

поля. Эта величина оказалась равной  $5 \cdot 10^{-14}$  В/с для «мелких» уровней и  $10^{-14}$  — для «глубоких».

Получение значения  $\mu_{эфф}$  является сложной комплексной задачей, так как этот параметр — нелинейная функция от других параметров:  $N_i$ ,  $j$ ,  $E_i$ ,  $t$ ,  $\sigma$ . Непосредственное определение величины  $\mu_{эфф}$  путем наблюдения всплеска тока в момент прихода переднего фронта электронов к аноду [2] показало, что она превышает значение  $10^{-5}$  м<sup>2</sup>/В·с.

Исходя из кинетики разряда, установлено значение  $E_i$  для двух вышеуказанных групп уровней. Оно оказалось равно 0,35—0,45 и 0,6—0,7 эВ. Однако исследования показали, что в пленках висмута имеется более широкий и сложный спектр уровней захвата, существенно зависящий от технологии изготовления образца. Один из примеров такого спектра в узком интервале энергий показан на рисунке.

Изготовление образцов в атмосфере с недостатком кислорода приводит к уменьшению величины стационарного тока, увеличению величины заряда и фоточувствительности. Это дает основание полагать, что природа центров захвата электронов — вакансии кислорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Авдеева, П. И. Перов, В. И. Поляков, М. И. Елинсон. Оптическая запись и списывание информации в структурах МДПМ.— «Микроэлектроника», 1973, т. 2, № 4, с. 359.
2. М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. М., «Мир», 1973, с. 133.

*Поступила в редакцию 27 февраля 1976 г.*

УДК 621.382.088.8

**В. А. ДЕТИНЕНКО**

*(Новосибирск)*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ АНОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА**

В современной интегральной микро- и оптоэлектронике широко применяются многослойные пленочные структуры. При их изготовлении в результате технологических операций, связанных с температурным воздействием, между контактирующими материалами образуются различные типы промежуточных слоев, состоящих из твердых растворов, и новых химических соединений, которые существенно изменяют оптические и электрические параметры приборов и схем. В частности, многослойные системы, в которых используются электрооптические материалы сложного состава (ниобат лития, германат и силикат висмута и т. д.) с легко диффундирующими компонентами, обладают повышенной склонностью к образованию переходных слоев.

При рассмотрении возможностей существующих в настоящее время методов исследования диффузии в указанных структурах отметим следующее. Оптическим методом [1], который заключается в измерении изменения отражательной способности поверхности металлов в зависимости от количества продиффундировавшей примеси, можно определять только значительные концентрации диффундирующего вещества

и с трудом охарактеризовать распределение примеси и образующихся фаз по толщине образца. Кроме того, глубина проникновения света должна быть меньше толщины слоя, а коэффициенты поверхностного отражения исследуемых материалов должны заметно отличаться.

С помощью электронографического метода [2] фиксируются только некоторые конечные состояния системы и весьма трудно — промежуточные, при этом суммарная толщина образца не должна превышать нескольких десятков нанометров.

Определение коэффициентов диффузии исходя из анализа измерений параметров отдельных приборов, например МОП-транзисторов [3], можно отнести к косвенным методам.

Электрометрический метод [4] дает возможность оценить ширину промежуточного слоя в исходном состоянии и определить коэффициенты диффузии исходных материалов в переходный слой. Однако определение фазового состава переходного слоя, образующегося в результате диффузии, практически невозможно.

В настоящей работе описывается метод изучения кинетики диффузионных изменений в объеме многослойных систем и построения профиля распределения составляющих компонент. В основе метода лежит свойство покомпонентного [5] или одновременного (в определенных условиях) [6] анодного растворения многофазных сплавов.

