

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

ЗАМУЛКО СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ



УДК 669.548.55

ФОРМУВАННЯ СИЛІЦИДНИХ ФАЗ ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ  
ДИФУЗІЇ В СИСТЕМАХ «ПЛІВКОВІ  
ШАРИ (5 - 30 нм) Ni Ti, - МОНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ»

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор,  
заслужений діяч науки і техніки України  
**Сидоренко Сергій Іванович.**  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут",  
завідувач кафедри фізики металів

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, с.н.с.  
**Сміян Олег Дмитрович.**  
Інститут електрозварювання  
ім. Є.О. Патона НАН України,  
провідний науковий співробітник

доктор технічних наук, професор  
**Белоус Михайло В'ячеславович.**  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут",  
професор кафедри загальної фізики і фізики твердого тіла

**Провідна установа:** Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова  
НАН України (м. Київ)

Захист відбудеться 20 березня 2006 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради К26.002.12 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, ІФФ, корпус №9 ауд. 203.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" за адресою: м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий лютого 2006 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради К26.002.12  
кандидат технічних наук, доцент



Л.М. Сиропоршнев

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розв'язання багатьох проблем нано- і мікроелектронних силіцидних технологій безпосередньо пов'язано з розвитком та розробкою науково обґрунтованих принципів керування процесами дифузійного фазоутворення в плівкових системах «метал-кремній».

Процеси дифузійної взаємодії компонентів при формуванні силіцидних шарів шляхом термічно активованої реакції між металом та кремнієм визначають фізичні і технологічні властивості плівкових елементів, їх температурну та часову стабільність і у кінцевому рахунку надійність роботи мікроприладів.

Значна кількість робіт присвячена системам «плівка металу (200 - 300 нм) - монокристалічний кремній». В той же час число робіт, присвячених системам з надтонкими металевими шарами (< 50 нм) на кремнії, значно менша, хоча перспективи використання таких систем зумовлені бурхливим розвитком нанотехнологій. Послідовність силіцидних фаз, що формуються в тонкоплівкових наноструктурах, може істотно відрізнятись від тієї, що передбачається діаграмами фазової рівноваги для відповідних масивних матеріалів. При твердотільних реакціях, що ініційовані підвищенням температури, можуть формуватись фази, нетипові для масивного стану, утворюватись гетероструктури як суміш двох і більше фаз. Таким чином загальні закономірності процесів дифузійного формування структури, фазового складу та властивостей тонкоплівкових силіцидів не можна сьогодні вважати такими, що встановлені в повній мірі.

Тому завдання експериментального дослідження механізмів структурних та фазових перетворень, кінетики реакційної дифузії при формуванні силіцидних фаз в системах з металевими шарами нанометрових товщин (5 - 30 нм) на монокристалах кремнію, що мають перспективу практичного використання, є актуальним як у науковому, так і в практичному відношенні.

Обмеженість математичного опису нових задач дифузії з реакцією, які виникають в сучасних дослідженнях нанометрових шарів, необхідних розрахункових даних обмежує наукове прогнозування та можливості оптимізації технологічних процесів, зокрема - термічної обробки, з метою створення певних структурно-фазових станів в плівкових структурах «метал-кремній». Тому розгляд задач масопереносу в новій - більш складній - постановці набуває особливого значення, що також підтверджує актуальність вибраної тематики.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно планам наукових робіт кафедри фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" в рамках науково-дослідних тем: «Термоіндукований масоперенос у поверхневих шарах та на границях розділу тонкоплівкових структур на основі перехідних металів» (№ держ. реєстрації 0100U006529), «Дослідження міжшарових взаємодій у системах «3d- перехідний метал – кремній» методами експериментальної та теоретичної магнітооптичної спектроскопії» (№ держ. реєстрації 0100U002916), «Формування нанорозмірних плівок NiSi та Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> на монокристалічному кремнії» (№ держ. реєстрації 0104U003247) Міністерства освіти і науки України.

**Мета роботи** полягає у експериментальному дослідженні та теоретичному моделюванні

процесів термостимульованої реакційної дифузії в системах «плівкові шари Ni (Ti, Ni-Ti) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал Si<sub>(001)</sub>».

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні **наукові завдання дослідження**:

1. Встановити механізми структурних та фазових перетворень в процесах реакційної дифузії, дослідити концентраційні неоднорідності при формуванні силіцидних фаз в системах «плівкові шари Ni (Ti, Ni-Ti) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал Si<sub>(001)</sub>» під впливом термічної обробки при 723 К - 1273 К.

2. Запропонувати моделі дифузійного росту включень силіцидних фаз в об'ємному середовищі, що є вичерпним джерелом дифузанта, в рамках ряду задач дифузії в новій постановці.

3. Показати можливість практичного використання отриманих в роботі розв'язків дифузійних задач в новій постановці для прогнозування росту нових фаз (модель ансамблю частинок в середовищі, що є вичерпним джерелом дифузанта).

**Об'єкт дослідження:** закономірності масопереносу, фазових перетворень, структурно-концентраційних змін в системах Ni-Si<sub>(001)</sub>, Ti-Si<sub>(001)</sub>, Ni-Ti-Si<sub>(001)</sub>, Ti-Ni-Si<sub>(001)</sub> при термічній обробці.

**Предмет дослідження:** процес формування певних структурно-фазових станів в плівкових системах з металевими шарами нанометрових товщин на монокристалах Si<sub>(001)</sub> при термічній обробці.

**Методи дослідження:** для експериментальних досліджень використовувались мас-спектрометрія вторинних іонів (МСВІ), електронна оже-спектроскопія (ЕОС), просвічуюча електронна мікроскопія поперечних зрізів, растрова електронна мікроскопія, резистометрія, рентгенофазовий аналіз.

#### **Наукова новизна роботи.**

1. Запропоновано багатостадійну модель структурних та фазових перетворень в процесах реакційної дифузії в системах «плівкові шари Ni (Ti) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал Si<sub>(001)</sub>» при термічній обробці в інтервалі температур 773К-1273К, а саме:

- утворення проміжних силіцидних фаз в області границі розділу металевої плівки з Si<sub>(001)</sub>;
- дифузія атомів металу з проміжних силіцидних фаз в монокристал Si<sub>(001)</sub> за об'ємним механізмом;
- зародження на границі розділу „проміжний силіцид-Si<sub>(001)</sub>” включень кінцевої стабільної фази MeSi<sub>2</sub> (де Me - Ni, Ti) різної геометричної форми;
- ріст включень MeSi<sub>2</sub> за рахунок дифузійного розчинення проміжної силіцидної фази;
- взаємна дифузія атомів Me та Si з формуванням включень MeSi<sub>2</sub> в об'ємі монокристалу Si<sub>(001)</sub>;
- просторова самоорганізація включень MeSi<sub>2</sub> в реакційній зоні.

2. Вперше виконано порівняльний аналіз концентраційних розподілень компонентів при формуванні силіцидних фаз в системах Ni(24 нм)-Ti(5 нм)-Si<sub>(001)</sub> та Ti(5 нм)-Ni(24 нм)-Si<sub>(001)</sub> при термічній обробці в інтервалі температур 723К-1273К. Виявлено ефект „дифузійної перебудови”

системи Ni-Ti-Si в систему Ti-Ni-Si при температурі відпалу 723 К, зумовлений процесом масопереносу речовини з шару Ti до зовнішньої поверхні; розподіли компонентів за товщиною в системах Ni(24 нм)-Ti(5 нм)-Si<sub>(001)</sub> та Ti(5 нм)-Ni(24 нм)-Si<sub>(001)</sub> при T≥723 К практично співпадають; термічна стабільність силіциду нікелю NiSi характеризується температурою 973К.

