

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА

© 2005 А.Т. Косилов, В.А. Юрьев, А.А. Максименко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Приведена методология релаксационных процессов в условиях электропереноса. Чувствительность предлагаемого метода позволяет измерять изменения электросопротивления, связанные со структурной перестройкой, которые прямыми электрическими методами не выявляются. Обсуждена модель релаксационного процесса, связанного с дрейфом ионов под действием электронного ветра в условиях двухъямного потенциала.

С развитием тонкопленочных технологий мощный импульс получили исследования взаимной диффузии примесей под воздействием внешних сил. Большая часть исследований была направлена на выявление причин деградации линий электрической связи в многослойных планарных системах, при этом образование дефектов связывалось с явлением электропереноса. Однако, помимо электропереноса, известен целый ряд механизмов, вызывающих восходящую диффузию: ветер частиц и квазичастиц (электронов, фононов, магнонов и др.); миграция заряженных частиц в электрическом поле; диффузия в поле градиента механических напряжений (эффект Горского). К настоящему моменту механизмы электромиграции, вызывающие восходящую диффузию, изучены достаточно полно [1,2].

Электроперенос обычно рассматривается при вынужденном движении атомов в твердых телах с несколькими взаимодействующими компонентами [3]. В рамках термодинамики необратимых процессов формализм, с помощью которого исследуются причины электропереноса в твердых растворах, можно обрисовать следующим образом [4].

В многокомпонентной системе перемещения атомов i -ой компоненты зависит от взаимодействия со всеми остальными элементами системы, а уравнение движения для атомных потоков \vec{J}_i представляется как

$$\vec{J}_i = \sum_{j=1} L_{ij} \vec{X}_j, \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

где L_{ij} является феноменологическим коэффициентом корреляции i -той компоненты потока с j -той компонентой термодинамической движущей силы X_j . В электрическом поле движущая сила порождается градиентом электростатического потенциала ϕ . В случае электропереноса один из подвижных компонентов является носителем заряда. При обсуждении электропереноса уравнение потоков представляется отдельно для подвижных атомов и для носителей тока в виде

$$\begin{aligned} \vec{J}_i &= -T^{-1} \sum_j L_{ij} \nabla (\mu_j + q_j \phi) - T^{-1} L_{ie} q_e \nabla \phi \\ \vec{J}_e &= -T^{-1} \sum_j L_{ej} \nabla (\mu_j + q_j \phi) - T^{-1} L_{ee} q_e \nabla \phi. \end{aligned} \quad (2)$$

Диагональные элементы L_{ii} связаны с коэффициентами диффузии i -ой компоненты, за исключением L_{ee} , которая представляет поток носителей заряда. Диагональный элемент L_{ij} связан с эффектами корреляции атомных скачков элементов i -го типа, вызванных атомными перескоками элементов j -го типа; L_{ie} связан с взаимодействием между ионом и электронами. Первый тип коэффициентов L_{ij} связан как с химическим потенциалом μ_j , так и электрическим потенциалом $q_j \phi$. Следовательно, корреляция воздействует не только на диффузионный процесс (что связано с μ_i), но и на электромиграционный процесс (что связано с $q_j \phi$). Второй тип недиагональных элементов составляет силу "электронного ветра", которая обычно сочетается с силой

прямого электростатического воздействия на движущийся ион, т. е. слагаемое вида $q_i \nabla \phi$, что дает в совокупности движущую силу электропереноса. Движущая сила обычно выражается в терминах эффективного заряда Z_{eff} , который включает вклад "электронного ветра" и силы электростатической составляющей электрического поля и определяется следующим образом:

$$\vec{F}_{eff} = |e| Z^* \vec{E} = |e| (Z^e + Z^i) \vec{E}, \quad (3)$$

где $|e|$ - абсолютная величина заряда электрона, а $\vec{E} = -\nabla \phi$ - напряженность электрического поля.

Расчет эффективной силы сталкивается с трудностью определения заряда иона Z^i , который можно считать известным лишь в определенных условиях и совершенно неизвестным в процессе его перехода через потенциальный барьер. Его величина является параметром теории.

Взаимодействие ионов с электронами проводимости сводится к передаче импульса от ускоренных в электрическом поле электронов проводимости ионам, находящимся либо в потенциальных ямах, либо в активированном состоянии на пути в соседний потенциальный минимум.

Квантовомеханическая теория рассеяния позволяет решать подобные задачи. Однако перемещение иона из положения равновесия в активированное состояние и неизбежное при этом смещение из положения равновесия соседних атомов сопровождается значительным увеличением среднего сечения рассеяния электронов активированным атомом, т.е. увеличением потенциала рассеяния. Следовательно, максимальный рост сопротивления за счет дополнительного рассеяния электронов проводимости на активированных ионах происходит в момент их перехода в перевальные состояния.

