

Влияние постоянного магнитного поля на формирование силицидных фаз в структуре Cu/Si(100) при изотермическом отжиге

© Э.Ю. Бучин, В.В. Наумов, С.В. Васильев

Ярославский филиал Физико-технологического института Российской академии наук,
150007 Ярославль, Россия

E-mail: imi.buchin@rambler.ru

(Получена 26 июля 2016 г. Принята к печати 28 ноября 2016 г.)

Экспериментально показано, что процесс твердофазного синтеза силицида меди является магниточувствительным. При низкотемпературном вакуумном отжиге тонкопленочной структуры Cu/Si(100) постоянное магнитное поле умеренной напряженности стимулирует образование твердого раствора кремния в меди и подавляет синтез фазы Cu₃Si.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44566.8379

1. Введение

Твердофазные реакции широко используются практически во всех технических областях, однако они остаются все еще менее изученными по сравнению с реакциями, протекающими в газовых и жидких средах. Спецификой твердофазных реакций является малая подвижность атомов, ионов, радикалов и дефектов, участвующих во взаимодействии, а также многостадийность процессов. Реакции совершаются в виде большего набора промежуточных состояний, энергетически мало отличающихся одно от другого [1]. Число частиц, участвующих в каждом элементарном химическом акте, велико из-за сильного кооперативного взаимодействия между ними. Все эти факторы и осложняют понимание механизмов протекания твердофазных реакций. Дальнейшее их всестороннее изучение представляет интерес как в научном, так и в прикладном аспектах.

В данной статье в качестве объекта исследований выбран твердофазный синтез силицидов меди. Это обусловлено следующими факторами. Во-первых, силициды меди считаются материалами, перспективными для важных технических направлений. Например, они могут служить активаторами кристаллизации аморфного кремния при создании эффективных солнечных батарей [2], а также использоваться при изготовлении анодов Li-ионных аккумуляторов с улучшенными характеристиками [3]. Во-вторых, в системе медь–кремний существует целый ряд фаз, имеющих разные состав и структуру кристаллической решетки, причем на диаграмме состояния бинарной системы [4] небольшие фазовые области располагаются компактно друг к другу. Это создает предпосылки для широкой вариативности механизмов синтеза силицидов меди под воздействием внешних факторов. В-третьих, силициды меди могут быть синтезированы достаточно просто, посредством стационарного термического отжига в вакууме. В тонких пленках меди, осажденных на кремниевые подложки, силициды образуются уже при температурах от 150°C [5], что значительно облегчает проведение экспериментов.

Целью данной работы является исследование влияния внешнего постоянного магнитного поля на морфологию и кристаллическую структуру силицидных фаз, образующихся в процессе низкотемпературного вакуумного отжига твердотельных образцов состава Cu/Si(100). Потенциально магнитное поле умеренной напряженности может внести в рассматриваемую систему лишь небольшое количество дополнительной энергии. Однако, как показывают данные, составляющие основу магнетохимии [6,7], даже при таком низкоэнергетичном воздействии может существенно изменяться не только кинетика химических реакций, но даже их механизм, это относится и к некоторым реакциям, протекающим в твердом теле [8–10].

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой монокристаллические кремниевые подложки Si(100), на поверхность которых методом высокочастотного магнетронного распыления осаждали пленки Cu толщиной 200 нм. В работе использовали установку SCR-651 „Tetra“ (Alcatel), осаждение проводили при комнатной температуре. Остаточное давление в камере составляло $5 \cdot 10^{-7}$ мбар. Степень чистоты медной мишени достигала 99.95%. Размер образцов (20 × 15 мм) был намного меньше, чем площадь зоны однородного распыления магнетрона. Этим обеспечивалась равномерность толщины пленки меди, осаждаемой на кремниевые подложки. Процесс происходил в плазме Ag при рабочем давлении $2 \cdot 10^{-3}$ мбар и скорости осаждения 1 нм/с.

Полученные образцы затем подвергали вакуумному отжигу (остаточное давление 10^{-6} мбар) при температуре 200°C в течение 4 ч. Температуру и продолжительность термообработки выбирали из того расчета, чтобы исследовать начальные стадии образования силицидных фаз. Отжигали сразу два образца, над одним из них с зазором 0.4 мм параллельно подложке устанавливали постоянный магнит цилиндрической формы диаметром 7 мм и длиной 30 мм.

