диффузии H в интервале температур 500–700 К в слоях аморфного кремния, полученного разными методами [51]. Результаты приведены в табл. 5. Различие в энергиях активации диффузии и значениях предэкспоненциальных множителей обусловлено, скорее всего, отличиями структуры слоев. Сделан вывод, что диффузия H в слоях, аморфизированных ионной бомбардировкой, контролируется захватом на ненасыщенные связи. В напыленных слоях и аморфном кремнии, полученном разложением силана, доминирующим является захват водорода в поры и микропустоты.

В [50] исследовано распределение по глубине аморфной фазы и парамагнитных центров в кремнии при внедрении ионов P^+ и Ar^+ с энергиями E от 40 до 50 кэВ, со средней плотностью тока в пике 0,2–15 $\text{мкА}/\text{см}^2$ и в интервале 10^{15} до $2 \cdot 10^{16}$ см^{-2} . На основе

представления о диффузионно-контролируемом механизме взаимодействия парамагнитных центров с примесью в облученных ионами P^{+} -слоях качественный анализ позволил установить коэффициент диффузии фосфора в аморфизированном слое. Параметры диффузионного процесса: $E_a = 0,46 \pm 0,15$ эВ; $D_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ см²/с. Отмечается сильная зависимость коэффициента диффузии от координаты вдоль проективного пробега иона. Диффузия фосфора в напыленных слоях α -Si толщиной 200 нм измерена методом Оже-спектроскопии совместно с ионно-лучевым травлением [63]. Распределение фосфора по глубине имеет две характерные области: быстрого спада концентрации у поверхности и на "хвосте" распределения. Параметры диффузии в указанных областях равны соответственно 0,49 эВ и $1,3 \cdot 10^{-12}$ см²/с. В [63] обсуждаются механизмы миграции по междоузлиям (для области I) и посредством перемещения E-центра (область II).

Эффективное перемешивание атомов ионным пучком в α -Si всесторонне исследовано в [48]. Изучалось атомное перемешивание примесей в α -Si в зависимости от сорта ионов, дозы внедренных ионов, температуры подложки и примеси (маркерного элемента). Образцы pripravляли на подложках кремния с последующим напылением маркерных элементов и Si. В качестве маркерных элементов использовали Ni, Ge, Pd, Sn, Sb, Pt, Au, образующие подповерхностный слой толщиной ~ 1 нм с глубиной залегания 20, 40 и 60 нм. Толщина аморфного слоя кремния составляла 80 нм. Облучение проводили ионами инертных газов с энергией 50–300 кэВ и дозой $6 \cdot 10^{16}$ см⁻² при температурах 77–523 К. Профиль распределения маркерного элемента исследовали методом обратного рассеяния α -частиц с энергией 1,5 МэВ.

Для элементов Ge, Sb, Pt обнаружена нечувствительность скорости перемешивания к их химическим свойствам. Узкий профиль распределения для Ni, Pt и Pd соответствует силицидам, которые препятствуют перемешиванию компонентов ионным пучком. Поскольку атом-маркеры имеют различные сечения взаимодействия с падающими ионами, а уширение их профилей не зависит от элемента, полагают, что наблюдаемый эффект вызван взаимодействием внедренных ионов с атомами матрицы, а не с маркерными атомами.

В [64] исследована низкотемпературная диффузия платины в пленках α -Si толщиной 0,5 мкм, выращенных на подложке из никелевой фольги методом разложения моносилана в высокочастотном тлеющем разряде. Образцы с напыленной пленкой платины подвергали диффузионному отжигу на воздухе при температуре 200°C в течение 10 ч. Оценка величины коэффициента диффузии Pt в α -Si дает

$\sim 10^{-16}$ см²/с, что значительно превышает коэффициент диффузии платины в кристаллическом кремнии.

В связи с широким применением поликристаллических материалов для производства различных приборов имеются исследования по диффузии в поликристаллах [49, 65-68].

В табл. 6 сведены данные по миграции примесей в аморфных и поликристаллических полупроводниках.

Таблица 6
Диффузионные параметры примесей в кристаллических и некристаллических полупроводниках

Матрица	Диффузانت	E_a , эВ	D_0 , см ² /с	Литература
α -Si	P	0,46	$5 \cdot 10^{-12}$	[50]
α -Si	P	0,49	$1,3 \cdot 10^{-12}$	[63]
α -Si	P	0,7	$5 \cdot 10^{-10}$	[63]
Si	P	3,3	$7,4 \cdot 10^{-2}$	[18]
α -Si	B	1,5	$1 \cdot 10^{-2}$	[54]
Si	B	3,66	10,5	[18]
ПОЛИ-Si	As	3,9	$8,6 \cdot 10^4$	[49]
Si	As	4,1	0,32 - 68,5	[18]
ПОЛИ-Si	B	1,79	$4 \cdot 10^{-3}$	[65]
ПОЛИ-Si	P	1,86	$6,6 \cdot 10^{-4}$	[65]
SiO ₂	P	3,5	27,4	[67]
SiO ₂ + P ₂ O ₅	P	1,71	$8 \cdot 10^{-6}$	[67]

4. Оксидные стекла

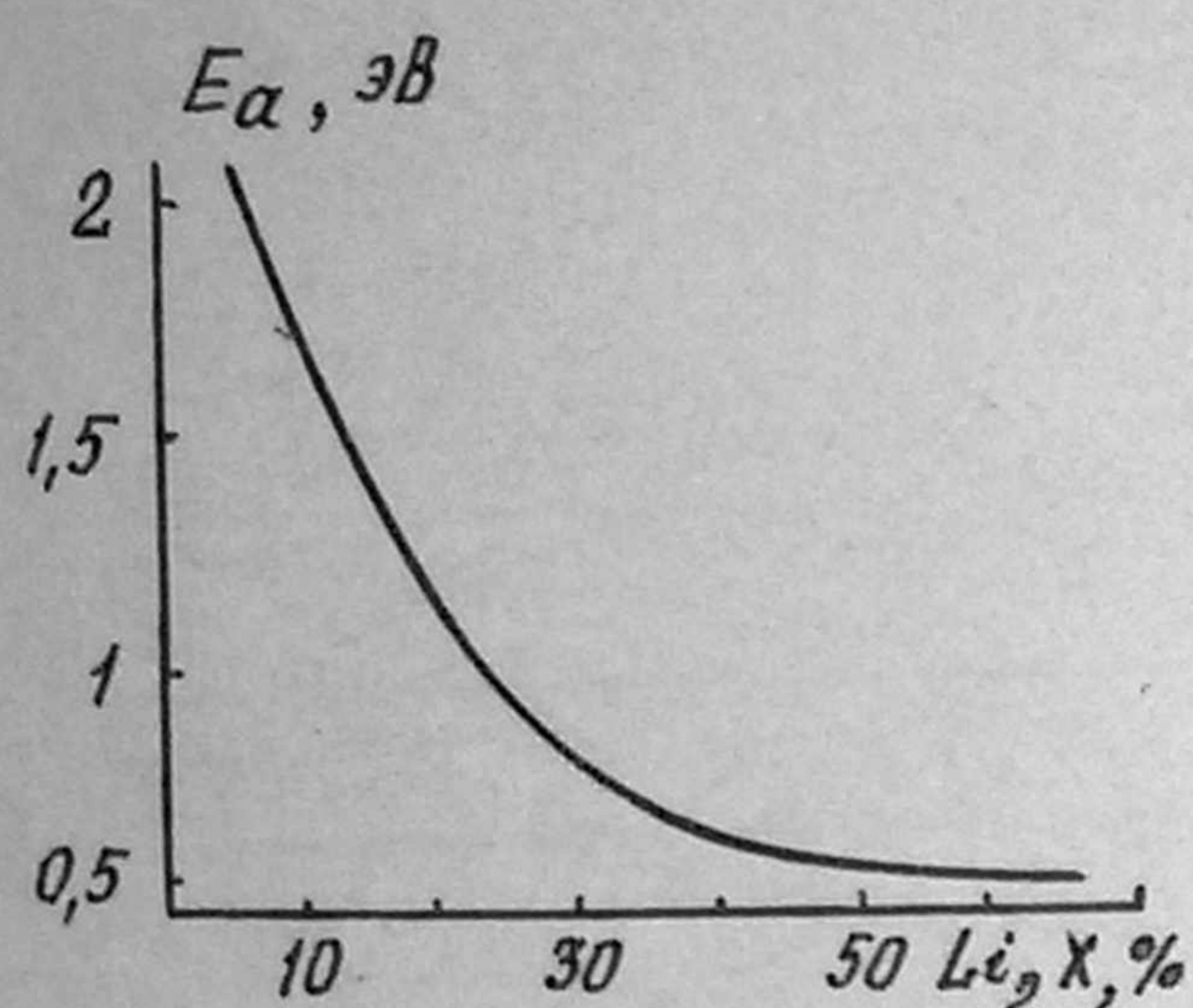
Оксидные стекла с высокой ионной проводимостью в последние несколько лет приобретают важное практическое значение [68, 69]. Оно связано с широким их применением в батареях и топливных ячейках вместо традиционных электролитов. Все оксидные стекла характеризуются высокой ионной проводимостью ($\sigma > 10^{-2}$, $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$) и низкими энергиями активации (порядка 0,05 эВ в α -AgI) при температурах значительно ниже их точек плавления.