В настоящей работе предлагается методология изучения процесса электропереноса в проводящих средах в условиях переменного электрического тока.

В основу положен метод исследования релаксации электропроводности, разработанный Питеримовым и Мальцевой Г.К. [5,6] в 70-х годах. Суть его заключается в

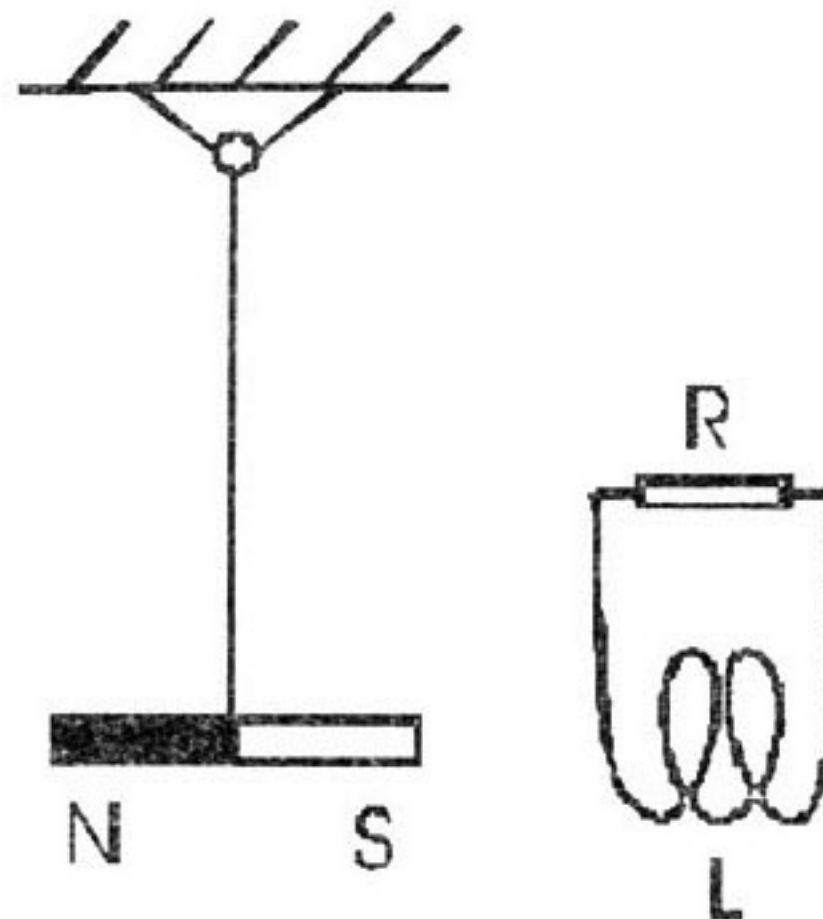


Рис. 1. Схема установки для измерения релаксации в условиях электропереноса [5,6].

следующем: постоянный магнит, закрепленный на массе высокооборотного механического маятника, наводит Э.Д.С. в катушке, нагрузкой которой является исследуемый образец (рис. 1). Добротность в такой схеме зависит от механических потерь в самом маятнике (трение в опорах, вязкость воздуха) и джоулевых потерь в катушке и исследуемом образце. Если предположить, что сопротивление образца имеет составляющую, обусловленную релаксационными процессами в самом образце, то при определенных температурах (частотах) появятся аномалии в поведении добротности системы.

Рассмотрим некоторые вопросы реологического подхода к анализу такой системы.

Уравнение колебаний механического маятника с подключенной нагрузкой R имеет вид:

$$m_0 \ddot{x} + (\eta_0 + \eta) \dot{x} + k_0 x = 0, \quad (4)$$

Здесь m_0 - масса маятника, k_0 - коэффициент жесткости, η_0 - вязкость, обусловленная потерями в маятнике, η - вязкость, обусловленная потерями в нагрузке (образце).

Выразим вязкость η через сопротивление образца, приравняв джоулевы потери $W = E^2/R$ к потерям механического маятника $W = F_{дв} \dot{x}$. Принимая во внимание, что Э.Д.С. в контуре пропорциональна скорости перемещения маятника $\varepsilon = \chi \dot{x}$, χ где - коэффициент магнитоэлектрической связи магнита и катушки, получим $\eta = \chi^2/R$.

Рассмотрим поведение маятника в зависимости от величины сопротивления образца R .