Морфологию поверхности и структуру поперечных сколов образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) высокого разрешения „Zeiss Supra-40“. Микроскоп оснащен рентгеновской энергодисперсионной приставкой (EDX), с использованием которой проводили химический микроанализ. Рентгенографические исследования образцов как до, так и после отжига выполняли на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) с фокусировкой по Брэггу–Брентано в режиме $(\theta-2\theta)$ -сканирования. Дифрактограммы получали с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе накала 40 мА. Идентификацию фаз осуществляли на основе картотеки Международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2 (2009). Исследование текстуры образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М путем съемки полюсных фигур по методике, представленной в работе [11].

3. Результаты эксперимента

Поле, создаваемое постоянным магнитом, было прецизионно измерено, полученные данные, обработанные с использованием компьютерной программы VisuMag, представлены на рис. 1. Область сильного поля имела форму гантели (окрашена черным), внешний ее контур соответствовал напряженности 550 Э. Вследствие такой формы магнитного поля его распределение на поверхности образца, над которым устанавливался магнит, было неравномерным. Области сильного поля находились ближе к полюсам магнита. После изотермического отжига именно в этих областях отчетливо проявился цветовой контраст в медной пленке (см. рис. 2). Образец, отожженный без воздействия магнитного поля, имел однородно окрашенную поверхность темно-бурого цвета.

Электронно-микроскопические исследования показали следующее. В образцах, отожженных в магнитном поле, в областях наибольшей его напряженности (550 Э)

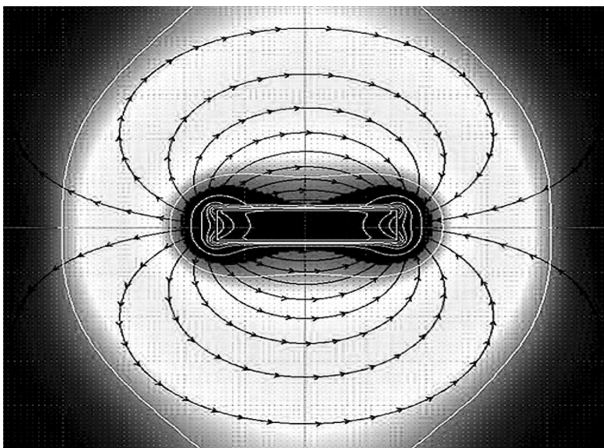


Рис. 1. Двумерное распределение поля, создаваемого постоянным магнитом цилиндрической формы.

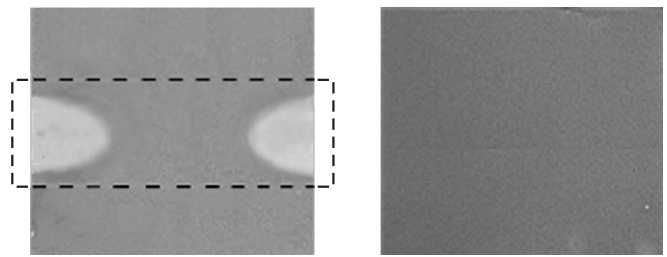


Рис. 2. Фотоснимки поверхности образцов после отжига: слева — образец, отожженный в магнитном поле, штриховая линия — проекция магнита.

