

УДК 517.946.9

С.І. Сидоренко, С.М. Волошко,
О.П. Павлова, С.І. Конорев

ДИFUЗІЙНИЙ РІСТ ВКЛЮЧЕНЬ СИЛІЦИДНОЇ ФАЗИ Mn_4Si_7 ЦИЛІНДРИЧНОЇ ФОРМИ В ТОНКОПЛІВКОВІЙ СИСТЕМІ $Mn-Si$

Вступ

Дослідження механізмів формування і самоорганізації силіцидних наноструктур у процесі твердотільних реакцій у плівкових системах метал–Si набувають особливого значення в зв'язку з бурхливим розвитком нанотехнологій. Внаслідок особливостей процесу випаровування-конденсація в плівках спостерігаються: висока ступінь дефектності структури, концентраційні, структурні та фазові неоднорідності по товщині та в об'ємі плівки, що зумовлює високу нерівноважність таких систем. Ступінь цієї нерівноважності може бути настільки високою, що дифузійні процеси розвиваються вже в процесі конденсації речовини, безпосередньо після конденсації та за умов природного старіння. Ці ефекти наочно проявляються як для систем плівка металу–монокристалічний кремній, так і для силіцидних плівок, одержаних співосадженням металу та кремнію [1].

Для випадку, коли товщина плівки знаходиться в нанометровому діапазоні, структурні ефекти істотно підсилюються. Якщо покласти, що середня товщина поверхневого шару для металів становить три-чотири атомних моношарів, то при товщині плівки порядку десятка нанометрів на поверхневий шар припадає значна маса речовини. При цьому процеси, що розвиваються при підвищених температурах на поверхні, термодинамічно зумовлюють процеси дифузії в об'ємі.

Вплив фактора нанорозмірності проявляється також у прискоренні розвитку дифузійних процесів. На початкових стадіях дифузії в системах метал–Si при зменшенні розміру зерен до рівня 10–20 нм встановлено підвищення розчинності в твердому стані. Формування твердих розчинів із концентрацією дифузанта, яка перевищує рівноважну за діаграмою фазового стану, в процесі конденсаційно-стимульованої дифузії виявлено для багатьох плівкових систем метал–Si. Наприклад, у системі $Mo(200\text{ нм})/Si$ у вихідному стані формується твердий розчин на

границі розділу і концентрація Si в цьому розчині становить від 0,1 до 13 ат. % по товщині перехідного шару [2]. Формування метастабільного твердого розчину заміщення Si в Ti за даними рентгеноструктурного аналізу (збільшення об'єму елементарної комірки кристалічної ґратки Ti) спостерігалось також у [3] для системи $Ti(200\text{ нм})/Si(111)$. Максимальна концентрація Si в твердому розчині становить ~ 7 ваг. %, що значно перевищує розчинність Si в Ti для масивного стану.

Таким чином, у процесі конденсаційно-стимульованої дифузії можливе утворення пересиченого твердого розчину метал–Si, з якого в подальшому відбувається формування силіцидних фаз. Ця ідея більш докладно обговорювалася нами в [4].

Кінетика розвитку твердотільних реакцій, дифузійні ефекти в системах із силіцидними шарами нанометрової товщини на кремнії можуть бути істотно іншими, ніж для більш досліджених випадків, коли товщина шару металу знаходиться в субмікронному діапазоні. Як правило, формується не суцільний шар силіцидної фази, а включення різної геометричної форми, які досить однорідно розподілені в матриці. Це зумовлено такими причинами. Якщо в дифузійному потоці переважає рух одного з компонентів, то це приводить до виникнення потоку вакансій, який спрямований у бік компонента, що рухається з більшою швидкістю (у випадку систем метал–кремній – в напрямку металу). Під час об'ємної дифузії атомів металу дифузія по границях зерен, незважаючи на незначний вклад в процес масопереносу, також має місце. Тому дифузія металу в підкладинку кремнію залишає вакансії як в ґратці, так і на границях зерен зростаючого силіциду. Вакансії, що створюються в ґратці, дуже швидко заповнюються іншими доступними атомами металу з об'єму матеріалу. Вакансії на границях зерен об'єднуються в кластери, які ростуть у розмірі до тих пір, доки не утворюються безперервні отвори від поверхні силіцидного шару до підкладинки кремнію [5]. У подальшому спостерігається поступовий ріст включень силіцидної фази як в напрямку, перпендикулярному до поверхні, так і латерально.

