

УДК 539.23

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ МОЛИБДЕН-КРЕМНИЙ, ОБРАБОТАННОЙ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Ю.А. ПЕТУХОВ¹, Н.Т. КВАСОВ¹, В.В. УГЛОВ²,
В.М. АСТАШИНСКИЙ³, А.М. КУЗЬМИЦКИЙ³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

²Белорусский государственный университет
пр. Независимости, 4а, 220030, Беларусь

³Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси
пр. Независимости, 70, 220068, Беларусь

Поступила в редакцию 25 октября 2010

В работе представлены результаты исследований структурно-фазовых превращений в системе «молибден-кремний» при воздействии компрессионными плазменными потоками с плотностью мощности 0,5–0,8 ГВт/м² и длительностью ~100 мкс. Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии было обнаружено формирование структуры Mo-MoSi₂-Si, дендритов кремния и дисилицида молибдена, образование стержневой эвтектики с размером силицидных выделений ~50 нм. Обсуждаются закономерности структурно-фазовых превращений при кристаллизации приповерхностного расплавленного слоя в условиях отрицательного градиента температуры и концентрационного переохлаждения в области границы жидкость-твердое тело.

Ключевые слова: силициды, молибден, плазма, компрессионный плазменный поток, дендриты.

Введение

Воздействие концентрированными потоками энергии (КПЭ) широко используется в современной электронике для модифицирования свойств приповерхностных слоев полупроводников и создания новых материалов. Одно из широко востребованных применений КПЭ связано с формированием силицидов металлов в приповерхностных слоях кремния [1]. Силициды металлов применяются как в традиционных областях микроэлектроники для затворов транзисторов и межсоединений [2], термоэлектрических и оптоэлектронных приборов [3, 4], так и в нанoeлектронике как катализаторы для формирования нанопроволок и нанотрубок [5–8].

Среди различных видов КПЭ, используемых для формирования силицидов (ионные, электронные, лазерные пучки) следует выделить компрессионные плазменные потоки (КПП). Характерной особенностью КПП является высокая плотность энергии, передаваемой мишени при воздействии (до 40 Дж/см²) и длительное время существования плазменного потока (~100 мкс). Результаты исследований процессов взаимодействия КПП с материалами показали возможность их использования для формирования периодических цилиндрических субмикронных структур на кремнии [9], осаждения наноструктурированных покрытий [10], а также для легирования металлов и полупроводников путем воздействия КПП на поверхность с предварительно нанесенным покрытием [11, 12]. В этом направлении научный и практический интерес представляет исследование воздействия КПП на систему Mo-Si, в которой существует ряд си-

лицидов различной стехиометрии. Силициды молибдена обладает высокой температурной стабильностью и устойчивостью к окислению, дисилицид молибдена MoSi_2 широко применяется в межсоединениях [13]. В настоящей работе обсуждаются закономерности структурных изменений и фазообразования в системе «молибденовое покрытие-кремниевая подложка», подвергнутой воздействию КПП.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовалась монокристаллическая подложка кремния (111). На поверхность образцов методом вакуумно-дугового осаждения (ток горения дуги 150 А, напряжение смещения – 120 В, время нанесения – 10 мин.) наносилось покрытие молибдена толщиной 1,3 мкм. Для плазменной обработки применялся магнитоплазменный компрессор (МПК) компактной геометрии. Воздействие КПП длительностью ~100 мкс производилось в режиме «остаточного газа», при котором в предварительно откачанную камеру МПК вводится рабочий газ (азот) до давления 400 Па. Обработку проводили единичным импульсом, а также серией из трех импульсов КПП при плотности мощности, передаваемой образцу, составляющей 0,5–0,8 ГВт/м².

Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении Co-K_α при геометрии Брэгга-Брентано. Морфология поверхности и структура поперечного сечения образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO1455VP. Съёмка проводилась в обычном режиме (регистрация вторичных и обратно рассеянных электронов) и в режиме элементного контраста (регистрация только обратно рассеянных электронов).