Существующие трудности интерпретации экспериментальных данных в суперионных проводниках привели к ряду работ, авторы которых отказались от классических представлений теории диффузии. Так, в [70-72], используя Фурье-разностные карты нейтронно-диффузионных данных, предсказана высокая вероятность нахождения подвижных ионов в области седловых точек S . Это означает, что среднее время "оседлой" жизни иона в узле порядка времени прохождения области седловой точки. Это может породить сомнения в

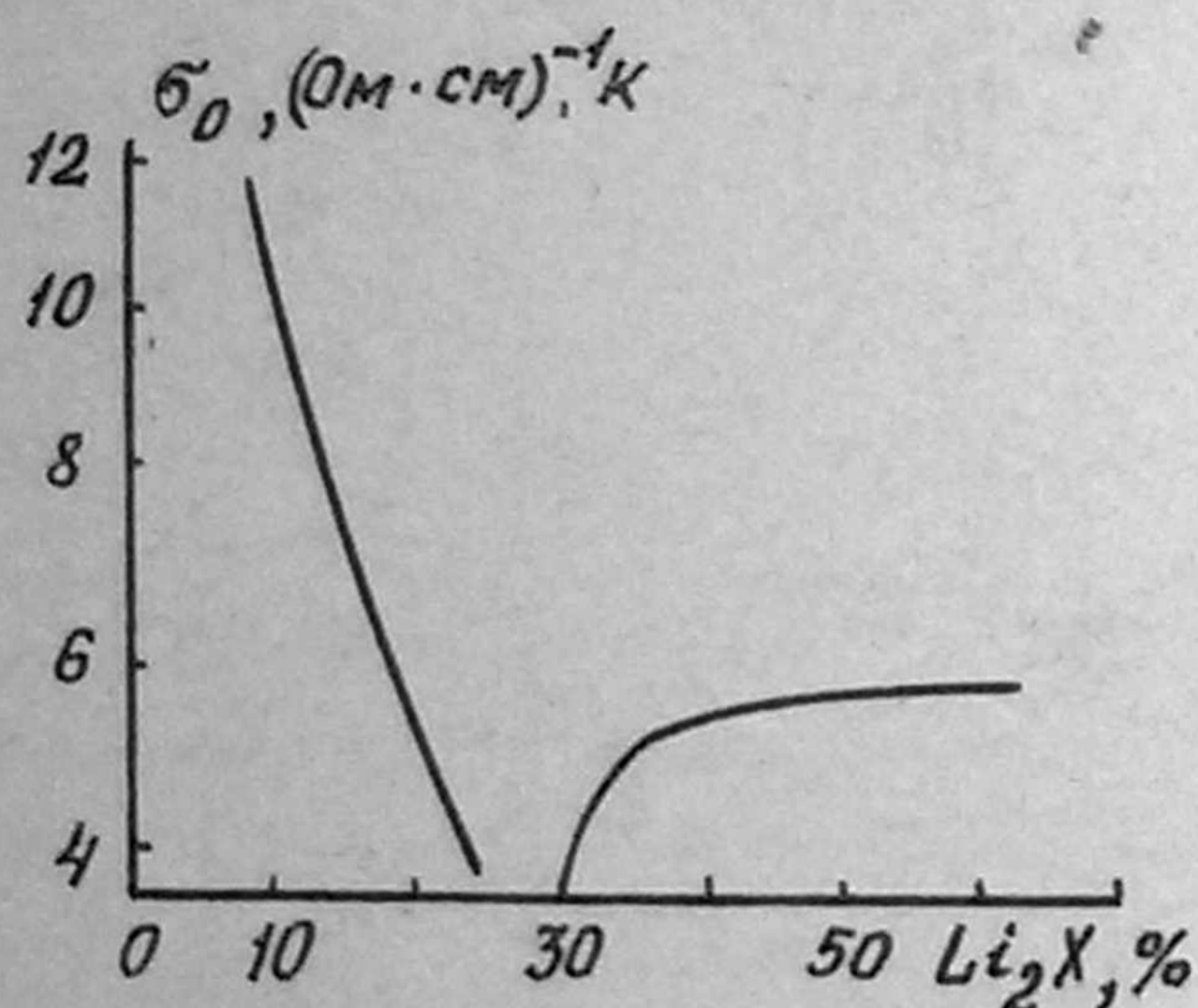
справедливости классической модели прыжковой диффузии. Развиваются так называемые континуальные стохастические модели, которые учитывают то обстоятельство, что из-за гладкости потенциала подвижная частица совершает колебательное движение как над потенциальными барьерами, так и в минимумах потенциала.

В [73] рассмотрено движение частицы в поле трехмерного периодического потенциала, описываемое уравнением Смолуховского и справедливое при произвольном значении βV_0 (V_0 — высота потенциального барьера, $\beta = 1/kT$). Показано, что в данной ситуации существенна неоднородность движения классической частицы. Последняя находит на пути движения седловые точки, энергетически наиболее предпочтительные для движения.

На рис. 9 представлена зависимость E_a и σ_0 от процентного содержания добавки в виде Li_2X . Если предположить, что присутствие добавки характеризует степень неупорядоченности системы, поведение как E_a , так и σ_0 находится в соответствии с перколяционным механизмом миграции.



а)



б)

Рис. 9. Зависимость энергии активации (а) и предэкспоненциального множителя электропроводности (б) от процентного содержания добавки

Глава III. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

Процессы переноса классических частиц в неупорядоченных средах контролируют целый ряд важных в прикладном плане процессов, управление которыми имеет чрезвычайное значение [17].

В последние годы возрос интерес к аморфному и поликристаллическому кремнию. Использование гидрогенизированного аморфного кремния рассматривается как наиболее реальный путь улучшения характеристик электронных переключателей и запоминающих устройств, а также систем с оптической памятью и солнечных батарей. Некоторые достижения в этой области можно найти в [74].

Имеются сообщения о создании на аморфном кремнии биполярных транзисторов [75], полевых транзисторов с вертикальным каналом [76], быстродействующих программируемых приборов с зарядовой связью [77]. Поликремний используют для формирования логических структур с повышенной скоростью переключения и большей степенью интеграции [78].

В [79] изучено воздействие света и температурных отжигов $p-i-n$ -систем на аморфном кремнии. Показано, что деградирует i -слой, причем степень деградации выше для больших длин волн и растет со временем. В качестве основных механизмов деградации рассматриваются следующие: образование силицидов, дополнительных оборванных связей, диффузия примесей.

