

УДК 539.219.3:541.12.012.4

©1995

## РОСТ ТОНКИХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НИОБИЯ

*Е.Ю.Афанасьева, Н.Д.Потехина, С.М.Соловьев*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Поступила в Редакцию 13 июля 1994 г.

С помощью оже-спектроскопии в области температур от 300 до 2000 К изучены начальные стадии формирования пленки кремния на поверхности теллурированных ниобиевых лент. Обнаружено, что при напылении Si на Nb при  $900 < T < 1100$  К образуется силицид  $\text{NbSi}_2$ , рост которого при этих температурах происходит послойно вглубь образца. При больших температурах  $1100 < T < 1200$  К в приповерхностной области вначале образуется силицид  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ , а при  $T > 1200$  К  $\text{Nb}_4\text{Si}$ , которые затем переходят в силицид  $\text{NbSi}_2$ . Образование силицида  $\text{Nb}_4\text{Si}$  происходит при  $1200 < T < 1400$  К в результате структурного фазового перехода при напылении на поверхность Si в количестве  $18.5 \cdot 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>, а при  $T > 1400$  К его рост происходит послойно.

Развитие микроэлектроники привело к необходимости систематических исследований физических и химических процессов, происходящих на границе металл–полупроводник. Взаимодействию тонких пленок металла с подложкой из полупроводникового материала посвящено значительное число публикаций [1,2]. Несмотря на это, не создано единой стройной теории, описывающей такое взаимодействие и позволяющей предсказать свойства тонкопленочных систем.

Мы считаем, что необходимым звеном в создании такой концептрации является исследование «обратных» систем, когда тонкие пленки полупроводника напыляются на подложку из металла. В нашей лаборатории проводились систематические исследования тонких слоев Si, напыленных на подложку из тугоплавких металлов VIII, VII, VI групп (Ir, Re, W) [3–5]. Они выявили ряд особенностей взаимодействия кремния с металлами, характерных для каждой из рассмотренных систем, а также их некоторые общие свойства, например способность проникать в объем металла лишь при достижении некоторой критической концентрации Si [3,4]. Вне нашего внимания остались металлы V группы. Вместе с тем есть сведения, что именно с металлами V группы кремний может образовывать истинные соединения внедрения с самого начала их взаимодействия, в отличие от металлов VI–VIII групп [6].

Целью настоящей работы явилось поэтому изучение взаимодействия кремния и ниобия при напылении кремния на подложку из ниobia.

## 1. Методы исследования

Измерения проводились методом оже-спектроскопии. В качестве оже-спектрометра использовался 120°-й квазисферический четырехсчеточный энергоанализатор с задерживающим электрическим полем [3]. Адсорбентами служили текстурированные ленты Nb с преимущественным выходом граней (100) и размером  $0.01 \times 1.5 \times 40$  мм.

Очистку от примесей и текстурирование лент проводили по стандартной методике [7] при  $T \sim 2300$  К. Кремний напылялся на ленты из штабиков размером  $1 \times 1 \times 25$  мм, нагреваемых постоянным стабилизованным током и расположенным с двух сторон параллельно ленте. В области высоких температур температуру лент определяли с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока нагрева к комнатной температуре. Калибровка потоков осуществлялась по методу «кварцевых весов» [4].

Давление остаточных паров в приборе не превышало  $10^{-10}$  Тор. Эксперименты проводились следующим образом. После высокотемпературного прогрева температура ленты снижалась до температуры адсорбции. Затем на образец напылялся кремний до выбранной концентрации. Далее температура ленты понижалась до комнатной и проводилась запись оже-спектра.

## 2. Результаты измерения

На рис. 1 представлены графики зависимостей интенсивности оже-сигналов Si (92 eV) и Nb (167 eV) от времени напыления кремния потоками  $\nu = 6 \cdot 10^{13}$  (a) и  $4 \cdot 10^{13}$  at./ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  (b) на поверхность Nb при различных температурах подложки. Кривые интенсивности оже-сигналов Si и Nb  $I(t)$  в изученном интервале температур меняются в противофазе. При температуре подложки  $T = 300$  К зависимости  $I(t)$  для Si и Nb (кривые 1 и 1' на рис. 1, a) хорошо аппроксимируются прямыми линиями до  $t = 15$  с. Это время соответствует количеству напыленного на поверхность кремния  $N \sim 9.5 \cdot 10^{14}$  at./ $\text{cm}^2$ . При дальнейшем напылении Si изменение сигнала  $I(t)$  замедляется и при  $N > 13.5 \cdot 10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$  интенсивность оже-сигнала кремния выходит в насыщение, а интенсивность оже-сигнала ниобия падает до нуля.

При увеличении температуры подложки наклоны начальных участков графиков уменьшаются. При  $T = 900$  К оже-сигналы Nb и Si (кривые 2' и 2 на рис. 1, a, b) перестают изменяться после напыления на поверхность Nb кремния в количестве  $N = 15 \cdot 10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$  и кривые  $I(t)$  выходят в насыщение.