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА**

1. Пусть $R = \infty$, что соответствует колебаниям механического маятника в отсутствие нагрузки со стороны образца.

В этом случае решение уравнения маятника:

$$\ddot{x} + 2\delta_0 \dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \quad (5)$$

где $2\delta_0 = \frac{\eta_0}{m_0}$; $\omega_0^2 = \frac{k_0}{m_0}$, имеет вид:

$$x = x_0 e^{-\delta_0 t} \cos \omega_0 t, \quad (6)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\omega_{00}^2 - \delta_0^2}$ - частота колебаний маятника без нагрузки R в присутствии внешних потерь, ω_{00} - частота колебаний этого маятника в отсутствие каких-либо потерь ($\eta_0=0$) (контур незатухающих колебаний) Добротность такого маятника:

$$Q_0 = \frac{\pi}{\delta_0 T_0} = \frac{\omega_0}{2\delta_0} = \frac{\omega_0 m_0}{\eta_0}, \quad (7)$$

2. Рассмотрим поведение такого маятника с нагрузкой $R \neq 0$.

В этом случае коэффициент затухания маятника равен:

$$\delta = \frac{(\eta_0 + \frac{\chi^2}{R})}{2m_0} = \delta_0 + \delta_R, \quad (8)$$

частота колебаний:

$$\omega = \sqrt{\omega_{00}^2 - (\delta_0 + \delta_R)^2}, \quad (9)$$

добротность контура

$$Q = \frac{\omega m_0}{(\eta_0 + \frac{\chi^2}{R})}. \quad (10)$$

Соотношение между относительной величиной изменения сопротивления образца

$\frac{\partial R}{R}$ и изменения добротности $\frac{\partial Q}{Q}$.

$$\frac{\partial Q}{Q} = \frac{\chi^2}{R(\eta_0 + \frac{\chi^2}{R})} \frac{\partial R}{R} = \frac{Q}{Q_R} \frac{\partial R}{R}. \quad (11)$$

Здесь Q_R добротность маятника, определяемая потерями только в исследуемом образце. Ее можно выразить как:

$$Q_R = \frac{Q Q_0}{Q_0 - Q}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11) получим:

$$\partial Q = Q \left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) \frac{\partial R}{R}. \quad (13)$$

Принимая во внимание, что величина добротности контура связана с числом затухающих колебаний N в интервале амплитуд $a_0 - a_N$ выражением:

$$Q = \frac{\pi}{\ln\left(\frac{a_0}{a_N}\right)} N,$$

формулу (13) можно переписать в виде:

$$\partial N = N \left(1 - \frac{N}{N_0}\right) \frac{\partial R}{R}, \quad (14)$$

где ∂N изменение числа колебаний контура при изменении величины сопротивления образца за счёт какого-либо релаксационного процесса; N -число колебаний контура с образцом; N_0 - число колебаний контура без образца.

Величина $q = Q/Q_0$ может изменяться только в пределах от 0 до 1, поэтому формулу (13) можно переписать в виде:

$$\partial Q = Q q (1 - q) \frac{\partial R}{R}. \quad (15)$$

При изменении параметра q функция ∂Q проходит через максимум при $q=0,5$. Следовательно, оптимальное соотношение между уровнями затухания Q_0 и Q равно . Добротность контура должна уменьшиться в два раза при включении нагрузки.

Формула (15) тогда принимает вид:

$$\begin{aligned} \partial Q &= 0,25 \left(\frac{\partial R}{R}\right) Q_0, \\ \partial N &= 0,25 \left(\frac{\partial R}{R}\right) N_0. \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, чем выше добротность контура без нагрузки, тем более чувстви-

