

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В. Н. Каразіна

На правах рукопису

Воронов Дмитро Леонідович

УДК 621.785.3; 539.216.2

**ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ
СИСТЕМАХ Sc/Si і Sc/W/Si/W**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2002 р.

Дисертація є рукописом.

Робота виконана у Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Кондратенко Валерій Володимирович (головний науковий співробітник кафедри фізики металів та напівпровідників Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут").

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та експериментальної фізики Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Косевич Вадим Маркович

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Науково-технологічного концерну "Інститут монокристалів" НАН України Федоров Олександр Григорович

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, відділ конструкційної кераміки та керметів.

Захист відбудеться 04.10.2002 року о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 у Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К.Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна.

Автореферат розіслано 02.09.2002 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

В.П. Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження фазових перетворень у плівкових композиціях "перехідний метал – кремній" необхідні як для розвитку наукових уявлень про фундаментальні закономірності протікання процесів фазоутворення в нанорозмірних системах, так і для розв'язання ряду важливих технологічних задач. Інтенсивний розвиток досліджень з цієї тематики протягом останніх 20 - 30 років зумовлений, перш за все, потребами мікроелектронної промисловості. Структура, фазовий склад плівкових композицій та їхня еволюція під впливом зовнішніх факторів визначають як робочі характеристики мікроелектронного пристрою, так і його надійність і довговічність. У той же час надмала товщина і, як правило, низька структурна досконалість вказаних об'єктів, яка пов'язана з нерівноважними умовами їх виготовлення, значно звужують коло фізичних методів дослідження. У цьому зв'язку багатошарові періодичні покриття є зручним модельним об'єктом, тому що завдяки своїй періодичності можуть бути досліджені за допомогою дифракційних методів. Інший практично важливий напрямок застосування багатошарових метал-кремнієвих систем, що стрімко розвивається в останні два десятиліття, – дзеркальна оптика нормального падіння для діапазону м'якого рентгенівського випромінювання (1 – 50 нм). Створення рентгенівських дзеркал необхідно для розробки оптичних схем і пристроїв керування м'яким рентгенівським випромінюванням, переходу проекційної літографії до більш коротких довжин хвиль, що дозволить досягти більшої щільності розміщення елементів у інтегральних схемах. Багатошарові періодичні покриття, період яких порівняний з довжиною хвилі електромагнітного випромінювання, що

падає, є для цього випромінювання інтерференційними структурами. Це дозволяє одержувати високі значення відбивної здатності.

Весь діапазон м'якого рентгенівського випромінювання розбитий на кілька піддіапазонів, для кожного з яких задача створення відбивної оптики розв'язується шляхом підбору оптимальної пари матеріалів багатошарового дзеркала. Дзеркала Sc/Si призначені для роботи в інтервалі довжин хвиль 35 - 50 нм. Ця область електромагнітного випромінювання викликає великий інтерес у фахівців, які займаються створенням рентгенівських лазерів, що працюють у довгохвильовій частині рентгенівського спектра. Область довжин хвиль 40 - 44 нм важлива для досліджень явищ, що відбуваються в Сонячній короні. У цій частині Сонячного спектра міститься велика кількість спектральних ліній, що охоплюють широкий діапазон температур. Шляхом побудови спектральних зображень Сонячної корони в режимі реального часу вдається здійснювати моніторинг стану поверхні Сонця. Підвищення ефективності спектральних приладів дозволило б поліпшити часове розділення і спостерігати швидкоплинні процеси. Експлуатаційні характеристики дзеркала (насамперед коефіцієнт відбиття) сильно залежать від структури і фазового складу багатошарового покриття. Крім того, у процесі експлуатації дзеркало може піддаватися значним термічним навантаженням, що може викликати проходження процесів хімічної й дифузійної взаємодії компонентів покриття. Тому знання і розуміння закономірностей процесів фазоутворення надзвичайно важливе для розв'язання проблеми термічної стабільності дзеркал на основі скандію й кремнію. За останні десятиліття був досягнутий значний прогрес у розумінні специфіки фазових перетворень у нанорозмірних композиціях "перехідний метал-кремній". Були обгрунтовані деякі загальні підходи, сформульовані емпіричні правила, які дозволяють у багатьох випадках передбачити послідовність утворення проміжних сполук – силіцидів у дифузійній зоні на межі розділу металу й кремнію, запропонований ряд теоретичних моделей, які пояснюють окремі ефекти, що спостерігаються. Однак, емпіричні правила не завжди дають вірний прогноз, теоретичні моделі, як правило, обмежуються розглядом дуже ідеалізованих ситуацій і не враховують складність реальних об'єктів. Таким чином, досягнутий рівень розвитку цієї галузі знань не дозволяє поки що установити універсальні закони, загальні для всіх плівкових метал-кремнієвих систем. Тому для кожної нової системи, наприклад, Sc/Si, необхідно проводити окреме систематичне дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" у ході виконання держбюджетних НДР та міжнародних проектів:

- "Інтердифузія в надтонких шарах багатошарових композицій і надрешіток" (наказ Міністерства освіти України № 37 від 13.02.97, номер держреєстрації 0197У001910, 1997 - 1999 р.р.);

- "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 р.р.);

- "Рентгенівська оптика для нанотехнології" (наказ Міністерства освіти і науки України № 321 від 18.04.01, 2001 - 2003 р.р.);

- "Focusing and imaging optics for capillary discharge soft x-ray laser", CRDF проект RP2-2267, 2000 - 2002 р.р.;

- "Development of High Reflectance X-ray Optics with Multilayer Coatings", CRDF проект RP0-1241, 1999 - 2001 р.р..

