

Ni/a-Si 多层膜中固相非晶化反应过程

汪卫华¹⁾ 白海洋²⁾ 王文魁¹⁾

1)(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

2)(中国科学院低温实验技术中心, 北京 100080)

(1997 年 9 月 22 日收到; 1997 年 12 月 19 日收到修改稿)

采用原位 X 射线衍射法定量地分析研究了多晶 Ni/非晶 Si 成分调制膜中的固相反应非晶化过程. 提出了非晶 Ni-Si 相在 Ni/a-Si 多层膜固相非晶化反应中的生长模型. 并对 Ni 晶界上的非晶化现象给予热力学和动力学上的解释.

PACC: 6140; 6865; 8120

1 引 言

近年来, 人们对金属/硅系多层膜中的固相非晶化反应(SSAR)进行了大量的研究^[1,2]. 研究表明, 对于 Ni 和 a-Si 多层膜(Ni/a-Si)中界面固相反应, 非晶 NiSi 相优先形成, 即非晶化反应是 Ni/a-Si 界面上最容易发生的反应^[3,4]. 但是人们对 Ni/a-Si 界面固相反应中非晶 NiSi 相形成过程还缺乏深入的了解. 一般认为非晶相在金属/Si 界面上是在垂直于膜面方向以平面方式生长的^[4], 但由于固相非晶化反应受两种组元结构差、混合热及多层膜调制周期的大小等因素的影响, 对于不同金属/Si 多层膜界面上固相反应, 固相非晶化反应非晶相生长方式差别较大.

本文利用原位 X 射线衍射(XRD)研究了互扩散导致的 Ni/a-Si 多层膜中的固相非晶化反应, 在实验上定量地分析了非晶 Ni-Si 相在 Ni/a-Si 界面上的形成及长大过程, 提出了非晶 Ni-Si 相在 Ni/a-Si 多层膜固相非晶化反应中的生长模型, 并给予热力学和动力学上的解释.

2 Ni 和非晶 Si 多层膜界面上固相非晶化反应的实验研究

实验中所用样品为多晶 Ni/a-Si 多层膜样品. 详细制备过程参阅文献[7]. Ni/a-Si 多层膜的调制周期 L 根据修正的 Bragg 公式确定为 16.0 nm ^[5]. 采用原位 X 射线衍射法研究 Ni/a-Si 界面上固相非晶化反应过程, 详细实验过程参阅文献[6, 7]. 原位 X 射线衍射可以精确测定不同退火温度下多层膜中晶态峰的位置、强度和半高宽(FWHM), 同时可观测 Ni/a-Si 界面上固相反应的相演化过程. 退火在 Ar 气氛中进行, 以防氧化. 为了保证 X 射线强度的测量精度, 用多晶 Si 标样来校正仪器实验前后的系统误差和入射 X 射线的强度变化.

图 1(a) 是沉积态 Ni/a-Si 多层膜的 X 射线衍射图. 从图 1 可知多层膜主要由多晶 Ni 和非晶 Si 组成. 在实验分析过程中, 采用原位 X 射线衍射法精确测定 Ni 晶态峰(111)的位置 θ 、最大强度 $I_{\max}$ 、积分强度 I_{int} 和半高宽 w 随退火温度和时间变化, 如图 1(a) 所示. X 射线衍射强度的背底按图 1 所示的基线扣除. 设每个原子的散射能力为一个恒定常数, 则 Ni(111) 衍射峰积分强度 I_{int} 与多晶 Ni 亚层中 Ni 晶粒的体积 V_{Ni} 成正比^[8,9], 即 $I_{\text{int}} \propto V_{\text{Ni}}$. 实验证明, Ni 晶粒垂直于膜面方向^[10], Ni 亚层厚度约为 5.7 nm. 根据 Ni(111) 衍射线的 w 值, 按 Scherrer 公式, 晶粒(111)方向的尺寸 $Z = 0.89 \lambda / w \cos \theta$ ^[9], 这里 λ 为 X 射线波长, Z 值为 5.1 nm. 相比于 Ni 的晶粒度, 其他因素如应力等对 Ni(111) 峰宽化的影响可忽略不计. Ni 晶粒在 [111] 方向的尺寸仅略小于 Ni 亚层的厚度. 结合透射电子显微镜 (TEM) 结果和分析证实^[10,11], Ni/a-Si 多层调制膜 ($L = 16.0$ nm) 主要由多晶 Ni 和

非晶 Si 组成, Ni 晶粒尺寸 (z 方向) 与多层调制膜中 Ni 亚层厚度相当, 且绝大多数 Ni 晶粒及其晶界垂直于 Ni/a-Si 界面.