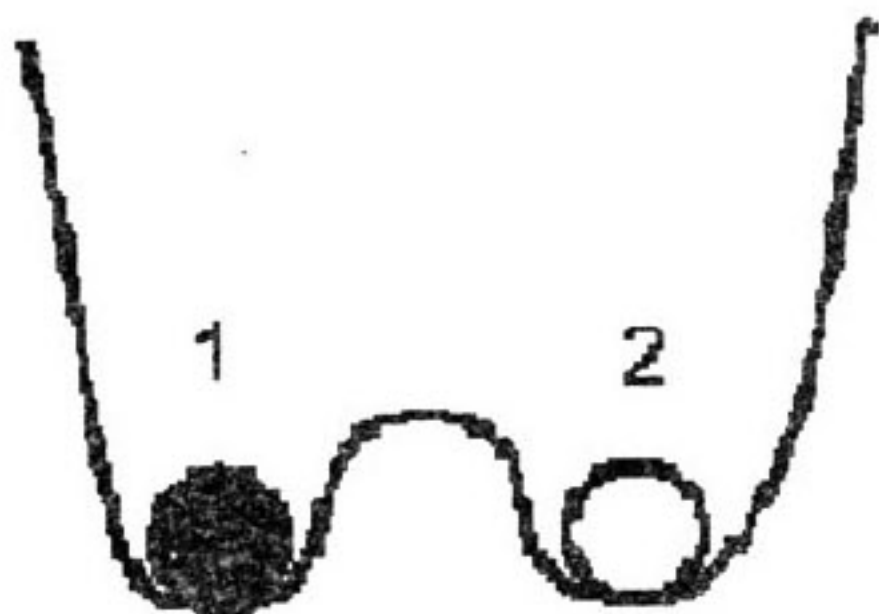


Рис. 2. Схема двухямного потенциала.

тельна система к изменению величины сопротивления образца δR . Из рис. 2 следует, что изменение электросопротивления в результате релаксационных процессов в образце на величину $10^{-3}R$ можно зафиксировать, если $Q_0 > 10^4$.

Для определенности рассмотрим двухямную модель перехода атомов между двумя равновесными положениями в переменном электрическом поле $E(t) = E_0 \sin \omega t$ (рис. 2). Сила, действующая на ион со стороны электронного ветра равна:

$$F_i = |e| \frac{n \sigma_i}{N_i \bar{\sigma}} E(t), \quad (17)$$

здесь n - число электронов проводимости в ед. объема, N_i - число активированных атомов, σ_i - интегральное сечение рассеяния электрона проводимости на активированных ионах, $\bar{\sigma} = 1/lN_0$ - среднее сечение рассеяния электронов в решетке, отнесенное к одному атому, где l - длина свободного пробега электрона, N_0 - число рассеивающих центров (ионов) в единице объема.

Работа силы ветра по преодолению барьера:

$$A = F_i b = A_0 \sin \omega t, \quad (18)$$

где b - ширина барьера, $A_0 = |e| \frac{bn \sigma_i}{N_i \bar{\sigma}} E_0$.

Кинетическое уравнение перехода ионов между позициями 1 и 2 в присутствии переменной силы электронного ветра, действующей на ионы имеет вид:

$$\dot{N} = -N v_0 e^{-\frac{U_0 - A_0 \sin \omega t}{kT}} + (N_0 - N) v_0 e^{-\frac{U_0 + A_0 \sin \omega t}{kT}} \quad (19)$$

где $\dot{N}(t)$ - скорость перехода из позиции 1 в 2, N_0 - число двухямных потенциалов в единице объема.

В активированном состоянии находится $\Delta N = \dot{N}(t) \tau^*$ ионов, где $\tau^* \approx 10^{-12} c$ - время активированного состояния. За счет рассеивания электронов проводимости на активированных ионах увеличивается электросопротивление на величину:

$$\partial R_i^{(t)} = \frac{m_0 \Delta N(t)}{|e| n} v_f \sigma_i = \frac{m_0}{n e^2 \tau_i}, \quad (20)$$

где $\tau_i = \frac{1}{\sigma_i v_f N_i}$, n - плотность электронов

проводимости, v_f - скорость электронов Ферми, σ_i - эффективное сечение рассеяния иона на перевале.

Решение уравнения (19) можно представить в виде

$$\dot{N} = N_0 \frac{A_0}{kT} \omega \left\{ \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} + i \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} \right\} e^{i \omega t}, \quad (21)$$

Реальная часть решения для потока ионов имеет вид релаксационного максимума, следовательно, максимум должен наблюдаться на частотной (температурной) зависимости добротности.

На рис. 3 приведены данные по измерению в меди технической чистоты температурной зависимости:

1. релаксации электропроводности $\gamma = Q(T)/Q_{100}$, здесь $Q(T)$ - добротность системы при температуре T , а Q_{100} - добротность системы при $100^\circ C$,