Проблема визначення кінетики росту включень силіцидних фаз може бути вирішена як за допомогою експериментальних спостережень із використанням досить складної методики “cross-section”, так і за допомогою комп'ютерного моделювання. У праці [6] нами запропоновано математичну модель, яка описує

ріст включень сферичної форми в обмеженому середовищі пересиченого твердого розчину, а в [7] – циліндричної форми. Порівняння числових розрахунків з експериментальними даними для сплаву Al-Li при штучному старінні довело, що запропоновані моделі в цілому добре узгоджуються з експериментальними даними [8].

У статті [9] із застосуванням моделі для сферичних включень проведено комп'ютерне моделювання процесів реакційної дифузії в тонкоплівковій системі Ni(10 нм)/Si(001) за одержаними експериментальними даними з врахуванням того, що при осадженні шару нікелю формується пересичений твердий розчин Ni-Si. Визначено, що розрахункове значення радіуса сферичного включення NiSi₂ збігається з експериментальним, якщо ступінь пересичення атомами в твердому розчині Ni-Si – 20 %, а коефіцієнт дифузії кремнію – $6,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Крім добре відомих силіцидів металів, таких, як CoSi₂, NiSi₂, що мають кубічну структуру, перспективними для застосування в приладах нано- та мікроелектроніки є так звані напівпровідникові силіциди. Серед них особливу увагу привертають силіциди марганцю із складом, близьким до MnSi_x ($x = 1,67\text{--}1,75$), об'єднані під назвою “вищий силіцид марганцю” (BCM), який є кінцевим продуктом твердотільних реакцій у системі Mn-Si.

Напівпровідникові властивості BCM (наприклад, вони мають анізотропію термо-е.р.с, коефіцієнт якої становить близько 200 мкВ/К, і заборонену зону з прямим переходом шириною між 0,68 і 0,83 еВ) зумовлюють перспективу їх використання в термоелектричних приладах, при створенні високотемпературних генераторів і датчиків, що працюють у широкому спектральному діапазоні, нових приладів оптоелектроніки тощо. BCM відомий як анізотропний термоелектрик, який може бути використаний як в звичайних, так і в анізотропних термоелектричних приладах. Такі широкі можливості застосування і зумовили вибір об'єкта дослідження.

Постановка задачі

Метою даної статті є висвітлення результатів експериментального дослідження та комп'ютерного моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn₄Si₇, які формуються в тонкоплівковій композиції Mn-Si в процесі термічного співосадження марганцю та кремнію.

Результати експериментальних досліджень

Силіцидні плівки отримані електронно-променевим осадженням Mn та Si (24 ат. % Mn + Si) у вакуумі $5 \cdot 10^{-11}$ Торр на підкладинку монокристалічного кремнію Si(001) при температурі утворення силіциду Mn₄Si₇ 720 К. Швидкість осадження – 0,1 нм/с, час – 17 хв. За допомогою рентгенофазового аналізу з фотографічною реєстрацією рентгенівських променів (зйомка проводилася на установці УРС-55, у випромінюванні K_αCr, довжина хвилі $\lambda = 2,291 \text{ Å}$) безпосередньо після осадження в зразках виявлено силіцидну фазу Mn₄Si₇ в полікристалічному стані (рис. 1, а).

