

06

## Особенности перемещения расплавленных зон в поле структурной неоднородности кремния

© А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко, Е.Б. Волошинов

Московский политехнический университет

E-mail: SkvortsovAA2009@yandex.ru

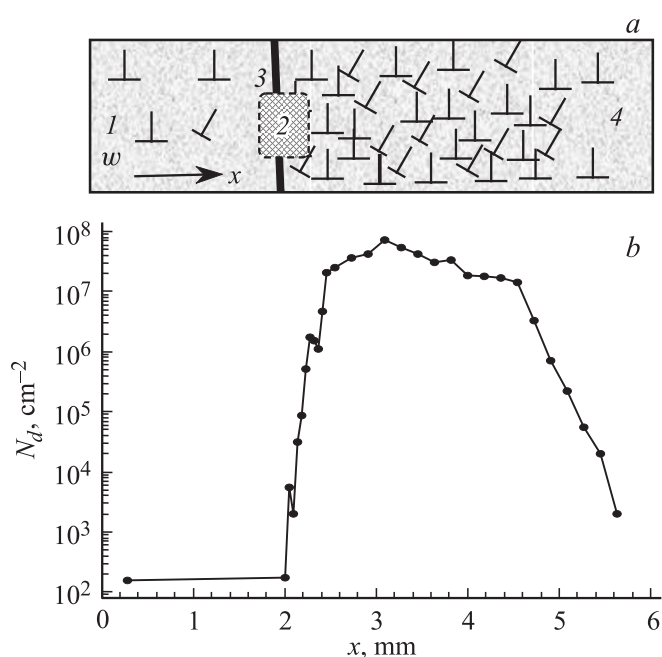
Поступило в Редакцию 5 апреля 2017 г.

Рассмотрены формирование и динамика расплавленных включений Al–Si в кремнии (в диапазоне температур 1123–1273 К) в поле градиента концентрации дислокаций. Обнаружено, что расплавленное включение перемещается как целое по механизму „плавление–кристаллизация“: в области с большей концентрацией дислокаций на фронтальной границе наблюдается растворение, а в области с меньшей, на тыльной стороне, — кристаллизация. Экспериментально зафиксированы скорости и энергии активации процесса миграции. Показано, что лимитирующей стадией миграции включений являются процессы плавления–кристаллизации на межфазных границах расплава с матрицей.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44869.16814

Образование и динамика расплавленных включений в полупроводниках проявляются при росте кристаллов [1,2], включая зонную перекристаллизацию [3], при легировании [4], а также при тепловой деградации межфазных границ металл–полупроводник [5,6]. Следует отметить, что динамика расплавленных зон в кристаллах возможна и в условиях неоднородного распределения структурных дефектов (вакансии, дислокации). Однако в полупроводниках (в отличие, например, от ионных кристаллов [7]) подобные вопросы практически не рассмотрены, хотя подсистема структурных дефектов в материаловедении полупроводников играет в ряде случаев ключевую роль [8–10].

Поэтому далее будут рассмотрены вопросы образования и направленной миграции расплавленных зон типа металл–полупроводник в монокристаллическом кремнии в присутствии поля градиента плотности дислокаций.



**Рис. 1.** *a* — схема формирования и миграции расплавленного включения в поле градиента концентрации дислокаций: 1 — образец монокристаллического кремния плотностью дислокаций  $N_d \sim 10^3 \text{ 1/cm}^2$ ; 2 — расплавленное включение; 3 — пленка алюминия; 4 — образец монокристаллического кремния  $N_d \sim 10^4 - 10^7 \text{ 1/cm}^2$ . *b* — распределение  $N_d$  по длине составного образца.

Известно [7,8,11], что макроскопическое включение в кристалле может перемещаться как целое либо в поле градиента химического потенциала, поддерживаемого извне, либо под влиянием сил, внутренних по отношению к кристаллу. При этом влияние структурной неоднородности кристалла, как правило, не рассматривается. Однако это можно делать далеко не всегда, и часто движение макроскопических включений в кристаллах может происходить в поле структурной неоднородности, в том числе дислокационной.