根据以上结果, 考虑多晶 Ni 亚层中一个垂直于 Ni/a-Si 界面的柱状 Ni 晶粒 (底面半径为 r , 长为 Z), 其体积 $V = \pi r^2 Z$, 若非晶化反应只发生在 Ni/a-Si 界面上, 形成的非晶相以平面方式生长, 则 Ni 晶粒的大小只在 z 方向上发生变化, 即 Z 减小, r 不变. 因为 Ni(111) 衍射峰积分强度 I_{int} 与 Ni 晶粒的体积 V 成正比, 即 $I_{\text{int}} \propto V_{\text{Ni}}$, Z 与半高宽 w 成反比, 即 Z 与 $1/w$ 成正比, 所以这时 I_{int} 与 $1/w$ 的相对变化应该是一样的. 如果非晶化反应不仅发生在 Ni/a-Si 界面上, 而且发生在 Ni 晶界上, 这时 r 也随非晶化的进行逐渐减小, Ni 晶粒的体积 V 就会减小得较快, 所以 I_{int} 会比 $1/w$ 随退火温度和时间变化得快. 因此, 通过测量积分强度 I_{int} 和半高宽 $1/w$ 的变化, 可较精确分析测定 Ni/a-Si 界面上固相非晶化反应过程.

Ni/a-Si 多层调制膜在不同温度下原位 X 射线衍射图如图 1 所示, Ni(111) 衍射峰强度随退火温度增加而衰减, 这说明退火导致 Ni/a-Si 界面上发生了固相反应, 形成相是非晶 NiSi 相, 这也被 TEM 实验所证实^[10]. 在整个退火过程中, Ni(111) 峰的位置保持不变, 这意味着在固相非晶化反应过程中几乎没有 Si 原子固溶到 Ni 晶粒中 (在实验精度范围内), 所以由晶格畸变和成分变化造成的非均匀应力很小, 它对 Ni(111) 峰宽的影响相对于 Ni 晶粒的贡献可忽略不计.

图 2 示出 Ni(111) 衍射峰的相对积分强度 $I_{\text{int}}/I_{\text{int},0}$ 和相对半高宽倒数 w_0/w 随退火时间的变化 (下标 0 表示退火时间 $t=0$). 如图 2 所示, 积分强度 I_{int} 和半高宽倒数 $1/w$ 都随退火时间的增加而减小, 但是相对积分强度 $I_{\text{int}}/I_{\text{int},0}$ 比相对半高宽倒数 w_0/w 随退

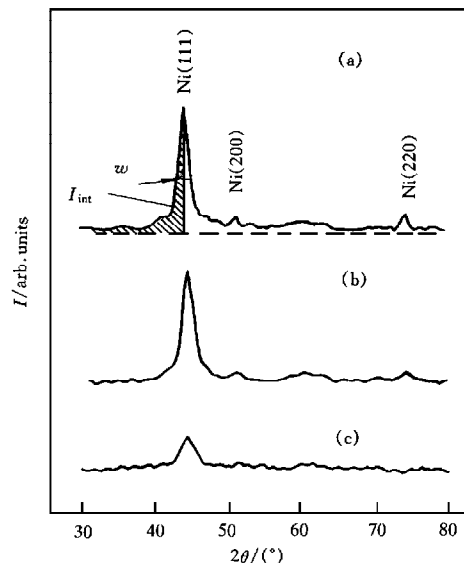


图 1 Ni/a-Si 多层调制膜在不同温度下原位 X 射线衍射图 (a) 为沉积态; (b) 为 613 K 退火; (c) 为 673 K 退火 6 h

火时间的衰减要快得多,而且其衰减速率的差距随退火温度和时间增加越来越大.这个结果结合以上的分析,证明在 Ni/a-Si 多层膜 Ni/a-Si 界面上和多晶 Ni 亚层 Ni 晶粒的晶界上都发生了固相非晶化反应, Ni 晶界作为 Si 的快扩散通道,促使 Ni 晶界上的固相非晶化反应. Ni 亚层中 Ni 晶界很可能是高角晶界,因而具有敞形结构(open structure),这种结构在低温下 ($T < 673$ K) 仍能保持稳定,所以 Ni 晶界这个快扩散通道在低于 673 K 的温度下仍能发挥作用,致使 Ni 晶界上固相非晶化反应可连续进行.在 Ni/a-Si 多层膜中,互扩散是非对称的, Ni 是快扩散元素^[12],但 Ni 晶界非晶化反应现象说明在多晶 Ni/a-Si 多层膜固相非晶化反应中, Si 的扩散不能忽略,因为具有敞形结构的 Ni 晶界为 Si 提供了快扩散路径,造成界面上非晶化反应.