3. Особливу роль в дифузійному масопереносі компонентів при термічній обробці систем „плівкові шари Ni, Ti нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал Si<sub>(001)</sub>” відіграє зовнішня поверхня: процеси, що розвиваються на зовнішній поверхні, термодинамічно обумовлюють масоперенос компонентів в об’ємі тонкоплівкової системи; зовнішня поверхня є стоковою для атомів титану, коли титан є проміжним шаром; коли на поверхні утворюється оксид титану, зовнішня поверхня відіграє роль дифузійного бар’єру для атомів речовини глибинних шарів.

4. В рамках задач масопереносу у новій постановці запропоновано моделі дифузійного росту нових фаз: модель дифузії з реакцією в системі ”підкладинка – шар скінченої товщини”; модель масопереносу у плоскошаровій системі «тверда фаза - рідка фаза - тверда фаза»; модель дифузійного росту ансамблю частинок нової фази різної геометричної форми в об’ємному середовищі, що є вичерпним джерелом дифузанта; одержані числовими методами розв’язки ряду початково-крайових задач дифузії в новій постановці та результати комп’ютерного моделювання дозволяють прогнозувати дифузійний ріст частинок нових фаз: визначати розмір частинок на всіх етапах термічної обробки пересичених твердих розчинів, тривалість відпалу матеріалів при даній температурі для досягнення певного розміру частинок, зокрема - максимального, швидкість росту включень та концентрацію дифузанта в області границі розділу фаз на різних стадіях відпалу, розраховувати параметри дифузії.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані у роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності мають практичне значення для розробки технологічних режимів створення певних структурно-фазових станів, що мають перспективу впровадження в мікро- та наноелектроніці.

Результати роботи використовуються в навчальному процесі в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" при викладанні курсів матеріалознавчого спрямування "Металознавство і термічна обробка металів", "Термодинаміка та кінетика дифузії у металах", "Комп’ютерне моделювання процесів тепло- та масопереносу".

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок дисертанта полягає у плануванні, підготовці, самостійному виконанні та обробці результатів експериментальних досліджень, зокрема - проведення досліджень за допомогою спектральних методів, вивчення мікроструктури за допомогою растрової та просвічуючої електронної мікроскопії, визначення фазового складу та електрофізичних властивостей. Здобувач приймав безпосередню участь в математичній постановці нових дифузійних задач, розробці алгоритмів комп’ютерного моделювання, програмуванні, проведенні числових розрахунків.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи обговорювались і доповідались на чотирьох наукових конференціях: Всеукраїнська конференція молодих вчених

«Металознавство та термічна обробка металів», присвячена 100-річчю від дня народження М.П. Брауна, 26-28 лютого 2003 р., Київ; International conference «Diffusion in Materials» (DIMAT 2004), 18 - 23 July 2004, Krakow, Poland; Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості» (НАНСИС 2004), 12-14 жовтня, м. Київ; International conference „First International Conference on Diffusion in Solids and Liquids“ (DSL-2005), 6 - 8 July 2005, Aveiro, Portugal.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 7 друкованих робіт, з яких 4 - статті у наукових журналах, що входять до переліку ВАК України, і тези 3-х доповідей на науково-технічних конференціях

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків і 4-х додатків, загальний обсяг – 221 сторінки машинописного тексту, який містить 84 рисунки і 16 таблиць та список використаних джерел з 152 найменувань..

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, зазначений особистий внесок здобувача, приведено дані про апробацію результатів роботи та публікації, про зв'язок з науковими програмами та темами.

**У першому розділі** "ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД" проаналізовано літературні дані за тематикою дисертаційного дослідження, окреслено стан сучасних уявлень про реакційну дифузію, зокрема, - системах «метал - кремній». Особливу увагу присвячено термодинамічним характеристикам систем «метал - кремній», закономірностям фазових перетворень, кінетиці формування силіцидних фаз. Проаналізовано літературні дані щодо розвитку твердотільних реакцій в системах Ti-Si, Ni-Si та Ni-Ti-Si. Показано, що послідовність формування в плівкових системах силіцидних фаз може істотно відрізнятися від послідовності, що передбачається діаграмами фазової рівноваги для відповідних масивних матеріалів. Звертається увага на те, що обмеженість математичного опису дифузійного росту силіцидних фаз певною мірою обмежує наукове прогнозування з метою розробки технологій мікроприладобудування.

На основі аналізу літературних джерел визначено напрями досліджень.

**Другий розділ** "МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ" містить методичні основи досліджень, характеристику об'єктів дослідження та методів їх одержання.

Тонкоплівкові системи Ni(10 нм)-Si<sub>(001)</sub>, Ti(30 нм)-Si<sub>(001)</sub>, Ni(10 нм)-C(1 нм - 3 нм)-Si<sub>(001)</sub>, Ni(24 нм)-Ti(5 нм)-Si<sub>(001)</sub>, Ti(5 нм)-Ni(24 нм) - Si<sub>(001)</sub> отримані магнетронним осадженням шарів титану та нікелю на кремнієву підкладку КДБ 45/01(001) в атмосфері аргону (10<sup>-1</sup> Па). Термічний відпал здійснювався галогенними лампами в атмосфері проточного азоту в діапазоні температур 723К-1273К (30 секунд), термічний відпал системи Ti (10нм) -Si<sub>(001)</sub> при 1223 К тривалістю 180 с та 900 с проводився також у вакуумі 10<sup>-6</sup> Па.

Основними методами дослідження було обрано електронну оже-спектроскопію та мас-спектрометрію вторинних іонів, які є найефективнішими з точки зору поєднання методики кількісного аналізу та високого рівню пошарового розділення з можливістю дослідження різноманітних типів дифузійних режимів обробки тонких плівок. Використовувались також інші фізичні методи досліджень: рентгенофазовий аналіз, растрова електронна мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія поперечних зрізів, резистометрія.

Отримання різноманітної інформації про структуру, фазовий та хімічний склад, фізичні властивості об'єктів дослідження за допомогою комплексу методів досліджень забезпечило підвищену надійність та достовірність експериментальних результатів та висновків роботи.

**В третьому розділі "МЕХАНІЗМИ СТРУКТУРНИХ ТА ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ПРОЦЕСАХ РЕАКЦІЙНОЇ ДИФУЗІЇ В СИСТЕМАХ Ni-Si<sub>(001)</sub>, Ti-Si<sub>(001)</sub> ПРИ ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ"** експериментально досліджено процеси термостимульованої реакційної дифузії в тонкоплівкових системах Ni-Si та Ti-Si.

Запропоновано багатостадійну модель структурних та фазових перетворень в процесах реакційної дифузії в системах «плівкові шари Ni (Ti) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал Si<sub>(001)</sub>» при термічній обробці в інтервалі температур 773K-1273K, а саме:

- утворення проміжних силіцидних фаз в області границі розділу металевої плівки з Si<sub>(001)</sub>;
- дифузія атомів металу з проміжних силіцидних фаз в монокристал Si<sub>(001)</sub> за об'ємним механізмом;
- зародження на границі розділу „проміжний силіцид-Si<sub>(001)</sub>” включень кінцевої стабільної фази MeSi<sub>2</sub> (де Me - Ni, Ti) різної геометричної форми;
- ріст включень MeSi<sub>2</sub> за рахунок дифузійного розчинення проміжної силіцидної фази;
- взаємна дифузія атомів Me та Si з формуванням включень MeSi<sub>2</sub> в об'ємі монокристалу Si<sub>(001)</sub>;
- просторова самоорганізація включень MeSi<sub>2</sub> в реакційній зоні.

Геометрична форма, розмір, щільність та взаємне розташування включень силіцидної фази визначається режимом термічної обробки; за характером морфологічних змін в реакційній зоні процес є подібним до розпаду пересичених твердих розчинів.

