

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах металл/кремний

Е.Н. Зубарев

Процессы реакционной диффузии в наноразмерных материалах во многом отличаются от аналогичных процессов в объёмных материалах. В обзоре представлены основные модели и экспериментальные данные по закономерностям диффузии и фазовым превращениям в наноразмерных многослойных системах в процессе их изготовления и последующего термического отжига. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии поперечных срезов и малоугловой рентгеновской дифракции установлена кинетика роста аморфной силицидной фазы в многослойных периодических системах Sc/Si и Mo/Si. Предложена модель диффузии атомов кремния через аморфный силицид, который в процессе роста испытывает структурную релаксацию и кристаллизацию. Исследована анизотропия диффузии и роста силицидной фазы на соседних межфазных границах раздела, измерены параметры диффузии на самых ранних стадиях диффузионного отжига.

PACS numbers: 66.30. – h, 68.35.Fx, 68.65. – k

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201105c.0491

Содержание

1. Введение (491).
2. Теоретические модели, описывающие начальные стадии межфазных реакций (492).
2.1. Правило Бене–Вольсера. 2.2. Кинетический подход Геселя и Ту.
3. Метастабильные фазы в диффузионной зоне (494).
3.1. Экспериментальное наблюдение метастабильных фаз в диффузионной зоне. 3.2. Модели, объясняющие образование метастабильных фаз на межфазных границах раздела в начальный момент времени.
4. Структура и рентгенооптические свойства многослойных покрытий металл/кремний (498).
5. Диффузия и фазообразование в многослойных тонкоплёночных композициях металл/кремний (500).
6. Методики изготовления и исследования многослойных систем (502).
6.1. Изготовление многослойных покрытий. 6.2. Электронная микроскопия поперечных срезов. 6.3. Малоугловая рентгеновская дифракция. 6.4. Расчёт толщины силицида по изменению периода многослойного периодического покрытия.
7. Механизм образования аморфных перемешанных зон в покрытиях Mo/Si и Sc/Si (504).

8. Диффузия и фазовые превращения в слоистых системах Sc/Si (506).
8.1. Кинетика реакционной диффузии в наноразмерных плёночных покрытиях Sc/Si при изотермическом отжиге. 8.2. Выявление преимущественного диффузанта в системе Sc/Si методом диффузионных меток.
 9. Диффузия и фазообразование в многослойных системах молибден/кремний (513).
9.1. Кинетика фазообразования в многослойных системах Mo/Si. 9.2. Структура, диффузия и фазообразование в многослойных композициях Mo/Si, приготовленных с использованием потенциала смещения на подложке.
 10. Заключение. Особенности диффузии и фазообразования в многослойных периодических покрытиях Sc/Si и Mo/Si (518).
- Список литературы (519).

1. Введение

Вопросы диффузии и фазообразования в плёночных системах переходный металл/кремний имеют большое практическое значение. Силициды переходных металлов широко используются в современной полупроводниковой кремниевой индустрии, поскольку они имеют низкое удельное электросопротивление и достаточно высокие температуры плавления. Диоды Шоттки, невыпрямляющие контакты к мелкозалегающим активным элементам сверхбольших интегральных схем, низкоомные высокотемпературные межэлементные тонкоплёночные соединения — вот далеко не полный перечень областей применения силицидов в современной микроэлектронике. Практическая важность силицидов переходных металлов послужила толчком для многочисленных экспериментальных исследований процессов диффузии и фазообразования в системах металл/кремний. На

Е.Н. Зубарев. Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
ул. Фрунзе 21, 61002 Харьков, Украина
Тел. (+38-057) 707-61-81
Факс (+38-057) 700-40-34
E-mail: zubar@kpi.kharkov.ua

Статья поступила 24 июня 2010 г.

диаграммах бинарных систем металл/кремний имеется ряд твёрдых растворов и промежуточных фаз-силицидов. При контакте металла и кремния на межфазной границе раздела возникает градиент химического потенциала, который является движущей силой перемешивания компонентов. Было замечено, что уже на начальных стадиях осаждения металлической плёнки на моно-, поли- и аморфный кремний при низких температурах на межфазной границе металл/кремний образуются аморфные перемешанные зоны. Каков их химический состав и механизм образования, какова кинетика роста промежуточной силицидной фазы в процессе изотермического отжига и как она зависит от структурного состояния слоёв металла и кремния и напряжений в них, какой элемент является преимущественным диффузантом, в какой силицид кристаллизуется аморфная промежуточная фаза? Все эти вопросы представляют как научный, так и практический интерес для исследователей, занимающихся кремниевой технологией.

Некоторые многослойные периодические структуры металл/кремний оказались очень перспективными отражающими элементами в оптике дальнего ультрафиолетового диапазона ($1 \leq \lambda \leq 50$ нм) вследствие высоких, достигнутых экспериментально коэффициентов отражения. В последние годы были достигнуты существенные успехи в изготовлении высокоотражающих многослойных рентгеновских зеркал Mo/Si в связи с их перспективностью для рентгеновской литографии на длине волны 13,4 нм и астрофизических исследований. Значительные усилия исследователей были направлены на понимание реальной структуры этих многослойных периодических покрытий (МПП) как в исходном состоянии, так и после отжига. МПП Sc/Si с периодом 20–35 нм являются перспективными зеркалами для диапазона длин волн $35 \leq \lambda \leq 50$ нм. Они нашли применение для управления излучением рентгеновского лазера с длиной волны $\lambda = 46,9$ нм, в рентгеновской микроскопии и астрофизических исследованиях. Оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал существенным образом зависят от наличия прослоек промежуточных фаз на границах раздела слоёв исходных материалов. Это обстоятельство послужило дополнительным стимулом к изучению процессов диффузии и фазообразования в многослойных структурах металл/кремний.

Слоистые структуры металл/кремний, используемые в качестве изделий микроэлектроники и в качестве оптических элементов для мягкого рентгеновского диапазона, имеют наноразмерную толщину слоёв, поэтому исследование ранних стадий диффузии и фазообразования в этих системах является необходимым звеном в понимании их свойств. Кроме того, многослойные периодические покрытия оказались очень удобными модельными объектами для изучения процессов диффузии и силицидообразования. С точки зрения дифракции такие покрытия являются искусственными одномерными кристаллами. Малоугловая рентгеновская дифракция (РД) от границ слоёв весьма чувствительна к малейшим изменениям структуры межфазных границ раздела. Этот факт даёт возможность с высокой точностью определять толщину промежуточной фазы и чистых компонентов. Взаимодополняющим структурным методом исследования межфазных границ раздела является высокоразрешающая электронная микроскопия (ЭМ) поперечных срезов. Эта методика даёт общее

представление о структуре отдельных слоёв и позволяет проверять расчётные данные, получаемые из малоугловых спектров. Сочетание малоугловой рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии поперечных срезов открывает возможность исследовать процессы диффузии и фазообразования на атомарном уровне, что было недоступно ранее.

2. Теоретические модели, описывающие начальные стадии межфазных реакций

2.1. Правило Бене – Вольсера

Диффузионный массоперенос при отжиге бинарной диффузионной пары обеспечивает приближение термодинамической системы к равновесию. Поэтому между диаграммой состояния и диффузионной зоной существует однозначная связь. Если диффузионная зона протяжённая, а время диффузионного отжига продолжительное, то она должна состоять из слоёв-фаз, химический состав и порядок следования которых в диффузионной зоне должен соответствовать диаграмме фазового равновесия [1–3]. Если в бинарной системе имеется несколько фаз, то возникает естественный вопрос, какая из фаз будет первой образовываться на межфазной границе раздела между исходными компонентами. Особенно актуальным данный вопрос становится в тонкоплёночных технологиях, когда толщина диффузионной зоны может составлять несколько нанометров. Такая ситуация реализуется в многослойных периодических композициях, которые используются, например, в оптике мягкого рентгеновского диапазона. В этом случае первая фаза, которая образовалась и растёт на межфазных границах при изотермическом отжиге, может остаться единственной вплоть до полного потребления одного из компонентов. Часто на межфазных границах металл/кремний вначале образуются аморфные слои, которые при определённой толщине кристаллизуются в метастабильные высокотемпературные фазы [4], и только при дальнейшем отжиге при более высоких температурах метастабильные фазы трансформируются в стабильные.

За последние несколько десятков лет накоплен огромный экспериментальный материал по образованию и росту силицидов [5, 6]. Бене и Вольсер проанализировали обширный экспериментальный материал по силицидам металлов (16 бинарных систем металл/кремний) и в своей работе [7] предложили эмпирическое правило отбора первой фазы, исходя из вида фазовой диаграммы. В основе данного правила лежит предположение, что в начальный момент на межфазной границе Me/Si образуется аморфная фаза (стеклообразная мембрана), состав которой соответствует наиболее легкоплавкой эвтектике. Впоследствии стеклообразная мембрана кристаллизуется в конгруэнтно плавящийся силицид, прилегающий к наиболее легкоплавкой эвтектике и имеющий наиболее высокую температуру плавления. В данном правиле заложена хорошая физическая основа. Во-первых, легкоплавкая эвтектика обеспечивает более быстрый массоперенос за счёт большего коэффициента диффузии. Известно, что энергия активации диффузии по вакансионному механизму прямо пропорциональна температуре плавления [8]. Поэтому, если на межфазной границе одновременно образуются зародыши несколь-

ких фаз, то быстрее будет расти наиболее легкоплавкая фаза, и она будет подавлять рост других фаз с отличным химическим составом. Таким образом, на начальных стадиях отбор фаз определяется кинетическими факторами. Во-вторых, при образовании более тугоплавкого силицида, который плавится конгруэнтно, обеспечивается больший выигрыш свободной энергии в системе. При этом отбор кристаллического силицида уже лимитируется термодинамическими факторами. Авторы считают, что для перехода стекло–конгруэнтный силицид требуется меньшая перестройка ближнего порядка, а следовательно, и меньший энергетический барьер.

Несмотря на то, что данное правило верно предсказывает первый силицид во многих системах *Me/Si*, оно имеет исключения и возражения [6]. Во-первых, правило основывается на предположении, что на границе раздела *Me/Si* формируется стабильная аморфная фаза с довольно узким интервалом концентраций. Однако известно, что концентрационный интервал бинарных аморфных сплавов, полученных методом вакуумной конденсации, может быть широким [9]. Во-вторых, в случае некоторых систем, например *Pt/Si*, правило оказывается неоднозначным: трудно сделать выбор между силицидами *Pt₃Si* и *Pt₂Si*. Оба силицида находятся по одну сторону от точки глубокой эвтектики на диаграмме состояний, при этом силицид *Pt₂Si* более тугоплавкий, однако другой силицид, *Pt₃Si*, расположен ближе к эвтектической концентрации. В-третьих, правило даёт неверный результат в случае бинарных систем *Ti/Si*, *Mn/Si* и *Zr/Si*. Кроме того, в правиле ничего не говорится о толщине аморфной мембраны, которая образуется в самом начале диффузионного взаимодействия на границе раздела *Me/Si*. Также ничего не известно о критической толщине аморфной фазы, при которой происходит её кристаллизация и образование первого кристаллического силицида. Все эти вопросы требуют экспериментального решения.

Правило верно предсказывает образование дисилицида молибдена *MoSi₂* в бинарной системе *Mo/Si*, однако его невозможно применить к другой системе, *Sc/Si*, которая также исследуется в данной работе. Согласно диаграмме фазового равновесия ближе всего к наиболее легкоплавкой эвтектике (*Sc₃Si₅ + Si*) находится силицид *Sc₃Si₅*, который плавится инконгруэнтно. После него следуют ещё два силицида, *ScSi* и *Sc₅Si₄*, которые также плавятся инконгруэнтно. И, наконец, остаётся самый богатый скандием силицид *Sc₅Si₃*, который единственный среди силицидов плавится конгруэнтно, но он прилегает к другой, более тугоплавкой эвтектике (*Sc₅Si₃ + Sc*). При этом следует отметить, что температуры плавления эвтектик отличаются всего на 20 °С. Поэтому на данной стадии развития теории для систем типа *Sc/Si* имеется только один путь — экспериментальный, который позволяет определить, какой именно силицид образуется первым в диффузионной зоне и какова последовательность образования других силицидов.

2.2. Кинетический подход Геселя и Ту

В тонкоплёночных диффузионных парах (случай тонких плёнок) металл/кремний обнаруживаются не все промежуточные фазы-силициды, имеющиеся на диаграмме фазового равновесия [5, 6]. Как правило, экспериментально наблюдают одну из фаз. Например, в диффузионной паре *Ni/Si* наблюдается силицид *Ni₂Si* при темпера-

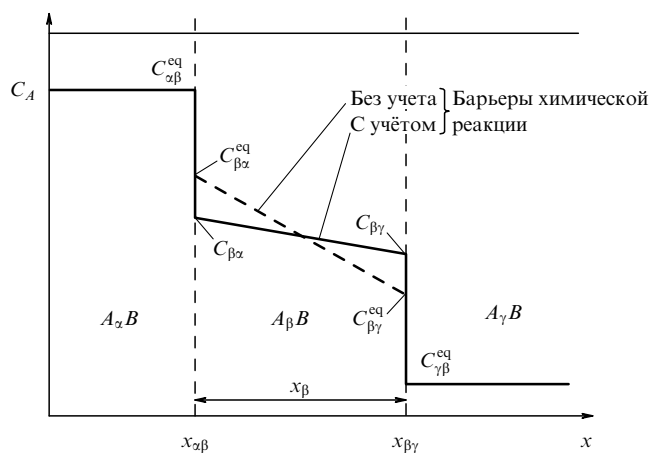


Рис. 1. Схематический концентрационный профиль атомов *A* в диффузионном пространстве *A_αB/A_βB/A_γB* ($\alpha > \beta > \gamma$) без учёта и с учётом барьера химической реакции [24]. Фаза *A_βB* является промежуточным соединением. $C_{\beta\alpha}^{eq}$ — равновесная концентрация.

турах выше 200 °С. Другие равновесные силициды *Ni₃Si*, *Ni₃Si₂*, *Ni₅Si₂*, *NiSi* и *NiSi₂* в диффузионной зоне не образуются при условии, что исходные компоненты полностью не израсходовались. Для более толстых диффузионных пар, скажем, более 10 мкм (случай массива) в диффузионном пространстве имеются все промежуточные равновесные фазы, предсказываемые диаграммой фазового равновесия. Для объяснения явления преобладания роста одной из фаз на начальных стадиях роста Гесель и Ту в своей работе [10] исследуют влияние реакционных барьеров на межфазных границах раздела на кинетику роста фаз в диффузионной зоне. Схема, иллюстрирующая основную идею работы [10], представлена на рис. 1. Кинетика роста слоя промежуточного соединения определяется двумя процессами:

- 1) транспортировкой к месту реакции (межфазной границе раздела между промежуточным соединением и чистыми компонентами, где и происходит химическая реакция с образованием дополнительного слоя промежуточного соединения) атомов исходных компонентов;
- 2) локальной перестройкой атомов на межфазной границе раздела (реконструкцией), необходимой для образования химического соединения со свойственным ему ближним порядком. Для этого необходимо преодоление реакционного барьера.

Отсюда следуют два приближения, две кинетики роста промежуточного соединения. Если диффузия является более медленным процессом и лимитирует скорость роста промежуточного соединения, то соответствующая кинетика называется диффузионно-контролируемой и толщина слоя промежуточного соединения увеличивается пропорционально корню квадратному из времени диффузионного отжига. Если реакционные барьеры на межфазных границах раздела контролируют кинетику роста, то соответствующая кинетика называется граничной или реакционно-контролируемой.

Признаком доминирования одного из этих механизмов являются характерные временные зависимости:

$$x_{\beta} \sim t \quad \text{при} \quad x_{\beta} \ll x_{\beta}^*, \quad (1)$$

$$x_{\beta} \sim t^{1/2} \quad \text{при} \quad x_{\beta} \gg x_{\beta}^*, \quad (2)$$

где x_β — толщина промежуточной фазы, x_β^* — критическая толщина промежуточной фазы, t — время изотермического отжига.

Критическая толщина промежуточной фазы определяется отношением коэффициента взаимной диффузии чистых компонентов через слой промежуточного соединения ($\tilde{D}$) и эффективного реакционного барьера (k_{eff}) на обеих межфазных границах раздела промежуточного соединения с чистыми компонентами:

$$x_\beta^* = \frac{\tilde{D}}{k_{\text{eff}}} \quad (3)$$

Авторы [10] анализируют поведение двух гипотетических соединений в диффузионном пространстве в трёх случаях:

1) рост обеих фаз является диффузионно-контролируемым;

2) рост обеих фаз является реакционно-контролируемым;

3) рост одной из фаз является диффузионно-контролируемым, а другой — реакционно-контролируемым.

В случаях (1) и (2), в зависимости от соотношения потоков исходных компонентов через промежуточные фазы, в диффузионном пространстве могут расти обе фазы либо одна из фаз оказывается кинетически неустойчивой и исчезает. Наиболее интересен случай (3), поскольку он позволяет определить критическую толщину (x_β^*) первой растущей фазы, при которой в диффузионном пространстве появляется вторая фаза. В работе [10] оценена критическая толщина силицида Ni_2Si ($x_\beta^* \sim 2$ мкм), при достижении которой появляется другой равновесный силицид NiSi .

При малой толщине промежуточной фазы процесс фазообразования должен быть лимитирующим, поскольку диффузионное проникновение атомов через тонкую прослойку фазы осуществляется очень быстро. Учитывая то, что на начальных стадиях роста мы имеем дело с диффузией через сверхтонкие слои, необходимо принять во внимание возможность проявления размерных эффектов. Автор [11] проанализировал случай реакционной диффузии через очень тонкий слой промежуточного соединения и пришёл к выводу, что закон пропорциональности диффузионного потока градиенту концентраций ($J \sim dC/dx$ — первый закон Фика) перестает выполняться при толщине менее 10 нм. При малых толщинах движущая сила диффузии (градиент концентрации) становится очень большой (при малой толщине градиент концентрации $dC/dx \approx (C_1 - C_2)/x$, где C_1 и C_2 — концентрации на границах слоя промежуточной фазы толщиной x). В этом случае в выражении для диффузионного потока следует учитывать помимо линейного члена dC/dx члены более высокого порядка $(dC/dx)^3$ и т. д., вклад которых тем больше, чем меньше толщина. Другими словами, при малой толщине промежуточной фазы зависимость потока от градиента концентрации становится очень сильной (нелинейной), что приводит к резкому ускорению процессов массопереноса. Поэтому на начальных стадиях отжига (при малой толщине) рост промежуточной фазы является реакционно-контролируемым. При увеличении толщины слоя поток диффундирующих атомов уменьшается, и при достижении некоторой критической толщины (формула (3)) перенос атомов через слой промежуточной фазы (диффузия)

станет лимитирующим, и кинетика роста становится диффузионно-контролируемой.

Авторы [10] указывают на ряд ограничений и допущений кинетической модели:

1. Не учитывается энергия межфазных границ раздела. При образовании промежуточного соединения добавляется еще одна межфазная граница раздела, энергия которой может быть существенной добавкой к энергии системы при малой толщине промежуточного соединения. Это может привести к возникновению энергетического барьера для формирования зародыша новой фазы.

2. Коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ чистых компонентов не зависит от времени и толщины промежуточного соединения. При росте промежуточного соединения его кристаллическая структура может существенно изменяться. Вначале может образовываться аморфный силицид, при некоторых условиях (толщине и температуре) силицид может кристаллизоваться, а при дальнейшем его росте в нём будут происходить процессы собирательной рекристаллизации, ведущие к совершенствованию кристаллической структуры.

3. Не рассматривается образование в диффузионном пространстве метастабильных фаз, например, высокотемпературных. Метастабильные фазы могут стабилизироваться, например, малым, по сравнению со стабильной фазой, параметром несоответствия кристаллических решёток на межфазной границе раздела, примесями, внутренними напряжениями и др.

4. Примеси могут изменять величину реакционного барьера на межфазных границах раздела.

3. Метастабильные фазы в диффузионной зоне

3.1. Экспериментальное наблюдение метастабильных фаз в диффузионной зоне

Шварц и Джонсон в своей работе [12] впервые показали, что взаимная диффузия в тонкоплёночных кристаллических металлических многослойных структурах может приводить к образованию аморфных промежуточных фаз на межфазных границах раздела между исходными компонентами. Это явление получило название реакции твердофазной аморфизации (РТФА). Впоследствии РТФА наблюдалась на многих металлических системах, состоящих, главным образом, из слоёв переходных металлов. При этом один слой состоит из так называемого "ближнего" переходного металла с малым числом электронов на недостроенной d-оболочке (например, Ti, Zr, Hf, ...), а другой слой — из "дальнего" переходного металла, соответственно с большим числом электронов на недостроенной d-оболочке (например, Fe, Co, Ni, ...). Явление РТФА было впервые открыто Кохом и др. [13] и наблюдается также при механическом сплавлении металлических порошков в шаровой мельнице. В этой технологии взаимная диффузия является основным механизмом сплавления порошков.

В работе [14] Коттс и др. исследовали РТФА в слоистых тонкоплёночных диффузионных парах Ni/Zr методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На зависимости скорости теплового потока от температуры нагрева чётко выявляются два пика выделения тепла, соответствующие двум процессам. Макси-

мум первого пика, большего по высоте и более широкого, находится при температуре 580 К (для исходной толщины слоёв Ni и Zr 30 нм) и соответствует реакции аморфизации исходных кристаллических компонентов. При нагреве на межфазной границе между слоями Ni и Zr образуется аморфный сплав состава $\text{Ni}_{68}\text{Zr}_{32}$, что соответствует среднему составу исходной многослойной структуры. Теплота образования аморфного сплава составляет 35 ± 5 кДж моль⁻¹. Второй пик выделения тепла, меньший по высоте и более узкий, соответствует процессу кристаллизации аморфного сплава и располагается при температуре 830 К. Энтальпия процесса кристаллизации составляет $4,2 \pm 0,2$ кДж моль⁻¹, т.е. почти на порядок меньше теплового эффекта при РТФА. Малая величина теплового эффекта при кристаллизации говорит о том, что внутренние энергии аморфного и кристаллического сплавов аналогичного химического состава различаются не сильно, поэтому движущие силы химической реакции (см. раздел 3.2) образования кристаллического и аморфного соединений имеют близкие значения. В этой же работе определена энергия активации взаимной диффузии в аморфном сплаве, $Q = 1,05 \pm 0,05$ эВ. Преимущественным диффузантом в диффузионной паре Ni/Zr являются атомы Ni [14], поэтому приведённую выше энергию активации можно отнести к парциальному коэффициенту диффузии атомов Ni в аморфном сплаве $\text{Ni}_{68}\text{Zr}_{32}$. Аналогичную работу те же авторы выполнили на слоистых структурах, состоящих из слоёв фольги [15]. Фольги Ni и Zr с исходной толщиной 26 мкм соединяли при помощи холодной прокатки. Слоистые структуры получались посредством складывания прокатанных фольг и последующей прокатки. Процедура складывания и прокатки проводилась многократно. В результате получались многослойные структуры с толщиной отдельных слоёв Ni и Zr существенно больше, чем в предыдущей работе [14], где образцы получались методом магнетронного напыления. Несмотря на различные методы получения образцов, кривые тепловыделения в зависимости от температуры нагрева имеют схожий вид. В работе [15] отмечается, что аморфные сплавы характеризуются широкой областью гомогенности (~ 20 ат. %), с линейным изменением концентрации от $\text{Ni}_{68}\text{Zr}_{32}$ до $\text{Ni}_{47}\text{Zr}_{53}$. Более богатый цирконием сплав образуется вблизи межфазной границы аморфного сплава со слоем чистого Zr. Именно вблизи этой межфазной границы происходит зарождение и рост кристаллической фазы NiZr с орторомбической решёткой, что подтверждают наблюдения методом электронной микроскопии поперечных срезов [16]. При отжиге аморфная фаза продолжает сосуществовать с растущей кристаллической фазой. Толщина аморфной фазы составляет примерно 100 нм при отжиге в течение 8 ч и температуре $T_{\text{ан}} = 320^\circ\text{C}$. Максимальная толщина аморфной фазы, после которой происходит зарождение кристаллической фазы, не сильно зависит от температуры в интервале $300 \leq T_{\text{ан}} \leq 360^\circ\text{C}$. Рост кристаллической фазы происходит на межфазной границе с чистым цирконием, NiZr-на-Zr, а не на границе с аморфным сплавом. В работе [15] определена энергия активации кристаллизации аморфного сплава NiZr, которая составляет $Q_c = 2,0 \pm 0,1$ эВ, что существенно больше энергии активации диффузии. Это и предопределяет рост аморфной фазы на начальных стадиях диффузионного отжига. В работе [15] отмечается также, что с

увеличением времени отжига и толщины аморфного сплава коэффициент диффузии уменьшается. Авторы связывают это со структурной релаксацией аморфного вещества. Аналогичные идеи высказываются в работе [17], в которой изучается диффузия и термическая стабильность аморфного сплава $\text{Co}_{89}\text{Zr}_{11}$, состав которого соответствует составу глубокой эвтектики на фазовой диаграмме бинарной системы Co/Zr. Аморфные образцы получались закалкой из жидкого состояния. Определены энергия активации (Q) и предэкспоненциальные множители (D_0) диффузии радиоактивных изотопов ^{57}Co и ^{195}Au в аморфном сплаве $\text{Co}_{89}\text{Zr}_{11}$. Наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии при увеличении времени диффузионного отжига авторы связывают также со структурной релаксацией аморфного вещества. Необратимая структурная релаксация переводит аморфное вещество из менее стабильного состояния в более стабильное, но, по-прежнему, метастабильное состояние. При структурной релаксации избыточный свободный объём (квазивакансии) уменьшается под действием термической обработки, а оставшийся свободный объём присущ релаксированному аморфному состоянию. После структурной релаксации коэффициент диффузии зависит только от температуры и соответствует квазиравновесному (релаксированному) аморфному состоянию. Вопросам кристаллизации и структурной релаксации аморфных Si и Ge посвящены работы Спаепена с соавторами [18, 19]. В работе [18] показано, что аморфный Ge испытывает непрерывную структурную релаксацию до самого момента кристаллизации при температуре $T_c = 760$ К. Тепловой эффект от структурной релаксации составляет $6,0$ кДж моль⁻¹, что является существенной частью теплового эффекта при кристаллизации ($11,6 \pm 0,7$ кДж моль⁻¹).