Примеси, имеющиеся в поликремнии, обладают высокими скоростями миграции, что приводит иногда к цунтированию ячеек солнечных батарей. Поведение примесей не всегда тривиально. Например золото стимулирует растворимость железа при температурах 600–700°C, не меняя его коэффициента диффузии (синергистическое стимулирование растворимости) [80].

Естественно, данные о надежности носят разрозненный характер и требуют систематизации и дальнейшего изучения. Картина протекающих процессов до конца не выяснена, не накоплены еще сведения по ресурсным испытаниям, а ускоренные не всегда можно трактовать однозначно.

Однако, исходя из развитых в главе I представлений, можно предположить известную нестабильность работы приборов на некристаллических материалах. Показательными в данном отношении являются также результаты исследований на системах, имеющих значительные отклонения от кристалличности: тонких пленках, многослойных структурах и других. Здесь отчетливо проявляются процессы диффузионной нестабильности, описанные в предыдущих главах.

I. Электродиффузия в тонких пленках

Одним из наиболее распространенных отказов в приборах, особенно СВЧ диапазона и интегральных схемах с большой степенью интеграции, является отказ металлизации, вызванный электродиффузией ионов металла [74, 81]. Сложности, возникающие на пути продления ресурса приборов, отказывающих из-за электродиффузии, связаны с неизученностью физических механизмов, контролирующих процессы переноса в тонких поликристаллических пленках.

Известно [16], что основным каналом массопереноса в поликристаллах являются границы зерен. Попытки построить обобщенные модели, объясняющие кинетические свойства, обусловленные влия-

нием границ зерен, оказались безуспешными. Эти модели позволяют получить представление лишь об общем характере физических процессов, происходящих в системе, и их можно расценивать как методы моделирования, которые могут аккуратно предсказывать поведение системы только для специально контролируемого набора экспериментальных условий и характеристик материала.

В [82] предлагается микроскопический подход, в котором без конкретной модели поликристалла возможно получение активационных характеристик пленки.

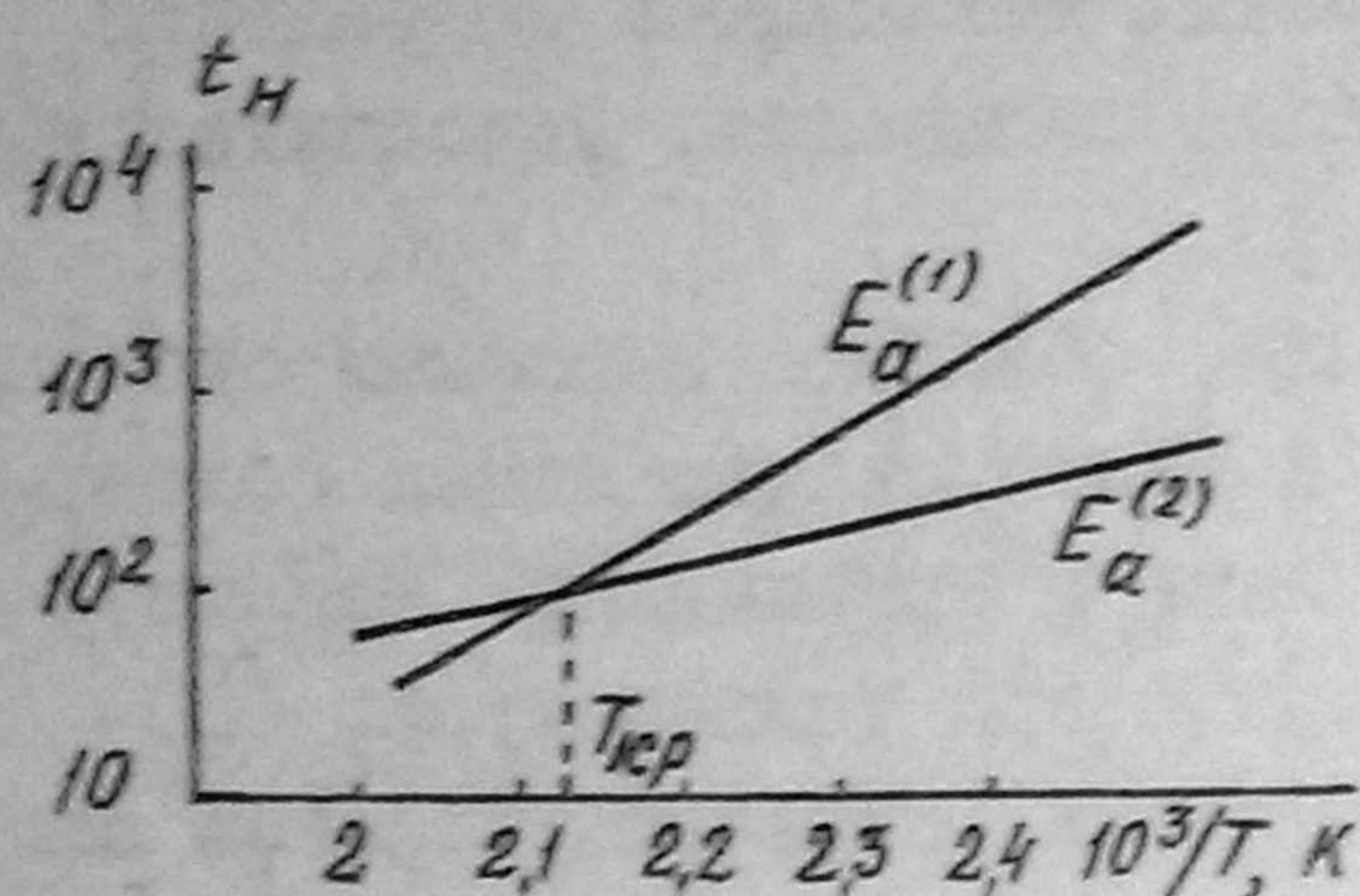


Рис. 10. Температурная зависимость времени наработки на отказ:

$T_{кр}$ — критическое значение температуры, выше которой металлизация с меньшей энергией активации более устойчива, чем с большим значением E_a

Согласно теории (см. главу I) особенности электродиффузии легко интерпретируются с позиций перколяционного механизма миграции по путям ускоренного движения (т.е. по уровню протекания). Поведение предэкспоненциального множителя D_0 приводит к интересному поведению времени наработки (рис. 10). Откуда следует, что при температурах $T > T_{кр}$ пленка с большей энергией активации отказа менее устойчива, чем пленка с меньшим значением E_a ($E_a^1 < E_a^2$). Это может случиться в неупорядоченных системах.

Перколяционный характер ионного тока в тонких пленках приводит к специфическому размерному эффекту, актуальному для субмикронных пленок.

На рис. II схематически представлена картина возникновения объемного и пленочного бесконечных кластеров. Видно, что если пленочный бесконечный кластер существует, то он является частью объемного. Однако не всегда часть объемного бесконечного кластера, попадающая во внутрь пленки, является связанной. Поэтому для возникновения протекания в пленке нужно включить больше сопротивлений, т.е. должно выполняться неравенство $\chi_c^V \leq \chi_c^S$ (верхние индексы относятся к объемному V и пленочному S кластерам). Чем меньше толщина пленки d , тем больше должно быть значение χ_c^S . При уменьшении d до размеров зерна r это должно приводить к росту удельного сопротивления пленки и, следовательно, к замедлению электродиффузии.

Из рис. II видно, что значение χ_c^S определяется из условия равенства радиуса корреляции толщине пленки $L(\chi_c^S) \approx d$. Причем,

характерный длиной радиуса корреляции является средний размер зерен. Поэтому $L = r(x - x_c)^{-1/3}$. Теперь $(x_c^s - x_c^v)^{-1/3} \approx d/r$ или $x_c^s \approx x_c^v [1 + c(r/d)^{1/3}]$, где c — численная константа порядка единицы.

Из соотношения следует, что с увеличением отношения r/d начинается качественная перестройка путей протекания, меняющая топологию бесконечного кластера. При этом x_c^s возрастает. Это приводит к увеличению E_{np} и уменьшению электропереноса.