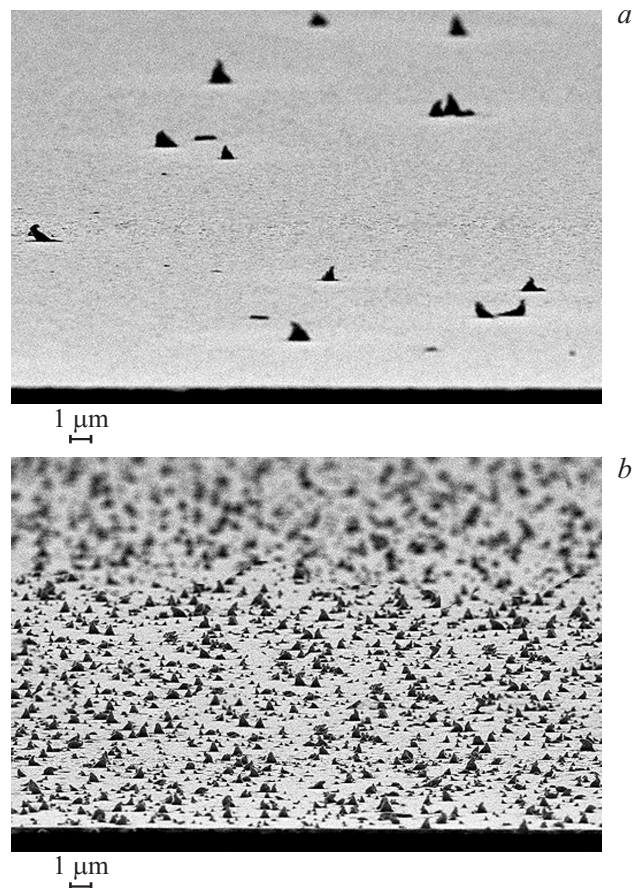


Рис. 3. SEM-изображения поверхности образцов после отжига при воздействии магнитного поля (a) и без него (b).

наблюдалось образование небольшого количества ограниченных зерен микрометрового размера (рис. 3, a). Вне этих областей по мере уменьшения напряженности магнитного поля количество зерен нарастало, а их размер уменьшался. Поверхность образца, отожженного без воздействия магнитного поля, состояла из сплошного массива зерен еще меньшего размера (рис. 3, b).

Зерна имели форму тетрагональной бипирамиды и на одну треть были заглублены в кремниевую подложку под углом 54.7° относительно ее поверхности (рис. 4, a). По мере удаления от области сильного магнитного

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов

Образец	Фаза	Индексы Миллера	Межплоскостные расстояния, Å	Параметр FWHM, 2θ	Интегральная интенсивность пика, отн.ед.
As deposited	Cu	111	2.085	0.107	708
	Cu	200	1.806	0.180	324
Annealed	Cu	111	2.085	0.101	637
	Cu	200	1.805	0.214	232
	Cu ₃ Si	110	2.031	0.338	16
	Cu ₃ Si	103	2.007	0.142	14
Magnetically annealed	Cu	111	2.083	0.116	984
	Cu	200	1.800	0.247	334

поля постепенно нарушалась симметрия формы зерен. В образце, отожженном без воздействия магнитного поля, их форма становилась еще менее совершенной (рис. 4, *b*).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в процессе отжига происходит изменение фазового состава медной пленки. Результаты исследования приведены в таблице и на рис. 5. На дифрактограмме исходного образца присутствуют пики, соответствующие поликристаллической меди с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (ICDD PDF-2 № 00-004-0836). Пики кристалличе-

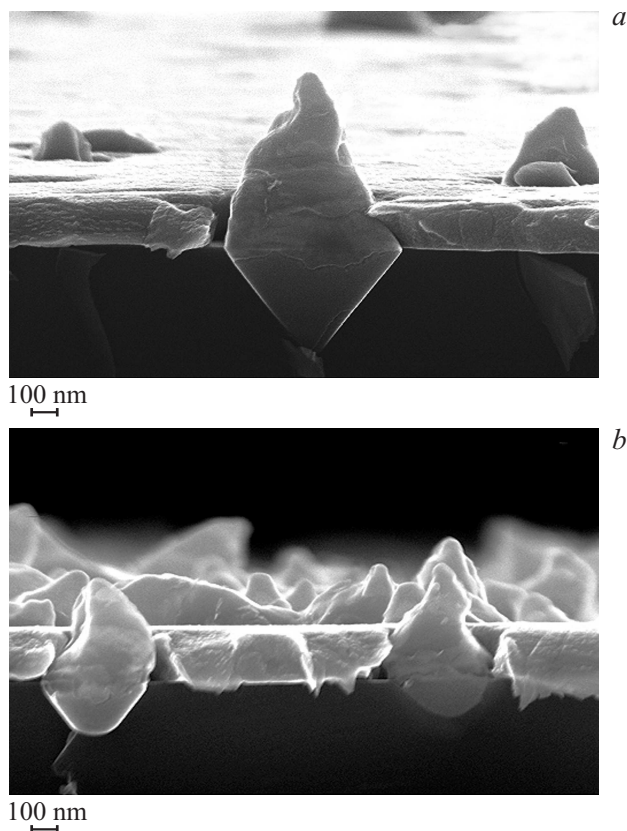


Рис. 4. SEM-изображения поперечных сколов образцов после отжига при воздействии магнитного поля (*a*) и без него (*b*).

