

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

**Зубарєв Євгеній Миколайович**

УДК 539.216.2; 621.78.011

**СТРУКТУРА, ДИФУЗИЯ І ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ ФАЗОУТВОРЕННЯ У НАНОРОЗМІРНИХ  
БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМАХ МЕТАЛ-КРЕМНІЙ ПРИ ТЕРМІЧНОМУ І  
РАДІАЦІЙНОМУ ВПЛИВІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» МОН України.

**Офіційні** член-кореспондент НАН України,  
**опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Сидоренко Сергій Іванович**, Національний технічний університет  
України «Київський політехнічний інститут» МОН України, завідувач  
кафедри фізики металів;

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Воєводін Віктор Миколайович**, Національний науковий центр  
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, заступник  
директора Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій;

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Мацокін Вадим Павлович**, Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна МОН України, професор кафедри фізики кристалів.

Захист відбудеться «20» жовтня 2008 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 у Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ «ХПІ», ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13. **Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевського, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий «05» вересня 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01

Пойда А.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Питання дифузії і фазоутворення в плівкових системах перехідний метал-кремній мають велике практичне значення в сучасній кремнієвій технології, нанотехнології. Силіциди перехідних металів широко використовуються в сучасній напівпровідниковій кремнієвій індустрії, оскільки вони мають низький питомий електроопір і досить високі температури плавлення. Практична важливість силіцидів перехідних металів послужила поштовхом для численних експериментальних досліджень процесів дифузії і фазоутворення в системах «метал-кремній».

Крім того, деякі багат шарові періодичні структури метал/кремній виявилися дуже перспективними відбивними елементами в оптиці дальнього ультрафіолетового діапазону ( $1 \leq \lambda \leq 50$  нм) внаслідок високих експериментально досягнутих коефіцієнтів відбиття. Останніми роками було досягнуто суттєвих успіхів у виготовленні багат шарових рентгенівських дзеркал Mo/Si з високим відбиттям у зв'язку з їх перспективністю для рентгенівської проєкційної літографії на довжині хвилі 13.4 нм і астрофізичних досліджень. Багат шарові періодичні структури Sc/Si є перспективними дзеркалами для діапазону довжин хвиль ( $35 \leq \lambda \leq 50$  нм). Їх застосовують для керування випромінюванням рентгенівського лазера з довжиною хвилі  $\lambda = 46.9$  нм, рентгенівської мікроскопії і астрофізичних досліджень. Оптичні властивості багат шарових рентгенівських дзеркал істотним чином залежать від наявності прошарків проміжних фаз на межах поділу шарів вихідних матеріалів. Ця обставина стала додатковим стимулом до вивчення процесів дифузії і фазоутворення в багат шарових структурах метал/кремній.

Дослідження найбільш ранніх стадій дифузії і фазоутворення становить великий науковий інтерес, а також, суто практичний, оскільки шаруваті структури метал/кремній, які використовують як вироби мікроелектроніки і як оптичні елементи для м'якого рентгенівського діапазону, мають нанорозмірну товщину. Багат шарові періодичні покриття також є зручними модельними об'єктами для вивчення початкових стадій дифузії і процесів силіцидоутворення. Такі покриття є штучними одновимірними кристалами, і малокутова рентгенівська дифракція від цих кристалів чутлива до найменших змін структури міжфазних меж поділу. Взаємодоповнюючим структурним методом дослідження міжфазних меж поділу є просвічувальна електронна мікроскопія поперечних зрізів. Поєднання малокутової рентгенівської дифрактометрії і електронної мікроскопії поперечних зрізів дає можливість досліджувати процеси дифузії і фазоутворення на атомарному рівні, що було недоступним раніше.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету «Харківський

політехнічний інститут» МОН України у ході виконання держбюджетних НДР і міжнародних проектів:

- «Інтердифузія в надтонких шарах багатошарових композицій і надрешіток» (наказ Міністерства освіти України № 37 від 13.02.97, номер держреєстрації 0197У001910, 1997 - 1999 рр.);
- «Дифузійна взаємодія та фазові перетворення в багатошарових плівкових композиціях та надгратках» (наказ НТУ «ХПІ» № 6 – II від 4.01.2000, номер держреєстрації 0100У001681, 2000 - 2002 рр.);
- «Рентгенівська оптика для нанотехнології» (наказ Міністерства освіти та науки України № 321 від 18.04.01, 2001 - 2003 рр.);
- «Focusing and imaging optics for capillary discharge soft x-ray laser», CRDF проект RP2-2267, 2000 - 2002 рр.;
- «Development of High Reflectance X-ray Optics with Multilayer Coatings», CRDF проект RP0-1241, 1999 - 2001 рр.;
- «Дослідження взаємодифузії та хімічних реакцій у багатошарових плівкових композиціях при відпалі та опроміненні» (наказ НТУ «ХПІ» №5 від 13.12.2005 р., номер держреєстрації 0103U001537, 2003 - 2005 рр.);
- «Особливості формування, структура і міжфазна взаємодія в нанорозмірних багатошарових плівкових композиціях» (наказ НТУ «ХПІ» №654 від 16.11.2005р., номер держреєстрації 0106U00111512, 2006 - 2008 рр.);
- CRDF проект «Development of new-type XUV Optical Element for Solar Physics Research», 2002 - 2004 рр.;
- CRDF проект «Compact Laboratory Microscope for Nanoimaging in the XUV Spectral Region», проект RUP2-2845, 2007 - 2008 рр.

**Мета й основні задачі дослідження.** Метою даної роботи є встановлення закономірностей дифузії, структурних і фазових перетворень в багатошарових покриттях на основі скандій/кремній і молібден/кремній при виготовленні і на початкових стадіях термічної та радіаційної дії. У зв'язку з цим у роботі ставилися такі задачі:

- Атестувати структуру і фазовий склад багатошарових покриттів Mo/Si і Sc/Si, одержаних методами магнетронного розпилення, у вихідному стані.
- Встановити механізми утворення аморфних перемішаних зон на міжфазних межах поділу, твердих розчинів кремнію в шарах металу і механічних напружень у вихідних багатошарових періодичних покриттях.
- Встановити кінетику дифузії і визначити дифузійні параметри в багатошарових покриттях Mo/Si і Sc/Si з різною структурою і рівнем механічних напружень.

- Визначити хімічний склад силіцидної фази, яка утворюється і росте при термічному нагріві, і встановити переважний дифундуючий хімічний елемент.
- Встановити кінетику іонно-променевого перемішування у багат шарових періодичних структурах Mo/Si, опромінених різними прискореними частинками з різною масою.
- Визначити механізми руйнування багат шарових структур Sc/Si, опромінених рентгенівським лазером з довжиною хвилі  $\lambda=46.9$  нм.

**Об'єкт дослідження:** багат шарові періодичні покриття Mo/Si і Sc/Si з високим ступенем періодичності і гладкості міжфазних меж поділу і періодом  $4\div 35$  нм, нанесені на підкладки з полірованого кремнію методом магнетронного розпилення.

**Предмет дослідження:** структурні і фазові перетворення, механізми і кінетика процесів дифузії та фазоутворення у багат шарових нанорозмірних плівкових системах Mo/Si і Sc/Si у процесі їх одержання, при термічному нагріві, а також при опроміненні прискореними частинками й електромагнітним випромінюванням.

**Методи досліджень:** рентгенівська дифрактометрія, рентгенівська тензометрія, рентгенівська малокутова дифракція, електронна мікроскопія з високим розділенням і растрова електронна мікроскопія.

**Наукова новизна здобутих результатів.** Наукова новизна результатів, одержаних при вивченні початкових стадій дифузії, фазових перетворень в багат шарових покриттях Mo/Si і Sc/Si під час їх вирощування, термічної дії та опромінення іонами і рентгенівським лазером полягає у такому:

- За допомогою оригінальної електронно-мікроскопічної методики вперше був встановлений середній хімічний склад аморфних перемішаних зон у вихідних багат шарових періодичних покриттях Mo/Si і Sc/Si, одержаних методом магнетронного розпилення, який в покриттях Mo/Si відповідає дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$ , а в багат шарових покриттях Sc/Si – силіциду ScSi. Встановлено, що в процесі виготовлення багат шарових покриттів Mo/Si на міжфазних межах поділу Mo-на-Si утворюється аморфна перемішана зона товщиною  $\approx 1.2$  нм. Її товщина не залежить від кристалічної досконалості металевого шару. Товщина аморфних перемішаних зон на протилежних межах поділу Si-на-Mo залежить від кристалічної будови молібденового шару. При номінальній товщині  $h_{\text{Mo}}^{\text{ном}} < 2.3$  нм молібденовий шар аморфний, і в цьому випадку на цій міжфазній межі утворюється аморфна перемішана зона товщиною  $h_{\text{Si-на-Mo}} \approx 1.2$  нм. При номінальній товщині  $h_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \geq 2.3$  нм молібден переходить з аморфного стану в кристалічний, і в цьому випадку товщина аморфної перемішаної зони стрибком зменшується і становить  $h_{\text{Si-на-Mo}} \approx 0.6$  нм. За наявності у шарі молібдену великих стискувальних напружень ( $\sigma \sim 2.5$  ГПа) аморфна перемішана зона на межі Si-на-Mo не виявляється. Запропонований механізм утворення аморфних перемішаних зон на межах розподілу Mo-на-Si і Si-на-Mo.

- Встановлено механізми формування напружень у шарах молібдену в багат шарових покриттях Mo/Si. Напружений стан шарів молібдену визначається наступними процесами: генерацією радіаційних дефектів, збиральною рекристалізацією і складом твердого розчину заміщення кремнію в молібдені. При малій товщині шарів молібдену  $h_{Mo} < 20$  нм у багат шаровому періодичному покритті Mo/Si період ґратки молібдену в ненапруженому перерізі менший за табличне значення параметра ґратки, що свідчить про утворення твердого розчину заміщення кремнію в молібденовому шарі. Концентрація розчиненого в молібдені кремнію більша біля міжфазної межі Mo-на-Si і менша біля протилежної межі Si-на-Mo.

- Показано, що в процесі низькотемпературного ізотермічного відпалу багат шарових покриттів Sc/Si і Mo/Si на міжфазних межах поділу відбувається ріст тих же силіцидів ScSi і MoSi<sub>2</sub>, які утворилися в процесі виготовлення покриттів. Встановлено, що атоми кремнію є переважним дифузантом у бінарних системах Sc-Si і Mo-Si. Процес утворення силіциду лімітується дифузією атомів кремнію через шар силіциду (ScSi або MoSi<sub>2</sub>), а утворення силіциду відбувається на міжфазних межах поділу метал-на-силіциді і силіцид-на-металі. У багат шарових покриттях Sc/Si швидкості росту силіциду на міжфазних межах Sc-на-Si і Si-на-Sc однакові. У багат шарових періодичних покриттях Mo/Si, одержаних без потенціалу зміщення, утворення дисиліциду молібдену MoSi<sub>2</sub> спостерігається на обох міжфазних межах поділу Mo-на-Si і Si-на-Mo, проте швидкість росту дисиліциду MoSi<sub>2</sub> при досягненні ним деякої товщини сильно сповільнюється на міжфазній межі Si-на-Mo. У багат шарових покриттях Mo/Si, які одержані з потенціалом зміщення під час осадження шарів молібдену і які характеризуються високим рівнем стискувальних напружень (~2.5 ГПа) у шарах Mo, спостерігається ріст дисиліциду молібдену із зниженою густиною тільки з боку міжфазної межі Mo-на-Si.

- Встановлено, що дифузія атомів кремнію через шар силіциду скандію ScSi характеризується низьким значенням енергії активації  $Q = 1.0$  eV і передекспоненціального множника  $D_0 = 4 \times 10^{12}$  м<sup>2</sup>/с на ділянці параболічного зростання силіцидної фази. Енергія активації процесу дифузії атомів кремнію через шар дисиліциду молібдену MoSi<sub>2</sub> на міжфазній межі поділу Mo-на-Si складає приблизно  $Q \approx 2.3$  eV, а передекспоненціальний множник –  $D_0 = 1 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с на ділянці параболічного росту силіцидної фази. На початкових стадіях ріст аморфного силіциду має явно виражений нелінійний характер, при цьому параболічний закон зростання  $h^2 \sim t$  не виконується. Зі збільшенням часу відпалу відбувається перехід до класичного параболічного закону росту, коефіцієнт дифузії при цьому зменшується. Кінетика росту силіциду в багат шарових покриттях Sc/Si і Mo/Si, одержаних без потенціалу зміщення на підкладці, добре описується на основі уявлень про структурну релаксацію і анігіляцію надмірного вільного об'єму в шарі зростаючого аморфного силіциду.