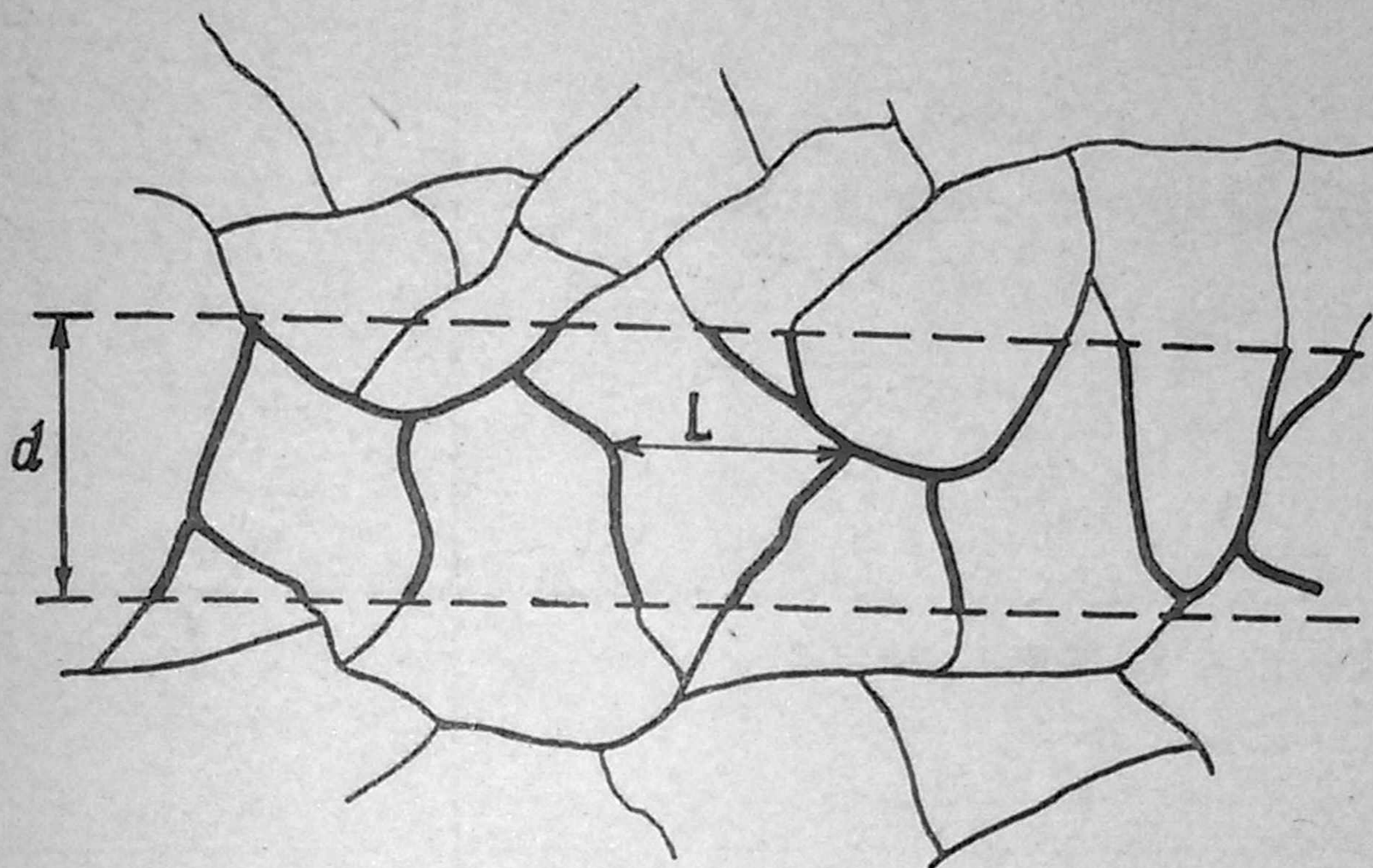


Рис. II. Картина возникновения объемного и пленочного бесконечных кластеров:

--- — границы пленки; — — область объемного бесконечного кластера, попадающая во внутрь области (L — радиус корреляции; d — толщина пленки)

В табл. 7 приведены результаты измерения энергии активации электродиффузии в алюминии [83], полученные разными авторами, использующими различные методики [74].

Анализ литературных данных [81–88] позволяет сделать следующие выводы:

1. Энергия активации миграции Al в поликристаллических пленках изменяется в широких пределах (0,3–1,2 эВ) в зависимости от структуры зерна и способа получения пленки.

2. Наблюдается сильная зависимость E_a от структурных нерегулярностей пленки. Так, время наработки на отказ для пленок с большим распределением по размерам зерен меньше, чем в случае однородных по размеру зерен пленок.

3. В текстурированных пленках, а также в пленках со структурой типа "бамбук" (размеры зерен порядка толщины пленки, а границы зерен перпендикулярны потоку) процессы переноса существенно заблокированы [84].

Таблица 7

Значения энергии активации электродиффузии Al
в поликристаллической алюминиевой металлизации,
измеренной с помощью различных методик

М е т о д	E_a , эВ
Срок службы проводников	0,48 - 1,2
	0,3 - 1,2
	0,51 - 0,73
	0,55
	0,29 - 0,6
	0,41
	0,61
	0,4 - 0,6
	0,67
Накопление и истощение массы	0,7
	0,74
	0,63
Поперечная полоска	0,7
Электросопротивление	0,5 - 0,6
	0,5 - 0,63
	0,45 - 0,72
Скорость дрейфа	0,5 - 0,55

4. Введение в пленки некоторых примесей (Cu, O_2, Mg, Si) замедляет процессы электродиффузии [74, 85, 87].

5. Для подавления электромиграции рекомендуется применять всевозможные промежуточные слои типа $W-Si, TiW-Si, Ni-Si$ [86].

6. Использование аморфных пленок (особенно при высоких температурах) приводит к замедлению процессов электропереноса [86].

На основе развитых выше представлений о процессах переноса в неупорядоченных средах структурно-чувствительные особенности электродиффузии легко интерпретировать. В самом деле, энергия активации электродиффузии, равная уровню протекания, существенно зависит от структурного совершенства пленки. В мелкозернистых пленках ввиду большого разнообразия путей протекания скорость диффузии должна быть выше, чем в крупнозернистых.

Сильный разброс пленок по размерам зерен приводит к увеличению разброса по барьерам и уменьшению $E_{пр}$. Укрупнение пленок, или, еще лучше, их текстурирование блокирует многие из путей

протекания ионного тока, уменьшает дисперсность барьеров. Процессы миграции замедляются.

В структурах типа "бамбук" электродиффузия подавлена вследствие размерных эффектов. Наконец, добавление примесей способствует структурному упорядочению пленки.

Отметим еще один результат, вытекающий из расчетов. При переходе от переноса по объему к переносу на поверхности энергия активации испытывает скачок, меняясь от $E_1 = E_V - m_V \sigma$ до $E_2 = E_S - m_S \sigma$. Такая ситуация характерна для объемных дефектов металлизации типа "тройной точки", когда в одной точке сходятся границы зерен. Образование "тройных точек" значительно уменьшает время наработки тонкопленочной металлизации, в которой трудно при перекристаллизации избежать образования микропустот. Видимо, поэтому энергия активации электродиффузии в "бамбуковых" структурах значительно ниже теоретически ожидаемой величины [84].

2. Взаимная диффузия в тонких пленках и гетероструктурах

Важное требование к тонкопленочным структурам состоит в том, чтобы они сохраняли свое строение. В структурах на основе массивных объектов или толстых слоев взаимодиффузию и реакции на расстояниях ~ 10 нм обычно можно не принимать во внимание. В случае же тонкопленочных структур здесь могут протекать резко выраженные реакции даже при комнатной температуре.