Хоча закономірності дифузійних процесів у плоскошарових вакуумних конденсатах металів, які представлені наведеною багатостадійною моделлю, є загальними для досліджуваних в роботі систем, але для кожної конкретної системи можуть спостерігатися деякі особливості, що зумовлені термодинамічними та кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів.

Для системи Ni(10 нм)/ Si<sub>(001)</sub> в інтервалі температур 773 K - 1273 K багатостадійна модель включає в себе (рис.1): утворення шару полікристалічного силіциду NiSi в області границі розділу плівки Ni з Si<sub>(001)</sub>; дифузію атомів Ni з проміжної силіцидної фази NiSi в монокристал Si<sub>(001)</sub> за об'ємним механізмом; зародження на границі розділу NiSi-Si<sub>(001)</sub> включень епітаксійної фази NiSi<sub>2</sub>; ріст сферичних включень фази NiSi<sub>2</sub> за рахунок дифузійного розчинення шару проміжної фази NiSi; взаємну дифузію атомів Ni та Si з формуванням включень епітаксійної

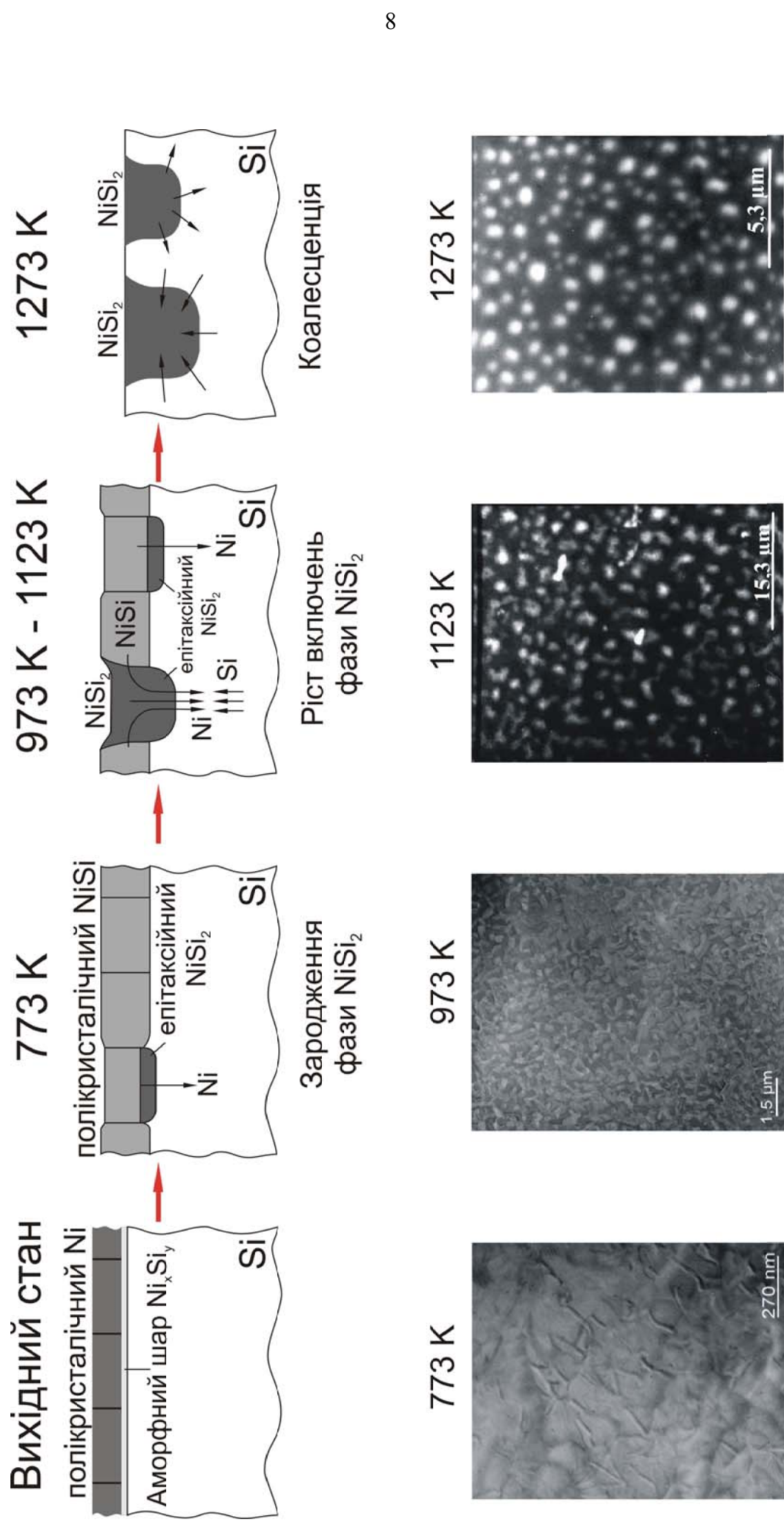


Рис. 1. Багатостадійна модель формування включень фази  $\text{NiSi}_2$  в системі  $\text{Ni}(10 \text{ nm})\text{-Si}_{(001)}$  при термічній обробці



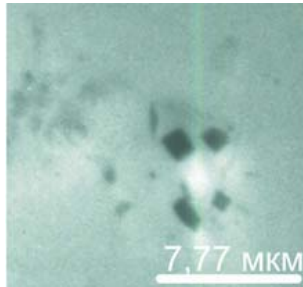
фази  $\text{NiSi}_2$  в об'ємі монокристалу  $\text{Si}_{(001)}$ ; коалесценцію включень  $\text{NiSi}_2$  в реакційній зоні.

Коефіцієнти дифузії нікелю в інтервалі температур 773 К - 1273 К, розраховані за отриманими експериментальними даними, наведені в таблиці 1. Результати узгоджуються із відомими літературними даними (B.A. Julies, D. Knoesen, R. Pretorius, D. Adams. A study of the NiSi to  $\text{NiSi}_2$  transition in the Ni-Si binary system.//Thin Solid Films.– 1999. – №347. – P. 201 – 207).

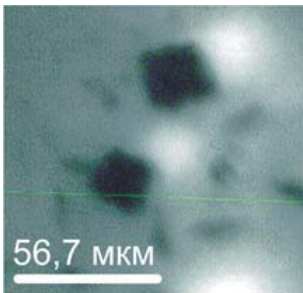
Таблиця 1

**Коефіцієнти дифузії нікелю при формуванні силіцидів  
 $\text{NiSi}$  та  $\text{NiSi}_2$  в системі  $\text{Ni}(10 \text{ нм})\text{-Si}_{(001)}$**

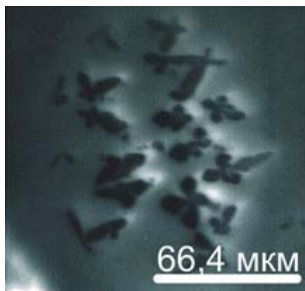
п\п	Силіцид	Температура відпалу	Довжина дифузійного шляху, см	Коефіцієнт дифузії нікелю, $\text{см}^2/\text{с}$
1	$\text{NiSi}$	773 К	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-13}$
2	$\text{NiSi}_2$	1123 К	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
3	$\text{NiSi}_2$	1273 К	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$



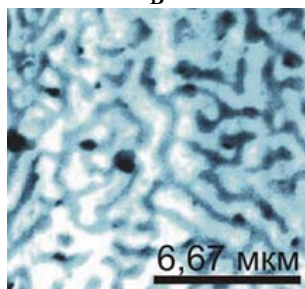
а



б



в



г

Рис. 2. Мікроструктура поверхні плівкової системи  $\text{Ti}(30 \text{ нм})/\text{Si}_{(001)}$  після відпалів: 1123К, 30 с (а); 1173К, 30 с (б); 1223К, 30 с (в); 1223К, 900 с (г)

У випадку, коли між шаром  $\text{Ni}$  та монокристалом  $\text{Si}$  знаходиться прошарок вуглецю товщиною  $1 \div 3$  нм, розвиток дифузійних процесів в інтервалі температур 1173-1273 К також веде до формування включень силіцидної фази  $\text{NiSi}_2$ , форма яких при більш високих температурах термічної обробки поступово наближається до сферичної.

