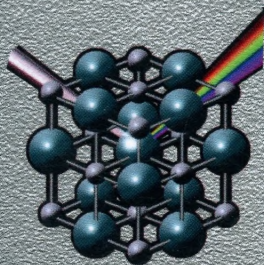


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»



**Серія монографій**  
**«Проблеми прикладного**  
**і теоретичного**  
**матеріалознавства»**

**Випуск четвертий**

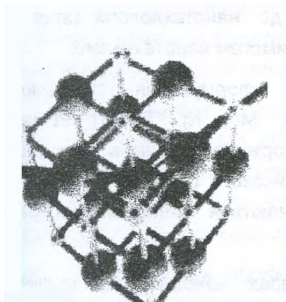
**С.І. Сидоренко**  
**Ю.М. Макогон**  
**О.П. Павлова**

# **ТОНКОПЛІВКОВІ СИЛІЦИДИ.** **ФАКТОР НАНОРОЗМІРНОСТІ**

**(друге видання)**

**КИЇВ Наукова думка 2011**

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"



**Серія монографій  
“Проблеми прикладного  
і теоретичного  
матеріалознавства”**

**Випуск четвертий**

**С.І. Сидоренко  
Ю.М. Макогон  
О.П. Павлова**

# **Тонкоплівкові силіциди. Фактор нанорозмірності**

**(друге видання)**

КИЇВ Наукова думка 2011

**УДК 621.793:539.23**

**Тонкоплівкові силіциди. Фактор нанорозмірності/**

С.І. Сидоренко, Ю.М. Макогон, О.П. Павлова - Київ: Наук, думка, 2011. - 389с. - ISBN 978-966-00-1068-0

Розглядаються актуальні питання плівкового матеріалознавства, пов'язані з подальшою мініатюризацією мікроприладів і переходом до нанотехнологій завдяки створенню нових силіцидних матеріалів, що задовольняють вимогам нанотехнологій.

Розглянуті закономірності процесів дифузійного формування стабільних нанорозмірних плівок силіцидів перехідних металів Co, Mn, Ni, Ta, Ti, Pt на монокристалічному кремнії. Представлено особливості формування шарів силіцидів перехідних металів під час термічної обробки в умовах високого (не нижче  $10^{-3}$ Па) і надвисокого (не нижче  $10^{-8}$  Па) вакууму, що визначаються впливом фактора нанорозмірності.

Показано, що формування силіцидних фаз в шарах нанометрових товщин відбувається в інших послідовностях, ніж це передбачається діаграмами фазових рівноваг для масивних матеріалів, і в інших температурних інтервалах, ніж в шарах субмікронного діапазону товщин. Ключовим для формування фізичних основ промислово-перспективних силіцидних нанотехнологій є те, що контрольованість процесу отримання необхідної силіцидної фази та відтворюваність властивостей забезпечуються введенням між шаром металу та підкладкою (монокристалом кремнію) особливих зон, прошарків різного типу - дифузійно-контролюючих шарів (ДКШ), які виконують різну, але в усіх випадках - регулюючу роль в розвитку процесів дифузійного фазоутворення. ДКШ можуть уповільнювати і прискорювати дифузійні процеси, змінювати кінетику росту силіцидної плівки, стабілізувати потрібні для технології силіцидні фази, запобігати утворенню неоптимальних за властивостями метастабільних фаз, сприяти формуванню стабільних фаз.

Охарактеризовано фізичні основи промислово-перспективних технологій виготовлення нанорозмірних епітаксійних  $\text{CoSi}_2$  та  $\text{Mn}_4\text{Si}$ , стабільних полікристалічних NiSi плівок та інших нанорозмірних плівок силіцидів перехідних металів Ti, Ta, Pt на монокристалічному кремнії з регульованою термостабільністю та питомим електроопором.

Монографія може представляти інтерес для вчених та науково-технічних працівників, що працюють в області матеріалознавства нанокристалічних матеріалів, а також для студентів і аспірантів фізичних і інженерних спеціальностей університетів.

ISBN 978-966-00-1068-0

© С.І. Сидоренко,  
Ю.М. Макогон,  
О.П. Павлова  
2011

**Thin-Film Silicides. Nanodimension Factor/**

S.I.Sidorenko, Yu.N. Makogon, O.P. Pavlova - Kiev: Naukova Dumka, 2011. - 389p. - ISBN 978-966-00-1068-0

The actual film material science issues associated with further miniaturization of the chips and microdevices and transition to the nanotechnology by creating a new silicide materials that meet the requirements of nanotechnology.