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є встановлення суті і закономірностей фазових перетворень і кінетики процесів силіцидоутворення в багатошарових покриттях на основі скандію і кремнію. У зв'язку з цим у роботі ставилися такі задачі:

1. Атестувати структуру і фазовий склад покриття Sc/Si, отриманих методами магнетронного розпилення й електронно-променевого випаровування.
2. Установити вплив дифузійних бар'єрів на структуру і фазовий склад покриття Sc/W/Si/W.
3. Визначити послідовність формування проміжних сполук у тонкоплівковій системі Sc/Si, кінетику процесів силіцидоутворення, закономірності реактивної дифузії.
4. З'ясувати, як дифузійні бар'єри впливають на процеси силіцидоутворення в багатошарових покриттях Sc/W/Si/W.
5. Провести порівняльні випробування термічної стабільності покриття Sc/Si і Sc/W/Si/W.
5. Вимірити і порівняти рентгенооптичні характеристики дзеркал Sc/Si і Sc/W/Si/W.

Об'єкт дослідження: багатошарові періодичні покриття Sc/Si і Sc/W/Si/W із періодом 20 - 35 нм, нанесені на підкладки з полірованого кремнію і скла методами магнетронного розпилення й електронно-променевого випаровування.

Предмет дослідження: структурні і фазові перетворення, механізми і кінетика процесів фазоутворення в багатошарових нанорозмірних плівкових системах Sc/Si і Sc/W/Si/W.

Методи дослідження: рентгенівська дифрактометрія, рентгенівська малокутова дифракція, просвічувальна електронна мікроскопія з високим розділенням, растрова електронна мікроскопія і рентгенівський мікроаналіз.

Наукова новизна отриманих результатів. Уперше описані процеси фазових перетворень у багатошарових покриттях Sc/Si і Sc/W/Si/W при нагріванні.

1. Виявлено, що формуванню рівноважних кристалічних силіцидів передують утворення метастабільних фаз. За невисоких температур відпалу (403 – 523К) відбувається формування аморфного скандій-кремнієвого сплаву за механізмом твердофазної аморфізації. Склад аморфного сплаву на етапі аморфізації близький до складу силіциду ScSi, а після повної витрати полікристалічного скандію зсувається в напрямку більш багатого кремнієм силіциду Sc₃Si₅. За більш високих температур (вище 703 К) відбувається утворення метастабільного кристалічного силіциду Sc₃Si₅, а потім його евтектоїдний розпад на суміш рівноважного силіциду ScSi і Si.
2. Показано, що утворення метастабільного силіциду Sc₃Si₅ генетично пов'язане з попередньою стадією силіцидоутворення, у результаті якої в системі встановлюється метастабільна рівновага між кремнієм і аморфним сплавом, склад якого близький до складу Sc₃Si₅ безпосередньо перед початком кристалізації. Силіцид Sc₃Si₅ кристалізується за механізмом поліморфної кристалізації, який не потребує дифузійного перерозподілу компонентів сплаву, що робить утворення метастабільного силіциду Sc₃Si₅ кінетично переважним у порівнянні з утворенням рівноважного силіциду ScSi, для зародження якого необхідно попереднє концентраційне розшарування аморфного сплаву.
3. Встановлено, що реакція твердофазної аморфізації підлягає дифузійній кінетиці. Переважним дифузвантом у системі Sc/Si є кремній. Дифузія кремнію через шар аморфного сплаву характеризується низькими значеннями енергії активації і передекспоненціального фактора. Виявлено зменшення дифузійної константи росту аморфного сплаву в процесі відпалу, яке відбувається за рахунок зменшення

передекспоненціального фактора.

4. Виявлено, що дифузійні бар'єри на основі вольфраму не змінюють послідовність утворення фаз у покритті Sc/Si, але помітно знижують швидкість і істотно впливають на кінетику аморфізації, змінюючи параболічний закон росту аморфного силіциду ScSi на лінійний.

5. Показана й експериментально підтверджена можливість підвищення термічної стійкості скандій-кремнієвих покриттів за рахунок введення на міжшарові межі вольфрамових дифузійних бар'єрів з номінальною товщиною вольфраму 0.6 - 0.8 нм. Перехід від багат шарового покриття Sc/Si до Sc/W/Si/W не супроводжується істотним зменшенням відбивної здатності.

Практичне значення отриманих результатів. Створені багат шарові рентгенівські дзеркала Sc/Si і Sc/W/Si/W, що мають найвищі коефіцієнти відбиття (25 - 45 %) у діапазоні довжин хвиль 35 - 50 нм серед усіх відомих дзеркал. Розроблений метод підвищення термічної стійкості дзеркал Sc/Si, заснований на використанні дифузійних бар'єрів на основі вольфраму, дозволив розширити температурний інтервал застосування дзеркал на 100 - 150 градусів без значного зниження коефіцієнта відбиття.

Використання дзеркал Sc/Si у вихідній оптичній схемі рентгенівського лазера, що працює на довжині хвилі 46.9 нм, дозволило сфокусувати лазерне випромінювання в пляму, діаметр якої становить ~ 10 мкм, і підвищити інтенсивність випромінювання до 10^{11} Вт/см².

Нанесення покриття Sc/W/Si/W на дифракційну решітку забезпечило підвищення її ефективності до 7.2 %, що в три рази вище ефективності традиційно використовуваних дифракційних решіток з покриттям із золота.

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь у всіх етапах дослідження: у постановці задачі, розробці технології магнетронного синтезу багат шарових покриттів Sc/Si, проведенні експериментів, аналізував і інтерпретував отримані результати, готував й оформлював матеріали до публікації. Безпосередньо автором проведені відпали покриттів, рентгеноструктурні дослідження, рентгеноспектральний мікроаналіз, розшифровка картин малокутової рентгенівської дифракції, обробка електронно-мікроскопічних зображень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені і доповідалися на таких конференціях: Міжнародна наукова конференція "Фізика тонких плівок. Формування, структура і фізичні властивості", Харків, 1999 р.; IX Національна конференція з росту кристалів, Москва, 2000 р.; 5-я Міжнародна конференція "Фізика рентгенівських багат шарових структур", Шамоні-Мон-Блан, Франція, 2000 р.; Всеросійська нарада "Рентгенівська оптика", Нижній Новгород, 2001 р.; 5-я Міжнародна конференція "Фізичні явища у твердих тілах", Харків, 2001 р.; 14-ий Міжнародний симпозіум "Тонкі плівки в оптиці та електроніці", Харків, 2002 р.

Публікації. Усього за темою дисертації опубліковано 10 праць. З них 5 статей у фахових наукових журналах і збірниках, 5 тез доповідей на конференціях.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку літератури (115 джерел). Вона містить 136 сторінок, включає 8 таблиць і 54 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність обраної теми дисертації і сформульована мета

дослідження. Показано зв'язок роботи з науковими темами і програмами. Наведені основні результати, отримані в дисертаційній роботі, указані їхня наукова новизна і практичне значення.

У першому розділі "Огляд літератури" описаний стан досліджень процесів силіцидоутворення у нанорозмірних плівкових системах. Дано критичний огляд існуючих підходів і моделей, що розглядають ті чи інші аспекти "аномального" протікання фазових перетворень у тонкоплівкових дифузійних парах "перехідний метал/кремній" у порівнянні з масивними дифузійними парами (твердофазна аморфізація, конкурентне зародження і ріст проміжних сполук в дифузійній зоні, кінетика росту силіцидів і т. д.).

Наведено експериментальні дані різних авторів про будову фазових діаграм Sc-Si і W-Si, структуру силіцидів скандію.

Описано проблему створення рентгенівської оптики для спектрального діапазону 35 – 50 нм. Наведені експериментальні дані про випробування багатошарових дзеркал Sc/Si.

Розглянуто основні способи підвищення термічної стабільності рентгенівських дзеркал.

У другому розділі "Методики одержання багатошарових періодичних покриттів Sc/Si і Sc/W/Si/W і дослідження їхньої структури і фазового складу" описані методи виготовлення і дослідження багатошарових покриттів Sc/Si і Sc/W/Si/W. Покриття виготовляли шляхом почергового осадження скандію, кремнію і вольфраму на підкладки з полірованого кремнію і скла за методами прямого магнетронного розпилення і електронно-променевого випаровування.

Дослідження структури, морфології, фазового і хімічного складу покриттів проводили за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії поперечних зрізів, рентгенівської дифрактометрії, рентгенівської малокутової дифракції, растрової електронної мікроскопії у поєднанні з рентгенівським мікроаналізом.

Розшифровка картин малокутової рентгенівської дифракції покриттів Sc/Si і Sc/W/Si/W з метою визначення геометричних параметрів покриття (період, співвідношення товщин шарів у періоді) виконували шляхом комп'ютерного розрахунку теоретичної дифракційної картини і її підгонки до експериментальної. Основним критерієм підгонки була обрана відповідність законів згасання дифракційних порядків розрахованої й експериментальної дифрактограм. Проаналізовано моделі покриттів Sc/Si різного ступеня складності. Показано, що в міру ускладнення модельної структури покриття унаслідок уведення більшого числа параметрів, що варіювалися, удається досягнути більшого ступеня подібності розрахованої й експериментальної дифрактограм, однак при цьому втрачається однозначність розв'язання. Разом з тим, аналіз впливу різних параметрів модельної структури (співвідношення товщин шарів скандію і кремнію у періоді, шорсткість меж розділу шарів, щільність матеріалів покриття, присутність перемішаних зон) на вигляд дифракційної картини показує, що закон згасання гармонік визначається насамперед співвідношенням товщин шарів скандію і кремнію в періоді багатошарового покриття і слабо залежить від інших параметрів моделі. Це дозволяє вже в рамках найпростішої двошарової моделі покриття Sc/Si визначити геометрію (товщини шарів Sc і Si) покриття з точністю ~ 0.1 ÷ 0.2 нм.

Закон згасання порядків відбиття картин малокутової дифракції покриттів Sc/W/Si/W визначається насамперед параметрами шарів, що містять вольфрам, тому що атомний фактор розсіювання вольфраму набагато більший ніж атомні фактори кремнію і скандію. Це дозволяє визначати взаємне розташування бар'єрних шарів (а значить і

товщину шарів, що містять скандій, і шарів кремнію), а також їхню товщину з точністю ~ 0.1 нм.

Відпали покриття виконували у вакуумі не нижче 10^{-3} Па в інтервалі температур 400 ÷ 1250К.

У третьому розділі "Структура покриття Sc/Si і Sc/W/Si/W, отриманих за методами магнетронного розпилення й електронно-променевого випаровування" наведені результати дослідження структури покриття у початковому стані. Уже на етапі вакуумного осадження в покриттях Sc/Si протікають процеси хімічної і дифузійної взаємодії скандію і кремнію, що призводить до утворення прошарків аморфного скандій-кремнієвого сплаву товщиною 3 ÷ 4 нм (так звані перемішані зони) на межах розділу шарів аморфного кремнію і полікристалічного скандію (рис. 1а). Дифузійні бар'єри, отримані шляхом нанесення шарів вольфраму товщиною 0.2 ÷ 1.4 нм між шарами кремнію і скандію, гальмують процеси міжшарової взаємодії. Зі збільшенням товщини бар'єрних шарів товщина перемішаних зон зменшується, і в покритті Sc/W/Si/W з номінальною товщиною вольфраму ~ 0.6 нм перемішані зони відсутні (рис. 2а).

У процесі осадження покриття Sc/W/Si/W відбувається хімічна взаємодія вольфраму і кремнію, у результаті чого утворюється силіцид вольфраму WSi_x .

Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення поперечних зрізів покриття Sc/Si у початковому стані (а), а також після відпалів: 523К - 9 годин (б), 693К - 1 година (в), 723К - 1 година (г).

Це викликає помітне збільшення товщини бар'єрних шарів, експериментально виміряної за допомогою малокутової рентгенівської дифракції й електронної мікроскопії, у порівнянні з номінальною товщиною вольфраму.

Покриття Sc/Si, отримані за методом магнетронного розпилення, мають істотно більш гладкі межі розділу шарів, ніж покриття, отримані за допомогою електронно-променевого випаровування, що пов'язано з особливостями умов росту конденсату за різних методів осаджування. При магнетронному розпиленні поверхня зростаючої плівки зазнає впливу високоенергетичних часток (так звані процеси асистування) - як розпилені атоми мішені, так і відбитих від мішені нейтралів газу, що розпиляє. Ці процеси викликають додаткову активацію поверхні, збільшення кількості центрів зародження острівців, міграцію атомів по поверхні і т.д.. У результаті такого впливу острівкова стадія росту скорочується (закінчується при менших товщинах конденсату), флуктуаційні шорсткості, що утворюються, згладжуються, ефекти самозатінення зм'якшуються, колончатий ріст пригнічується.

У четвертому розділі "Процеси силіцидоутворення в багатошарових покриттях Sc/Si" описані зміни структури і фазового складу покриття Sc/Si при нагріванні. Показано, що при температурах 400 – 520К процеси силіцидоутворення протікають за схемою твердофазної аморфізації, у результаті чого утво

Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення поперечних зрізів покриття Sc/W/Si/W з номінальною товщиною вольфраму 0.6 нм у початковому стані (а), після відпалів при температурі 573 К протягом 10 (б) і 35 (в) годин, (г) після відпалу при 873 К протягом 1 години.

рюється аморфний скандій-кремнієвий сплав, середній склад якого близький до складу кристалічного силіциду ScSi. Ріст аморфного сплаву відбувається планарно і не супроводжується помітним розвитком шорсткості меж розділу шарів покриття, тому що в

аморфній фазі відсутні явно виражені мікронеоднорідності (типу границь зерен у полікристалах), що можуть служити шляхами прискореної дифузії.

Реакція аморфізації продовжується до повного зникнення кристалічного скандію (рис. 1б), після чого процеси гомогенізації різко сповільнюються, однак не припиняються, як це відбувалося б у масивній системі. При підвищенні температури до 703К термодинамічна система здійснює перехід до метастабільної локальної рівноваги між двома фазами, що залишилися, (кремнієм і аморфним сплавом), що реалізується при істотно більшому ступені перемішування кремнію і скандію, ніж передбачає "масивна" фазова діаграма: шари скандій-кремнієвого сплаву продовжують споживати додаткову кількість кремнію, у результаті чого їхня товщина збільшується (рис. 1в), а склад зсувається в напрямку найбільш багатого кремнієм силіциду Sc_3Si_5 .

При температурі 703 К в покритті починаються процеси кристалізації. Спочатку кристалізація аморфного скандій-кремнієвого сплаву відбувається за механізмом поліморфної кристалізації, у результаті чого утворюється кристалічний силіцид Sc_3Si_5 , склад якого найбільш близький до складу аморфного сплаву (рис. 2г).

Відповідно до фазової діаграми силіцид Sc_3Si_5 є метастабільним за температур нижче 1203К, тому утворення метастабільного силіциду є кінетичним ефектом. В умовах обмеженої дифузійної рухливості атомів кремнію і скандію перебудова "аморфної сітки" у кристалічну решітку того ж складу відбувається шляхом дифузії на ближні відстані, у той час як для утворення стабільного силіциду потрібно концентраційне розшарування аморфного сплаву, для чого необхідна дифузія на далекі відстані.

Поява кристалічних фаз супроводжується значним розвитком шорсткості меж розділу шарів покриття, що виявляється на картинах малокутової рентгенівської дифракції як різке зменшення кількості дифракційних гармонік.

При додатковій термічній активації дифузійних процесів (при температурах вище 773К) відбувається евтектоїдний розпад метастабільного силіциду Sc_3Si_5 на суміш рівноважних фаз: $\text{Sc}_3\text{Si}_5 \rightarrow \text{ScSi} + \text{Si}$.

Вище температури евтектоїдного перетворення (при 1243К) відбувається повторний синтез кристалічного силіциду Sc_3Si_5 відповідно до діаграми фазових рівноваг системи Sc-Si.

За температур вище 873К багат шарова структура покриття руйнується, що очевидно пов'язано з проходженням процесів рекристалізації й агломерації силіцидних шарів. Можливо, ці процеси додатково стимулюються кристалізацією шарів аморфного кремнію, яка відбувається в цьому діапазоні температур.

Реакція твердофазної аморфізації ($\text{Sc} + \text{Si} \rightarrow a\text{-ScSi}$) проходить за дифузійною кінетикою, що видно з кривих залежності усадки періоду (яка пропорційна товщині аморфного силіциду ScSi), показаних на рис. 3. Дифузія характеризується низькими значеннями енергії активації (0.6 eV) і передекспоненціального множника, що характерно для аморфних сплавів і свідчить на користь колективного механізму дифузії. Виявлено зменшення дифузійної константи росту аморфного силіциду ScSi протягом відпалу, що може бути пов'язано з протіканням процесів структурної релаксації аморфного сплаву.

Методом дифузійних міток встановлено, що швидким дифузантом у плівковій системі Sc/Si є кремній. Парціальний коефіцієнт дифузії кремнію є набагато більший ніж парціальний коефіцієнт дифузії скандію і за температури 503К становить за порядком величини $\sim 10^{-22} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

У п'ятому розділі "Процеси силіцидоутворення в багатошарових покриттях Sc/W/Si/W" наведені результати дослідження впливу дифузійних бар'єрів різних товщин на механізм і кінетику процесів силіцидоутворення. На рис. 4 показані залежності усадки періоду покриття Sc/Si та Sc/W/Si/W від температури відпалу. Видно, що процеси силіцидоутворення в покритті Sc/Si, які викликають усадку періоду, інтенсивно протікають вже за температури $\sim 473\text{K}$, у той час як зменшення періоду покриття Sc/W/Si/W стає помітним лише після відпалу при температурі 573K . Таким чином, дифузійні бар'єри значно знижують швидкість процесів силіцидоутворення, зсуваючи їх в інтервал більш високих температур на $100 - 150$ градусів.

Виявлено, що дифузійні бар'єри не змінюють послідовність утворення силіцидів скандію: на початкових етапах відбувається зародження і ріст аморфного силіциду ScSi (рис. 2б, в), котрий після зникнення скандію перетворюється в аморфний силіцид Sc₃Si₅, потім відбувається кристалізація (рис. 2г) і евтектоїдний розпад метастабільного кристалічного Sc₃Si₅. Одночасно з процесами формування силіцидів скандію проходять процеси силіцидоутворення в бар'єрних шарах. Малокутова рентгенівська дифракція виявляє ріст шарів, що містять вольфрам, на початкових стадіях відпалу (рис. 5), після чого їхня товщина стабілізується. Зіставлення кінцевої товщини бар'єрних шарів з номінальною товщиною вольфраму дозволяє зробити висновок про те, що в результаті взаємодії вольфраму і кремнію формується аморфний дисиліцид вольфраму: $a\text{-WSi}_x + a\text{-Si} \rightarrow a\text{-WSi}_2$, кристалізація якого відбувається за температур вище 873K (рис. 2г).

Характер впливу дифузійних бар'єрів на кінетику твердофазної аморфізації визначається товщиною і морфологією бар'єрних шарів. Несуцільні тонкі бар'єри (номінальна товщина вольфраму 0.24 nm) сповільнюють швидкість росту аморфного ScSi, однак параболічний закон росту при цьому зберігається. Товсті суцільні дифузійні бар'єри (номінальна товщина вольфраму 0.6 nm) якісно змінюють кінетику аморфізації. На початкових стадіях відпалу (протягом ~ 15 годин при температурі 573K) ріст аморфного силіциду ScSi відбувається за параболічним законом (рис. 6), що пов'язано з ростом товщини бар'єрних шарів (рис. 5). У міру того як процеси силіцидоутворення в бар'єрних шарах завершуються формуванням аморфного дисиліциду WSi₂, їхня товщина, а значить і дифузійний потік атомів кремнію через ці шари, стабілізується, і параболічний закон росту аморфного скандій-кремнієвого сплаву змінюється лінійним (рис. 6).

У шостому розділі "Оптичні властивості рентгенівських дзеркал Sc/Si і Sc/W/Si/W" приведені результати виміру коефіцієнтів відбиття покриття у діапазоні довжин хвиль $35 - 50\text{ nm}$ при нормальному падінні рентгенівського випромінювання. Виміри виконувалися декількома незалежними методами, у тому числі і з використанням синхротронного джерела.

Коефіцієнт відбиття дзеркал Sc/Si, виготовлених за методом магнетронного розпилення, складає як мінімум 25% у всьому досліджуваному інтервалі довжин хвиль (максимально досягнуто 43% на довжині хвилі 46.9 nm). Виміряна відбивна здатність значно нижча розрахункової, що може бути пов'язано як з відхиленням реальної структури покриття (наявність перемішаних зон, шорсткість меж розділу і т.д.) від ідеальної двошарової моделі Sc/Si, так і з невисокою точністю розрахункових значень відбивної здатності через відсутність надійних експериментальних даних про рентгенооптичні константи матеріалів покриття.

Покриття, отримані за методом електронно-променевого випаровування, мають низькі коефіцієнти відбиття (до 8%), що пов'язано з високою шорсткістю меж розділу, а

також з порівняно високим вмістом кисню в цих покриттях.

Коефіцієнт відбиття дзеркал Sc/W/Si/W слабо залежить від товщини бар'єрних шарів і складає ~ 24 %. Зниження відбивної здатності, обумовлене присутністю в покритті вольфраму, який має високий коефіцієнт поглинання, компенсується зменшенням товщини перемішаних зон при збільшенні товщини бар'єрних шарів.

Результати дослідження оптичних характеристик свідчать про те, що покриття Sc/Si і Sc/W/Si/W мають істотно більш високу відбивну здатність у діапазоні довжин хвиль 35 – 50 нм у порівнянні з традиційно використовуваними для цієї частини спектру одношаровими покриттями Ir та Os, а також багатшаровими покриттями на їхній основі.

Продемонстровано ефективність використання багатшарових періодичних покриттів Sc/Si і Sc/W/Si/W у якості високоефективних рентгенівських дзеркал у ряді оптичних схем і пристроїв.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена задача щодо встановлення суті закономірностей фазових перетворень у багатшарових плівкових покриттях Sc/Si і Sc/W/Si/W. Продемонстровано ефективність застосування досліджених покриттів для створення рентгенооптичних елементів, визначена температурний інтервал стабільності рентгенівських дзеркал. У результаті комплексного застосування таких методів дослідження як просвічувальна електронна мікроскопія, рентгеноструктурний фазовий аналіз, малокутова рентгенівська дифракція в сполученні з комп'ютерним моделюванням та ін. отримані такі наукові і практичні результати.

1. Установлено, що в багатшарових періодичних покриттях Sc/Si з періодом 20 – 35 нм при нагріванні в інтервалі температур 403 – 1243К відбувається формування проміжних сполук (у тому числі і метастабільних фаз) у такій послідовності:
 - За температур 403 – 523К в результаті реакції твердофазної аморфізації, що продовжується до повної витрати полікристалічного скандію, утворюється аморфний скандій-кремнієвий сплав, склад якого близький до складу силіциду ScSi.
 - У міру підвищення температури до 703К система здійснює перехід у напрямку метастабільної рівноваги між аморфним скандій-кремнієвим сплавом і кремнієм, котра реалізується за істотно більшого ступеня перемішування Sc і Si, ніж допускає рівноважна фазова діаграма для масивних систем. При цьому склад аморфного сплаву зсувається в напрямку силіциду Sc₃Si₅.
 - За температур вище 703К відбувається формування метастабільного кристалічного силіциду Sc₃Si₅, який утворюється за механізмом поліморфної кристалізації без зміни складу і концентраційного розшарування аморфного скандій-кремнієвого сплаву.
 - При додатковій термічній активації дифузійних процесів (вище 973К) метастабільний силіцид Sc₃Si₅ зазнає евтектоїдного розпаду на рівноважну суміш силіциду ScSi і кремнію.
 - Вище температури евтектоїдного перетворення (1198К) відбувається повторний синтез силіциду Sc₃Si₅ відповідно до рівноважної фазової діаграми.
2. Ріст аморфного силіциду ScSi підлягає дифузійній кінетиці. Дифузія характеризується низькими значеннями енергії активації (0.6 eV) і передекспоненціального фактора. Протягом процесу аморфізації спостерігається зменшення дифузійної константи росту аморфного силіциду, що відбувається за рахунок передекспоненціального фактора без помітної зміни енергії активації.

Дифузія має яскраво виражений асиметричний характер: парціальний коефіцієнт дифузії кремнію є набагато більший ніж парціальний коефіцієнт дифузії скандію.

3. Утворення силіцидів скандію в покриттях Sc/W/Si/W відбувається в тій же послідовності, що й у покриттях Sc/Si. На початкових стадіях відпалу одночасно з ростом аморфного силіциду скандію відбуваються процеси силіцидоутворення у шарах, котрі містять вольфрам, що призводить до росту товщини бар'єрних шарів і закінчується утворенням дисиліциду вольфраму WSi₂.

4. Дифузійні бар'єри на основі вольфраму (номінальна товщина вольфраму 0.2 – 1.4 нм) перешкоджають процесам хімічної і дифузійної взаємодії скандію і кремнію, які призводять до утворення аморфних перемішаних зон товщиною 3 – 4 нм на етапі осадження багатошарового покриття Sc/Si. При збільшенні номінальної товщини вольфраму від 0 до 0.6 нм товщина перемішаних зон у покриттях Sc/W/Si/W зменшується з 3 – 4 до 0 нм відповідно.

5. Дифузійні бар'єри істотно впливають на кінетику реакції твердофазної аморфізації. Міра і характер цього впливу залежить від товщини і структури бар'єрних шарів.

Несуцільні бар'єрні шари ($h_W^{\text{НОМ.}} \sim 0.25$ нм) сповільнюють ріст силіциду ScSi. При цьому зберігається параболічний закон росту силіциду ScSi. Суцільні бар'єрні шари ($h_W^{\text{НОМ.}} \sim 0.6$ нм) не тільки ще сильніше гальмують швидкість аморфізації, але й якісно змінюють закон росту силіциду ScSi. У міру того як закінчуються процеси силіцидоутворення в самих бар'єрних шарах, параболічний закон росту ScSi змінюється лінійним.

6. На створених покриттях Sc/Si досягнуті рекордні коефіцієнти відбиття (35 - 45 %) м'якого рентгенівського випромінювання в діапазоні довжин хвиль 35 – 50 нм. Запропоновано і реалізовано спосіб підвищення термічної стійкості покриттів без істотного зниження відбивної здатності, заснований на введенні в покриття дифузійних бар'єрів на основі вольфраму, що забезпечує розширення температурного інтервалу, у якому можлива експлуатація рентгенівського дзеркала, на 100 – 150 градусів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Влияние основных структурных параметров на рентгенооптические свойства многослойных покрытий Sc/Si в диапазоне длин волн 35-50 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. - Киев: Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. – 1998. - С. 141-161.
2. Layer interaction in multilayer Sc/Si and Sc/W/Si/W coatings / **D.L. Voronov**, E.N. Zubarev, V.V. Kondratenko, A.V. Pen`kov, Yu.P.Pershin, A.I. Fedorenko // Functional Materials. - 1999. - Vol. 6, № 5. - P. 856-859.
3. Fedorenko A.I., Pershin Yu.P., Poltseva O.V., Ponomarenko A.G., Sevryukova V.S., **Voronov D.L.**, Zubarev E.N. Structure of Sc/Si multilayer mirrors in as-deposited state and after annealing // Journal of x-ray science and technology. - 2001. - № 9. - P. 35-42.
4. 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.
5. Особенности силицидообразования в многослойной пленочной системе Sc/Si / **Д.Л. Воронов**, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Ю.П. Першин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2002. - № 2. - С. 75-79.
6. Diffusion barriers 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. // Abstracts of the 5-th International conference on the physics of X-ray multilayer structures. - Chamonix Mont-Blanc (France). - 2000. - P. 13.15.
7. Структура и особенности формирования многослойных пленочных композиций Sc/Si Sc/W/Si/W / **Д.Л. Воронов**, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Ю.П. Першин // Тезисы докладов IX Национальной конференции по росту кристаллов. - Москва (Россия). - 2000 г. - С. 529.
8. 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 // Материалы совещания "Рентгеновская оптика - 2001". - Нижний Новгород (Россия). - 2001 г. - С. 48 - 54.
9. Кинетика реакции твердофазной аморфизации в многослойной пленочной системе Sc/Si / **Д.Л. Воронов**, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Ю.П. Першин // Материалы 5-й Международной конференции "Физические явления в твердых телах". - Харьков (Украина). - 2001 г. - С. 92.
10. Влияние диффузионных барьеров на кинетику реакции твердофазной аморфизации в многослойных покрытиях Sc/W/Si/W / **Д.Л. Воронов**, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, Ю.П. Першин // Сборник докладов 14-го Международного симпозиума "Тонкие пленки в оптике и электронике". - Харьков (Украина). - 2002 г. - Ч. 2. - С. 158 - 162.

Воронов Д. Л. Фазові перетворення в багат шарових плівкових системах Sc/Si і Sc/W/Si/W. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за фахом 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2002.

Дисертація присвячена дослідженню процесів силицидоутворення, що проходять у багат шарових періодичних покриттях Sc/Si і Sc/W/Si/W з періодом 20 – 35 нм в інтервалі температур 403 – 1243К.

Виявлено, що формуванню рівноважних сполук у покриттях ScSi передують зародження і ріст метастабільних фаз: аморфного скандій-кремнієвого сплаву складу ScSi, який утворюється за схемою твердофазної аморфізації, метастабільного кристалічного силициду Sc₃Si₅. Реакція аморфізації проходить за дифузійною кінетикою; переважним дифузантом є кремній. Дифузія кремнію через шар аморфного скандій-кремнієвого сплаву характеризується низькими значеннями енергії активації (0.6 eV) і передекспоненціального множника.

Дифузійні бар'єри, отримані нанесенням шарів вольфраму товщиною 0.2 ÷ 1.4 нм між шарами кремнію і скандію, не змінюють послідовність формування силицидів скандію, але сповільнюють процеси міжшарової взаємодії в покриттях Sc/W/Si/W як на етапі

вакуумного осаджування покриттів, так і при наступному нагріванні. Дифузійні бар'єри з номінальною товщиною вольфраму більш 0.6 нм якісно змінюють кінетику твердофазної аморфізації: після того, як процеси силіцидоутворення в бар'єрних шарах завершуються, і їхня товщина стабілізується, параболічний закон росту аморфного силіциду ScSi змінюється лінійним.

Ключові слова: багат шарові періодичні покриття, процеси силіцидоутворення, реакція твердофазної аморфізації, метастабільні фази, дифузійна кінетика, дифузійні бар'єри.

Воронов Д. Л. Фазовые превращения в многослойных пленочных системах Sc/Si и Sc/W/Si/W. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Харьков, 2002.

