

05

К вопросу об электромиграции расплавленных включений в системе алюминий—кремний

© А.А. Скворцов, В.Е. Мурадов, Е.А. Каштанова

Московский государственный технический университет „МАМИ“
E-mail: SkvortsovAA2009@yandex.ru; scvor@list.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2010 г.

Проведен сравнительный анализ формирования и электромиграции расплавленных включений алюминий—кремний (Al—Si) в кристаллах кремния и алюминия. Обнаружено, что в температурном интервале $T = 850–920$ К в результате контактного плавления в рассматриваемой системе формируются расплавленные включения размером $50–800$ μm . Обнаружена их электростимулированная миграция ($j \leq 4 \cdot 10^6$ А/м²) вдоль линий напряженности электрического поля. По размерной зависимости удельной скорости перемещения W/j расплавленных зон Al—Si в кремнии и алюминии сделан вывод о механизмах перемещения расплавленных зон: это плавление и кристаллизация на межфазных границах за счет термоэлектрических явлений и электромиграции атомов в объеме включения. Экспериментально определены численные значения эффективных зарядов атомов Al и Si в расплавах Al—Si, а также коэффициенты Пельтье системы кристалл—расплав.

Процессы формирования и последующей динамики макроскопических включения в металлах и полупроводниках актуальны как с точки зрения разработки новых способов получения многофазных структур, так и с позиции изучения их свойств. Однако существующие методики формирования и управления подвижностью (электрический ток, градиент температуры, структурные неоднородности и т.д.) подобных включений нуждаются в детальном исследовании. Однако из таких направлений — это миграция расплавленных включений в проводящих средах, происходящая при участии механизмов контактного плавления, электропереноса компонентов в расплаве и термоэлектрических явлений на межфазных границах и т.д. [1–4]. Подобные процессы уже рассматривались в монокристаллах полупроводников. Установлено, что основные механизмы перемещения связаны, как правило, с процессами

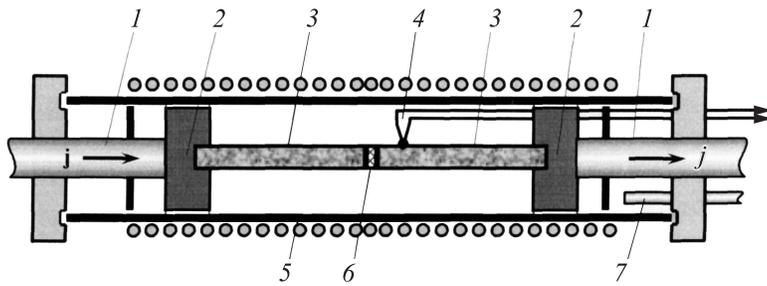


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для электроотжига образцов: 1 — электроды; 2 — графитовые шайбы; 3 — образцы; 4 — термопара; 5 — резистивная печь на кварцевой основе; 6 — пленка алюминия (или кремния); 7 — трубка для откачивания воздуха и подачи в камеру аргона.

плавления—кристаллизации на межфазных границах и диффузией компонентов через область расплава. Это подтверждено экспериментально на целом ряде полупроводниковых кристаллов (GaAs, InAs, GaSb и Ge) [5–8]. Что касается системы Al–Si, то она рассмотрена как с точки зрения формирования и миграции расплавленных зон Al–Si в кремнии при электродеградации контактов [9], так и с позиции анализа диффузионных процессов при контактном плавлении в тонкопленочной системе Al–Si [10]. Вместе с тем вопрос о механизмах миграции расплавленных включений в металлах практически не изучен. Поэтому цель настоящей работы — изучение электромиграционных процессов при участии расплавленных включений Al–Si в кристаллах кремния и алюминия.

Эксперименты проводились в рабочей камере установки, изображенной на рис. 1, на кремниевых (*n*-тип, $20\Omega \cdot \text{см}$, бруски $4 \times 4 \times 15 \text{ мм}$, плотность ростовых дислокаций в образцах не превышала $4 \cdot 10^3 \text{ м}^{-2}$) и алюминиевых¹ (цилиндры длиной 15 мм диаметром 4 мм, средний размер зерна составлял $500 \mu\text{м}$) образцах. После шлифовки на микропорошке М-15, алмазной пасте АСМ-5 и обработки этанолом ОСЧ-20-5 образцы зажимались в кварцевой электрической печи. Для предотвращения взаимодействия между образцом и электродами помещались

¹ В работе использовался алюминиевый сплав АД31Е, содержащий Si (0.5%), Fe (0.6%), Mg (0.6%), а также Cu, Mn, Мп, Cr, Zn, Ti с концентрациями, не превышающими 0.1 wt.%.

