

TiSi₂ 薄膜形成中扩散标记的研究*

胡 仁 元

(北京师范大学低能核物理研究所)

1986 年 11 月 10 日收到

提 要

用 Xe 离子注入作扩散标记,确定了 TiSi₂ 薄膜形成过程中主要扩散元素是 Si. 应用 Kidson 和 Tu 推导的方程根据试验结果计算了 600℃ 退火 TiSi₂ 形成中 Si 和 Ti 的扩散系数.

一、引 言

标记移动实验在固体扩散理论发展中是极为重要的. Kirkendall 等人^[1]首先在块状铜和黄铜之间设置了钼丝标记来研究不同元素原子的互扩散现象,发现扩散后钼丝标记向黄铜一侧移动,表明铜和锌原子相互扩散流是不等的,锌比铜扩散更快. 此后标记技术成为鉴别扩散偶间快速扩散元素常用方法^[2-4]. 一般固溶体或合金的扩散可以应用 Boltzmann-Matano 方程解出互扩散系数 $\tilde{D}$, Darken 进一步把这种互扩散系数和标记运动测量结合起来绘出方程^[5]

$$\tilde{D} = D_1 \frac{C_2}{C} + D_2 \frac{C_1}{C}, \quad (1)$$

$$v = \frac{1}{C} (D_1 - D_2) \frac{dC_1}{dx}. \quad (2)$$

从 $\tilde{D}$ 和 v 的测量通过计算可以得到 D_1, D_2 . 此处 D_1 和 D_2 分别为组分 $C = C_1 + C_2$ 合金中元素 1 和 2 的偏扩散系数; v 为由标记运动测量的标记迁移速度,是以没有扩散发生的合金中一个端点为其坐标原点测量的.

在研究硅化物薄层生长动力学时发现很多硅化物生长是由扩散控制的. 但是由于硅化物与硅和金属之间的界面在结构和成分上都不连续,因此无法应用 Boltzman-Matano 方程. 但试验表明这时有硅化物层的生长方程为

$$x^2 = At. \quad (3)$$

可以从层的生长测量得到生长动力学参数 A , 这里 x 和 t 分别为硅化物层生长厚度和生长时间. 一般地讲 A 相当于一个扩散系数但并不等于 $\tilde{D}$. Kidson 对层生长过程进行了分析并得到 A 作为 $\tilde{D}$ 的函数的分析解^[6].

图 1 表示在金属和硅间硅化物层形成中的相图和相应硅元素的剖面分布图. 图中分别用 α, β, γ 表示硅、硅化物和金属相. 上标 1 表示 Si, 2 表示金属.

* 国家自然科学基金资助的课题.

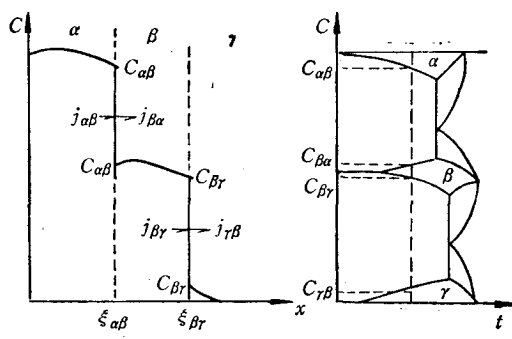


图1 在硅化物形成中的二元相图和硅元素浓度剖面分布示意图

对照图1所示, Kidson 推导的用互扩散系数表示的生长方程为

$$W_\beta = 2\sqrt{t} \left[\frac{-\tilde{D}_\alpha K'_{\beta\alpha} + \tilde{D}_\beta K'_{\alpha\beta}}{C'_{\alpha\beta} - C'_{\beta\alpha}} + \frac{\tilde{D}_\beta K'_{\gamma\beta} + \tilde{D}_\gamma K'_{\beta\gamma}}{C'_{\beta\gamma} - C'_{\gamma\beta}} \right], \quad (4)$$

其中 $K'_{ij} = dC'_{ij}/d\lambda$, 在 ij 界面处为常数。这里 $\lambda = x/\sqrt{t}$ 。 W_β 为 β 相厚度。

Tu 运用 Kidson 分析方法, 类似 Darken 分析推导出用元素偏扩散系数以及包含了标记运动的生长方程^[7]

$$W_\beta = 2\sqrt{t} \left[\frac{-(D_\alpha K)'_{\beta\alpha} + (D_\beta K)'_{\alpha\beta}}{C'_{\alpha\beta} - C'_{\beta\alpha}} + \frac{(D_\beta K)'_{\gamma\beta} + (D_\gamma K)'_{\beta\gamma}}{C'_{\beta\gamma} - C'_{\gamma\beta}} \right] + x_m, \quad (5)$$