The regularities of the diffusion formation processes of the stable nanodimensional silicide films of the Co, Mn, Ni, Ti, Ta and Pt transition metals on the monocrystalline silicon are established. Formation features of the layers of the transition metal silicides at annealing under high (not below of  $10^{-3}$ Pa) and ultra high (not below of  $10^{-8}$ Pa) vacuum are determined by the substantial influence of nanodimension factor.

Shown that the silicide phase formation in the layers with nanometer thicknesses is occurred in other sequences in comparison with the phase equilibrium diagrams and in other temperature intervals in comparison with the layers with submicron thicknesses range. The key to the formation of physical principles of industrial-looking silicide nanotechnology is that the controllability process for obtaining the necessary silicide phase and reproducibility of properties provided the introduction between the metal layer and the substrate (monocrystalline silicon) special zones, layers of different types - diffusion-controlling layer (DCL), which perform different, but in all cases - regulatory role in the development of processes diffusion phase formation. DCL can slow down and accelerate diffusion processes, change the growth kinetics of silicide film, stabilize the silicide phases necessary for technology, prevent the formation of the metastable phases with no optimal properties and promote the formation of the stable phases.

Characterize the physical basis of industrial-looking technologies of production of nanodimensional epitaxial  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  films, stable polycrystalline NiSi films and other nanodimensional transition metal (Ti, Ta, Pt) silicide films on the monocrystalline silicon with controlling thermal stability and resistivity.

The monograph may be of interest to scientists and technologists working in the field of material science nanocrystalline materials as well as for university undergraduate and graduate students of engineering and physical specialities.

ISBN 978-966-00-1068-0

© S.I. Sidorenko,  
Yu.N. Makogon,  
O.P. Pavlova  
2011

**Рецензенти :**

- С. М. Волошко,** д.ф.-м.н., професор кафедри фізики металів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»;
- А.Т. Пугачов,** д.ф.-м.н., проф., завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

© С.І. Сидоренко, Ю.М. Макогон, О.П. Павлова, 2011

**Тонкоплівкові силіциди. Фактор нанорозмірності**

*Видається за рішенням вченої ради  
Національного технічного університету України  
"Київський політехнічний інститут"  
(протокол № 8 від 8 вересня 2008 року)*

\* \* \* \* \*

**Referees :**

- S.M. Voloshko,** Prof., National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute";
- A.T. Pugachov,** Prof., National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

© S.I. Sidorenko, Yu.M. Makogon, O.P. Pavlova, 2011

**Thin film silicides. Nanoscale factor**

*Published according to  
National Technical University of Ukraine  
"Kyiv Polytechnic Institute"  
Great Academic Council's Decision  
(September 8, 2008, Protocol N 8)*

\* \* \* \* \*

**Рецензенты :**

- С.М. Волошко,** д.ф.-м.н., профессор кафедры физики металлов Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт»;
- А.Т. Пугачев,** д.ф.-м.н., проф., заведующий кафедрой физики металлов и полупроводников Национального технического университета «Харковский политехнический институт».

© С.И. Сидоренко, Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, 2011

**Тонкопленочные силициды. Фактор наноразмерности**

*Издается по решению ученого совета  
Национального технического университета Украины  
"Киевский политехнический институт"  
(протокол № 8 от 8 сентября 2008 года)*

СКЛАД  
наукової ради з питань координації і планування  
видання серії монографій  
"Проблеми прикладного і теоретичного матеріалознавства".

Белоус М.В. , д.т.н., професор кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"- голова наукової ради;

Сидоренко С.І., член-кореспондент НАН України, д.ф.- м.н., проф., завідувач кафедри фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" - заступник голови;

Члени наукової ради:

Фірстов С.О., академік НАН України, д.ф.- м.н., проф., заступник директора, завідувач відділом фізики міцності і пластичності тугоплавких матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;

Надутов В.М., д.т.н., проф., заступник директора, завідувач відділу Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Пугачов А.Г., д.ф.- м.н., проф., завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут";

Гусак А.М., д.ф.- м.н., проф., проректор з наукової роботи Черкаського державного університету імені Богдана Хмельницького;

Бойко Б.Т. , д.ф.- м.н., проф., завідувач кафедри фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут";

Брехаря Г.П., д.ф.-м.н., проф., завідувач кафедри фізики твердого тіла Дніпродзержинського державного технічного університету;

Волошко С.М., д.ф.- м.н., проф. кафедри фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут";

Кузнєцов В.Д., д.т.н., проф., завідувач кафедри відновлення деталей машин Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут";

Бякова О.В., д.т.н., старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України - вчений секретар.

Наукова рада здійснює координацію і планування видань серії монографій за проблематикою "Дифузійне формування структури і фізичні властивості промислово перспективних металевих покриттів і тонких шарів, технологій нанофазних матеріалів".

## З М І С Т

<b>ВІД АВТОРІВ</b> .....	13
<b>ВСТУП</b> .....	14
<b>РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-МАТЕРІАЛОЗНАВЧІ ОСНОВИ ТОНКОПЛІВКОВИХ СИЛІЦИДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ</b> .....	17
1.1. Тонкоплівкові силіциди: загальна характеристика, технології виробництва, перспективи епітаксійних технологій.....	17
1.2. Кристалографічна структура, кінетика і термодинаміка формування тонкоплівкових силіцидів.....	26
1.3. Фізичні властивості.....	39
1.4. Перехід до нанорозмірних систем. Фактор товщини.....	47
1.5. Нові застосування.....	58
Список літератури до розділу 1.....	59
<b>РОЗДІЛ 2. ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ <math>\text{CoSi}_2</math> НА МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ В НАДВИСОКОМУ ВАКУУМІ <math>1,3 \cdot 10^{-8}</math> Па</b> .....	65
2.1. Вплив фізико-технологічних параметрів процесу осадження та термічної обробки на формування епітаксійних шарів $\text{CoSi}_2$ .....	68
2.2. Вплив фазового складу та структури на механічні властивості нанорозмірних плівкових композицій $\text{Co}(20 \text{ нм})/\text{Ti}(8 \text{ нм})/\text{Si}(100)$ ; $\text{Co}(19,3 \text{ нм})/\text{Ti}(4,7 \text{ нм})/\text{SiO}_2(1,08\text{-}2,96 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ .....	82
2.3. Вплив термічної обробки на фазовий склад, електрофізичні, оптичні та магнітооптичні властивості 20-бішарової плівкової композиції $\text{Co}(3,0 \text{ нм})/\text{Si}(10,6 \text{ нм})$ з середнім за об'ємом складом $\text{CoSi}_2$ на $\text{Si}(001)$ .....	87
Список літератури до розділу 2.....	95
<b>РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ <math>\text{Mn}_4\text{Si}_7</math> НА МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ В НАДВИСОКОМУ ВАКУУМІ <math>1,3 \cdot 10^{-8}</math> Па</b> .....	98
3.1. Вплив фізико-технологічних параметрів процесів осадження та термічної обробки на формування епітаксійної силіцидної плівки $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ .....	98
3.2. Вплив фазового складу та структури на механічні і оптичні властивості плівкових композицій $\text{Mn}(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ і $[\text{Mn}(24, 27, 30 \text{ ат.}\%) + \text{Si}]/\text{Si}(001)$ .....	137
Список літератури до розділу 3.....	141
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ НИЗЬКООМНОЇ, НАНОРОЗМІРНОЇ СИЛІЦИДНОЇ ПЛІВКИ <math>\text{NiSi}</math> НА МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ</b> .....	144
4.1. Вплив атмосфери відпалу (вакуум $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па і проточний азот) та термічної обробки на процеси фазоутворення в нанорозмірній плівковій композиції $\text{Ni}(10 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ .....	146