- Показано, що в режимі низькотемпературного опромінення (ефективність іонного перемішування залежить від температури дуже слабо) і малих дозах опромінення (іонами  $\text{He}^+$  до  $\Phi \leq 5 \times 10^{20}$  іон/м<sup>2</sup> та іонами  $\text{Ar}^+$  до  $\Phi \leq 1.3 \times 10^{18}$  іон/м<sup>2</sup>) товщина обох аморфних перемішаних зон на міжфазних межах поділу Мо-на-Si і Si-на-Мо збільшується однаково і лінійно з дозою опромінення. При збільшенні дози опромінення спостерігається зменшення густини аморфних перемішаних зон. Середній атомний склад аморфних перемішаних зон, які утворюються при іонно-променевому перемішуванні, відповідає сплаву зі складом  $\text{MoSi}_{8,2}$  і  $\text{MoSi}_{3,9}$  при опроміненні іонами  $\text{He}^+$  та іонами  $\text{Ar}^+$ , відповідно. Силіциди даного складу знаходяться між найбагатшою кремнієм рівноважною фазою (дисиліцидом молібдену  $\text{MoSi}_2$ ) і евтектикою. Особливості іонно-променевого перемішування пояснюються на основі перемішування в субкаскадах зіткнень. Ефективність перемішування багатшарових періодичних покриттів Мо/Si іонами  $\text{He}^+$  складає  $f = 2.7 \times 10^{-4}$  нм<sup>5</sup>/еВ, а іонами  $\text{Ar}^+$  –  $f = 9.6 \times 10^{-4}$  нм<sup>5</sup>/еВ. При опроміненні іонами  $\text{He}^+$  за підвищених температур (ефективність перемішування залежить від температури з енергією активації  $\approx 0.5$  еВ) товщина аморфних перемішаних зон на міжфазних межах поділу Мо-на-Si і Si-на-Мо збільшується неоднаково і нелінійно з дозою опромінення. Опромінення при підвищених температурах поєднує особливості низькотемпературного опромінення і термічного відпалу.

- Встановлено механізми руйнування багатшарових періодичних покриттів Sc/Si, опроміненних інтенсивними лазерними імпульсами від неоподібного Ar розрядно-капілярного лазера, який працює на довжині хвилі 46.9 нм і флюенсах  $0.04 \leq F \leq 1$  Дж/см<sup>2</sup>. Поріг пошкодження багатшарових періодичних покриттів Sc/Si складає 0.08 Дж/см<sup>2</sup>. При флюенсі  $0.08 \leq F \leq 0.23$  Дж/см<sup>2</sup> в багатшаровому покритті можна розрізнити три зони: 1) розплавлена зона нагорі багатшарового періодичного покриття, що складається переважно з силіциду  $\text{Sc}_3\text{Si}_5$ ; 2) зона теплової дії, в якій шарувата структура послідовно змінюється від (c- $\text{Sc}_3\text{Si}_5$ +ScSi)/a-Si поблизу розплавленої зони до a-ScSi/c-Sc/a-ScSi/a-Si; 3) не модифікована шарувата структура. Її структура така ж, як і в вихідних багатшарових періодичних покриттях. Товщина зони теплової дії складає  $\approx 0.05 \div 0.1$  мкм або 2-4 періоди вихідного багатшарового періодичного покриття. Фазовий склад зони теплової дії відповідає фазовому складу багатшарових періодичних покриттів, які були короткочасно ізотермічно відпалені в інтервалі температур  $130 \div 530^\circ\text{C}$ .

**Практичне значення здобутих результатів.** У роботі встановлено склад проміжних силіцидних фаз, які утворюються на міжфазних межах поділу метал/кремній у процесі синтезу багатшарових періодичних покриттів, а також при подальшому термічному відпалі, опроміненні прискореними частинками і лазерним випромінюванням, визначено дифузійні характеристики, встановлено переважно дифундуючі атоми, встановлено механізми фазоутворення при термічному відпалі і радіаційному впливі, визначені граничні термічні і радіаційні навантаження.

Одержані результати є важливими для прогнозування поведінки функціональних елементів на основі багат шарових тонкоплівкових покриттів метал/кремній при термічному і радіаційному впливі.

**Особистий внесок здобувача.** Авторіві належить ідеологія дослідження початкових стадій структурних і фазових перетворень, він брав участь у всіх етапах дослідження: у постановці завдання, аналізі й інтерпретації одержаних результатів, підготовці й оформленні матеріалів до публікації. Безпосередньо автором відлагоджено методику виготовлення поперечних зрізів зразків для електронно-мікроскопічних досліджень, виконано електронно-мікроскопічні дослідження. Автор проводив відпал багат шарових періодичних покриттів Mo/Si з напруженими шарами молібдену, робив зйомки картин малокутової рентгенівської дифракції від відпалених багат шарових періодичних покриттів Mo/Si і багат шарових покриттів Mo/Si, опромінених іонами Ag<sup>+</sup>. Він розшифровував картини малокутової рентгенівської дифракції, обробляв електронно-мікроскопічні зображення.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення і результати, які викладено в дисертації, доповідались на таких наукових конференціях: Всесоюзная конференция «Взаимодействие атомных частиц с твердым телом», Москва, 1989г.; Всесоюзная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Звенигород, 1991г.; Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Звенигород, Россия, 1995г.; Рабочее совещание «Рентгеновская оптика - 99», Нижний Новгород, Россия, 1999г.; IX Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, Россия, 2000 г.; «The 7<sup>th</sup> International Conference on the Physics of X-ray Multilayer Structures», Chamonix Mont-Blanc, France, 2000; Всероссийское совещание «Рентгеновская оптика», Нижний Новгород, Россия, 2001г.; Международный симпозиум «Тонкие пленки в электронике», Харьков, Украина, 2001г.; «12<sup>th</sup> International Conference on Thin Films», Bratislava, Slovakia, 2002; «8<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers», Aspen, USA, 2002; «The 5<sup>th</sup> International Conference on the Physics of X-ray Multilayer Structures», Rusutsu Resort, Sapporo, Japan, 2004 (запрошена доповідь); «9<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers», Beijing, China, 2004; V Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», Воронеж, Россия, 2004г.; 7-а Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, Україна, 2005р.; International Conference «Crystal Materials '2005» (ICCM'2005), Kharkov, Ukraine, 2005; XVII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2005)», Звенигород, Россия, 2005г.; Третий международный научный семинар «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)», Великий Новгород, Россия, 2006г.; «10<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers», Berlin, Germany, 2006; «The 9<sup>th</sup> International Conference on the Physics of X-ray Multilayer Structures», Montana, USA, 2008.



**Публікації.** Всього за темою дисертації опубліковано 47 робіт. З них 25 статей у спеціалізованих наукових журналах і збірках, 22 тез доповідей на конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається з вступу, семи розділів, висновків, списку літератури (224 джерел). Вона містить 320 сторінок, включає 24 таблиці і 107 рисунків.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації і описаний стан дослідження проблеми, сформульована мета і завдання роботи, визначені об'єкти, предмет і методи дослідження, охарактеризовано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведено відомості про зв'язок проведених досліджень з науковими програмами, які виконуються в НТУ «ХП», наведено відомості про апробацію результатів роботи.

У **першому розділі «Структура і міжфазні реакції в плівкових композиціях метал/кремній. Огляд літератури»** проведено аналіз літератури з міжфазної взаємодії в тонкоплівкових системах метал-кремній при нагріві і опроміненні прискореними частинками. На початку літературного огляду наведено діаграми фазової рівноваги бінарних систем Mo-Si і Sc-Si різних авторів і описана структура рівноважних фаз. Після цього викладено основні теоретичні моделі міжфазних реакцій на початкових стадіях дифузійної взаємодії: правило Бене-Вольсера і кінетичний підхід Геселя і Ту. З кінетичного підходу виходить два наближення, дві кінетики зростання проміжної сполуки: реакційно-контрольована і дифузійно-контрольована. На початкових стадіях дифузійної взаємодії на міжфазних межах поділу утворюються метастабільні, або навіть аморфні фази. Наведено основні експериментальні дані про утворення метастабільних і аморфних фаз у дифузійному просторі і розглянуто моделі, які пояснюють їх існування. Важливими є відомості про реальну структуру і механічні напруження в багатошарових періодичних покриттях метал (Mo, W, Ti і ін.) / кремній, які стали відправною точкою для даного дослідження. Розглянуто існуючі дані по дифузії і фазоутворенню в різних бінарних системах метал-кремній при термічному нагріві й опроміненні прискореними частинками. Огляд літератури показав, що найменш вивченими є початкові стадії дифузії і фазоутворення на міжфазних межах поділу, роль яких є визначальною в багатошарових покриттях з нанорозмірною товщиною шарів.

У **другому розділі «Об'єкти і методики дослідження»** описано технології виготовлення багатошарових покриттів Mo/Si і Sc/Si а також методики відпалу, опромінення прискореними частинками і методи дослідження багатошарових покриттів з нанорозмірною товщиною окремих шарів.

Для одержання багатошарових періодичних покриттів (БПП) використовували методи прямогочного магнетронного розпилення. Зразки одержували на установках двох типів: а) розроблених і виготовлених у фізико-технічній лабораторії кафедри фізики металів і

напівпровідників НТУ «ХП», б) промисловій установці MRC-903M у Фраунгоферовському інституті оптики і точної механіки, м. Йена, Німеччина. Робочий тиск аргону у процесі нанесення шарів становив  $1\div 3 \times 10^{-1}$  Па. Товщина шарів Mo і Si контролювалася потужністю, прикладеною до магнетронів і часом осадження. При осадженні деяких зразків до підкладкотримача прикладався негативний щодо землі потенціал зміщення ( $U_{BIAS}$ ).

Ізотермічний відпал проводився у промисловій вакуумній установці ВУП-5, яка оснащена танталовою малоінерційною піччю. Нагрів печі здійснювався двома галогеновими лампами ЛГ-750 за допомогою пристрою РИФ-5, який дає можливість підтримувати температуру ізотермічного відпалу з точністю  $\sim 1$  градус протягом довгого часу.

Опромінення багатшарових періодичних покриттів Mo/Si іонами  $He^+$  з енергією 40 кеВ проводилося в ХНУ ім. В.Н. Каразіна на лінійному прискорювачі, оснащеному магнітним мас-сепаратором. Опромінення БПП Mo/Si іонами  $Ar^+$  з енергією 175 кеВ здійснювалося на промисловому імплантері «Везувій-1» в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ. Моделювання процесів іонно-променевого переміщення в багатшарових періодичних покриттях Mo/Si проводилося методом Монте-Карло за допомогою програми SRIM 2003.

Електронно-мікроскопічні дослідження виконувалися на електронному мікроскопі ПЕМ-У (SELMІ, м. Суми) при електронно-оптичному збільшенні  $\times 108000\div 540000$  і прискорюючій напрузі 100 кВ. Розділення електронного мікроскопу за лініями (атомними площинами ґратки) становить 0.2 нм. Для прямого спостереження періодичності і морфології шарів та міжшарових меж використовували методику поперечних зрізів - електронний пучок спрямовувався уздовж шарів багатшарового покриття. Ця методика вимагає виготовлення поперечного зрізу зразка і складається з етапів механічного та іонного стоншування. Морфологію поверхні багатшарових покриттів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-820 з пристроєм для енергодисперсійного мікроаналізу Link Analytical-10000.

Малокутові рентгенівські спектри знімали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М на довжині хвилі  $\lambda = 0.154051$  нм в монохроматизованому  $Cu-K\alpha_1$  випромінюванні. Монохроматизація випромінювання забезпечувалася за допомогою кремнієвого монохроматору з орієнтацією (110), встановленого перед зразком. Зйомки виконувалися за схемою  $\theta$ - $2\theta$  сканування. Період багатшарових періодичних покриттів (H) визначали за кутовими положеннями всіх малокутових дифракційних піків, виходячи з повного рівняння Вульфа-Брегга з урахуванням заломлення рентгенівських променів. Точність визначення періоду БПП складала  $0.1\div 0.3\%$ .