其中 $x_m = 2vt$ 为标记迁移距离。

这里要说明的是 Kidson 和 Tu 的推导是以金属浓度剖面为准、金属元素偏扩散系数表示的方程。本文则将其结果用硅原子浓度剖面、硅元素偏扩散系数表示。

根据 Tu 假设, 方程(4), (5)在某种特殊情况下可以简化。如我们研究的 TiSi_2 生长过程中若主要扩散元素是 Si, 硅化物层生长主要发生在 $\beta\gamma$ (即硅化物-金属)界面, 那么方程(4), (5)就可以简化为

$$W_\beta = 2\sqrt{t} [\tilde{D}_\beta K'_{\gamma\beta} / (C'_{\beta\gamma} - C'_{\gamma\beta})], \quad (6)$$

$$W_\beta - x_m = 2\sqrt{t} [D'_\beta K'_{\gamma\beta} / (C'_{\beta\gamma} - C'_{\gamma\beta})], \quad (7)$$

$$\text{其中 } \tilde{D}_\beta = D'_\beta C'_\beta / C_\beta + D^2_\beta C'_\beta / C_\beta, C_\beta = C'_\beta + C^2_\beta. \quad (8)$$

比较方程(6), (7), (8), 不难看出, 只要确定 TiSi_2 生长中主要扩散元素为 Si, 只要测量出一定温度, 一定退火时间内 TiSi_2 的生长厚度 W_β , 测量出标记移动 x_m , 估计出相应生长中 $K'_{\gamma\beta}$ 值, 就可以估算出 TiSi_2 生长中互扩散系数 $\tilde{D}_\beta$ 、硅和金属的偏扩散系数 D'_β, D^2_β 。这一切可以用 Xe 离子注入做标记、测量反应前后离子束背散射谱后经过计算解决。

二、实验和计算结果

研究硅化物薄膜的扩散反应就需要用一种比薄膜厚度还要小的界面标记。近年来发展一种用离子注入方法做标记, 这种方法在研究薄膜扩散反应中获得很大成功^[8,9]。

我们首先在清洁单晶硅表面上注入惰性元素 Xe (80keV, $2 \times 10^{15} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$) 做扩散标记, 然后溅上一层 600 Å 钛膜。这时测量的离子束背散射谱如图2实线所示。谱线明确反应 Ti, Si 和夹在 Ti 和 Si 之间 Xe 在谱中的位置。样品经真空 (10^{-6}Torr) 600°C 退火

30 min 后再测量 RBS 谱(如图 2 虚线所示)。和退火前谱比较可以看到, 由于 Ti-Si 界面反应生成 TiSi_2 层, 退火后的 Xe 峰位置向低能方向移动 4 道 (13keV)。RBS 谱测量中 He^4 束能量为 2MeV, 散射角 160° , 能量道宽 $\delta E = 3.25\text{keV}$ 。

Xe 峰向低能方向移动说明在 TiSi_2 薄层形成中 Si 向表面方向扩散比 Ti 向内部扩散快得多, Si 的快速扩散增加了 Xe 峰前对 He^4 束阻止截面。证实 TiSi_2 形成中 Si 是主要扩散元素。

我们以前工作证实 TiSi_2 薄层生长动力学是一个扩散控制下生长过程^[10], 从图 2 我们又看到 TiSi_2 层生长过程中作为界面标记的 Xe 峰向硅方向移动, 和 Kirkendall 实验中钼丝移动一样, 我们可以判定此时 Si 扩散比 Ti 扩散快得多。 TiSi_2 生长主要发生在 βr (即 TiSi_2 -Ti) 界面, 因此符合方程(6),(7)的简化假设。

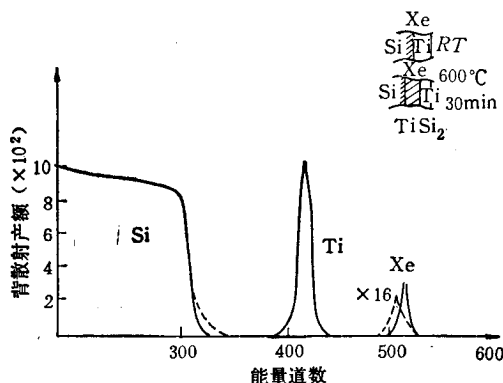


图 2 用离子注入 Xe 做标记, 硅上钛膜 RBS 谱(实线)及 600°C , 30 min 退火后 RBS 谱(虚线) TiSi_2 形成, Xe 峰向低能方向移动

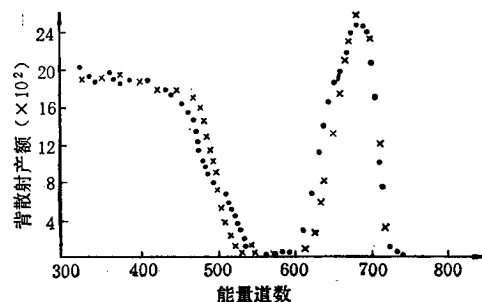


图 3 硅上 Ti 膜 RBS 谱(x)及 600°C 40 min 退火反应后 RBS 谱(.)