Для системи  $\text{Ti}(30 \text{ нм})\text{-Si}_{(001)}$  в інтервалі температур 773 К - 1273 К багатостадійна модель включає в себе: утворення проміжної силіцидної фази  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в області границі розділу плівки  $\text{Ti}$  з  $\text{Si}_{(001)}$ ; дифузію атомів  $\text{Ti}$  з проміжної силіцидної фази  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в монокристал  $\text{Si}_{(001)}$  за об'ємним механізмом; зародження на границі розділу  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{-Si}_{(001)}$  включень фази  $\text{TiSi}_2$  (нестабільної модифікації С49); ріст включень  $\text{TiSi}_2$  (стабільної модифікації С54) ромбічної форми за рахунок дифузійного розчинення проміжної силіцидної фази  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ; взаємну дифузію атомів  $\text{Ti}$  та  $\text{Si}$  з формуванням включень  $\text{TiSi}_2$  в об'ємі монокристалу  $\text{Si}$ ; розвиток реакції  $\text{TiSi}_2 \rightarrow \text{TiSi}$ ; самоорганізацію включень силіцидних фаз в конгломератні утворення та їх дендритоподібний ріст (рис.2). В процесі ізотермічного відпалу при 1223 К формується періодична структура з виділень фази  $\text{TiSi}_2$  на монокристалічному кремнії (рис.2, г).

Фактором, що контролює швидкість масопереносу в системі

Ti-Si, є утворення на зовнішній поверхні шару (~3 нм) оксидів титану, який є «дифузійно непрозорим» до 1023 К. Зовнішня поверхня відіграє роль дифузійного бар'єру для атомів Si; за даними МСВІ максимальна концентрація титану зберігається на зовнішній поверхні у всьому дослідженому температурному інтервалі. Наявність Si на поверхні системи Ti-Si фіксується при температурі відпалу 1123 К.

**Четвертий розділ** "СТРУКТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНІ НЕОДНОРІДНОСТІ ПРИ ФОРМУВАННІ СИЛІЦИДНИХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ni-Ti-Si<sub>(001)</sub> та Ti-Ni-Si<sub>(001)</sub> ПІД ВПЛИВОМ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ" присвячено дослідженню двошарових систем Ni-Ti та Ti-Ni товщиною до 30 нм на монокристалах кремнію та виявленню впливу інверсії матеріалів шарів на розвиток дифузійних процесів.

Процеси термостимульованої реакційної дифузії в системі Ti(5нм)-Ni(24нм)-Si<sub>(001)</sub> в інтервалі температур 723 К - 1273 К приводять до наступних концентраційно-фазових змін:

- дифузії атомів нікелю в монокристал кремнію за об'ємним механізмом з формуванням проміжних силіцидних фаз Ni<sub>2</sub>Si та NiSi; формування інтерметаліда Ni<sub>3</sub>Ti в області границі розділу шарів Ni та Ti;
- вирівнювання концентрації нікелю за товщиною силіцидного шару з формуванням силіциду NiSi, накопичення атомів титану в області границі розділу з силіцидним шаром;
- збільшення товщини силіцидного шару за рахунок об'ємної дифузії атомів Ni в монокристал Si<sub>(001)</sub> та зародження фази NiSi<sub>2</sub> в області границі розділу з Si<sub>(001)</sub>; дифузія атомів титану в NiSi з формуванням потрійного силіциду Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> між поверхневим шаром титану і шаром силіцидних фаз;
- дифузійного розчинення фази NiSi та росту фази NiSi<sub>2</sub>; взаємної дифузії атомів титану та кремнію з формуванням фази TiSi<sub>2</sub>;
- подальшого росту фаз TiSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub> та дифузійного розчинення фази Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>.

Також як і для системи Ti-Si, в системі Ti-Ni-Si фактором, що контролює швидкість дифузійних процесів, є утворення оксидів титану на зовнішній поверхні. Зовнішня поверхня відіграє роль дифузійного бар'єру для атомів Ni та Si при T < 1123 К.

Структурні дослідження виявили, що включення силіцидних фаз при 1223 К мають форму близьку до сферичної (рис. 3).

Особливістю концентраційних змін при формуванні силіцидних фаз в системі Ni(24нм)-Ti(5нм)-Si<sub>(001)</sub> є масоперенос речовини з проміжного шару Ti до зовнішньої поверхні при 723 К, що веде до інверсії «розташування» матеріалів металевих шарів; розподіли компонентів за товщиною систем Ni(24 нм)-Ti(5 нм)-Si<sub>(001)</sub> та Ti(5 нм)-Ni(24 нм)-Si<sub>(001)</sub> після відпалу при T ≥ 723 К практично співпадають; термічна стабільність силіциду нікелю NiSi характеризується температурою 973К.

Ефект „дифузійної перебудови” системи Ni-Ti-Si в систему Ti-Ni-Si при температурі відпалу 723 К представлений на рис.4. В даному ефекті також проявляються закономірності, зумовлені роллю зовнішньої поверхні тонкоплівкових систем на монокристалах кремнію: процеси, що розвиваються при підвищених температурах на зовнішній поверхні, термодинамічно

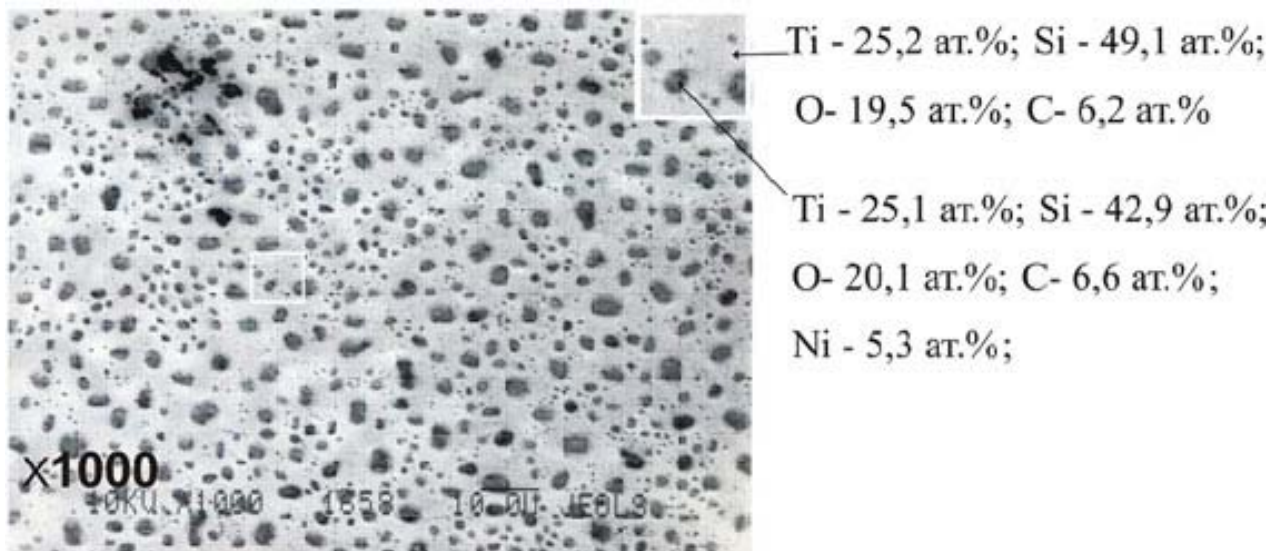


Рис. 3. Структура поверхні зразка системи Ti(5 нм)-Ni(24 нм)-Si<sub>(001)</sub> після відпалу при 1223К тривалістю 30 с