Рассмотрим макроскопическое включение (рис. 1, *a*), расположенное в матрице вдоль неоднородного распределения дислокаций (рис. 1, *b*).

Как показано в [7], на диаметрально противоположных участках поверхности, ограничивающей включение радиуса  $R$ , плотность дислокаций отличается на величину  $\Delta N_d = (dN_d/dx)\ell$ . При этом рассмотрим наиболее распространенный случай, когда характерный размер включения  $\ell = 2R$  в направлении  $x$  существенно превосходит среднее расстояние между дислокациями, т.е. при  $\ell \gg N_d^{-1/2}$ .

Ситуация, подобная изображенной на рис. 1, а, может реализоваться в условиях, когда диффузионная подвижность атомов матрицы в твердой фазе мала (например, при отсутствии внешних силовых воздействий). В случае, когда вещество матрицы растворимо во включении, через объем включения возможен облегченный диффузионный путь транспорта вещества [7,11,12].

Известно [7,12], что различия в плотности дислокаций  $\Delta N_d$  определяют изменение химических потенциалов атомов  $\Delta\mu_k = \varepsilon\omega_k\Delta N_d$ , где  $\varepsilon$  — энергия дислокации единичной длины,  $\omega_k$  — атомный объем в твердой фазе. Величина  $\Delta\mu_k = \varepsilon\omega_k(\partial N_d/\partial x)2R$  в обсуждаемом случае является движущей силой растворения вещества матрицы на „лобовой“ и осаждения на „тыльной“ поверхностях включения или, что то же, смещения включения как целого с некоторой скоростью  $w$ .

В работе [7] показано, что размерная зависимость скорости миграции расплавленной зоны в этом случае имеет вид

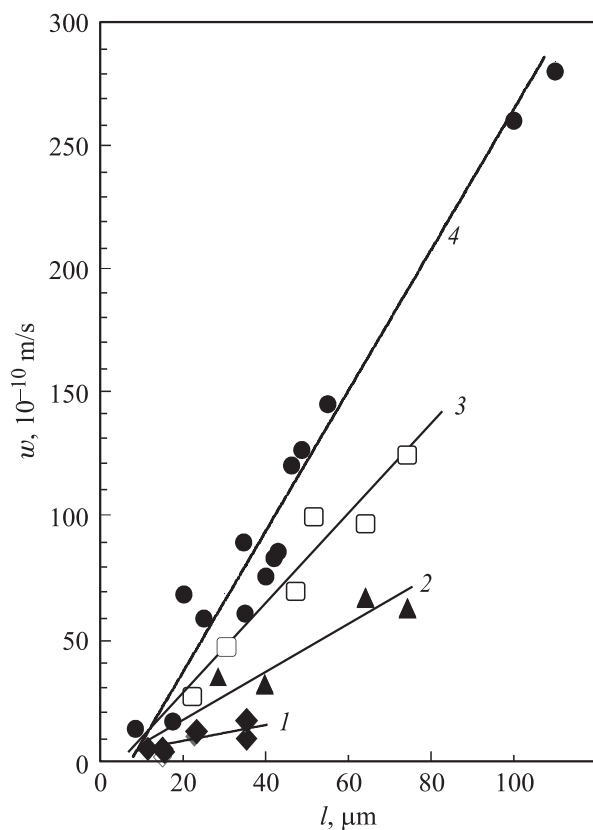
$$w = \frac{\bar{\beta}cD_i}{cD_i + \bar{\beta}\omega_i kT\ell} \left( \varepsilon\omega_k \frac{\partial N_d}{\partial x} \ell - \Delta\mu^* \right), \quad (1)$$

где  $\Delta\mu^* = \Delta\mu_p^* + \Delta\mu_0^*$ ;  $\Delta\mu_p^*$ ,  $\Delta\mu_0^*$  — скачки химического потенциала на растворяющейся и растущей поверхностях включения;  $\bar{\beta} = \frac{\beta_0\beta_p}{\beta_0 + \beta_p}$ ;  $\beta_0$ ,  $\beta_p$  — нормированные на  $kT$  удельные потоки растворения и кристаллизации;  $D_i$ ,  $\omega_i$ ,  $c$  — коэффициент диффузии, атомный объем и концентрация в объеме включения.