Результаты и обсуждение

Закономерности структурно-фазовых превращений при воздействии КПП на материалы в значительной степени определяются распределением температуры в приповерхностном слое. Для оценки максимальной температуры, скорости охлаждения и температурных градиентов при воздействии КПП с различной плотностью мощности в системе «молибденовое покрытие-кремниевая подложка» численно решалось одномерное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-k(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T) C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где k – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность, C_p – изобарная теплоемкость. При решении уравнения использовались табулированные значения k , ρ , C_p для кремния и молибдена с учетом их зависимости от температуры [14–16]. Начало координат помещалось на свободной поверхности металлического слоя. Начальные и граничные условия выбирались соответственно:

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \begin{cases} \frac{W}{k}, & t < \tau, \\ 0, & t > \tau \end{cases}, \quad (3)$$

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=d_0} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=d_0}, \quad (4)$$

где τ – время воздействия КПП, W – плотность мощности, передаваемая образцу (варьировалась в диапазоне 0,5–1,0 ГВт/м², когда, согласно предварительным экспериментам, происходит плавление приповерхностного слоя без существенной абляции обрабатываемого материала), d_0 – толщина покрытия (1,3 мкм). Условие (2) описывает начальную температуру, условие (3) – квазистационарное воздействие КПП, условие (4) – непрерывность теплового потока на границе «покрытие-подложка».

Результаты расчетов (рис. 1) показали, что при воздействии КПП достигается максимальная температура 1740 К, что превышает температуру плавления кремния, но меньше температуры плавления молибдена. Поскольку, согласно диаграмме состояния, в системе Mo-Si существуют три эвтектики: Mo₅Si₃-Mo₃Si при 2293 К, MoSi₂-Mo₅Si₃ при 2173 К, MoSi₂-Si при 1673 К [15, 16], наиболее вероятно, что плавление начинается при достижении наиболее низкотемпературной эвтектики MoSi₂-Si на границе раздела подложки и покрытия. Согласно численным оценкам, скорость охлаждения и модуль градиента температуры составляют 5·10⁶ К/с и 1,2·10⁵ К/м соответственно.

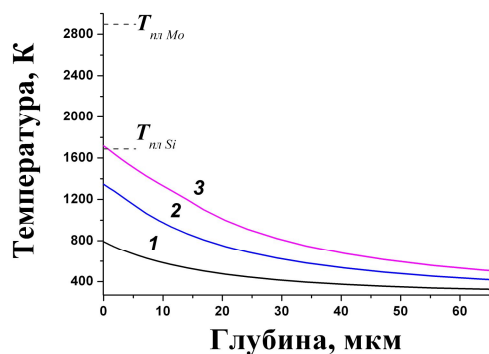


Рис. 1. Результаты расчетов распределения температуры в приповерхностном слое системы Mo/Si при воздействии КПП ($W=0,8$ ГВт/м²) в моменты времени 20 мкс (1), 60 мкс (2) и 100 мкс (3)

данных условиях направление реакций силицидообразования является термодинамически контролируемым, и для определения наиболее вероятной реакции необходимо рассчитать изменение свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^O = \Delta H_{298}^O - T\Delta S_{298}^O + \int_{298}^T \Delta C_p(T)dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (5)$$

где $\Delta H_{298}^O, \Delta S_{298}^O$ — стандартные энтальпия и энтропия образования, ΔC_p — разность молярных теплоемкостей продукта реакции (силицида) и исходных компонент (молибдена и кремния), взятых в соответствии со стехиометрией силицида [14–16]. Согласно результатам расчетов, изменения энергии Гиббса для реакций образования силицидов Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoSi₂ при температуре плавления равны соответственно –97,0, –324,2 и –108,8 кДж/моль, т.е. образование силицидов Mo₅Si₃ и MoSi₂ и является наиболее вероятным.

Результаты РСА-исследований показали, что в результате воздействия КПП в реакциях силицидообразования участвует часть молибдена (рис. 2, 3). В результате воздействия единичным импульсом КПП с плотностью мощности 0,6 ГВт/м² формируется высокотемпературный дисилицид β -MoSi₂, что обусловлено высокой скоростью охлаждения расплавленного слоя. При увеличении суммарной поглощенной энергии за счет увеличения плотности мощности КПП и количества импульсов образуется низкотемпературный тетрагональный дисилицид α -MoSi₂ и силицид Mo₅Si₃. Их формирование обусловлено тем, что рост плотности мощности КПП и числа импульсов приводит к увеличению времени существования расплава, которое становится достаточным для обеспечения квазиравновесного состояния в жидкости. В

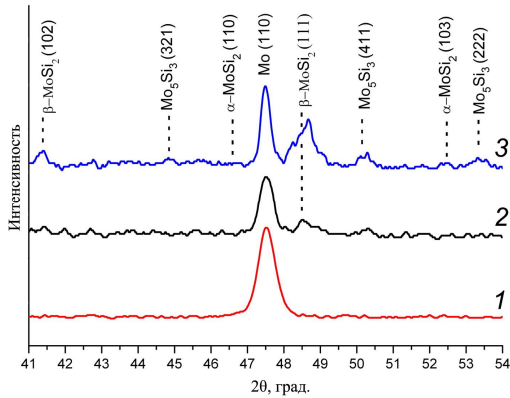


Рис. 2. Участки рентгенограмм образцов, обработанных единичным импульсом КПП с плотностью мощности 0,5 ГВт/м² (1), 0,6 ГВт/м² (2) и 0,8 ГВт/м² (3)