Взаимодиффузия в системах металл-металл. Диффузия в тонких металлических пленках играет важное значение во многих областях тонкопленочной технологии. Она характеризуется очень большим массопереносом при низких температурах, обусловленным не только малыми расстояниями диффузии, но и высокой дефектностью тонких пленок. Дефекты не только ускоряют взаимодиффузию, но и обеспечивают во многих случаях уровень продиффундировавшего или прореагировавшего вещества, который не соответствует диаграммам состояния.

Процессы быстрого переноса примесей в процессе взаимодиффузии объясняются высоким уровнем дефектности пленочных структур. В [88] исследована связь процесса диффузионно-индуцированной миграции границ зерен с аномально быстрым проникновением примесей в металлических контактных системах. Диффузионно-индуцированная миграция характеризуется следующими закономерностями:

1. Она наблюдается, когда существуют композиционные неоднородности вблизи границы.

2. Процесс имеет место при температурах ниже $0,5 T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления), когда объемная диффузия маловероятна, но возможен перенос по границам зерен.

3. Скорость миграции границ зависит от структуры границы.
4. Движущаяся сила миграции границы определяется комбинацией увеличения энтропии и изменения энтальпии исходных и конечных состояний.

5. Механизм перемещения границ зерен связан с взаимодействием атомов растворителя с зернограничными дислокациями, а вариация характера и плотности этих дислокаций от границы к границе определяет различие в скоростях миграции.

Для проверки вклада диффузионно-индуцированной миграции границ зерен исследованы три металл-металлические системы: поликристаллические структуры $Au-Ag-Pb-Ag$ использованы в качестве барьерного слоя для реакции золота и свинца; $Au(In-Ge)$ используется для создания омических контактов к приборам на основе $GaAs$; $Cu-Ni$ эпитаксиальные слои.

Во всех случаях при температурных тренировках наблюдается рост зерен пленок и взаимопроникновение металлических слоев. Кроме того, простым переносом по границам зерен нельзя объяснить столь высокие скорости диффузии, обнаруженные в рассмотренных структурах.

В [89] для исследования диффузии $Pd-Sn$ использован трансмиссионный микроскоп. Обнаружена быстрая диффузия палладия в слои олова и образование интерметаллического соединения $PdSn_4$. Существенной трансформации микроструктуры исходных слоев не наблюдалось.

Системы металл-полупроводник. Все приборы на основе полупроводниковых соединений требуют при своем изготовлении создания металлических контактов — омических или активных с барьером Шоттки.

По мере уменьшения размеров элементов интегральной технологии все более настоятельным становится требование снижения удельного сопротивления материалов, используемых в качестве контактов и межсоединений. Наиболее распространенным материалом, применяемым для этой цели, является алюминий. Однако даже при относительно низких температурах алюминий начинает взаимодействовать с кремнием, в результате чего характеристики контактов ухудшаются вплоть до полного отказа. Стабильность контакта может быть существенно повышена за счет введения между Al и Si тонкого барьерного слоя, ограничивающего перенос массы и химические реакции в контактных структурах.

Оптимальным для создания диффузионного барьера должен быть слой монокристаллического материала, имеющий высокую энергию активации диффузионно-контролируемых процессов. Однако получение

таких слоев в контактных структурах практически трудно. Поэтому приходится использовать крупнозернистые поликристаллические или аморфные слои, процессы диффузии в которых существенно выше. Особенно сильно проявляются процессы диффузии при низких температурах. С повышением температуры вклад зернограничной диффузии или переноса в аморфной среде подавляется, что приводит к эффективному замедлению процессов диффузии.

Термо- и электрообработка структур металл-полупроводник сопровождается взаимным диффузионным проникновением компонентов структуры друг в друга, а также перераспределением легирующих примесей. В результате этого исходная структура должна трансформироваться в новую трехслойную структуру металл-интерметаллическое соединение-полупроводник, свойства которой отличаются от свойств исходной структуры.

Экспериментальные данные по диффузии в системах металл-полупроводник содержатся в работах [74, 59, 90]. В [91] для соединений группы элементов $A_{III}B_V$ и $A_{IV}B_{VI}$ показано, что диффузия катионов и анионов в металлическую пленку зависит от микроскопических характеристик границы раздела. Атомные интерслои отвечают за процессы захвата на границе раздела, процессы электромиграции контролируют химическую структуру границы, образование барьера Шоттки.

Степень неупорядоченности полупроводниковой структуры контролирует скорость диффузионных реакций на границе раздела. Так для сильнолегированного кремния (концентрация сурьмы $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) энергия активации диффузионного проникновения Pd и образования соединения Pd_2Si уменьшается на 0,35 эВ по сравнению со слаболегированным [92].

Существуют и исследовано большое количество материалов, предлагаемых для выполнения барьерных функций [93]. Ниже после названия материала в скобках указана температура реакции с соседними слоями (в $^{\circ}\text{C}$), которая может служить показателем его качества и применимости.

Обширную группу барьерных материалов представляют силициды металлов: $PtSi$ (350), Pd_2Si (200), $NiSi$ (400), $CoSi_2$ (400), $TiSi_2$ (550), $MoSi_2$ (535). Общим недостатком слоев $TiSi_2$ и $MoSi_2$, имеющих высокую температурную стойкость, является диффузия алюминия по границам зерен при 400°C .

Кроме того, в силицидах скорости диффузии легирующих примесей B , P и As на два-три порядка превышают соответствующую характеристику в объемном кремнии [94].

Другая группа образована двойными барьерами, состоящими из тугоплавкого металла и силицида другого металла: Cr/Pd_2Si (450), $Cr/PtSi$ (450), $V/GdSi_2$ (450), Ti/Pd_2Si (435), $Mo/PtSi$ (500), $W/COSi_2$ (500), $W/MOSi_2$ (500), $W/NiSi$ (500).

Неплохо зарекомендовал себя псевдосплав $Ti_{0,3}W_{0,7}$, который также может быть использован в сочетании с силицидами, например, TiW (500), $Ti-W/PtSi$ (500), $Ti-W/Pd_2Si$ (500). Эти барьеры были с успехом применены в сверхбольших ИС. Значительное улучшение барьерных свойств $Ti-W$ при его напылении в присутствии азота привело к появлению нитридных барьеров: ZrN (550), $TiN/PtSi$ (600), $TiN/COSi_2$ (550), $TiN/TiSi_2$ (500), $TaN/NiSi$ (600). Высокой температурной стойкостью обладает также структура $TiC/PtSi$ (600). Реакция этих слоев с алюминием начинается лишь при весьма высоких температурах. Сквозная диффузия атомов через нитридный барьер незначительна. Эти свойства делают нитриды тугоплавких металлов лучшими из известных на сегодняшний день барьерных сплавов.

В последние годы для повышения рабочих температур приборов интенсивно исследуют аморфные барьерные слои. Так, в [57] рассмотрены вопросы термостабильности структур Au -аморфный слой-полупроводник. В качестве аморфного слоя выбраны слои $Ni-Nb$ и $Ta-Ir$. Лучшие барьерные свойства получены в случае $Ta-Ir$ (содержание Ir 42%). Не обнаружено диффузии золота при термообработке $700^\circ C$ в течение 24 ч. Заметим, что с понижением температуры барьерные слои должны становиться менее надежными.

Гетероструктуры. Имеют большое прикладное значение для формирования большого разнообразия приборов электронной техники. Одним из доминирующих дефектов являются напряжения на границе раздела, приводящие к образованию дислокаций несоответствия, активации различных твердофазных реакций и деградации структур. Особенности протекания диффузионных процессов в гетероструктурах описаны в [90].