Из (1) следует, что при  $\varepsilon\omega_k \frac{\partial N_d}{\partial x} \ell \leq \frac{\Delta\mu^*}{\varepsilon\omega_k}$  включение двигаться не будет. Оценки, проведенные в [7], показывают, что смещаться будут только те включения, у которых плотность дислокаций на лобовой и тыльной поверхностях отличается на величину  $\Delta N_d \sim 10^6 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Проанализируем уравнение (1) в предельном случае, когда лимитирующей стадией являются процессы растворения—кристаллизации ( $cD_i \gg \bar{\beta}\omega_i kT\ell$ ):

$$w = \bar{\beta}\omega_k \left( \varepsilon\omega_k \frac{\partial N_d}{\partial x} 2R - \Delta\mu^* \right).$$

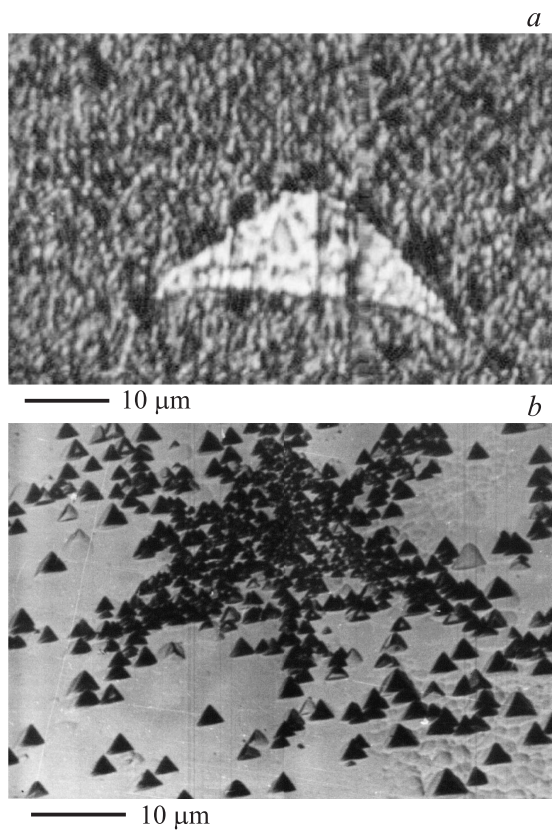


**Рис. 2.** Размерная зависимость скорости движения включений при различных температурах, К: 1 — 1123, 2 — 1173, 3 — 1223, 4 — 1273.

Таким образом, в „кинетическом“ режиме скорость включения зависит линейно от его размера.

В случае диффузионного контроля ( $cD_i \ll \bar{\beta}\omega_i kT\ell$ ), когда процесс миграции лимитируется диффузией, уравнение (1) имеет вид

$$w = \frac{cD_i\omega_k}{\omega_i kT} \left( \varepsilon\omega_k \frac{\partial N_d}{\partial x} - \frac{\Delta\mu^*}{\ell} \right).$$



**Рис. 3.** Фотография закристаллизованного включения Al–Si (*a*) и дислокационной структуры, возникающей после кристаллизации зоны (*b*).