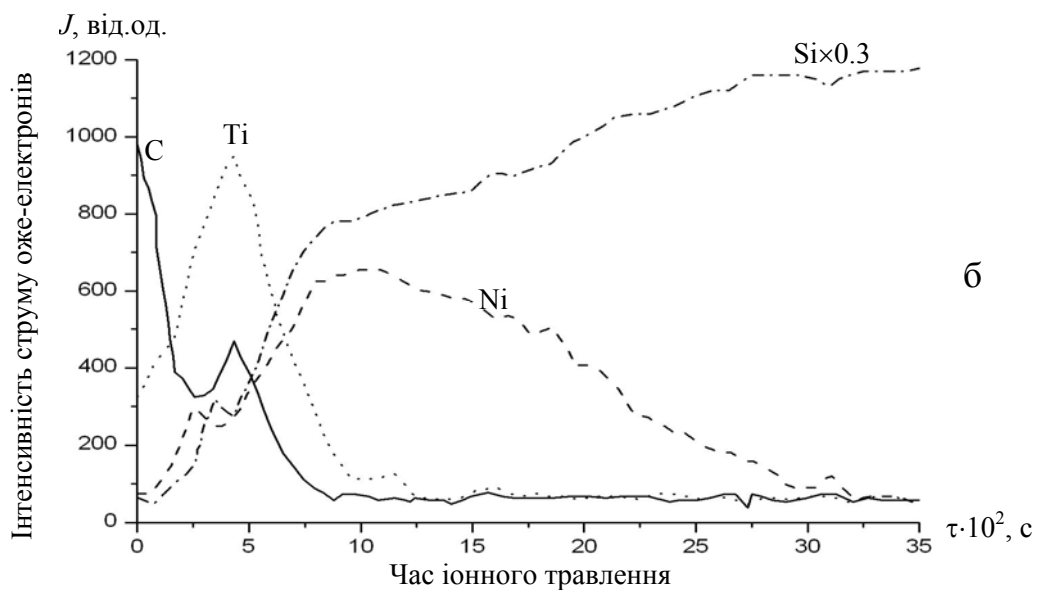
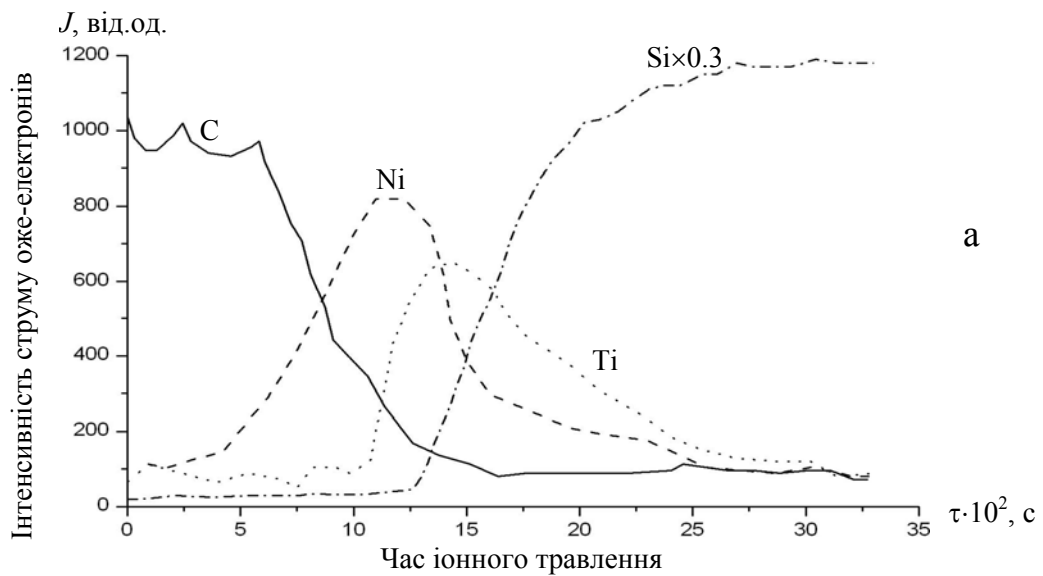


Рис. 4. Розподіл елементів системи Ni(24нм)-Ti(5нм)-Si<sub>(001)</sub> після осадження (а) та після відпалу при 723 К тривалістю 30 с (б) за даними електронної оже-спектроскопії

обумовлюють розвиток дифузійного масопереносу в об'ємі. Зовнішня поверхня є стоковою для атомів титану, коли титан є проміжним шаром (система Ni-Ti-Si). Коли на поверхні утворюється оксид титану (системи Ti-Si, Ti-Ni-Si), зовнішня поверхня відіграє роль дифузійного бар'єру для атомів речовини глибинних шарів.

**В п'ятому розділі "ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ РЕАКЦІЙНОЇ ДИФУЗІЇ"** запропоновано ряд задач масопереносу в новій - більш складній - постановці, наведено результати комп'ютерних експериментів.

Отримані в роботі експериментальні результати та розвинені модельні уявлення щодо процесів дифузійного фазоутворення в плівкових системах «метал - кремній» обумовили постановку ряду нових дифузійних задач. Перша група задач - для плоскошарових систем:

- Дифузія з реакцією в системі “підкладинка - шар кінцевої товщини” (модель передбачає переважну дифузію атомів металу в монокристал Si та наступне «дифузійне розчинення» металевго шару; припускається, що вся речовина з тонкого шару переноситься в масивну підкладинку з утворенням нової фази; враховується як коефіцієнт самодифузії речовини в шарі, так і коефіцієнт взаємодифузії компонентів);
- Дифузія в системі “тверда фаза - рідка фаза - тверда фаза” (модель передбачає дифузію речовини з рідкої фази обмеженого об'єму в шар твердої фази кінцевої товщини при умові, що на поверхні системи відбувається масообмін з оточуючим середовищем)\*;

Друга група задач - для моделювання росту включень нової фази в об'ємному середовищі пересичених твердих розчинів - в загальній постановці як задачі масопереносу з рухливою границею розділу фаз:

- Дифузійне зростання включень нової фази у об'ємному середовищі, що є вичерпним джерелом дифузанта (модель передбачає, що включення нової фази можуть бути плоскими, циліндричними або сферичними); для випадку дифузійного формування сферичних включень в сферичній області одержано чисельно - аналітичний розв'язок задачі та проведено комп'ютерне моделювання.

В основу математичної постановки задач покладені експериментальні дані про дифузійний перерозподіл компонентів і формування включень силіцидних фаз в досліджених системах Ni-Si, Ti-Si, Ti-Ni-Si та Ni-Ti-Si.

При розгляді задачі про формування включень нової фази в пересиченому твердому розчині в попередніх роботах (наприклад, - Зенер, 1949 р., Любов Б.Я., 1981 р.) зазвичай вважалося, що частинка нової фази росте в необмеженому середовищі - припущення, що включення є одиничним. Це дозволяє отримати точні розв'язки за допомогою аналітичних методів. Але такий спрощений підхід не відповідає реальній ситуації. Нами запропонована модель, в якій включення нової фази росте в ансамблі частинок за рахунок дифузійного перерозподілу надлишкового компоненту в деякій обмеженій області, яка прилягає до частинки. Геометрична

---

\* Така модель може бути використана для аналізу перерозподілу домішкових атомів в процесі термічної обробки, в процесі зростання на масивній підкладинці металевго шару з рідкої фази, при дегазації систем «розплав-кристал».

форма частинки може варіюватися. Задача поставлена для випадків коли включення є плоскими, сферичними або циліндричними.

У такій постановці задача про дифузійне зростання включення нової фази у об'ємному середовищі, що є вичерпним джерелом дифузванту, раніше не розглядалася.

При постановці дифузійної задачі для випадку формування сферичного включення нової  $\gamma$ -фази в пересиченому  $\alpha$ -твердому розчині (рис. 5) вважається, що частка та дифузійна область, яка її оточує, є сферичними об'єктами з радіусом  $r_\Phi(t) \geq 0$  і  $R$ . Тоді визначення динаміки росту включення  $\gamma$ -фази  $r = r_\Phi(t)$  та концентрації дифузванту у вихідній  $\alpha$ -фазі  $c = c(r, t)$  зводиться до розв'язання наступної початково-краєвої задачі:

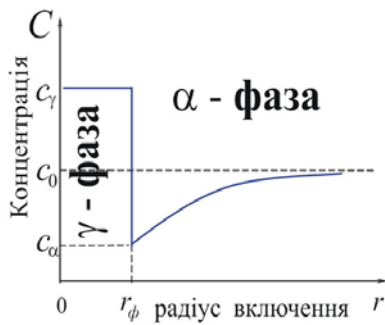
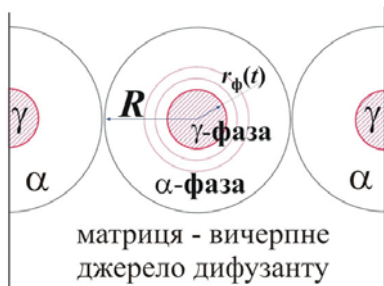


Рис. 5. Модель росту ансамблю частинок в матриці пересиченого твердого розчину - як вичерпного джерела дифузванту

$$D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad r_\Phi(t) < r < R < \infty, \quad t > 0,$$

$$c(r, 0) = c_0, \quad r_\Phi(0) < r < R,$$

$$c(r_\Phi(t), t) = c_\alpha, \quad t > 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad r = R, \quad t > 0,$$

$$D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} = \pm (c_\gamma - c_\alpha) \frac{dr_\Phi(t)}{dt}, \quad r = r_\Phi(t), \quad t > 0.$$

Запропонована математична модель та одержані розв'язки дозволяють побудувати концентраційні розподілення дифузванту в матриці в різні моменти часу та визначити динаміку росту радіусу сферичного включення нової фази залежно від початкової концентрації дифузванту в пересиченому твердому розчині ( $c_0$ ), рівноважної концентрації в  $\alpha$ - та  $\gamma$ - фазах ( $c_\alpha$ ,  $c_\gamma$ ), коефіцієнта дифузії та радіусу дифузійної області ( $R$ ).

Перевірку адекватності моделі проведено для сплаву Al-Li. Доведено, що запропонована модель узгоджується з результатами експериментальних досліджень і дозволяє прогнозувати розмір включень  $\delta'$ -фази  $Al_3Li$  на різних етапах дифузії.

Модельні розрахунки проведені також для ряду тонкоплівкових систем «метал-кремній». Результати числових розрахунків для системи Ni-Si наведені на рис. 6 та в табл. 2. Вони свідчать, що збільшення радіусу сферичного включення  $NiSi_2$  веде до перерозподілу концентрації кремнію у пересиченому твердому розчині (рис. 6, а). На початкових етапах дифузії надходження дифузванту у включення відбувається з незначної області, що прилягає до поверхні розділу фаз. На завершальних етапах - концентрація Si в твердому розчині практично вирівнюється і наближається до рівноважного значення  $c_\alpha$ .

Залежність радіусу включення  $NiSi_2$  від часу відпалу наведено на рис. 6, б. Для порівняння

показані також дані, одержані у рамках класичної моделі, тобто для випадку, коли область, що оточує включення нової фази, є необмеженою. Радіус сферичного включення росте необмежено у просторі (крива 1) і досягає деякого максимального значення у сферичній області (крива 2). Таким чином, результати комп'ютерного моделювання дозволяють прогнозувати розмір включення у даний момент часу, а також визначати його максимальний розмір ( $r_{\max}$ ).

Запропонована модель може бути використана для розв'язання і оберненої задачі: визначення коефіцієнту дифузії шляхом порівняння розрахункового значення радіусу сферичного включення з експериментально встановленим для даних температури та часу відпалу. Такий підхід застосовано для розрахунку коефіцієнтів дифузії Si в тонкоплівкових системах «метал-кремній» за результатами растрової електронної мікроскопії (табл. 2).

Отримані розв'язки поставлених в роботі дифузійних задач можуть бути використані для вирішення практичних проблем - визначення розміру включень нових фаз на всіх етапах термічної обробки пересичених твердих розчинів; часу відпалу матеріалів при даній температурі для досягнення певного розміру включень, зокрема, максимального; прогнозування швидкості росту включень та концентрації дифузанта в області границі розділу фаз на різних стадіях відпалу.

Таблиця 2

## Розрахунок коефіцієнтів дифузії Si за експериментальними даними

Системи	Термічна обробка	Експеримент		Моделювання		$D_{Si}$ , см <sup>2</sup> /с
		$r$ , см	$R$ , см	$r_{\max}$ , см	$\tau_{\max}$ , с	
Ni(10нм)-Si	1173-1223 К, 30 с	$3,35 \cdot 10^{-5}$ $8,49 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$ $7,87 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$ $3,99 \cdot 10^{-5}$	107 - 114	$6,7 \cdot 10^{-11}$ $1,05 \cdot 10^{-10}$
Ni(10нм)-Si	1223 -1273 К, 30 с	$4,27 \cdot 10^{-5}$ $9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$ $7,87 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	37,5 - 55	$3 \cdot 10^{-10}$ $8,7 \cdot 10^{-10}$
Ni(10нм)/(3нм)C/ Si	1223 -1273 К, 30 с	$4,92 \cdot 10^{-5}$ $6,27 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$ $2,9 \cdot 10^{-4}$	$6,16 \cdot 10^{-5}$ $6,61 \cdot 10^{-5}$	73 - 82	$2,55 \cdot 10^{-10}$ $3,99 \cdot 10^{-10}$
Ni(10нм)/(1нм)C/ Si	1223 -1273 К, 30 с	$1,05 \cdot 10^{-4}$ $8,84 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$ $1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$ $9,99 \cdot 10^{-5}$	90 - 101	$5,33 \cdot 10^{-10}$ $6,85 \cdot 10^{-10}$



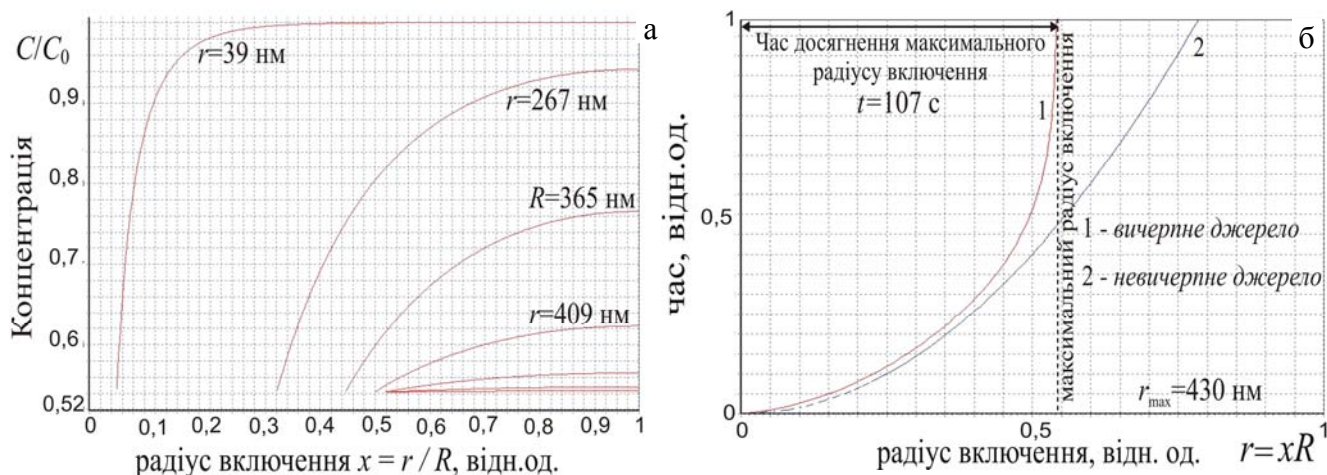


Рис. 6. Прогнозування росту включень силіцидної фази  $\text{NiSi}_2$  в системі  $\text{Ni}(10 \text{ нм})\text{-Si}_{(001)}$  ( $c_0=20 \%$ ,  $c_\alpha=10,83 \%$ ;  $c_\gamma=66 \%$ )