Товщину ( $\Delta h_{MemSin}$ ) силіциду, що утворився при відпалі, розраховували за зміною періоду багатшарової структури при відпалі за формулою:

де - коефіцієнт усадки багат шарової структури при утворенні силіциду, а  $\Delta h_{Si}$  і  $\Delta h_{Me}$  - товщина шарів кремнію і металу, спожитих в твердофазній хімічній реакції силіцидоутворення.

Для моделювання малокутових рентгенівських спектрів використовували метод підгонки експериментального і розрахункового рентгенівського спектрів (так звана пряма задача). Підгонка розрахункової дифракційної кривої до експериментальної здійснювалася варіюванням параметрів модельної структури (товщини і густини всіх шарів, міжфазних шорсткостей) до досягнення максимальної подібності. Товщина шарів, яка вимірювалася за електронно-мікроскопічними зображеннями, використовувалася як вихідні значення для моделі. У процесі моделювання ця товщина уточнювалася, а також визначалася густина всіх шарів у періоді БПП і шорсткість міжфазних меж.

Внутрішні деформації ( $\epsilon_{11}$ ) і напруження ( $\sigma_{11}$ ) в шарах Мо, а також період ґратки у ненапруженому перерізі ( $a_0$ ) визначалися методом рентгенівської тензометрії. Для вимірювання міжплощинних відстаней застосовувалася геометрія асиметричного ковзного падіння первинного пучка. Рентгенівські зйомки проводилися на дифрактометрі ДРОН-2 у фільтрованому CuK $\alpha$ -випромінюванні.

Визначення фазового складу багат шарових покриттів проводили на дифрактометрі ДРОН-3М у монохроматизованому Cu-K $\alpha$  випромінюванні ( $\lambda=0.154$  нм). Монохроматизація забезпечувалася графітовим кристалом-монохроматором, встановленим перед детектором рентгенівського випромінювання.

**У третьому розділі «Міжфазні перемішані зони у вихідних багат шарових покриттях метал/кремній»** наведено результати дослідження структури і фазового складу міжфазних меж поділу в багат шарових періодичних покриттях Mo/Si і Sc/Si у вихідному стані, запропоновано механізми формування аморфних перемішаних зон на протилежних межах поділу. Виміряно залишкові макронапруження у надтонких шарах молибдену і запропоновано механізми їх формування, виміряно параметр ґратки молибдену в ненапруженому стані і встановлено факт утворення твердого розчину заміщення кремнію в молибдені.

На рис.1 наведено електронно-мікроскопічний (ЕМ) знімок поперечного зрізу багат шарового періодичного покриття Mo/Si з періодом  $H=15.3$  нм і долею металевого компоненту к періоду БПП:  $\beta=h_{Mo}^{ном}/H \sim 0.3$ , де  $h_{Mo}^{ном}$  – номінальна товщина шарів молибдену. Під номінальною товщиною молибдену ми розуміємо товщину молибденового шару, яка наносилася при виготовленні БПП. На ЕМ зображенні шари кремнію (світлі) аморфні, а шари молибдену (темні) кристалічні. Зерна молибдену добре виявляються внаслідок дифракційного контрасту і мають сильно нерівновісну форму, текстуровані і обмежені щільноупакованими площинами типу  $\{110\}$ , які паралельні шарам багат шарового періодичного покриття. Між плоскими зернами Мо і аморфним кремнієм виразно видно аморфні перемішані зони (АПЗ), що мають проміжний

контраст між чистими шарами молібдену і кремнію. На міжфазній межі поділу Мо-на-Si товщина АПЗ дорівнює приблизно 1.2 нм. На протилежній міжфазній межі поділу Si-на-Мо товщина АПЗ приблизно удвічі менша і становить  $\sim 0.6$  нм. Структура багатошарових періодичних композицій Мо/Si, яка наведена на рис.1, залишається практично незмінною при зменшенні номінальної товщини молібдену аж до  $h_{Mo}^{ном} \approx 2.3 \div 2.5$  нм. Це так званий випадок асиметричних АПЗ, коли їх товщина на протилежних міжфазних межах поділу різна. За достатньо великої товщини молібденового шару ( $h_{Mo} \gg 2,3$  нм) і наявності в шарі молібдену великих стискувальних напружень ( $\sigma \sim -2.5$  ГПа) АПЗ на межі Si-на-Мо не виявляється. Відбувається перехід від чотиришарової конструкції БПП Мо/Si до тришарової, тільки з однією АПЗ на межі поділу Мо-на-Si.

Для визначення середнього хімічного складу АПЗ було запропоновано оригінальну електронно-мікроскопічну методику. Електронно-мікроскопічні знімки, зняті з великим збільшенням в електронному мікроскопі і потім багаторазово збільшені, обробляються за допомогою спеціальної програми. В процесі обробки ЕМ знімків визначається товщина всіх шарів із високою точністю ( $\sim 0.3$  нм). Потім за формулами (2) і (3) сумарна товщина АПЗ перераховується у товщину чистих компонентів, молібдену і кремнію, які провзаємодіяли у результаті твердофазної хімічної реакції. Після цього обчислена товщина чистих компонентів порівнюється з номінальною товщиною чистих компонентів, яка задавалася в експерименті при виготовленні багатошарового періодичного покриття. Дана процедура проробляється для всіх силіцидів, які є на діаграмі фазової рівноваги для даної пари метал-кремній, і після цього вибирається силіцид, для якого спостерігається якнайкращий збіг обчисленої і номінальної товщини, яка задавалася в процесі осадження БПП. Для визначення середнього складу і товщини аморфних перемішаних зон у багатошарових покриттях Мо/Si був виготовлений зразок, що складається з 7 пакетів. Шари наносилися у вигляді пакетів таким чином, щоб період багатошарової структури (Н) збільшувався від пакету до пакету, а відношення товщини молібдену ( $h_{Mo}^{ном}$ ) до періоду  $\beta = h_{Mo}^{ном} / N$  залишалось однаковим у всіх пакетах. Хімічний склад АПЗ у вихідних багатошарових періодичних покриттях Мо/Si відповідає дисиліциду молібдену  $MoSi_2$ .

Графіки залежності величини напруження  $\sigma_{11}$  і періоду ґратки у ненапруженому перерізі  $a_0$  від номінальної товщини шару молібдену представлені на рис.2а і 2б, відповідно. Видно, що за малої товщини шару молібдену ( $2.7 \text{ нм} \leq h_{Mo} \leq 4.0 \text{ нм}$ ) період ґратки  $a_0$  змінюється немонотонно, а період решітки  $a_{11}$  змінюється монотонно. Більш того, в області малої товщини немонотонна зміна величини періоду ґратки  $a_0$  корелює з немонотонною зміною величини двовісних напружень  $\sigma_{11}$ . Це вказує на істотний вплив величини питомого атомного об'єму в ненапруженому перерізі  $\Omega_0 = a_0^3 / 2$  на рівень напружень  $\sigma_{11}$  у шарах молібдену.

Напруження в шарах молібдену немонотонно залежать від товщини шару і визначаються такими процесами: генерацією радіаційних дефектів, збиральною рекристалізацією і складом твердого розчину заміщення кремнію в молібдені. При магнетронному методі розпилення поверхня Мо, що росте, піддається інтенсивному бомбардуванню відбитими від розпилюваної мішені атомами Аг, які мають енергією, що перевищує порогову енергію зміщення атомів молібдену. Поверхня, що росте, є джерелом власних міжвузлових атомів (ВМА), які мігрують у шарі молібдену і абсорбуються на дислокаційних дефектах.

Це призводить до виникнення нових вузлів ґратки в площині шару і виявляється як зменшення періоду решітки у латеральному напрямі  $a_{11}$ . Особливо сильно ефект бомбардування виявляється за наявності потенціалу зміщення під час нанесення металевого шару. У цьому випадку до високоенергетичних атомів аргону, відбитих від поверхні молібденової мішені, додаються іони  $Ag^+$ , які витягуються з плазми магнетронного розряду потенціалом зміщення. Формування шарів молібдену за потенціалу зміщення  $U_{BIAS(Mo)} = -50V$  призводить до виникнення стискувальних напружень величиною  $\sim -2.5$  ГПа. У міру збільшення товщини шару молібдену відбувається його перехід з аморфного стану в кристалічний та інтенсивно проходить збиральна рекристалізація зерен. Це викликає зменшення питомого об'єму шару молібдену і, як наслідок, формування розтягувальних напружень.

Всі виміряні значення періоду решітки у ненапруженому перерізі  $a_0$  (рис.2б), за винятком зразка з найбільшою товщиною шару Мо, виявилися меншими за табличне значення  $a_0 = 0.314737$  нм і значення періоду  $a_0 = 0.314680$  нм для товстої одношарової плівки. Це вказує на утворення у плівці Мо твердого розчину заміщення атомів Si, атомний радіус яких менший.

У багатошарових структурах Sc/Si, одержаних методом магнетронного розпилення, на міжфазних межах поділу утворюється аморфна перемішана зона складу ScSi. Склад АПЗ встановлено за допомогою електронно-мікроскопічної методики, описаної вище. Товщина АПЗ становить приблизно 3.0÷4.0 нм, залежно від умов виготовлення, на обох міжфазних межах поділу Sc-на-Si і Si-на-Sc. Дифузійні бар'єри на основі вольфраму і хрому дають можливість істотно зменшити дифузійне перемішування між скандієм і кремнієм в БПП Sc/Si. Дифузійна взаємодія між скандієм і кремнієм відсутня за номінальної товщини вольфрамового шару  $h_w^{ном} \geq 4.4$  нм і номінальної товщини хромового шару  $0.5 < h_{Cr}^{ном} < 1.0$  нм. Чисті хром і вольфрам на міжфазних межах поділу взаємодіють з кремнієм, унаслідок чого утворюється шар силіциду, який і є дифузійним бар'єром.

У четвертому розділі «Дифузія і фазові перетворення в багатошарових структурах скандій/кремній» представлені результати дослідження кінетики реактивної дифузії і процесів фазоутворення у нанорозмірних плівкових покриттях Sc/Si при ізотермічному відпалі.

Для дослідження механізму і кінетики силіцидоутворення при низьких температурах ( $130\div 210^\circ\text{C}$ ) проводився ізотермічний відпал багат шарових періодичних покриттів Sc/Si з періодом  $H=35$  нм. Товщину шару силіциду вимірювали за величиною зменшення періоду за формулою  $\Delta h_{\text{ScSi}}=2.09\times\Delta H$ , яка впливає із загальної формули (1). Для контролю результатів, одержаних з малокутових рентгенівських спектрів, зразки покриттів вибірково досліджувалися за допомогою електронної мікроскопії поперечних зрізів. Результати, одержані обома методами, знаходилися в доброму співвідношенні.

ЕМ зображення поперечного зрізу багат шарового періодичного покриття Sc/Si у вихідному стані і після відпалу при температурі  $T_{\text{відп}} = 210^\circ\text{C}$  показано на рис.3.

Порівнявши рис.3а і 3в, визначили, що на реакцію силіцидоутворення було витрачено 6.2 нм Sc і 4.9 нм Si, при цьому утворилися два силіцидних шари товщиною 4.5 нм. У даній твердофазній реакції скандій і кремній витрачаються у співвідношенні 1.27/1. Таке співвідношення об'ємних часток скандію і кремнію відповідає реакції утворення силіциду ScSi (1.24/1). Таким чином, на початкових стадіях ізотермічного відпалу росте силіцид того ж хімічного складу (ScSi), який утворюється при виготовленні БПП. Для дослідження кінетики утворення силіциду при більших температурах відпалу ( $350\div 400^\circ\text{C}$ ) використовували тришарові зразки Si/Sc/Si з товщиною шарів  $\sim 100/270/100$  нм, відповідно. Вимірювання товщини скандію, кремнію і силіциду з електронно-мікроскопічних знімків вихідних і відпалених тришарових зразків показав, що в процесі ізотермічного відпалу цих зразків також утворюється силіцид скандію ScSi. Товщина шару силіциду визначалася за зменшенням товщини верхнього шару кремнію за формулою  $\Delta h_{\text{Si}}/\Delta h_{\text{ScSi}}=0.554$ , яка слідує з формули (2). Зміну товщини верхнього шару кремнію ( $\Delta h_{\text{Si}}$ ) вимірювали за кутовим положенням товщинних осциляцій на малокутових спектрах відпалених і вихідних зразків. Розшифровка картин мікродифракції від поперечних зрізів тришарових зразків показала, що за відпалу при температурі  $400^\circ\text{C}$  протягом 1 години і при температурі  $350^\circ\text{C}$  протягом 11 годин утворюється кристалічний силіцид скандію ScSi.

