

05;06;10;12

Исследование эффекта увлечения атомов кремния "вакансиями", возникающими в расплаве алюминия при облучении его поверхности ионно-электронным потоком

© В.А. Колпаков, А.И. Колпаков

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступило в Редакцию 26 марта 1998 г.

В окончательной редакции 17 марта 1999 г.

Установлено, что при облучении структуры жидкий алюминий–кремний (Al–Si) ионно-электронными частицами с энергией до 6 keV возникает эффект замедления процесса растворения Si в алюминии.

Приведены механизмы образования избыточной концентрации пустот атомных размеров ("вакансий"), формирования их потока в направлении нормали к поверхности Si и увлечения ими атомов примеси.

Экспериментально показано, что в объеме расплава алюминия можно сформировать зоны, полностью свободные от атомов Si и с предельной его растворимостью в алюминии. При этом величина зон легко регулируется параметрами ионно-электронного потока.

При изучении механизмов растворения полупроводников в жидкой фазе металлов возникает проблема регулировки параметрами процесса диффузии его атомов в объеме расплава. В настоящее время не существует методов корректировки режимов сплавления непосредственно в процессе проведения технологической операции. Решение этой проблемы возможно путем использования в качестве источника энергии газового разряда высоковольтного типа, отличительной чертой которого является формирование практически не зависящих от газоразрядного устройства потоков электронов и отрицательных ионов [1].

Металл в жидкой фазе можно трактовать как сильно растянутое тело, которое вблизи температуры плавления сохраняет структуру твердого тела [2]. Тогда, несмотря на неустойчивость такой структуры, в ней могут существовать около 1% пустот атомных размеров, которые по-

добно вакантным узлам в полупроводниках в [2] названы "вакансиями" с энергией активации порядка 0.93–1.2 eV [3].

Если средняя скорость теплового движения атомов жидкого металла во много раз меньше скорости заряженных частиц в ионно-электронном потоке [4], а время установления теплового режима в расплаве и отжига соответственно равны 0.2 s [5], 2–20 s, то это дает право считать атом жидкого металла по отношению к заряженной частице неподвижным и пренебречь процессами конвекции [6]. В настоящей работе оба условия выполняются, поэтому в расчетах можно использовать уравнение Фика второго рода [7].

Образцами для исследований служили структуры кремний–алюминий (Si–Al). В качестве материалов структуры использовали кремний марки КЭФ-32 и химически чистый алюминий. Отжиг структур осуществлялся ионно-электронным потоком с энергией частиц до 6 keV, диаметром сечения 50 mm и током до 30 mA. Рабочим газом служил воздух. Равномерность распределения энергии частиц по сечению была не хуже 98%, а их концентрация составляла: электронов — $0.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [8], ионов — $0.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [9].

Температура Al определялась микропирометром типа "Проминь", содержание Si в Al — методом взвешивания и рентгеновским микроанализатором MAP-2, величина удельного сопротивления — прибором типа ЦИУС-2, а тип проводимости слоев исследуемой структуры — по величине и знаку термоЭДС. Характер распределения атомов Si в Al определяли металлографическим анализом поперечных шлифов образцов.

Согласно [4], средняя энергия, передаваемая электроном атому алюминия, равна 0.23 eV, а ионом кислорода 6.8 keV, что вполне достаточно для образования "вакансий".

Учитывая величины энергий ионов кислорода и электронов, отдаваемых ими Al, и используя [10,11], можно определить, что концентрация "вакансий" равна $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Это почти на порядок превышает концентрацию "вакансий", возникающую при воздействии чисто теплового поля ($1.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Из этого следует, что в приповерхностном слое Al возникает градиент "вакансий", концентрация которых соответствует концентрации частиц в ионно-плазменном потоке.

При отжиге структуры Al–Si ионно-электронным потоком между ними возникает перепад температуры в 70–35°C в диапазоне 1053–1388 K. Существование обоих градиентов приводит к формированию потока

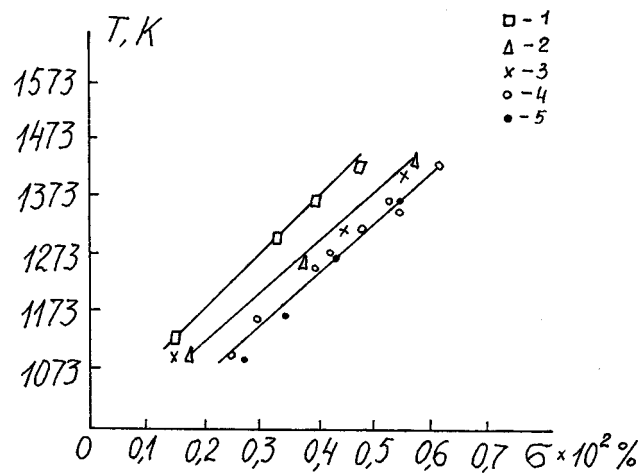


Рис. 1. Изменение величины растворимости Si от температуры расплава при длительности ионно-электронного облучения: 1 — 2 s; 2 — 40 s; 3 — 60 s; 4 — 90 s; 5 — величина растворимости, определенная из диаграммы состояния ($I = 3 - 30 \text{ mA}$, $U = 6 \text{ kV}$).