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что часто в начальный момент времени на межфазной границе раздела металл/кремний также образуются аморфные силициды: Mo/Si [4, 20–22], Ti/Si [23–26], V/Si [25], Ni/Si [27], Co/Si [28], Rh/Si [29], Gd/Si [30], Tb/Si [31] и др. Движущей силой образования силицидов, в том числе и аморфных, является отрицательная теплота смешения металла и кремния, которая рассчитана для многих пар металл/кремний в работе [32] исходя из модели Миедемы [33].

3.2. Модели, объясняющие образование метастабильных фаз на межфазных границах раздела в начальный момент времени

Объяснение явления образования метастабильных фаз на межфазных границах раздела в начальный момент времени, основанное на принципах неравновесной термодинамики, даётся в работе Бене [34]. В самые начальные моменты фазообразования промежуточная фаза зарождается и растёт в сильно неравновесных условиях, при наличии большого градиента химического потенциала, поэтому основной принцип равновесной термодинамики (принцип минимума свободной энергии) вряд ли применим в этих условиях. Действительно, как правило, первым образуется не силицид с наибольшей отрицательной энергией образования (энергией на атом силицида или энергией на атом металла). Напротив, часто образуется и растёт метастабильная фаза, аморфная или высокотемпературная. Автор работы [34] предполагает, что зарождение силицидной фазы и её рост на

начальных стадиях являются кинетически контролируемые процессами. Эволюция структуры должна идти в направлении уменьшения свободной энергии Гиббса, но при этом свободная энергия не обязательно минимальна на пути термодинамической системы. Автор сравнивает межфазную границу раздела с кристаллизацией сильно переохлаждённого пара (рост снежинок). При малом переохлаждении кристалл должен иметь сферическую форму, так как она обладает минимальной поверхностью. При сильном переохлаждении получают очень неравновесные формы (снежинки). Неравновесные формы обеспечивают более быстрый отвод скрытой теплоты кристаллизации, более быстрый рост новой фазы, а следовательно, и более быстрое уменьшение свободной энергии системы.

Автор работы [34] считает, что принцип максимального снижения свободной энергии системы может быть положен в основу отбора и роста промежуточной фазы на начальных стадиях роста. В случае выполнения параболического закона диффузии увеличение толщины (x) растущей промежуточной фазы

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{D}{2x}, \quad (4)$$

где D — эффективный коэффициент диффузии.

Скорость уменьшения свободной энергии можно записать как

$$-\Delta G \frac{dx}{dt} = -D \frac{\Delta G}{2x}, \quad (5)$$

где ΔG — различие свободных энергий растущей фазы и исходного состояния разделённых компонентов.

Таким образом, для толщины x предпочтительной будет фаза, для которой величина произведения $D \Delta G$ максимальна. В этом произведении ΔG является термодинамическим параметром, а эффективный коэффициент диффузии D — кинетическим параметром. В большинстве случаев максимальная величина произведения $D \Delta G$ должна соответствовать поликристаллическим равновесным сплавам и поликристаллическим метастабильным сплавам, поскольку при низких температурах отжига преобладает диффузия по границам зёрен, а также аморфным сплавам в интервале концентраций, соответствующем максимальной отрицательной величине ΔG . Согласно данному критерию, аморфная фаза может оказаться предпочтительной на начальных стадиях роста, поскольку коэффициент диффузии в аморфной фазе больше, чем в кристаллической. Это подтверждает предположение Вольсера и Бене [7] об образовании стеклообразной мембраны на границе раздела металл/кремний в начальный момент взаимодействия исходных компонентов. При некоторых условиях (соответствующей толщине и температуре) будет кристаллизоваться аморфная фаза, поскольку величина $(-\Delta G)$ для кристаллической фазы больше, чем для аморфной.

Имеются экспериментальные наблюдения, подтверждающие данный критерий отбора первой растущей фазы. При осаждении в сверхвысоком вакууме атомов Ni на монокристаллический кремний на межфазной границе раздела Ni-на-Si образуется эпитаксиальный слой дисилицида никеля NiSi₂. Этот силицид образуется благодаря малому несоответствию параметров решёток NiSi₂ и монокристаллического Si. Малая энергия когерентной межфазной границы обеспечивает отбор данного сили-

цида как первой зарождающейся фазы в бинарной системе Ni/Si. Однако при дальнейшем увеличении толщины осаждаемого никеля начинает расти поликристаллический силицид Ni₂Si, поскольку он обладает большей диффузионной проницаемостью, чем монокристаллический слой дисилицида NiSi₂.

Гесель и Ту в работе [35] использовали идею Бене [34] при модификации своей кинетической теории отбора фаз в диффузионной зоне [10] для случая метастабильной аморфной фазы. Авторы рассматривают случай, когда аморфная фаза уже образовалась и растёт в диффузионной зоне. Авторы [35] исследуют вопрос о существовании критической толщины аморфной фазы и о том, что будет происходить в аморфной фазе после достижения этой критической толщины: будет ли она сосуществовать с кристаллической фазой или станет кинетически неустойчивой и исчезнет. Подход авторов состоит в исследовании взаимного расположения зависимостей свободной энергии Гиббса аморфной (G_a) и кристаллической (G_c) фазы от концентрации. Если зависимость G_a лежит ниже общей касательной к зависимости свободной энергии образующейся второй кристаллической фазы G_c и одного из чистых компонентов, то аморфная фаза может сосуществовать с новой кристаллической фазой и продолжать расти. В противоположном случае, когда кривая G_a расположена выше общей касательной к кривой G_c и одного из чистых компонентов, аморфная фаза исчезает после достижения критической толщины. Для расчёта критической толщины во втором случае используется идея Бене о принципе максимального снижения свободной энергии системы. В этом случае аморфная фаза будет расти до тех пор, пока скорость уменьшения свободной энергии при росте аморфной фазы будет больше, чем при росте кристаллической:

$$-\frac{d\Delta G_a}{dt} > -\frac{d\Delta G_c}{dt}. \quad (6)$$

Последнее соотношение определяет критическую толщину аморфной фазы, после достижения которой она становится неустойчивой по отношению к кристаллической фазе с близким химическим составом.

При одномерном росте промежуточной фазы в диффузионном пространстве (случай слоистых диффузионных пар) скорость изменения свободной энергии Гиббса запишем следующим образом:

$$-\frac{d\Delta G}{dt} = -\frac{d\Delta G}{dx} \frac{dx}{dt}, \quad (7)$$

где $-d\Delta G/dx = F$ — термодинамическая движущая сила (на единицу площади) твердофазной реакции на межфазной границе раздела, а dx/dt — скорость роста промежуточной фазы.

Как следует из экспериментов [14, 15, 18, 19], тепловой эффект при кристаллизации аморфного вещества мал, т.е. термодинамические движущие силы для роста аморфной и кристаллической фазы с близким химическим составом отличаются незначительно. Тогда, исходя из соотношения (7), рост аморфной фазы в диффузионном пространстве будет предпочтительным, если скорость её роста будет выше, чем кристаллической фазы. Очевидным случаем, когда скорость роста аморфной фазы может быть выше, чем кристаллической, является стадия зарождения новой фазы на межфазной границе раздела. Трудности зарождения кристаллической фазы,

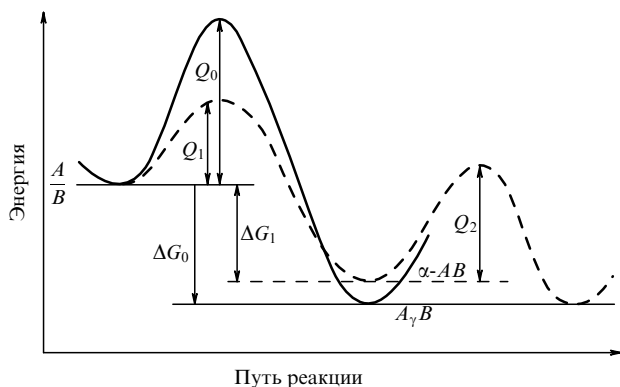


Рис. 2. Схематическая диаграмма двух кинетических путей твердофазной реакции в двухслойной плёнке A/B , ведущих к образованию стабильной кристаллической фазы A_7B или метастабильной аморфной фазы ($\alpha-AB$) [43]. Сплошная кривая указывает реакционный путь непосредственно к стабильной фазе, а штриховая линия первоначально ведёт к метастабильной фазе.

т.е. больший энергетический барьер её образования по сравнению с аморфной фазой, может быть ключевым критерием отбора аморфной фазы на начальных стадиях роста. Экспериментальное подтверждение теории Геселя и Ту [35] о возможном сосуществовании аморфной и кристаллической фаз в диффузионном пространстве на примере бинарной системы Ni/Zr [16] было приведено выше.

Более подробно условия существования аморфной фазы в диффузионной зоне исследуются в работе [29]. Обычно аморфные интерметаллиды получают посредством быстрого охлаждения расплава соответствующего химического состава. В диффузионной зоне аморфные метастабильные сплавы получают при постоянной температуре и давлении. На рисунке 2 схематически показана диаграмма двух путей реакции в двухслойной плёнке A/B , ведущих к образованию стабильной кристаллической фазы A_7B или метастабильной аморфной фазы ($\alpha-AB$) [29]. Штриховая линия соответствует реакционному пути с кинетическим барьером Q_1 (на атом) и изменением энергии ΔG_1 (на атом) при образовании аморфного химического соединения из чистых компонентов, т.е. энергии образования. Сплошная линия показывает реакционный путь, приводящий к образованию стабильной (равновесной) кристаллической фазы с кинетическим барьером Q_0 (на атом) и энергией образования ΔG_0 (на атом). Величина ΔG_0 больше ΔG_1 , но различие в энергиях образования кристаллической фазы и аморфной такого же состава незначительно. Величины Q_0 и Q_1 определяют активационные энергетические барьеры для зарождения критических зародышей стабильной кристаллической и аморфной фазы, соответственно, на межфазной границе раздела между чистыми компонентами. Согласно классической теории зарождения отношение скоростей зарождения (N_0/N_1) кристаллической и аморфной фазы даётся соотношением

$$\frac{N_0}{N_1} = \exp\left(-\frac{Q_0 - Q_1}{kT}\right). \quad (8)$$

Активационные энергетические барьеры можно выразить через удельные энергии образования (ΔG_0 и ΔG_1) и средние удельные поверхностные энергии (σ_0 и σ_1)

стабильной и аморфной фаз соответственно:

$$Q_i = \frac{A_i \sigma_i^3}{\Delta G_i^2}, \quad (9)$$

где $i = 0, 1$, а коэффициенты A_i зависят от формы зародыша.

Как было сказано выше, теплота образования аморфного сплава $NiZr$, образующегося в результате твердофазной реакции при отжиге многослойной плёнки Ni/Zr , равна 35 кДж моль^{-1} , а теплота кристаллизации этого сплава, т.е. $\Delta G_0 - \Delta G_1$, составляет всего $4,2 \text{ кДж моль}^{-1}$ [14]. Энергия активации образования аморфного силицида $NiZr$ (Q_1) при твердофазной аморфизации составляет $1,0 - 1,4 \text{ эВ}$ [14], а энергия активации кристаллизации аморфного сплава Q_2 в широком интервале концентраций изменяется в пределах от $2,5$ до 5 эВ [15, 29].

Из соотношений (9) следует, что при малой величине $\Delta G_0 - \Delta G_1$ энергия активации образования кристаллического силицида больше, чем аморфного, $Q_0 > Q_1$, при условии $\sigma_0 > \sigma_1$ и близкой форме выделений. При указанных условиях скорость образования аморфной фазы больше, чем равновесной кристаллической. Если теплота кристаллизации мала, роль термодинамической движущей силы процесса фазообразования (энергия образования кристаллического или аморфного сплава) оказывается менее важной, так что твердофазная реакция контролируется кинетикой. В таком случае предпочтительной является метастабильная фаза, поскольку энергия активации её образования меньше. Считается, что это является ключевым условием твердофазной аморфизации.

Математическим (термодинамическим) условием устойчивости аморфной фазы авторы считают всё тот же принцип максимального уменьшения свободной энергии (6), предложенный Бене [34]. На начальных стадиях роста метастабильной аморфной фазы это условие обеспечивается меньшей поверхностной энергией границ раздела и большим коэффициентом взаимной диффузии D . Метастабильная фаза будет устойчивой и будет расти до тех пор, пока не появятся зёрна кристаллической фазы и не образуют сплошной слой. Для формирования кристаллической промежуточной фазы необходима высокая подвижность обоих компонентов (диффузия на длинные расстояния). Для образования же аморфной промежуточной фазы достаточно высокая подвижность одного из компонентов и малая подвижность (диффузия на короткие расстояния) другого компонента. При таких условиях рост промежуточной фазы происходит только на одной из межфазных границ раздела между промежуточной фазой и чистым компонентом. Один из исходных компонентов (более подвижный) транспортируется через слой промежуточного соединения к противоположной межфазной границе раздела, где и происходит химическая твердофазная реакция с образованием аморфного сплава. Другой компонент участвует в образовании аморфного соединения только путём небольших перемещений на межфазной границе раздела, что оказывается достаточным для установления необходимого ближнего порядка. Действительно, в случае силицидов парциальные коэффициенты диффузии кремния и металла существенно различаются. В некоторых парах металл/кремний (Cr , Mo , W , V , Nb , Ta с Si) преимущественным диффузантом являют-

ся атомы Si, в других (Ni, Co с Si) преимущественным диффузантом являются атомы металла, в третьих (Pd с Si) оба сорта атомов имеют близкую подвижность [5]. Очевидно, высокая подвижность одного из компонентов по сравнению с другим является необходимым условием для образования аморфной промежуточной фазы. Как правило, во многих бинарных системах (Zr/Ni, Ti/Si, Mo/Si) аморфные фазы образуются при невысоких температурах отжига, а для их кристаллизации необходимы более высокие температуры.

Исходя из приведённых выше теоретических моделей и экспериментальных данных можно предложить следующий сценарий событий на межфазной границе металл/кремний. Ограничимся случаем низких температур отжига и аморфным кремнием. Эти условия выполняются в случае низкотемпературного отжига многослойных структур *Me/Si*, приготовленных методом магнетронного распыления. Отрицательная теплота смешения атомов металла и кремния является движущей силой процесса атомного перемешивания и фазообразования на межфазной границе раздела. В самый начальный момент фазообразования на межфазной границе раздела между исходными компонентами существует большой градиент химического потенциала, поэтому происходящие процессы следует рассматривать с точки зрения неравновесной термодинамики. Вначале на межфазной границе образуется один из аморфных силицидов. При малой толщине аморфной фазы массоперенос через неё осуществляется быстро. Это обеспечивается нелинейными эффектами диффузии и избыточным свободным объёмом аморфного силицида. По мере увеличения толщины аморфной фазы градиент химического потенциала уменьшается, а аморфный силицид испытывает структурную релаксацию. За счёт этого диффузионный поток ослабевает, и рост силицида подчиняется параболическому закону. При некоторой критической толщине аморфного силицида происходит его кристаллизация. Процесс кристаллизации может быть растянут во времени, поэтому в силицидном слое могут сосуществовать аморфная и кристаллическая фазы с близким химическим составом.

4. Структура и рентгенооптические свойства многослойных покрытий металл/кремний

Проиллюстрировать изложенные выше принципы и модели зарождения и роста промежуточной фазы удобно на многослойных системах Mo/Si, по реальной структуре которых накоплен огромный экспериментальный материал. Возможность практического применения многослойных периодических покрытий Mo/Si в рентгеновской литографии стимулировала многих исследователей к изучению этих многослойных структур в зависимости от технологических параметров осаждения. МПП Mo/Si получают несколькими методами: магнетронным распылением [4, 20, 36–38], ионно-лучевым распылением [39, 40], электронно-лучевым осаждением [22, 41–43], электронно-лучевым осаждением с последующей ионной полировкой слоёв [44–46]. В работе [20] было впервые показано, что в МПП Mo/Si, полученных методом магнетронного распыления, между слоями кристаллического текстурированного Mo и аморфного Si располагаются аморфные перемешанные зоны (АПЗ). В многослойных структурах, оптимизиро-

ванных на рабочую длину волны 13,4 нм, толщина слоёв составляет 1/4 длины волны, т.е. около 3,3 нм. Толщина АПЗ на межфазных границах раздела Mo-на-Si составляет $h(\text{Mo-на-Si}) = 1,7 \pm 0,3$ нм. Толщина АПЗ на противоположной границе Si-на-Mo меньше, $h(\text{Si-на-Mo}) = 1,0 \pm 0,3$ нм. Различная толщина АПЗ на противоположных границах раздела, так называемая асимметрия толщины АПЗ, была подтверждена многочисленными исследованиями [4, 21, 22, 40, 47–49]. В работах [4, 20] асимметрия толщины АПЗ объясняется большим моментом атомов Mo при магнетронном распылении. Методом молекулярной динамики Морган и Бёркер [50] показали, что для пучков атомов Mo и Si с энергией 1 эВ более сильное перемешивание происходит на межфазной границе Mo-на-Si, в то время как на противоположной границе Si-на-Mo атомное перемешивание мало. Сильное перемешивание на границе Mo-на-Si происходит за счёт несплошностей в аморфном кремнии. Однако в работах [22, 37, 41] показано, что асимметрия толщины АПЗ наблюдается также в многослойных структурах Mo/Si, полученных методом электронно-лучевого испарения. В методе электронно-лучевого испарения энергия атомов Mo, прибывающих на подложку (0,1 эВ), существенно меньше энергии атомов при магнетронном методе распыления (несколько электронвольт). Таким образом, явление асимметрии толщины АПЗ в многослойных структурах Mo/Si является скорее внутренним свойством этих МПП. В работах [37, 41] также было установлено, что энергия активации роста АПЗ на межфазной границе Mo-на-Si мала ($\sim 0,2$ эВ). Хотя точность определения энергии активации была невысокой, порядок её величины позволяет предположить, что начальные стадии роста АПЗ на этой границе контролируются скорее поверхностной диффузией, чем объёмной.

При малой толщине молибденовый слой аморфный, а при толщине ~ 2 нм молибден кристаллизуется в узком диапазоне толщин, $\sim 0,1–0,2$ нм. При дальнейшем увеличении толщины молибденового слоя протекает собирательная рекристаллизация зёрен Mo. В результате рекристаллизации молибденовый слой становится текстурированным с осью текстуры [110], перпендикулярной слоям многослойной структуры. Размер зёрен Mo в направлении роста равен толщине слоя Mo, а в латеральном направлении их размер в несколько раз больше. Переход молибдена из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается существенным уменьшением (в 1,5–2 раза) толщины АПЗ на межфазных границах Si-на-Mo и одновременным увеличением межфазных шероховатостей на этих границах.

Сложнее было установить средний химический состав АПЗ, чем определить толщину аморфных перемешанных зон на межфазных границах раздела. В работе [51] методами дифракции электронов, оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено образование межфазной границы раздела Mo-на-Si при осаждении атомов Mo на атомарно чистые поверхности Si(100) (2×1) и Si(111) (7×7) в сверхвысоком вакууме. При температурах подложки $50 \leq T_s \leq 200$ °C образуется аморфный дисилицид молибдена MoSi_2 толщиной 0,4 нм. С увеличением толщины осаждаемого Mo силицид обогащается молибденом и постепенно переходит в чистый Mo-слой. В работе [52] методом туннельной микроскопии изучено взаимодействие субмонослойного Mo с атомарно чистой поверхностью Si(100) (2×1).

При температурах осаждения ниже 500°C и вплоть до комнатной атомы Мо встраиваются в подповерхностный слой кремния и способствуют разрыву ковалентных связей и высвобождению атомов Si. Свободные атомы Si диффундируют по поверхности монокристаллического кремния и собираются в островки атомарной толщины. С уменьшением температуры подложки плотность кремниевых островков увеличивается. Очевидно, свободные атомы кремния играют важную роль при формировании АПЗ на межфазной границе раздела Мо-на-Si на самых ранних стадиях её образования. Их наличием можно также объяснить низкую энергию активации образования этой АПЗ. При более высокой температуре подложки монокристаллического кремния (640°C) образуется кристаллический гексагональный дисилицид молибдена MoSi_2 , а при ещё более высокой температуре осаждения (770°C) образуется тетрагональный дисилицид MoSi_2 [53]. Всего лишь одного–четырёх монослоёв Мо оказывается достаточно для зарождения кристаллического дисилицида молибдена при данных температурах.

Наличие сильной асимметрии толщины аморфных перемешанных зон является характерной особенностью многослойных периодических покрытий Мо/Si. На других МПП металл/кремний, таких как Ti/Si [24], Rh/Si [49], Tb/Si [31] и др., наблюдаются симметричные или слабо асимметричные АПЗ.

Существенное влияние на структуру многослойных периодических композиций (величину межфазных шероховатостей и планарность слоёв, плотность отдельных слоёв, толщину АПЗ на межфазных границах раздела, кристаллическое совершенство металлических слоёв) оказывают технологические параметры осаждения. Температура подложки при электронно-лучевом испарении, давление рабочего газа, расстояние от мишени до подложки и потенциал смещения на подложке при магнетронном распылении являются основными технологическими параметрами, которые определяют подвижность адсорбированных атомов и, таким образом, определяют условия роста отдельных слоёв многослойной структуры. Эффект влияния температуры подложки на структуру МПП Мо/Si исследован в работах [22, 37, 41, 43]. При низких температурах подложки на межфазных границах раздела развиваются межфазные шероховатости, которые усиливаются от подложки к поверхности многослойной структуры. Источником шероховатостей является поверхность кристаллического молибденового слоя. Из-за низкой подвижности адсорбированных атомов Si кремниевый слой не сглаживает шероховатости на поверхности слоя Мо, а наследует их. За счёт эффектов затенения и низкой подвижности адсорбированных атомов межфазные шероховатости нарастают, и в многослойной структуре реализуется колончатый рост. При увеличении температуры подложки подвижность адсорбированных атомов увеличивается, и планарность слоёв МПП улучшается. Увеличение температуры подложки, $T_s > 300^{\circ}\text{C}$, приводит к заметному росту толщины АПЗ на межфазной границе Мо-на-Si, что ухудшает оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал Мо/Si. Оптимальной температурой подложки, согласно [41], является $T_s \sim 250^{\circ}\text{C}$. При данной температуре подвижность адсорбированных атомов оказывается достаточной для получения гладких слоёв, а диффузионное перемешивание между исходными компонентами ещё мало.

