

06; 11; 12

© 1992

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ
 Co/Si . МАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ

Э.С. Мушаилов, Х.М. Норкараев

В настоящем письме изложены некоторые результаты исследований магнитными методами физико-химических взаимодействий на границе раздела твердых фаз в системе кобальт/кремний. Интерес к этой проблеме обусловлен, в частности, тем, что тонкие пленки кобальта, кристаллизованные на монокристаллических поверхностях $\{100\}$ или $\{111\}$ кремния, являются перспективными элементами кремниевой микроэлектроники.

В ряде работ [1-5] показано, что при температуре выше $360^\circ C$ кобальт вступает в твердофазную реакцию с кремнием и образует на границе раздела слой немагнитной Co_2Si фазы. При более высоких температурах продуктами реакций являются силициды $CoSi$ и $CoSi_2$, также немагнитные.

Относительно низкая начальная температура взаимодействия между Co и Si показывает, что взаимная диффузия не является основным процессом, хотя механизм диффузии и определяет протекание твердофазных реакций. Разрыв сильных ковалентных связей в решетке кремния (освобождение атомов кремния, которые затем принимают участие в диффузионном движении) обусловлен внедрением в решетку атомов кобальта и соответствующей модификацией межатомных связей в кристалле кремния. Диффузионные потоки атомов кобальта и кремния через силицидные слои поддерживают протекание твердофазных реакций образования силицидов до полного истощения слоя кобальта. Система становится немагнитной. Через механизм диффузии реализуется и взаимопревращение силицидных фаз. Однако до сих пор неясно, являются ли твердофазные реакции образования силицидных слоев на границе раздела гомогенными или гетерогенными? Экспериментальные результаты не позволяют ответить на этот вопрос однозначно. Реакции протекают как при непосредственном контакте кобальта и кремния, так и при разделении их через систему образовавшихся и одновременно существующих слоев силицидов Co_2Si , $CoSi$, $CoSi_2$.

В настоящей работе образцы для исследований представляли собой подложки из монокристаллического кремния ориентации $\{111\}$ толщиной 0.1 мм, на которые способом термического вакуумного напыления нанесены поликристаллические пленки кобальта толщиной $\sim 1 \cdot 10^2$ нм. В исследованиях использовались также двухслойные пленочные структуры кобальт-кремний, изготовленные последовательным напылением в вакууме на подложки из окиси магния ориентации $\{100\}$, при этом кобальтовые пленки можно было получать

как поликристаллические, так и монокристаллические ориентации {100} гранецентрированной кубической фазы (ГЦК), используя для этой цели эпитаксиальные свойства поверхности скола кристалла окиси магния. Вакуум при напылении образцов и их термообработке составлял $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Па.

Магнитные измерения проводились после каждого цикла термического отжига при фиксированной температуре и последующей закалки. Методом ядерного магнитного резонанса (ядерного спинового эха) снимались частотные спектры на ядрах Co^{59} в кристаллической решетке чистого кобальта, а также в решетке кобальта с примесью атомов кремния (твердые растворы). Наряду с резонансной методикой, использовался статический способ крутильных моментов определения последовательного изменения полного магнитного момента образца на магнитном анизометре. Наличие или отсутствие силицидных фаз, фазовый состав кристаллической структуры кобальта с качественной стороны прослеживались рентгеноструктурным анализом по стандартной брэгговской методике.

На рис. 1 приведена серия частотных спектров ядерного спинового эха (ЯСЭ) для образца, представляющего собой массивную монокристаллическую подложку кремния с нанесенной на нее поликристаллической пленкой кобальта, полученную при последовательном циклическом отжиге в вакууме при фиксированных температурах. Исходная пленка кобальта (до отжига) содержит смесь двух кристаллических фаз: гранеплотноупакованную кубическую (ГПУ) и ГЦК. С увеличением температуры отжига интенсивность сигнала ЯСЭ уменьшается, однако форма линии частотного спектра практически не искажается, что интерпретируется как суммарное уменьшение кобальтовой фазы без изменения соотношения между ГЦК и ГПУ слагаемыми. После отжига при $550^\circ C$ сигнал ЯСЭ не наблюдается, что соответствует тому, что в ходе твердофазных реакций произошло превращение кобальтовой фазы в одну или несколько немагнитных силицидных фаз. Эффективная чувствительность методики в данном случае составляет при гелиевой температуре менее 10 нм толщины кобальтовой пленки. Аналогично изменяется полный магнитный момент образца L (рис. 1, б). Эти результаты согласуются с известными экспериментальными фактами. На вставке к рисунку показана предполагаемая модель процесса.

Неожиданный результат был получен при отжиге двухслойных пленок кобальт/кремний. На рис. 2 показан частотный спектр ЯСЭ для данного случая. Не обнаружено образование силицидов. Появление в низкочастотной области спектра сателлитных линий, кратных основной линии (прерывистая линия на рисунке) от ГЦК фазы кобальта интерпретируется как появление твердого раствора атомов кремния в кобальте. Концентрация кремния составила менее 2%. Отличие для монокристаллических и поликристаллических матриц кобальта заключается в том, что в первом случае в ходе диффузии образуется неупорядоченный твердый раствор; во втором случае — упорядоченный. В неупорядоченном твердом растворе примесные атомы кремния статистически хаотично распределены в решетке