”вакансий” в направлении поверхности Si. Учитывая вакансионный механизм диффузии, можно ожидать возникновения эффекта увлечения атомов Si потоком ”вакансий”.

Если при определении длительности насыщения расплава атомами Si до уровня насыщения в уравнении Фика использовать только градиент концентрации ”вакансий”, то и в этом случае обнаружим, что длительности насыщения при проведении сплавления в однородном тепловом поле (t_1) и при ионно-электронном облучении (t_2) соответственно равны $t_1 = 14 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ и $t_2 = 90 \text{ s}$. Анализ этих фактов показывает, что в первом случае перешедшие в расплав атомы Si достигнут его поверхности практически мгновенно. Это делает невозможным управление процессом сплавления, что хорошо согласуется с известными данными [12].

Во втором случае возникает эффект увлечения атомов Si ”вакансиями”, приводящий к замедлению процесса диффузии и появлению зависимости величины растворимости Si (σ_{Si}) в жидком Al от длительности облучения (рис. 1). Ее анализ показывает, что при длительностях



Рис. 2. Характер распределения атомов Si в Al после ионно-электронного облучения при токе ионно-электронного потока $I = 2.8 \text{ mA}$, ускоряющем напряжении $U = 3.6 \text{ kV}$ и толщине исходного слоя Al $h = 3 \text{ mm}$: *a* — начало движения растворенного в расплаве слоя Si, нарушенного при механической обработке ($t = 2 \text{ s}$); *b* — момент движения слоя поверхностных атомов Si в середине слоя Al ($t = 3 \text{ s}$); *c* — распределение удельного сопротивления по профилю образца: 1 — серия из 5 элементов; 2 — серия из 7 элементов; 3 — серия из 10 элементов; *l* — граница раздела Al-Si.

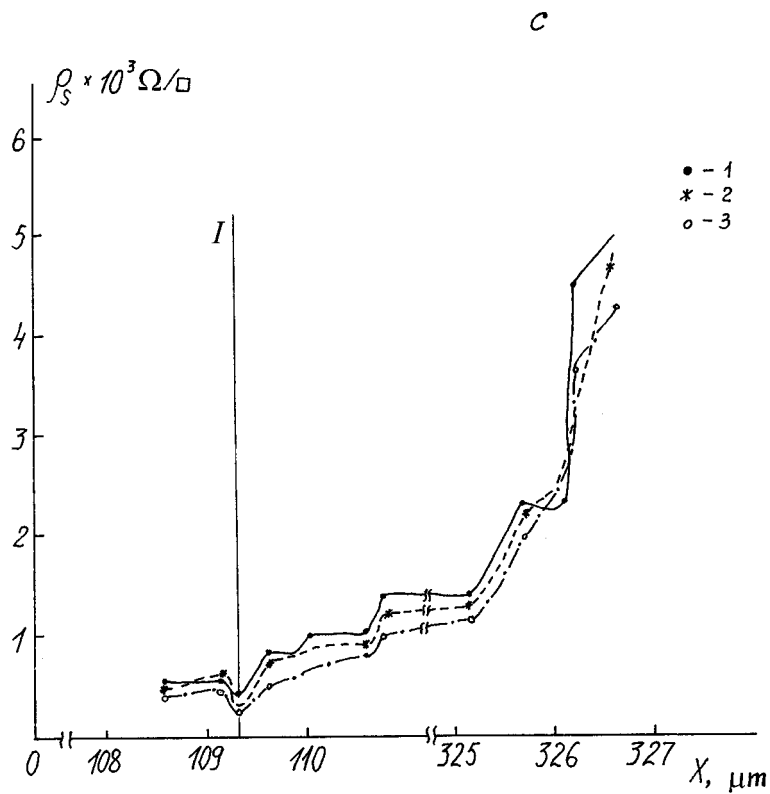
облучения $< 90 \text{ s}$ величина σ_{Si} меньше значения σ_{Si} , вычисленного из диаграммы состояния Al-Si. Максимальное различие этих величин наступает при $t = 2 \text{ s}$, т.е. в момент нахождения фронта атомов Si в расплаве, изображенного на рис. 2, *a*. Начиная с этого момента, возникает возможность регулировать количество Si в расплаве путем изменения режима облучения поверхности расплава.



Рис. 2 (продолжение).

С другой стороны, если эффект увлечения существует, то в области облучения Si должен затвердевать по другим законам, чем вне области облучения. Действительно, анализируя изображение косоугольного шлифа сечения расплава, представленного на рис. 2, *b*, можно сделать вывод о том, что дендритные ленты Si вблизи его поверхности в области облучения располагаются преимущественно по направлению, близкому к нормали к поверхности Si, в то время как в начале растворения (рис. 2, *a*) они располагаются хаотично. Отклонение от нормали, по-видимому, обусловлено тепловым движением в процессе затвердевания Al, длительность которого не превышала 1–2 с.