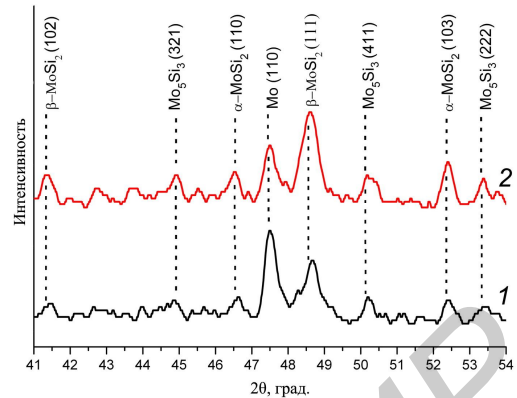


Рис. 3. Участки рентгенограмм образцов, обработанных серией из трех импульсов КПП с плотностью мощности 0,50 ГВт/м² (1) и 0,6 ГВт/м² (2)

Исследования поперечного сечения методом РЭМ в режиме элементного контраста показали, что в результате воздействия КПП при $W=0,5-0,6$ ГВт/м² в приповерхностной области формируется структура «молибден-силицид-кремний». Толщина слоя молибдена составляет 0,2 мкм, в слое силицида толщиной $\sim 0,8$ мкм у границы раздела «силицид-кремний» наблюдается дендритная структура (рис. 4). Радиус кривизны дендритов составляет 0,05 мкм, период ветвей первого порядка – 0,2 мкм. В слое переплавленного кремния наблюдаются выделения молибдена по границам зерен.

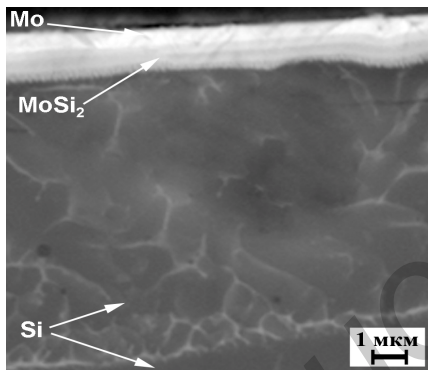


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного сечения образца, обработанного единичным импульсом КПП с плотностью мощности 0,6 ГВт/м²

молибдена, скорость движения фронта плавления вглубь кремния превышает скорость движения к свободной поверхности. Это приводит к тому, что кремниевая подложка расплавляется на большую глубину, чем покрытие молибдена. При высоком градиенте температуры и коэффициента поверхностного натяжения в этой области расплава доминирующим процессом массопереноса является термокапиллярная конвекция, обеспечивающая глубокое проникновение молибдена по всей толщине расплавленного слоя. В верхней области массоперенос происходит преимущественно за счет жидкофазной диффузии, и в условиях избытка кремния происходит насыщение жидкости молибденом до состава MoSi₂ и затвердевание силицидного слоя.

Формирование дендритов в области границы раздела «силицид-кремний» обусловлено отрицательным градиентом температуры при кристаллизации силицидного слоя, температура плавления которого выше, чем у кремниевой расплава. Теплоперенос от силицидного слоя к жидкости сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации на границе раздела. В этих условиях случайная неустойчивость межфазной границы находится в контракте с

Образование данной структуры обусловлено особенностями тепло- и массопереноса при тепловом воздействии КПП. При нагреве приповерхностного слоя происходит диффузия металла в кремний (процесс диффузии металла происходит быстрее и является менее энергозатратным по сравнению с диффузией кремния в металл [14]). Поскольку для бинарной системы «молибден-кремний» в области чистого кремния линия ликвидус имеет отрицательный наклон при увеличении концентрации молибдена [17], плавление начинается на границе раздела, когда концентрация металла становится близкой к эвтектической. При дальнейшем нагреве область плавления распространяется вглубь кремниевой подложки и к свободной поверхности. Ввиду того, что температура плавления кремния близка к температуре плавления образовавшейся эвтектики, а линия ликвидус имеет положительный наклон с ростом концентрации

переохлажденной жидкостью и становится устойчивым образованием, формируя ствол дендрита [18]. Ориентация дендрита контролируется, главным образом, направлением теплопереноса. Поскольку образование дендритов сопровождается выделением теплоты кристаллизации, термическое переохлаждение ΔT у вершины уменьшается, и дендритный рост приостанавливается при $\Delta T=0$.