Диссертация посвящена установлению особенностей силицидообразования в многослойных периодических покрытиях Sc/Si и Sc/W/Si/W с периодом 20 – 35 нм, полученных методами магнетронного распыления и электронно-лучевого испарения. Методами просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов, рентгеноструктурного фазового анализа и рентгеновской малоугловой дифракции установлена структура многослойных покрытий в исходном состоянии и ее эволюция при отжиге в интервале температур 403 – 1243К.

Установлена последовательность образования силицидов в покрытиях ScSi.

Обнаружено, что формированию равновесных соединений предшествует зарождение и рост метастабильных фаз. При низких температурах (403 – 523К) по механизму твердофазной аморфизации образуется аморфный скандий-кремниевый сплав состава ScSi, который после расхода скандия потребляет дополнительное количество кремния. При повышении температуры до 703К образуется метастабильный кристаллический силицид Sc₃Si₅ по механизму полиморфной кристаллизации, который впоследствии испытывает эвтектоидный распад на равновесную смесь кремния и силицида скандия ScSi.

Установлено, что реакция аморфизации протекает по диффузионной кинетике.

Методом диффузионных меток установлено, что преобладающим диффузантом в системе Sc/Si является кремний. Диффузия кремния через слой аморфного скандий-кремниевого сплава характеризуется низкими значениями энергии активации (0.6 эВ) и предэкспоненциального множителя, что говорит в пользу коллективного механизма диффузии в аморфных сплавах. Обнаружено уменьшение диффузионной константы роста аморфного сплава в ходе аморфизации, которое происходит за счет предэкспоненциального фактора.

Диффузионные барьеры, полученные нанесением слоев вольфрама толщиной 0.2 ÷ 1.4 нм между слоями кремния и скандия, замедляют процессы межслоевого взаимодействия на этапе нанесения покрытия Sc/W/Si/W, которые приводят к образованию аморфных перемешанных зон толщиной 3 – 4 нм в покрытиях Sc/Si. При увеличении номинальной толщины вольфрама от 0 до 0.6 нм толщина перемешанных зон в покрытиях Sc/W/Si/W уменьшается с 3 – 4 до 0 нм.

Диффузионные барьеры не изменяют последовательность формирования силицидов скандия, но замедляют скорость процессов силицидообразования, сдвигая их в область повышенных температур на 100 – 150 градусов. Одновременно с образованием и ростом силицидов скандия протекают процессы силицидообразования в барьерных

слоях. В ходе осаждения и на начальных стадиях отжига покрытий Sc/W/Si/W в результате реакции кремния и вольфрама происходит формирование и рост аморфного силицида вольфрама, вследствие чего толщина вольфрамсодержащих слоев увеличивается. Реакция заканчивается образованием аморфного дисилицида вольфрама WSi_2 , после чего толщина барьерных слоев стабилизируется.

Кристаллизация дисилицида вольфрама наблюдается при температурах $\sim 873K$. Степень влияния диффузионных барьеров на кинетику реакции аморфизации зависит от морфологии и толщины барьерных слоев. Тонкие несплошные диффузионные барьеры (номинальная толщина вольфрама 0.24 нм) понижают скорость аморфизации, но при этом сохраняется параболический закон роста аморфного силицида скандия. Толстые сплошные барьерные слои (номинальная толщина вольфрама не менее 0.6 нм) качественно изменяют кинетику аморфизации. На начальных стадиях рост слоев аморфного скандий-кремниевого сплава подчиняется диффузионной кинетике, что связано с ростом толщины вольфрамсодержащих слоев. После того, как процессы силицидообразования в барьерных слоях завершаются и их толщина стабилизируется, параболический закон роста аморфного силицида $ScSi$ сменяется линейным.

Ключевые слова: многослойные периодические покрытия, процессы силицидообразования, реакция твердофазной аморфизации, метастабильные фазы, диффузионная кинетика роста, диффузионные барьеры.

Voronov D.L. Phase transformations in Sc/Si and Sc/W/Si/W multilayer film systems. - Manuscript.

Dissertation for a Ph. D. degree in physics and mathematics sciences by speciality 01.04.07 – solid state physics. Kharkov National University, Kharkov, 2002.

The dissertation is devoted to research of silicide formation processes which take place in Sc/Si and Sc/W/Si/W multilayer periodic coatings with periods 20 - 35 nm in the temperature range 403 - 1243K.

It is revealed that the formation of equilibrium compounds in Sc/Si coatings is preceded by nucleation and growth of metastable phases such as an amorphous Sc-Si alloy formed by a solid state amorphization and metastable crystalline Sc_3Si_5 silicide. The solid state amorphization occurs by diffusion kinetics; silicon is a predominant diffusion species. The diffusion of silicon atoms through the amorphous Sc-Si alloy layers is characterized by low values of activation energy (0.6 eV) and preexponential factor.

The diffusion barriers obtained by deposition of tungsten layers with the 0.2 ÷ 1.4 nm thickness between silicon and scandium layers do not change a sequence of scandium silicides formation. However they slow down processes of interlayer interaction in Sc/W/Si/W coatings during deposition as well as subsequent heating. The diffusion barriers with nominal tungsten thickness more than 0.6 nm qualitatively change the kinetics of the solid state amorphization: when the silicide formation processes in the barrier layers are finished and their thickness is stabilized a parabolic growth law of amorphous $ScSi$ silicide is changed by a linear one.

Keywords: multilayer coatings, silicide formation processes, solid state amorphization, metastable phases, diffusion kinetics, diffusion barriers.