为了准确测量 TiSi_2 生长厚度, 我们做了 600°C , 40min 退火样品, 并把能量道宽减小到 1.79keV /道测量 RBS 谱如图 3, He^4 束能量 2MeV, 散射角 160° 。从谱中测量形成 TiSi_2 层中 Si 谱宽度为 22 道。

从图 2 可以计算出 Xe 标记移动距离

$$x_m = 2vt = \frac{\Delta E}{N_{\text{Si}} \epsilon_{\text{Si}}}, \quad (9)$$

其中 ΔE 为 RBS 谱中 TiSi_2 生成前后 Xe 峰移动能量; $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22} \text{atom/cm}^3$ 为 Si 原子密度; $\epsilon_{\text{Si}} = K_{\text{Xe}} \epsilon_{\text{Si}}(E_0) + \frac{1}{|\cos \theta|} \epsilon_{\text{Si}}(K_{\text{Xe}} E_0) = 88.26 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{cm}^2$ 为经过 Xe 原子散射的 He^4 束在 Si 中的阻止截面因子。

由(9)式计算出相应 40 min 退火后 Xe 标记移动距离 $x_m = 390 \text{\AA}$ 。

我们由图 3 计算 40min 退火形成硅化物厚度^[11]

$$W_\beta = \frac{\Delta E_{\text{Si}}^{\text{TiSi}_2}}{N_{\text{TiSi}_2} \epsilon_{\text{Si}}^{\text{TiSi}_2}}, \quad (10)$$

其中 $\Delta E_{\text{Si}}^{\text{TiSi}_2}$ 为 RBS 谱中 TiSi_2 的 Si 谱宽度;

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{TiSi}_2} = K_{\text{Si}} \epsilon^{\text{TiSi}_2}(E_0) + \frac{1}{|\cos \theta|} \epsilon^{\text{TiSi}_2}(K_{\text{Si}} E_0), \quad (11)$$

$$\varepsilon^{\text{TiSi}_2} = \varepsilon^{\text{Ti}} + 2\varepsilon^{\text{Si}} \quad (12)$$

分别为 TiSi_2 中 Si 的阻止截面因子和 TiSi_2 阻止截面因子; $N_{\text{TiSi}_2} = 2.26 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ 为 TiSi_2 原子密度。计算得到 $W_\beta = 565 \text{ \AA}$ 。

困难的是 $K_{\tau\beta}$ 计算, $K_{\tau\beta}$ 实际上表示了扩散推动力, 在硅化物形成情况下与硅化物形成热直接相关。应用 $\mu = kT \ln C$, 得到

$$K_{ij} = (\sqrt{t} / kT) C_{ij} (\Delta\mu / \Delta x)_{ij}. \quad (13)$$

一级近似下取 $\Delta\mu$ 为硅化物形成热 ΔH , 对 TiSi_2 生长来说, $\Delta H = 10.7 \text{ kcal/mol}^{[12]}$ 。

将所得 600°C , 40 min 退火后硅化物层厚度 W_β 和相应标记移动 x_m 及方程(13)代入方程(6),(7),(8), 得到 600°C , TiSi_2 生长中 Si 和 Ti 原子之间互扩散系数及它们各自的偏扩散系数如下:

$$\tilde{D} = 7.23 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, D_{\text{Si}} = 2.08 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{Ti}} = 0.45 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

计算结果再次表明 TiSi_2 形成中 Si 原子扩散比 Ti 原子扩散快得多。由于没有 TiSi_2 中 Ti 和 Si 扩散实验数据, 因此本文估算的扩散系数值有待其它实验进行印证。

参 考 文 献

- [1] A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **171**(1947), 130.
- [2] L. C. Correa da Silva and R. Mchl, *Trans. AIME*, **191**(1951), 155.
- [3] A. Leclaire, *Progress in Metal Physics*, edited by B. Chalmers Interscience, New York, (1953), Vol. 4, p. 265.
- [4] D. Lazarus, *Solidstate Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull Pergamon, New York, (1960), Vol. 10, p. 71.
- [5] L. S. Darken, *Trans. AIME*, **175**(1948), 184.
- [6] G. V. Kidson, *J. Nucl. Mater.*, **3**(1961), 21.
- [7] K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 3379.
- [8] W. K. Chu, H. Krautle, J. W. Mayer, H. Müller, M-A, Nicolet and K. N. Tu *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974), 454.
- [9] W. K. Chu, S. S. Lau, J. W. Mayer, H. Müller and K. N. Tu, *Thin Solid Films*, **25**(1975), 393.
- [10] 胡仁元、王忠烈、刘伊犁, 北京师范大学学报(自然科学版), (1)(1986), 28.
- [11] 北京师范大学低能核物理研究所, 离子注入原理与技术, 北京出版社, (1982), 63 页。
- [12] "Thin Films-Interdiffusion and Reactions", Eds.: K. N. Tu and J. M. Mayer. John Wiley and Sons Inc., (1978), p. 398.

INVESTIGATION OF DIFFUSION MARKER IN THE FORMATION OF TiSi_2 THIN FILMS

HU REN-YUAN

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University)

ABSTRACT

By means of Xe ion implantation as a diffusion marker, we have determined that Si is the dominant diffusion element in the formation of TiSi_2 thin film. Applying the equation of Kidson and Tu with the result of our experiment, diffusion coefficients of Si and Ti in forming TiSi_2 at 600°C has been calculated.