Большой интерес представляют процессы диффузии подвижных щелочных ионов в SiO_2 , определяющие электрическую нестабильность перехода. В выращенном при температуре $1000^\circ C$ SiO_2 энергии активации для диффузии E_a и подвижности μ_0 наиболее известных ионов таковы [95]:

$$Na^+: E_a = 0,44 \pm 0,09 \text{ эВ}, \mu = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с});$$

$$Li^+: E_a = 0,47 \pm 0,08 \text{ эВ}, \mu = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с});$$

$$K^+: E_a = 1,04 \pm 0,1 \text{ эВ}, \mu = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

В [96] наблюдался эффект анизотропного геттерирования примесей в планарных структурах. Исследовали МДП-системы, полученные нанесением алюминиевых электродов на структуры $Si-SiO_2$ и имплан-

тированные ионами Ar^+ или P^+ . Обнаружено, что эффект геттерирования наиболее четко выражен при энергиях ионов, максимально возмущающих границу раздела $Si-SiO_2$. Эффект распространяется на значительные расстояния, аномально больше по сравнению с объемным эффектом.

Работа [97] посвящена процессам переноса электронов по границе раздела в МДП-структурах. Показано, что физические свойства структур определяются случайным характером распределения заряженных центров, расположенных вблизи границы диэлектрик-полупроводник. Проводимость пограничного слоя имеет ярко выраженный перколяционный характер и сильно зависит от степени неупорядоченности границы раздела.

Рассмотренные выше экспериментальные результаты по диффузии в контактных и гетероструктурах находят объяснение в рамках эффекта делокализации атомов в неупорядоченных структурах. Действительно, описанные системы существенно неоднородны, что определяет дисперсию распределения барьеров. Кроме того, на поверхности энергия активации меньше, чем в объеме, а деформация потенциального рельефа больше.

3. Процессы деградации и естественного старения полупроводниковых приборов

Сложность современной электронной аппаратуры и значимость ее функций обуславливает высокие требования к надежности комплектующих элементов.

Основная роль принадлежит детальному исследованию физических процессов, вызывающих отказы в процессе эксплуатации в экстремальных условиях (деградация) или в процессе хранения и нормальных условиях работы (естественное старение). Совершенствование технологии производства обуславливает особую актуальность исследований общих физических процессов, контролирующих как деградацию, так и естественное старение приборных структур.

Материалы, или изготовленные на их основе приборы, редко находятся в основном состоянии, когда электронная и ядерная подсистемы — в равновесии. Как правило, в результате всевозможных флуктуаций происходит непрерывное возбуждение и релаксация как электронов, так и ядер. Причем, электронная подсистема возбуждается чаще, спектр ее элементарных возбуждений шире.

Следовательно, деградация и естественное старение полупроводниковых приборов может определяться действием механизмов, обусловленных конкретными электрон-решеточными взаимодействиями. Эти механизмы специфичны для каждого вида приборов и проявляются в зависимости от функциональных особенностей прибора и режи-

мов его эксплуатации. Однако в их основе всегда лежат безызлучательные переходы энергии возбуждения электронной подсистемы на кристаллическую решетку.

Возбуждения электронной подсистемы могут вызываться внешними воздействиями (например, в фотоэлектрических приборах), внешними источниками (в светоизлучательных приборах), а также внутренними процессами, протекающими в нормально функционирующих приборах (дискретных маломощных приборах, интегральных схемах).

Общим для всех этих процессов является модификация потенциального рельефа для атомных перемещений. На ранних этапах дестабилизации прибора деформация потенциального рельефа незначительна, прибор не выходит за пределы требуемых параметров. С течением времени в результате деградации или естественного старения необратимые изменения потенциального рельефа накапливаются, весомым становится вклад случайного слагаемого. В этом случае, как отмечено в главе I, процессы атомного переноса становятся значительно более эффективными. Поскольку последние определяют большинство твердофазных процессов (образование и трансформация всевозможных дефектов и примесных комплексов, перераспределение легирующих примесей, взаимную диффузию и др.), происходит быстрый выход прибора из строя. Более подробно механизмы деградации и естественного старения описаны в обзорах [97-99].

В рассмотренных примерах неупорядоченность системы приводит к ускорению диффузионных процессов, определяя нестабильность приборов. Однако можно указать случаи, когда высокие скорости миграции "работали" на прибор. Типичным является ситуация с геттерированием нарушенными слоями [99]. Чем выше степень неупорядоченности слоя, тем больше коэффициент диффузии дефектов в объеме и слое, в конечном счете, определяет эффективность процесса геттерирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита теория процессов переноса атомных частиц в некристаллических материалах, по ряду причин занимающих в последние годы доминирующее положение как в общей теории конденсированного состояния, так и в прикладных областях. В случайном силовом поле классическая частица становится более подвижной, чем в периодическом потенциале. Ее движение имеет перколяционный характер.

Описаны многочисленные экспериментальные данные в различных неупорядоченных средах, которые удается непротиворечиво интерпретировать с позиций эффекта делокализации.

Приводятся примеры приложения развитых представлений к некоторым прикладным задачам электронной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бонч-Бруевич В.Л. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. - М.: Наука, 1981. - 384 с.
2. Лифшиц И.М. и др. Введение в теорию неупорядоченных систем. - М.: Наука, 1982. - 360 с.
3. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. - М.: Наука, 1979. - 416 с.
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1982. - 658 с.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. - М.: Мир, 1982. - 582 с.
6. Phillips W.A. Amorphous Solids. ed by: Springer, Berlin, 1981.
7. Anderson P.V. Model for electronic structure of amorphous semiconductors//Phys.Rev.Lett. - 1975.- V.34.- P.953-955.
8. Anderson P.V., Halperin V.I., Varma C.M. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses//Phys. Mag.- 1972.- V.25.- P.1-9.
9. Карпов В.Г. Спектральные свойства центров с отрицательной энергией Хаббарда в стеклах//ЖЭТФ. - 1983.- Т.85.- Вып.3(9). - С.1017-1028.
10. Kumeda M., Yokomichi H., Shimizu T. Photo-induced ESR in amorphous Si₃N₄ films//Jap.J.Appl.Phys.-1984.- V.23. - N.7.-P.1502-504.
11. Crandall R.S. Metastable defects in hydrogenated amorphous silicon//Phys.Rev.B.- 1987. - V.36. - N 5. - P.2645-2665.
12. Stutzmann M., Jackson W.B., Tsai C.C. Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study//Phys.Rev. - 1985. - V.B32. - N. 1. - P.23-47.
13. Nowton J.L., Chatterjee A.P. et al. Negative-U properties of the lattice vacancy in silicon//Physica.- 1983. - V.116B. - P.219-223.
14. Кив А.Е., Соловьев В.Н. Квантовохимическое моделирование аморфного кремния/Вопросы атомной науки и техники. Сер.:Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.- 1981.- Вып.2(16).- С.64-65.
15. Кив А.Е., Соловьев В.Н. Искаженные структуры в алмазных решетках. - В сб.: Методические материалы по машинному моделированию дефектов в кристаллах. - Кривой Рог: НИГРИ, 1978. - 40 с.
16. Schwarz J.A. Distributions of activation energies for electromigration damage in thin-film aluminum interconnects//J.Appl.Phys.- 1986.- V.61. - N 2. - P.798-800.
17. Соловьев В.Н. Диффузионно-контролируемая деградация некристаллических материалов//Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы. - 1983. - Вып.1(160). - С.46-49.
18. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. - Л.: Наука, 1972. - 384 с.