РЭМ-исследования поперечного сечения в режиме элементного контраста показали, что в результате воздействия КПП при $W=0,8$ ГВт/м² глубина проникновения молибдена составляет 17 мкм, в приповерхностном слое образуются области, обогащенные молибденом (см. рис. 5, 6), области стержневой эвтектики с характерным поперечным размером силицидных выделений ~50 нм (см. рис. 6, 7) и дендриты кремния с периодом ветвей первого порядка 0,5–2 мкм, периодом ветвей второго порядка 0,3–0,7 мкм и радиусом кривизны вершины 0,1–0,5 мкм (рис. 5, 6). Образование обогащенных молибденом областей обусловлено тем, что при воздействии КПП покрытие молибдена частично плавится и погружается в расплавленный кремний под воздействием капиллярных неустойчивостей на поверхности раздела. Вследствие дальнейшего поверхностного плавления погруженного покрытия, жидкофазной диффузии молибдена в кремниевом расплаве, образуются области с повышенной концентрацией молибдена, температура кристаллизации которых выше, чем у остальной жидкости [18]. В этих областях наиболее вероятно локализация силицида Mo_5Si_3 .

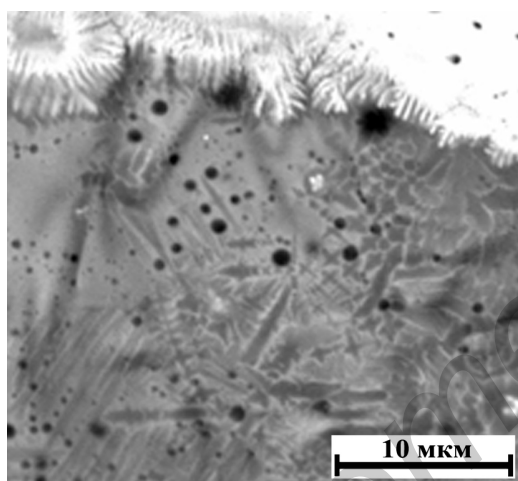


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности образца, обработанного единичным импульсом КПП с плотностью мощности 0,8 ГВт/м²

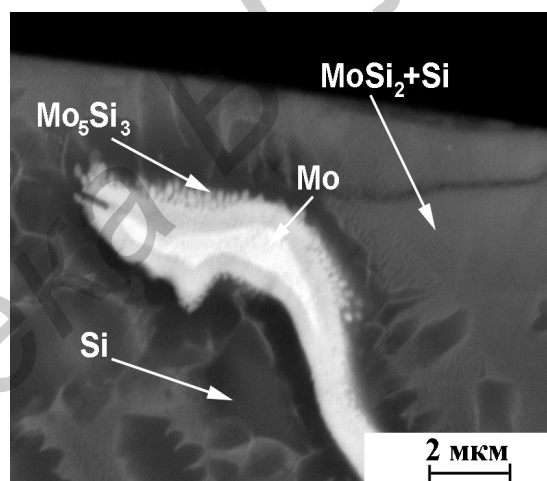


Рис. 6. РЭМ-изображение поперечного сечения образца, обработанного единичным импульсом КПП с плотностью мощности 0,8 ГВт/м²

Движущей силой роста дендритов кремния является концентрационное переохлаждение. При кристаллизации кремния происходит отеснение молибдена в область жидкости ввиду его малой растворимости в кремнии, в результате чего на фронте кристаллизации образуется градиент концентрации молибдена и возникает переохлаждение. Любой случайно образующийся на фронте кристаллизации выступ попадает в область концентрационного переохлаждения, что приводит его к развитию.

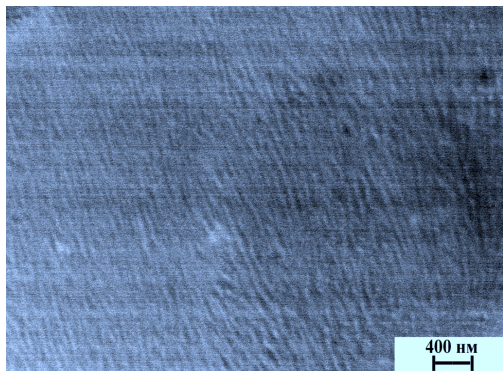


Рис. 7. РЭМ-изображение стержневой эвтектикой, сформированной воздействием КПП с плотностью мощности 0,8 ГВт/м²

уменьшению концентрационного переохлаждения и замедлению дендритного роста. Поскольку в таких условиях концентрация молибдена между дендритами близка к эвтектической, в этой области происходит одновременная кристаллизация кремния и дисилицида MoSi_2 с образованием наноразмерной стержневой эвтектической структуры.