При больших температурах  $T > 1200$  К зависимости  $I(t)$  становятся немонотонными (кривая 4 на рис. 1, a; кривые 5, 6 на рис. 1, b), на них наблюдаются ярко выраженные максимумы, после которых следует медленное увеличение интенсивности оже-сигнала Si. При больших дозах напыленного Si интенсивности оже-сигналов для всех кривых стремятся к одной величине, близкой к значению интенсивности в насыщении при температуре подложки  $T = 900$  К.

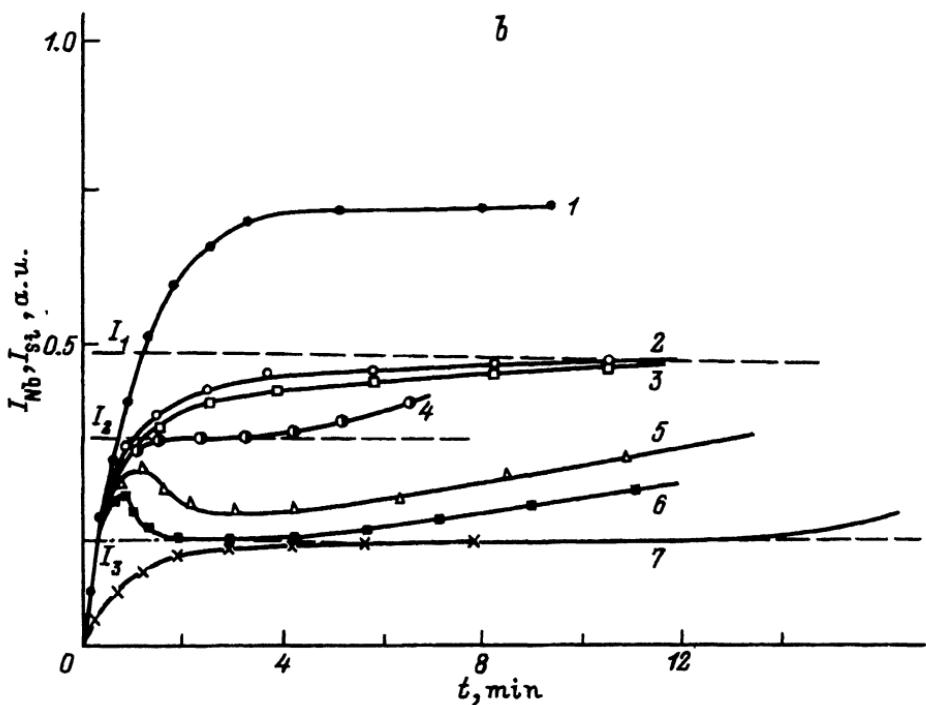
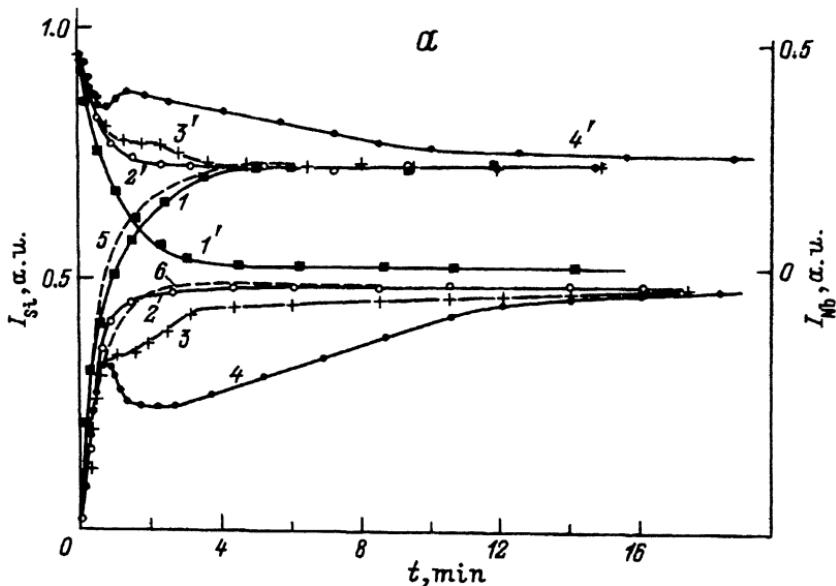


Рис. 1. Зависимости интенсивностей оже-пиков ниобия и кремния от времени напыления Si потоком  $6 \cdot 10^{13}$  (а) и  $4 \cdot 10^{13}$  at./cm<sup>2</sup>·s (б).