На рис.4 показані залежності квадрата товщини аморфного силіциду ( $h^2$ ) від часу відпалу (кінетичні криві) багат шарових покриттів при температурах 130,  $140^\circ\text{C}$ .

Для тришарових зразків кінетичні криві ( $h^2 \sim t$ ) мають приблизно такий же вигляд. Видно, що характер зростання силіциду досить складний. Зменшення кута нахилу кривих  $h^2(t)$  означає зменшення ефективного коефіцієнта дифузії при збільшенні часу дифузійного відпалу. У роботі проаналізовано можливі причини такого ходу кінетичних кривих: а) на початкових стадіях відпалу обмежувальним процесом є реакція силіцидоутворення (гранична кінетика, для якої справедливе співвідношення  $h\sim t$ ), б) прояв нелінійних ефектів масопереносу, які обумовлені малою товщиною силіцидного шару на початкових стадіях відпалу, в) релаксаційні ефекти в аморфному силіциді.

Показано, що найбільш вірогідною причиною швидкої дифузії на початкових стадіях є релаксаційні ефекти в зростаючому аморфному силіциді, пов'язані зі зменшенням його надмірного вільного об'єму при ізотермічній витримці. Присутність надмірного вільного об'єму призводить до виникнення додаткового члена ( $D_{\text{нерівноважн.}}$ ) у виразі для коефіцієнта дифузії, що описує дифузію за нерівноважними дефектами:

З урахуванням того, що до моменту початку відпалу вже існують прошарки силіциду завтовшки  $h_0$ , одержуємо остаточний вираз для росту силіциду при ізотермічному відпалі:

Формула (4) використовувалася для апроксимації кінетичних кривих росту силіциду. Результати апроксимації показані на рис.4 тонкими суцільними лініями.

Залежності Ареніуса для  $D_{\text{рівноважн.}}$  і  $D_{\text{початковий}}$  показані на рис.5. Методом дифузійних міток було встановлено, що переважним дифузантом в системі Sc-Si є атоми кремнію. Дифузія атомів Si характеризується малими значеннями енергії активації  $Q = 1 \text{ eV}$  і передекспоненціального множника  $D_0 = 4 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Для встановлення парціальних коефіцієнтів дифузії використовували дифузійні мітки на основі вольфраму. У випадку багат шарових структур Sc/Si дифузійні мітки були встановлені в середину шару силіциду скандію (товщиною 3 нм) у вихідних зразках для виключення ефекту захоплення дифузійної мітки міжфазною межею при відпалі. За допомогою методу малокутової рентгенівської дифракції вимірювався дифузійно-індукований зсув дифузійних міток на основі вольфраму з точністю не гірше за 0.2 нм. Виміряний парціальний коефіцієнт дифузії кремнію приблизно в 20 разів перевищує парціальний коефіцієнт дифузії скандію в силіциді скандію ScSi при температурі відпалу 230°C. Процес утворення силіциду лімітується дифузією атомів кремнію через шар ScSi, а утворення силіциду скандію відбувається на міжфазних межах Sc-на-ScSi і ScSi-на-Sc.

Збільшення часу низькотемпературного відпалу ( $T_{\text{відп}} \leq 250^\circ\text{C}$ ) багат шарових періодичних покриттів призводить до повного споживання шару скандію в реакції утворення аморфного силіциду ScSi. При збільшенні температури відпалу ( $T_{\text{відп}} \leq 420^\circ\text{C}$ ) відбувається збагачення силіциду кремнієм і поступове зміщення хімічного складу силіциду в бік аморфного силіциду  $\text{Sc}_3\text{Si}_5$ . Кристалізація аморфного силіциду  $\text{Sc}_3\text{Si}_5$  починається при температурі відпалу  $T_{\text{відп}} = 430^\circ\text{C}$ . Силіцид  $\text{Sc}_3\text{Si}_5$  є метастабільною фазою при температурах нижче  $T \leq 925^\circ\text{C}$ , тому, при збільшенні температури відпалу цей силіцид перетворюється на стабільний силіцид ScSi. Перетворення починається при температурі  $T_{\text{відп}} = 600^\circ\text{C}$  і повністю закінчується при  $T_{\text{відп}} = 700^\circ\text{C}$ .

У п'ятому розділі «Дифузія і фазоутворення в багат шарових покриттях Mo/Si з різним структурним станом молібдену» представлені результати дослідження кінетики

реактивної дифузії і процесів фазоутворення в багатошарових покриттях Mo/Si з різним рівнем макронапружень в шарах молібдену при ізотермічному відпалі.

Багатошарові покриття Mo/Si з періодом  $H=11.315$  нм, одержані без потенціалу зміщення, відпалювались при температурах  $340^{\circ}\text{C}$ ,  $360^{\circ}\text{C}$  і  $380^{\circ}\text{C}$ . Як виходить з електронно-мікроскопічних зображень, відпал при температурі  $T_{\text{відп}}=340^{\circ}\text{C}$  протягом 30 годин призводить до збільшення товщини аморфних перемішаних зон на обох міжфазних межах поділу Mo-на-Si і Si-на-Mo на 1 нм і 0.5 нм, відповідно. За даними, які одержані з моделювання малокутових рентгенівських спектрів відпалених зразків, виходить, що швидкість зростання АПЗ на межі Mo-на-Si істотно перевищує її зріст на протилежній межі Si-на-Mo. Швидкість росту дисиліциду  $\text{MoSi}_2$  при досягненні ним деякої товщини сильно уповільнюється на міжфазній межі Si-на-Mo, і ця товщина зростає з ростом температури відпалу. Кінетичні криві росту дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$  на міжфазних межах поділу Mo-на-Si і Si-на-Mo добре описуються релаксаційною моделлю аморфної речовини. Апроксимація кінетичних кривих здійснювалась виходячи з релаксаційної моделі за формулою (4). Знайдені значення рівноважних коефіцієнтів дифузії ( $D_{\text{рівноважн.}}$ ) становлять  $2.29 \times 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$  і  $2.36 \times 10^{-25} \text{ м}^2/\text{с}$  для міжфазних меж Mo-на-Si і Si-на-Mo. Таким чином, на ділянці параболічного росту дисиліциду молібдену коефіцієнт дифузії на міжфазній межі Mo-на-Si на два порядки більший, ніж на міжфазній межі Si-на-Mo. Залежності Ареніуса, побудовані для рівноважних коефіцієнтів дифузії  $D_{\text{рівноважн.}}$ , обчислених із релаксаційної моделі, а також із кутів нахилу залежностей  $(h^2-h_0^2)$  і  $\Delta h^2$  від часу відпалу (при великих часах відпалу) дають однакові значення дифузійних параметрів. Енергія активації дифузії складає  $Q=2.3$  еВ, а передекспоненціальний множник  $D_0=6 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Структурний стан металевих шарів і напруження в них впливають на кінетику фазоутворення в багатошарових періодичних покриттях Mo/Si. У БПП, які виготовлялись з використанням потенціалу зміщення і характеризуються високим рівнем стискувальних напружень в шарах Mo, спостерігається ріст дисиліциду молібдену зі зниженою густиною лише з боку міжфазної межі Mo-на-Si (рис.6). При достатньо великих часах відпалу на міжфазних межах поділу  $\text{MoSi}_2$ -на-Si формуються шари зі зниженою густиною, і відпалена багатошарова періодична структура руйнується уздовж цих шарів. Шар зниженої густини становить собою мікропори, які пов'язані з виходом атомів кремнію з шару чистого кремнію в процесі відпалу. Мікропори є внутрішніми мітками, і вони дали можливість встановити, що переважним дифузантом в бінарній системі Mo-Si є атоми Si. Атоми Si з шару чистого кремнію дифундують через шар дисиліциду молібдену, а твердофазна реакція силіцидоутворення відбувається на міжфазній межі поділу Mo-на- $\text{MoSi}_2$ . Порівняння розрахованих за зменшенням періоду БПП значень товщини силіциду, що утворився, і спожитих в твердофазній реакції кремнію і молібдену з прямими вимірюваннями



товщини за електронно-мікроскопічними зображеннями (рис.6) показало, що при відпалі утворюється дисиліцид молібдену зі зниженою (приблизно на 10%) густиною  $\rho_{\text{MoSi}_2}=5.6 \text{ г/см}^3$ .

Кінетичні криві для БПП Mo/Si, які одержані з потенціалом зміщення, не вдається описати релаксаційною моделлю через уповільнення процесу дифузії на найбільш ранніх стадіях.

На рис.8 наведено залежності Ареніуса для дифузійної кінетики. Енергія активації складає  $2.20\pm 0.15 \text{ eV}$ ,  $2.13\pm 0.21 \text{ eV}$  і  $2.34\pm 0.22 \text{ eV}$  для I, II і III ділянок, відповідно. Енергія активації дифузії на різних ділянках кінетичної кривої в межах точності вимірювання приблизно однакова, хоча і більша на ділянці параболічного зростання. Передекспоненціальний множник на ділянці параболічного зростання силіцидної фази дорівнює  $D_0=1\times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Згідно нашим електронно-мікроскопічним дослідженням кристали в силіцидному шарі виявляються після відпалу при температурі  $T_{\text{відп}}=350^\circ\text{C}$  протягом 20 годин і після відпалу при температурі  $T_{\text{відп}}=400^\circ\text{C}$  протягом 1 години. Ці точки відповідають початку II ділянки зміни періоду (рис.7). Таким чином, дисиліцид молібдену кристалічний на II і III ділянках зміни періоду у всьому інтервалі температур відпалу  $350\leq T_{\text{відп}}\leq 400^\circ\text{C}$ . Силіцидна фаза має низьку кристалічну досконалість і не виявляється дифракційними методами. Одержані значення енергії активації і передекспоненціального множника для дифузії атомів Si в дисиліциді молібдену  $\text{MoSi}_2$  типові для дифузії атомів за вакансійним механізмом в кристалічних сплавах заміщення. Молібден і кремній мають близькі атомні радіуси ( $r_{\text{Mo}}=0.139 \text{ нм}$  і  $r_{\text{Si}}=0.132 \text{ нм}$ ) і утворюють твердий розчин заміщення кремнію в молібдені. Цим бінарна система Mo-Si принципово відрізняється від бінарної системи Sc-Si, в якій компоненти сильно розрізняються атомними радіусами ( $r_{\text{Sc}}=0.162 \text{ нм}$ ).

Початок інтенсивної твердофазної аморфізації в БПП Mo/Si відповідає температурі відпалу  $T_{\text{відп}}\approx 300^\circ\text{C}$ , а кристалізація дисиліциду молібдену, який утворюється, спостерігається при температурі відпалу  $T_{\text{відп}}\leq 350^\circ\text{C}$ . Невелика відмінність цих температур вказує на близьке значення рухливості (дифузійних параметрів) молібдену і кремнію в даній бінарній системі. При відпалі при підвищених температурах ( $T_{\text{відп}}=450^\circ\text{C}$  протягом 1 години) кристалічна структура дисиліциду молібдену удосконалюється і на мікродифракційній картині присутні відбиття від гексагонального дисиліциду молібдену, який є метастабільною фазою при низьких температурах.

**У шостому розділі «Іонно-променеве перемішування в багатошарових покриттях молібден/кремній»** представлені результати дослідження процесів фазоутворення на міжфазних межах поділу в багатошарових покриттях Mo/Si при опроміненні їх іонами  $\text{He}^+$  і  $\text{Ar}^+$  за кімнатної і підвищеної температури.