На рис. 1 представлена блок-схема установки. Генератор тока (ГТ) подключается к исследуемому образцу 1, 2 и катоду электрохимической ячейки 5. Блок выделения и записи сигнала (БВЗ) фиксирует изменение анодного потенциала растворяемой системы. Многослойная структура 2, нанесенная на диэлектрическую подложку, выступает в качестве анода электрохимической ячейки. Последняя состоит из цилиндрического стакана, изготовленного из нержавеющей стали 5, съемной насадки 3 из оргстекла (фторопласта, винипласта и т. д.) с калиброванным отверстием, к которому прижимается образец, и узла для подвода электролита 6 к поверхности. Насадка обеспечивает постоянство площади в процессе анодного растворения. Площадь катода на несколько порядков больше площади анода, что уменьшает поляризационные явления на катоде.

На рис. 2 приведены типичные зависимости анодных потенциалов от плотности токов, характерные для системы  $\text{Cu-In}$ , у которой в результате диффузионного отжига (в температурном интервале  $50-90^\circ\text{C}$ ),

образуется переходный слой, состоящий из  $\delta$ -фазы (соединение переменного состава — бертолид на основе  $\text{Cu}_9\text{In}_4$ ). Другие системы при соответствующем подборе электролита ведут себя аналогично. Исходя из анализа экспериментальных данных, можно выделить два возможных метода изучения диффузионных процессов в многослойных структурах.

**Метод фазового потенциала.** В случае слабой зависимости анодного потенциала от плотности тока наблюдается пофазное растворение материала образца по мере возрастания анодных потенциалов составляющих

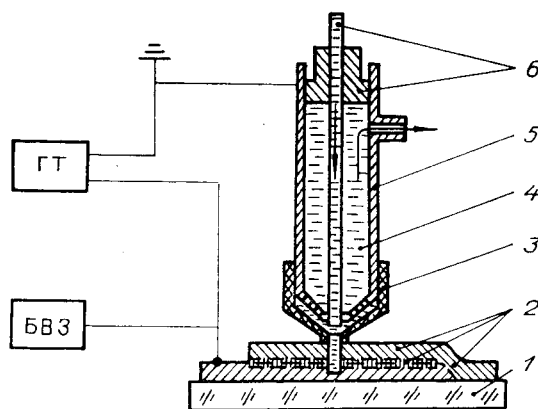


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения анодного потенциала:

ГТ — генератор тока, БВЗ — блок выделения и записи сигнала, 1 — диэлектрическая подложка, 2 — исследуемая многослойная система, 3 — съемная насадка, 4 — электролит, 5 — катод, 6 — узел подвода проточного электролита к растворяемой поверхности.

структуры в положительную сторону. Поскольку растворимая поверхность принимает значение анодного потенциала ( $\varphi_1$ ) наиболее электроотрицательной компоненты, растворение остальных фаз при таком значении потенциала невозможно. Процесс растворения происходит до полного исчезновения этого вещества в объеме структуры, ограниченном площадью, определяемой диаметром отверстия насадки (см. рис. 1 (3)), после чего наступает очередь следующего вещества (при  $\varphi_2$ ) и соответственно наблюдается скачкообразное изменение анодного потенциала  $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ . Величины  $\Delta\varphi$  определяются природной начальных и образующихся в процессе диффузии веществ. Количество вещества (с анодным потенциалом  $\varphi_i$ ), содержащегося в указанном объеме, определяется временем растворения  $\tau$ , плотностью пропускаемого тока  $j$  и коэффициентом выхода вещества по току  $\alpha$ . Можно отметить, что точность фиксации количества вещества электрометрическим способом исключительно высока и позволяет обнаружить отдельные монослои [7].

В качестве примера, иллюстрирующего возможности метода фазового потенциала, рассмотрим систему Al—Ag, у которой в области температур ниже 450°C на фазовой диаграмме [8] существуют два интерметаллических соединения Ag<sub>2</sub>Al и Ag<sub>3</sub>Al, имеющих узкую область гомогенности, а алюминий и серебро практически не образуют твердых растворов.

Соответствующие различия в поведении анодного потенциала во время растворения до и после изотермического отжига показаны на рис. 3, а. Обработка этих кривых, результаты которой представлены на рис. 3, б, проводится следующим образом. Первоначально находится для выбранного режима анодного растворения выход по току реакции растворения каждого из слоев исследуемой структуры, что дает возможность определить их толщины. Затем определяются толщины составляющих структуры до и после диффузионных отжигов. Переходному слою соответствует появление участков (см. рис. 3, а) с постоянными значениями анодного потенциала, отличными от значений исходных материалов.

В частности, для системы Al—Ag значения толщин слоев алюминия и серебра до и после

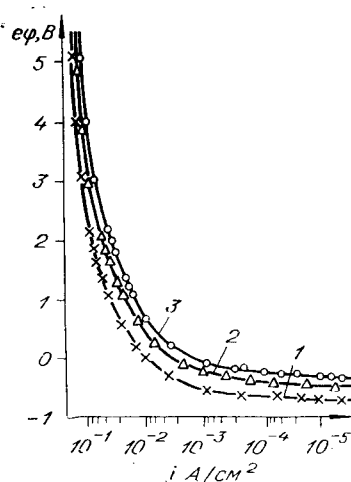


Рис. 2. Изменение анодного потенциала составляющих многослойной системы Cu—In от плотности тока:

кривая 1 — индия, 2 — δ-фазы, 3 — меди.

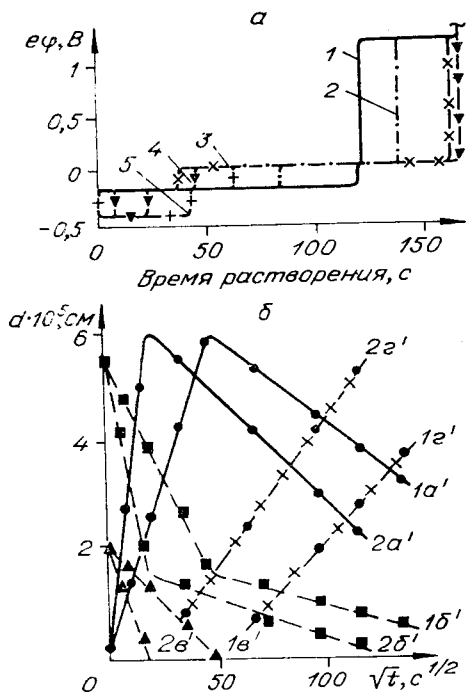


Рис. 3. Метод фазового потенциала:

а — изменение анодного потенциала при растворении многослойной системы Al—Ag до (кривая 1) и после изотермических отжигов при  $T=145^\circ\text{C}$  (кривая 2—6 мин, 3—38 мин, 4—73 мин, 5—155 мин); б — кинетика изменения эффективных толщин интерметаллических соединений в промежуточном слое ( $a'$ —Ag<sub>2</sub>Al,  $b'$ —Ag<sub>3</sub>Al) и пленок металлов ( $b'$ —серебра,  $a'$ —алюминия) после изотермических отжигов при температурах 145°C (кривые 1a'—e') и 170°C (кривые 2a'—e').

отжигов получались исходя из времени растворения участков с анодными потенциалами  $\varphi_{Al}$  и  $\varphi_{Ag}$  (см. рис. 3, а). Эффективная толщина переходного слоя определялась по разности между суммарной толщиной пленок алюминия и серебра вне области перекрытия (см. рис. 1) и толщиной этих же пленок в области перекрытия. На кривых типа а (см. рис. 3), соответствующих исходному состоянию (после изготовления) структуры и времени диффузионного отжига  $6,25 \cdot 10^4$  с,  $T=75^\circ\text{C}$ — $3 \cdot 10^2$  с,  $T=170^\circ\text{C}$ , наблюдается только один участок с постоянным значением анодного потенциала, отличным от анодных потенциалов алюминия и серебра. Этот факт указывает на то, что промежуточный слой состоит из одного соединения постоянного состава. После каждого отжига толщина указанного слоя увеличивалась, а пленок алюминия и серебра — уменьшалась. Идентификация состава переходного слоя проводилась по отношению к числу атомов алюминия и серебра из взаимодействующих слоев, израсходованных на образование промежуточного слоя. В вышеизложенном случае это отношение составило 1/2, т. е. промежуточный слой состоит из соединения  $Ag_2Al$ . Электронографические исследования подтвердили этот вывод.

Необходимо отметить, что в исходном состоянии переходный слой электронографически не обнаруживался, если изготовление структуры проводилось при небольших температурах подложки ( $20-40^\circ\text{C}$ ). Однако наличие на кривых рис. 3, а участка с постоянным значением анодного потенциала указывает на то, что промежуточный слой существовал. Толщина последнего в этом случае колебалась от 5 до 15 нм. После непродолжительных отжигов ( $\sim 20$  мин,  $T=70^\circ\text{C}$ ), когда в результате диффузии слой такой толщины образоваться не мог, на электронограммах появлялись характерные параметры решетки интерметаллического соединения  $Ag_2Al$ . Этот факт, по-видимому, связан с тем, что до отжигов соединение находилось в аморфном состоянии.

Изменение толщины слоя соединения  $Ag_2Al$  во времени подчиняется параболической зависимости рис. 3, б (кривые 1а', 2а'), т. е. процесс роста лимитируется диффузией атомов алюминия и серебра через образующийся слой соединения [9]. Зависимость скорости роста от температуры подчиняется закону Арениуса. Энергия активации  $\varphi=1,19$  эВ вычислена из угла наклона прямой  $\lg \kappa = f(1/T)$ , предэкспоненциальный член  $k_0$  равен  $2,4 \cdot 10^2$  см<sup>2</sup>/с ( $\kappa$  — константа проникновения). Парциальные коэффициенты диффузии атомов по своим подрешеткам в соединении определяются из рисунков типа 3, б. Расстояния между фазовыми границами растущего слоя относительно начальной поверхности раздела (модель взаимной диффузии с образованием соединений 10, 11) вычисляются по разности толщин начальных и оставшихся слоев.

При продолжении диффузионных отжигов поведение системы Al—Ag характеризуется фазовым превращением соединения  $Ag_2Al$  в  $Ag_3Al$  (см. рис. 3, б, кривые 1г', 2г'). Энергия активации  $\varphi=0,15$  эВ и предэкспоненциальный член  $k_0=6,3 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с определяются аналогично.

Характерная особенность метода фазового потенциала — покомпонентное анодное растворение — иллюстрируется рис. 3, а (кривые 4, 5). Поскольку соединение  $Ag_3Al$  имеет более низкий анодный потенциал, чем серебро, то растворение системы начинается с этого вещества (см. рис. 3, а, кривая 5). Первоначально, когда толщина соединения  $Ag_3Al$  небольшая, а сверху находится значительный слой серебра, растворение может начаться с серебра, но затем электролит проникает сквозь образовавшиеся поры до  $Ag_3Al$ , поверхность образца принимает значение анодного потенциала этого соединения и растворение происходит по обычной схеме (см. рис. 3, а, кривая 4).

Кроме амперстатического режима, в методе фазового потенциала используется режим саморастворения, когда ток в цепи определяется анодными потенциалами веществ, содержащимися в структуре. Для уско-

рения процесса растворения в этом случае можно подавать небольшое положительное смещение на анод.

Величина тока в амперстатическом режиме и напряжение в потенциалстатическом выбираются из условия подавления коррозионных процессов [6] на поверхности. Прекращение коррозии, протекающей за счет работы локальных пар, достигается в том случае, если общий анодный потенциал исследуемой структуры смещается до значения наиболее электроположительной компоненты системы. В частности, для системы Cu—In (см. рис. 2) анодный потенциал должен быть не ниже — 0,150 В.

**Метод смешанного потенциала.** Метод фазового потенциала позволяет количественно исследовать кинетику роста фаз и фазовых превращений. Однако последовательность растворения компонент системы, определяемая их потенциалами, не всегда совпадает с последовательностью их нахождения в объеме образца.

Повышением анодного потенциала растворяемой поверхности многослойной системы посредством увеличения плотности тока достигается такая ситуация, когда токи растворения каждой компоненты будут мало отличаться (см., например, рис. 2). Тогда при пропускании тока определенной плотности через электрохимическую ячейку анодный потенциал принимает значение, зависящее от эффективных площадей (концентраций) составляющих системы на растворяемой поверхности. Как отмечалось в работе [6], смешанный потенциал поверхности для разных сплавов различным образом зависит от соотношения соответствующих компонент сплавов. Для выявления в многослойных структурах зависимости смешанного потенциала от концентрации составляющих применяются образцы сравнения с известным составом.

Примером исследования многослойных структур методом смешанного потенциала является пленочная система Cu—In. Она характеризуется наличием на фазовой диаграмме [8] трех соединений переменного состава, а также твердых растворов меди и индия. Кривые изменения анодного потенциала, для различных диффузионных отжига, от времени растворения системы приведены на рис. 4, а (кривые 1а'—в'). Идентификация фазового состава соединения проводилась как по балансу вещества, так и электронографически. На рис. 4, б представлены профили распределения компонент в начальном состоянии (после изготовления) и после диффузионного отжига ( $T=80^\circ\text{C}$ ). Правая ось связывает анодный потенциал образцов сравнения известного состава (левая ось) с толщинами снятых слоев.

Кроме электрохимического способа послойного удаления материала струк-

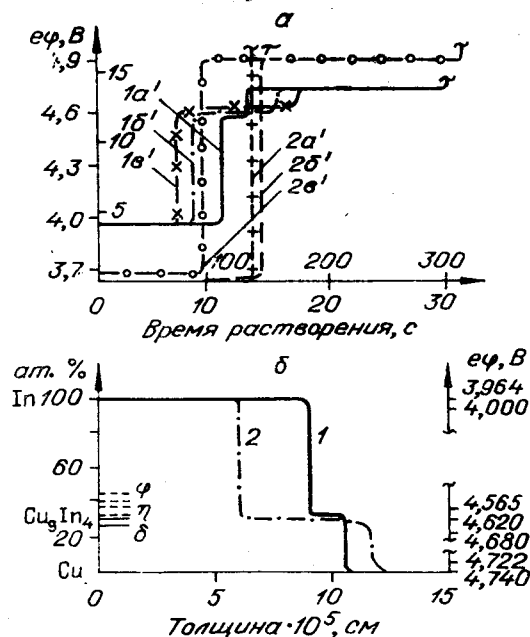


Рис. 4. Метод смешанного потенциала:

а — изменение анодного потенциала от времени электрохимического растворения: система Cu—In ( $e\phi = 3.7-4.9 \text{ В}$ , время растворения 0—30 с) — семейство 1 [до (кривая а') и после изотермических отжига при  $T=80^\circ\text{C}$  — кривые б' — 10 мин, в' — 72 мин]; система Si—SiO<sub>2</sub>—Mo (0—15 В, время растворения 0—300 с) — семейство 2 [до (кривая а') и после изотермических отжига при  $T=600^\circ\text{C}$  — 60 мин (кривая б'), при  $T=1050^\circ\text{C}$  — 15 мин (кривая в')]; б — профили распределения составляющих пленочной системы Cu—In [до (кривая 1) и после изотермического отжига при  $T=80^\circ\text{C}$  — 72 мин].

туры, применялись химическое и плазменное (высокочастотное) послойные травления. Полученные профили аналогичны приведенным. В качестве образцов сравнения использовались пленки чистых металлов In и Cu, их твердые растворы и  $\delta$ -фаза с различной степенью обогащения индием и медью. Твердые растворы и  $\delta$ -фаза получались диффузионным отжигом системы Cu—In с соответствующими толщинами слоев индия и меди.