Экспериментальная проверка осуществлялась на монокристаллическом кремнии *n*-типа размером  $3 \times 3 \times 15$  mm ( $\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Градиент концентрации дислокаций создавался изгибом образцов при температуре 1323 К. Полученные образцы разрезались в месте максимального градиента, после чего между торцами образцов зажималась тонкая пленка алюминия и производился отжиг в инертной атмосфере в диапазоне температур  $T = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Методика проведения опытов

детально изложена в [11]. Единственным отличием было наличие поля дислокаций, плотность которых выявлялась по ямкам травления.

Как и ранее [11], возникновение расплавленных зон в объеме матрицы при отжиге в диапазоне температур (1123–1273 К) связано с процессами сплавообразования примесной металлической пленки с монокристаллом на границе раздела металл–полупроводник (при температурах выше температуры плавления эвтектики Al–Si, которая составляет 850 К).

Размер и глубину проникновения включений в матрицу от границы определяли последовательной шлифовкой слоев через каждые 5–10  $\mu\text{m}$  с последующей идентификацией включений при помощи оптического микроскопа. Размер включений после кристаллизации лежал в диапазоне 20–250  $\mu\text{m}$ .

Типичные результаты исследований приведены на рис. 2. Нетрудно видеть, что размерные зависимости скорости движения включений в диапазоне температур (1100–1300 К) носят линейный характер, что свидетельствует в пользу кинетического режима движения включений. Полученные энергии активации ( $E_a = 0.9\text{--}1.5\text{ eV}$ ) по температурным зависимостям скорости миграции включений разного размера (20–60  $\mu\text{m}$ ) также свидетельствуют в пользу лимитирующих механизмов, связанных с процессами плавления–кристаллизации в процессе движения зоны в поле градиента концентрации дислокаций.

Следует также подчеркнуть, что процессы кристаллизации на тыльной стороне включения могут приводить к образованию новых дислокаций вокруг включения, что может существенно изменить  $N_d$  по сравнению с первоначальным распределением (рис. 3).

Таким образом, в работе рассмотрена динамика миграции расплавленных включений Al–Si в монокристаллическом кремнии при наличии поля структурной неоднородности в виде дислокаций. Показано, что возникающие зоны движутся в поле градиента концентрации дислокаций в область с большей концентрацией. Экспериментально зафиксированы скорости и энергии активации процесса миграции. Показано, что лимитирующей стадией миграции зон являются процессы плавления–кристаллизации на межфазных границах расплава с матрицей.

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки РФ, № 8.5171.2017/БЧ.

**Список литературы**

- [1] *Abe T., Takahashi T., Shirai K.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 459. P. 87–94.
- [2] *Talanin V.I., Talanin I.E., Ustimenko N.P.* // Crystallogr. Reports. 2012. V. 57. Iss. 7. P. 898–902.
- [3] *Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. и др.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 1. С. 20–27.
- [4] *Demireva D., Ziffudin L., Barbova M.* // Semicond. Sci. Technol. 1998. V. 13. Iss. 11. P. 1290–1293.
- [5] *Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V., Glinskiy V.V.* // Microelectron. Int. 2016. V. 33. Iss. 2. P. 102–106.
- [6] *Скворцов А.А., Каленков С.Г., Корячко М.В.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 18. С. 24–32.
- [7] *Дзюба А.С.* // ФТТ. 1977. Т. 19. В. 1. С. 78–82.
- [8] *Costa I., Brito M.C., Gaspar G. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2013. V. 28 (12). P. 125023 (1–6).
- [9] *Eslamian M., Saghir M.Z.* // Int. J. Therm. Sci. 2011. V. 50. Iss. 7. P. 1232–1242.
- [10] *Wang Y., Kakimoto K.* // J. Cryst. Growth. 2003. V. 247. Iss. 1-2. P. 1–12.
- [11] *Skvortsov A.A., Khripach N.A., Zaletov D.V., Pshonkin D.E.* // Res. J. Pharmaceut. Biol. Chem. Sci. 2016. V. 7. Iss. 6. P. 998–1003.
- [12] *Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А.* Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Металлургия, 1971. 344 с.