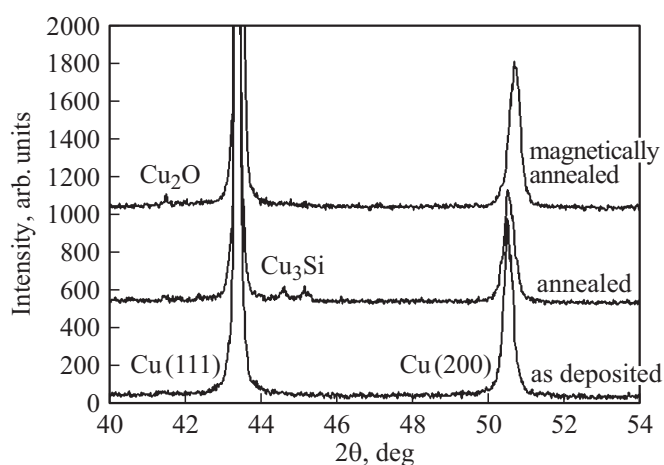


Рис. 5. Дифрактограммы экспериментальных образцов до и после отжига.

ского кремния находятся за пределами представленного диапазона аналитических углов, поскольку они в данном случае неинформативны.

На дифрактограмме образца, отожженного без воздействия магнитного поля, в районе аналитических углов $2\theta = 44.62^\circ$ и 45.16° присутствуют два дополнительных пика небольшой интенсивности с межплоскостными расстояниями 2.031 и 2.007 Å. Согласно данным ICDD PDF-2 № 00-059-0262, эти пики соответствуют силициду меди состава Cu₃Si с гексагональной кристаллической решеткой и имеют индексы Миллера (110) и (103) соответственно. После отжига рефлекс Cu(200) несколько сместился в сторону больших углов, одновременно увеличился его параметр FWHM (полная ширина на полувысоте) и снизилась интегральная интенсивность пика.

На дифрактограмме образца, отожженного в магнитном поле, пики, соответствующие кристаллической фазе Cu₃Si, отсутствуют. Рефлекс от поликристаллической меди Cu(200) еще сильнее сместился в сторону больших углов. Также наблюдалось небольшое смещение рефлекса Cu(111). При этом увеличились параметры FWHM и интегральные интенсивности обоих пиков.

4. Обсуждение результатов эксперимента

Все твердофазные реакции являются гетерогенными, т.е. химическое взаимодействие протекает на границе раздела фаз. Скорость реакций определяется не химическим взаимодействием, а диффузией исходных веществ. Низкая скорость диффузии в твердых телах препятствует быстрому усреднению концентрации компонентов в системе. Таким образом, возникает пространственная локализация протекающих процессов, скорость которых начинает зависеть от геометрии реакционной зоны. Если межфазная граница является структурно однородной, то реакционная зона равномерно распределяется по всей ее площади и конечный продукт (в нашем случае это силицидная фаза) формируется в виде сплошного слоя [12].

Если на межфазной границе имеются структурные дефекты, то реакционная зона становится не сплошной, а локализуется на этих дефектах, например, в местах выхода на поверхность кремниевой подложки дислокаций различного типа. Действительно, из данных SEM-анализа мы видим, что распределение ограниченных зерен на поверхности образцов носит случайный характер и является следствием исходного распределения дефектов упаковки в кремниевой подложке.

Механические напряжения также могут определять места, где происходит зарождение новой фазы, и контролировать кинетику поступления атомов реагентов к месту реакции [13]. Локальные механические напряжения возникают при отжиге образцов из-за разницы в величинах температурных коэффициентов линейного расширения компонентов. Для меди и кремния эти коэффициенты при температуре 200°C различаются на порядок [14].

Твердофазные реакции являются многостадийными, т.е. процесс развивается через ряд последовательно протекающих элементарных взаимодействий, различающихся по своей природе и скорости. Условно можно выделить три основных стадии процесса. Сначала происходит переориентация частиц реагентов, искажение кристаллических решеток, диффузия вдоль протяженных дефектов и поверхности раздела фаз, следствием чего является максимально возможное увеличение размеров реакционной зоны. Затем следует стадия инициирования твердофазной реакции, которая включает в себя взаимное растворение реагентов с образованием твердого раствора, последующий его распад и образование зародышей конечного продукта. На заключительной стадии скорость реакции, достигнув максимума, начинает снижаться, когда растущие зародыши продукта сливаются, образуя сплошной слой, который постепенно смещается в глубь реагирующих компонентов.