Багатошарові періодичні покриття Mo/Si з періодом  $H=11.3 \text{ нм}$  і кількістю бішарів  $n=12$  опромінювалися іонами  $\text{He}^+$  з енергією  $40 \text{ кеВ}$  в інтервалі доз опромінення  $3\times 10^{19}\div 5\times 10^{20} \text{ іон/м}^2$  і іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією  $175 \text{ кеВ}$  в інтервалі доз опромінення  $1.9\times 10^{17}\div 5\times 10^{18} \text{ іон/м}^2$ . Іонно-променеве перемішування призводить до збільшення товщини силіциду на міжфазних межах

поділу і до лінійного зменшення періоду багат шарової структури від дози опромінення (рис. 9). Розраховане за малокутовими рентгенівськими спектрами значення товщини всіх шарів залежно від дози опромінення іонами  $Ag^+$  показане на рис.10. Не зафарбовані значки – товщина шарів, виміряна за електронно-мікроскопічними зображеннями.

Товщина аморфних перемішаних зон збільшується, а товщина вихідних молибдену і кремнію зменшується при збільшенні дози опромінення. Одержані дані підтверджуються прямими вимірюваннями товщини з електронно-мікроскопічних знімків.

Слід зазначити декілька особливостей росту силіцидної фази при іонно-променевому перемішуванні, які істотно відрізняються від росту силіцидної фази при звичайному термічному відпалі:

1. Період багат шарового періодичного покриття зменшується, а товщина аморфних перемішаних зон збільшується лінійно від дози опромінення.

2. Збільшення товщини аморфних перемішаних зон від дози опромінення відбувається однаково на обох міжфазних межах поділу Мо-на-Si і Si-на-Мо.

3. Товщина шару кремнію зменшується при опроміненні істотно більше, ніж товщина шару молибдену. При іонно-променевому перемішуванні зростання силіцидної фази відбувається в основному за рахунок шару кремнію, тобто силіцидна фаза, яка утворюється, збагачена кремнієм. Розрахунки показують, що при опроміненні іонами  $He^+$  утворюється силіцид молибдену  $Mo_mSi_n$  з відношенням атомів кремнію і молибдену  $n/m=8.2$ , а при опроміненні іонами  $Ag^+$  утворюється силіцид з відношенням атомів кремнію і молибдену  $n/m = 3.9$ . Згідно з діаграмою фазової рівноваги двокомпонентної системи Мо-Si, сплави такого хімічного складу лежать між рівноважним дисиліцидом молибдену  $MoSi_2$ , найбагатшим кремнієм, і найбільш легкоплавкою евтектикою.

Ефект, пов'язаний з більшим споживанням кремнію при іонно-променевому перемішуванні порівняно зі звичайним термічним відпалом, можна пояснити виходячи з моделі рідиноподібного стану субкаскаду на початкових стадіях його розвитку. У рідині найменше значення вільної енергії досягається при локальному хімічному оточенні, відповідному найбільш легкоплавкій евтектиці. Тому, в рідкому субкаскаді може сформуватися сплав із концентрацією кремнію більшою, ніж при звичайній твердофазній реакції. Цьому сприяють малі часи охолодження субкаскаду і супутній цьому ефект швидкого гартування рідини. Субкаскадна модель перемішування дає можливість також пояснити лінійну зміну періоду і товщини шарів БПП в процесі опромінення. На початкових стадіях, коли проміжна фаза відсутня або її товщина дуже мала, менше розміру субкаскаду зіткнень, перемішування повинне відбуватися дуже швидко, а саме, пропорційно кількості субкаскадів. Кількість субкаскадів пропорційна кількості бомбардуючих іонів, тобто дозі опромінення. Тому на початкових стадіях низькотемпературного

опромінення ( $T_{\text{опр}} \leq 260^\circ\text{C}$ ) ми спостерігаємо лінійну залежність товщини проміжної фази від дози опромінення, при опроміненні як легкими іонами  $\text{He}^+$ , так і важкими іонами  $\text{Ar}^+$ .

Ефективність іонно-променевого перемішування при опроміненні іонами  $\text{He}^+$  складає  $f = (\Delta h)^2 / \Phi E_{\text{пр}} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ нм}^5/\text{еВ}$ , де  $\Delta h$  – приріст товщини аморфної перемішаної зони в процесі іонного перемішування,  $\Phi$  – доза опромінення і  $E_{\text{пр}}$  – середня енергія, виділена в пружних зіткненнях у багат шаровій структурі. При опроміненні такого ж покриття іонами  $\text{Ar}^+$  величина іонно-променевого перемішування істотно більша і становить  $f = 9.6 \times 10^{-4} \text{ нм}^5/\text{еВ}$ . Вища ефективність іонного перемішування при опроміненні важкими іонами обумовлена ефектом перекриття субкаскадів.

Іонно-променеве перемішування іонами  $\text{He}^+$  при підвищених температурах ( $T_{\text{опр}} > 260^\circ\text{C}$ ) характеризується рядом особливостей, які відрізняють його від низькотемпературного. По-перше, період багат шарового періодичного покриття і товщина всіх шарів змінюються нелінійно від дози опромінення. По-друге, товщина аморфної перемішаної зони на міжфазній межі Мо-на-Si збільшується швидше, ніж на протилежній межі Si-на-Мо. Це особливо виявляється при великій дозі опромінення. Таким чином, опромінення при підвищених температурах поєднує в собі особливості, як низькотемпературного опромінення, так і звичайного ізотермічного відпалу. І, нарешті, по-третє, хімічний склад АПЗ, що утворюються, близький до дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$ .

На температурній залежності періоду БПП можна виділити дві ділянки: 1–ділянка слабкої залежності зміни періоду БПП від температури ( $T_{\text{опр}} \leq 260^\circ\text{C}$ ) і 2–ділянка сильної температурної залежності ( $T_{\text{опр}} > 260^\circ\text{C}$ ). Температурна залежність зміни періоду БПП Мо/Si була побудована для зразків, опромінених при кожній температурі однією і тією ж дозою опромінення  $\Phi = 7.5 \times 10^{19} \text{ іон}/\text{м}^2$ . Енергії активації для першої і другої ділянок складають  $Q_1 \approx 0.02 \text{ еВ}$  і  $Q_2 \approx 0.5 \text{ еВ}$ , відповідно. Енергія активації іонно-променевого перемішування на залежній від температури ділянці (2) більш ніж в 4 рази менша, за енергію активації дифузії атомів Si через шар дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$  при звичайному термічному відпалі.

**У цьому розділі «Структурні перетворення в багат шарових періодичних покриттях Sc/Si при дії на них рентгенівського лазера»** досліджуються механізми пошкодження в дзеркалах Sc/Si при опроміненні їх інтенсивними лазерними імпульсами ( $0.04 \div 1 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ) з довжиною хвилі 46.9 нм і тривалістю імпульсу ~ наносекунди. Дані ґрунтуються на результатах детального дослідження структурних змін в опромінених зразках.

Багат шарові покриття Sc/Si опромінювали сфокусованими імпульсами електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі 46.9 нм від неоподібного Ar розрядно-капілярного лазера з частотою 1 Гц. Енергія лазера в окремому імпульсі складала ~ 0.13 мДж, а тривалість імпульсу була ~ 1.2 нс. Лазерний промінь фокусувався на зразки у вигляді плоских багат шарових

періодичних покриттів Sc/Si за допомогою багат шарового рентгенівського дзеркала Sc/Si, осадженого на сферичну підкладку. Відбивна здатність сферичного дзеркала дорівнювала  $R \sim 35\%$  на довжині хвилі 46.9 нм.

Растрові електронно-мікроскопічні зображення зразка, опроміненого флюенсом  $0.23 \text{ Дж/см}^2$ , свідчать про утворення поверхневих шорсткостей і мережі тріщин, які зазвичай спостерігаються в розплавлених областях. Зменшення флюенсу до  $\sim 0.10 \text{ Дж/см}^2$  приводить до зменшення частки розплавленої області в межах лазерного відбитку. Розплавлена область шириною  $50 \div 60 \text{ мкм}$  відтворює кільцеву форму сфокусованого лазерного променя.

На периферії лазерного відбитку спостерігається область зі зміненим кольором шириною  $4 \div 16 \text{ мкм}$ , яка добре виявляється у вторинних електронах. Можна передбачити, що багат шарове покриття в цій області зазнало нагріву, хоча температура і не досягала рівня, потрібного для плавлення. При флюенсі  $\sim 0.08 \text{ Дж/см}^2$  частка розплавленої області ще зменшується. Скорочення флюенсу до  $\sim 0.04 \text{ Дж/см}^2$  призводить до зміни кольору поверхні зразка тільки у вигляді маленьких плям, при цьому помітна область пошкодженої поверхні багат шарового покриття Sc/Si становить менше за 3%. З порівняння зображень можна зробити висновок, що пороговий флюенс пошкодження досліджених багат шарових покриттів, при якому спостерігається плавлення БПП, становить  $\sim 0.08 \text{ Дж/см}^2$ .

На електронно-мікроскопічному зображенні поперечного зрізу багат шарового рентгенівського дзеркала Sc/Si, опроміненого флюенсом  $\sim 0.10 \text{ Дж/см}^2$  (рис.11), виразно помітні дві зони: розплавлена зона (P3), нагорі багат шарового пакету, і немодифікована зона, що не зазнала дії лазерного випромінювання, поблизу підкладки. Товщина розплавленої зони складає  $\sim 280 \text{ нм}$ , а число періодів в немодифікованій зоні дорівнює 19 (сумарне число періодів в початковому стані дорівнює 33). Розшифровка мікродифракційних картин показала, що розплавлена зона являє суміш кристалічного силіциду скандію  $c\text{-Sc}_3\text{Si}_5$  і  $c\text{-Si}$ . Розрахунки показують, що зменшення товщини покриття в

області P3 в порівнянні з початковим зразком становить в середньому  $20 \div 26\%$ , що добре узгоджується з об'ємними змінами при утворенні силіциду  $\text{Sc}_3\text{Si}_5$ . Це вказує на те, що при флюенсі  $\sim 0.10 \text{ Дж/см}^2$  відсутнє помітне випаровування матеріалу покриття з розплавленої поверхні. Детальний аналіз електронно-мікроскопічних зображень показує, що розплавлені і немодифіковані області розділяються ще однією зоною: зоною теплової дії (ЗТД) (рис.11). Ця зона складається всього з декількох шарів, які відрізняються товщиною і структурою від шарів в немодифікованій зоні. ЗТД містить 4 періоди, в яких шари, що містять скандій, пронумеровані римськими цифрами I-IV. Ми бачимо, що аморфні перемішані зони в шарах III і IV стали тільки трохи товщі, тоді як шари I і II суттєво товщі, ніж у вихідних зразках, до того ж шар чистого скандію в них повністю зникає.

Великі градієнти температури на сусідніх міжфазних межах поділу призводять до асиметричного споживання атомів кремнію в твердофазній хімічній реакції силіцидоутворення. У шарах, що містять Si і розташовані найближче до PЗ, зростання силіциду здійснюється переважно на міжфазній межі поділу ScSi/Sc, за рахунок дифузії атомів кремнію з шару Si, який лежить вище через силіцидний шар. В результаті цього, споживання кремнію як функція відстані від міжфазної межі поділу до PЗ носить осцилюючий характер.

При опроміненні багат шарового рентгенівського дзеркала Sc/Si з числом періодів  $n=48$  флюенсом  $F \geq 0.9$  Дж/см<sup>2</sup> навколо лазерного відбитку утворюється періодичний поверхневий рельєф з періодом 1.7÷2.3 мкм.

## ВИСНОВКИ

У роботі вирішено наукову проблему із встановлення закономірностей дифузії, структурних і фазових перетворень у шарах з нанорозмірною товщиною. Застосування модельних об'єктів – багат шарових періодичних структур Mo/Si і Sc/Si з високим ступенем періодичності і гладкості міжфазних меж дало можливість ефективно використовувати методи малокутової рентгенівської дифракції і рентгенівської тензометрії у поєднанні з електронною мікроскопією поперечних зрізів з високим розділенням. Це дало можливість простежити на атомному рівні й одержати кількісну інформацію про морфологію і хімічний склад проміжних фаз, а також охарактеризувати дифузійні потоки в нанощарах при їх виготовленні, термічному відпалі і опроміненні.