В работах [37, 43, 54] показано, что увеличение давления рабочего газа сопровождается развитием межфазных шероховатостей в многослойных структурах Мо/Si. Увеличение потенциала смещения (U_b) до -100 В при осаждении слоя Si приводит к улучшению планарности слоёв [54]. Увеличение потенциала только при осаждении слоя молибдена не улучшает планарности слоёв МПП. Авторы [54] приводят рассчитанные значения энергии, приходящейся на каждый адсорбированный атом Мо и Si. В первом случае энергия оказывается на порядок больше за счёт отражённых от молибденовой мишени нейтральных атомов Ag. От кремниевой мишени атомы Ag практически не отражаются и адсорбированные атомы Si не получают дополнительной энергии от отражённых нейтральных атомов. Увеличение потенциала смещения свыше -100 В приводит к заметному росту толщины АПЗ на межфазных границах раздела. Оптимальные значения U_b зависят от типа материалов МПП, рабочего давления и величины периода МПП. Для короткопериодных структур металл/кремний с периодом $1,3 \leq H \leq 4$ нм оптимальная энергия, приходящаяся на адсорбированный атом, согласно [55] должна составлять $20 \leq E \leq 70$ эВ атом $^{-1}$.

Ускоренные частицы, прибывающие на растущую поверхность, вызывают нежелательные процессы ионного перемешивания и расширения межфазных границ раздела. Особенно это нежелательно при изготовлении МПП со сверхтонкими слоями, например, многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) для водяного окна, $\lambda = 2,4\text{--}4,4$ нм. При нормальном падении рентгеновского излучения период МРЗ должен составлять $1,2\text{--}2,2$ нм, а толщина отдельных слоёв $0,6\text{--}1,1$ нм. Подбор энергий ионов и их потоков позволяет изготавливать такие короткопериодные многослойные зеркала с минимальной величиной шероховатостей и перемешивания [56]. Авторы работы [57] высказали идею инженерии межфазной поверхности раздела. Суть её заключается в формировании первого слоя атомов на межфазной границе раздела при низкой энергии ионного потока. Это предотвращает перемешивание компонентов на межфазной границе раздела. После образования первого атомного слоя энергия ионного пучка может быть увеличена. Увеличение энергии обеспечивает образование плотного и гладкого слоя. Данная идея была успешно реализована при изготовлении МРЗ Ni/V с периодом $1,2$ нм, обладающих рекордным коэффициентом отражения при энергии рентгеновского излучения $E = 511$ эВ [58].

Многослойные рентгеновские зеркала Мо/Si являются наиболее перспективными элементами для рентгеновской литографии на длине волны $13,5$ нм. В многозеркальной схеме рентгеновского литографа высокие требования предъявляются к коэффициенту отражения рентгеновских зеркал. Максимальный теоретический коэффициент отражения оптимальных МРЗ Мо/Si нормального падения при указанной длине волны, $R_{th} = 75,5\%$. Период таких зеркал равен $H = 6,92$ нм, а толщина молибденового слоя составляет 40% от величины периода, т.е. $h(\text{Mo}) = 2,8$ нм. При помощи различных методик осаждения и введения диффузионных барьеров на межфазные границы раздела получают МРЗ с коэффициентом отражения $R_{exp} = 69\text{--}70\%$ вблизи нормального падения [59–62]. Использование барьеров позволяет увеличить коэффициент отражения на несколько процен-

тов. С другой стороны, при помощи диффузионных барьеров можно повысить термическую стабильность МРЗ и расширить их рабочий температурный диапазон [63–68].

Многослойные периодические покрытия W/Si используются в качестве оптических элементов в диапазоне мягкого рентгеновского излучения $1,5 \leq \lambda \leq 3,0$ нм, например, для анализа характеристического излучения кислорода ($\lambda = 2,3$ нм), а также в качестве полосовых фильтров для жёсткого синхротронного излучения или рентгеновских телескопов в диапазоне жёсткого рентгеновского излучения. Изучению структуры этих МПП посвящено достаточно большое количество работ [20, 69–75]. Вольфрам принадлежит к той же группе элементов, что и молибден, поэтому в структуре МПП W/Si и Mo/Si много схожего. Вольфрам, так же как и молибден, испытывает переход из аморфного состояния в кристаллическое при увеличении его толщины [75]. На межфазных границах раздела наблюдаются аморфные перемешанные зоны. Когда слой вольфрама кристаллический, АПЗ становятся асимметричными.

5. Диффузия и фазообразование в многослойных тонкоплёночных композициях металл/кремний

Обзор данных об образовании силицидов различных металлов приведён в книгах [5, 6]. Образцами для исследования диффузионного взаимодействия служили поликристаллические металлические плёнки на монокристаллическом кремнии с ориентацией (111) или (100). Плёнки металла толщиной более 100 нм, как правило, получались методом электронно-лучевого испарения. Основным методом исследования кинетики образования силицида и его химического состава являлся метод обратного резерфордского рассеяния (ОРР). Недостаток метода ОРР заключается в трудности правильной идентификации состава фаз толщиной менее 20 нм, когда они локализованы на поверхности раздела кремний/металл на несколько сотен нанометров ниже поверхности металла. В отожжённых структурах, образованных металлическими плёнками и монокристаллическим кремнием, можно выделить три основных класса силицидов: обогащённые металлом силициды Me_2Si , моносилициды $MeSi$ и дисилициды $MeSi_2$. Типы силицидов и порядок их формирования в системе металл/кремний приведены в табл. 1. Кинетика роста силицидов, обога-

щённых металлом, соответствует параболическому закону с энергией активации $\sim 1,5$ эВ. Температура начала образования всех пяти силицидов равна $\sim 200^\circ\text{C}$. Формирование моносилицидов также характеризуется параболическим законом роста, но с энергией активации от 1,6 до 2,5 эВ. Температура образования моносилицидов выше, чем силицидов, обогащённых металлом, и обычно превышает 350°C . Температура образования дисилицидов переходных металлов лежит вблизи 600°C , а энергия их образования велика и составляет 1,7–3,2 эВ.

У дисилицидов переходных металлов экспериментально обнаруживается как параболический, так и линейный закон роста. Авторы работ [5, 6, 76] отмечают, что на кинетику роста существенное влияние оказывает чистота межфазной границы раздела металл/кремний. Методом диффузионных меток был установлен преимущественный диффузانت для некоторых силицидов. В случае, когда образуются силициды, обогащённые металлом (Me_2Si), преобладает диффузия атомов нанесённого металла. Например, у трёх приведённых в табл. 1 типов силицидов (Ni_2Si , Mg_2Si и Co_2Si) атомы металла являются основной диффузионной компонентой. Предполагается, что атомы металла проходят через слой силицида, выходят на межфазную границу силицид/кремний и внедряются в междоузлия кремния, что и обеспечивает ослабление ковалентных связей и их разрыв при низкой температуре, характерной для образования данных силицидов. Наоборот, в случае, когда первым образуется дисилицид, в диффузионном потоке преобладает кремний. Дисилициды тугоплавких металлов образуются при достаточно высоких температурах, когда энергия фононов оказывается достаточной для разрыва ковалентных связей и освобождения атомов кремния. Свободные атомы кремния диффундируют через слой растущего силицида на межфазную границу Me -на- $MeSi_2$, где и происходит химическая реакция с образованием дисилицида. В работе [77] методом ОРР изучено образование силицида в диффузионной паре плёнка Mo (80 нм)/монокристаллический кремний (111). При отжиге в температурном интервале $475\text{--}550^\circ\text{C}$ наблюдается параболический закон роста гексагонального дисилицида молибдена $MoSi_2$ с энергией активации 2,4 эВ. В случае моносилицидов также преобладает диффузия кремния.

Использование высокоразрешающей ЭМ поперечных срезов [78] позволяет наблюдать процесс фазообразования на межфазных границах раздела на атомарном уровне. Детальное исследование процессов силицидообразования в МПП Mo/Si с периодом $H = 13,0$ нм при импульсном отжиге и отжиге *in situ* в колонне высокоразрешающего электронного микроскопа выполнено в работе [4]. Толщина АПЗ на межфазных границах Mo-на-Si и Si-на-Mo в исходных МПП равнялась: $h(\text{Mo-на-Si}) = 1,9$ нм и $h(\text{Si-на-Mo}) = 1,1$ нм соответственно. Быстрый термический отжиг при температуре 400°C в течение 30 с не изменяет микроструктуру МПП, толщина обеих АПЗ остаётся неизменной. После отжига при температуре 450°C в течение 30 с обе АПЗ увеличиваются и составляют: $h(\text{Mo-на-Si}) = 2,4$ нм и $h(\text{Si-на-Mo}) = 1,4$ нм. На обеих АПЗ выявляются атомные плоскости, что свидетельствует о начале кристаллизации силицида. На микродифракционной картине от этого образца, полученной в плане с целью увеличения облучаемого объёма МПП,

Таблица 1. Образование силицидов в структурах металлическая плёнка/монокристаллический кремний

Металл	Силициды		
Mg	Mg_2Si (единственная фаза)		
Pt, Pd	Pt_2Si		$PtSi$ (конечная фаза)
Ni, Co	Ni_2Si	$NiSi$	$NiSi_2$ (конечная фаза)
Ti, (Zr), Hf, Fe, Rh, Mn	$HfSi$		$HfSi_2$ (конечная фаза)
V, Nb, Ta, Cr, Mo, W	VS_i_2		

выявляются три дифракционные линии, принадлежащие гексагональному дисилициду молибдена h-MoSi_2 . Гексагональный дисилицид молибдена вырастает на межфазной границе Mo-на-Si до толщины $h(\text{Mo-на-Si}) = 6,5$ нм после отжига при 500°C в течение 30 с. Другая АПЗ на противоположной межфазной границе Si-на-Mo при этом существенно не изменяет свою толщину. Отжиг *in situ* при $T_{\text{ан}} = 275^\circ\text{C}$ в течение 75 мин приводит к увеличению толщины АПЗ на границе Si-на-Mo до $h(\text{Si-на-Mo}) = 1,5$ нм и частичной кристаллизации АПЗ. АПЗ на границе Mo-на-Si не кристаллизуется вплоть до температуры 375°C . Начало кристаллизации этой АПЗ обнаруживается после отжига при 385°C в течение 45 мин. Микроструктуры образцов, отожжённых *in situ* при 385°C в течение 45 мин и при импульсном отжиге при 450°C в течение 30 с, оказываются идентичными на электронно-микроскопических изображениях. По уменьшению периода многослойной структуры при импульсном отжиге в интервале температур от 400 до 500°C была определена энергия активации, равная $2,0$ эВ. Близкое значение энергии активации диффузии ($2,3$ эВ) было получено в работе [79], в которой методом ЭМ поперечных срезов изучался рост h-MoSi_2 на монокристаллическом кремнии в интервале температур от 560 до 580°C . Кроме того, в этой работе авторы определили предэкспоненциальный множитель D_0 в выражении для коэффициента диффузии, который составляет $14 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Авторы работы [80] также использовали метод ЭМ поперечных срезов для изучения термической стабильности многослойных рентгеновских зеркал Mo/Si с периодом $H \sim 7,0$ нм в интервале относительно низких температур 250 – 350°C . Толщина АПЗ измерялась непосредственно из ЭМ-изображений. При изотермическом отжиге обнаруживаются две стадии увеличения толщины АПЗ. Первая, быстрая, стадия при определённом времени (толщине АПЗ) сменяется медленной стадией увеличения толщины АПЗ, которая подчиняется параболической зависимости. При всех температурах отжига скорость роста АПЗ на межфазной границе Mo-на-Si существенно выше, чем на противоположной границе Si-на-Mo . Авторы определили энергию активации $Q \sim 2,4$ эВ и предэкспоненциальный множитель $D_0 \sim 0,005 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для второй стадии роста АПЗ на межфазной границе Mo-на-Si . Эти данные хорошо согласуются с данными других авторов, полученными на многослойных периодических покрытиях Mo/Si [4, 48] и на двухслойных покрытиях плёнка $\text{Mo/монокристаллический Si}$ [77, 79, 81]. Авторы работы [80] нанесли имеющиеся литературные и свои собственные данные по кинетике роста дисилицида молибдена в многослойных периодических покрытиях Mo/Si и двухслойных покрытиях плёнка $\text{Mo/монокристаллический Si}$ на один график Аррениуса и получили значение энергии активации $Q \sim 2,5$ эВ и предэкспоненциального множителя $D_0 \sim 0,01 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для диффузии атомов кремния через слой дисилицида молибдена. В работах [4, 48, 77, 79–81] толщина растущего слоя дисилицида MoSi_2 определялась прямым методом ЭМ поперечных срезов или методом ОРР.

Существенно отличающиеся (значительно меньшие) значения параметров взаимной диффузии в многослойных структурах Mo/Si представлены в работах [82–84]. Так, в работе [83] получены значения энергии активации $Q = 105 \text{ кДж моль}^{-1} \approx 1,1$ эВ и предэкспоненциального

множителя $D_0 = 2 \times 10^{-16} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. В двух других работах [82, 84] даются ещё меньшие значения энергии активации, 73 кДж моль^{-1} и $0,37$ эВ соответственно. В указанных работах параметры взаимной диффузии рассчитывались из относительного уменьшения интенсивности первого порядка отражения на спектре малоугловой РД при отжиге короткопериодных МПП. Теория данной методики определения коэффициента диффузии изложена в работе Кука и Хиллиарда [85]. Методика широко использовалась для определения коэффициента взаимной диффузии в бинарных системах. Основная формула данной методики, связывающая относительное уменьшение первого брэгговского пика с коэффициентом взаимной диффузии, получена в предположении, что исходные компоненты достаточно сильно перемешаны и концентрационный профиль описывается синусоидой. При этом на малоугловом рентгеновском спектре должен быть только один, первый, брэгговский пик. Однако на малоугловых рентгеновских спектрах от МПП Mo/Si , приведённых в работах [82, 83], присутствует несколько брэгговских пиков, что свидетельствует о том, что концентрационный профиль сложнее, чем синусоидальный. Это может приводить к ошибкам в определении коэффициентов диффузии, а следовательно, и энергии активации и предэкспоненциального множителя. Очевидно, данная методика вряд ли применима для бинарных систем с малой взаимной растворимостью компонентов друг в друге и с наличием промежуточных фаз между чистыми компонентами. Именно перечисленные выше особенности присущи бинарным системам переходный металл/кремний.

В отличие от многослойных периодических покрытий Mo/Si , в случае МПП Ti/Si аморфные перемешанные зоны растут на противоположных межфазных границах раздела с одинаковой скоростью, а их кристаллизация не обнаруживается при кратковременном (30 с) импульсном отжиге до температуры 450°C [24]. Состав АПЗ соответствует дисилициду TiSi_2 . Реакция силицидообразования является диффузионно-контролируемой с энергией активации $Q \sim 2,0$ эВ и предэкспоненциальным множителем $D_0 \sim 2,4 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Преимущественным диффузантом в этой диффузионной паре являются атомы кремния.

На начальных стадиях фазообразования при низких температурах силицид остаётся аморфным до некоторой его толщины. При изотермическом отжиге в аморфном силициде протекает несколько процессов: диффузия атомов исходных компонентов через слой силицида, вязкое течение и релаксация избыточного свободного объёма аморфного твёрдого тела [86]. Модель свободного объёма аморфного твёрдого тела была предложена Кохеном и Турнбаллом [87, 88] и развита в работе Спаепена [89]. После получения аморфного твёрдого тела либо быстрым охлаждением из жидкого состояния, либо вакуумным осаждением его свободный объём v_f (приходящийся на средний атомный объём Ω) намного больше, чем равновесный свободный объём v_f^{eq} (приходящийся на Ω). Во время отжига при температуре ниже температуры кристаллизации избыточный свободный объём аннигилирует вследствие процесса структурной релаксации аморфного твёрдого тела. По аналогии с кристаллическими твёрдыми телами массоперенос в аморфных твёрдых телах рассматривается как следствие образования и движения дефектов. Вязкое течение

аморфного твёрдого тела осуществляется теми же дефектами, что подтверждается близкими значениями энергии активации диффузии и вязкого течения [86]. Концентрация дефектов в аморфном веществе c_f , связанная со свободным объёмом v_f , определяется соотношением

$$c_f = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right), \quad (10)$$

где γ — геометрический фактор порядка единицы, v^* — критический свободный объём (приходящийся на Ω), необходимый для диффузионного скачка.

Для жидкостей соотношение между коэффициентами диффузии (D) и вязкости (η) задаётся формулой Стокса — Эйнштейна:

$$D\eta = \frac{1}{3\pi l} k_B T, \quad (11)$$

где l — длина порядка атомного диаметра, k_B — постоянная Больцмана.

Для аморфного твёрдого тела справедливо аналогичное соотношение [86, 89]

$$D\eta = p k_B T, \quad (12)$$

где $p = \gamma \lambda_d^2 k_{d,0} / \Omega k_{f,0}$; γ — геометрический фактор, λ_d — ближайшее расстояние между атомами, $k_{d,0}$ и $k_{f,0}$ — частота попыток в выражениях для частоты скачков дефектов, обеспечивающих диффузию и вязкое течение, Ω — средний атомный объём.

Для низкотемпературного изотермического отжига вязкость аморфного вещества линейно увеличивается со временем диффузионного отжига вследствие процесса структурной релаксации [89]:

$$\eta(t) = \eta(t=0) + \frac{d\eta(t)}{dt} t. \quad (13)$$

Величина $d\eta(t)/dt$ не зависит от времени при изотермическом отжиге.

Согласно выражению (12) линейно от времени диффузионного отжига должна изменяться величина, обратная коэффициенту диффузии:

$$D^{-1}(t) = D^{-1}(t=0) + \frac{d[D^{-1}(t)]}{dt} t. \quad (14)$$

Независимые эксперименты по определению коэффициентов вязкости и взаимной диффузии показали, что величина p в выражении (12) более чем на два порядка превышает величину $1/3\pi l$ в выражении (11). Эти результаты означают, что диффузия происходит быстрее, чем структурная релаксация, т.е. для вязкого течения аморфного вещества необходимо существенно больше скачков атомов, чем для диффузионного массопереноса [86, 89]. Поскольку в релаксированном аморфном веществе энергии активации диффузии и вязкого течения имеют близкие значения, предполагают, что $k_{d,0}$ существенно больше, чем $k_{f,0}$.

Атомистическая интерпретация дефектов в аморфном сплаве $\text{Pd}_{52}\text{Ni}_{32}\text{P}_{16}$ в исходном и отожжённом состояниях даётся в работе [90]. Атомные конфигурации были рассчитаны из экспериментальных функций радиального распределения. Различие между исходным и отожжённым состоянием заключается в количестве

относительно больших полостей. При отжиге в результате структурной релаксации количество крупных полостей (окружённых десятью и более атомами) уменьшается, а количество мелких (окружённых девятью и менее атомами) увеличивается. Крупные полости являются некоторым аналогом вакансий в кристаллах, но они сильно анизотропны по форме. Авторы заключают, что более крупные полости ответственны за атомную подвижность (диффузию и вязкое течение), а их объём является избыточным свободным объёмом в модели свободного объёма твёрдого тела Кохена и Турнбалла [87, 88].

6. Методики изготовления и исследования многослойных систем

6.1. Изготовление многослойных покрытий

Для получения многослойных покрытий автором обзора использовался метод прямоточного магнетронного распыления [91], который позволяет получать наиболее совершенные рентгеновские зеркала для различных диапазонов длин волн электромагнитного излучения. Этот метод даёт возможность выращивать слоистые системы с очень гладкими межфазными границами раздела, что весьма важно для изучения процессов межфазного взаимодействия, особенно на начальных стадиях. Кроме того, температура подложки в процессе изготовления образцов остаётся низкой, от 40 до 50 °С. Это необходимо для систем металл/кремний, испытывающих взаимодействие при незначительном нагреве. При магнетронном методе осаждения следует различать несколько типов частиц, попадающих на подложку. На растущую поверхность прибывают распылённые атомы мишени и нейтральные атомы инертного газа, которые возникают при перезарядке ионов и отражении атомов нейтрального газа от распыляемой мишени. При использовании потенциала смещения (U_b) растущая поверхность также подвергается бомбардировке ионами инертного газа, вытянутыми из плазмы магнетронного разряда.

Все эти частицы различаются энергией. Распылённые атомы мишени имеют энергию в несколько электрон-вольт [57, 92]. Энергия отражённых нейтральных атомов определяется напряжением на магнетронном источнике и критически зависит от соотношения масс атомов распыляющего газа и мишени. Нейтральные инертные атомы практически не отражаются от мишеней с атомным номером меньшим, чем у инертного газа. Энергия ионов инертного газа определяется потенциалом плазмы (несколько электронвольт) и потенциалом смещения на подложке. Результирующая энергия частиц на поверхности подложки сильно зависит от произведения рабочего давления распыляющего газа (P_{Ar}) на расстояние от мишени до подложки (L) [55, 93]. В наших экспериментах произведение $LP_{Ar} \approx 15$ Па мм. При таком значении произведения LP_{Ar} потеря энергии отражённых нейтральных атомов незначительна. В работе [92] приводится расчёт средней энергии (39,3 эВ) нейтральных атомов аргона, отражённых от молибденовой мишени. Условия осаждения Mo в работе [92] (рабочее давление $P = 0,33$ Па и напряжение на магнетроне $U = -300$ В) аналогичны нашим ($P = 0,3$ Па, $U = -300$ В). Величина средней энергии лежит вблизи порога смещения объёмных атомов молибдена ($E_d = 33$ эВ) [92]. На поверхности

растущей плёнки имеются различные дефекты кристаллического строения, на которых пороговая энергия смещения атомов меньше [57]. Поэтому отражённые нейтральные атомы влияют на подвижность только поверхностных атомов, но их энергия недостаточна, чтобы вызвать эффективное ионное перемешивание.

В настоящем обзоре образцы получались на установках двух типов. Первый тип установок был разработан и изготовлен силами сотрудников физико-технической лаборатории кафедры физики металлов и полупроводников Национального технического университета "Харьковский политехнический институт". В установках данного типа нанесение многослойных покрытий осуществляется следующим образом. Вначале установки откачиваются до высокого вакуума ($1,3 \times 10^{-4}$ Па), затем в камеру напускается инертный газ аргон до давления $(1-3) \times 10^{-1}$ Па, и включаются магнетронные источники. Когда режим работы магнетронов становится стабильным, осуществляется поочерёдное нанесение слоёв кремния и металла на подложку, которая закреплена на вращающейся карусели. Содержание основного металла (молибдена, скандия, вольфрама и хрома) в распыляемых мишенях составляло 99,95 вес.%, содержание кремния в кремниевой мишени — 99,999 вес.%. Объёмная доля аргона в рабочем газе составляла 99,993 %, а объёмные доли кислорода и азота не превышали 0,0007 % и 0,005 % соответственно. Массовая концентрация водяных паров была не более $0,007 \text{ г м}^{-3}$. Скорость осаждения кремния, скандия и молибдена составляла $0,3-0,5 \text{ нм с}^{-1}$.

Часть МПП Mo/Si была получена на промышленной установке MRC-903M во Фраунгоферовском институте оптики и точной механики, г. Йена, Германия. Исходный вакуум $\sim 10^{-5}$ Па создавался криогенным насосом, а рабочее давление равнялось $\sim 0,3$ Па. Скорости осаждения Mo и Si составляли $0,3$ и $0,5 \text{ нм с}^{-1}$ соответственно, расстояние от мишени до подложки равнялось 50 мм . Толщина слоёв Mo и Si контролировалась электрической мощностью, приложенной к магнетронам, и временем осаждения. При осаждении некоторых образцов к подложкодержателю прикладывался отрицательный относительно земли потенциал смещения U_b .