Исходя из этих общих положений, рассмотрим полученные экспериментальные данные.

Смещение рефлексов от плоскостей (111) и (200) в сторону больших углов на дифрактограммах отожжен-

ных образцов свидетельствует об уменьшении параметра ГЦК решетки. Это происходит за счет образования твердого раствора кремния в меди (более конкретно, твердого раствора замещения, когда часть атомов кремния занимает позиции атомов меди). Поскольку атомы кремния имеют меньший размер, происходит уменьшение параметра кристаллической решетки. На дифрактограмме образца, отожженного без воздействия магнитного поля, наблюдается небольшое смещение только рефлекса от плоскости (200), что говорит об изменении ГЦК решетки, которое не затрагивает положение плоскости (111). На дифрактограмме образца, отожженного под воздействием магнитного поля, наблюдается смещение обоих рефлексов, что говорит уже о более значительном изменении кристаллической решетки, которое происходит при увеличении концентрации кремния в образующемся твердом растворе. Поскольку пики (111) и (200) не раздваиваются, а смещаются полностью, можно утверждать, что в процессе отжига пленка меди по всей ее толщине преобразуется в твердый раствор состава Cu–Si.

Рентгеноструктурный анализ показал также, что в образце, отожженном без воздействия магнитного поля, образуется фаза Cu₃Si. Морфологически это сопровождается формированием на его поверхности большого количества мелких ограниченных зерен. В образце, отожженном под воздействием магнитного поля, силицидная фаза не образуется. На его поверхности, особенно в области наибольшей напряженности магнитного поля, формируются лишь единичные зерна бипирамидальной формы.

Поскольку процесс образования твердого раствора кремния в меди контролируется скоростью отрыва атомов кремния от его кристаллической решетки, рост ограниченных зерен можно рассматривать как аналог анизотропного травления подложки [13]. Скорость травления монокристаллического кремния в направлении <111> может быть на 2 порядка меньше, чем в направлении <100>, поэтому в процессе отжига образцов на подложке Si(100) и формируются зерна с гранями {111}, расположенными под углом 54.7° к поверхности подложки.

На основе EDX-микроанализа был определен химический состав зерен, он соответствовал фазе Cu_xSi, где состав изменялся в пределах $x = 3-3.5$. С помощью полюсных фигур Cu₃Si(110), $2\theta = 44.62^\circ$, и Cu₃Si(103), $2\theta = 45.16^\circ$, (ICDD 00-059-0262) установлено, что ограниченные зерна не являются монокристаллическими образованиями, поскольку на полюсных фигурах нет четко выраженных (по интенсивности и угловым характеристикам) полюсов, характерных для монокристалла. Однако на полюсных фигурах есть слабые, размытые по углу колебания интенсивности с осевой симметрией 4-го порядка относительно нормали к поверхности образца. Это свидетельствует о некотором упорядочении ориентации фазы Cu₃Si в соответствии с симметрией, которая присуща огранке зерен бипирамидальной формы.

Исходя из этого можно предположить, что ограненные зерна представляют собой аморфную силицидную фазу, включающую в себя кристаллиты Cu_3Si с произвольной ориентацией.

Таким образом, мы имеем следующие результаты. В образце, отожженном без воздействия магнитного поля, процесс твердофазного синтеза включал в себя две из указанных выше стадии: диффузионную и образования твердого раствора с частичным его распадом. Отсутствие третьей стадии, включающей в себя формирование сплошного слоя фазы Cu_3Si , объясняется низкой температурой и малым временем отжига. В образце, отожженном при воздействии магнитного поля, все происходило иначе. На диффузионной стадии активировались не все дефекты на поверхности кремниевой подложки, т.е. произошло изменение геометрии реакционной зоны. На стадии образования твердого раствора увеличилась скорость растворения кремния в меди. Однако распад твердого раствора с образованием зародышей фазы Cu_3Si не произошел.

Трудно определить конкретный механизм такого влияния постоянного магнитного поля на процесс твердофазного синтеза силицида меди в рассматриваемой системе. Исходя из основных положений магнетохимии, можно предложить два варианта объяснения полученных экспериментальных данных.