Основні наукові і практичні результати можна сформулювати у вигляді таких узагальнюючих висновків:

1. Встановлено, що формування аморфних перемішаних зон складу MoSi<sub>2</sub> на межах поділу відбувається в процесі виготовлення багат шарових періодичних покриттів Mo/Si. За відсутності потенціалу зміщення на підкладці в процесі виготовлення:

- при номінальній товщині молибдену < 2.3 нм, молибденовий шар аморфний і на межі Si-на-Mo утворюються аморфні перемішані зони товщиною  $\approx 1.2$  нм;

- при номінальній товщині > 2.3 нм молибден переходить в кристалічний стан, а аморфна перемішана зона на межі Si-на-Mo стрибком зменшується до товщини  $\approx 0.6$  нм;

- на міжфазній межі Mo-на-Si завжди формується аморфна перемішана зона завтовшки  $\approx 1.2$  нм незалежно від структурного стану металевго шару.

У багат шарових періодичних покриттях з номінальною товщиною молибдену  $\gg 2.3$  нм і одержаних з потенціалом зміщення під час осадження шарів Mo, спостерігається зростання дисиліциду молибдену із зниженою густиною (приблизно на 10% щодо табличного значення)

тільки на межі Мо-на-Si, що пов'язано з високим рівнем стискувальних напружень ( $\sim 2.5$  ГПа) в шарі молібдену.

2. Встановлено механізми формування напружень в шарах молібдену залежно від товщини шару і потенціалу зміщення на підкладці. Напружений стан шарів Мо у багатошаровій структурі Мо/Si визначається такими процесами: генерацією радіаційних дефектів, збиральною рекристалізацією, а також складом твердого розчину заміщення кремнію в молібдені. Потенціал зміщення приводить до збільшення радіаційних дефектів у зростаючій плівці і, як наслідок, збільшення рівня стискувальних напружень. За малої товщини шарів молібдену  $h_{Mo} < 20$  нм в багатошаровому періодичному покритті Мо/Si період ґратки молібдену в ненапруженому перерізі менший за табличне значення параметра ґратки, що свідчить про утворення твердого розчину кремнію в молібденовому шарі. Концентрація розчиненого в молібдені кремнію більша поблизу міжфазної межі Мо-на-Si і менша поблизу протилежної межі Si-на-Мо.

3. У багатошарових структурах Sc/Si на обох міжфазних межах поділу Sc-на-Si і Si-на-Sc утворюється аморфна перемішана зона складу ScSi і товщиною  $3.0 \div 4.0$  нм залежно від умов одержання. Дифузійні бар'єри на основі вольфраму і хрому дають можливість істотно зменшити дифузійне перемішування між скандієм і кремнієм у багатошарових періодичних покриттях Sc/Si. Мінімальна номінальна товщина бар'єрного шару, який блокує дифузійну взаємодію в процесі виготовлення періодичних покриттів, складає  $h_w^{nom} \geq 0.44$  нм і  $0.5 < h_{Cr}^{nom} < 1.0$  нм для вольфраму і хрому, відповідно.

4. За допомогою методу дифузійних міток на основі вольфраму встановлено, що атоми Si є найбільш рухливими в бінарній системі Sc-Si. Процес утворення силіциду лімітується дифузією атомів кремнію через шар ScSi, а утворення силіциду скандію відбувається на міжфазних межах поділу Sc-на-ScSi і ScSi-на-Sc. Силіцид ScSi аморфний при низьких температурах відпалу ( $130 \div 210^\circ\text{C}$ ) і кристалічний при вищих температурах ( $300 \div 400^\circ\text{C}$ ).

5. Кінетика зростання аморфного силіциду ScSi добре описується на основі уявлень про структурну релаксацію й анігіляцію надлишкового вільного об'єму в шарі зростаючого силіциду. Дифузія атомів кремнію через шар силіциду характеризується низьким значенням енергії активації  $Q=1.0$  еВ і передекспоненціального множника  $D_0=4 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. На початкових стадіях зростання аморфного силіциду має явно виражений нелінійний характер (параболічний закон зростання  $h^2 \sim t$  не виконується). Зі збільшенням часу відпалу відбувається перехід до класичного параболічного закону зростання, при цьому коефіцієнт дифузії зменшується в 15-20 разів.

6. Швидкість росту дисиліциду MoSi<sub>2</sub> в багатошарових покриттях Мо/Si при досягненні ним деякої товщини сильно сповільнюється на міжфазній межі Si-на-Мо. Ця товщина збільшується зі збільшенням температури відпалу. Кінетичні криві (залежність квадрата товщини дисиліциду молібдену від часу відпалу  $h^2 \sim t$ ) росту дисиліциду молібдену описуються релаксаційною моделлю

аморфної речовини. Енергія активації дифузії складає  $Q = 2.3$  еВ, а передекспоненціальний множник  $D_0 = 6 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с.

7. Встановлено, що в багатошарових періодичних покриттях Мо/Si, які виготовлялись із використанням потенціалу зміщення і характеризуються високим рівнем стискувальних напружень, переважним дифузантом є атоми кремнію, які доставляються до місця реакції на міжфазній межі Мо-на-МоSi<sub>2</sub>. Енергія активації процесу дифузії складає приблизно  $Q = 2.34$  еВ, а передекспоненціальний множник  $D_0 = 1 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с на ділянці параболічного зростання силіцидної фази. Енергія активації дифузії на різних ділянках кінетичної кривої в межах точності вимірювання приблизно однакова, хоча і більша на ділянці параболічного зростання. Кристалізація дисиліциду молібдену, який утворюється, спостерігається при температурі відпалу  $T_{\text{відп}} \leq 350^\circ\text{C}$ .

8. При малих дозах опромінення (іонами He<sup>+</sup> до  $\Phi \leq 5 \times 10^{20}$  іон/м<sup>2</sup> і іонами Ar<sup>+</sup> до  $\Phi \leq 1.3 \times 10^{18}$  іон/м<sup>2</sup>) товщина обох зон на міжфазних межах поділу Мо-на-Si і Si-на-Мо збільшується однаково і лінійно залежить від дози опромінення. При збільшенні дози опромінення спостерігається зменшення густини аморфних перемішаних зон. Середній атомний склад аморфних перемішаних зон, що утворюються при іонно-променевому перемішуванні, відповідає сплаву складу MoSi<sub>8.2</sub> і MoSi<sub>3.9</sub> при опроміненні іонами He<sup>+</sup> і іонами Ar<sup>+</sup>, відповідно. Силіциди даного складу розташовуються між найбагатшою кремнієм рівноважною фазою (дисиліцидом молібдену MoSi<sub>2</sub>) і евтектикою. Особливості іонно-променевого перемішування пояснюються на основі перемішування в субкаскадах зіткнень. Ефективність перемішування багатошарових періодичних покриттів Мо/Si іонами He<sup>+</sup> становить  $f = 2.7 \times 10^{-4}$  нм<sup>5</sup>/еВ, а іонами Ar<sup>+</sup> –  $f = 9.6 \times 10^{-4}$  нм<sup>5</sup>/еВ. Ефективність перемішування більша для важких первинних іонів за рахунок ефекту перекриття субкаскадів зіткнень.

9. Вивчено механізми руйнування багатошарових періодичних покриттів Sc/Si, опромінених інтенсивними лазерними імпульсами від неоподібного Ar розрядно-капілярного лазера, що працює на довжині хвилі 46.9 нм і флюенсах  $0.04 \div 1$  Дж/см<sup>2</sup>. Поріг пошкодження багатошарових періодичних покриттів Sc/Si становить  $\approx 0.08$  Дж/см<sup>2</sup>. При малих флюенсах  $< 0.08$  Дж/см<sup>2</sup> пошкодження носять переважно поверхневий характер. При флюенсі  $0.08 \leq F \leq 0.23$  Дж/см<sup>2</sup> в опроміненому багатошаровому покритті можна розрізнити три різні зони: 1) розплавлена зона нагорі багатошарового періодичного покриття, що складається переважно з силіциду Sc<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>; 2) зона теплової дії, в якій шарувата структура послідовно змінюється від (c-Sc<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>+ScSi)/a-Si поблизу розплавленої зони до a-ScSi/c-Sc/a-ScSi/a-Si; 3) немодифікована шарувата структура. Її структура така ж, як і у вихідного багатошарового періодичного покриття. Товщина зони теплової дії складає  $\approx 0.05 \div 0.1$  мкм або 2-4 періоди вихідного багатошарового періодичного покриття. Фазовий склад зони теплової дії відповідає фазовому складу багатошарових періодичних

покриттів, які були піддані короточасному (1година) ізотермічному відпалу в інтервалі температур 130÷530°C. При опроміненні багат шарового рентгенівського дзеркала Sc/Si з числом періодів  $n = 48$  флюенсом  $F \geq 0.9$  Дж/см<sup>2</sup> навколо лазерного відбитку утворюється періодичний поверхневий рельєф з періодом 1.7÷2.3 мкм.

10. Запропоновано нову електронно-мікроскопічну методику визначення середнього хімічного складу проміжних фаз, що утворюються на міжфазних межах поділу метал/кремній в процесі одержання багат шарових періодичних покриттів. За електронно-мікроскопічними зображеннями визначаються з високою точністю (~0.3нм) товщини всіх шарів. Потім, задаючись одним з відомих силіцидів, товщина силіцидної фази перераховується в товщину чистих компонентів, металу і кремнію. Сумарна товщина чистих компонентів, одержана з електронно-мікроскопічних знімків, порівнюється з номінальною товщиною чистих компонентів, які задавалися в експерименті при виготовленні багат шарового періодичного покриття. Встановлено, що середній хімічний склад аморфних перемішаних зон в багат шарових періодичних покриттях Mo/Si і Sc/Si відповідає дисиліциду молібдену MoSi<sub>2</sub> і моносиліциду ScSi.

Виявлені закономірності дифузії і фазоутворення в нанощарах дали можливість прогнозувати стабільність багат шарових структур Mo/Si і Sc/Si, створити дифузійні бар'єри атомарної товщини, що дало можливість створити рентгенівські дзеркала з підвищеною термічною і радіаційною стійкістю.

### СПИСОК ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Materials modification with intense extreme ultraviolet pulses from a compact laser / M.E. Grisham, G. Vaschenko, C.S. Menoni, L. Juha, M. Bittner, Yu.P. Pershyn, V.V. Kondratenko, **E.N. Zubarev**, A.V. Vinogradov, I.A. Artioukov, J. Rocca // Book «Laser Ablation and its Applications», C. Phipps ed.– Springer Verlag, 2007.– Chapter 21.– P.529-548.

2. Влияние основных структурных параметров на рентгенооптические свойства многослойных покрытий Sc/Si в диапазоне длин волн 36-50 нм / В.В. Волобуев, Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко Ю.П. Першин, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова, А.И. Федоренко, А.В. Виноградов, В.Е. Левашов // Наноструктурные материалы. Сб. научных трудов НАН Украины.– К.: Ин-т проблем материаловедения, 1998.– С.141-161.

3. High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35-50 nm / Yu.A. Uspenskii, A.V. Vinogradov, V.E. Levashov, Yu.P. Pershin, A.I. Fedorenko, **E.N. Zubarev**, V.Yu. Fedotov // Opt. Lett.– 1998.– Vol. 23, №10.– P.771-773.