Подложками служили пластины полированного кремния марки 76-1A2Y-KЭФ5-380 с ориентацией (111) и (100) и полированное стекло К-12.

6.2. Электронная микроскопия поперечных срезов

Для прямого наблюдения периодичности и морфологии слоёв и межслоевых границ использовалась методика поперечных срезов, когда электронный пучок направляется вдоль слоёв многослойного покрытия. Эта методика требует изготовления поперечного среза образца и состоит из этапов механической обработки и ионного травления [94]. ЭМ-исследования выполнялись на электронном микроскопе ПЭМ-У (SELMU, г. Сумы) при электронно-оптическом увеличении $\times(108000-540000)$ и ускоряющем напряжении 100 кВ . Разрешение электронного микроскопа по линиям (атомным плоскостям) составляло $0,2 \text{ нм}$.

6.3. Малоугловая рентгеновская дифракция

Малоугловые рентгеновские спектры снимались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М на длине волны $\lambda = 0,154051 \text{ нм}$ в монохроматизированном $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ излу-

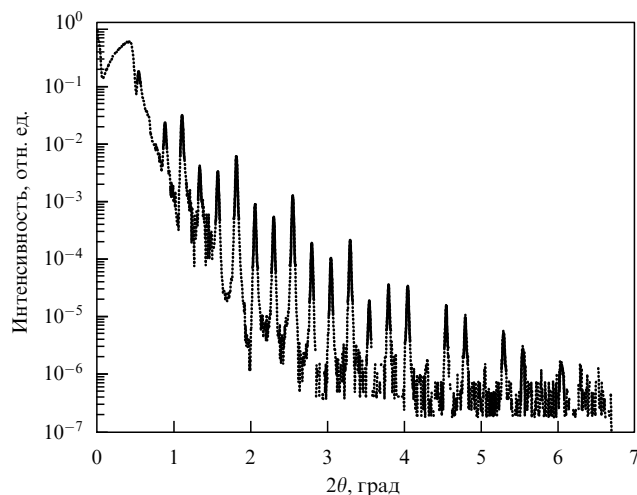


Рис. 3. Малоугловой рентгеновский спектр от МПП Sc/Si с периодом $H = 35,12 \text{ нм}$.

чении. Монохроматизация излучения обеспечивалась при помощи кремниевого монохроматора с ориентацией (110), установленного перед образцом. Съёмки выполнялись по схеме сканирования $\theta - 2\theta$.

Период многослойных периодических покрытий (H) определялся по угловым положениям всех малоугловых дифракционных пиков (рис. 3) исходя из полного уравнения Вульфа – Брэгга с учётом преломления рентгеновских лучей [95, 96]:

$$m\lambda = 2d \sin \theta_m \left(1 - \frac{2\delta - \delta^2}{\sin^2 \theta_m} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

где θ_m — угловое положение m -го дифракционного максимума; δ — поправка на преломление; m — номер порядка дифракции; $d(H)$ — период МПП; λ — длина волны падающего излучения.

Возведение в квадрат уравнения (15) даёт выражение

$$\sin^2 \theta_m = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + 2\delta - \delta^2. \quad (16)$$

В координатах $\sin^2 \theta$ от $m^2 \lambda^2 / 4$ соотношение (16) является прямой линией с наклоном $b = 1/d^2$ (рис. 4).

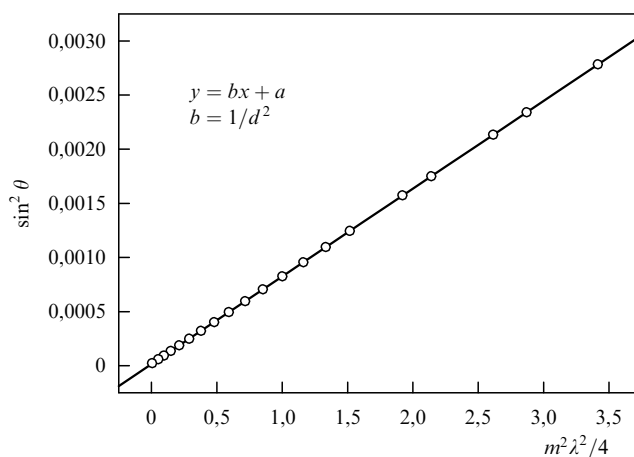


Рис. 4. Зависимость $\sin^2 \theta$ от $m^2 \lambda^2 / 4$ для МПП Sc/Si, малоугловой спектр которого приведён на рис. 3.

На рисунке 4 отсутствуют брэгговские пики 2, 17, 20 и 23, поскольку на малоугловом спектре они слабые. Период МПП, рассчитанный с помощью линейной аппроксимации, $H = 35,123 \pm 0,006$ нм. Ошибка определения периода ($\Delta H = 0,006$ нм) рассчитана исходя из ошибки определения коэффициента Δb при линейной аппроксимации. Основной вклад в ошибку измерения периода МПП вносят уход пучка относительно оси гониометра (несовпадение его с точным нулевым положением) и неточное разделение пополам рентгеновского пучка поверхностью образца. С учётом этих экспериментальных погрешностей относительная точность измерения периода МПП составляет 0,1–0,3 %.

Для моделирования малоугловых рентгеновских спектров использовался метод подгонки экспериментального и расчётного рентгеновского спектров (так называемая прямая задача). Подгонка расчётной дифракционной кривой к экспериментальной осуществлялась варьированием параметров модельной структуры (толщины и плотности всех слоёв, межфазных шероховатостей) до достижения максимального подобия спектров. Толщины слоёв, измеренные из ЭМ-изображений, использовались в качестве исходных значений для модели. В процессе моделирования значения толщины немного уточнялись, а также определялись плотности всех слоёв в периоде МПП и шероховатость межфазных границ.

Мы описываем наши исходные и отождествленные многослойные структуры трёх- или четырёхслойной моделью. Например, каждый период МПП Sc/Si включает четыре слоя: Si/ScSi/Sc/ScSi. Каждая граница раздела Si-на-ScSi, ScSi-на-Sc, Sc-на-ScSi и ScSi-на-Si может быть описана некоторой интегральной шероховатостью, которая включает геометрическую шероховатость и диффузионное размытие границы раздела. В условиях зеркального отражения рентгеновских лучей эти два типа несовершенств межфазной границы раздела неразличимы [97]. В случае МПП Sc/Si растворимость чистых компонентов друг в друге (кремния в скандии и наоборот) отсутствует или очень мала. Поэтому можно считать, что в данных МПП основным несовершенством межфазной границы раздела является геометрическая шероховатость. Для расчёта модельных дифракционных спектров использовался метод рекуррентных соотношений [98].

6.4. Расчёт толщины силицида по изменению периода многослойного периодического покрытия

Толщину образовавшегося при отжиге силицида можно рассчитать по изменению периода многослойной структуры. Пусть $\Delta h(\text{Si})$, $\Delta h(\text{Me})$ — толщина слоёв кремния и металла, которые пошли на образование силицида металла толщиной $\Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)$. В результате такой химической реакции происходит уменьшение периода:

$$\Delta h(\text{Si}) + \Delta h(\text{Me}) - \Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n) = |\Delta H|, \quad (17)$$

где ΔH — разность периодов отождествленного и исходного образцов.

Запишем выражение (17) в виде

$$1 - \frac{\Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)}{\Delta h(\text{Si}) + \Delta h(\text{Me})} = \frac{|\Delta H| \Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)}{(\Delta h(\text{Si}) + \Delta h(\text{Me})) \Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)} \quad (18)$$

и введём понятие коэффициента усадки многослойной структуры при образовании силицида:

$$k = \frac{\Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)}{\Delta h(\text{Si}) + \Delta h(\text{Me})}. \quad (19)$$

Запишем выражение (18) через коэффициент усадки:

$$1 - k = \frac{|\Delta H| k}{\Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)}, \quad (20)$$

и выразим толщину силицида $\Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n)$, образовавшегося при отжиге, через изменение периода многослойной структуры ΔH и коэффициент усадки k :

$$\Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n) = \frac{|\Delta H| k}{1 - k}. \quad (21)$$

Зная толщину силицида металла, можно рассчитать толщину слоёв кремния и металла, израсходованных в химической реакции, по формулам:

$$\Delta h(\text{Si}) = n \Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n) \frac{\rho(\text{Me}_m\text{Si}_n) M(\text{Si})}{\rho(\text{Si}) M(\text{Me}_m\text{Si}_n)}, \quad (22)$$

$$\Delta h(\text{Me}) = m \Delta h(\text{Me}_m\text{Si}_n) \frac{\rho(\text{Me}_m\text{Si}_n) M(\text{Me})}{\rho(\text{Me}) M(\text{Me}_m\text{Si}_n)}, \quad (23)$$

где $\rho(\text{Si})$, $\rho(\text{Me})$ и $\rho(\text{Me}_m\text{Si}_n)$ — плотности кремния, металла и силицида металла, а $M(\text{Si})$, $M(\text{Me})$ и $M(\text{Me}_m\text{Si}_n)$ — атомные массы кремния, металла и молекулы силицида.

Отношение толщин металла и кремния, потреблённых в химической реакции при образовании силицида Me_mSi_n , даётся отношением:

$$\frac{\Delta h(\text{Me})}{\Delta h(\text{Si})} = \frac{m \rho(\text{Si}) M(\text{Me})}{n \rho(\text{Me}) M(\text{Si})}. \quad (24)$$

Измерив из электронно-микроскопических изображений толщину металла и кремния, потреблённых в твердофазной реакции силицидообразования, можно определить тип силицида, который образуется на межфазных границах раздела при отжиге.

Мы предполагаем, что всё изменение объёма многослойного периодического покрытия при образовании силицида идёт по нормали к слоям. Это предположение вполне естественно, поскольку вдоль двух других направлений в плоскости МПП все слои жёстко сцеплены друг с другом и с подложкой.

7. Механизм образования аморфных перемешанных зон в покрытиях Mo/Si и Sc/Si

Механизмы образования аморфных перемешанных зон в многослойных покрытиях Mo/Si последовательно развиваются в работах [99–107]. Эти механизмы существенно различаются для межфазных границ раздела Mo-на-Si и Si-на-Mo. АПЗ на межфазной границе Mo-на-Si образуется в процессе роста молибденового слоя. АПЗ на противоположной межфазной границе Si-на-Mo образуется уже на сформированном металлическом слое. Необходимо отметить, что АПЗ силицидов тугоплавких переходных металлов образуются при низкой температуре. Как правило, температура подложки в процессе

синтеза слоистых систем металл/кремний методом магнетронного распыления не превосходит 100°C . Для формирования аморфной перемешанной зоны на межфазной границе Мо-на-Si необходимо обеспечить свободные атомы кремния, т.е. необходимо разорвать сильные ковалентные связи между атомами в кремниевом слое. Известно [108], что монокристаллический кремний обладает очень высокой энергией когезии. При низкой температуре подложки энергия фононов недостаточна для разрыва ковалентных связей. Основная роль в разрыве ковалентных связей в слое кремния принадлежит металлическим атомам, адсорбированным на слое кремния [52]. Освободившиеся атомы кремния взаимодействуют с прибывающими на поверхность атомами молибдена и образуют АПЗ состава MoSi_2 . Рост АПЗ на этой межфазной границе раздела лимитируется скорее поверхностной диффузией, чем объёмной. Малая энергия активации поверхностной диффузии Si ($0,2 \text{ эВ}$), как отмечается в работах [37, 41], способствует перемешиванию Мо и Si. Когда в локальном окружении атомное соотношение компонентов достигает 1:2, образуются кластеры аморфного дисилицида Мо. Этот силицид прилегает к наиболее легкоплавкой эвтектике на бинарной фазовой диаграмме Мо–Si. Для образования АПЗ толщиной $\approx 1,2 \text{ нм}$ достаточно примерно $0,5 \text{ нм}$ молибденового слоя. По мере увеличения толщины силицидного слоя поток атомов кремния в растущий молибденовый слой уменьшается, но, тем не менее, часть атомов Si проникает в металлический слой и способствует его аморфизации. По мере роста металлического слоя концентрация кремния уменьшается и при некоторой критической толщине ($h^{\text{cr}}(\text{Mo}) \sim 1,8 \text{ нм}$) молибден испытывает переход из аморфного состояния в кристаллическое. Этот переход протекает в узком интервале толщин (несколько десятых нанометра). В начале кристаллизации зёрна Мо очень мелкие и металлический слой представляет смесь кристаллических зёрен и аморфных областей, так называемое аморфно-кристаллическое состояние. После кристаллизации и при дальнейшем увеличении толщины металлического слоя эффективно протекает процесс собирательной рекристаллизации, при котором размер зёрен молибдена в латеральном направлении в несколько раз превосходит толщину металлического слоя. В процессе рекристаллизации преимущественно растут зёрна, ограниченные плотноупакованными плоскостями (110), параллельными слоям многослойной структуры. В результате слои молибдена оказываются текстурированными, с осью аксиальной текстуры [110], перпендикулярной слоям МПП. Степень совершенства аксиальной текстуры невысокая. Полуширина кривой качания от плоскостей (110) Мо составляет $\sim 15^\circ$ и практически не меняется в интервале толщин молибденового слоя от $3,3$ до 10 нм . В слоях молибдена обнаруживается твёрдый раствор атомов кремния, концентрация которого уменьшается при увеличении толщины металлического слоя. Металлический слой неоднороден по составу, концентрация кремния более высокая вблизи межфазной границы Мо-на-Si. Толщина АПЗ на межфазной границе раздела Мо-на-Si составляет $\approx 1,2 \text{ нм}$ и не зависит от структурного состояния молибденового слоя, поскольку АПЗ образуется на начальной стадии роста металлического слоя, когда он ещё не сформирован. Толщина данной АПЗ весьма чувствительна к температуре подложки и энергии атомов Мо,

адсорбированных на подложке, и растёт при увеличении этих параметров.

АПЗ на другой границе, Si-на-Mo, образуется при совершенно других условиях, когда металлический слой уже сформирован. Рост данной АПЗ лимитируется диффузией атомов кремния в приповерхностную область молибденового слоя. До толщины $h(\text{Mo}) < 1,8 \text{ нм}$ молибденовый слой остаётся в аморфном состоянии. В аморфном металлическом слое следует ожидать более высоких коэффициентов диффузии атомов кремния по сравнению с совершенным кристаллическим слоем. Прибывающие на поверхность аморфного молибдена атомы Si проникают в него на глубину $\sim 0,5 \text{ нм}$ и образуют АПЗ толщиной $h(\text{Si-на-Mo}) \approx 1,2 \text{ нм}$ (рис. 5а). АПЗ становится диффузионным барьером для дальнейшего проникновения Si в металлический слой.

При толщине молибденового слоя $h(\text{Mo}) \geq 1,8 \text{ нм}$ в нём интенсивно протекает рекристаллизация, в результате которой образуются неравноосные текстурированные зёрна Мо. Поступающие на металлическую поверхность атомы Si проникают в подповерхностный слой молибдена за счёт объёмной диффузии по вакансион-

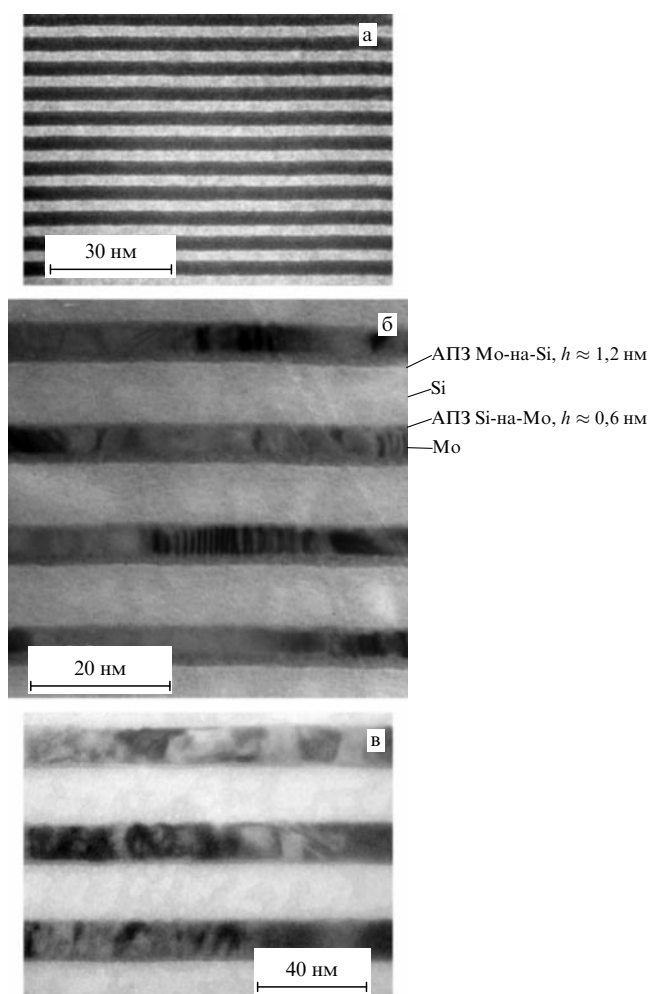


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки поперечного среза МПП Мо/Si: (а) период $H = 6,12 \text{ нм}$ — случай симметричных АПЗ: $h(\text{Мо-на-Si}) \approx h(\text{Si-на-Mo}) \approx 1,2 \text{ нм}$; (б) период $H = 15,3 \text{ нм}$ — случай асимметричных АПЗ: $h(\text{Мо-на-Si}) \approx 1,2 \text{ нм}$, $h(\text{Si-на-Mo}) \approx 0,6 \text{ нм}$; (в) период $H = 34,7 \text{ нм}$ — случай одной АПЗ на межфазной границе Мо-на-Si. Кремниевая подложка внизу.

ному механизму, которая очень мала в тугоплавких металлах при столь низких температурах. В результате образуется тонкая и однородная по толщине АПЗ ($h(\text{Si-на-Mo}) \approx 0,6 \text{ нм}$) в пределах каждого зерна Мо (рис. 5б).

Конечная толщина аморфной перемешанной зоны на межфазной границе Si-на-Mo при заданной температуре подложки и энергии атомов зависит от кристаллической структуры молибденового слоя. Анализ многих ЭМ-изображений показал, что при существенном увеличении толщины молибденового слоя ($h(\text{Mo}) \gg 2,3 \text{ нм}$) АПЗ на межфазной границе Si-на-Mo выявляется плохо. Одной из причин исчезновения этой перемешанной зоны могут быть сжимающие напряжения в слое молибдена. Сжимающие напряжения приводят к снижению числа вакансий в слое молибдена, что затрудняет проникновение в него атомов кремния (рис. 5в).

Необходимо учитывать ещё одну особенность (кристаллографическую) образования АПЗ на межфазной границе Si-на-Mo. Как уже отмечалось, при низких температурах первым образуется гексагональный дисилицид молибдена, MoSi_2 , обладающий слоистой структурой. Слои аморфного дисилицида молибдена могут наследовать совершенную структуру зёрен Мо. Этот слой дисилицида молибдена может быть более однородным по химическому составу, чем АПЗ на противоположной границе, что подтверждается двумя фактами. Во-первых, АПЗ на границе Si-на-Mo кристаллизуется при более низкой температуре и при её малой толщине. Во-вторых, при изотермическом отжиге скорость роста дисилицида на этой межфазной границе существенно меньше, чем на противоположной границе Mo-на-Si.

Указанные выше особенности роста АПЗ применимы и для других многослойных покрытий металл/кремний, в том числе и покрытий Sc/Si [109–114]. АПЗ на межфазных границах Sc-на-Si и Si-на-Sc имеют примерно одинаковую толщину, порядка 3 нм (см. рис. 6а). Диффузионные барьеры из W [115–120] и Cr [121] позволяют существенно уменьшить толщину АПЗ в исходных многослойных покрытиях Sc/Si и увеличить их термическую стабильность. Однако необходимо указать на ряд отличий образования АПЗ в покрытиях Sc/Si по сравнению с покрытиями Mo/Si. Первое отличие заключается в низком структурном совершенстве слоёв скандия по сравнению со слоями молибдена. Второе связано с низкой энергией активации диффузии атомов кремния через слой силицида скандия. Как будет показано далее, преимущественным диффузантом в обеих диффузионных парах Sc/Si и Mo/Si являются атомы кремния. Энергия активации диффузии кремния через силицидный слой в системе Sc/Si более чем в два раза ниже соответствующего значения для системы Mo/Si. Это приводит к тому, что толщина АПЗ в многослойных покрытиях Sc/Si очень чувствительна к температуре подложки.

8. Диффузия и фазовые превращения в слоистых системах Sc/Si

8.1. Кинетика реакционной диффузии в наноразмерных плёночных покрытиях Sc/Si при изотермическом отжиге

Кинетика реакционной диффузии в плёночных покрытиях Sc/Si при изотермическом отжиге изучена в работах

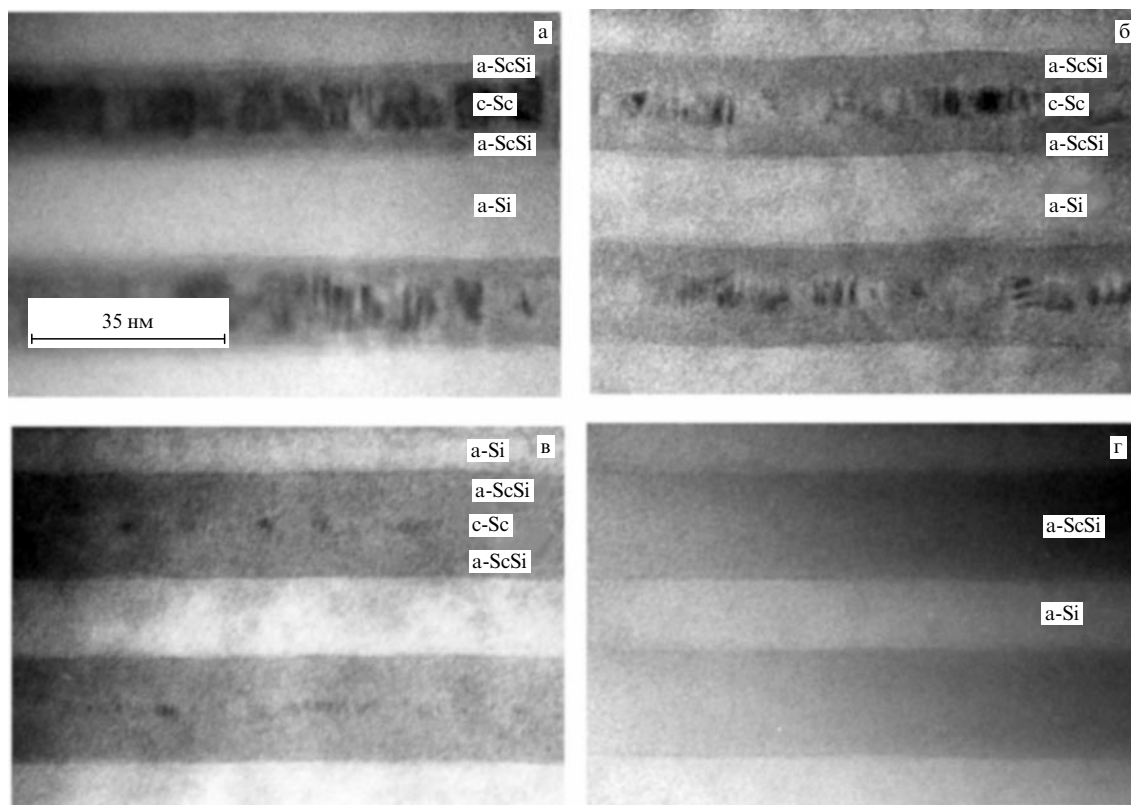


Рис. 6. ЭМ-изображения поперечных срезов многослойного покрытия Sc/Si в исходном состоянии (а), а также после отжигов при температуре 210 °С в течение 6 ч (б), 24 ч (в), 41 ч (г).

[122–129]. Для изучения реакционной диффузии были изготовлены два типа образцов Sc/Si: многослойные периодические покрытия, состоящие из тонких слоёв скандия и кремния, и трёхслойные покрытия, состоящие из более толстых слоёв. Первые образцы более удобны для исследования начальных стадий силицидообразования, вторые — для более поздних стадий (см. ниже). Период многослойных покрытий составлял 35 нм, число бислоёв равнялось 20. Толщины слоёв трёхслойного покрытия Si/Sc/Si составляли $\sim 100/270/100$ нм соответственно.

Для исследования механизма и кинетики силицидообразования проводились изотермические отжижки образцов в вакууме не хуже 10^{-3} Па в диапазоне температур 130–400 °С. После каждого отжига (длительностью, как правило, 1 ч) проводилось исследование структуры образцов (в первую очередь — определение толщины силицидных слоёв) с помощью малоугловой РД. Для контроля результатов, полученных из малоугловых рентгеновских спектров, образцы покрытий выборочно исследовались при помощи просвечивающей ЭМ. Результаты, полученные обоими методами, находились в хорошем согласии.

ЭМ-изображение поперечного среза МПП Sc/Si в исходном состоянии показано на рис. 6а. Видно, что между слоями поликристаллического скандия и аморфного кремния присутствуют аморфные прослойки состава ScSi толщиной ~ 3 нм [114], которые образовались в процессе нанесения покрытия. При нагреве в интервале температур 130–210 °С происходит рост толщины слоёв аморфного сплава, при этом толщина слоёв кремния и скандия соответственно уменьшается (рис. 6б, в) вплоть до полного истощения слоёв скандия (рис. 6г). Толщина аморфных перемешанных зон на противоположных межфазных границах раздела Sc-на-Si и Si-на-Sc примерно одинакова.

По изменению толщины слоёв скандия и кремния в ходе отжига можно оценить средний стехиометрический состав растущего аморфного сплава. На бинарной фазовой диаграмме Sc–Si имеется несколько силицидов: Sc₅Si₃, Sc₅Si₄, ScSi, ScSi_{1,22}–ScSi_{1,67} (Sc₄Si₅–Sc₃Si₅) [130]. Самый богатый кремнием силицид обладает широкой областью нестехиометрии. Известные плотности различных силицидов имеют близкие значения: $\rho(\text{Sc}_5\text{Si}_3) = 3,299 \text{ г см}^{-3}$, $\rho(\text{ScSi}) = 3,36 \text{ г см}^{-3}$, $\rho(\text{Sc}_3\text{Si}_5) = 3,393 \text{ г см}^{-3}$ [131], поскольку плотности скандия и кремния также не сильно различаются ($\rho(\text{Sc}) = 3,02 \text{ г см}^{-3}$ и $\rho(\text{Si}) = 2,33 \text{ г см}^{-3}$). Зная плотность и атомный вес ($M(\text{Sc}) = 45$ и $M(\text{Si}) = 28,1$) исходных компонентов, можно рассчитать отношение потреблённых в химической реакции толщин скандия, $\Delta h(\text{Sc})$, и кремния, $\Delta h(\text{Si})$, при образовании некоторого силицида Sc_mSi_n по формуле

$$\frac{\Delta h(\text{Sc})}{\Delta h(\text{Si})} = \frac{m\rho(\text{Si})M(\text{Sc})}{n\rho(\text{Sc})M(\text{Si})}. \quad (25)$$

Формула (25) следует из формулы (24).

Расчётные значения отношения (25) для силицидов Sc₅Si₃, Sc₅Si₄, ScSi, ScSi_{1,22}–ScSi_{1,67} (Sc₄Si₅–Sc₃Si₅) составляют 2,06, 1,54, 1,24 и 0,99–0,74 соответственно. Сравнивая рис. 6а и 6в, определяем, что на реакцию силицидообразования было израсходовано 6,2 нм Sc и 4,9 нм Si. В результате при этом образовалось два силицидных слоя толщиной 4,5 нм. В данной твердофазной реакции скандий и кремний расходуются в соотношении 1,27 : 1.

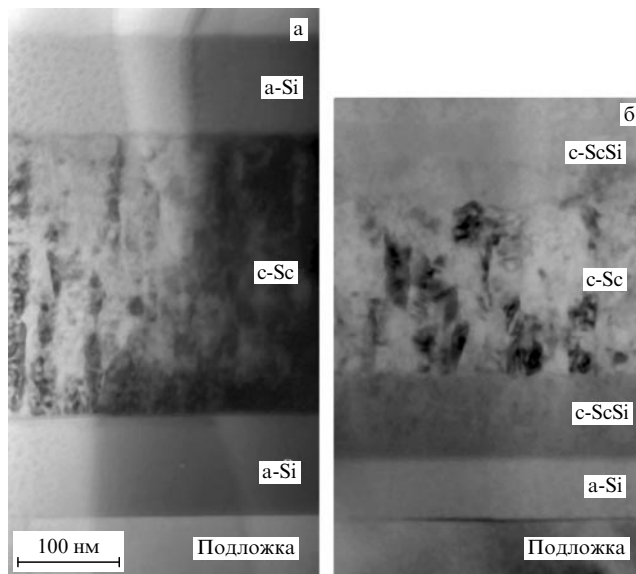
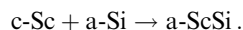


Рис. 7. ЭМ-изображения поперечных срезов трёхслойного покрытия Si/Sc/Si в исходном состоянии (а), а также после отжига при температуре 400 °С в течение 1 ч (б).

Такое соотношение объёмных долей скандия и кремния соответствует реакции образования силицида ScSi (1,24 : 1). Таким образом, в многослойных покрытиях Sc/Si процессы силицидообразования при температурах до 210 °С протекают по схеме твердофазной аморфизации, в результате которой образуется аморфный силицид скандия:



На рисунке 7 показаны ЭМ-изображения поперечных срезов трёхслойных структур Si/Sc/Si в исходном состоянии и после отжига при температуре 400 °С в течение 1 ч. Видно, что реакция силицидообразования в трёхслойных покрытиях протекает так же, как и в многослойных. Снова, сравнивая рис. 7а и рис. 7б, определяем, что 54 нм скандия прореагировало с 43 нм кремния и при этом образовалось 76 нм силицида. Общая толщина силицида, образованного в процессе реакции и при изотермическом отжиге, составляет 79 нм. Из этого следует, что скандий и кремний расходуются в соотношении 1,26 : 1 и состав силицида в трёхслойных покрытиях, так же как и в многослойных, соответствует стехиометрии ScSi. Таким образом, состав силицида на ранних и поздних стадиях не отличается, т.е. не зависит от толщины силицидного слоя, а также от исходной толщины слоёв покрытия. Расшифровка картин электронной микродифракции показала, что при отжиге при температуре 400 °С в течение 1 ч образуется кристаллический силицид скандия ScSi. Кристаллический силицид ScSi выявляется также на микродифракционной картине трёхслойного образца, отожжённого при температуре 350 °С в течение 11 ч. При данных условиях отжига силицид имеет примерно одинаковую толщину 79 нм. Таким образом, на начальных стадиях отжига трёхслойных структур формируется аморфный силицид скандия, который впоследствии кристаллизуется.

На рисунке 8 показаны картины малоугловой РД многослойных покрытий Sc/Si в исходном состоянии и

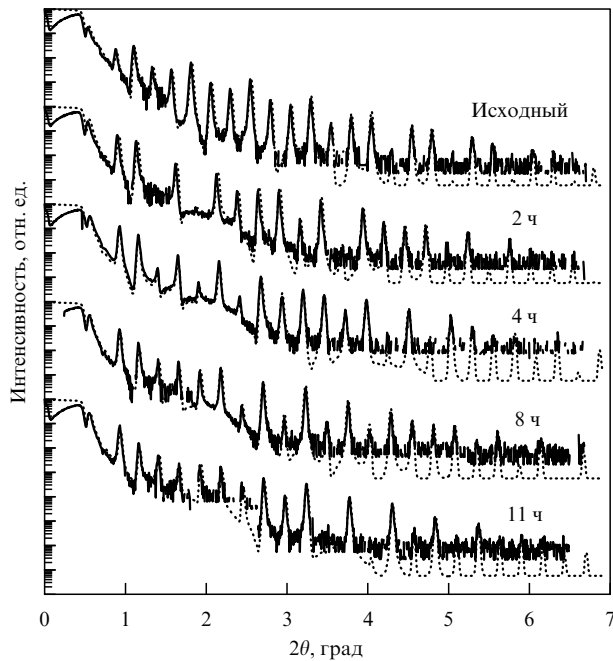


Рис. 8. Картины малоугловой рентгеновской дифракции от многослойного покрытия Sc/Si в исходном состоянии и после отжига при температуре 210 °С в течение 2, 4, 8 и 11 ч. Сплошные линии — эксперимент, пунктирные — расчёт.

после отжига при 210 °С. На спектре исходного образца мы видим ~ 25 брэгговских порядков отражения от периодической структуры многослойного покрытия, угловое положение которых определяется законом Брэгга с учётом преломления рентгеновских лучей. В отожжённых образцах количество брэгговских пиков, выявляемых на малоугловом спектре, остаётся практически неизменным по сравнению с исходным образцом. Это свидетельствует о том, что величина межфазных шероховатостей в процессе отжига существенно не изменяется. Наличие большого числа дифракционных пиков в исходном и отожжённом образцах позволяет вычислить период покрытия с точностью не хуже 0,05 нм.

Кроме того, дифракционная картина несёт в себе информацию о соотношении толщин сильно и слабо рассеивающих слоёв покрытия, так как полный набор интенсивностей гармоник (так называемый закон погасания) определяется этим соотношением. В общем случае закон погасания определяется интерференцией пучков излучения, отражённых от всех межслоевых границ покрытия. Как видно на рис. 6а, в покрытиях Sc/Si есть четыре типа границ: Si-на-ScSi, ScSi-на-Sc, Sc-на-ScSi, ScSi-на-Si. Однако, как показывает моделирование, шероховатость границ ScSi-на-Sc и Sc-на-ScSi существенно выше, чем шероховатость границ Si-на-ScSi и ScSi-на-Si. Величина межфазных шероховатостей на границах ScSi-на-Sc и Sc-на-ScSi составляет ~ 1 нм, а на границах Si-на-ScSi и ScSi-на-Si она вдвое меньше и равна ~ 0,5 нм. Действительно, на ЭМ-снимках границы ScSi-на-Sc и Sc-на-ScSi, т.е. границы слоя скандия, выглядят более шероховатыми, чем границы Si-на-ScSi и ScSi-на-Si (рис. 6а). Это представляется вполне оправданным, поскольку шероховатость поликристаллического скандия действительно может быть достаточно высокой по сравнению с шероховатостью аморфных слоёв кремния и силицида. Вклад шероховатых границ

слоя скандия в результирующую дифракционную картину относительно мал, поэтому закон погасания определяется в основном лишь положением границ ScSi-на-Si и Si-на-ScSi, т.е. толщиной слоя кремния, а точнее, отношением толщины слоя кремния к периоду МПП.

Реакция силицидообразования сопровождается изменением удельного объёма, а следовательно, и периода МПП (формула (17)). Изменение толщины силицида можно определить по изменению периода многослойной структуры ΔH :

$$\Delta h(\text{ScSi}) = 2,09 \Delta H. \quad (26)$$

Последнее соотношение следует из формулы (21) после подстановки значения коэффициента усадки (k) для силицида ScSi.

На рисунке 9 показаны картины малоугловой РД трёхслойных покрытий Si/Sc/Si в исходном состоянии и после отжига при 300 °С в течение 1, 4, 7 и 12 ч. Характер осцилляций интенсивности в области углов дифракции $2\theta < 2^\circ$ определяется главным образом толщиной верхнего слоя кремния. Это позволяет определить толщину с точностью ~ 0,5 нм и рассчитать толщину силицида по расходу кремния согласно формуле

$$\frac{\Delta h(\text{Si})}{\Delta h(\text{ScSi})} = 0,554. \quad (27)$$

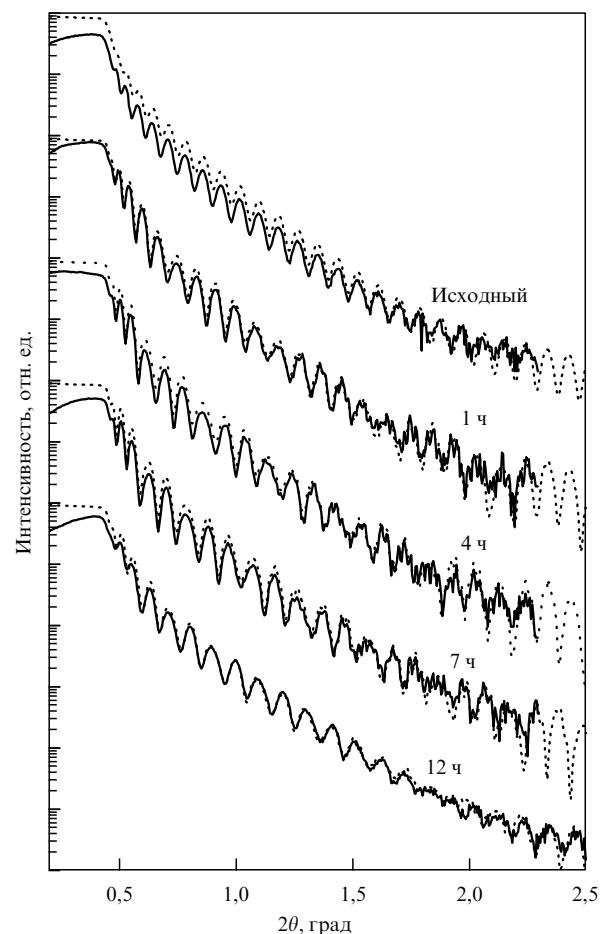


Рис. 9. Картины малоугловой рентгеновской дифракции от трёхслойного покрытия Si/Sc/Si в исходном состоянии и после отжига при 300 °С в течение 1, 4, 7 и 12 ч. Пунктирные линии — расчёт, сплошные линии — эксперимент.

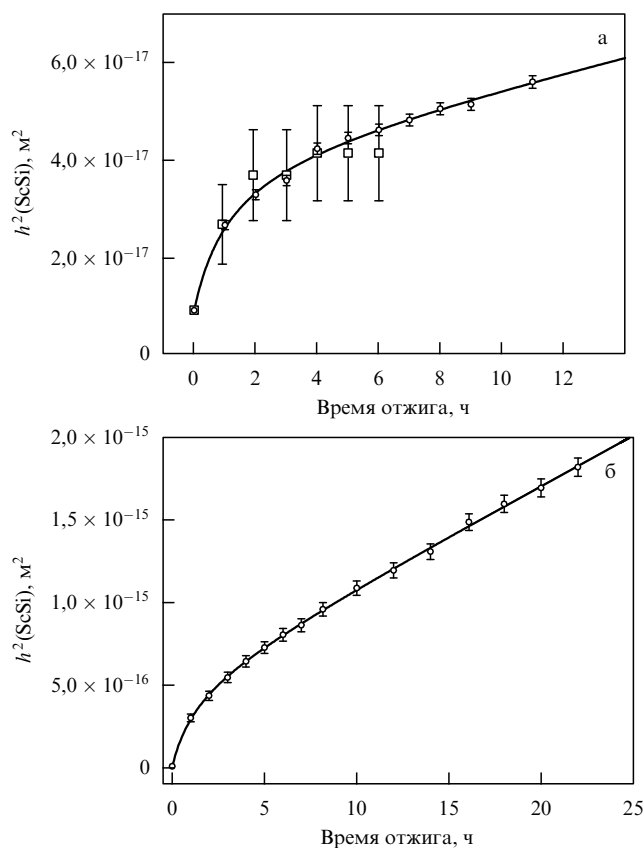


Рис. 10. Зависимость квадрата толщины силицида ScSi от времени отжига для многослойного покрытия Sc/Si при температуре отжига 210 °C (а) и трёхслойного покрытия Si/Sc/Si при температуре отжига 300 °C (б). Временные зависимости квадрата толщины силицида были аппроксимированы с использованием представлений о структурной релаксации аморфной фазы.

Данное соотношение следует из формулы (22) после подстановки соответствующих констант.

На рисунке 10а показана зависимость квадрата толщины аморфного силицида от времени отжига многослойного покрытия, $h^2(t)$, при температуре 210 °C. Видно, что характер роста силицида достаточно сложный. С одной стороны, зависимость толщины от времени явно нелинейная ($h \sim t$), откуда следует, что рост силицида не подчиняется граничной кинетике, т.е. не определяется скоростью химической реакции силицидообразования на границах раздела, а, по-видимому, задаётся скоростью массопереноса компонентов реакции через слой силицида. С другой стороны, рост силицида не подчиняется параболическому закону ($h^2 \sim t$), по крайней мере, на ранних стадиях роста, как должно быть при диффузионной кинетике. Линейная зависимость $h^2 \sim t$ угадывается лишь при очень длительных отжигах.

Проследить более поздние стадии диффузионного взаимодействия удобно на трёхслойных покрытиях, состоящих из достаточно толстых слоёв. Следует, однако, отметить, что процессы силицидообразования могут зависеть от структурного совершенства слоёв металла, которое в свою очередь может меняться с увеличением толщины слоёв. Такая тенденция наблюдалась на многослойных структурах Mo/Si [99–102, 105]. В нашем случае толщина слоёв скандия в трёхслойных структурах существенно больше, чем в многослойных; структура скандиевых слоёв также различна. Действительно, в

тонких слоях скандия наблюдаются две преимущественные ориентации, связанные с текстурой роста, а именно (002) и (101), в то время как для толстых слоёв скандия характерна лишь единственная ориентация (002). Структура скандия в трёхслойных образцах существенно более совершенна, чем в многослойных, о чём свидетельствует ширина дифракционных максимумов.

Поэтому для корректного сравнения результатов, полученных для многослойных и трёхслойных образцов, необходимо проверить, одинакова ли скорость роста силицида в них и не присутствуют ли какие-либо размерные эффекты. На рисунке 10а квадратиками показана зависимость роста силицида от времени отжига трёхслойных структур при температуре 210 °C. Ввиду меньшей точности определения толщины силицидного слоя по дифрактограммам от трёхслойных образцов, разброс точек для них существенно больше, чем для многослойных. Однако хорошо видно, что данные по трёхслойным плёнкам хорошо ложатся на данные по многослойным покрытиям. Следовательно, скорость роста силицида не зависит от структуры и толщины скандиевых слоёв, а значит, сравнение данных по трёхслойным и многослойным покрытиям вполне корректно.

Зависимости роста силицида от времени изотермического отжига трёхслойных плёнок при температурах 300, 350 и 400 °C аналогичны соответствующим зависимостям для многослойных структур. После начальной стадии нелинейного роста происходит переход к хорошо выраженной стадии роста по параболическому закону (рис. 10б).

Результаты данного исследования показывают, что картина роста аморфного силицида ScSi существенно отличается от классической. Во-первых, участок, соответствующий граничной кинетике ($h \sim t$), на рис. 10 отсутствует (в координатах $h^2(t)$ этот участок должен выглядеть как кривая, загибающаяся вверх). Это говорит о том, что с самых ранних стадий (по крайней мере, при толщине слоя силицида свыше 3 нм) рост силицида лимитируется диффузией, а не химической реакцией. Другими словами, критическая толщина промежуточной фазы (x_{β}^*), соответствующая смене кинетики роста, для системы Sc/Si составляет менее 3 нм.

Во-вторых, на ранних стадиях роста параболический закон ($h^2 \sim t$) не выполняется: зависимость квадрата толщины слоя силицида от времени носит нелинейный характер. Уменьшение угла наклона кривых $h^2(t)$ означает уменьшение эффективного коэффициента диффузии. Например, коэффициент диффузии при температуре 210 °C составляет в течение первого часа отжига $\sim 2 \times 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, в течение второго — $0,8 \times 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, а в течение одиннадцатого часа — $0,3 \times 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. На более поздних стадиях происходит переход в режим обычной реакционной диффузии, и зависимость квадрата толщины от времени становится линейной. Уменьшение скорости роста аморфного силицида наблюдается в системе Mo/Si [80], а также в металлических стёклах [17]. Ниже мы проанализируем возможные причины замедления диффузии на основе двух подходов: нелинейная диффузия и процессы релаксации структуры аморфных слоёв.

Учитывая то, что мы имеем дело с диффузией через сверхтонкие слои, необходимо принять во внимание возможность проявления размерных эффектов (см. раз-

дел 2.2). При малых толщинах движущая сила диффузии — градиент концентрации — становится очень большим, что и приводит к усилению диффузионного потока атомов. Другими словами, при малых толщинах зависимость потока от градиента концентрации становится очень сильной (нелинейной), что приводит к резкому ускорению процессов массопереноса. В модели нелинейной диффузии должна существовать некоторая критическая толщина перехода к линейной диффузии. При этом модель не предполагает зависимости критической толщины от температуры отжига. Однако на рис. 10 видно, что толщина перехода к линейной стадии растёт с увеличением температуры. Критическая толщина перехода от режима неравновесной диффузии к равновесной (параболической) может быть определена из уравнения (30) (см. ниже) и рис. 10 при условии, что неравновесный коэффициент диффузии (D_{neq}) становится равным равновесному ($D_{\text{eq}} = D_{\text{par}}$). Критическая толщина равна 6,0, 8,6, 31,6 и 91 нм для температур отжига 130, 210, 300 и 400 °С соответственно. Это ставит под сомнение адекватность описания кинетики роста силицида, включающего размерные эффекты.

Учитывая сильно неравновесные условия получения покрытий (закалка из паровой фазы на холодную подложку) и низкую степень совершенства слоёв, состоящих из нанокристаллического скандия, аморфных слоёв кремния и силицида, можно предположить, что покрытия в исходном состоянии содержат большое количество неравновесных дефектов вакансионного типа, избыточный свободный объём и т.д. В этом случае замедление диффузии при отжиге может быть вызвано протеканием процессов структурной релаксации и аннигиляцией избыточного свободного объёма в слое аморфного силицида, что приводит к снижению диффузионной проницаемости силицидного слоя. Такой подход применялся, в частности, в работе [86] для анализа кинетики роста силицида в системе Mo/Si. Присутствие избыточного свободного объёма приводит к возникновению дополнительного члена (D_{neq}) в выражении для коэффициента диффузии, описывающего диффузию по неравновесным дефектам:

$$D = D_{\text{eq}} + D_{\text{neq}}, \quad (28)$$

$$D_{\text{neq}} = \left[\frac{1}{D_{\text{in}}} + t \frac{d(1/D_{\text{neq}})}{dt} \right]^{-1}, \quad (29)$$

D_{in} — коэффициент диффузии в начальный момент времени. По мере увеличения длительности отжига неравновесная составляющая коэффициента диффузии уменьшается и при бесконечном времени отжига обращается в нуль. С учётом неравновесной составляющей коэффициента диффузии параболический закон роста ($h^2 = 4Dt$) трансформируется в

$$h^2 = 4 \left\{ \left[\frac{1}{D_{\text{in}}} + t \frac{d(1/D_{\text{neq}})}{dt} \right]^{-1} + D_{\text{eq}} \right\} t. \quad (30)$$

С учётом того, что к моменту начала отжига уже существуют прослойки силицида толщиной h_0 , получаем окончательное выражение для роста силицида при изотермическом отжиге:

$$h^2 - h_0^2 = 4 \left\{ \left[\frac{1}{D_{\text{in}}} + t \frac{d(1/D_{\text{neq}})}{dt} \right]^{-1} + D_{\text{eq}} \right\} t. \quad (31)$$

Формула (31) использовалась для аппроксимации экспериментальных данных по росту силицида. Результаты

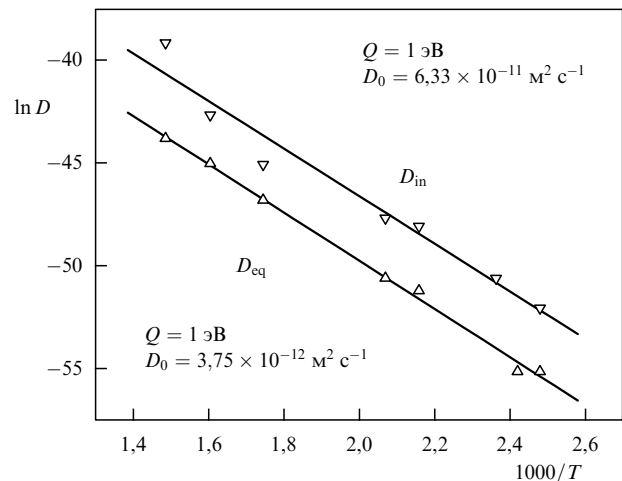


Рис. 11. Зависимость Аррениуса для роста силицида ScSi на начальных и на более поздних стадиях, где выполняется параболический закон.

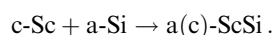
аппроксимации показаны на рис. 10а, б сплошными тонкими линиями. Подгоночными параметрами были коэффициенты диффузии на параболическом участке роста (D_{eq}), а также в начальный момент времени (D_{in}) (время отжига $t = 0$). Графики Аррениуса для D_{eq} и D_{in} показаны на рис. 11. Энергия активации диффузии для участка параболического роста составляет 1,0 эВ, а предэкспоненциальный множитель $D_0 = 4 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$.

Методом диффузионных меток нами установлено (см. далее раздел 8.2), что быстрым диффузантом в системе Sc/Si является кремний. Собственный коэффициент диффузии кремния превышает указанный параметр для скандия приблизительно в 20 раз. Поэтому приведённые параметры диффузии (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) относятся к диффузии кремния в слое силицида ScSi.

Графики Аррениуса дают низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя ($Q = 1,0 \text{ эВ}$, $D_0 = 4 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$). В наших экспериментах силицид скандия остаётся аморфным в многослойных структурах при всех временах и температурах отжига; он также аморфный на начальных стадиях отжига трёхслойных структур. При определённых условиях отжига ($T_{\text{ан}} = 400 \text{ °С}$, $t_{\text{ан}} \leq 1 \text{ ч}$ и $T_{\text{ан}} = 300 \text{ °С}$, $t_{\text{ан}} \leq 11 \text{ ч}$) силицид кристаллизуется в трёхслойных образцах. Мы не обнаруживаем (в пределах точности измерения) изменения энергии активации при переходе от диффузии кремния в аморфном силициде к диффузии кремния в кристаллическом силициде ScSi. Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, на начальных стадиях кристаллизации силицидный слой может представлять смесь аморфной и кристаллической фаз, так называемое аморфно-кристаллическое состояние. Во-вторых, при низких температурах отжига образуется кристаллический силицид с несовершенной структурой. При низких температурах отжига в силициде с низким кристаллическим совершенством существенную роль играет диффузия по дефектам кристаллического строения, таким как дислокации и межзёренные границы. Энергия активации диффузии по дефектам кристаллического строения существенно ниже, чем в объёме совершенного кристалла.

Процесс аннигиляции свободного объёма должен сопровождаться сужением спектра энергий активации диффузии в аморфном веществе и приводить к повышению средней эффективной энергии активации. Однако значительный разброс экспериментальных точек на графике Аррениуса для D_{in} не позволяет определить с достаточной точностью значение энергии активации на начальных стадиях роста силицида. В среднем коэффициент диффузии в начальный момент времени превосходит равновесный коэффициент диффузии в 15–20 раз. Это соответствует увеличению энергии в результате структурной релаксации на 0,1 эВ, что находится в пределах ошибки измерения энергии активации для D_{in} .

Таким образом, в интервале температур 130–400 °C процессы силицидообразования в плёночных системах Sc/Si протекают по схеме твердофазной реакции:



Состав образующегося силицида близок к ScSi. На начальных стадиях роста силицид скандия аморфный. При отжиге трёхслойных образцов (400 °C, ≤ 1 ч и 300 °C, ≤ 11 ч) силицид кристаллизуется примерно при одинаковой толщине 79 нм. Состав и скорость роста силицида не зависят от толщины слоёв скандия и кремния. Рост аморфного силицида с самых ранних стадий ($h \geq 3$ нм) происходит по диффузионной кинетике. Участок, соответствующий реакционно-контролируемой кинетике ($h \sim t$), не обнаруживается. Диффузия атомов кремния через слой силицида характеризуется низким значением энергии активации (1,0 эВ) и предэкспоненциального множителя $D_0 = 4 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. На начальных стадиях рост аморфного силицида имеет явно выраженный нелинейный характер (параболический закон роста $h^2 \sim t$ не выполняется). С увеличением времени отжига происходит переход к классическому параболическому закону роста, коэффициент диффузии уменьшается при этом в 15–20 раз. Кинетика роста силицида хорошо описывается на основе представлений о структурной релаксации и аннигиляции свободного объёма в слое растущего силицида.

8.2. Выявление преимущественного диффузанта в системе Sc/Si методом диффузионных меток

Для определения преимущественного диффузанта в тонкоплёночных диффузионных парах металл/кремний и металл/металл используются диффузионные метки — обычно это несплошные слои вольфрама. Смещение меток, вызванное эффектом Киркендалла, определяется методом обратного резерфордовского рассеяния. Эффект Киркендалла обусловлен неконсервативным перемещением дислокационных дефектов в диффузионной зоне за счёт избыточных вакансий, возникающих из-за различия парциальных коэффициентов диффузии компонентов [8]. Данная методика успешно использовалась для диффузионных пар, состоящих из плёнок толщиной в несколько сотен нанометров или более [6]. Однако в случае МПП Sc/Si наноразмерной толщины метод обратного резерфордовского рассеяния непригоден из-за его низкого пространственного разрешения по глубине. Метод ORP не позволяет регистрировать сдвиг маркера на расстояние меньше нескольких десятков нанометров (≈ 30 нм), что соизмеримо с величиной периода МПП. В работе [6] предлагается метод, который даёт возможность определять смещения маркера

меньшие, чем 0,1–0,2 нм. Периодичность слоёв в МПП позволяет использовать малоугловую рентгеновскую дифракцию для прецизионного определения положения маркеров. Как будет показано ниже, метод малоугловой рентгеновской дифрактометрии в сочетании с ЭМ поперечных срезов позволяет определять соотношение парциальных коэффициентов диффузии на самых ранних стадиях интердиффузии.

Диффузионные метки обычно размещаются на межфазной границе диффузионной пары, но такой метод неприменим для слоёв наноразмерной толщины из-за эффекта увлечения меток движущейся межфазной границей при отжиге [6]. Отрыв меток от межфазной границы приводит к образованию дополнительной межфазной границы и, как следствие, к потреблению дополнительной энергии. В этом случае между межфазной границей и метками возникает эффективная сила притяжения, которая и вызывает эффект увлечения меток движущейся межфазной границей раздела. Тарди и Ту изучали рост промежуточной фазы Al_3Ti в двухслойной плёночной структуре Al/Ti и наблюдали эффект увлечения меток в течение достаточно длительного времени диффузионного отжига [132]. Только при толщине интерметаллида 500 нм происходил отрыв диффузионных меток от движущейся межфазной границы. Чтобы избежать этого артефакта, мы разместили диффузионные метки внутри силицидного слоя. Для этого была предложена следующая методика нанесения слоёв МПП с диффузионными метками.

Многослойные периодические композиции Sc/W/Si/W с вольфрамовыми диффузионными метками получались аналогично МПП Sc/Si, но процедура нанесения включала осаждение двух вольфрамовых слоёв толщиной $\sim 0,14$ нм в каждом периоде. Вольфрамовые слои получались методом магнетронного распыления. Скорость осаждения вольфрамовых слоёв была малой ($0,025 \text{ нм с}^{-1}$) для формирования островковой структуры вольфрамсодержащего слоя. Для разделения диффузионно-индуцированной миграции диффузионных меток и движения межфазной границы Si-na-ScSi мы разместили по два вольфрамсодержащих слоя в каждом периоде МПП. Каждый период МПП состоял из шести осаждённых слоёв Sc(4,5)/W(4,5)/Sc(54,7)/W(4,5)/Sc(4,5)/Si(54,7), где числа в скобках показывают время осаждения каждого слоя в секундах. Таким образом, первый вольфрамовый слой осаждался на скандиевый субслой толщиной 1 нм, второй вольфрамовый слой покрывался скандиевым субслоем такой же толщины, 1 нм. Как будет показано ниже, данная технологическая операция привела к ожидаемому результату, а именно диффузионные метки размещались внутри силицидных слоёв, которые сформировались в процессе изготовления многослойной структуры. Затем МПП подвергались изотермическому отжигу в интервале температур 210–250 °C в вакууме. Определение параметров многослойных структур, включающих период МПП, толщину индивидуальных слоёв и положение меток, выполнялось при помощи малоугловой РД по методике, описанной выше.

Электронно-микроскопические изображения МПП Sc/W/Si/W с диффузионными метками в исходном состоянии и после отжига при температуре 230 °C в течение 1 и 6 ч показаны на рис. 12 [133]. Вследствие высокой абсорбционной способности вольфрама, диффузионные метки легко выявляются на фоне относительно лёгких

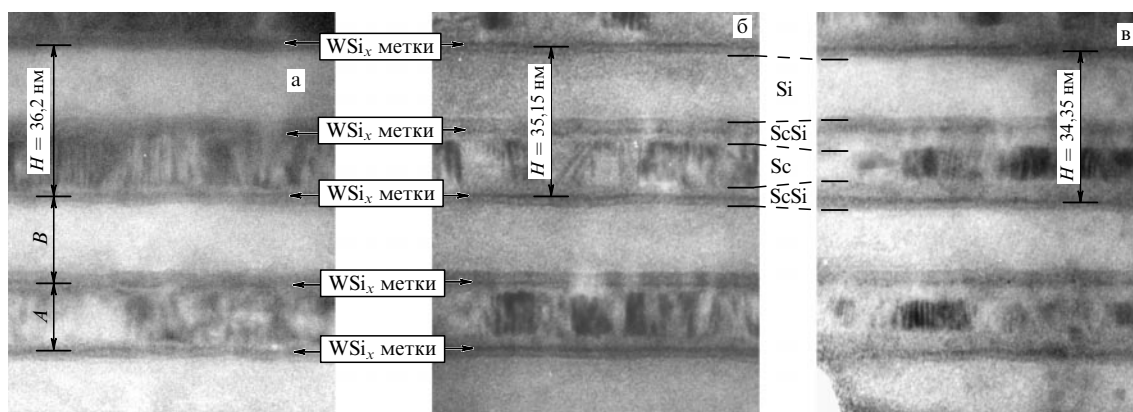


Рис. 12. ЭМ-изображение поперечного среза многослойной структуры Sc/W/Si/W с диффузионными метками на основе вольфрама в исходном состоянии (а) и после отжига при температуре 230 °С в течение 1 ч (б) и 6 ч (в).

силицидных слоёв. Диффузионные метки расположены внутри аморфных силицидных слоёв (примерно в середине). Это означает, что межфазные границы раздела либо не притягивают метки, либо их отрыв от границ раздела уже произошёл. Таким образом, мы можем исключить эффект увлечения меток движущейся межфазной границей раздела при последующем отжиге.

При изотермическом отжиге аморфный силицид скандия растёт преимущественно между диффузионными метками и слоем скандия, в то время как расстояние между метками и межфазной границей ScSi-на-Si (Si-на-ScSi) заметно не увеличивается (рис. 12б, в). Из этого следует, что основной массоперенос обеспечивается атомами кремния. Атомы кремния диффундируют из слоя чистого кремния через слой силицида скандия к межфазной границе Sc-на-ScSi (ScSi-на-Sc), где и осуществляется реакция силицидообразования. Таким образом, парциальный коэффициент диффузии атомов кремния значительно превосходит соответствующий параметр для скандия в силициде скандия.

Как следствие асимметрии интердиффузии, расстояние A (см. рис. 13) между диффузионными метками через слой Sc увеличивается, в то время как расстояние B между метками через слой Si уменьшается. Прецизионное измерение изменений A и B в процессе изотермического отжига позволяет определить отношение парциальных коэффициентов диффузии $R = D(\text{Si})/D(\text{Sc})$. Хотя электронная микроскопия даёт наглядную картину роста силицида, мы использовали малоугловую рентгеновскую дифрактометрию для прецизионного определения изменения расстояния между метками A и B . Вольфрамовые слои, несмотря на малую толщину, очень сильно влияют на распределение интенсивности в малоугловом спектре. Это даёт возможность прецизионно измерить расстояние между метками посредством моделирования малоуглового спектра. Изменение толщины образовавшегося моносилцида скандия, $\Delta h(\text{ScSi})$, вычислялось по изменению периода многослойной структуры по формуле (26), а толщины потреблённых компонентов $\Delta h(\text{Si})$ и $\Delta h(\text{Sc})$ вычислялись по формулам, аналогичным (22), (23).

Результаты расчёта $\Delta h(\text{Sc})$, $\Delta h(\text{Si})$ и $\Delta h(\text{ScSi})$ для 1, 2, 6 и 16 ч диффузионного отжига при температуре 230 °С приведены в табл. 2. Например, период многослойной структуры уменьшился на 1,05 нм после отжига в течение одного часа. Это означает, что толщина каждого сили-

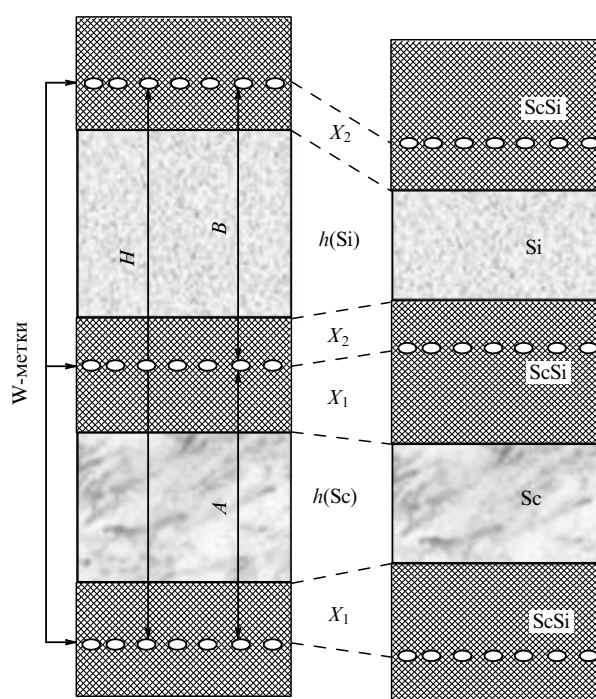


Рис. 13. Схема многослойной структуры Sc/W/Si/W с диффузионными метками, поясняющая расчёт отношения парциальных коэффициентов диффузии ($R = D(\text{Si})/D(\text{Sc})$).

цидного слоя увеличилась на 2,2 нм, а толщина слоёв скандия и кремния уменьшилась на 3 нм и 2,43 нм соответственно.

Анализ движения диффузионной метки для промежуточного сплава, применённый к многослойной структуре [134], даёт простое выражение для отношения парциальных коэффициентов диффузии кремния и скандия:

$$R = \frac{D(\text{Si})}{D(\text{Sc})} = \frac{m}{n} \frac{\Delta X_1}{\Delta X_2}, \quad (32)$$

где ΔX_1 — увеличение расстояния X_1 между межфазной границей Sc-на-ScSi и диффузионной меткой, а ΔX_2 — увеличение расстояния X_2 между межфазной границей ScSi-на-Si и диффузионной меткой (см. схему на рис. 13) и m/n — отношение количества атомов скандия и кремния в силициде.

Таблица 2. Параметры многослойной структуры Sc/W/Si/W в исходном состоянии и после отжига

Время отжига, часы ($T_{\text{ан}} = 230^\circ\text{C}$)	Параметры многослойной структуры, нм									$R = D(\text{Si})/D(\text{Sc})$
	H	A	B	ΔH	$\Delta h(\text{ScSi})$	$\Delta h(\text{Sc})$	$\Delta h(\text{Si})$	$2\Delta X_1$	$2\Delta X_2$	
0	36,2	13,2	23,0	0	0	0	0	0	0	
1	35,15	14,4	20,8	1,05	$2 \times 2,2$	3,0	2,43	4,2	0,18	23
2	34,9	14,6	20,3	1,30	$2 \times 2,7$	3,7	3,0	5,2	0,26	20
6	34,35	15,2	19,15	1,85	$2 \times 3,9$	5,3	4,3	7,3	0,38	19,1
16	33,6	16,1	17,5	2,6	$2 \times 5,4$	7,4	6,0	10,3	0,52	19,9

Из рисунка 13 видно, что $A = 2X_1 + h(\text{Sc})$, $B = 2X_2 + h(\text{Si})$. Принимая во внимание, что во время роста силицида интервал A увеличивается, а интервал B уменьшается, получим:

$$2\Delta X_1 = \Delta A + \Delta h(\text{Sc}), \quad (33)$$

$$2\Delta X_2 = \Delta h(\text{Si}) - \Delta B, \quad (34)$$

где ΔX_1 , ΔA , $\Delta h(\text{Sc})$, ΔX_2 , $\Delta h(\text{Si})$, ΔB — изменения абсолютных величин толщины соответствующих слоёв и интервалов. Так как для силицида ScSi коэффициент $m/n = 1$, окончательно получим:

$$R = \frac{\Delta A + \Delta h(\text{Sc})}{\Delta h(\text{Si}) - \Delta B}. \quad (35)$$

Результаты расчёта отношения парциальных коэффициентов диффузии $R = D(\text{Si})/D(\text{Sc})$ приведены в табл. 2. Парциальный коэффициент диффузии кремния превосходит парциальный коэффициент диффузии скандия. Таким образом, рост аморфного силицида скандия ScSi лимитируется диффузией атомов кремния через силицидный слой к межфазным границам ScSi-на-Sc и Sc-на-ScSi, где в основном и происходит реакция силицидообразования.

Большое различие парциальных коэффициентов диффузии типично для ряда бинарных систем переходный металл/кремний, особенно для тех, которые склонны к твердофазной аморфизации. В последнем случае диффузионная асимметрия рассматривается как одна из возможных причин или даже необходимое условие кинетической стабильности аморфной фазы по отношению к кристаллической [35]. Действительно, рост аморфного силицида может совершаться только за счёт массопереноса наиболее подвижных атомов, в то время как для реконструкции аморфной структуры в кристаллическую решётку необходима подвижность обоих типов атомов, если речь идет о бинарной системе. Поэтому в некоторых случаях аморфизация происходит, а кристаллизация нет, несмотря на то, что оба процесса контролируются диффузией.

9. Диффузия и фазообразование в многослойных системах молибден/кремний

9.1. Кинетика фазообразования в многослойных системах Mo/Si

Период многослойной структуры в исходном состоянии составлял $H = 11,32$ нм. Согласно данным электронной микроскопии [135, 136] в исходном состоянии толщина АПЗ на межфазной границе раздела Mo-на-Si составляет $h(\text{Mo-на-Si}) = 1,2$ нм, а на межфазной границе раздела

Si-на-Mo толщина АПЗ $h(\text{Si-на-Mo}) = 0,6$ нм. Отжиг при температуре 340°C в течение 30 ч приводит к увеличению толщины аморфных перемешанных зон на обеих межфазных границах. При этом толщина АПЗ на границе Mo-на-Si увеличилась примерно на 1 нм, а на противоположной границе примерно на 0,5 нм. Скорость роста АПЗ на границе Mo-на-Si существенно превосходит её рост на противоположной границе Si-на-Mo. При изотермическом отжиге сохраняется тенденция, описанная в разделах 4 и 7 и связанная с асимметричным ростом АПЗ в МПП Mo/Si в процессе их получения. Прямые ЭМ-наблюдения подтверждаются данными моделирования малоугловых рентгеновских спектров. Спектры малоугловой РД исходных и отожжённых МПП моделировались четырёхслойной моделью в предположении о формировании на обеих межфазных границах раздела аморфных перемешанных зон, которые имеют средний состав, соответствующий дисилициду молибдена. Состав образующегося силицида в исходных и отожжённых многослойных структурах был установлен в наших работах [100, 101, 103, 104].

Толщина АПЗ после каждого отжига определялась методом моделирования малоугловых рентгеновских спектров. После некоторых отжигов толщины, полученные путём моделирования, проверялись прямым методом ЭМ поперечных срезов, как и в случае многослойных систем Sc/Si. На начальных стадиях отжига наблюдается быстрый рост толщины АПЗ, который существенно замедляется при больших временах отжига. Особенно сильное замедление роста АПЗ наблюдается на межфазной границе раздела Si-на-Mo. На рисунке 14 показаны кинетические кривые (зависимость квадрата толщины слоя MoSi_2 от времени отжига) роста дисилицида молибдена MoSi_2 на межфазных границах раздела Mo-на-Si и Si-на-Mo соответственно в многослойных покрытиях Mo/Si, отожжённых при температуре 380°C . Аппроксимация кинетических кривых (см. рис. 14) осуществлялась исходя из релаксационной модели [86–89] по формуле (31), где h_0 — толщина АПЗ в исходных многослойных структурах, равная 1,2 и 0,6 нм для межфазных границ Mo-на-Si и Si-на-Mo соответственно.

Из приведённых рисунков видно, что кинетические кривые хорошо описываются релаксационной моделью аморфного вещества. Найденные значения равновесных коэффициентов диффузии (D_{eq}) составляют $2,29 \times 10^{-23}$ и $2,36 \times 10^{-25} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для межфазных границ Mo-на-Si и Si-на-Mo. Таким образом, на участке параболического роста дисилицида молибдена коэффициент диффузии на границе Mo-на-Si на два порядка больше, чем на границе Si-на-Mo. Далее будет показано, что преимущественным диффузантом в системе Mo/Si является кремний; обсуждаются возможные причины асимметрии коэффициен-

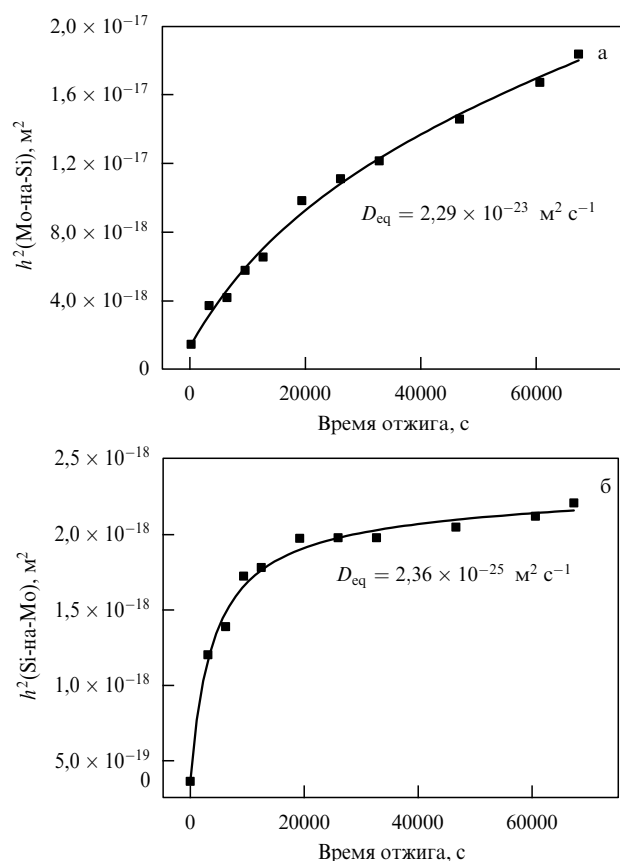


Рис. 14. Зависимость квадрата толщины дисилицида молибдена MoSi_2 на межфазной границе раздела Мо-на-Si (а) и Si-на-Mo (б) в МПП Mo/Si при температуре отжига 380°C от времени отжига.

тов диффузии кремния на различных межфазных границах раздела.

На рисунке 15 показаны графики Аррениуса, построенные для равновесных коэффициентов диффузии D_{eq} , вычисленных из релаксационной модели (а), а также из углов наклона зависимости $(h^2 - h_0^2)$ от времени отжига (б) и из углов наклона зависимостей ΔH^2 от времени отжига (в) при больших временах отжига. Энергии активации, найденные из всех трёх зависимостей, в пределах точности измерений имеют примерно одинаковую величину. Равновесный коэффициент диффузии, согласно формуле (31), определяет коэффициент диффузии на поздних стадиях отжига, когда выполняется параболический закон диффузии, т.е. на участке линейной зависимости $(h^2 - h_0^2)$ от времени диффузионного отжига. График на рис. 15б построен из углов наклона линейной аппроксимации зависимости $(h^2 - h_0^2)$ от времени отжига на линейном участке указанной зависимости. В случае выполнения параболического закона диффузии отношение $(h^2 - h_0^2)/t$ пропорционально коэффициенту диффузии. График на рис. 15в построен из углов наклона зависимостей ΔH^2 от времени отжига на участке линейной зависимости ΔH^2 от времени, т.е. при больших временах. Толщина образованного при отжиге силицида пропорциональна уменьшению периода многослойной структуры (см. формулу (21)). Как следует из рис. 14б, рост аморфной перемешанной зоны на межфазной границе Si-на-Mo очень сильно замедляется при больших временах отжига. Таким образом, изменение периода многослойной структуры в данном случае определяется

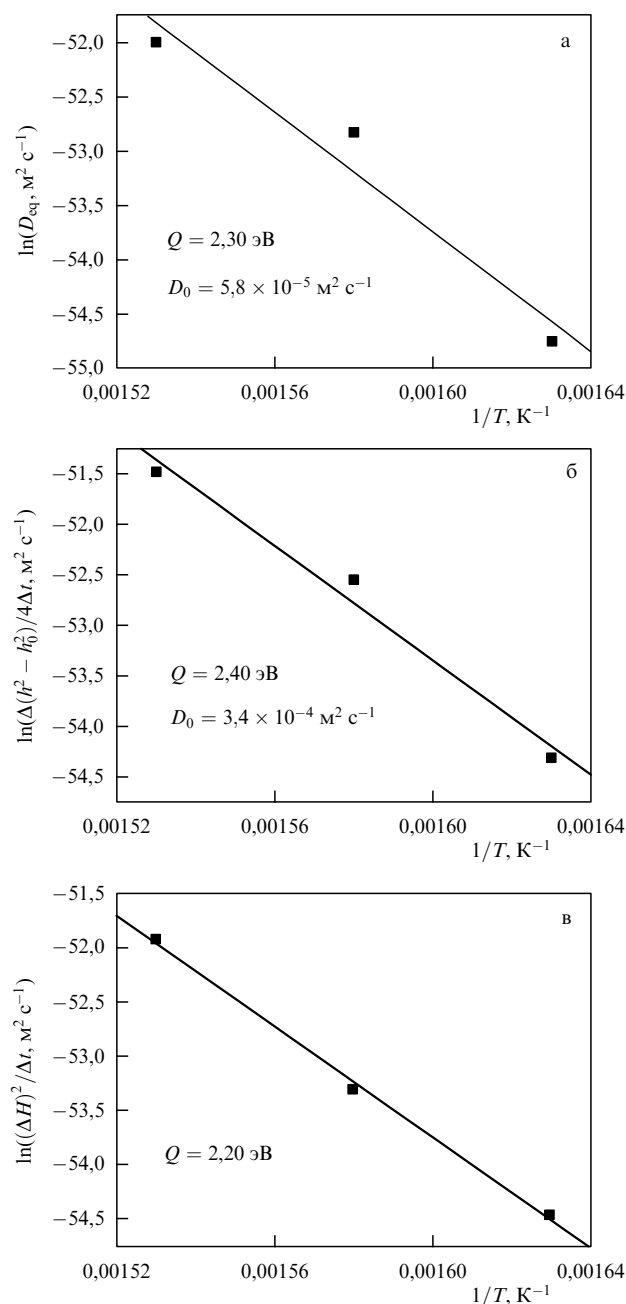


Рис. 15. Зависимости Аррениуса, построенные для равновесных коэффициентов диффузии D_{eq} , вычисленных из релаксационной модели (а), а также из углов наклона зависимостей $(h^2 - h_0^2)$ от времени отжига (б) и углов наклона зависимостей ΔH^2 от времени отжига (в) при длительном отжиге.

в основном увеличением толщины АПЗ на границе Мо-на-Si. Вследствие этого все три приведённых графика Аррениуса отражают одно и то же, а именно изменение коэффициента диффузии на участке параболического роста силицида на межфазной границе раздела Мо-на-Si. Поэтому полученные из всех трёх зависимостей энергии активации имеют близкие значения $Q = 2,2-2,4 \text{ эВ}$. Близкое значение энергии активации $Q = 2,4 \text{ эВ}$ получено авторами работы [80], которые измеряли толщину аморфных силицидных прослоек в отожжённых многослойных периодических покрытиях Mo/Si с периодом $H \approx 7 \text{ нм}$ прямым методом электронной микроскопии поперечных срезов.

9.2. Структура, диффузия и фазообразование в многослойных композициях Mo/Si, приготовленных с использованием потенциала смещения на подложке

Структурное состояние исходных многослойных структур Mo/Si с периодом $H \approx 35$ нм, полученных с использованием потенциала смещения на подложке $U_b(\text{Si}) = -75$ В и $U_b(\text{Mo}) = -50$ В для слоёв кремния и молибдена, характеризуется высоким уровнем механических напряжений в слое молибдена. Напряжения и период решётки Mo в ненапряжённом сечении (a_0) в исходном и отожжённом образцах определялись методом наклонных съёмов (метод $\sin^2 \psi$). Периоды решётки (a), необходимые для построения графика ($a - \sin^2 \psi$), рассчитывались по угловому положению дифракционных максимумов от плоскостей типа $\{321\}$ и $\{220\}$ с различными углами наклона ψ относительно поверхности. Деформации ε_{11} и напряжения σ_{11} определялись в модели симметричного двухосного напряжённого состояния [137] по формулам

$$\varepsilon_{11} = \frac{a_{11} - a_0}{a_0}, \quad (36)$$

$$\sigma_{11} = \frac{1}{1 - \nu} \varepsilon_{11} E, \quad (37)$$

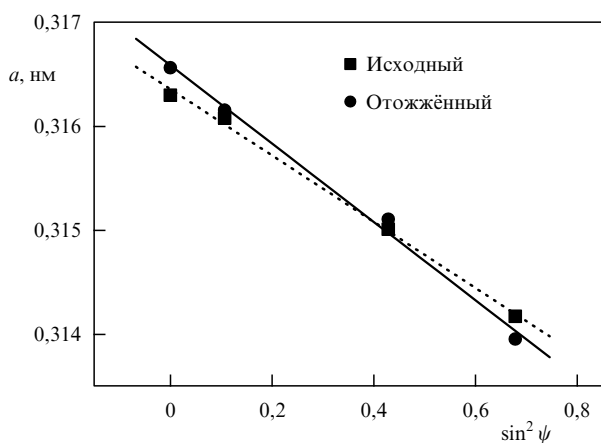


Рис. 16. Зависимость параметра решётки молибдена от $\sin^2 \psi$ исходного и отожжённого образцов при $T_{\text{ан}} = 400^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Угол ψ — угол между отражающими плоскостями и плоскостью залегания слоёв многослойной композиции.

где a_{11} — величина периода решётки молибдена в плоскости многослойной композиции, полученная экстраполяцией графика ($a - \sin^2 \psi$) к значению $\sin^2 \psi = 1$; a_0 — величина периода решётки молибдена в ненапряжённом сечении, определённая по графику ($a - \sin^2 \psi$) при значении $\sin^2 \psi_0 = 2\nu/(1 + \nu) = 0,466$; $\nu = 0,304$ — коэффициент Пуассона [138]; $E = 3,178 \times 10^5$ МПа — модуль Юнга [138].

На рисунке 16 приведены графики ($a - \sin^2 \psi$) для исходного и отожжённого образцов при $T_{\text{ан}} = 400^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. В исходном образце формируются значительные сжимающие деформации и напряжения: $\varepsilon_{11} = -5,4 \times 10^{-3}$ и $\sigma_{11} = -2467$ МПа. Экспериментально определённый период Mo, $a_0 = 0,31487$ нм, близок к табличному значению 0,31474 нм [138]. Период решётки в ненапряжённом состоянии практически не меняется во время отжига и составляет $a_0 = 0,31483$ нм. Высокий уровень сжимающих напряжений в слоях Mo обусловлен использованием потенциала смещения $U_b(\text{Mo}) = -50$ В при осаждении слоёв молибдена. Потенциал смещения приводит к извлечению ионов Ag^+ из плазмы магнетронного разряда, бомбардировке ими растущей поверхности Mo-слоя и генерации собственных междоузельных атомов. Собственные междоузельные атомы, осаждаясь на краевых дислокациях или образуя петли внедрения, создают дополнительные узлы в плёнке Mo и генерируют сжимающие напряжения [139, 140]. В процессе отжига сжимающие деформации и напряжения в слое Mo увеличились по сравнению с исходным образцом и составили: $\varepsilon_{11} = -6,4 \times 10^{-3}$ и $\sigma_{11} = -2918$ МПа.

На рисунке 17 приведены данные ЭМ-наблюдений образцов, отожжённых при 350°C в течение 40 ч и при 400°C в течение 3 ч соответственно. ЭМ-изображение исходного образца показано на рис. 5в. Как видно из приведённых изображений, силицидная фаза растёт только со стороны межфазной границы Mo-на-Si и трёхслойная модель многослойного покрытия сохраняется. На обоих ЭМ-изображениях отожжённых образцов в слое силицида видны кристаллы, что свидетельствует о кристаллической структуре силицида при данных условиях отжига. Кроме того, при меньших увеличениях и значительной недофокусировке (~ 200 нм) объективной линзы на межфазной границе MoSi_2 -на-Si виден дополнительный слой, более светлый, чем кремний (рис. 18). Этот слой хорошо выявляется при больших временах отжига и достаточно большой толщине сили-

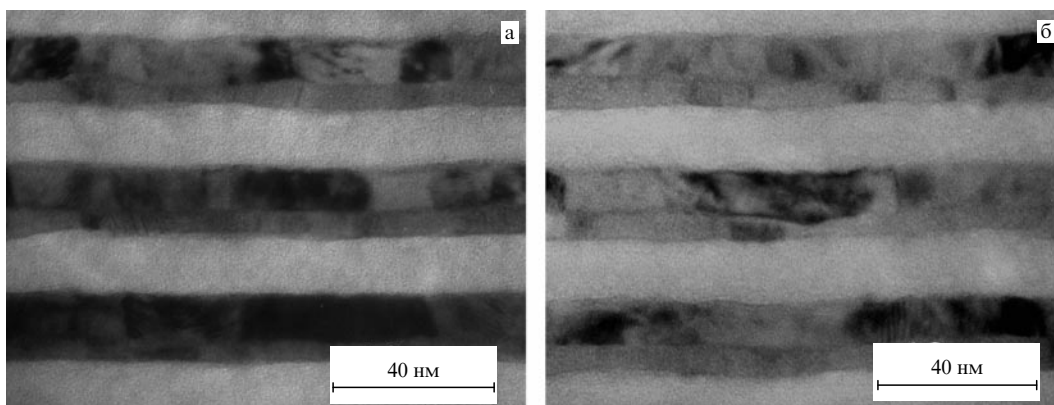


Рис. 17. ЭМ-изображение образца, отожжённого при $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$ в течение 40 ч, $H = 32,8$ нм (а) и при $T_{\text{ан}} = 400^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, $H = 33$ нм (б). Кремниевая подложка внизу (не показана).

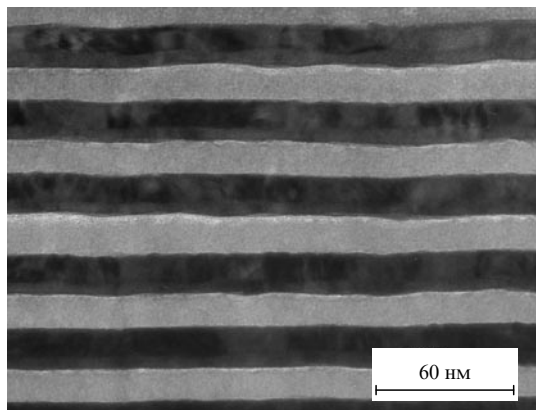


Рис. 18. ЭМ-изображение образца, отожжённого при 350 °С в течение 40 ч. Изображение получено при значительной недофокусировке (~ 200 нм) объективной линзы. Кремниевая подложка внизу (не показана).

цидного слоя. Обычно такой фазовый контраст характерен для выделений, имеющих более низкую плотность по сравнению с матрицей [141], и такой контраст наблюдали на мелких порах [142]. На некоторых ЭМ-изображениях поперечных срезов отожжённых образцов наблюдается расслоение МПП вдоль этих слоёв пониженной плотности. Суммарная толщина силицида при данных условиях отжига примерно одинакова и составляет ~ 6,5 нм. Поскольку исходная толщина силицида равнялась 1,4 нм, то в процессе отжига дополнительно образовался силицид толщиной $\Delta h(\text{MoSi}_2) \sim 5,1$ нм.

В отожжённых образцах существенно изменяется спектр малоугловой рентгеновской дифракции по сравнению со спектром исходного образца. В исходных многослойных периодических покрытиях на малоугловом спектре наблюдается 25 брэгговских пиков, а в отожжённом МПП их только 17. Погасание дальних порядков отражения обусловлено увеличением межфазных шероховатостей и связано с ростом кристаллического дисилицида молибдена. Это хорошо видно на ЭМ-снимках поперечных срезов отожжённых образцов на рис. 17.

Дисилицид молибдена, образованный даже при самой высокой температуре отжига 400 °С, имеет низкое кристаллическое совершенство и плохо выявляется дифракционными методами. Большеугловая рентгеновская дифракция отожжённых образцов показывает наличие пиков только от кристаллического молибдена. Наиболее сильный (110) дифракционный пик смещён примерно на 0,3° в сторону меньших углов по сравнению с табличным значением, что свидетельствует о наличии в слоях молибдена больших сжимающих напряжений. При больших временах отжига наблюдается уменьшение интенсивности дифракционного пика (110), а его угловое положение практически не изменяется. Действительно, как свидетельствуют данные по прецизионному определению периода решётки, деформации в слое молибдена изменяются незначительно в процессе изотермического отжига.

Из ЭМ-изображений исходного и отожжённых образцов был определён расход исходных компонентов (Mo и Si) и оценён состав силицидной фазы, образовавшейся в процессе отжига. Данный силицид соответствует дисилициду молибдена MoSi_2 с плотностью $\rho = 5,6 \text{ г см}^{-3}$, которая меньше табличного значения ($\rho = 6,26 \text{ г см}^{-3}$) примерно на 10 %. Это выглядит вполне естественно для

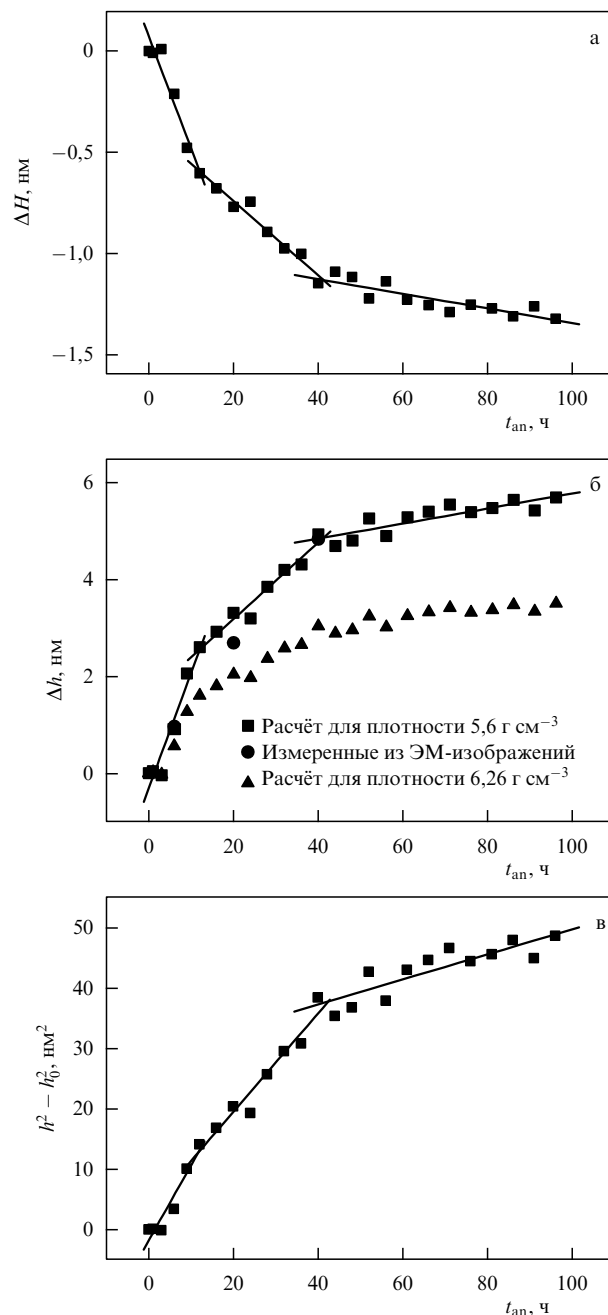


Рис. 19. Зависимости изменения периода МПП (ΔH) от времени отжига (а); изменение толщины дисилицида MoSi_2 (Δh), рассчитанной по формуле (21) для плотностей дисилицида MoSi_2 $\rho(\text{MoSi}_2) = 6,26$ и $5,6 \text{ г см}^{-3}$, а также толщина силицидного слоя, измеренная из ЭМ-изображений (б); изменение разности квадратов суммарной толщины дисилицида Mo (h^2) и его толщины в исходном состоянии (h_0^2) в зависимости от времени отжига (в) для изотермического отжига при температуре 350 °С.

столь низких температур отжига, когда образующийся дисилицид имеет несовершенную структуру.

На рисунке 19а приведена зависимость уменьшения периода МПП от времени отжига для температуры отжига 350 °С. На этой зависимости условно можно выделить три участка:

I. $0 \leq \Delta H \leq 0,5 - 0,6 \text{ нм}$ — участок сильного уменьшения периода,

II. $0,5 - 0,6 \leq \Delta H \leq 1,1 \text{ нм}$ — участок среднего уменьшения периода,

III. $\Delta H \geq 1,1$ нм — участок слабого уменьшения периода.

На рисунке 19б приведена зависимость толщины образовавшегося дисилицида MoSi_2 от времени отжига, рассчитанная по формуле (21) для плотностей $\rho(\text{MoSi}_2) = 6,26$ и $5,6$ г см⁻³. Из рисунка видно, что толщины дисилицида, измеренные непосредственно из ЭМ-изображений, хорошо совпадают с расчётными значениями для плотности $\rho(\text{MoSi}_2) = 5,6$ г см⁻³. На рисунке 19в приведена зависимость $(h^2 - h_0^2)$ от времени отжига, рассчитанная для плотности дисилицида Mo $5,6$ г см⁻³. Значение h соответствует суммарной толщине силицида, образованного в процессе получения и последующего отжига. Значение $h_0 = 1,4$ нм соответствует толщине силицида, образованного в процессе получения.

Слой пониженной плотности на границе MoSi_2 -на-Si связан с уходом кремния из слоя чистого кремния. В этом месте избыточный свободный объём трансформируется в микропоры. Атомы кремния транспортируются из слоя чистого кремния через растущий дисилицид молибдена на межфазную границу Mo -на- MoSi_2 , где и происходит химическая реакция, продуктом которой является дисилицид молибдена.

В рассматриваемых МПП с высоким уровнем сжимающих напряжений в слоях молибдена образуется дисилицид молибдена, причём только со стороны межфазной границы Mo -на-Si. Этот эффект можно связать с неоднородным распределением сжимающих напряжений в слоях молибдена. Как было показано ранее, при отжиге напряжения в слое молибдена увеличиваются примерно с $-2,5$ до $-2,9$ ГПа. При этом около 2 нм молибдена расходуется в реакции силицидообразования. Следовательно, напряжения в слое молибдена неоднородны и больше по величине со стороны межфазной границы Si-на-Mo. Образование неоднородных напряжений связано с особенностями роста слоя молибдена при магнетронном методе получения. Бомбардировка растущей поверхности молибдена ионами Ag^+ приводит к образованию сжимающих напряжений. С другой стороны, кристаллическая структура слоя Mo совершенствуется по мере увеличения его толщины. К этим процессам следует отнести кристаллизацию аморфного Mo и его последующую рекристаллизацию. Эти процессы происходят с уменьшением удельного объёма Mo в растущем слое и, как следствие, образованием растягивающих напряжений. Таким образом, в слоях молибдена, удалённых от межфазной границы Mo -на-Si, генерируются значительные сжимающие напряжения; вблизи же межфазной границы Mo -на-Si сжимающие напряжения меньше или они даже растягивающие за счёт совершенствования кристаллической структуры молибденового слоя на начальных стадиях его роста. Изменение напряжений в растущем слое Mo наблюдалось авторами работы [143] в однослойных плёнках Mo и многослойных композициях Mo/Si , полученных методом магнетронного распыления. Сжимающие напряжения уменьшают концентрацию вакансий в слое Mo . Если величина сжимающих напряжений увеличивается в сторону растущей поверхности, то градиент концентрации вакансий, наоборот, направлен вглубь растущей плёнки молибдена. Атомы Mo и Si имеют близкие атомные радиусы, поэтому в системе Mo/Si образуется твёрдый раствор замещения и реализуется вакансионный механизм диффузии атомов Si в кристаллическом Mo . Если

концентрация вакансий в слое Mo вблизи межфазной границы Si-на-Mo мала, то проникновение атомов Si в слой молибдена затруднено, и силицидная фаза на этой границе не образуется. Высокий уровень сжимающих напряжений в слое молибдена вблизи этой межфазной границы может также препятствовать образованию аморфных перемешанных зон в исходных образцах.

Если диффузия является лимитирующим процессом, то величина $\Delta(h^2 - h_0^2)/\Delta t$ пропорциональна коэффициенту диффузии. На рисунке 20 приведены зависимости Аррениуса для диффузионной кинетики. Энергия активации составляет $2,20 \pm 0,15$ эВ, $2,13 \pm 0,21$ эВ и $2,34 \pm 0,22$ эВ для I, II и III участков соответственно. Предэкспоненциальный множитель для III участка $D_0 = 1,04 \times 10^{-4}$ м² с⁻¹. Таким образом, значения энергии активации, коэффициентов диффузии и предэкспоненциального множителя, измеренные для случая напряжённых молибденовых слоёв, близки к этим же величинам для многослойных структур с ненапряжёнными молибденовыми слоями (см. раздел 9.1).

Согласно нашим ЭМ-исследованиям, кристаллы в силицидном слое обнаруживаются после отжига при температуре 350°C в течение 20 ч и при 400°C в течение 1 ч. Эти точки соответствуют началу II участка ($0,5 - 0,6 \leq \Delta H \leq 1,1$ нм) изменения периода (рис. 19а, б). Таким образом, дисилицид молибдена кристаллический на II и III участках изменения периода во всем интервале температур отжига $350 \leq T_{\text{ан}} \leq 400^\circ\text{C}$. На начальных стадиях отжига ($0 \leq \Delta H \leq 0,5 - 0,6$ нм) на межфазных границах раздела растёт аморфная промежуточная фаза. На ЭМ-изображениях образцов, отожжённых при температуре 350°C в течение 6 ч и при температуре 400°C в течение 0,5 ч, кристаллические зёрна в силицидном слое не обнаруживаются.

Несмотря на различное структурное состояние силицидной фазы на начальной и более поздних стадиях отжига, определённые значения энергий активации в пределах точности измерения одинаковы. Из-за низкого совершенства кристаллического строения дисилицида молибдена мы не наблюдаем, в пределах точности измерения, различий в измеренных значениях энергии

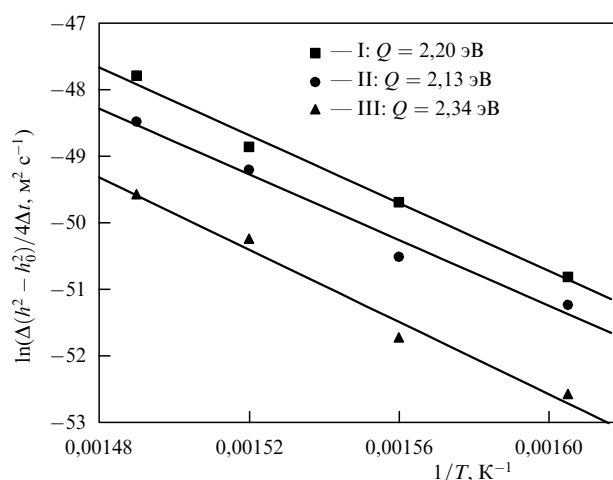


Рис. 20. Зависимость Аррениуса для кинетики, контролируемой диффузией атомов кремния через слой дисилицида молибдена: I — участок сильного уменьшения периода, II — участок среднего уменьшения периода, III — участок слабого уменьшения периода.

активации для случаев аморфного и кристаллического дисилицида молибдена.

Следует отметить, что в данном случае кинетические кривые (зависимость h^2 от времени отжига) не удаётся описать релаксационной моделью аморфного вещества [86, 89], как это делалось в случае многослойных структур Sc/Si и Mo/Si при отсутствии сжимающих напряжений в слоях молибдена. При низких температурах ($< 370^\circ\text{C}$) и малых временах отжига участку сильного уменьшения периода (участок I) предшествует участок более медленного уменьшения периода, а следовательно, и более медленный рост силицидной фазы. Замедление роста силицидной фазы на начальных стадиях отжига не наблюдается в случае МПП Sc/Si и Mo/Si, полученных без применения потенциала смещения при осаждении слоя металла. Автору не известны указания на данный эффект в многочисленной литературе по отжигу многослойных структур металл/кремний. Обычно при отжиге многослойных структур металл/кремний максимальное изменение периода происходит на самых начальных стадиях отжига. Это наблюдается при отжиге многослойных структур Sc/Si и Mo/Si как в данной работе, так и в многочисленных экспериментах других авторов.

Эффект замедления роста силицидной фазы на начальных стадиях отжига может быть связан с другими процессами, например, переходом диффундирующих атомов кремния через межфазную границу раздела MoSi₂-на-Si. При применении потенциала смещения во время осаждения слоёв многослойного покрытия в них увеличивается концентрация атомов аргона [4]. Большие атомы аргона, сосредоточенные на межфазной границе MoSi₂-на-Si, будут создавать значительные локальные сжимающие напряжения, которые затрудняют проникновение атомов кремния через межфазную границу раздела. Некоторое время данный процесс остаётся лимитирующим. По мере ухода атомов кремния оставшиеся пустоты взаимодействуют с атомами аргона и образуют зародыши микропор, заполненных атомами Ar. Это приводит к уменьшению локальных деформаций. Доказательством данного предположения является образование на межфазной границе раздела MoSi₂-на-Si микропор, которые наблюдаются на ЭМ-снимках (см. рис. 18). Следует отметить, что микропоры не обнаруживаются на межфазных границах раздела в отожжённых МПП Sc/Si и Mo/Si, полученных без потенциала смещения.

10. Заключение. Особенности диффузии и фазообразования в многослойных периодических покрытиях Sc/Si и Mo/Si

Первой фазой, которая образуется на межфазных границах раздела в многослойных покрытиях Sc/Si при их синтезе и отжиге, является аморфный сплав с химическим составом, близким к силициду ScSi. Атомы кремния являются преобладающим диффузантом в бинарной системе Sc/Si. Они движутся из слоя чистого кремния через слой силицида ScSi на межфазные границы Sc-на-ScSi и ScSi-на-Sc, где и происходит реакция силицидообразования. Диффузия атомов Si характеризуется малыми значениями энергии активации ($Q = 1$ эВ) и предэкспоненциального множителя ($D_0 = 4 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$). Такие малые величины диффузионных параметров характерны для диффузии атомов с малым атомным радиу-

сом в металлических стёклах, например, при диффузии изотопа ^{57}Co в аморфном сплаве Co₈₉Zr₁₁. Кроме того, малыми значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя обладают малые атомы при диффузии их в переходных металлах по междоузельному механизму. Напротив, большие атомы, например изотоп ^{195}Au , при их диффузии в том же аморфном сплаве Co₈₉Zr₁₁ имеют диффузионные параметры, типичные для диффузии по вакансионному механизму. Атомы скандия и кремния существенно различаются атомными радиусами: значения атомных радиусов атомов Sc и Si составляют 0,162 и 0,132 нм соответственно. Очевидно, в аморфном твёрдом теле, состоящем из атомов с различными атомными радиусами, имеются два типа пустот: малые, аналогичные междоузлиям в металлах и долгоживущие, и крупные, аналогичные вакансиям, с коротким временем жизни. Вакансии неустойчивы в аморфном твёрдом теле вследствие отсутствия в нём трансляционной симметрии и вязкого течения. Поэтому крупные полости в аморфном веществе могут возникать только флуктуационным путём, за счёт локального перераспределения свободного объёма, и время их жизни мало. Малые значения энергии активации и предэкспоненциального множителя позволяют сделать предположение о диффузии атомов кремния в силициде ScSi по малым долгоживущим пустотам.

Вследствие низкой энергии активации, диффузия атомов кремния в аморфном сплаве ScSi начинается при малой температуре отжига, $\sim 100^\circ\text{C}$. На начальных стадиях рост силицида не подчиняется параболическому закону диффузии ($h^2 \sim t$) и происходит быстрее. После достижения некоторой критической толщины (времени изотермического отжига) кинетические кривые удовлетворительно описываются параболическим законом. Критическая толщина зависит от температуры отжига и увеличивается с её ростом. Вся кинетическая кривая хорошо описывается релаксационной моделью аморфного твёрдого тела. В процессе отжига избыточный свободный объём уменьшается, при этом также уменьшается и коэффициент диффузии. Зависимость критической толщины от температуры указывает на то, что диффузия атомов кремния через слой растущего силицида происходит быстрее, чем его релаксация за счёт вязкого течения. Для диффузии и образования аморфного силицида достаточно обеспечить подвижность только одного из компонентов, в данном случае атомов кремния. Вязкое же течение обеспечивается подвижностью обоих компонентов.

Структурное состояние металлических слоёв и напряжения в них влияют на кинетику фазообразования в многослойных периодических покрытиях Mo/Si. В многослойных структурах Mo/Si, полученных с использованием потенциала смещения и характеризующихся высоким уровнем сжимающих напряжений (около $-2,5$ ГПа), в слоях Mo наблюдается рост дисилицида молибдена только со стороны межфазной границы Mo-на-Si. На противоположной границе раздела Si-на-Mo слой силицида не обнаруживается методом ЭМ поперечных срезов вплоть до самых больших времён отжига. Установлено, что преимущественным диффузантом в МПП являются атомы Si. Атомы кремния из слоя чистого кремния диффундируют через слой дисилицида молибдена и попадают на межфазную границу раздела Mo-на-MoSi₂, где и происходит твердофазная реакция силицидообра-

зования. Очевидно, рост силицида происходит таким же образом и на противоположной межфазной границе, MoSi₂-на-Mo. Однако, поскольку скорость роста силицида на этой границе мала, а при некотором структурном состоянии слоя молибдена силицид на этой границе вообще не образуется, в данной работе получены диффузионные характеристики для межфазной границы раздела Mo-на-Si. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента диффузии атомов кремния через слой дисилицида молибдена на параболическом участке роста силицида составляют: $Q = 2,3$ эВ и $D_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для МПП, полученных без потенциала смещения, и $Q = 2,34$ эВ и $D_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для МПП, полученных с потенциалом смещения, т.е. полученные значения очень близки. Такие значения диффузионных параметров характерны для диффузии атомов в кристаллических сплавах замещения по вакансионному механизму. Приведённые параметры диффузии в пределах точности измерений не меняются при переходе аморфного дисилицида молибдена в кристаллический. При низких температурах отжига первым кристаллизуется высокотемпературный метастабильный гексагональный дисилицид молибдена, который характеризуется низким кристаллическим совершенством. Молибден и кремний имеют близкие атомные радиусы ($r(\text{Mo}) = 0,139$ нм и $r(\text{Si}) = 0,132$ нм) и образуют твёрдый раствор замещения кремния в молибдене. Этим бинарная система Mo/Si принципиально отличается от бинарной системы Sc/Si, в которой компоненты сильно различаются атомными радиусами. Различие атомных радиусов кремния и металла определяет существенное отличие диффузионных характеристик (энергии активации и предэкспоненциального множителя) кремния в силициде, а также процессов твердофазной аморфизации и кристаллизации аморфного силицида. Как уже отмечалось, величины диффузионных характеристик кремния в дисилициде молибдена типичны для вакансионного механизма диффузии. Это означает, что диффузия кремния в аморфном силициде осуществляется по достаточно крупным полостям, подобным вакансиям.

Автор выражает благодарность и признательность своим коллегам и соавторам совместных работ В.В. Кондратенко, В.А. Севрюковой, Ю.П. Першину, Д.Л. Воронову, А.В. Пенькову, В.И. Пинегину, А.В. Виноградову, Ю.А. Успенскому, И.А. Артюкову, С.А. Юлину за помощь при выполнении работы, обсуждение результатов и написание статей.

Список литературы

1. Герузин Я Е *Диффузионная зона* (М.: Наука, 1979)
2. Tu K-N, Mayer J W, Feldman L C *Electronic Thin Film Science: for Electrical Engineers and Materials Scientists* (New York: Macmillan, 1992)
3. Брик В Б *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наукова думка, 1985)
4. Holloway K, Do K B, Sinclair R J *Appl. Phys.* **65** 474 (1989)
5. Murarka S P *Silicides for VLSK Applications* (New York: Academic Press, 1983) [Мьюрарка Ш *Силициды для СВИС* (М.: Мир, 1986)]
6. Poate J M, Tu K N, Mager J W (Eds) *Thin Films-Interdiffusion and Reactions* (New York: Wiley, 1978) [Поут Дж, Ту К Н, Мейер Дж (Ред.) *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции* (М.: Мир, 1982)]
7. Walser R M, Bene R W *Appl. Phys. Lett.* **28** 624 (1976)
8. Shewmon P G *Diffusion in Solids* (New York: McGraw-Hill, 1963) [Шьюмон П *Диффузия в твердых телах* (М.: Металлургия, 1966)]
9. Mader S *Thin Solid Films* **35** 195 (1976)
10. Gösele U, Tu K N *J. Appl. Phys.* **53** 3252 (1982)
11. Tu K N *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15** 147 (1985)
12. Schwarz R B, Johnson W L *Phys. Rev. Lett.* **51** 415 (1983)
13. Koch C C et al. *Appl. Phys. Lett.* **43** 1017 (1983)
14. Cotts E J, Meng W J, Johnson W L *Phys. Rev. Lett.* **57** 2295 (1986)
15. Cotts E J, Wong G C, Johnson W L *Phys. Rev. B* **37** 9049 (1988)
16. Meng W J, Nieh C W, Johnson W L *Appl. Phys. Lett.* **51** 1693 (1987)
17. Dörner W, Mehrer H *Phys. Rev. B* **44** 101 (1991)
18. Donovan E P et al. *J. Appl. Phys.* **57** 1795 (1985)
19. Donovan E P et al. *Appl. Phys. Lett.* **42** 698 (1983)
20. Petford-Long A K et al. *J. Appl. Phys.* **61** 1422 (1987)
21. Bugaev E A et al. *Surface Investigation* **15** 141 (1999)
22. Slaughter J M et al. *Proc. SPIE* **1343** 73 (1991)
23. Holloway K, Sinclair R J *Appl. Phys.* **61** 1359 (1987)
24. Holloway K, Sinclair R J *Less Common Met.* **140** 139 (1988)
25. Nathan M J *Appl. Phys.* **63** 5534 (1988)
26. Gong S F et al. *J. Appl. Phys.* **68** 4535 (1990)
27. Ma E et al. *Appl. Phys. Lett.* **53** 2033 (1988)
28. Wang W H, Wang W K J *J. Appl. Phys.* **76** 1578 (1994)
29. Tu K N, Herd S R, Gösele U *Phys. Rev. B* **43** 1198 (1991)
30. Chen J C, Shen G H, Chen L J *J. Appl. Phys.* **84** 6083 (1998)
31. Kijornattanawanich B et al. *Appl. Opt.* **45** 1765 (2006)
32. Gong S F, Hentzell H T G J *Appl. Phys.* **68** 4542 (1990)
33. Miedema A R J *Less Common Met.* **46** 67 (1976)
34. Bené R W J *Appl. Phys.* **61** 1826 (1987)
35. Gösele U, Tu K N J *J. Appl. Phys.* **66** 2619 (1989)
36. Stearns D G, Rosen R S, Vernon S P *Proc. SPIE* **1547** 2 (1992)
37. Slaughter J M et al. *J. Appl. Phys.* **76** 2144 (1994)
38. Andreev S S et al. *Thin Solid Films* **415** 123 (2002)
39. Becker H et al. *Proc. SPIE* **4688** 503 (2002)
40. Bajt S, Stearns D G, Kearney P A J *Appl. Phys.* **90** 1017 (2001)
41. Stearns M B, Chang C-H, Stearns D G J *Appl. Phys.* **71** 187 (1992)
42. Voorma H-J et al. *J. Appl. Phys.* **83** 4700 (1998)
43. Niibe M et al. *Proc. SPIE* **1343** 2 (1991)
44. Voorma H-J et al. *J. Appl. Phys.* **82** 1876 (1997)
45. Yakshin A E et al. *Physica B* **283** 143 (2000)
46. Cilia M, Verhoeven J J *Appl. Phys.* **82** 4137 (1997)
47. Cheng Y et al. *J. Appl. Phys.* **72** 5165 (1992)
48. Stearns D G et al. *J. Appl. Phys.* **67** 2415 (1990)
49. Windt D L, Hull R, Waskiewicz W K J *Appl. Phys.* **71** 2675 (1992)
50. Boercker D B, Morgan W L *Proc. SPIE* **1547** 47 (1992)
51. Slaughter J M et al. *Phys. Rev. B* **44** 3854 (1991)
52. Bedrossian P J *Surf. Sci.* **320** 247 (1994)
53. Bedrossian P J *Surf. Sci.* **322** 73 (1995)
54. Vernon S P, Stearns D G, Rosen R S *Appl. Opt.* **32** 6969 (1993)
55. Hasan M M, Highmore R J, Somekh R E *Vacuum* **43** 55 (1992)
56. Birch J et al. *Vacuum* **68** 275 (2002)
57. Zhou X W, Wadley H N G J *Appl. Phys.* **84** 2301 (1998)
58. Eriksson F et al. *Thin Solid Films* **500** 84 (2006)
59. Louis E et al. *Proc. SPIE* **3997** 406 (2000)
60. Folta J A et al. *Proc. SPIE* **3676** 702 (1999)
61. Bajt S et al. *Proc. SPIE* **4506** 65 (2000)
62. Shimizu M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 4074 (1993)
63. Feigl T et al. *Proc. SPIE* **3997** 420 (2000)
64. Yulin S A et al. *Proc. SPIE* **4343** 607 (2001)
65. Yulin S A et al. *Proc. SPIE* **5645** 289 (2005)
66. Yulin S et al. *Proc. SPIE* **5751** 1155 (2005)
67. Yulin S et al. *Microelectron. Eng.* **83** 692 (2006)
68. Gautier J et al. *Appl. Opt.* **44** 384 (2005)
69. Shih W C, Stobbs W M *Ultramicroscopy* **32** 219 (1990)
70. Burkhalter P G et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 845 (1991)
71. Kortright J B, Jokscht St, Ziegler E J *Appl. Phys.* **69** 168 (1991)
72. Windt D L *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 980 (2000)
73. Salditt T, Metzger T H, Peisl J *Phys. Rev. Lett.* **73** 2228 (1994)
74. Salditt T et al. *Phys. Rev. B* **54** 5860 (1996)
75. Windt D L et al. *J. Appl. Phys.* **88** 460 (2000)
76. Bower R W, Mayer J W *Appl. Phys. Lett.* **20** 359 (1972)
77. Guivarc'h A et al. *J. Appl. Phys.* **49** 233 (1978)
78. Bravman J C, Sinclair R J *J. Electron. Microsc. Tech.* **1** 53 (1984)
79. Cheng J Y, Cheng H G, Chen L J J *Appl. Phys.* **61** 2218 (1987)
80. Rosen R S et al. *Appl. Opt.* **32** 6975 (1993)

81. Cage P R, Bartlett R W *Trans. Metall. Soc. AIME* **233** 832 (1965)
82. Sloof W G et al. *Scripta Metall.* **20** 1683 (1986)
83. Nakajima H, Fujimori H, Masahiro K *J. Appl. Phys.* **63** 1046 (1988)
84. Wang W-H et al. *Phys. Rev. B* **59** 10811 (1999)
85. Cook H E, Hilliard J E *J. Appl. Phys.* **40** 2191 (1969)
86. Loopstra O B et al. *Phys. Rev. B* **44** 13519 (1991)
87. Cohen M H, Turnbull D J. *Chem. Phys.* **31** 1164 (1959)
88. Cohen M H, Grest G S *Phys. Rev. B* **20** 1077 (1979)
89. Spaepen F *Mater. Sci. Eng.* **97** 403 (1988)
90. Sietsma J, Thijssse B *J. Phys. Rev. B* **52** 3248 (1995)
91. Данилин Б С, Сырчин В К *Магнетронные распылительные системы* (М.: Радио и связь, 1982)
92. Patelli A et al. *Surf. Coat. Technol.* **201** 143 (2006)
93. Somekh R E *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 1285 (1984)
94. Williams D B, Carter B C *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science* (New York: Springer-Science Business Media, 2009)
95. Barbee T W *Opt. Eng.* **25** 899 (1986)
96. Spiller E *Soft X-Ray Optics* (Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1994)
97. Stearns D G *J. Appl. Phys.* **65** 491 (1989)
98. Виноградов А В и др. *Зеркальная рентгеновская оптика* (Под ред. А В Виноградова) (Л.: Машиностроение, 1989)
99. Зубарев Е Н и др. *Металлофиз. и новейш. технол.* (8) 56 (1997)
100. Yulin S et al. *J. App. Phys.* **92** 1216 (2002)
101. Зубарев Е Н и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед.* (2) 20 (2002)
102. Зубарев Е Н и др., в сб. *Тезисы докладов IX Национальной конф. по росту кристаллов, 16–20 октября 2000, Москва* (М.: ИК РАН, 2000) с. 528
103. Kondratenko V V et al. *Appl. Opt.* **32** 1811 (1993)
104. Fedorenko A I et al. *Функциональные материалы* (2) 33 (1994)
105. Зубарев Е Н и др. *Металлофиз. и новейшие технол.* (10) 1429 (2002)
106. Pinegyn V I et al. *Thin Solid Films* **516** 2973 (2008)
107. Zubarev E N et al., in *Book Abstracts of 12th Intern. Conf. on Thin Films, Bratislava, Slovakia 15–20 September 2002*, p. 212
108. Nastasi M, Mayer J W *Mater. Sci. Eng. R* **12** 1 (1994)
109. Волобуев В В и др., в сб. *Научные труды НАН Украины. Наноструктурные материалы* (Киев: Ин-т проблем материаловедения, 1998) с. 141
110. Uspenskii Yu A et al. *Opt. Lett.* **23** 771 (1998)
111. Uspenskii Yu A et al. *Surface Investigation* **15** 103 (1999)
112. Uspenskii Yu A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **448** 147 (2000)
113. Fedorenko A I et al. *J. X-Ray Sci. Technol.* (9) 35 (2001)
114. Зубарев Е Н и др. *Вест. Харьковского нац. ун. Сер. Физика* (739) 141 (2006)
115. Воронов Д Л и др., в сб. *Тезисы докладов IX Национальной конф. по росту кристаллов, 16–20 октября 2000, Москва* (М.: ИК РАН, 2000) с. 529
116. Воронов Д Л и др., в сб. *Рентгеновская оптика — 2001: Материалы совеща., Нижний Новгород, 19–22 февраля 2001 г.* (Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2001) с. 48
117. Vinogradov A V et al. *Proc. SPIE* **4505** 230 (2001)
118. Воронов Д Л и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед.* (1) 6 (2002)
119. Voronov D L et al. *AIP Conf. Proc.* **641** 575 (2002)
120. Воронов Д Л и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед.* (5) 13 (2007)
121. Voronov D L et al., in *Book Abstracts 10th Intern. Conf. on X-Ray Lasers, Berlin, Germany 21–25 August 2006*, p. 115
122. Voronov D L et al. *Functional Mater.* (5) 856 (1999)
123. Voronov D L et al. *Functional Mater.* **15** (1) 30 (2008)
124. Воронов Д Л и др., в сб. *Материалы V Международ. конф. "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении", 3–5 октября, 2004 г., Воронеж Т. 1* (Воронеж, 2004) с. 117
125. Voronov D L et al., in *Book Abstracts of The 9th Intern. Conf. on the Physics of X-ray Multilayer Structures, Montana, USA 3–7 February 2008*, p. 2.3
126. Воронов Д Л и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед.* (2) 75 (2002)
127. Voronov D L et al. *Functional. Mater.* **9** (3) 534 (2002)
128. Воронов Д Л и др. в сб. *Рентгеновская оптика-99: Материалы совеща., Нижний Новгород, 1–4 марта 1999 г.* (Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 1999) с. 138
129. Воронов Д Л и др., в сб. *Материалы Третьего международ. научного семинара "Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)", 22–25 мая 2006 г., Великий Новгород* (Новгород, 2006) с. 135
130. Kotrocz V, McCollm I J *J. Alloys Compounds* **203** 259 (1994)
131. Самсонов Г В, Дворина Л А, Рудь Б М *Силициды* (М.: Металлургия, 1979)
132. Tardy J, Tu K N *Phys. Rev. B* **32** 2070 (1985)
133. Voronov D L et al. *Thin Solid Films* **513** 152 (2006)
134. Gössle U, Tu K N, Thompson R D *J. Appl. Phys.* **53** 8759 (1982)
135. Penkov A V et al. *Functional Mater.* **12** (4) 750 (2005)
136. Devizenko O Yu et al., in *Abstract book of the Intern. Conf. Crystal Materials' 2005* (Kharkov 2005) p. 211
137. Палатник Л С, Фукс М Я, Косевич В М *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (М.: Наука, 1972)
138. Францевич И П, Воронов Ф Ф, Бакута С А *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник* (Киев: Наукова думка, 1982)
139. Bullough R *Ann. Chim.* **9** 255 (1984)
140. Kuramoto E *J. Nucl. Mater.* **122** 422 (1984)
141. Charai A, Boulesteix C *Phys. Status Solidi A* **80** 333 (1983)
142. Палатник Л С и др. *Кристаллография* **32** 445 (1987)
143. Malhotra S G et al. *J. Appl. Phys.* **79** 6872 (1996)

Reactive diffusion in multilayer metal/silicon nanostructures

E.N. Zubarev

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",

Frunze Str. 21, 61002 Kharkiv, Ukraine

Tel. (+38-057) 707-61 81. Fax (+38-057) 700-40 34. E-mail: zubar@kpi.kharkov.ua

Reactive diffusion in nanomaterials differs widely from that in bulk materials. Reviewed in this paper are basic models and experimental data on how diffusion and phase transformations occur in multilayered nanosystems as these are being prepared and subsequently annealed. The growth kinetics of amorphous silicide phases in Sc/Si and Mo/Si multilayer periodic systems are studied using the combination of high resolution transmission electron microscopy and small-angle X-ray diffraction. A model is proposed for silicon diffusion through amorphous silicides that undergo structural relaxation and crystallization as they grow. The diffusion and growth of the silicide phase at adjacent interfaces is studied for anisotropy, and the diffusion parameters are measured for the earliest stages of diffusion annealing.

PACS numbers: **66.30.-h**, **68.35.Fx**, **68.65.-k**

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201105c.0491

Bibliography — 143 references

Received 24 June 2010

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (5) 491–520 (2011)

Physics – Uspekhi **54** (5) (2011)