4.2. Дослідження твердотільних реакцій в нанорозмірних плівкових композиціях Ti(5 нм)/Ni(10 нм)/Si(001) і Ni(10 нм)/Ti(5 нм)/Si(001).....	158
4.3. Вплив додаткового шару вуглецю на процеси фазоутворення в нанорозмірних плівкових композиціях Ni(10 нм)/C(1, 2, 3 нм)/Si(001).....	178
4.4. Вплив атмосфери відпалу і додаткових шарів титана і вуглецю на фазоутворення в нанорозмірній плівковій композиції Ti(10 нм)/шар Ni(10 нм)/ /C(2нм)/Si(001).....	204
4.5. Вплив легуючих елементів (Pt, Ni) на формування і термічну стійкість нанорозмірних силіцидних плівок NiSi і PtSi.....	219
4.6. Вплив шару Ti на формування і термічну стійкість плівки NiSi в плівкових композиціях Ti(200 нм)/Ni(200 нм)/Si(001) і Ni(200 нм)/Ti(200 нм)/Si(001) під час відпалів у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па.....	238
4.7. Вплив орієнтації підкладки на розвиток твердофазних реакцій в плівкових композиціях Co(300 нм)/Ni(20-300 нм)/Si(001) і Co(300 нм)/Ni(20-300 нм)/ Si(1.11).....	253
4.8. Вплив термічної обробки на фазовий склад, електрофізичні, оптичні та магнітооптичні властивості 40-бішарової плівкової композиції Ni(3 нм)/Si(2,69 нм) з середнім за об'ємом складом Ni <sub>2</sub> Si; 50-бішарової плівкової композиції Ni(3 нм)/Si(5,37 нм) з середнім за об'ємом складом NiSi ; 22- бішарової плівкової композиції Ni(3 нм)/Si(10,7 нм) з середнім за об'ємом складом NiSi <sub>2</sub> на Si(001).....	265
4.9. Вплив термічної обробки на фазовий склад, електрофізичні, оптичні та магнітооптичні властивості 30-бішарової плівкової композиції Ni(3 нм)/Ti(1,6 нм) з середнім за об'ємом складом Ni <sub>3</sub> Ti; 30-бішарової плівкової композиції Ni(3 нм)/Ti(4,8 нм) з середнім за об'ємом складом NiTi; 30-бішарової плівкової композиції Ni(3 нм)/Ti(9,5 нм) з середнім за об'ємом складом NiTi <sub>2</sub> на Si(001).....	278
4.10. Розвиток кремнієвих іанотехнологій.....	284
Список літератури до розділу 4.....	287
<b>РОЗДІЛ 5. ФАЗОУТВОРЕННЯ В ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЯХ ТІ (30 - 200 НМ)/Si(001) І [(Ti+Si) 200 нм]/Si(001) ПІД ЧАС ВІДПАЛІВ В РІЗНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....</b>	
5.1. Вплив атмосфери відпалу на фазоутворення в плівковій композиції Ti(30 - 200 нм)/Si(001) та її електрофізичні властивості.....	299
5.2. Вплив атмосфери відпалу на фазоутворення в плівковій композиції [(Ti + Si) 200 нм]/Si(001) та її електрофізичні властивості.....	318
5.3. Твердофазні реакції і оптичні властивості в багатшарових плівкових композиціяхTi/Si/Ti/Si/... на монокристалічному кремнії.....	322
Список літератури до розділу 5 . 333 <b>РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ</b>	



СТРУКТУРИ ПЛІВКИ ДИСИЛІЦИДУ TaSi <sub>2</sub> НА МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ КРЕМНІЇ (001).....	337
6.1. Вплив швидкості осадження на процеси кристалізації силіцидної плівки TaSi <sub>2</sub> під час термічної обробки.....	337
6.2. Вплив температури підкладки на процеси кристалізації плівки TaSi <sub>2</sub> .....	350
6.3. Дослідження механічних напружень в плівковій композиції Ta(100 - 540 нм)/Si(001).....	356
6.4. Вплив термічної обробки на фазовий склад, електрофізичні, оптичні та магнітооптичні властивості 45-бішарової нанорозмірної плівкової композиції Ta(3,3 нм)/Si(6,6 нм) на Si(001) з середнімза об'ємом складом TaSi <sub>2</sub> .....	362
Список літератури до розділу 6.....	372
<b>РОЗДІЛ 7. ВИКОРИСТАННЯ ДИФУЗІЙНИХ БАР'ЄРІВ ДЛЯ ОБМЕЖЕННЯ НЕБАЖАНОЇ ВЗАЄМОДИФУЗІЇ В ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЯХ Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO<sub>2</sub>(370 нм)/Si(001), Al(100 нм)/[(Ti+W)150 нм]/Si(001).....</b>	
7.1. Фазовий склад, структура та електрофізичні властивості плівкової композиції Ti(200 нм)/Cu(200 нм)/Ti(10 нм)/SiO <sub>2</sub> (370 нм)/Si(001) після відпалів в вакуумі...	376
7.2. Фазоутворення в плівкових композиціях [(Ti+W)/150 нм]/Si(001) і Al(100 нм)/[(Ti+W)/150 нм]/Si(001) та їх електрофізичні властивості.....	382
Список літератури до розділу 7.....	385