4. Layer interaction in multilayer Sc/Si and Sc/W/Si/W coating / D.L. Voronov, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, A.V. Pen'kov, Yu.P. Pershin, A.I. Fedorenko // *Func. Mater.*– 1999.– Vol. 6, № 5.– P.856–859.
5. Sc-Si normal incidence mirrors for a VUV interval of 35-50 nm / Yu.A. Uspenskii, V.E. Levashov, A.V. Vinogradov, A.I. Fedorenko, V.V. Kondratenko, Yu.P. Pershin, **E.N. Zubarev**, S. Mrowka, F. Schafers // *Nucl. Instrum. Math. A.*– 2000. Vol. 448.– P.147-151.
6. Structure of Sc/Si multilayer mirrors in as-deposited state and after annealing / A.I. Fedorenko, Yu.P. Pershin, O.V. Poltseva, A.G. Ponomarenko, V.A. Sevryukova, D.L. Voronov, **E.N. Zubarev** // *J. X-Ray Sci. Technol.*– 2001.– № 9.– P.35-42.
7. Структура, термическая стойкость и оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал Sc/Si и Sc/W/Si/W / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Ю.П. Першин, А.Г. Пономаренко, А.В. Виноградов, Ю.А. Успенский, Д. Сили // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.*– 2002.– №1.– С.6-9.
8. Interlayer transition zones in Mo/Si superlattices / S. Yulin, T. Feigl, T. Kuhlmann, N. Keiser, A.I. Fedorenko, V.V. Kondratenko, O.V. Poltseva, V.A. Sevryukova, A.Yu. Zolotaryov, **E.N. Zubarev** // *J. App. Phys.*– 2002.– Vol. 92, I. 3.– P.1216-1220.
9. Структура межфазных границ раздела в сверхрешетках Mo/Si / **Е.Н. Зубарев**, А.Ю. Золотарев, В.В. Кондратенко О.В. Польцева, В.А. Севрюкова, А.И. Федоренко, С.А. Юлин, Т. Файл, Т. Кульман, Н. Кайзер // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.*– 2002.– №2.– С.20-24.
10. Study of silicide formation processes in Sc/Si multilayer coating / D.L. Voronov, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, A.V. Pen'kov, Yu.P. Pershin // *Func. Mater.*– 2002.– Vol. 9, № 3.– P.534-539.
11. Влияние структурного состояния слоев молибдена на образование межфазных перемешанных зон в многослойных композициях Mo/Si / **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, В.А. Севрюкова, С.А. Юлин, Т. Файгл, Т. Кульман, Н. Кайзер // *Металлофиз. и новейшие технол.*– 2002.– Т. 24, № 10.– С.1429-1437.
12. Ионно-лучевое перемешивание в многослойных периодических композициях Mo/Si / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, В.А. Севрюкова, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // *Металлофиз. и новейш. технол.*– 2004.– Т. 26, № 6.– С.753-763.
13. Начальные стадии перемешивания в многослойных периодических покрытиях Mo/Si при облучении ионами He / Д.Л. Воронов, А.Ю. Девизенко, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // *Физическая инженерия поверхности.*– 2004.– Т. 2, № 1–2.– С.1-6.

14. Damage to extreme ultraviolet Sc/Si multilayer mirrors exposed to intense 46.9- nm laser pulses / M. Grisham, G. Vaschenko, C.S. Menoni, J.J. Rocca, Yu.P. Pershyn, **E.N. Zubarev**, D.L. Voronov, V.A. Sevryukova, A.V. Vinogradov, I.A. Artioukov // *Opt. Lett.*– 2004.– Vol. 29, № 6.– P.620–622.

15. Features of diffusion mixing in Mo/Si multilayers / A.V. Penkov, D.L. Voronov, A.Yu. Devizenko, A.G. Ponomarenko, **E.N. Zubarev** // *Func. Mater.*– 2005.– Vol. 12, № 4.– P.750-754.

16. Температурная зависимость ионно-лучевого перемешивания в многослойных периодических покрытиях Mo/Si / А.В. Пеньков, Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // *Металлофиз. новейшие технол.*– 2006.– Т. 28, № 2.– С.183-192.

17. Межслоевое перемешивание в многослойных периодических композициях Mo/Si, MoSi<sub>2</sub>/Si и Mo/C/Si/C при облучении ионами гелия / А.В. Пеньков, **Е.Н. Зубарев**, О.В. Польцева, А.Г. Пономаренко, В.В. Кондратенко, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».*– 2006.– Т. 89, № 4.– С.157-163.

18. Определение химического состава промежуточных фаз в многослойных структурах Sc/Si при помощи электронной микроскопии поперечных срезов / **Е.Н. Зубарев**, Д.Л. Воронов, В.В. Кондратенко, Ю.П. Першин, В.А. Севрюкова, И.Ю. Михайлова // *Вісник Харківського національного університету. Серія «Фізика».*– 2006.– № 739, Вип. 9.– С.141-144.

19. Study of fast diffusion species in Sc/Si multilayers by W-based marker analysis / D.L. Voronov, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, Yu.P. Pershin, V.A. Sevryukova, Ye.A. Bugayev // *Thin Solid Films.*– 2006.– Vol. 513.– P.152-158.

20. Исследование процессов деградации многослойных рентгеновских зеркал Sc/Si при нагреве и облучении рентгеновским лазером методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, Ю.П. Першин, В.А. Севрюкова, А.В. Пеньков, В.В. Кондратенко, А.В. Виноградов, И.А. Артюков, Ю.А. Успенский, G. Vaschenko, M. Grisham, C.S. Menoni, J.J. Rocca // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.*– 2007.– № 5.– С.13-20.

21. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers / **E.N. Zubarev**, A.V. Zhurba, V.V. Kondratenko, V.I. Pinegyn, V.A. Sevryukova, S.A. Yulin T. Feigl, N. Kaiser // *Thin Solid Films.*– 2007.– Vol. 515.– P.7011–7019.

22. Процессы перемешивания в многослойных периодических композициях Mo/Si при облучении ионами Ag<sup>+</sup> / **Е.Н. Зубарев**, В.П. Мельник, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, А.Г. Пономаренко, Б.Н. Романюк, В.А. Севрюкова // *Металлофиз. новейшие технол.*– 2007.– Т.29, № 12.– С.1555-1570.

23. Structure and stressed state of molybdenum layers in Mo/Si multilayers / V.I. Pinegyn, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, V.A. Sevryukova, S.A. Yulin, T. Feigl, N. Kaiser // *Thin Solid Films*.– 2008.– Vol. 516.– P.2973-2980.

24. Initial stages of diffusion and phase formation in Sc/Si layered systems / D.L. Voronov, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, Yu.P. Pershin, V.A. Sevryukova, Ye.A. Bugayev // *Funct. Mater.*– 2008.– Vol. 15, № 1.– P.30-37.

25. Ионно-лучевое перемешивание в многослойных периодических композициях Mo/Si и Mo/C/Si/C при облучении ионами гелия / А.В. Пеньков, Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // *Известия РАН, Серия Физическая*.– 2006.– Т. 70, № 6.– С.917-920.

26. Structure, thermal stability, and reflectivity of Sc/Si and Sc/W/Si/W multilayer x-ray mirrors / A.V. Vinogradov, Yu.P. Pershin, **E.N. Zubarev**, D.L. Voronov, O.V. Penkov, V.V. Kondratenko, Yu.A. Uspenskii, I.A. Artioukov, J.F. Seely // *Proc. SPIE «Soft X-Ray Lasers and Applications IV»*. 1 August 2001. – San Diego, CA, USA. – 2001. – Vol. 4505. – P. 230–235.

27. Structural transformations in multilayers irradiated by EUV lasers / Dmitriy L. Voronov, **Evgeniy N. Zubarev**, Yuriy P. Pershyn, Victoriya A. Sevryukova, Valeriy V. Kondratenko, Alexander V. Vinogradov, Igor A. Artioukov, Yuriy A. Uspenskiy, Michael Grisham, Georgiy Vaschenko, Carmen S. Menoni, and Jorge J. Rocca // *Proc. SPIE «Soft X-Ray Lasers and Applications VII»*. 29 August 2007. – San Diego, CA, USA. – 2007. – Vol. 6702. – P. 6702OU-10.

28. Thermoresistive multilayer mirrors with antidiffusion barriers for work at the wavelengths 40-50 nm / D.L. Voronov, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, A.V. Penkov, Yu.P. Pershin, A.G. Ponomarenko, I.A. Artioukov, A.V. Vinogradov, Yu.A. Uspenskii, J.F. Seely // *8<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers*. 27-31 May 2002.– Aspen, USA. AIP Conference Proceedings.– 2002.– Vol. 641.– P.575-582.

29. Damage threshold and damage mechanism of Sc/Si multilayer mirrors exposed to intense nanosecond 46.9 nm laser pulses / G. Vaschenko, M. Grisham, C.S. Menoni, J.J. Rocca, Yu.P. Pershyn, **E.N. Zubarev**, D.L. Voronov, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko, A.V. Vinogradov, I.A. Artioukov // *9<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers* 24-38 May 2004.– Beijing, China. AIP Conf. Ser.– 2004.– № 186.– P.559-562.

30. Процессы атомного перемешивания в искусственных сверхрешетках Mo/Si при облучении их ионами гелия / **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, Ю.П. Першин, А.И. Федоренко, Л.П. Тищенко, Т.И. Перегон // *Взаимодействие атомных частиц с твердым телом : материалы девятой Всесоюзной конференции, 10-12 октября 1989г. Т. 2.– Москва, 1989г.– С.87–89.*

31. Радиационная деградация рентгеновских зеркал / **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, Ю.П. Першин, А.И. Федоренко, Л.П. Тищенко, Т.И. Перегон // *Взаимодействие ионов с*

поверхностью : материалы десятой Всесоюзной конференции, 3-6 сентября 1991г. Т. 1. – Звенигород, 1991. – С.174–176.

32. Ионное перемешивание в сверхрешетках Mo/Si и MoSi<sub>2</sub>/Si / В.В. Ганн, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.И. Федоренко // Взаимодействие ионов с поверхностью : материалы двенадцатой Международной конференции, 5-8 сентября 1995г., Т. 2.– Звенигород, Россия, 1995. – С.191–193 .

33. Межслоевое взаимодействие в многослойных рентгеновских зеркалах Sc/Si / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, Ю.П. Першин, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова // Рентгеновская оптика – 99 : материалы рабочего совещания, 1-4 марта 1999г.– Нижний Новгород, Россия, 1999.– С.138-141.

34. Структура межфазных границ раздела в сверхрешетках Mo-Si / **Е.Н. Зубарев**, А.Ю. Золотарев, В.В. Кондратенко, О.В. Польцева, В.А. Севрюкова, А.И. Федоренко, С.А. Юлин // Тезисы докладов IX Национальной конференции по росту кристаллов, 16-20 октября 2000г.– Москва, Россия, 2000.– С.528.

35. Diffusion barrier in Sc/Si multilayers / D.L. Voronov, **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, Yu.P. Pershin, A.I. Fedorenko, V.E. Levashov, A.V. Vinogradov, I.A. Artioukov // Books of Abstracts «The 5<sup>th</sup> International Conference on the Physics of X-ray Multilayer Structures», March 5-9, 2000. - Chamonix Mont-Blanc, France, 2000.– P.13-15.

36. Структура, термическая стойкость и оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал Sc/Si и Sc/W/Si/W / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Ю.П. Першин // Рентгеновская оптика – 2001 : материалы совещания, 19-22 февраля 2001г. – Нижний Новгород, Россия, 2001.– С.48-54.

37. **Зубарев Е.Н.** Электронно-микроскопическое исследование начальных стадий фазообразования на межфазных границах металл/кремний / Е.Н. Зубарев // Тонкие пленки в электронике : материалы 12-го Международного симпозиума, 23-27 апреля 2001г.– Харьков, Украина, 2001.– С.194.

38. The structure of interfaces in as-deposited, annealed and irradiated multilayers / **E.N. Zubarev**, V.V. Kondratenko, V.A. Sevryukova, A.V. Pen'kov // Books of Abstracts «12<sup>th</sup> International Conference on Thin Films». September 15-20, 2002.– Bratislava, Slovakia, 2002.– P.212.

39. Ионно-лучевое перемешивание в многослойных рентгеновских зеркалах Mo/Si / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // Тонкие пленки в оптике и электронике : сборник докладов 14-го Международного симпозиума, Ч.2.– Харьков, Украина, 2002.– С.168-175.

40. Scanning and transmission electron microscopy and x-ray diffraction study of damage Sc/Si multilayer mirrors irradiated by intense 46.9 nm laser pulses / M. Grisham, G. Vaschenko, C.S. Menoni, J.J. Rocca, **E.N. Zubarev**, Yu.P. Pershyn, D.L. Voronov, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko, A.V. Vinogradov, I.A. Artioukov // Books of Abstracts «The 7<sup>th</sup> International Conference on the Physics of X-ray Multilayer Structures». March 7-11, 2004.– Rusutsu Resort, Sapporo, Japan, 2004.– P.02-03.