Температуры подложки  $T$  (К): а) 1, 1' — 300, 2, 2' — 900, 3, 3' — 1200, 4, 4' — 1270; б) 1 — 300, 2 — 900, 3 — 1050, 4 — 1200, 5 — 1270, 6 — 1350, 7 — 1450. Пунктирные линии 5, 6 (а) — кривые, рассчитанные из модели послойного роста.

При увеличении температуры подложки в интервале  $1200 < T < 1450$  К значение интенсивности оже-сигнала Si в максимуме уменьшается, а сам максимум сдвигается в сторону малых времен напыления (кривые 5, 6 на рис. 1, б). При достаточно малых потоках атомов кремния и высоких температурах подложки максимум на кривых отсутствует (кривая 7 на рис. 1, б). Таким образом, уменьшение интенсивности оже-сигнала после достижения максимума наблюдается лишь на кривых, снятых при определенном соотношении между величиной падающего на поверхность потока Si и температурой подложки. Полученная нами немонотонная зависимость интенсивности оже-сигнала при непрерывном увеличении количества напыленного на подложку кремния отмечалась в литературе крайне редко [5, 8]. Поэтому нами были поставлены дополнительные эксперименты по выявлению физической причины этого явления. В этих экспериментах пленки Si, напыленные при  $T = 1270$  К, отжигались при той же температуре в течение заданного времени, по истечении которого регистрировался оже-сигнал Si.

На рис. 2, а построена зависимость оже-сигнала Si от времени напыления потоком  $\nu = 6 \cdot 10^{13}$  at./ $\text{cm}^2\text{-s}$  при  $T = 1270$  К (кривая 1). В каждой из точек, обозначенных на кривой 1 буквами, производился отжиг пленки Si в течение 5 min. Зависимость интенсивности оже-сигнала Si после отжига предварительно напыленных пленок от времени запыления изображена на рис. 2, а (кривая 2).

После отжига сигнал от пленки Si, как ожидалось, уменьшился, но неожиданным оказалось резкое уменьшение оже-сигнала после напыления на подложку количества Si, соответствующего точке  $D$  ( $\sim 18.5 \cdot 10^{14}$  at./ $\text{cm}^2$ ) и следующих за ней точек.

Динамика изменения интенсивности оже-сигнала в разных точках напыления Si ( $A, B, \dots, H$ ) в зависимости от времени отжига отражена на рис. 2, б. Из графиков рис. 2, б следует, что отжиг пленок ( $A, B, C$ ) с малым количеством напыленного кремния приводит к медленному уменьшению оже-сигнала Si (92 eV). Напыление количества Si, большего  $18.5 \cdot 10^{14}$  at./ $\text{cm}^2$  (точки  $D$  и  $E$  вблизи максимума на кривой 1 на рис. 2, а), приводит к значительному увеличению скорости спада оже-сигнала во время отжига. Эта скорость спада остается высокой и при дальнейшем напылении Si (кривые  $F$  и  $H$  на рис. 2, б).

Интенсивность оже-сигнала  $I(t)$  (рис. 2, б) перестает меняться после 4–6 min отжига.

Величина  $I(t)$  в условиях диффузии Si в объем подложки отражает относительное количество атомов Si в анализируемом слое ( $\sim 10$  атомарных плоскостей) в момент регистрации оже-сигнала. Поэтому стабилизация сигнала  $I(t)$  на рис. 2, б свидетельствует о прекращении изменения концентрации Si в приповерхностной области, а следовательно, об отсутствии градиента концентрации и почти равномерном распределении Si в этой области.

Можно предположить, что увеличение скорости изменения интенсивности оже-сигнала Si при отжиге, наблюдаемое в точках  $F, E$  (кривые  $F$  и  $E$  на рис. 2, б), по сравнению с точкой  $C$  (кривая  $C$  на рис. 2, б) может быть связано с увеличением скорости ухода Si из анализируемой области вглубь подложки после достижения некоторой критической концентрации кремния в этой области. Для проверки этого предположения на поверхность подложки при  $T = 1270$  К напылялся