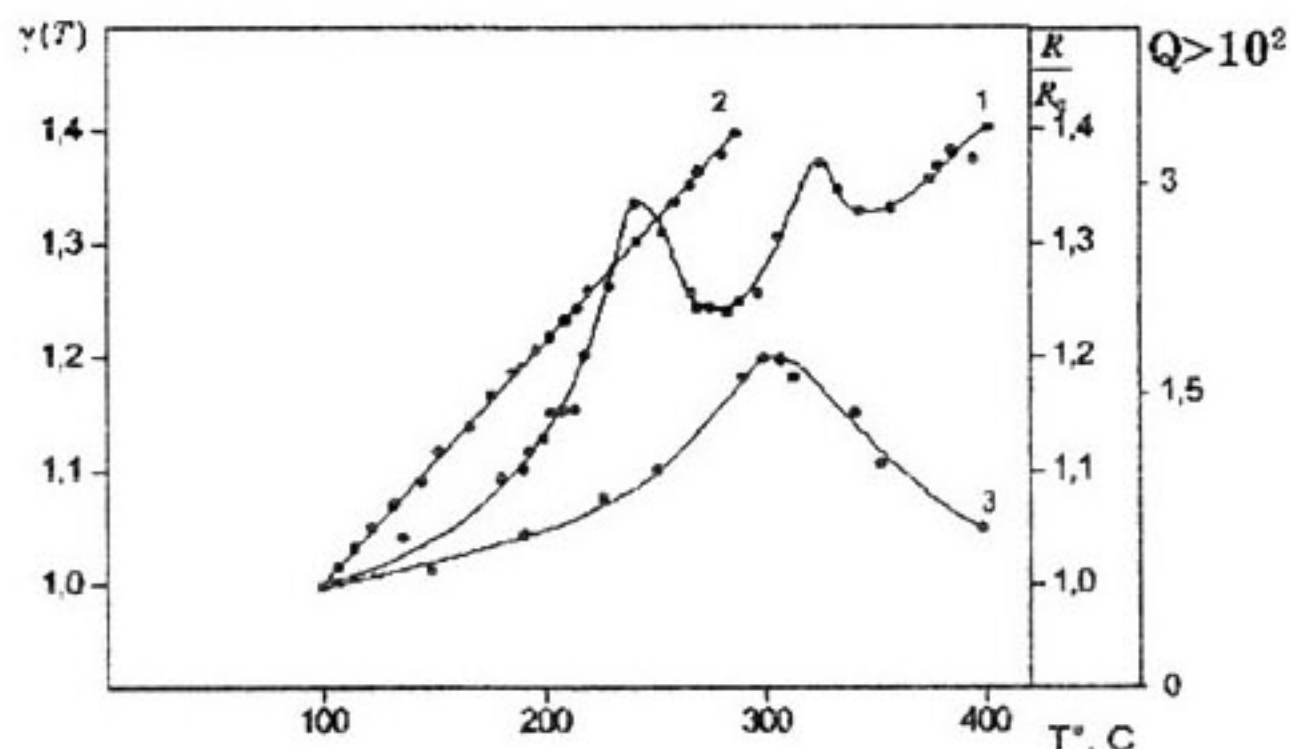


Рис. 3. Температурные зависимости:

1 - релаксации электропроводности $\gamma = Q(T)/Q_{100}$, здесь $Q(T)$ - добротность системы при температуре T , а Q_{100} - добротность системы при $100^\circ C$;

2 - относительного изменения электросопротивления $R(T)/R_{100}$;

3 - внутреннего трения Q^{-1} .

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА

2. внутреннего трения Q^{-1} ;

3. относительного изменения электро-сопротивления $R(T)/R_{100}$.

Температурная зависимость электро-сопротивления, измеренная мостовым методом, имеет линейный характер без максимумов. На кривой внутреннего трения при 300°C отмечается хорошо известный зернограничный максимум. На температурной зависимости релаксации электропроводности выявлены место два максимума при 250 и 310°C . Тогда как в работе Питеримова для меди на зависимости $\chi(T)$ отмечен один максимум при 290°C , природа которого, по мнению автора, имеет зернограничный характер. Мы так же склонны считать, что природа релаксационных максимумов имеет зернограничный характер, а наличие в нашем эксперименте дополнительного пика можно отнести на счет его примесной природы.

Следует отметить высокое разрешение релаксационных эффектов в методе релаксации электропроводности, что мо-

жет быть использовано для количественного анализа эффектов дрейфа ионов в поле электронного ветра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос). М.: «Наука». 1969. 295 с.

2. Кузьменко П.П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах. Киев: «Вища школа». 1983. 151 с.

3. Adda Y., Philibert J. Electrotransport d'impuretes dans Cu et Ni // La Diffusion dans les Solides 1 (Paris: Presses Universitaires de France). 1966. Vol. Ch. 5. P. 15-30.

4. Huntington H.B. Theory of electromigration in metals // Diffusion in Solids: Recent Development/ ed/ A.S. Nowick and J.J. Burton (New York: Academic). 1974. P. 52-303.

5. Питеримов В.А., Мальцева Г.К. О температурной релаксации в металлах. // ФММ. 1970. № 30. С. 175-185.

6. Питеримов В.А., Мальцева Г.К. О температурной релаксации в металлах. // Изв АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 189-196.