графитовые прокладки толщиной 5 mm (рис. 1). Перед проведением опыта камера вакуумировалась до остаточного давления ~ 50 Pa, после чего в нее напускался аргон, создавая небольшое избыточное давление. В процессе опыта электроды охлаждались водой.

При объемной миграции в кремнии пластинка металла массой 0.6–0.9 mg помещалась между плоскостями $\{111\}$ двух образцов, после чего система нагревалась до температуры, превышающей эвтектическую ($T = 850$ K). Температура опыта определялась суммарным воздействием внешнего нагревателя и проходящего через образец тока. Измерение температуры в процессе эксперимента осуществляли при помощи термопары, расположенной в непосредственной близости от образца.

Для формирования расплавленных включений Al–Si в алюминии на торцевую поверхность одного из брусков, в предварительно подготовленные углубления, помещались частицы высокоомного кремния (диаметр $\sim 300\text{--}500\ \mu\text{m}$). После стыковки алюминиевых образцов их укрепляли внутри кварцевой трубки с внутренним диаметром 5 mm и зажимали между графитовыми насадками на токоведущих электродах.

При температурах, превышающих эвтектическую, происходило контактное плавление компонентов с образованием расплавленных зон, быстро диспергировавших на отдельные капли размером (20–350 μm). Включения всегда вытеснялись током ($j = 1.4 \cdot 10^5$ A/m²) вдоль силовых линий электрического поля², но скорость их перемещения и в кремнии, и в алюминии зависела от размера l .

Установлено, что в монокристаллах кремния формирование включений из жидкой пленки завершается в пределах 5–10-микронного проникновения расплава в объем матрицы, в алюминии — 30–50 μm . Фотографии дрейфующих зон после кристаллизации приведены на рис. 2.

Размер l и глубину проникновения включений в матрицу от стартовой позиции определяли методом последовательного снятия N слоев через каждые 5–20 μm с последующей идентификацией включений при помощи микроскопа МИИ-4. Максимальный размер, измеряемый в направлении перемещения, определялся по экстремальной зависимости $l = f(N)$, построенной для каждой капли.

² Скорость включений считается положительной, если они перемещаются вдоль силовых линий электрического поля.

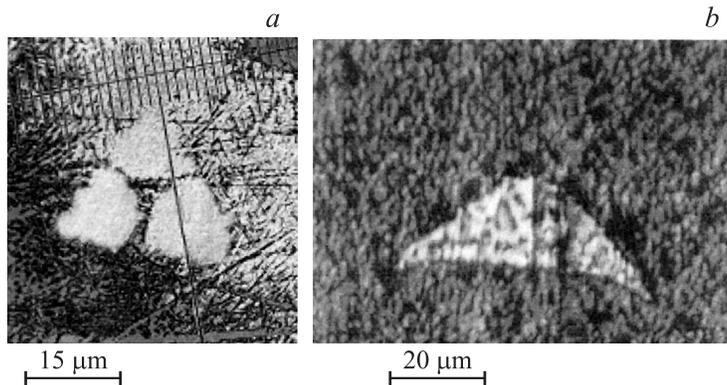


Рис. 2. Вид включений Al–Si после электроотжига ($j = 2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$) образцов: a — в кристаллическом алюминии при $T = 893 \text{ K}$, b — в монокристаллическом кремнии при $T = 1043 \text{ K}$, плоскость шлифа $\perp (111)$, увеличение $200\times$.

На рис. 3 приведены типичные результаты исследований, удовлетворяющие эмпирической зависимости

$$\frac{w}{j} = a + bl. \quad (1)$$

Здесь w/j — отношение скорости миграции расплавленной зоны w к величине плотности тока j , текущего через образец (удельная скорость миграции). Численные значения постоянных a и b представлены в таблице.

Ранее было показано [1,6,7], что в подобных системах транспорт жидких включений спровоцирован двумя конкурирующими механизмами: температурными изменениями на межфазных границах под воздействием теплоты Пельтье и силами электропереноса, приводящими к перераспределению компонентов с учетом их эффективных зарядов в расплаве. Удельная скорость миграции включений w/j прямо пропорциональна коэффициенту Пельтье границы кристалл–расплав P и эффективному заряду атомов полупроводника (металла) в эвтектическом расплаве Z^* .

В случае, если массоперенос определяется процессами растворения–кристаллизации (кинетический контроль $\beta\delta \ll D$), уравнение

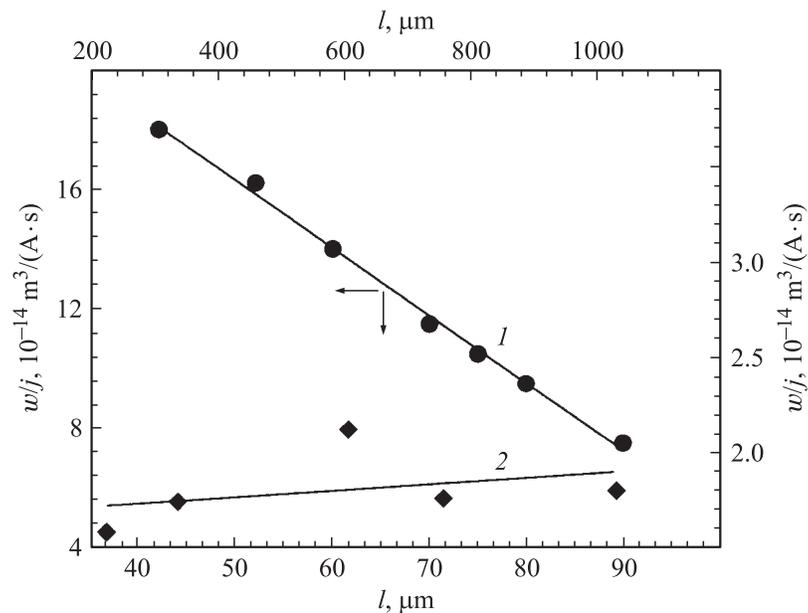


Рис. 3. Размерная зависимость w/j объемной миграции включений Al–Si в кремнии 1 при $T = 1043$ К и алюминии 2 при $T = 893$ К.

можно представить в виде [6]:

$$\frac{w}{j} = -\frac{V\beta\bar{C}}{N_A} \left(\frac{\delta\rho eZ^*}{kT} + \frac{VPL}{N_4 A 2\lambda kT^2} l \right). \quad (2)$$

При диффузионном контроле ($\beta\delta \gg D$) размерная зависимость имеет следующий вид [6]:

$$\frac{w}{j} = -\frac{VD\bar{C}}{N_A} \left(\frac{\rho eZ^*}{kT} + \frac{VPL}{\delta N_A 2\lambda kT^2} l \right). \quad (3)$$

Здесь V — удельный объем расплава; \bar{C} , D — равновесная концентрация и коэффициент диффузии атомов полупроводника (металла) в расплаве; N_A — число Авогадро; δ — толщина диффузионного слоя у межфазной границы; ρ — удельное сопротивление расплава; e — элементарный

Значения расчетных и экспериментальных данных по миграции включений расплава Al–Si в кристаллах кремния и алюминия

№	Параметр	Единицы измерения	Температура, К	
			1043	893
1	Материал матрицы	–	Кремний	Алюминий
2	Состав расплава	$C_{Si}C_{Al}$, at. %	76/24	10/90
3	a , 10^{-14}	$m^3/(A \cdot s)$	27.4	1.7
4	b	$m^2/(A \cdot s)$	$-2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.2 \cdot 10^{-12}$
5	ρ_l	$10^{-7} \Omega \cdot m$	36	4.5
6	M	$10^{-3} kg/mol$	27	27
7	V	$10^{-6} m^3/mol$	10.9	11.2
8	L	$10^9 J/m^3$	3.9	1.0
9	λ	W/(m · K)	7.1	48
10	δ	μm	200	200
11	C	$10^{28} m^{-3}$	5.5	5.4
12	D	$10^{-9} m^2/s$	6.1	2.8
13	Z^*	–	–1.1	–1.0
14	P	$10^{-3} V$	230	–8.7

заряд; k — постоянная Больцмана; L — теплота перехода единицы объема твердой фазы в расплав; λ — коэффициент теплопроводности расплава, оцениваемый по закону Видемана–Франца.

С учетом неравенства $\beta\delta > D$ и данных таблицы для системы Al–Si используем уравнение (3) и значения коэффициентов a и b , взятых из эксперимента (рис. 2). При расчетах P и Z^* использовались данные работы [11,12] по зависимости удельного сопротивления расплава Al–Si от его состава, а теплопроводность расплава оценивалась по закону Видемана–Франца. Из-за отсутствия в литературе данных по температурной зависимости коэффициента диффузии атомов в расплавах Al–Si значения D при температурах эксперимента брались из [11,13,14]. Результаты расчетов P и Z^* при миграции расплавленных зон также приведены в таблице.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что, как и в других полупроводниках [6–8], электромиграция расплавленных зон в кремнии определяется электропереносом компонентов расплава и термоэлектрическими процессами на межфазных границах. Отрицатель-

ное значение эффективного заряда атомов полупроводника в расплаве свидетельствует о направленном их перемещении к аноду. Результатом этого смещения являются обеднение расплава атомами Si в диффузионном слое передней половины включения и пресыщение пограничного слоя второй половины зоны. Поэтому электроперенос способствует вытеснению капель в направлении отрицательного электрода. Важной особенностью представленных здесь результатов (1, рис. 3) является отчетливое проявление взаимно компенсирующих вкладов, связанных с величинами P и Z^* . Положительное значение P обеспечивает выделение теплоты Пельтье на тыльной стороне зоны и поглощение ее на фронтальной стенке при прохождении тока. Поэтому под влиянием термоэлектрических эффектов включение должно перемещаться против силовых линий электрического поля. Причем с ростом размера включений этот механизм будет доминировать, поэтому в представленном эксперименте на монокристаллах кремния электроперенос и термоэлектрические эффекты противостоят друг с другом.

Что касается алюминия, то размерная зависимость электромиграции здесь выражена значительно слабее, поскольку величина $P = P_S - P_L$ (P_S, P_L — коэффициенты Пельтье кристалла и расплава соответственно) межфазной границы значительно меньше, чем в полупроводниковой матрице, и имеет другой знак ($P < 0$). Поэтому движение расплавленных зон Al–Si в кристаллах алюминия определяется электропереносом атомов Al в жидкой фазе и термоэлектрическими эффектами, роль которых возрастает с ростом размера включений l . В данном случае эти механизмы дополняют друг друга.

Таким образом, в работе изучено поведение расплавленных включений в кремнии и алюминии. Установлено, что общей закономерностью процесса электромиграции примесных зон является одновременное осаждение из расплавленной капли и растворения в ней атомов матрицы под действием локализуемой на межфазных границах теплоты Пельтье и сил электропереноса в объеме включения. Показано, что размерная зависимость скорости вытеснения включений подчиняется линейному закону. Определены численные значения эффективных зарядов атомов в расплавах и коэффициентов Пельтье границы кристалл–расплав.

Работа поддержана грантами РФФИ № 09-08-97011-р_поволжье_a, РФФИ № 08-08-97036-р_поволжье_a, а также ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы“

(контракт № П2161 „Создание кристаллических структур на основе эвтектических расплавов металлов и полупроводников и исследование их свойств“), а также шифр 2010-1.3.2-210-004 по теме „Разработка материалов и процессов для формирования термостабильных контактов и систем металлизаций к полупроводникам. Анализ критических состояний“.

Список литературы

- [1] Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Наука, 1985. 343 с.
- [2] Кружанов В.С., Подшивалова О.В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. В. 3. С. 144–146.
- [3] Волков Ю.П., Байбурун В.П., Коннов Н.П. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 20. С. 12–15.
- [4] Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 2. С. 60–66.
- [5] Бучин Э.Ю., Денисенко Ю.И., Симакин С.Г. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 5. С. 70–75.
- [6] Белащенко Д.К., Орлов А.М., Пархоменко В.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 10. С. 1728–1731.
- [7] Орлов А.М., Аникина В.И., Белащенко Д.К. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 8. С. 1237–1240.
- [8] Скворцов А.А., Орлов А.М. // Неорганические материалы. 2007. № 4. С. 1–4.
- [9] Скворцов А.А., Рыбин В.В., Романенко И.П. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 17. С. 60–65.
- [10] Скворцов А.А., Орлов А.М., Мурадов В.Е. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 13. С. 41–48.
- [11] Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
- [12] Еришов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- [13] Еришов Г.С., Майборода В.Г. Диффузия в металлургических расплавах. Киев: Наук. думка, 1990. 234 с.
- [14] Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 246 с.