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

Із застосуванням методів мас-спектрометрії вторинних іонів, електронної оже-спектроскопії, рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії поперечних зрізів, растрової електронної мікроскопії, резистометрії досліджено вплив термічної обробки на процеси реакційної дифузії в системах «плівкові шари  $\text{Ni}$  ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni-Ti}$ ) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал  $\text{Si}_{(001)}$ » в інтервалі температур 723 - 1273К; проведено теоретичне моделювання процесів реакційної дифузії на основі математичних моделей ряду дифузійних задач в новій постановці.

Основні наукові і практичні результати, отримані в роботі, полягають у наступному:

1. Запропоновано і для досліджених систем експериментально підтверджено багатостадійну модель структурних та фазових перетворень в процесах реакційної дифузії в системах „плівкові шари  $\text{Ni}$  ( $\text{Ti}$ ) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал  $\text{Si}_{(001)}$ ” при термічній обробці в інтервалі температур 773К-1273К, яка включає в себе такі стадії:

- утворення проміжних силіцидних фаз в області границі розділу металевої плівки та  $\text{Si}_{(001)}$ ;
- дифузія атомів металу з проміжних силіцидних фаз в монокристал  $\text{Si}_{(001)}$  за об’ємним механізмом;
- зародження на границі розділу „проміжний силіцид- $\text{Si}_{(001)}$ ” включень кінцевої стабільної фази  $\text{MeSi}_2$  (де  $\text{Me}$  -  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ) різної геометричної форми;
- ріст включень  $\text{MeSi}_2$  за рахунок дифузійного розчинення проміжної силіцидної фази;
- взаємна дифузія атомів  $\text{Me}$  та  $\text{Si}$  з формуванням включень  $\text{MeSi}_2$  в об’ємі монокристалу  $\text{Si}_{(001)}$ ;
- просторова самоорганізація включень  $\text{MeSi}_2$  в реакційній зоні;

геометрична форма, розмір, щільність та взаємне розташування включень силіцидних фаз визначається режимом термічної обробки; за характером морфологічних змін в реакційній зоні

процес є подібним до розпаду пересичених твердих розчинів.

Показано, що закономірності дифузійних процесів у плоскошарових вакуумних конденсатах металів, які представлені багатостадійною моделлю, є загальними для досліджуваних систем, але для кожної конкретної системи можуть спостерігатися деякі особливості, що зумовлені термодинамічними та кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів.

2. Процеси термостимульованої реакційної дифузії в складній системі Ti(5nm)-Ni(24nm)-Si<sub>(001)</sub> в інтервалі температур 723 К - 1273 К також мають багатостадійний характер; послідовно відбуваються такі стадії:

- дифузія атомів нікелю в монокристал кремнію за об'ємним механізмом з формуванням проміжних силіцидних фаз Ni<sub>2</sub>Si та NiSi; формування інтерметаліда Ni<sub>3</sub>Ti в області границі розділу шарів Ni та Ti;
- вирівнювання концентрації нікелю за товщиною силіцидного шару з формуванням силіциду NiSi, накопичення атомів титану в області границі розділу з силіцидним шаром;
- збільшення товщини силіцидного шару за рахунок дифузії атомів Ni в монокристал Si<sub>(001)</sub> та зародження фази NiSi<sub>2</sub> в області границі розділу з Si<sub>(001)</sub>; дифузія атомів титану в NiSi з формуванням потрійного силіциду Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> між поверхневим шаром титану і шаром силіцидних фаз;
- дифузійне розчинення фази NiSi та росту фази NiSi<sub>2</sub>; взаємної дифузії атомів титану та кремнію з формуванням фази TiSi<sub>2</sub>;
- подальше зростання фаз TiSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub> та дифузійне розчинення фази Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>.

3. Експериментально виявлено ефект „дифузійної перебудови” системи Ni(24 nm)-Ti(5 nm)-Si<sub>(001)</sub> в систему Ti(5 nm)-Ni(24 nm)-Si<sub>(001)</sub> при температурі відпалу 723 К, зумовлений процесом масопереносу речовини з шару Ti до зовнішньої поверхні; концентраційні розподіли компонентів за товщиною в системах Ni(24 nm)-Ti(5 nm)-Si<sub>(001)</sub> та Ti(5 nm)-Ni(24 nm)-Si<sub>(001)</sub> при T ≥ 723 К практично співпадають; термічна стабільність шару NiSi характеризується температурою 973К.

4. Встановлено, що особливу роль в дифузійному масопереносі компонентів при термічній обробці систем «плівкові шари Ni-Ti нанометрових товщин (5 – 30 nm) – монокристал Si<sub>(001)</sub>» відіграє зовнішня поверхня: процеси, що розвиваються на зовнішній поверхні, термодинамічно обумовлюють масоперенос компонентів в об'ємі тонкоплівкової системи; зовнішня поверхня є стоковою для атомів титану, коли титан є проміжним шаром; коли на поверхні утворюється оксид титану, зовнішня поверхня відіграє роль дифузійного бар'єру для атомів речовини глибинних шарів.

5. На основі встановлених в роботі закономірностей структурних та фазових перетворень в системах «плівкові шари Ni (Ti, Ni-Ti) нанометрових товщин (5 – 30 nm) – монокристал Si<sub>(001)</sub>», запропоновано ряд задач масопереносу у новій постановці та моделі дифузійного росту нових фаз: модель дифузії з реакцією в системі ”підкладинка – шар скінченої товщини”; модель масопереносу у плоскошаровій системі «тверда фаза - рідка фаза - тверда фаза»; модель дифузійного росту ансамблю частинок нової фази різної



геометричної форми в об'ємному середовищі, що є вичерпним джерелом дифузванту.

6. Показано можливість практичного використання отриманих числовими методами розв'язків для моделювання та прогнозування дифузійного росту частинок нових фаз: визначення розміру частинок на етапах термічної обробки пересичених твердих розчинів, часу відпалу матеріалів при даній температурі для досягнення певного розміру частинок, зокрема, - максимального, прогнозування швидкості росту включень та концентрації дифузванту в області границі розділу фаз на різних стадіях відпалу.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. С.І. Сидоренко, С.А. Березовський, С.М. Волошко, С.І. Конорев, С.О. Замулко. Теоретичний аналіз процесів складного масопереносу при формуванні включень нових фаз різної геометричної форми. II. Ріст сферичних включень нової фази. //Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2002. - Т.26, №6. - С. 84-88.

Здобувачем розглянуто задачу з вільною межею для рівнянь дифузії, що виникає при моделюванні процесу утворення сферичних включень нової фази у сферичній області.

2. С.І.Сидоренко, А.А.Березовский, С.М. Волошко, С.А.Замулко, С.І. Конорев "Математическая модель роста сферических включений новой фазы в жаропрочных сплавах". //Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. -Т. 25, №4. - С. 431-443.