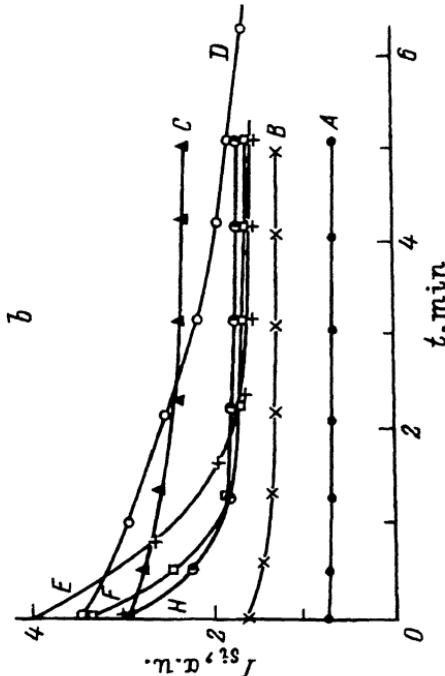
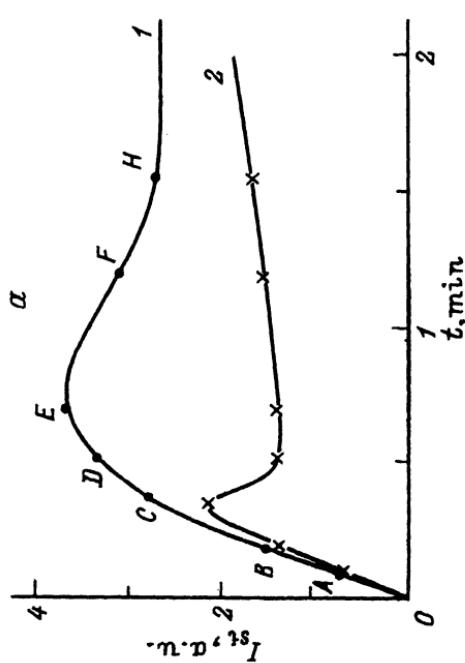


Рис. 2. а) Зависимости интенсивностей оже-пиков Si от времени напыления потоком  $6 \cdot 10^{13}$  at./cm<sup>2</sup>·s без отжига (1) и с последующим отжигом (2).  
 б) Зависимости интенсивностей оже-сигналов Si от времени отжига предварительно напыленных пленок Si, которым соответствуют точки A, B, C, D, E, F, H кривой 1.

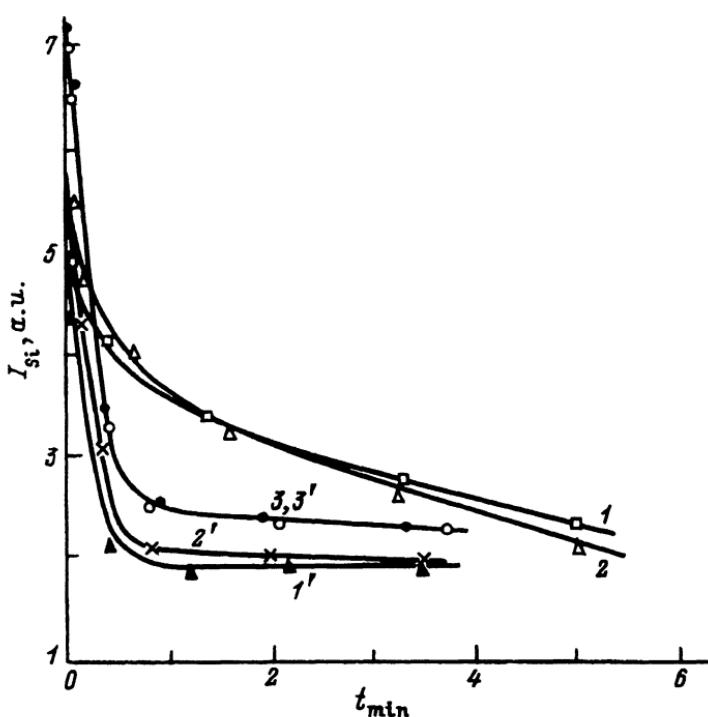


Рис. 3. Зависимости интенсивностей оже-пиков кремния от времени отжига пленок, напыленных на чистую Nb-подложку с концентрацией кремния ( $\text{at./cm}^2$ ): 1 —  $14 \cdot 10^{14}$ , 2 —  $17 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $23 \cdot 10^{14}$  — и на подложку с предварительно выращенной пленкой (напыление Si до концентрации  $30 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$  и последующий отжиг при  $T = 1270 \text{ K}$  в течение 5 min.) с концентрацией Si ( $\text{at./cm}^2$ ): 1' —  $7 \cdot 10^{14}$ , 2' —  $14 \cdot 10^{14}$ , 3' —  $21 \cdot 10^{14}$ . Температура напыления Si  $T = 300 \text{ K}$ , температура отжига  $T = 1270 \text{ K}$ .

кремний до концентрации  $N \sim 30 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ , затем напыленная пленка отжигалась в течение 5 min при той же температуре. После отжига на полученную поверхность при комнатной температуре напылялось дополнительное количество атомов Si, и температура подложки поднималась до  $T = 1270 \text{ K}$ . Изменение интенсивности оже-сигналов при отжиге таких пленок изображено на рис. 3 (кривые 1'-3').

Для сравнения на том же рисунке приведены кривые 1, 2, 3 изменения  $I(t)$  во время отжига пленок Si, напыленных на чистую подложку при комнатной температуре. Из рис. 3 видно, что при малых количествах напыленного кремния ( $N < 18.5 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ ) уход кремния в объем подложки происходит значительно быстрее, если на поверхности имеется отожженная пленка Si (кривые 1', 2') по сравнению с уходом Si с поверхности чистого Nb (кривые 1, 2).

Однако, когда на поверхности чистой подложки Nb количество напыленного Si превышает  $18.5 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ , скорости изменения интенсивности в том и в другом случае совпадают (кривые 3 и 3').

Изменение интенсивности оже-сигналов Nb и Si при отжиге предварительно напыленной при  $T = 300 \text{ K}$  пленки кремния до концентрации  $N \sim 18 \cdot 10^{15} \text{ at./cm}^2$  изображено на рис. 4. По оси абсцисс отложена

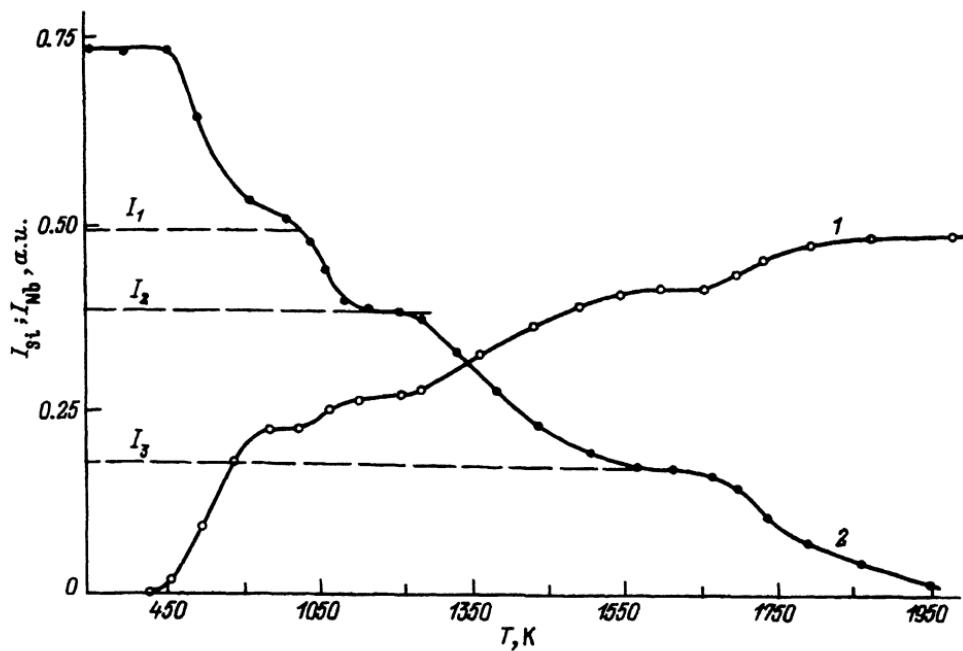


Рис. 4. Зависимости интенсивностей оже-пиков Nb (1) и Si (2) от температуры отжига при отжиге пленки Si, напыленной при температуре  $T = 300$  К до концентрации  $18 \cdot 10^{15}$  ат./ $\text{cm}^2$ .

Длительность отжига в каждой точке — 1 min.

температура отжига. На кривых  $I(t)$  наблюдаются четко выраженные перегибы и участки, на которых интенсивности оже-сигналов как Si, так и Nb не изменяются.

### 3. Обсуждение результатов

Характер зависимости  $I(t)$  интенсивности оже-сигнала подложки и адсорбата от времени напыления адсорбата связан с механизмом роста пленки последнего [8]. При послойном заполнении поверхности адсорбатом интенсивность оже-сигнала в пределах заполнения слоя меняется линейно и для  $n$  полностью заполненных слоев может быть записана в виде [9]

$$I_n = I_{\text{Si}}^{\infty} [F_{ab}] / 1 - e^{-na/\lambda}, \quad (1)$$

где  $n$  — число слоев адсорбата,  $a$  — геометрический размер адатома,  $\lambda$  — глубина выхода оже-электронов из подложки,  $I_{\text{Si}}^{\infty}$  — значение интенсивности оже-сигнала от бесконечно толстого образца Si,  $[F_{ab}]$  — матричный элемент, учитывающий вклад упругоотраженных электронов и шероховатость поверхности.

В этом случае зависимость  $I(t)$  представляет собой ломаную линию с изломами в точках, соответствующих заполнению поверхности очередным слоем адсорбата. Анализ экспериментальной кривой  $I(t)$  для оже-сигнала Si (92 eV) при температуре подложки  $T = 300$  К (кривая 1 на рис. 1, а) показал, что она близка к расчетной для послойного роста (кривая 5 на рис. 1, а) при значении  $a/\lambda = 0.35$ .

Для этой же кривой до  $t = 15\text{ s}$  наблюдается линейное изменение интенсивности оже-сигнала со временем. В точке  $t = 15\text{ s}$ , что соответствует концентрации напыленного Si  $N \sim 9.5 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ , наблюдается явно выраженное изменение наклона кривой, особенно заметное при изображении этого участка в увеличенном масштабе. Известно, что поверхностная концентрация атомов Nb на грани (100) составляет  $9.3 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ . Поэтому можно считать, что монослойному покрытию атомов Si на грани (100) Nb соответствует концентрация  $N = 9.3 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ .

Аналогичный рост пленки Si наблюдался нами ранее на подложках из  $W$  [4]. Но для  $W$  было получено лучшее согласие расчетной и экспериментальной кривых, что может быть следствием более равномерного по толщине заполнения поверхности  $W$  кремнием по сравнению с Nb.

Начальные участки зависимостей  $I(t)$  для Si и Nb при напылении Si на Nb при  $T \geq 900\text{ K}$  отклоняются от таковых, полученных напылением при  $T = 300\text{ K}$ , что говорит о растворении Si в Nb при  $T \geq 900\text{ K}$ . Тот факт, что растворение Si в Nb наблюдается при  $T \geq 900\text{ K}$  с самого начала напыления Si, отличает Nb от  $W$  [4] и Ir [3], где растворение Si наблюдалось лишь после предварительного заполнения поверхности пленкой Si толщиной 1 и 2 ml для  $W$  и Ir соответственно.

В семействе зависимостей  $I(t)$  (рис. 1, б) наблюдаются три плато с различным уровнем интенсивности оже-сигнала кремния  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ . Постоянная интенсивность оже-сигнала говорит о постоянстве стехиометрического состава приповерхностной области подложки во время напыления Si. В специальных опытах было показано, что уровень оже-сигнала в этих областях мало зависит от потока атомов Si, поступающего на поверхность Nb, и определяется температурой подложки.

Из этих фактов следует, что при взаимодействии Si с Nb при разных температурах подложки образуются по крайней мере три соединения, имеющие различный стехиометрический состав.

Образование этих соединений мы наблюдаем и при отжиге толстых пленок Si (рис. 4). На кривых отжига (рис. 4) наблюдаются три температурные области: 1)  $800 < T < 1000\text{ K}$ ; 2)  $1100 < T < 1200\text{ K}$ ; 3)  $1450 < T < 1660\text{ K}$ , в которых интенсивности оже-сигналов Si и Nb меняются очень слабо. Интенсивность оже-сигнала кремния в этих областях соответствует интенсивностям оже-сигналов  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  на плато рис. 1, б. Причем перекрываются также и температурные области, в которых наблюдаются плато на рис. 1, б и рис. 4.

Рентгенографические исследования [10] показали существование в системе Nb-Si трех индивидуальных химических соединений  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Nb}_4\text{Si}$ . Поэтому вполне логичным нам кажется связать наблюдаемые нами плато на кривых (2, 4, 7 рис. 1, б и рис. 4) с образованием именно этих соединений Nb с Si соответственно. Плато на кривой 2 рис. 1, а можно связать тогда с образованием силицида  $\text{NbSi}_2$ . Монотонный характер зависимости  $I(t)$  (рис. 1, а, кривая 2) и ее форма позволяют предположить, что образование соединения Nb с Si при  $T = 900\text{ K}$  происходит послойно.

Из литературы известна кристаллографическая структура соединения  $\text{NbSi}_2$  [6]. Эта структура представляет из себя последовательность чередующихся слоев Si с количеством атомов  $\sim 10^{15} \text{ at./cm}^2$  в

слое и Nb в количестве  $0.5 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, причем ряд атомов Si располагается на расстоянии  $\sim 1/4$  постоянной решетки над атомами Nb.

Оже-сигнал Si от  $n$  слоев этого соединения с учетом чередования слоев Si и Nb на основании (1) может быть записан в виде:

$$I_n = I_1 \left( 1 + e^{-2a/\lambda} + e^{-4a/\lambda} + \dots + e^{-2(n-1)a/\lambda} \right), \quad (2)$$

где  $I_1 = I_{\text{Si}}^{\infty}[F_{ab}](1 - e^{-a/\lambda})$  — интенсивность от первого слоя  $\sim 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> атомов Si на Nb.

Экспериментальный параметр  $a/\lambda$  определялся из кривой 1 рис. 1, *a* по наилучшему соответствию формы экспериментальной и расчетной кривых и равнялся  $a/\lambda = 0.35 \pm 0.05$ . Используя значение  $I_1$  ( $t = 15$  s) из кривой 1 рис. 1, *a* мы рассчитывали кривую 6 рис. 1, *a*, которая удовлетворительно совпадала с экспериментальной кривой 2 (рис. 1, *a*), таким образом мы получили, что при  $T = 900$  K образуется силицид NbSi<sub>2</sub>.

Стехиометрический состав образующегося соединения можно также рассчитать по известным интенсивностям оже-сигналов Si и Nb в насыщении путем сравнения оже-пиков Si на Nb при 300 K и в силициде, образовавшемся при 900 K, как это было сделано авторами работы [5] при изучении Si на Re.

Расчеты дают отношение  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Nb}} \sim 1.6$ , что с достаточной точностью соответствует стехиометрии соединения NbSi<sub>2</sub>.

Известная из литературы [2] температура образования соединения NbSi<sub>2</sub>  $T = 900 \div 1000$  K для обращенной системы (напыление Nb на Si) совпадает с найденной нами.

При больших временах напыления кремния и  $T \geq 900$  K интенсивность оже-сигналов Si (92 eV) и Nb (167 eV) для всех кривых  $I(t)$  (рис. 1, *a*, рис. 1, *b*) стремится к значению интенсивности оже-сигналов соответствующих силициду NbSi<sub>2</sub>, из чего следует, что этот силицид является конечной растущей фазой в системе Nb-Si. Однако, при  $T > 900$  K рост этого соединения, по-видимому, происходит по другому механизму. Он скорее всего заключается в зарождении и разрастании отдельных зародышей фазы NbSi<sub>2</sub> на дефектах и границах зерен в приповерхностной области. Начало этого процесса хорошо заметно на кривых 3, 4 рис. 1, *a*, где после стабильного уровня интенсивности при  $t > 80$  s для кривой 3 и  $t > 150$  s для кривой 4 снова начинается его увеличение. При высоких температурах подложки  $T = 1450$  K график зависимости интенсивности оже-сигнала Si от времени напыления (кривая 7 на рис. 1, *b*) до  $t \sim 12$  min также хорошо описывается моделью послойного роста (расчетные точки на кривой 7).

Оценка стехиометрического состава соединения, образующегося при  $T = 1450$  K, выполненного указанным выше способом [5], дала для отношения  $n_{\text{Nb}}/n_{\text{Si}}$  величину 4, что соответствует соединению Nb<sub>4</sub>Si.

В наших экспериментах данное соединение образуется также при отжиге напыленных на Nb при  $T = 300$  K пленок Si (рис. 4) в температурном интервале  $1450 < T < 1650$  K, что совпадает с известными литературными данными [6, 11] о стабильности этого соединения при высоких температурах.

Наличие плато в области температур  $1100 < T < 1200$  К на кривых отжига 1 и 2 на рис. 4 указывает на существование силицида промежуточного стехиометрического состава. Можно предположить, что таким силицидом, по-видимому, является  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  [6]. В условиях напыления Si на Nb при температуре подложки  $T = 1200$  К (кривая 4 на рис. 1, б) этому соединению соответствует плато  $I_2$  с той же интенсивностью оже-сигнала Si. Следует отметить, что рост этого силицида происходит в течение непродолжительного времени напыления Si, и при  $t > 210$  с интенсивность оже-сигнала Si постепенно увеличивается до уровня, соответствующего силициду  $\text{NbSi}_2$ . При более высоких температурах подложки,  $1200 < T < 1450$  К, зависимости  $I(t)$  носят немонотонный характер с явно выраженным максимумом. Величина оже-сигнала в максимуме и на следующем за ним плато зависит от температуры подложки и от падающего потока атомов Si. Выяснению кинетики процессов, отраженных в немонотонном ходе кривых 5, 6 на рис. 1, б, служат также опыты с отжигом напыленных при  $T = 1270$  К пленок Si (рис. 2, а, б). Отжиг в каждой точке проводился до тех пор, пока концентрация в приповерхностной области не переставала меняться, что наблюдалось при  $t > 5$  мин (рис. 2, б). Длительный последовательный отжиг пленки Si в каждой точке (A, B, C...) на кривой 1 (рис. 2, а) приводил к уходу Si с поверхности в объем, а также к уменьшению концентрации Si в приповерхностной области (кривая 2).

Однако при достижении критической концентрации кремния в приповерхностной области  $\theta = \theta_{\text{cr}}$ , соответствующей напылению кремния в количестве  $N \simeq 18.5 \cdot 10^{14}$  ат./ $\text{cm}^2$  (точка D кривой 1 на рис. 2, а), интенсивность оже-сигнала отожженной пленки Si резко уменьшается.

Учитывая, что в соответствии с условиями опыта концентрация Si в приповерхностной области в каждой точке кривой 2 практически не меняется со временем, такое резкое изменение интенсивности на кривой 2 при переходе от точки C к точкам DE... можно связать только с изменением структуры приповерхностной области, т.е. со структурным фазовым переходом. При этом переходе меняется взаимное расположение атомов Nb и Si в приповерхностной области, возможно увеличивается экранировка атомов Si атомами Nb и уменьшается интенсивность оже-сигнала Si. В результате структурного фазового перехода уровень оже-сигнала отожженной пленки стабилизируется (кривая 2 на рис. 2, а). Величина этого уровня близка по значению к величине оже-сигнала  $I_3$  на плато кривой 7 (рис. 1, б). Поскольку уровень оже-сигнала  $I_3$  был идентифицирован нами как уровень оже-сигнала, соответствующий силициду  $\text{Nb}_4\text{Si}$ , можно предположить, что и в случае структурного фазового перехода в приповерхностной области образуется низший силицид ниобия —  $\text{Nb}_4\text{Si}$ . Структурный фазовый переход сопровождается резким увеличением скорости диффузии кремния с поверхности сквозь приповерхностный слой, что видно из сопоставления кривых отжига C и E (рис. 2, б), а также кривых 1, 2 с кривыми 1', 2' (рис. 3). Этот факт подтверждает структурные изменения, происходящие в слое и приводящие к увеличению межплоскостных расстояний. Факт увеличения межплоскостных расстояний в решетке Nb при образовании силицидов известен в литературе [10, 11].

Таким образом, спад интенсивности оже-сигнала Si, наблюдаемый на кривых 5, 6 (рис. 1, б), обусловлен двумя причинами: 1) структурным фазовым переходом в приповерхностном слое, происходящем по достижении определенной критической концентрации  $\theta_{cr}$  кремния в нем и сопровождающимся уменьшением оже-сигнала от атомов Si; 2) уменьшением количества кремния, адсорбированного на поверхности, в результате его ухода в объем из-за роста коэффициента диффузии.

Следующий за максимумом постоянный уровень оже-сигнала Si определяется балансом падающего и диффузионного потоков и сильно зависит от величины падающего на поверхность потока атомов Si и температуры подложки.

Вопрос о том, в каком виде происходит накопление кремния до  $\theta = \theta_{cr}$ , довольно сложен. Возможны два варианта. Один из них — это внедрение атомов Si между атомами Nb без образования какого-либо соединения. Второй — возможное образование крайне неустойчивых зародышей фазы  $Nb_5Si_3$  на дефектах кристаллической решетки. В дальнейшем при  $\theta = \theta_{cr}$  происходит распад этого соединения и образование  $Nb_4Si$ . На возможность кристаллизации  $Nb_4Si$  из обогащенного ниобием расплава, содержащего  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы  $Nb_5Si_3$ , указывается в литературе [6].

Таким образом, взаимодействие Nb с Si в интервале температур  $300 < T < 2000$  К носит достаточно сложный характер, зависящий не только от температуры подложки, но и от величины падающего на поверхность потока атомов Si. Конечной фазой взаимодействия является соединение  $NbSi_2$ , рост которого при температуре  $T < 1100$  К происходит послойно от поверхности вглубь подложки.

Низший силицид ниobia, предположительно  $Nb_4Si$ , образуется по механизму послойного роста при высоких температурах  $T > 1400$  К и не очень больших  $v < 5 \cdot 10^{13}$  at./cm<sup>2</sup>·s потоках кремния. При температурах  $1200 < T < 1400$  К образование силицида  $Nb_4Si$  происходит путем структурного фазового перехода по достижении критической концентрации кремния в приповерхностной области.

При температурах  $1100 < T < 1200$  К на начальном этапе взаимодействия Si и Nb происходит образование силицида  $Nb_5Si_3$ . Силицид неустойчив и в указанном интервале температур переходит в  $NbSi_2$  при дозе напыленного Si, превышающей  $8 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>.

При температурах  $T > 1200$  К соединение  $Nb_5Si_3$  в наших опытах не наблюдается. Либо этот силицид не образуется вовсе, либо зародыши фазы  $Nb_5Si_3$  крайне неустойчивы и при дозе напыленного Si, превышающей  $18.5 \cdot 10^{14}$  at./cm<sup>2</sup>, переходят в силицид  $Nb_4Si$ .

Таким образом, нами впервые проанализирована кинетика взаимодействия напыленного Si с Nb и выявлена последовательность структурных фазовых переходов, и условия их возникновения.

## Список литературы

- [1] Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. 484 с.
- [2] Мьюарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [3] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Соловьев С.М., Григорьев А.К. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 486–491.
- [4] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7.
- [5] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 4. С. 125–130.
- [6] Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. Т. 2. М.: Мир, 1971. 464 с.
- [7] Агеев В.Н. Докт. дис. Л.: ФТИ им.А.Ф.Иоффе, 1971. 287 с.
- [8] Argile C., Rhead G.E. // Surf. Sci. Rep. 1989. V. 10. N 6/7. P. 115.
- [9] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д.Бригса и М.А.Сиха. М.: Мир, 1987. 598 с.
- [10] Самсонов Г.В., Нешпор В.С., Ермакова В.А. // ЖНХ. 1958. Т. 3. № 4. С. 868–878.
- [11] Алямовский С.Н., Гельд П.В., Матвеенко Н.И. // ЖНХ. 1962. Т. 7. № 4. С. 836–843.