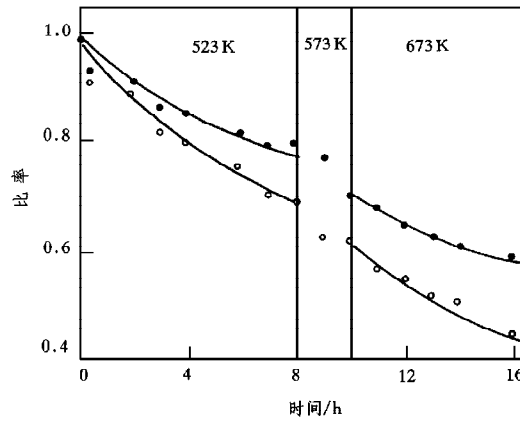


图2 Ni(111)衍射峰相对积分强度 $I_{\text{int}}/I_{\text{int},0}$ 和相对半高宽倒数 w_0/w 随退火时间的变化 ●为 w_0/w ; ○为 I_{int}/I_0

3 Ni/a-Si 多层膜 Ni 亚层晶界上非晶化反应热力学和动力学分析

根据 Ni-Si 的亚稳自由能图可定性地解释 Ni/a-Si 界面上固相非晶化反应^[13].我们引入同样的方法来解释 Ni 晶界上固相非晶化反应的热力学和动力学过程,以加深对 Ni 晶界上非晶化反应机制的理解.图 3 示出 Ni/a-Si 多层膜中固相非晶化反应的简单模型.在沉积态[见图 3(a)], Ni 晶界上无非晶化反应.设原始 Ni 晶界是高角晶界,这种晶界的界面能 ΔG_i 可根据 Miedema 的固/固界面能(与两种不同的晶格的失配能有关)计算公式估算^[14].对于由 A 和 B 两种不同组元组成的非共格固体/固体(简称 S/S)界面,其界面能可由下式给出:

$$\Delta G_i = \Delta G_{\text{SS}}^{\text{A-B}} = 0.15 C_0 v_A^{2/3} (\gamma_A + \gamma_B), \quad (1)$$

式中 C_0 为常数, $C_0 = 4 \times 10^8$, v_A 为原子 A 的原子体积, γ_A , γ_B 分别为温度 $T = 0$ K 时 A, B 组元的固体表面能,其值可从文献[15]中查得.对于由 A, B 两种组元组成的固体/液体界面(简称 S/L 界面, A 为固体, B 为液体)的自由能可根据下式得到:

$$\Delta G_{\text{SL}}^{\text{A-B}} = \Delta H_{\text{A}}^{\text{溶解}} + 2RT_R [(\gamma_A^{2/3})/(\gamma_B^{2/3})] + \Delta H_{\text{A}}^{\text{固体}}, \quad (2)$$

式中 $\Delta H_{\text{A}}^{\text{溶解}}$ 为熔融焓, T_R 为反应温度, $\Delta H_{\text{A}}^{\text{固体}}$ 为原子 A 在原子 B 中的溶解焓.若非晶化反应在晶界上发生, Ni 晶界上有非晶 NiSi 相形成,原来的 Ni/Ni 晶界演化成两个 Ni/a-Ni_xSi_{1-x}界面,如图 3(b)所示,其自由能发生变化.设 Ni 晶界上非晶层厚为 $2d$,其自由能 $\Delta G_a(x)$, Ni/a-NiSi 的界面能设为 $\Delta G_{\text{SL}}^{\text{Ni/a-NiSi}}(x)$,这时 Ni 晶界的自由能变成

$$\Delta G_i = 2[\Delta G_a(x) + \Delta G_{\text{SL}}^{\text{Ni/a-NiSi}}(x)], \quad (3)$$