19. Соловьев В.Н. Перколяционный механизм диффузии в неупорядоченных средах//ФММ. - 1984. - Т.58. - № 2. - С.252-256.
20. Соловьев В.Н., Хрисанов В.А. К теории диффузионных процессов в неупорядоченных конденсированных средах//ФТТ.- 1984.- Т.26. - № 8. - С.2399-2404.
21. Peercy P.S. Hydrogen in amorphous silicon//Nucl.Instrum. and Meth.- 1981.- V.181-183.- Part I.- P.337-349.
22. Zellama K. et al. Possible configuration model for hydrogen in amorphous Si:H. An exodiffusion study//Phys.Rev.- 1981. - V.B23.- N 12.- P.6648-6667.
23. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. - М.: Мир, 1983. - 516 с.
24. Berry B.S., Pritchett W.C. Gorsky relaxation and hydrogen diffusion in metallic glass Pd₈₀Si₂₀//Phys.Rev.- 1981. - V.24. - N 4. - P.2299-2302.
25. Kirchheim R., Sommer E., Schluckbier G. Hydrogen in amorphous metals//Acta Metall.- 1982.- V.38.- P.1059-1069.
26. Kirchheim R. Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals//Acta Metall.- 1982.- V.38.- P.1069-1078.
27. Scribner D.A., Leopold L. Probability density function of the potential energy due to random impurities in semiconductors//J.Appl.Phys.- 1985.- V.57.- N 4.- P.1147-1151.
28. Richards P.M. Distribution of activation energies for impurity hopping in amorphous metals//Phys.Rev.- 1983.- V.B27. - N 4.- P.2059-2072.
29. Аскарлов Б.А., Оксенгендлер Б.Л., Юнусов М.М. Атомная диффузия в аморфных полупроводниках//Изв. АН УзССР. Сер.Ф.-М.Н. - 1983.- № 2.- С.48-51.
30. Белащенко Д.К. К теории самодиффузии в аморфных металлах//ФММ.- 1982.- Т.53. - № 6.- С.1076-1084.
31. Осипов К.А. Уравнение коэффициента самодиффузии с температурнозависимыми параметрами для металлов с ОЦК-решеткой без полиморфных превращений//ДАН СССР.- 1981.- Т.296.- № 3.- С.1426-1430.
32. Бокштейн Б.С., Клинтгер Л.М. и др. О диффузии в аморфных сплавах//ФММ.- 1981.- Т.51.- Вып.3. - С.561-568.
33. Amorphous metallic alloys. Ed.by Luborsky F.E., Butterworths, London, 1983, XIV, 534 p.
34. Proced. 4-th Int.Conf.Rapidly Quenched Metals. Jap., Inst. of Metals, Sendai, 1982.
35. Белащенко Д.К., Фам Кхак Хуанг. Самодиффузия одиночных вакансий в однокомпонентном аморфном металле//ФММ.- 1984. - Т.57.- № 6. - С.1050-1056.
36. Осипов К.А. Уравнения коэффициентов самодиффузии по границам зерен в аморфных металлах//ДАН СССР.- 1982.- Т.301. - № 2.- С.693-697.
37. Kijek M., Admadzadeh M. et al. Diffusion in amorphous alloys//Scr.Metall.- 1980.- V.14. - P.1337-1340.
38. Ohtsuki T. Diffusion of classical particles in random medium. I. Linear response of a single particles//J.Phys.Soc. Jap. - 1982.- V.51.- N 5. - P.1482-1492.

39. Ohtsuki T. Diffusion of classical particles in a random medium. 2. Nonlinear response//J.Phys.Soc.Jap.- 1982. - V.51.- N 5.- P.1493-1503.
40. D'Heurle F.M. Diffusion in silicides//Vide, Couches Minees. - 1987. - V.42. - N 236. - P.79-81.
41. Yoshihara M., McLellan R.B. The diffusion of hydrogen through palladium-titanium and palladium-vanadium solid solutions//J.Phys.Chem.Sol. - 1982. - V.43. - N 6. - P.539-545.
42. Lin R.-W., Johnson H.H. Hydrogen permeation in the metallic glass $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ //J.Non-Cryst.Sol.-1982.-V.51.-P.45-56.
43. Bowman R.C. NMR studies of diffusion in the metallic glass TiCuH_x //Phys.Rev.-1981.-V.B24.-P.2328-2333.
44. Gupta D., Tu K.N., Asai K.W. Tracer diffusion in amorphous $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ and $\text{Gd}_{16}\text{Co}_{84}$ films//Thin Solid Films.-1982.-V.90. -P.131-137.
45. Valenta P., Maier K. et al. Self-diffusion of iron in the amorphous alloys $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ //Phys.Stat.Sol.(b).-1981. -V.106.-P.129-133.
46. Lubersky F.E. Diffusion of silicon into amorphous $\text{Fe}_x\text{F}_{100-x}$ //J.Appl.Phys.,-1983.-V.54.-N 10.- P.5732-5738.
47. Akhtar D., Cantor B., Cahn R.W. Measurements of diffusion rates of Au in metal-metal and metal-metalloid glasses //Acta Metall.-1982.-V.30.-P.1571-1577.
48. Kudoyarova V. et al. Impurity diffusion in amorphous hydrogenated silicon//J.Non-Cryst.Solids.-1987.-V.90.-N 1-3. -P.211-214.
49. Swaminathan B., Saraswat K.C., Dutton R.W. Diffusion of arsenic in polycrystalline silicon//J.Appl.Phys.Lett.-1982. -V.40.-N 9. - P.795-798.
50. Danilin A.V. et al. Silicon amorphization by ion beam with radiation heating//Phys.Stat.Sol.(a).-1981.- V.65. - P.453-461.
51. Двуреченский А.В., Рязанцев И.А., Смирнов Л.С. Диффузия водорода в аморфном кремнии//ФТП. - 1982.- Т.16.- Вып.4. - С.621-624.
52. Rosenblum M.P., Spaepen F., Turnbull D. Diffusion and structural relaxation in compositionally modulated amorphous metal films//Appl.Phys.Lett.-1980.-V.37.-N 2.-P.184-186.
53. Bowman R.C. et al. Hydrogen mobility in crystalline and amorphous Zr_2PdH_x //Sol.St.Comm.-1983.-V.47.-N 10.- - P.779-782.
54. Matsumura H. et al. Measurement of boron diffusivity in hydrogenated amorphous silicon by using nuclear reaction $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ //J.Appl.Phys.-1983.-V.54.-N 6.-P.3106-3110.
55. Манохин А.И., Митин Б.С. и др. Аморфные сплавы. - М.: Металлургия, 1984. - 160 с.
56. Tsuru T., Latanision R.M. Grain boundary transport of hydrogen in nickel//Scr.Metall.-1982.-V.16.-P.575-578.
57. Coper C.B., Powell R.A., Chow R. Dopants redistribution in silicides//J.Vac.,Sci. and Technol.-1984.-V.B2.-N 4.- - P.718-722.
58. Horvath T. et al. Diffusion in nanocrystalline material// //Solid State Commun.-1987.- V.62.- N 5. - P.319-322.