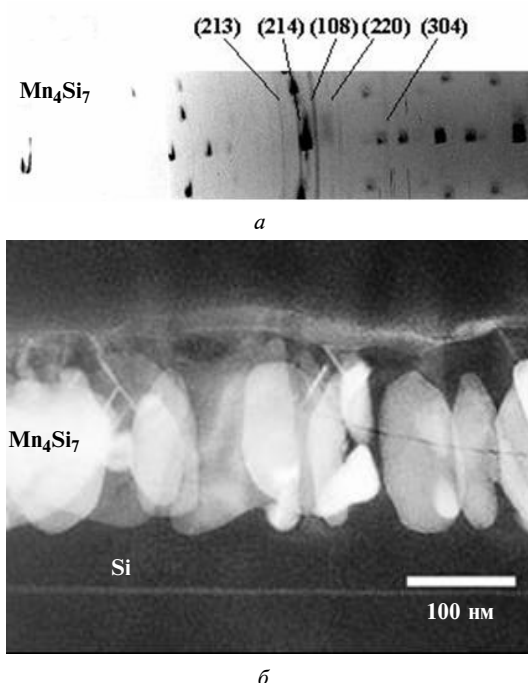


Рис. 1. Рентгенограма (а) і електронно-мікроскопічний знімок поперечного зрізу (б) зразка тонкоплівкової композиції (24 ат. % Mn + Si)/Si(001) після осадження

Відпали зразків при 770 К (рис. 2) і 870 К протягом 10 хв у вакуумі 10^{-5} Па не привели до істотних змін фазового складу силіцидного шару. Зіставлення рентгенограми зразка тонкоплівкової композиції (24 ат. % Mn + Si)/Si(001) (рис. 2, а) з теоретичною рентгенограмою (рис. 2, б), розрахованою для фази Mn₄Si₇, свідчить про їх повну ідентичність. Порівняння даних електронної мікроскопії поперечних зрізів (рис. 1, б і рис. 2, в) показує, що на цій стадії радіус включень фази Mn₄Si₇ зростає з ~ 30 нм у вихідному стані до ~ 35 нм після відпалу при 770 К, при цьому товщина силіцидного шару практично не змінюється. Дослідження зразків прово-

дилось за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа Phillips CM 20 FEG, який працює при прискорювальній напрузі 200 кВ з розподільною здатністю 2,7 Å.