式中 x 为 Ni 元素的原子百分比, $\Delta G_a(x)$ 按 Schwarz 等人^[13] 的方法计算, 计算时 d 的取值对应于 Spaepen^[16] 对 S/L 界面上液相层厚度值. 根据(2)式可估算 $\Delta G_{SL}^{Ni/a-NiSi}(x)$ 值, 通过扩展 Miedema 的估算任意 S/L 界面能的方法, 把所有非晶相视为过冷液相来粗略地估计:

$$\Delta G_{SL}^{Ni/a-NiSi}(x) = \Delta G_a^{溶解} + 2RT_R[x + (1-x)(v_A^{2/3})/(v_B^{2/3})] + \Delta H_{Ni/a-NiSi}^{固体} \quad (4)$$

由于 $\Delta G_{SL}^{Ni/a-NiSi}(x)$ 与 Ni 和 a-Ni_xSi_{1-x} 相互作用的成分 x 有关, 可按 Miedema 的 Ni 于液态 Ni_xSi_{1-x} 的溶解热公式求得

$$\Delta H_{Ni/a-NiSi}^{固体} = f_{BA}(\gamma)\Delta H_{Ni/Si}^{固体}, \quad (5)$$

$\Delta H_{Ni/Si}^{固体}$ 为一定成分下 Ni 在液态 Si 中的溶解热, 可由 Miedema 半经验公式求得^[14].

$f_{BA}(\gamma)$ 为 AB 合金中原子 A 的 Ni 被原子 B 的 Si 平均包围程度. 对于非晶相, 考虑到其化学短程序, γ 取 5^[17]. 按以上公式得到 Ni-Si 自由能曲线见图 4. 如图 4 所示, 未发生固相非晶化反应的 Ni 晶界[见图 3(a)]的自由能比有非晶相形成的 Ni 晶界[见图 3(b)]的自由

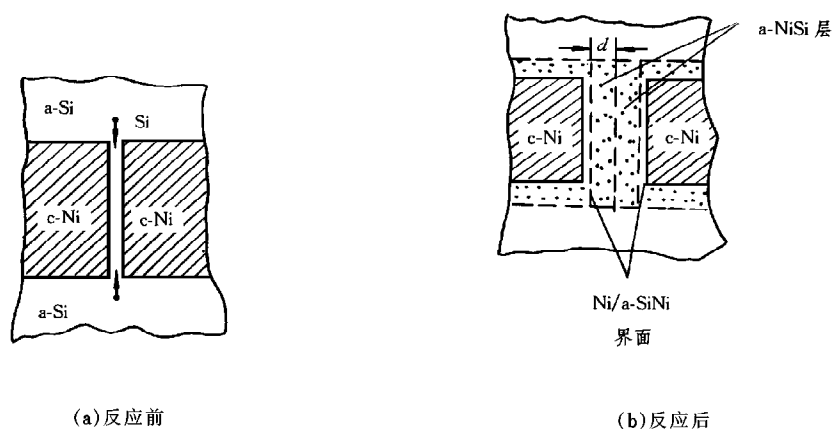


图 3 Ni/a-Si 多层膜中非晶化反应的简单模型

能高, 因而在热力学上是不稳定的. 它们之间的能量差为 Ni 晶界上的固相非晶化反应提供了反应驱动力. 其驱动力大小为

$$\Delta G(x) = \Delta G_i - \Delta G_f = \Delta G_i - 2[\Delta G_a(x) + \Delta G_{SL}^{Ni/a-NiSi}(x)]. \quad (6)$$

如图 4 所示, 在整个成分范围内, 都有 $\Delta G(x) > 0$. 以上计算结果表明 Ni 晶界上的固相非晶化反应具有很大的反应驱动力, 在热力学上是有利反应的. 而且在成分为 45 at% Ni 处最易形成非晶相, 因为此处驱动力最大. 在动力学上, 高角晶界作为 Si 原子的快扩散通道, 促进了 Ni 晶界上的固相反应. 对于 Ni/a-Si 多层膜, 非晶相具有比其他晶态硅化物低得多的形核势垒或高得多的形核速率, 在固相反应中优先形成. 因此, Ni 晶界上的固相非晶化反应可以从热力学和动力学上得到较好的说明.

根据以上实验结果及分析, 得到 Ni/a-Si 多层膜中固相非晶化反应的新模型如下:

在 Ni/a-Si 多层膜中, 非晶化反应发生在 Ni/a-Si 界面及多晶 Ni 亚层中 Ni 晶界上. 在

Ni/a-Si 界面上非晶相以平面方式形核长大. Ni 晶界作为 Si 的快扩散通道促成了 Ni 晶界上互扩散导致的固相非晶化反应. Ni 晶界上的固相非晶化反应是 Ni/a-Si 多层膜界面上固相非晶化反应的补充.

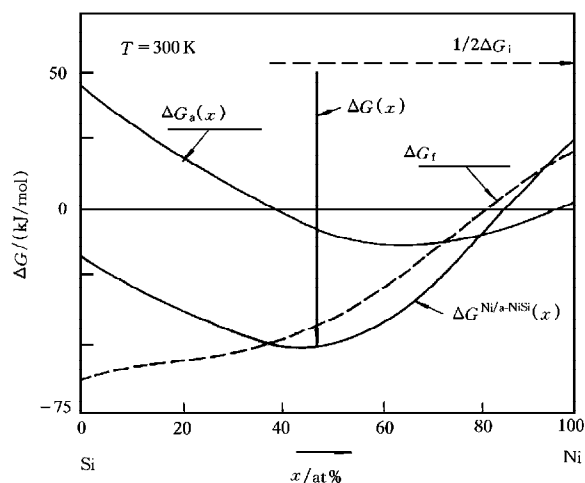


图4 Ni-Si 系晶界上固相非晶化反应的自由能图

4 结 论

原位 X 射线衍射法研究表明: 在 Ni/a-Si 多层膜中, 非晶化反应不仅发生在 Ni/a-Si 界面上(在 Ni/a-Si 界面上非晶相以平面方式长大), 而且也在多晶 Ni 亚层中 Ni 晶界上发生. Ni 晶界作为 Si 的快扩散通道, 促成了 Ni 晶界上互扩散导致的固相非晶化反应. Ni 晶界上的固相非晶化反应可由给出的热力学和动力学分析加以解释. Ni 晶界上的固相非晶化反应是 Ni/a-Si 多层膜固相非晶化反应途径之一.

- [1] W. L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**(1986), 81.
- [2] B. M. Clemens, R. Sinclair, *MRS Bulletin XV*, (2)(1990), 19.
- [3] W. H. Wang, H. Y. Bai, Y. Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 4313.
- [4] L. A. Clevenger, C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 1325.
- [5] H. Nakajima, M. Lkebe, Y. Muto *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 1637.
- [6] H. Y. Bai, W. H. Wang, Y. Zhang *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **137**(1993), 411.
- [7] Wang Wei-hua, Bai Hai-yang, Wang Wen-kui, *Acta Physica Sinica*, **42**(1993), 1499 (in Chinese).
- [8] A. M. Hollander, B. J. Thijssse, E. J. Mittemeijer, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 5481.
- [9] E. Warren, *X-Ray Diffraction*(Addison-Wesley, Reading, MA, 1969), p. 41.
- [10] W. H. Wang, H. Y. Bai, H. Chen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 7217.
- [11] W. H. Wang, H. Y. Bai, W. K. Wang, *Mater. Sci. Eng.*, **A179-180**(1994), 229.
- [12] W. K. Chu, H. Krautic, J. W. Mayer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 454.
- [13] R. B. Schwarz, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 415.
- [14] A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion in Metals*(North Holland, Amsterdam, 1988), p. 137.

- [15] A. R. Miedema, *Z. Metall.*, **69**(1978), 287.
[16] F. Spaepen, *Acta Metall.*, **23**(1975), 795.
[17] A. W. Weeber, *J. Phys.*, **F17**(1988), 809.

AMORPHIZATION REACTION PROCESS IN Ni/AMORPHOUS Si MULTILAYER

WANG WEI-HUA¹⁾ BAI HAI-YANG²⁾ WANG WEN-KUI¹⁾

1)(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

2)(*Center of Cryogenic Technology, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 22 September 1997; revised manuscript received 19 December 1997)

ABSTRACT

Solid state amorphization reaction process in Ni/amorphous Si multilayers has been quantitatively studied by using in situ X-ray diffraction. An amorphous formation and growth model is suggested for elucidating the solid state reaction in the Ni/amorphous Si multilayers. Thermodynamic and kinetic interpretations for the amorphization reaction at grain boundaries in Ni sublayers are presented.

PACC: 6140; 6865; 8120