59. Грузин П.Л., Урыту С.Г. Диффузия никеля в аморфном сплаве железо-никель-фосфор//УФЖ.-1983.-Т.28.-№ 2.- С.255-258.
60. Peercy P.S. Hydrogen in amorphous silicon//Nucl.Instrum. and Meth.-1981.-V.182 - 183.- Part I. - P.337-349.
61. Zellama K. et al. Possible configuration model for hydrogen in amorphous Si:H. An exodiffusion study//Phys.Rev.-1981.-V.B23.- N12.-P.6648-6667.
62. Gonzalez-Hernandez J., Lee S. et al. Dehydrogenation studies of amorphous silicon//J.Appl.Phys.-1985.-V.57.-N 6.-P.2243-2248.
63. Khohlov A.F., Panteleev V.A. et al. Phosphorus diffusion in amorphous silicon//Phys.Stat.Sol.(a).-1984.-V.81.-N 1.-P.K15-K18.
64. Абрамов В.О., Куликов Г.С. и др. Низкотемпературная диффузия платины в пленках α -Si:H//ФТП.-1985.-Т.19.-№ 2.-С.358-360.
65. Zaeschmar G. Theory of diffusion in polycrystalline materials//J.Appl.Phys.-1983.-V.54.-N 5.-P.2281-2286.
66. Jain G.C., Chakravarty B.C., Singh S.N. Dopant profile analysis of boron in solar grade poly- and single-crystalline silicon//Appl.Phys.Lett.-1981.-V.38.-N 10.-P.815-817.
67. Buonaquisti A.D., Carter W., Holloway P.H. Diffusion characteristics of boron and phosphorus in poly-crystalline silicon//Thin Solid Films.-1983.-V.100.-N 3.-P.235-248.
68. Richter D. et al. Hydrogen diffusion mechanism in amorphous $Pd_{85}Si_{15}H_{7.5}$. A neutron-scattering study//Phys.Rev.Lett.-1986.-V.57.-N 6.-P.731-734.
69. Devine R.A. et al. Oxygen-diffusion kinetics in densified amorphous SiO_2 //Phys.Rev.-1987.-V.35.-N 2.-P.770-773.
70. Sharma S.K. et al. Measurements of Au diffusion rates in amorphous $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{82}B_{18}$ and $Zr_{61}Ni_{18}$ by Auger electron spectroscopy//J.Non-Cryst.Sol.-1987.-V.94.-N I-3.-P.294-301.
71. Hahn H., Averbach R.S., Rothman S.J. Diffusivities of Ni, Zr, Au and Cu in amorphous Ni-Zr alloys//Phys.Rev.-1986.-V.33.-N 12.-P.8825-8828.
72. Tuller H.L., Button D.P., Uhlmann D.R. Fast ion transport in oxide glasses//J.Non-Cryst.Sol.-1980.-V.40.-P.93-118.
73. Цидильковский В.И. Подвижность классической частицы в поле трехмерного периодического потенциала//ФТП.-1983.-Т.25.-Вып.3.-С.820-825.
74. Стриха В.И., Бузанова Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике.-М.:Радио и связь, 1987.-256 с.
75. Allen L.H., Buhks E. Copper electromigration in polycrystalline copper sulfide//J.Appl.Phys.-1984.-V.56.-N 2.-P.327-330.
76. Reddy K.V., Prasad J.J.B. Electromigration in indium thin films//J.Appl.Phys.-1984.-V.55.-N 6.-P.1546-1550.
77. Singh P., Milton O. Traser study of diffusion and electromigration in thin tin films//J.Appl.Phys.-1984.-V.56.-N 4.-P.899-907.
78. Elsaid M.H., Rashed A.M. Poly I^2L with deposited polysilicon collector//Solid-State Electron.-1983.-V.26.-N 2.-P.358-360.

79. Iwata S. et al. A new tungsten gate process for VLSI application//IEEE Trans. Electron Devices.-1984.-V.31.-N 9.-P.1174-1179.
80. Miremadi B.K., Morrison S.R. Enhanced diffusion and precipitation of iron in gold-doped polycrystalline silicon//J. Appl. Phys. Lett.-1984.-V.56.-N 6.-P.1728-1732.
81. Iyer S.S., Ting C.-Y. Electromigration lifetime studies of submicrometer-line width Al-Cu conductors//IEEE Trans. on Electron Devices.-1984.-V.ED-31.-N 10.-P.1468-1471.
82. Грибковский В.П., Кононенко В.К., Рябцев Г.И. Энергетические характеристики и деградация гетеролазеров: Обзоры по электронной технике. - М.: ЦНИИ "Электроника", 1985.-39 с. (Сер. II. Лазерная техника и оптоэлектроника, Вып. 4(II20)).
83. Schreiber H.-U., Grabe B. Electromigration measurements for grain boundary diffusion activation energy in aluminum//Sol. St. Electron.-1981.-V.24.-N 12.-P.1135-1146.
84. Pierce J.M., Thomas M.E. Electromigration in aluminum//Appl. Phys. Lett.-1981.-V.39.-N 2.-P.738-744.
85. Pasco R.W., Felton L.E., Schwarz J.A. The effect of hydrogen ambients on electromigration kinetics in Al-2%Cu thin films conductors//Solid-St. Electron.-1983.-V.26.-N 11.-P.1053-1063.
86. 24th Annual Proceeding Reliability Physics, Anaheim, Calif., Apr.1-3, 1986, New York//IEEE.-1986, VIII.
87. Towener J.M. et al. Effects of vanadium and chromium on aluminum electromigration//J. Appl. Phys.-1987.-V.61.-N 4.-P.1392-1403.
88. Nakahara S., McCoy R.J. Microstructural determination of fast diffusing species in thin film diffusion couples//Thin Solid Films.-1982.-V.88.-P.285-290.
89. Абдуллаев Г.Б., Джафаров Т.Д. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. - М.: Атомиздат, 1980.-280 с.
90. Brillson L.J. Interface chemical reaction and diffusion of thin metal films on semiconductors//Thin Solid Films.-1982.-V.89.-P.461-469.
91. Wittmer M., Tu K.N. Growth kinetics and diffusion mechanism in Pd₂Si//Phys. Rev.-1983.-V.B27.-N 2.-P.1173-1179.
92. Wittmer M. Barrier layers: principles and applications in microelectronics//J. Vac. Sci. and Technol.-1984.-V.A2.-N 2.-Pt. I.-P.273-280.
93. Todd A.G. et al. Amorphous metal-semiconductors contacts for high temperatures electronics//Sol.-St. Electron.-1984.-V.27.-N 6.-P.507-513.
94. Greeuw G., Verwey J.F. The mobility Na⁺, Li⁺, and K⁺ ions in thermally grown SiO₂ films//J. Appl. Phys.-1984.-V.56.-N 8.-P.2218-2224.
95. Литовченко В.Г., Романюк Б.Н. Эффект анизотропного геттерирования в планарных структурах//ФТП.-1983.-Т.17.-Вып. I.-С.150-153.
96. Гергель В.А., Сурис Р.А. SiO₂-МДП-структуры//ЖЭТФ.-1983.-Т.84.-Вып. 2.-С.719.
97. Горин Б.М., Кив А.Е. и др. Механизмы естественного старения и вынужденной деградации полупроводниковых приборов: Обзоры

- по электронной технике. - М.: ЦНИИ "Электроника", 1983.
- 56 с. (Сер.2. Полупроводниковые приборы, Вып.8(967)).
98. Синкевич В.Ф., Соловьев В.Н. Физические механизмы деградации полупроводниковых приборов: Зарубежная электронная техника.- М.: ЦНИИ "Электроника", 1984. - Вып.2(273).- 43 с.
99. Лабунов В.А., Баранов И.Л. и др. Современные методы геттерирования в технологии полупроводниковой электроники: Зарубежная электронная техника. - М.: ЦНИИ "Электроника", 1983. - Вып. II(270). - 63 с.

ОБЗОРЫ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Серия 2. Полупроводниковые приборы

Григорий Анатольевич Дядина
Владимир Николаевич Соловьев
Виктор Александрович Хрисанов

ПРОЦЕССЫ АТОМНОЙ ДИФФУЗИИ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

Редактор Ф.М.Шишкова
Технический редактор И.М.Лосева

Т- 15671 Подписано к печати 24.10.88 формат 60 x 90/16
Печать офсетная Усл.печ.л. 3 Уч.-изд.л. 3,2 Тираж 2060 экз.
Заказ № 1054 Цена 64 к. Индекс 4848

Издательство ЦНИИ "Электроника". Москва, 117415

Обз. по электр. техн. Сер.2. Полупроводниковые приборы, 1988, вып.8(1409) 1-48

Дядына Г.А., Соловьев В.Н., Хрисанов В.А. Процессы атомной диффузии в неупорядоченных системах: Обзоры по электронной технике. - М.: ЦНИИ "Электроника", 1988. - 48 с. (Сер. 2, Полупроводниковые приборы; Вып. 8 (1409)).

Рассмотрены теоретические и экспериментальные данные об атомной диффузии в неупорядоченных системах (аморфных и поликристаллических материалах, различных приборных структурах). Описано влияние всевозможных факторов на коэффициент диффузии. Установлена связь процессов ускоренной диффузии в неупорядоченных системах с процессами деградации и естественного старения приборов твердотельной микроэлектроники. Источниками материала служили научные работы, опубликованные в основном за 1980 - 1987 гг. Обзор представляет интерес для технологов и разработчиков полупроводниковых приборов и специалистов, работающих в области надежности этих приборов.