Атомы Si в области поверхности слабо связаны с кристаллической структурой и поэтому имеют значительно большую скорость



растворения в жидких металлах. Попадая в область "вакансии", атом Si начинает отражаться от внутренней ее поверхности, задерживаясь в области "вакансии" на некоторое время, в течение которого он и перемещается "вакансией" в направлении поверхности Si. На этом пути структура "вакансия" — Si встречает как атомы Si, так и свободные "вакансии". При этом они легко вступают во взаимодействия, образуя комплексы атомов Si и расширение области "вакансии", т.е. "вакансия" резко стимулирует процесс насыщения расплава атомами Si. Из этого

следуют и характерные особенности эффекта увлечения: получение расплава Al только с максимальным содержанием Si и возможность получения зон расплава, полностью свободных от атомов полупроводника (рис. 2, *b*). Последнее достоинство хорошо объясняет механизм получения омических контактов в работе [13]. Кроме этого, линейность фронтов растворенных в расплаве атомов поверхности и объема Si свидетельствует о равномерности распределения "вакансий" по сечению их потока, что, по-видимому, связано с равномерностью распределения частиц по сечению ионно-электронного потока.

На рис. 2, *c* приведено распределение величины удельного сопротивления по профилю образца. Некоторое увеличение сопротивления в диапазоне $x = 0 - 109.15 \mu\text{m}$ обусловлено формированием слоя твердого раствора Si и Al, образованного атомами поверхностного слоя кремниевой подложки. Химический анализ структуры показал, что удаление этого слоя стало возможным только в смеси азотной и плавиковой кислот, что говорит о его полупроводниковых свойствах. Об этом же свидетельствует и увеличение в несколько раз амплитуды термоЭДС и изменение ее знака по сравнению с аналогичными величинами исходной алюминиевой пленки. Значительно более высокое содержание Si в этой зоне можно объяснить только высокой концентрацией пустот атомных размеров, в которых возможно скопление нескольких атомов Si, и формированием связей между ними. В этом процессе, безусловно, происходит и захват атомов Al, приводящий к образованию твердого раствора Al-Si. При высокой концентрации этих комплексов или даже при их слиянии процесс генерации "вакансий" прекращается и дальнейший рост толщины слоя осуществляется за счет диффузии атомов Si через жидкий слой Al, обусловленной градиентом температуры в структуре Al-Si и тепловым движением атомов. В конечном итоге это может привести к формированию сплошного слоя с полупроводниковыми свойствами. При удалении этого слоя возникает визуально наблюдаемый блестящий слой металлического Al ($x = 109.15 - 109.3 \mu\text{m}$), удаление которого осуществляли уже в горячей соляной кислоте. Следует отметить, что при адекватных исследованиях структуры Au-Si этот слой имел цвет золота и удалялся с помощью травителя "Царская водка".

Резкие нагрев и охлаждение структуры приводят к экспоненциальному росту концентрации дислокаций в кристалле Si от $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ на границе $3.27 \mu\text{m}$ до слияния их в области границы раздела металл-полупроводник ($x = 109.3 \mu\text{m}$) в дислокационные петли и ленты, при-

чем толщина этого слоя не превышала 0.5–0.8 μm . Именно образованием облаков Котрелла можно объяснить малые величины сопротивления в диапазоне $x = 109.3\text{--}109.6 \mu\text{m}$ (рис. 2, с). Дислокации являются дефектами объемного типа при своем движении в области облучения, поэтому могут переносить атомы Al на значительные расстояния ($X = 109.3\text{--}326.6 \mu\text{m}$).

Таким образом, при облучении структуры Al–Si низкоэнергетическими частицами в жидком металле возникает эффект увлечения потоком "вакансий" атомов полупроводника, параметрами которого можно легко управлять изменением режимов облучения поверхности расплава ионно-электронным потоком.

Список литературы

- [1] *Комов А.Н., Колтаков А.И., Бондарева Н.И.* // ПТЭ. 1984. № 5. С. 218–220.
- [2] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 380, 381, 390.
- [3] *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972. 250 с.
- [4] *Киреев П.С.* Физика полупроводников. М.: Высш. школа, 1975. С. 175–180.
- [5] *Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А.* Основы электронно-лучевой обработки материалов. М.: Машиностроение, 1978. 239 с.
- [6] *Юдин В.В.* // Электрон. обраб. матер. 1977. № 3 (33). С. 27–30.
- [7] *Болтакс Б.И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 379 с.
- [8] *Вавилов В.С., Киев А.Е., Ниязова О.Р.* Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
- [9] *Валиев К.А., Раков В.А.* Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М.: Радио и связь. 1984. 350 с.
- [10] *Справочник химика.* М.: Химия, 1966. Т. 1. 1071 с.
- [11] *Физический энциклопедический словарь.* М.: Сов. энциклопедия, 1962. Т. 2. 608 с.
- [12] *Курносов А.И., Юдин В.В.* Технология производства полупроводниковых приборов. М.: Высш. школа, 1974. 400 с.
- [13] *Комов А.Н., Колтаков А.И., Рафаевич Б.Д.* // Электрон. техн., 1979. Сер. 7. В. 5 (96). С. 7–10.