41. Нелинейная реактивная диффузия в наноразмерных пленочных системах Sc/Si / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, Ю.П. Першин, В.А. Севрюкова // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении : материалы V Международной конференции, 3-5 октября 2004г., Т. 1.– Воронеж, Россия, 2004.– С.117-119.

42. Межфазное взаимодействие в многослойных композициях металл-кремний / **Е.Н. Зубарев**, Д.Л. Воронов, В.В. Кондратенко, В.И. Пинегин, В.А. Севрюкова // Фізичні явища в твердих тілах : матеріали 7-ої Міжнародної конференції, 14-15 грудня 2005р.– Харків, Україна, 2005.– С.88.

43. Interfacial mixing in Mo/Si multilayer coatings during irradiation and annealing / O.Yu. Devizenko, D.L. Voronov, V.V. Kondratenko, A.G. Ponomarenko, **E.N. Zubarev**, V.V. Bobkov, T.I. Peregon, L.P. Tishenko // Abstract book of the International Conference «Crystal Materials '2005» (ICCM'2005). – Kharkov, Ukraine, 2005.– P.211.

44. Межслоевое перемешивание в многослойных периодических композициях Mo-Si при облучении ионами гелия / А.В. Пеньков, Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, В.В. Кондратенко, А.Г. Пономаренко, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2005) : материалы XVII Международной конференции, 25-29 августа 2005г., Т.2. – Звенигород, Россия 2005. – С.44–47.

45. Исследование процессов деградации многослойных рентгеновских зеркал Sc/Si при нагреве и облучении рентгеновским лазером методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии / Д.Л. Воронов, **Е.Н. Зубарев**, Ю.П. Першин, В.А. Севрюкова, А.В. Пеньков, В.В. Кондратенко, А.В. Виноградов, И.А. Артюков, Ю.А. Успенский, G. Vaschenko, M. Grisham, C.S. Menoni, J.J. Rocca // Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия) : материалы Третьего международного научного семинара, 22-25 мая 2006г. – Великий Новгород, Россия, 2006.– С.135-138.

46. Interdiffusion in Sc/Si multilayers / Dmitriy L. Voronov , **Evgeniy N. Zubarev**, Valeriy V. Kondratenko, Yuri P. Pershin, Victoriya A. Sevrukova, and Yegor A. Bugaev // Books of Abstracts «The 9<sup>th</sup> International Conference on the Physics of X-ray Multilayer Structures», February 3-7, 2008.– Montana ,USA, 2008.– P.2-3.

47. Fabrication and characterization of Sc/Cr/Si multilayer mirrors for Schwarzschild optics for 49.6 nm compact capillary discharge laser / D.L. Voronov, A.G. Ponomarenko, **E.N. Zubarev**,

V.V. Kondratenko, A.V. Penkov, V.A. Sevryukova, I.A. Kopylets, A.V. Vinogradov, I.A. Artioukov, Yu.A. Uspenskii, Yu.S. Kasjanov, J.J. Rocca // Books of Abstracts «10<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Lasers», August 21-25, 2006.– Berlin, Germany, 2006.– P.115.

**Зубарев Є.Н. Структура, дифузія і початкові стадії фазоутворення у нанорозмірних багат шарових системах метал-кремній при термічному і радіаційному впливі.– Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.– Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, Харків, Україна, 2008.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей дифузії, структурних і фазових перетворень на ранніх стадіях у нанорозмірних багат шарових покриттях Mo/Si і Sc/Si у процесі їх виготовлення, термічного відпалу й опромінення прискореними частинками та лазерним рентгенівським випромінюванням.

У процесі одержання багат шарових покриттів Mo/Si і Sc/Si на міжфазних межах поділу утворюються аморфні перемішані зони складу MoSi<sub>2</sub> і ScSi, які продовжують рости на початку ізотермічного відпалу. Переважним дифузантом є атоми кремнію, а реакція силіцидоутворення відбувається на межі метал-силіцид. При опроміненні багат шарових покриттів Mo/Si іонами He<sup>+</sup> і Ar<sup>+</sup> малими дозами товщина перемішаних зон збільшується лінійно з дозою опромінення, а їх середній атомний склад відповідає сплаву складу MoSi<sub>8,2</sub> і MoSi<sub>3,9</sub>, відповідно. Наведено результати детального вивчення структурних перетворень в багат шарових покриттях Sc/Si, опромінених імпульсами рентгенівського лазера.

Ключові слова: дифузія, силіцид, іонно-променеве перемішування, багат шарові покриття, електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія.

**Zubarev E.N. Structure, diffusion and the initial stages of phase formation in nanoscale multilayer metal-silicon systems at annealing and irradiation.– Manuscript.**

Thesis for the scientific degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – Solid State Physics.– Institute of Electrophysics & Radiation Technologies, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, 2008.

The dissertation is devoted to the determination of the mechanisms of diffusion, structural and phase transformations at the initial stages in nanoscale Mo/Si and Sc/Si multilayers during deposition, annealing and irradiation by accelerated particles and X-ray laser radiation.

Amorphous intermixed zones with chemical composition of MoSi<sub>2</sub> and ScSi are formed at the interfaces in as-deposited Mo/Si and Sc/Si multilayers, correspondingly. MoSi<sub>2</sub> and ScSi silicides grow during annealing too. Silicon atoms were found to be the fastest diffusion atoms in the multilayers, and silicide formation process occurs at the metal-silicide interface. Ion-beam mixing at the interfaces takes

place during irradiation of the Mo/Si multilayers by He<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> ions, and the intermixed zones increase linearly on the dose. Average composition of the intermixed zones formed during irradiation by He<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> ions is MoSi<sub>8.2</sub> and MoSi<sub>3.9</sub>, correspondingly. The results of detailed study of structural changes in Sc/Si multilayers when exposed to intense X-ray laser pulses are reported.

Keywords: diffusion, silicide, ion-beam mixing, multilayer, electron microscopy, X-ray diffractometry.

**Зубарев Е.Н. Структура, диффузия и начальные стадии фазообразования в наноразмерных многослойных системах металл-кремний при термическом и радиационном воздействии.– Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.– Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины, Харьков, Украина, 2008.

Диссертация посвящена установлению закономерностей диффузии, структурных и фазовых превращений на ранних стадиях в наноразмерных многослойных покрытиях Mo/Si и Sc/Si в процессе их изготовления, термического отжига и облучения ускоренными частицами и лазерным рентгеновским излучением. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии поперечных срезов, малоугловой рентгеновской дифракции в сочетании с моделированием малоугловых рентгеновских спектров, рентгеновской тензометрии в скользящей геометрии и рентгеновского фазового анализа установлена морфология и фазовый состав образующейся фазы, измерены напряжения, определен преимущественный диффузانت и диффузионные характеристики в многослойных покрытиях Mo/Si и Sc/Si на ранних стадиях диффузионного отжига и облучения ускоренными частицами и рентгеновским лазером.

При помощи оригинальной электронно-микроскопической методики установлен средний химический состав аморфных перемешанных зон в многослойных периодических покрытиях (МПП), который в МПП Mo/Si соответствует дисилициду молибдена MoSi<sub>2</sub>, а в МПП Sc/Si – силициду ScSi. Подобная методика используется также для определения состава силицидных фаз, образованных при отжиге и облучении многослойных периодических покрытий. В процессе изготовления МПП Mo/Si методом магнетронного распыления на межфазных границах раздела Mo-на-Si образуется аморфная перемешанная зона толщиной 1.2 нм. Ее толщина не зависит от кристаллического совершенства металлического слоя. Толщина аморфных перемешанных зон на противоположных границах раздела Si-на-Mo зависит от кристаллического строения молибденового слоя. Напряжённое состояние слоев молибдена определяется генерацией радиационных дефектов, собирательной рекристаллизацией, а также составом твёрдого раствора замещения кремния в молибдене. Концентрация растворённого в молибдене кремния больше

вблизи межфазной границы Mo-на-Si и меньше вблизи противоположной границы Si-на-Mo. В многослойных структурах Sc/Si, полученных методом магнетронного распыления, на межфазных границах раздела образуется аморфная перемешанная зона состава ScSi толщиной 3.0÷4.0 нм в зависимости от условий получения.

На начальных стадиях отжига в интервале температур 130÷400°C процессы силицидообразования в пленочных системах Sc/Si протекают по схеме твердофазной реакции:  $c\text{-Sc} + a\text{-Si} \rightarrow a(c)\text{-ScSi}$ . Состав образующегося силицида близок к ScSi. На начальных стадиях роста силицид скандия аморфный. Атомы Si являются наиболее подвижными в данной бинарной системе. Диффузия атомов кремния через слой силицида характеризуется низким значением энергии активации  $Q=1.0$  эВ и предэкспоненциального фактора  $D_0=4 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. На начальных стадиях рост аморфного силицида имеет явно выраженный нелинейный характер (параболический закон роста  $h^2 \sim t$  не выполняется). Кинетика роста силицида хорошо описывается на основе представлений о структурной релаксации и аннигиляции избыточного свободного объема в слое растущего силицида.

Структурное состояние металлических слоев и напряжения в них влияют на кинетику фазообразования в многослойных периодических покрытиях Mo/Si. В многослойных периодических покрытиях Mo/Si, полученных без потенциала смещения, образование дисилицида молибдена MoSi<sub>2</sub> наблюдается на обеих межфазных границах раздела Mo-на-Si и Si-на-Mo. Скорость роста дисилицида MoSi<sub>2</sub> при достижении им некоторой толщины сильно замедляется на межфазной границе Si-на-Mo. В МПП Mo/Si, полученных с потенциалом смещения во время осаждения слоев молибдена и характеризующихся высоким уровнем сжимающих напряжений ( $\sim 2.5$  ГПа) в слоях Mo, наблюдается рост дисилицида молибдена с пониженной плотностью только на межфазной границе Mo-на-MoSi<sub>2</sub>, а наиболее подвижным компонентом являются атомы кремния. Энергия активации диффузии атомов кремния составляет примерно  $Q=2.34$  эВ, а предэкспоненциальный множитель  $D_0=1 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с на участке параболического роста силицидной фазы.

При малых дозах облучения (ионами He<sup>+</sup> до  $\Phi \leq 5 \times 10^{20}$  ион/м<sup>2</sup> и ионами Ar<sup>+</sup> до  $\Phi \leq 1.3 \times 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup>) толщина обеих зон на межфазных границах раздела Mo-на-Si и Si-на-Mo увеличивается одинаково и линейно с дозой облучения. При увеличении дозы облучения наблюдается уменьшение плотности аморфных перемешанных зон. Средний атомный состав аморфных перемешанных зон соответствует сплаву состава MoSi<sub>8.2</sub> и MoSi<sub>3.9</sub> при облучении ионами He<sup>+</sup> и ионами Ar<sup>+</sup>. Особенности ионно-лучевого перемешивания объясняются на основе перемешивания в субкаскадах столкновений.

Изучены механизмы разрушения многослойных периодических покрытий Sc/Si, облученных интенсивными лазерными импульсами от неоноподобного Ar разрядно-капиллярного



лазера, работающего на длине волны 46.9 нм и флюенсах  $0.04 \div 1$  Дж/см<sup>2</sup>. При флюенсе  $0.08 \leq F \leq 0.23$  Дж/см<sup>2</sup> в МПП можно различить три различных зоны: 1) расплавленная зона (РЗ) наверху МПП, состоящая преимущественно из силицида Sc<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>; 2) зона теплового воздействия (ЗТВ), в которой слоистая структура последовательно изменяется от (c-Sc<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>+ScSi)/a-Si вблизи РЗ до a-ScSi/c-Sc/a-ScSi/a-Si; 3) не модифицированная слоистая структура. Ее структура такая же, как и в исходном МПП. Толщина зоны теплового воздействия составляет  $\approx 0.05 \div 0.1$  мкм или 2-4 периода исходного МПП. Фазовый состав ЗТВ соответствует фазовому составу МПП, подвергнутому кратковременному (1 час) изотермическому отжигу в интервале температур  $130 \div 530^\circ\text{C}$ .

Ключевые слова: диффузия, фазообразование, силицид, ионно-лучевое перемешивание, многослойные покрытия, электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия.