

非晶调制多层膜 Nb/Si 中的互扩散研究

张 明 于 文 张 君 张远仪

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

王文魁

(中国科学院物理研究所, 北京 100080;

中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(1995 年 8 月 9 日收到)

利用原位 X 射线衍射技术得到非晶调制多层膜 Nb/Si 中的互扩散系数与退火温度的关系, 调制周期 $L=3.2\text{ nm}$ 的非晶调制多层膜是用粒子溅射方法制备的. 温度范围为 423—523 K 的有效互扩散系数通过原位测量多层膜的一级调制峰强度与退火温度之间的关系而得到. 利用缺陷陷阱延迟扩散机制解释了所得到的扩散系数与退火温度的关系. 建立了可以解释较小前置系数的模型.

PACC: 6630; 6140; 6865

1 引 言

互扩散系数是研究多层膜中扩散机理和固相反应的重要参数^[1-3]. 测量扩散系数一般通过卢瑟福背散射或俄歇电子能谱得到, 但是这两种方法只能测量较高退火温度所引起的原子的重新分布, 很难测出较低退火温度时的小于 $10^{-23}\text{ m}^2/\text{s}$ 的扩散系数, 而对非晶多层膜而言, 高温退火容易引起结晶. 利用调制周期为纳米级的成分调制多层膜可以测量 $10^{-27}\text{ m}^2/\text{s}$ 量级的扩散系数. 当组分调制多层膜的调制周期 L (L 为两组分厚度之和) 在纳米量级时, 在垂直膜面方向形成一个一维的人造晶格. 这种人造晶格所产生的在 $0-10^\circ$ 范围内的 Bragg 衍射峰 (调制峰) 的强度对退火过程中多层膜间的互扩散十分敏感. 测量多层膜的第一级小角 X 射线衍射峰强度随退火时间的变化可以得出多层膜间的互扩散系数^[4]. 为了准确测量, 最近我们设计了一种可以原位测量第一级小角衍射峰强度与退火时间关系的技术设备. 实验原理及其优点已在文献[5]中进行了较详细的说明. 我们利用这种方法对许多金属/金属以及金属/硅的多层膜体系的互扩散行为进行了较为广泛的研究^[6,7].

虽然过渡族金属在晶态 Si 中的扩散机制已经研究得很清楚, 但过渡族金属在非晶 Si 中的扩散机理目前正在研究中. Coffa 等认为不管元素在非晶 Si 的扩散机理如何, 过渡族金属 Cu, Ag, Zn, Pd, Au, Ni 等在非晶 Si 中的扩散是一种缺陷陷阱俘获延迟间隙扩散^[8]. 虽然这种扩散机制可以很好地解释过渡族金属在非晶 Si 中扩散的激活能问题, 但对前置系数的研究还有许多问题没有弄清楚.

本文利用原位 X 射线衍射技术研究了组分调制非晶 Nb/Si 多层膜的互扩散现象, 得

出退火温度范围在 423—523 K 的扩散系数与退火温度的关系,利用缺陷陷阱俘获延迟机理对所得到的扩散系数进行了解释。

2 实验方法

非晶 Nb/Si 多层膜由多靶粒子溅射仪制备。Nb 和 Si 靶的纯度分别为 99.999% 和 99.99%。用单晶 Si 做衬底。溅射时的背底真空为 2×10^{-3} Pa, 样品制备过程中的气压为 8×10^{-2} Pa。沉积过程中衬底用水冷却。厚度为 10 nm 的 Si 保护层被沉积在 Nb/Si 多层膜上。Nb 和 Si 的沉积速率为 2 nm/min。采用截面高分辨率电子显微镜像来检验 Nb/Si 多层膜的结构和质量。为了防止在制作截面高分辨率样品过程中破坏原样品的微结构,在 Ar 粒子减薄过程中采用液氮冷却的方法。截面高分辨率电子显微镜像 (HRTEM) 在 H9000NAR 电子显微镜上完成,电压为 300 kV。原位 X 射线衍射实验在日本 Rigaku PSPC/MDG X 射线衍射仪上进行,使用 Cu 靶,它可以在 0—150° 范围内接收 X 射线衍射。原位 X 射线衍射实验装置示意图在文献[5]中给出。为了避免在退火过程中样品位置变动,把样品用高温水泥固定在一个特定的可以加热的样品架上并保持不动。使用 NiCr-NiAl 热电偶测量温度。在退火过程中用 Ar 气保护以防多层膜氧化。实验证明采用镀非晶 Si 保护层和退火中用 Ar 气保护可以有效地防止多层膜的氧化。同时采用 X 射线衍射 (XRD) 监测退火过程中相的变化。

3 实验结果与讨论

图 1 示出所沉积的 Nb/Si 多层膜的小角 X 射线衍射图。利用修正的 Bragg 公式^[9],通过调制峰的位置,可以计算出调制波长为 3.2 nm。Nb/Si 多层膜截面高分辨率电子显微像在图 2 中给出。由于在沉积过程中发生初始固相反应的结果,非晶 Nb/Si 多层膜主要由富 Nb 的非晶硅化物和富 Si 的非晶硅化物组成。从图 2 中可以看到非晶 Nb/Si 多层膜的

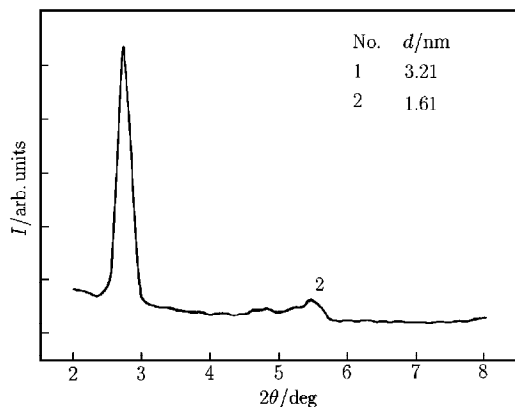


图 1

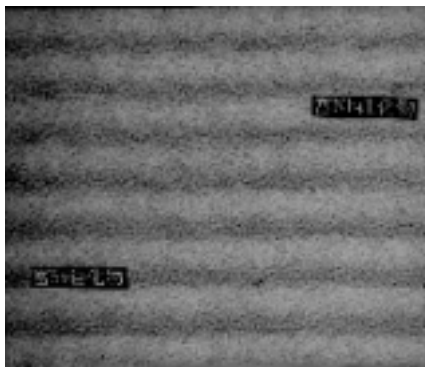


图 2 (放大倍数: 1.8×10^6)

界面非常粗糙,这与通过磁控溅射法在低 Ar 气压时得到的 Nb/Si 多层膜的界面非常平滑不同^[10]. 在样品中没有发现晶态环,也就是说在沉积的 Nb/Si 多层膜是非晶多层膜,这一结果在 X 射线衍射中也可得到证明. 图 3 示出 523 K 退火过程中的广角 X 射线衍射图和 在 30—40°范围内的积分强度随退火时间的关系. 从图 3 看出在 523 K 温度下退火不引起非晶 Nb/Si 多层膜相的变化. 在 523 K 退火时,积分强度随退火时间增加而减小,这说明退火过程是质量输运过程. 总之,在实验所进行的退火过程中,没有发生相的变化,进行的是一种纯互扩散过程. 图 4 示出不同退火温度第一级调制峰随退火时间的变化关系. 起始退火温度 T 为 423 K,以后退火温度逐渐增加. 图 4 中在退火初期强度的迅速衰减是由于存在大量的非平衡缺陷的原因,随着退火时间的增加,这些非平衡缺陷大大减少,这时多层膜的有效互扩散系数与退火引起的强度衰减的关系为^[4]

$$D_e = \frac{-L^2}{8\pi^2} \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right), \quad (1)$$

其中 I_0 为原光束强度, L 为多层膜的调制波长,假设图 4 中退火后期的线性衰减阶段是

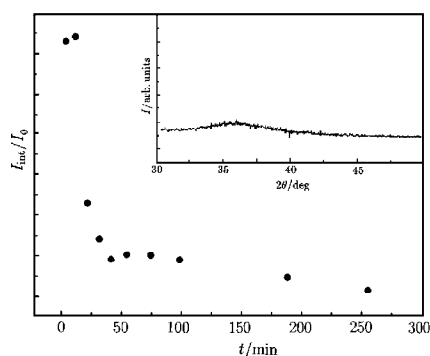


图 3

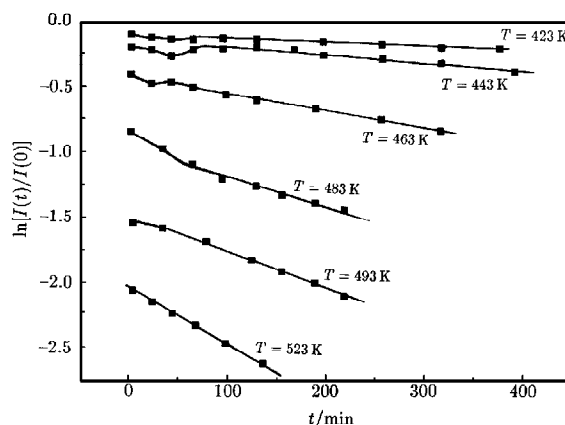


图 4

等位形(isoconfiguration)条件. 如果能准确测量强度随退火时间的变化,有效互扩散系数就能通过(1)式计算出来. 利用 Arrhenius 表达式 $D_e(t) = D_0 \exp(-H_e/k_B T)$, 通过线性拟合 $\ln D_e$ 和 $1000/T$, 互扩散激活能和前置系数 D_0 也可以得出, 图 5 示出 Nb/Si 多层膜的互扩散系数与退火温度的关系. Nb/Si 多层膜的互扩散系数与退火温度的关系可以表达为

$$D_e = 2.2 \times 10^{-18} \exp(-0.55/k_B T) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (423-523 \text{ K}), \quad (2)$$

在 1151—1623K 的温度范围内, Nb 有自扩散激活能和前置系数分别为 4.17 eV, $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[11];

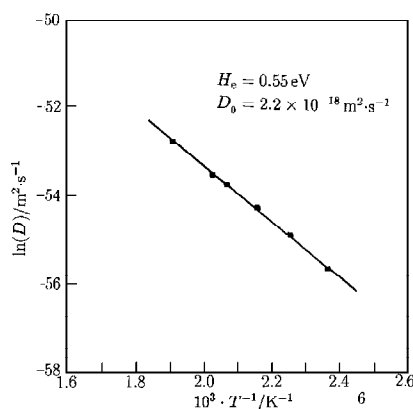


图 5

在 1493—1623 K 的温度范围内, Si 的自扩散激活能和前置系数分别为 4.86 eV 和 $1800 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[12]. 我们可以计算出非晶 Nb/Si 多层膜的互扩散系数远大于 Nb 和 Si 的自扩散系数推至低温处的值. 由于过渡族金属在晶体 Si 中大多是快速扩散者以及过渡族金属在非晶 Si 和晶态 Si 的扩散机理几乎相同^[8,13], 有理由认为 Nb 原子在非晶 Si 中也是快速扩散者. 如果再把富 Si 的非晶硅化物近似地看成非晶 Si, 则 Nb/Si 多层膜的纯互扩散过程可以认为就是 Nb 原子在非晶 Si 中的扩散过程.

我们发现 Nb 在非晶 Si 中扩散的前置系数很小. 在文献[5]和[14]中利用 X 射线衍射方法研究了 400—520 K 范围内 Nb/Si, Mo/Si 和 Mo/Ge 多层膜的互扩散行为, 从中可以发现前置系数 D_0 也非常小, 在 10^{-17} — $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围之间, 远小于晶态材料的典型值(10^{-5} — $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). 文献[5]和[11]中仅给出一个简单的解释, 认为非晶 Ni/Si 多层膜中得到的 D_0 具有在液态金属中扩散的特性, 一般而言在液态金属中扩散的前置系数比在相应的晶态材料中扩散的前置系数要小得多. 但是由于过渡族金属在非晶 Si 中和在晶态 Si 中的扩散机理相同, 所以所得到的前置系数或多或少地也应该具有晶态的特点. 在这里可以利用缺陷陷阱俘获延迟机理, 研究在非晶金属/硅多层膜中互扩散的小前置系数现象. 对于低温时高浓度缺陷和高束缚势垒的情况下, 在非晶 Si 中扩散的有效扩散系数可以表示为^[8]

$$D_e = D_0 \exp[(H_t + H_f)/k_B T], \quad (3)$$

其中 H_t 和 H_f 分别为缺陷陷阱的束缚势垒和在假设无缺陷陷阱时的扩散激活能. 如果瞬间俘获扩散者的陷阱对没有被俘获的扩散者再无影响, 则前置系数 D_0 可以表示为^[15]

$$D_0 = \bar{\nu} a \quad (4)$$

和

$$\bar{\nu} = \frac{N - N_t}{N} \nu, \quad (5)$$

其中 $\bar{\nu}$ 和 a 分别为平均特征原子振动频率和原子跃迁距离, N_t 和 N 分别为单位体积中陷阱数量和原子总数, ν 为一个原子的特征原子振动频率. 在没有缺陷陷阱的情况下, 平均特征原子振动频率等于一个原子的特征原子振动频率, 从而前置系数 D_0 具有在晶态 Si 中扩散的特征. 但对于高浓度缺陷陷阱, 平均特征原子振动频率比一个原子的特征原子振动频率小得多. 由于在非晶 Si 中存在着大量的缺陷陷阱, 根据(4)和(5)式, 在测量非晶 Nb/Si 多层膜的扩散系数中所得到的前置系数 D_0 比在无缺陷陷阱的晶态 Si 中扩散的前置系数小许多. 有效激活能 H_e (0.55 eV) 包括了无缺陷陷阱的晶态 Si 迁移激活能 H_t 和缺陷陷阱的束缚势垒 H_f .

4 结 论

非晶 Nb/Si 多层膜被用于互扩散研究. 利用原位 X 射线衍射技术测量了较低温度时非晶 Nb/Si 多层膜的有效扩散系数与退火温度的关系. 原位 X 射线衍射技术是研究缺陷陷阱特性的有效手段. 采用缺陷陷阱俘获延迟机理解释了非晶 Nb/Si 多层膜中扩散的较小前置系数 D_0 值. 在这个模型中, 由于存在大量缺陷陷阱, 平均特征原子振动频率取代了特征原子振动频率, 从而使前置系数 D_0 值大为减小.

- [1] T. Novet, J. M. McConnell and D. C. Johnson, *Chem. Mat.*, **4**(1992), 473.
- [2] J. O. Olowafe and C. J. Mogaab, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 4099.
- [3] C. A. Ross, D. T. Wu, L. M. Goldman and F. Spaepen, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 2773.
- [4] A. L. Greer and F. Spaepen, in *Synthetic Modulated Structure*, eds. by L. L. Chang and B. C. Giessen (Academic Press, New York, 1985).
- [5] 汪卫华、白海洋、陈红、张云、王文魁, *物理学报*, **42**(1993), 1505.
- [6] 白海洋、陈红、张云、王文魁, *科学通报*, (2)(1991), 127.
- [7] W. K. Wang, W. H. Wang and H. Y. Bai, *Mat. Sci. Eng.*, **A179/180**(1994), 234.
- [8] S. Coffa, J. M. Poate, D. C. Jacobson, W. Frank and W. Gustin, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 9355.
- [9] H. Nakajima, M. Lkebe, Y. Muto and H. Fujimori, *J. Appl. Phys.*, **65**(1993), 1637.
- [10] E. Fullerton, J. Pearsob *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 17432.
- [11] T. S. Lundy, F. E. Winslow, K. E. Pawel and C. T. McHarge, *Trans. Met. Soc. AIME*, **223**(1969), 1533.
- [12] A. Seeger and K. P. Chik, *Phys. Status Solidi*, **29**(1968), 455.
- [13] D. Shaw, *Atomic Diffusion in semiconductors* (Plenum Publishing Company Ltd., London and New York, 1973), p. 54.
- [14] H. Nakajima and H. Fujimori, *The Science Reports of Research Institute Tohoku University*, **35**(1990), 1.
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Sixth edition (John Wiley and Son Inc., New York, 1986), p. 520.

STUDY THE INTERDIFFUSION IN AMORPHOUS Nb/Si MULTILAYER

ZHANG MING YU WEN ZHANG JUN ZHANG YUAN-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

WANG WEN-KUI

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080 ;

International Center for Materials Physics, Shenyang 110015)

(Received 9 August 1995)

ABSTRACT

The amorphous Nb/Si multilayers were prepared for the interdiffusion study. The temperature dependent effective interdiffusion at low temperature in amorphous Nb/Si multilayer was obtained using in-situ XRD technique. The smaller pre-exponential factor for diffusion coefficient in amorphous Nb/Si multilayer is explained by the trap-retarded diffusion mechanism. In this model, the atomic vibration frequency ν is substituted by the average characteristic atomic vibration frequency $\bar{\nu}$ because of the presence of defect traps.

PACC: 6630; 6140; 6865