

УДК 621.791.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ КРЕМНИЯ РАСПЛАВАМИ ОЛОВО–БАРИЙ

© 2011 г. Н. В. Далакова¹, К. М. Елекоева², А. З. Кашежев³, М. Х. Понежев², В. А. Созаев^{2,3}

E-mail: sozaevv@kbsu.ru

Приведены экспериментальные данные по политермам угла смачивания поверхности кремния расплавами системы олово–барий. Установлено, что в интервале от температуры плавления до 900 К политермы линейны с отрицательным угловым коэффициентом.

Знание углов смачивания θ металлическими расплавами твердых поверхностей позволяет развивать теорию адгезии, в том числе металлических пленок к кремнию [1, 2] или оксиду кремния, так как углы смачивания определяют интенсивность взаимодействия расплавов с твердыми телами. Величина энергии адгезии W_A в соответствии с уравнением Т. Юнга

$$W_A = \sigma(1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение.

Малыми добавками поверхностно-активных элементов можно управлять углами смачивания, а следовательно, энергией адгезии. Наименьшие значения углов смачивания Si и SiO₂ удалось достичь добавками к олову титана (до 6 ат. %) [3].

Высокоактивной добавкой к олову является, как показано в [4], барий, поэтому интересно изучить влияние малых добавок бария на углы смачивания расплавами олова кремния.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Сплавы систем Sn–Ba готовили в стеклянных ампулах в атмосфере гелия из исходных металлов чистотой: олово – 99.9995 мас. % (марка ОВЧ-000), барий – 99.9 мас. %, в Физико-техническом институте низких температур имени Б.И. Веркина (г. Харьков). Слитки твердых растворов и образцы из них до проведения опытов хранились в вакуумном масле ВМ-1.

Измерения углов смачивания проводили в высокотемпературной установке методом лежащей капли в атмосфере гелия с погрешностью менее 2%. В качестве подложки использовали кремниевые пластинки марки КЭС-0.01 с ориентацией поверхности (111).

Каплю расплава подавали на подложку через кварцевую воронку с вытянутым капилляром, фотографировали капли цифровой камерой с разрешением 6.1 МР. Изображение капли, получаемое в эксперименте, обрабатывали в среде CorelDraw.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений температурной зависимости угла смачивания показаны на рис. 1.

Измерения проводили в интервале от температуры плавления до 900 К. В порядке исключения измерения θ для чистого олова проводили до 1250 К.

Из рис. 1 видно, что политермы θ до 900 К линейны. Коэффициенты A и B линейной аппроксимации угла смачивания $\theta = A - BT$, найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице. Из рис. 1 и таблицы видно, что с повышением концентрации бария в олове углы смачивания уменьшаются, но в исследуемом температурном интервале $\theta > \pi/2$.

В случае чистого олова наблюдаются пороги смачивания: первый – при $T \sim 900$ К, второй – при $T \sim 1050$ К, третий – при $T \sim 1200$ К, после которого

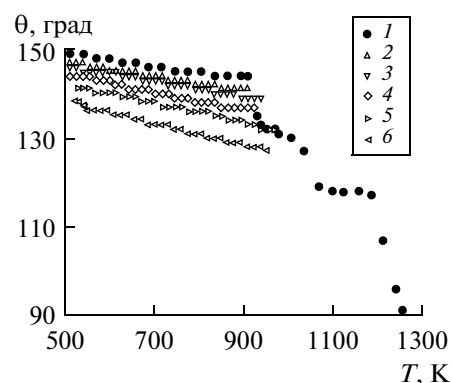


Рис. 1. Температурная зависимость угла смачивания кремния марки КЭС-0.01 расплавами: 1 – чистое олово, 2 – 0.061, 3 – 0.097, 4 – 0.116, 5 – 0.152, 6 – 0.396 ат. % бария.

¹ Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков.

² Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ.

³ Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик.

$\theta < \pi/2$: олово начинает смачивать кремний. Пороги смачивания, видимо, связаны с разрушением оксидов олова, третий – с разрушением SiO_2 .

В интервале концентраций C от 0.1 до 0.15 ат. % бария в олове на изотермах углов смачивания $\theta(C)$ кремния марки КЭС-0.01 имеются перегибы (рис. 2), коррелирующие с особенностями на изотермах поверхностного натяжения при этих концентрациях.

Используя данные по политермам θ , можно оценить энергию адгезии расплава к кремнию по формуле Юнга. Так, например, при $T = 550$ К энергия адгезии чистого олова к кремнию составляет $W_A = 70.3$ мДж \cdot м $^{-2}$. Теоретические оценки энергии адгезии проводятся с использованием различных моделей [4].

На расстояниях между поверхностными атомами металла и полупроводника, много больших периода решетки, когда отсутствуют обменные процессы и не происходит возмущение дискретных энергетических уровней внешних электронов, взаимодействие между поверхностями имеет молекулярную природу (преимущественно ван-дер-ваальсово взаимодействие). Для вычисления адгезии в этом случае использовали концепцию распределения энергии адгезии по связям ближайших соседей. В соответствии с этим подходом ван-дер-ваальсова составляющая $W_{\text{в-д-в}}$ вычисляется в модели Лондона:

$$W_{\text{в-д-в}} = n \frac{3 \alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2) R^6}, \quad (2)$$

где n – число ионов на 1 см 2 поверхности; α – поляризуемость атома; I_1, I_2 – первые ионизационные потенциалы, R – расстояние, на котором происходит взаимодействие.

В [5] по формуле (2) была рассчитана энергия адгезии некоторых металлов, в том числе олова, к кремнию. Число ионов на поверхности кремния брали для плоскости скола (111), а именно $n_{\text{Si}(111)} = 7.8 \cdot 10^{14}$ ат \cdot см $^{-2}$. Равновесное расстояние, на котором происходит взаимодействие атома металла с поверхностными атомами кремния, определялось как сумма атомных радиусов металла и кремния. Потенциал ионизации $\text{Sn}I = 7.3$ эВ, поляризуемость $\alpha = 2.02 \cdot 10^{-24}$ см 3 . За потенциал ионизации кремния в расчетах был взят потенциал ионизации SiO_2 , равный 11.7 эВ [6]. Поляризуемость кремния принята равной $\alpha = 1.63 \cdot 10^{-24}$ см 3 , а атомный радиус $R = 11.7$ нм. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия в системе олово–кремний, рассчитанная по формуле (2), оказалась равной 54 мДж \cdot м $^{-2}$.

В [1] показано, что ван-дер-ваальсову составляющую энергии адгезии можно связать с работой выхода электрона ϕ , если рассматривать полупроводник как диэлектрик.

Коэффициенты линейной аппроксимации угла смачивания $\theta = A - BT$ расплавами системы олово–барий поверхности кремния от точки плавления до 900 К

C , ат. % Ва	A , град	B , град/К
0	155.755	0.014
0.061	155.028	0.016
0.067	154.927	0.017
0.116	154.395	0.020
0.152	152.540	0.021
0.396	150.038	0.024

Расчет адгезии металла с кремнием при этом можно проводить по формуле

$$W_{\text{в-д-в}} = -1.175 \cdot 10^{-13} \frac{(Z\phi)^{3/4}}{D^2}, \quad (3)$$

где Z – число валентных электронов металла, D – расстояние между металлом и полупроводником, принятое равным сумме атомных радиусов соприкасающихся тел, ϕ – работа выхода электрона из металла.

Оценка по формуле (3) для ван-дер-ваальсовой составляющей дает 1175 мДж \cdot м $^{-2}$, что существенно больше значений, полученных экспериментально.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены политермы углов смачивания разбавленными сплавами олово–барий подложек кремния КЭС-0.01 ориентации (111) в интервале от точки плавления до 900 К. Показано, что в исследуемом интервале температур расплавы Sn–Ва смачивают кремний частично ($\theta > \pi/2$).

2. При смачивании кремния КЭС-0.01 чистым оловом в более широком интервале температур наблюдаются пороги смачивания, при $T \geq 1200$ К олово начинает смачивать кремний.

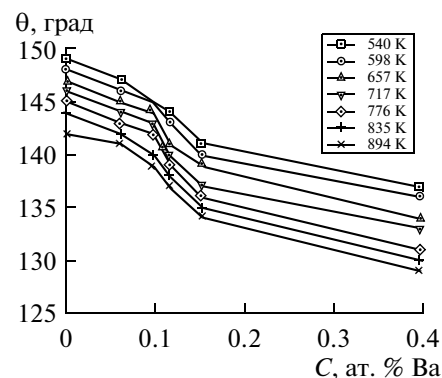


Рис. 2. Изотермы углов смачивания кремния марки КЭС-0.01 расплавами системы олово–барий.

3. Изотермы углов смачивания при концентрациях $C = 0.1-0.15$ ат. % бария согласуются с особенностями на изотермах поверхностного натяжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетуганов М.А., Каров Б.Г., Пушков В.А. // Физика межфазных явлений. Т. 1. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1976. С. 89.
2. Козырев Е.Н., Обухова О.Э., Созаев В.А. Адгезия в системе металл-полупроводник. Владикавказ: Изд-во СКГМИ, 2004. 32 с.
3. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Под ред. Найдича Ю.В. АНУССР: Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. Киев: Наук. думка, 1991. 280 с.
4. Далакова Н.В., Директор Л.Б., Кашежев А.З. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 674.
5. Варченя С.А., Упит Г.П. Прочностные и энергетические характеристики адгезии конденсатов металлов к кремнию и кварцу: Препринт Института физики АН ЛатвССР: Саласпилс, 1981. 36 с.
6. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 216 с.