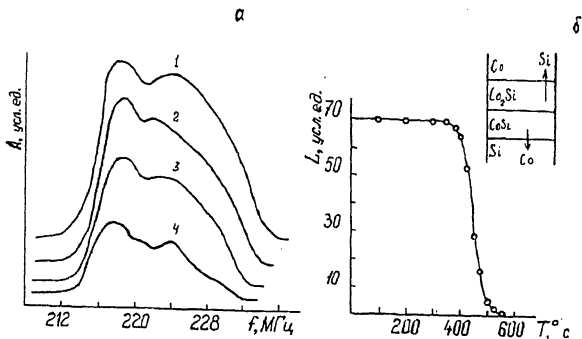


Рис. 1. Зависимость намагниченности пленки Co на монокристаллической подложке Si от температуры отжига: а - интенсивность сигнала ЯСЭ в условных единицах при 4,2 К (1 - до отжига, 2 - отжиг при 400 С, 3 - 420 С, 4 - 450 С); б - полный магнитный момент образца в условных единицах при комнатной температуре. На вставке - схематичное изображение межфазных взаимодействий в двухслойной системе Co/Si .

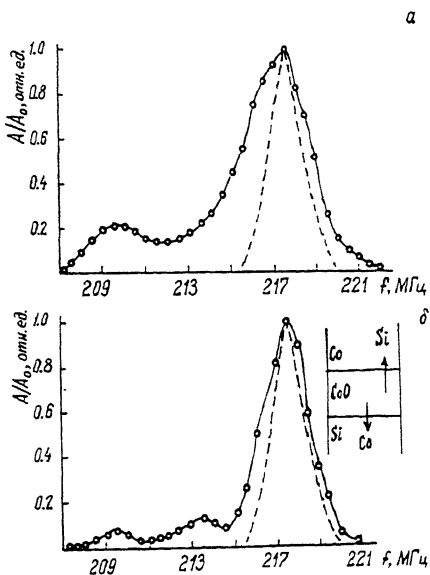


Рис. 2. Частотный спектр ЯСЭ на ядрах Co^{59} в двухслойной системе: а - поликристалл Co / поликристалл Si ; б - монокристалл Co / поликристалл Si . Температура измерений 4,2 К.

ГЦК кобальта. В случае с поликристаллическим ГЦК кобальтом статистическая неупорядоченность нарушена: преобладают такие атомные конфигурации, когда во второй конфигурационной сфере атомов кобальта находятся два атома кремния. Объяснение этому заключается, вероятно, в том, что скорость диффузии кремния в поликристалле кобальта выше, чем в монокристалле. Это подтверждается и другими экспериментальными результатами, которые в настоящем письме не обсуждаются, так как выходят за рамки обозначенной темы. Полный магнитный момент образца не изменяется в пределах погрешности измерений на анизометре.

Таким образом, при наличии одной и той же, казалось бы, межфазной границы кобальт-кремний, в одном случае наблюдается протекание твердофазных реакций образования силицидов, в другом случае — твердофазные реакции не возникают, а идет диффузионное образование твердых растворов кремния в кобальте.

Результат зависит от последовательности нанесения пленок кобальта и кремния. Если на подложку из окиси магния наносится пленка кремния, а затем пленка кобальта, то в такой системе протекают твердофазные реакции образования силицидов при описанных выше условиях. При другом порядке нанесения слоев твердофазные реакции не возникают, а идет образование твердого раствора. В этом случае кобальтовая пленка на некоторое время извлекалась из вакуума на воздух.

Дополнительно был проделан следующий модельный эксперимент: На массивную монокристаллическую подложку кремния $\{111\}$ напылялась очень тонкая пленка кобальта (толщина менее 5 нм), окислялась нагреванием в воздушной среде, а затем в вакууме наносилась пленка кобальта толщиной $\sim 1 \cdot 10^2$ нм. В такой системе твердофазные реакции не протекают, а идет образование твердого раствора.

Следовательно, можно считать доказанным, на наш взгляд, что наличие даже очень тонкого окисного слоя на границе раздела кобальтовой и кремниевой фаз обуславливает прерывание твердофазных реакций образования силицидов, но не останавливает процессы диффузии атомов кобальта и кремния через окисный слой.

Таким образом, поверхность кремния, а также поверхности силицидов кобальта обладают каталитическими свойствами, способствуют возникновению и протеканию гетерофазных реакций образования силицидов; наоборот, окись кобальта каталитическими свойствами не обладает, что приводит к прерыванию реакций образования силицидов в двухфазной системе кобальт-кремний, но не исключает образования твердых растворов кремния в кобальте, как показано схематично на вставке рис. 2.

Авторы благодарны К.Б. Симонову за помощь в материальном обеспечении настоящего эксперимента.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] L a u S.S., M a y e r J.W., T u K.N. // J. Appl. Phis. 1978. V. 49. N 7. P. 4006-4010.
- [2] G u r p G.J., W e g W.F., S u g u r d D. // J. Appl. Phis. 1978. V. 49. N 7. P. 4010-4020.
- [3] D' H e u r l e F.M., P e t e r s s o n C.S. // Thin Sol. Films. 1985. V. 128. P. 283-297.
- [4] Ю р а к о в Ю.А., К а ш к а р о в В.М., Д о м а ш е в - с к а я Э.П. // Металлофизика. 1985. Т. 7. В. 6. С. 57-61.
- [5] P i r r i C., P e r u c h e t t i J.C., G e w i n - n e r G., B o l m o n t D. // Sol. State Commun. 1986. V. 57. V. 57. N 5. P. 361-364.

Институт физики
им. А.В. Киренского
СО РАН, Красноярск

Поступило в Редакцию
1 декабря 1992 г.