1) Под действием постоянного магнитного поля в диамагнетиках (в меди и кремнии) индуцируются магнитные моменты, направленные навстречу внешнему полю. Взаимодействующие магнитные моменты изменяют электронные подсистемы реагентов. Происходит это по причине неравновесного характера низкоэнергетичных электронных переходов между основным и возбужденным состояниями. В конечном итоге это отражается на кинетике образования или распада новой фазы.

2) Общеизвестным правилом в магнетохимии является следующее. Диамагнитная восприимчивость соединения складывается из восприимчивостей атомов, ионов или радикалов, входящих в его состав (с учетом поправки на природу химической связи). Если сумма молярных восприимчивостей продуктов реакции больше суммы молярных восприимчивостей реагирующих веществ, то магнитное поле ускоряет реакцию; если меньше, то замедляет ее. Таким образом, можно предположить, что диамагнитная восприимчивость образующегося твердого раствора Cu-Si больше, чем восприимчивость фазы Cu_3Si .

5. Заключение

Силициды меди считаются материалами, перспективными для целого ряда технических областей, поэтому они и привлекают к себе внимание исследователей. В данной работе рассмотрен процесс синтеза силицидов меди в структурах $\text{Cu/Si}(100)$ при их низкотемпературном вакуумном отжиге.

Исследовано влияние постоянного магнитного поля умеренной напряженности на фазообразование в данной системе. С использованием методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии показано, что процесс твердофазного синтеза силицидов меди является магниточувствительным. Данный факт обнаружен впервые.

Полученные результаты позволяют в определенной степени управлять процессом фазообразования в рассматриваемой бинарной системе. Помимо прикладного аспекта они способствуют также развитию представлений о механизмах твердотельных реакций, которые остаются до настоящего времени еще недостаточно изученными.

Данная работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“ (Facilities Sharing Centre „Diagnostics of Micro- and Nano Structures“) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] H. Schmalzried. *Chemical Kinetics of Solids* (Weinheim, VCH, 1995).
- [2] S.B. Lee, D.K. Choi, F. Phillipp, K.S. Jeon, C.K. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083117 (2006).
- [3] M. Au, Y. He, Y. Zhao, H. Ghassemi, R.S. Yassar, B. Garcia-Diaz, T. Adams. *J. Power Sources*, **196**, 9640 (2011).
- [4] *Binary alloys phase diagrams*, ed by T.B. Massalski (ASM International, Materials Park, OH, ASM International 1992).
- [5] Y.C. Her, C.W. Chen, C.L. Wu. *J. Appl. Phys.*, **99**, 113512 (2006).
- [6] P.W. Selwood. *Magnetochemistry*, 2nd edn. (Intersci. Publishers, N. Y., 1956).
- [7] Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин. *Современная магнетохимия* (СПб., Наука, 1994).
- [8] М.И. Молоцкий. *ФТТ*, **33** (10), 3112 (1991).
- [9] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. *ФТТ*, **33** (10), 3001 (1991).
- [10] M.I. Molotskii, R.E. Kris, V.N. Fleurov. *Phys. Rev. B*, **51**, 12531 (1995).
- [11] В.В. Наумов, С.В. Васильев, Р.В. Селюков. *Вест. ЯрГУ, сер. Естественные и технические науки*, № 2, 22 (2015).
- [12] B. Parditka, M. Vezhzhak, Z. Balogh, A. Csik et al. *Acta Materialia*, **61**, 7173 (2013).
- [13] А.В. Панин, А.Р. Шугуров, И.В. Ивонин, Е.В. Шестериков. *ФТП*, **44** (1), 118 (2010).
- [14] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of magnetostatic field on silicide phases formation in Cu/Si(100) structure at isothermal annealing

E.Yu. Buchin, V.V. Naumov, S.V. Vasilyev

Yaroslavl Branch of Institute
of Physics and Technology,
Russian Academy of Sciences,
150007 Yaroslavl, Russia

Abstract It is shown experimentally that process of the solid phase synthesis of copper silicide is magneto sensitive. At low-temperature vacuum annealing of a thin-film structure Cu/Si(100) the magnetostatic field of moderate intensity boosts formation of the solid solution of silicon in copper and suppresses synthesis of Cu₃Si phase.