Заключение

Воздействие компрессионных плазменных потоков с плотностью мощности 0,5–0,6 ГВт/м² на систему «молибденовое покрытие-кремниевая подложка» позволяет формировать слой высокотемпературного дисилицида молибдена $\beta\text{-MoSi}_2$ толщиной $\sim 0,8$ мкм у границы раздела Mo-Si, что обусловлено нагревом области границы до температуры плавления эвтектики $\text{MoSi}_2\text{-Si}$ и последующей быстрой кристаллизацией ($\sim 5 \cdot 10^6$ м/с) слоя жидкости эвтектического состава. В полученном силицидном слое образуются дендриты, направленные вглубь подложки, с радиусом кривизны вершины $\sim 0,05$ мкм и периодом ветвей первого порядка $\sim 0,2$ мкм, рост которых обусловлен развитием неустойчивостей на фронте кристаллизации силицидного слоя при отрицательном градиенте температуры. С увеличением плотности энергии плазменного потока до 0,8 ГВт/м² и количества импульсов плазменного воздействия в приповерхностном слое образуются дисилицид $\alpha\text{-MoSi}_2$ и силицид Mo_5Si_3 , формирование которых является термодинамически контролируемым. В модифицированном слое при данных режимах обработки формируются области, обогащенные молибденом, области стержневой эвтектики $\text{MoSi}_2\text{-Si}$ с характерным поперечным размером силицидных выделений ~ 50 нм и дендриты кремния с характерным периодом ветвей первого порядка 0,5–2 мкм, периодом ветвей второго порядка 0,3–0,7 мкм и радиусом кривизны вершины 0,1–0,5 мкм, образование которых обусловлено концентрационным переохлаждением при кристаллизации расплавленного приповерхностного слоя.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Белорусского государственного университета А.В. Калину и С.В. Гусаковой за помощь в проведении вакуумно-дугового осаждения покрытий и исследований растровой электронной микроскопией. Работа выполнялась при частичной поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф10М-127).

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF MOLYBDENUM-SILICON SYSTEM TREATED BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

YU.A. PETUKHOU, N.T. KVASOV, V.V. UGLOV, V.M. ASTASHYNSKI, A.M. KUZMITSKI

Abstract

In the present paper studies of structural and phase transformations in «molybdenum-on-silicon» system resulted by the action of compression plasma flows with power density 0,5–0,8 GW/m² and pulse duration ~100μs are presented. By means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy the formation of layer structure Mo-MoSi₂-Si, silicon and silicide dendrites, and rod eutectic with typical size of silicide precipitates ~50 nm is revealed. Regularities of structural and phase transformations are discussed subject to solidification processes of surface melt layer with negative temperature gradient and constitutional overcooling at solid-liquid interface.

Литература

1. Luches A., Mulenko S.A., Veiko V.P. et al. // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. P. 6512–6516.
2. Imbert B., Pantel R., Zoll S. et al. // Microelectronic engineering. 2010. Vol. 87. P. 245–248.
3. Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., et al. // Thin solid films. 2004. Vol. 461. P. 141–147.
4. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L. et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. Vol. 40, №17. P. 5319.
5. Esconjauregui S., Whelan C.M., Maex K. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 015602.
6. Iriarte G.F. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. Vol. 356. P. 1135–1144.
7. Legagneux P., Pribat D., Nedellec Y. // US Patent 7491269. 2009.
8. Chen L.J. // JOM. 2004. Vol. 57, № 9. P. 24–31.
9. Квасов Н.Т., Шедко Ю.Г., Углов В.В. и др. // Докл. БГУИР. 2007. №4 (20). С. 101–107.
10. Квасов Н.Т., Пунько А.В., Каравай С.С. и др. // Докл. БГУИР. 2010. №2 (48). С. 59–64.
11. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M. et al. // Journal of High Temperature Material Processes. 2007. Vol. 11, №3. P. 383–392.
12. Uglov V.V., Anishchik V.M., Kvasov N.T. et al. // Vacuum. 2009. Vol. 33, №9. P. 1152–1154.
13. Eungjoon C., Jaeyeob S., Joonseop K., et al. // Journal of Materials Science. 1996. Vol. 31. P. 3567–3572.
14. Borisenko V.E. Semiconducting Silicides. Berlin, 2000.
15. Borin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermodynamical properties of inorganic substances. Berlin, 1977.
16. Дриц М.Е. Свойства элементов. М., 1985.
17. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. М., 1997.
18. Канн Р.У. Хаазен П.Т. Физическое металловедение. Т. 2. М., 1987.
19. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М., 1967.