Примером применения описанных методов для исследования систем металл — диэлектрик может служить исследование возможности применения молибдена как самосогласованного затвора МОП-транзисторов.

Образцы представляли собой шайбы кремния с выращенной пленкой  $\text{SiO}_2$  толщиной 120 нм, на которую наносился слой молибдена толщиной 180 нм. Кривая 2а (см. рис. 4) соответствует растворению пленки молибдена после изготовления структуры Si— $\text{SiO}_2$ —Mo, а кривая 2б' — после отжига в течение одного часа при  $T=600^\circ\text{C}$ . Видно, что в результате такого отжига толщина пленки молибдена увеличивалась за счет диффузии кремния из системы Si— $\text{SiO}_2$ . При  $T=1050^\circ\text{C}$  на кривой 2в' (см. рис. 4) появляется дополнительный участок с постоянным анодным потенциалом. Состав переходного слоя определялся по описанной методике с учетом того, что эффективная толщина пленки кремния, которая содержит такое же количество атомов, в 1,3 раза больше толщины пленки молибдена. Электронографические исследования подтвердили, что переходный слой состоит из силицида молибдена  $\text{MoSi}_2$ . Коэффициент диффузии Mo в образующийся слой при  $T=1050^\circ\text{C}$   $4 \cdot 10^{-14}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

В заключение перечислим возможности и недостатки метода. Метод позволяет: а) количественно исследовать кинетику образования, роста, превращений фазового состава переходного слоя; б) идентифицировать фазовый состав промежуточных слоев; в) фиксировать наличие соединений в аморфном состоянии; строить профили распределения компонент многослойной системы по толщине.

Чувствительность метода по определению коэффициентов диффузии: нижний предел  $10^{-18}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , верхний  $10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

Недостатки метода: а) имеет ограничения в выборе материалов, заключающиеся в невозможности исследования систем диэлектрик — диэлектрик, а также в неполноте исследования систем металл — диэлектрик; б) сложность подбора электролитов, способных растворять все компоненты исследуемых многослойных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schorper. Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander.— "Z. für Phys.", 1955, Bd 143, S. 93.
2. P. A. Turner, H. C. Schepers, K. L. Tai. Interdiffusion between films of gold and silver.— "J. Vac. Sci. and Technol.", 1969, vol. 6, p. 650.
3. В. А. Детиненко, Х. И. Кляус, В. В. Ольшанецкая, Г. А. Ягунова. Диффузионные процессы в системе затвор — тонкий окисел и их влияние на пороговые напряжения МОП транзисторов.— «Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы», 1975, вып. 7 (99), с. 92.
4. Э. Г. Косцов, З. В. Шапочанская. Диффузионные процессы в тонких пленках.— «Вычислительные системы», 1972, вып. 52, с. 21.
5. Р. Б. Голубева. Фазовый анализ никелевых спадов. М., «Наука», 1969.
6. Н. Д. Томашев. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд. МГУ, 1960.
7. H. A. Miley. Copper oxide films.— "J. Amer. Chem. Soc.", 1937, vol. 59, p. 2526.
8. М. Хансен, К. Андрейко. Структуры двойных сплавов. М., Металлургиздат, 1962.
9. Г. А. Эфендиев, Ф. И. Алиев. Исследование кинетики реакции между пленками In и Sb кинематическим методом электронографии.— «ДАН», 1965, вып. 165.
10. Б. Я. Пинес. О явлениях диффузии в металлах и сплавах.— «Журн. техн. физ.», 1954, т. 24, № 8, с. 1521.
11. Б. Я. Пинес. К вопросу о механизме диффузии в кристаллах химических соединений и кинетики реактивной диффузии.— «ФТТ», 1959, т. 1, № 3, с. 482.

Поступила в редакцию 27 февраля 1976 г.