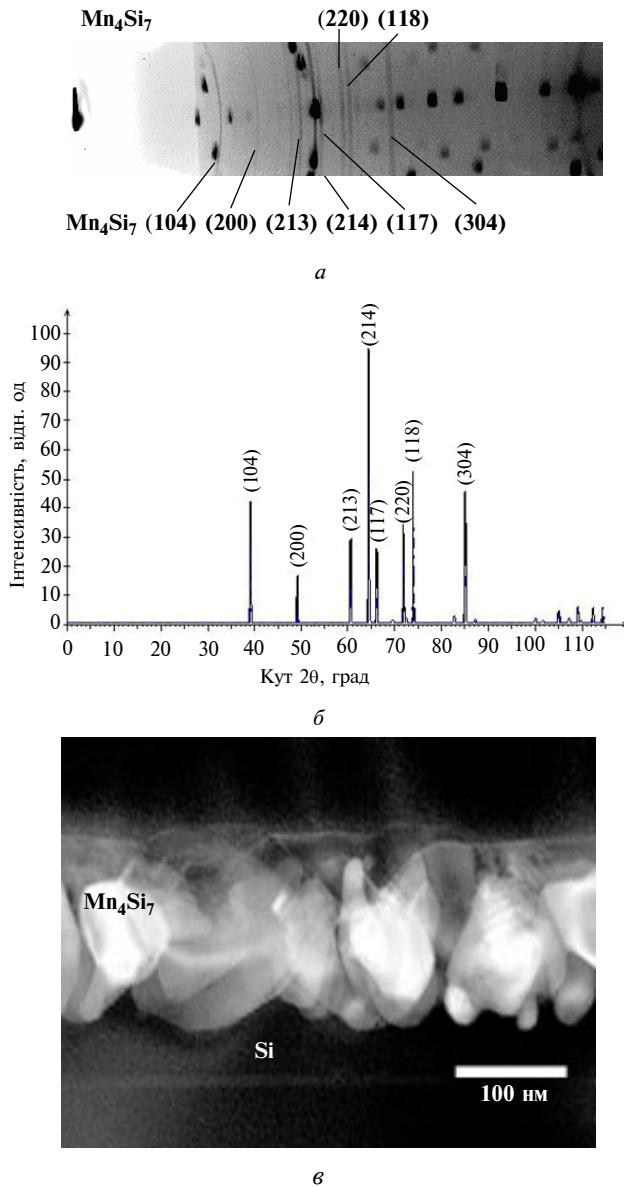


Рис. 2. Рентгенограма (а), теоретичні дані для фази Mn_4Si_7 (б) та електронно-мікроскопічний знімок поперечного зрізу (в) зразка тонкоплівкової композиції (24 ат. % Mn + Si)/Si(001) після відпалу у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при 770K протягом 10 хв

Розподіл елементів по товщині тонкоплівкової системи досліджено методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) на серійному приладі MS 7201M при таких параметрах: струм первинних іонів $\text{Ar}^+ \geq 15$ мкА; діаметр пучка первинних іонів на поверхні зразка ≤ 3 мм; $\alpha = 52^\circ$; енергія первинних іонів ~ 6 кеВ; тиск в аналітичній

частині спектрометра $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Па. У вихідному стані (рис. 3, а) профіль розподілу марганцю є близьким до симетричного, максимум інтенсивності струму вторинних іонів Mn спостерігається після 30 хв іонного травлення і плавно зменшується в напрямку монокристала кремнію; максимальне значення $^{28}\text{I}_{\text{Si}}^+$ відповідає приповерхневому шару і зменшується по товщині системи. Після відпалу при 723 K (рис. 3, б) спостерігаються істотні зміни. Фронт концентрації марганцю зміщується від підкладки в напрямку зовнішньої поверхні. Після цього вміст Mn різко зменшується до нуля на поверхні, а концентрація кремнію вирівнюється по товщині, за винятком приповерхневої області. Як у вихідному стані, так і після відпалу існує приповерхнева область, в якій виявляється тільки кремній. Оскільки інтенсивність $^{28}\text{I}_{\text{Si}}^+$ в цій області різко зростає, можливим є формування оксиду кремнію. Наявність приповерхневої області з хімічним складом, відмінним від об'єму зразка, підтверджується результатами електронної мікроскопії поперечних зрізів (рис. 1, б і рис. 2, б).

За даними “cross-section” можна вважати, що зерна фази Mn_4Si_7 мають форму, близьку до циліндричної, і розміщені перпендикулярно до границі розділу “плівка–підкладка” (рис. 1, б). Така форма включень силіцидної фази дає можливість більш докладно проаналізувати процес силіцидоутворення за допомогою комп'ютерного експерименту із застосуванням моделі [7].

Математична модель

На відміну від класичних моделей наближений розв'язок дифузійної задачі з вільною границею в статті [7] одержано в новій постановці, яка враховує, що формування циліндричного включення нової фази проходить у складі ансамблю частинок, які статистично рівномірно розподілені в об'ємі пересиченого твердого розчину. При цьому кожна частинка росте в деякій досить малій ізольованій дифузійній області. Вважається, що частинка і область її підживлення (тобто область, в якій відбувається перерозподіл концентрації дифузанта) є циліндричними об'єктами з радіусами $r_\phi(t) \geq 0$ і R .

Для визначення динаміки росту частинки нової γ -фази $r = r_\phi(t)$ і концентрації дифузанта в пересиченому α -твердому розчині $c = c(r, t)$ розв'язано таку початково-крайову задачу:

$$D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad r_{\Phi}(t) < r < R < \infty, \quad t > 0,$$

$$c(r, 0) = c_0, \quad r_{\Phi}(0) < r < R,$$

$$c(r_{\Phi}(t), t) = c_{\alpha}, \quad t > 0,$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad r = R \quad \text{або} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = c_0, \quad t > 0,$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = (c_{\gamma} - c_{\alpha}) \frac{dr_{\Phi}(t)}{dt}, \quad r = r_{\Phi}(t), \quad t > 0,$$

де D — коефіцієнт дифузії речовини в матриці; c_0 — початкова концентрація дифузунту в області $0 < r < R$; $c_{\alpha} < c_0$ і $c_{\gamma} > c_0$ — рівноважна концентрація дифузунту в α - і γ -фазах, відповідно. Всі обчислення проводяться із застосуванням безрозмірних змінних: радіус — $x = r / R$, час — $\tau = tD / R^2$, концентрація — c / c_0 .

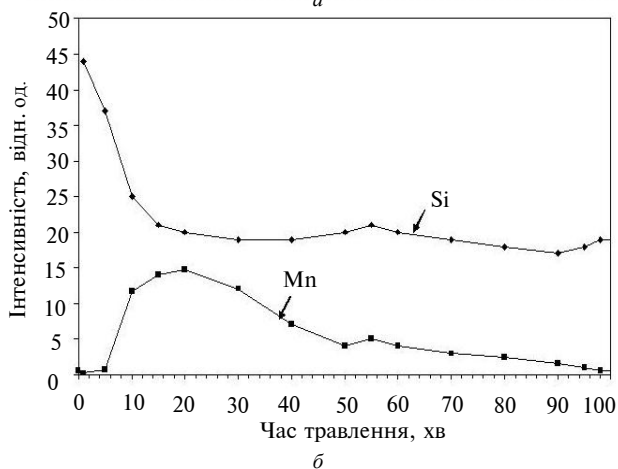
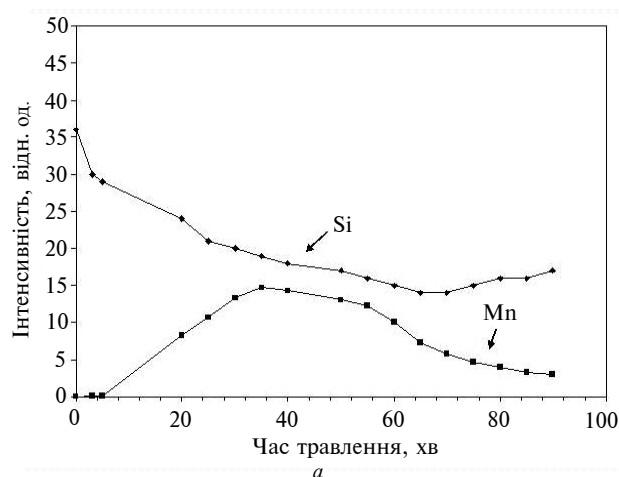


Рис. 3. Залежність інтенсивності струму вторинних іонів від тривалості травлення для плівкової композиції (24 ат. % Mn + Si)/Si(001) після осадження (а) і відпалу у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при 770 К протягом 10 хв (б)

За розробленим та реалізованим на ПЕОМ алгоритмом чисельно-аналітичного розв'язку даної задачі проведено комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7 в процесі співосадження марганцю та кремнію за умови формування на початкових етапах дифузії пересиченого твердого розчину Mn-Si з концентрацією Mn ат. 24 %. Середній радіус циліндричних зерен та середня відстань між ними (розмір дифузійної області) визначено за даними електронної мікроскопії. Дані, використані для моделювання, наведені в таблиці.

Таблиця. Вихідні дані для моделювання процесу розпаду пересиченого твердого розчину Mn-Si

Середній радіус включення Mn_4Si_7 , нм	Середній розмір дифузійної області R , нм	Відносний розмір включення r/R , відн. од.	Концентрація марганцю в пересиченому твердому розчині c_0 , ат. %	Рівноважна концентрація марганцю у фазі Mn_4Si_7 , ат. %	Розчинність Mn в Si за рівноважних умов c_{α} , ат. %
30,8	39,5	0,78	24	36,36	0

Результати комп'ютерного моделювання

На рис. 4, а наведено результати числових розрахунків розподілу концентрації марганцю в різні моменти часу з визначеним інтервалом, а на рис. 4, б — залежність розміру циліндричних включень силіцидної фази Mn_4Si_7 від часу. Побудовано також залежність швидкості росту циліндричних включень в ансамблі частинок від часу (рис. 5, а). При цьому використано безрозмірні величини, які характеризують координату $x = r / R$ та час $\tau = tD / R^2$. Крім того, модель дає можливість встановити залежність тривалості росту включень від значення коефіцієнта дифузії, тобто спрогнозувати час проходження реакції, якщо відомо коефіцієнт дифузії, та, навпаки, визначити коефіцієнт дифузії, якщо відомо час дифузійного відпалу (рис. 5, б).

Дані, одержані в рамках запропонованої моделі, свідчать, що із збільшенням часу дифузії відносна концентрація марганцю в пересиченому твердому розчині наближається до нуля, а радіус включення — до свого максимального значення.

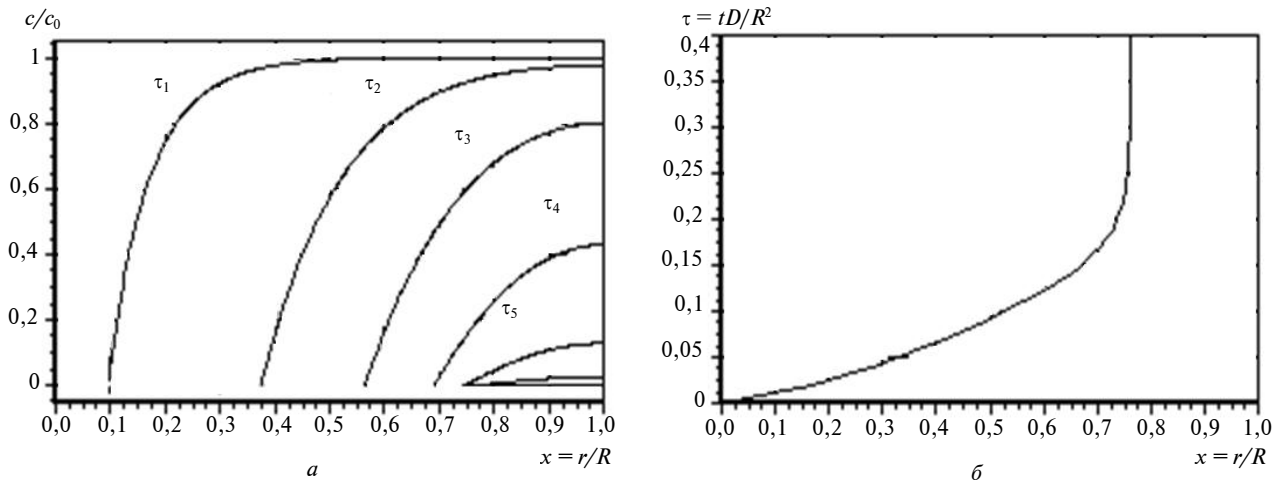


Рис. 4. Розподіл концентрації дифузанта в циліндричній системі залежно від часу, крок за часом $\tau = 0,05$ відн. од. (а), динаміка росту циліндричного включення (б) (систему координат вибрано таким чином, щоб спростити порівняння даних (а) і (б))

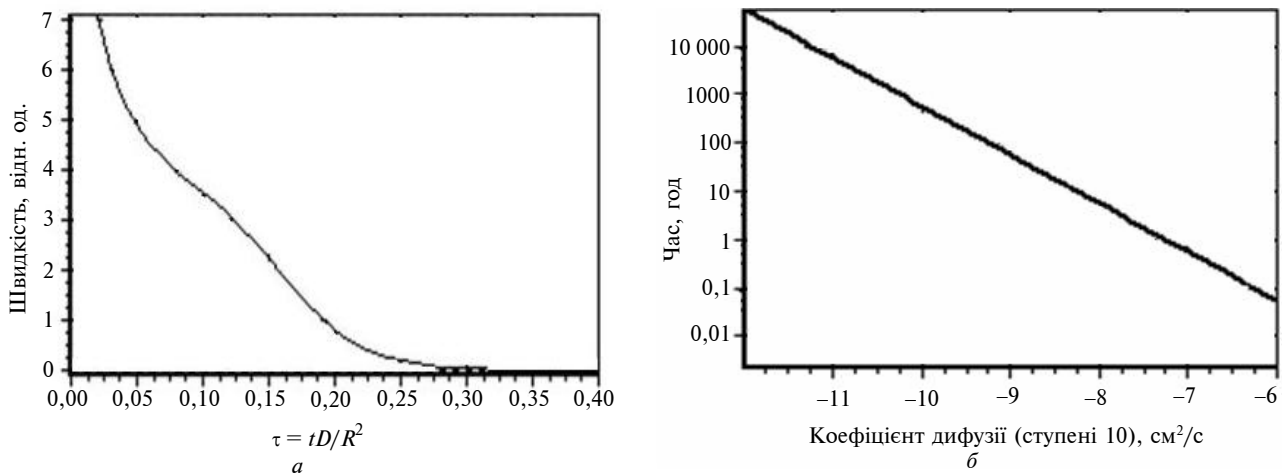


Рис. 5. Залежність швидкості росту включень від часу (а), часу росту включень від коефіцієнта дифузії (б)

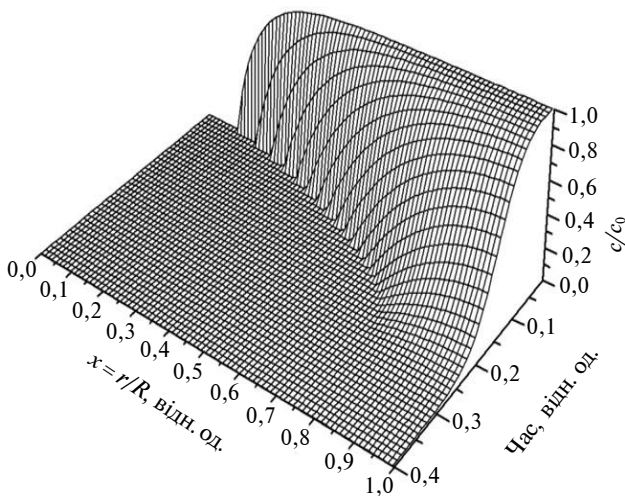


Рис. 6. Поверхня перерозподілу концентрації Mn залежно від часу

При використанні відомих точних розв'язків для напівпростору [10] радіус циліндричного включення росте необмежено. Таким чином, врахування адекватних граничних умов дає можливість збільшити точність знаходження дифузійних параметрів. Так, розраховане значення радіуса включень фази Mn_4Si_7 ($r = 31$ нм) добре узгоджується з експериментальними даними.

За допомогою одержаних даних побудовано поверхню перерозподілу концентрації Mn залежно від координати та часу в пакеті Origin (рис. 6), яка дає змогу одержати більш повне уявлення про динаміку процесу, що розглядається.

Висновки

За характером морфологічних змін у реакційній зоні процес формування включень силі-

цидної фази в плівкових системах метал–кремній є подібним до розпаду пересичених твердих розчинів. Застосування дифузійної моделі формування циліндричних включень нової фази в однорідному обмеженому середовищі пересиченого твердого розчину та результати комп'ютерного моделювання дають змогу прогнозувати:

- розмір включень силіцидних фаз на всіх етапах термічної обробки плівкових систем;
- тривалість відпалу при даній температурі для досягнення певного розміру включень, зокрема максимального;
- швидкість росту включень та концент-

рацію дифузанта в області границі розділу фаз на різних стадіях відпалу.

Комп'ютерне моделювання може бути використане для розв'язання і оберненої задачі: визначення коефіцієнта дифузії порівнянням розрахункового значення радіуса циліндричного включення з експериментально встановленим для певних значень температури та часу відпалу.

Це в підсумку дає реальну перспективу оптимізації швидкості дифузійного потоку речовини при створенні елементної бази силіцидних нанотехнологій та покращення фізичних властивостей керуванням структурно-фазовим складом багаторівневих плівкових композицій.

С.И. Сидоренко, С.М. Волошко, Е.П. Павлова,
С.И. Конорев

ДИФУЗИОННЫЙ РОСТ ВКЛЮЧЕНИЙ СИЛИЦИДНОЙ ФАЗЫ Mn_4Si_7 ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Mn–Si

Исследован процесс диффузионного формирования включений силіцидной фазы Mn_4Si_7 в пленках, полученных осаждением Mn и Si (24 % Mn + Si) на подложку монокристаллического кремния Si(001). Экспериментальные исследования проведены с использованием методов рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов. Компьютерное моделирование в рамках модели роста включений цилиндрической формы в среде пересыщенного твердого раствора позволило проанализировать концентрационное распределение диффузанта в зависимости от времени, кинетику роста включений и т.д.

S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, O.P. Pavlova,
S.I. Konorev

DIFFUSION GROWTH OF Mn_4Si_7 SILICIDE PHASE INCLUSIONS OF CYLINDRICAL SHAPE IN MN–SI THIN-FILM SYSTEM

We study the process of diffusion formation of Mn_4Si_7 silicide phase inclusions in films, obtained by deposition of Mn and Si (24% Mn + Si) on a substrate of Si (001) monocrystalline silicon. We utilize the methods of X-ray diffraction analysis, electron microscopy, and mass spectrometry of secondary ions for our experiments. Furthermore, computer simulation within the frame of the model of cylindrical inclusions growth in a supersaturated solid solution allows analyzing concentration allocation of the diffusant, which depends on time, kinetics of inclusions growth, etc.

1. Сидоренко С.И., Макогон Ю.М., Волошко С.М. Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції. — К.: Наук. думка, 2000. — 572 с.
2. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Яременко Н.Н. Роль примесей при формировании тонкопленочных силіцидов Мо // Физика и химия обработки материалов. — 1990. — 3. — С. 60–63.
3. Макогон Ю.Н. Влияние термообработки на фазовый состав пленок титана на кремниевых подложках // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1991. — 27, № 1. — С. 18–24.
4. Sidorenko S.I., Makogon Yu.N., Voloshko S.M. et al. Multistage model of the diffusion formation $NiSi_2$ silicide phase inclusions in the thin film system Ni (10 nm)/Si (001) // Defect and Diffusion Forum. — 2008. — 280-281. — P. 9–14.
5. Julies B.A., Knoesen D., Pretorius R., Adams D. A study of the NiSi to $NiSi_2$ transition in the Ni–Si binary system // Thin Solid Films. — 1999. — 347. — P. 201–207.
6. Сидоренко С.И., Волошко С.М., Березовский А.А. и др. Математическая модель роста сферических включений новой фазы в пересыщенных твердых растворах // Металлофизика и новейшие технологии. — 2003. — 25, № 4. — С. 431–443.
7. Сидоренко С.И., Волошко С.М., Березовский С.А. и др. Математическая модель роста цилиндрических включений новой фазы в жаропрочных сплавах // Там же. — № 3. — С. 397–407.

8. *Сидоренко С.І., Березовська Л.М., Волошко С.М.* Математичне моделювання процесів дифузії. — К.: Наук. думка, 2007. — 324 с.
9. *Сидоренко С.І., Волошко С.М., Макогон Ю.М. та ін.* Багатостадійна модель дифузійного формування включень силіцидної фази NiSi_2 в плівковій системі Ni/Si(001) // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2005. — **27**, № 10. — С. 101–108.
10. *Любов Б.Я.* Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. — М.: Наука, 1981. — 314 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
23 грудня 2009 року