Дисертантом одержані наближені розв'язки початково-крайової задачі для другого рівняння Фіка у рамках дифузійної моделі росту включень нової  $\gamma$  - фази сферичної форми у пересиченому  $\alpha$  -твердому розчині та створено алгоритм числової реалізації дифузійної задачі.

3. С.І. Сидоренко, Л.М. Березовська, С.М. Волошко, С.О. Замулко. Дифузія з рідкої фази обмеженого об'єму в оточуючу тверду фазу. //Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2003. - Т. 31, №5. - С. 127-132.

Автором пропонується модель масопереносу у системі " тверда фаза – рідка фаза – тверда фаза", що враховує суттєву різницю коефіцієнтів дифузії речовини у контактуючих фазах.

4. С.О. Замулко, С.І. Конорев. Комп'ютерне моделювання процесів дифузійного формування включень нової фази в пересиченому твердому розчині. //Металознавство та обробка металів: Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАНУ – 2003. - №1. – С. 56-57. /Матеріали всеукраїнської конференції молодих вчених «Металознавство та обробка металів», присвяченої 100-річчю від дня народження М.П. Брауна.

Дисертантом проведено комп'ютерне моделювання процесів дифузійного формування сферичних включень нової фази в пересиченому твердому розчині обмеженого об'єму в рамках запропонованої математичної моделі.

5. Сидоренко С.І., Волошко С.М., Макогон Ю.М., Павлова О.П., Замулко С.О., Могілатенко А.В., Беддіс Г. Багатостадійна модель дифузійного формування включень силіцидної фази  $\text{NiSi}_2$  в плівковій системі  $\text{Ni}(10 \text{ нм})\text{-Si}_{(001)}$  //Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. -Т. 27, №11. - С. 1529-1537.

Здобувачем проведено дослідження методами електронної мікроскопії поперечних зрізів і растрової електронної мікроскопії морфології поверхні термічно стимульованих твердотільних реакцій, що розвиваються в плівковій системі Ni(10 нм)-Si<sub>(001)</sub> при відпалі в атмосфері азоту.

6. Г. Беддис, С.М. Волошко, Ю.Н. Макогон, А.В. Могилатенко, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Г.Ю. Хиннеберг, В.Л. Колотовская, С.А. Замулко. Перераспределение элементов в тонкопленочной системе Ni (24нм)-Ti (5нм) в процессе формирования фазового состава на кремнии 001 при отжигах в азоте // Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості» (НАНСИС - 2004). - м. Київ: ІМФ ім. Г.В. Курдюмова, 2004.– С. 276.

Дисертантом досліджено розподіл елементів по глибині методом електронної оже-спектроскопії та встановлено закономірності масопереносу.

7. S. Voloshko, Y. Makogon, E. Pavlova, S. Sidorenko, S. Zamulko, A. Mogilatenko, G. Beddies. Silicide NiSi<sub>2</sub> formation regularities in Ni(10 nm)-Si(001) thin film. // First International Conference on Diffusion in Solids and Liquids.- Aveiro (Portugal), 2005.– P. 453-456.

Здобувачем проведено комп'ютерне моделювання процесів реакційної дифузії в системі Ni(10 нм)-Si<sub>(001)</sub> за одержаними експериментальними даними.

## АНОТАЦІЇ

ЗАМУЛКО С.О. ФОРМУВАННЯ СИЛІЦИДНИХ ФАЗ ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ В СИСТЕМАХ «ПЛІВКОВІ ШАРИ (5 - 30 нм) Ti, Ni - МОНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ» – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, 2005.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню та теоретичному моделюванню процесів термостимульованої реакційної дифузії в системах «плівкові шари Ni (Ti, Ni-Ti) нанометрових товщин (5 – 30 нм) – монокристал Si<sub>(001)</sub>».

Запропоновано багатостадійну модель структурних та фазових перетворень в процесах реакційної дифузії в системах Ni-Si, Ti-Si при термічній обробці в інтервалі температур 773К-1273К.

Виявлено ефект „дифузійної перебудови” системи Ni-Ti-Si в систему Ti-Ni-Si при температурі відпалу 723 К на основі порівняльного аналізу концентраційних розподілень компонентів. Встановлено, що особливу роль в дифузійному масопереносі компонентів при термічній обробці досліджених систем, відіграє зовнішня поверхня: процеси, що розвиваються на зовнішній поверхні, термодинамічно обумовлюють масоперенос компонентів в об'ємі тонкоплівкової системи; зовнішня поверхня є стоковою для атомів титану, коли титан є проміжним шаром; коли на поверхні утворюється оксид титану, зовнішня поверхня відіграє роль дифузійного бар'єру для атомів речовини глибинних шарів.

В рамках задач масопереносу у новій постановці запропоновані моделі дифузійного росту нових фаз: модель дифузії з реакцією в системі "підкладинка – шар скінченої товщини"; модель масопереносу у плоскошаровій системі «тверда фаза - рідка фаза - тверда фаза»; модель дифузійного росту включень нової фази різної геометричної форми в об'ємному середовищі, що є вичерпним джерелом дифузванту.

Показано можливість практичного використання отриманих числовими методами розв'язків для моделювання та прогнозування дифузійного росту нових фаз. Шляхом порівняння теоретичних та одержаних експериментальних даних розраховані параметри дифузії.

Ключові слова: реакційна дифузія, плівкові шари, термічна обробка, масоперенос, концентраційний розподіл, силіциди, фазові перетворення, моделювання.

ЗАМУЛКО С.А. ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦИДНЫХ ФАЗ ПРИ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМАХ «ПЛЕНОЧНЫЕ СЛОИ (5 - 30 нм) Ti, Ni - МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ» – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов. – Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 2005.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому моделированию процессов термостимулированной реакционной диффузии в системах «плёночные слои Ni (Ti, Ni-Ti) нанометровых толщин (5 – 30 нм) – монокристалл Si<sub>(001)</sub>».

Предложена многостадийная модель структурных и фазовых превращений в процессах реакционной диффузии в системах „нанометровые слои Me (где Me - Ni, Ti) – монокристалл Si<sub>(001)</sub>» при термической обработке в интервале температур 773К-1273К, а именно:

- образование промежуточных силицидных фаз в области границы раздела металлической пленки с Si<sub>(001)</sub>;
- диффузия атомов металла из промежуточных силицидных фаз в монокристалл Si<sub>(001)</sub> по объёмному механизму;
- зарождение на границе раздела „промежуточный силицид -Si<sub>(001)</sub>” включений конечной стабильной фазы MeSi<sub>2</sub> разной геометрической формы;
- рост включений MeSi<sub>2</sub> за счет диффузионного растворения промежуточной силицидной фазы;
- взаимная диффузия атомов Me и Si с формированием включений MeSi<sub>2</sub> в объеме монокристалла Si<sub>(001)</sub>;
- пространственная самоорганизация включений MeSi<sub>2</sub> в реакционной зоне.

Впервые проведен сравнительный анализ концентрационных распределений компонентов в системах Ni-Ti-Si и Ti-Ni-Si при термической обработке в интервале температур 723 К - 1273 К. Обнаружен эффект „диффузионной перестройки” системы Ni-Ti-Si в систему Ti-Ni-Si при температуре отжига 723 К. Установлено, что особую роль в диффузионном массопереносе

компонентов исследованных систем играет внешняя поверхность: процессы, которые развиваются при повышенных температурах на внешней поверхности, термодинамически обуславливают развитие диффузионного массопереноса в объеме. Внешняя поверхность является стоковой для атомов титана, когда титан является промежуточным слоем; когда на поверхности образуется оксид титана, внешняя поверхность играет роль диффузионного барьера для атомов вещества глубинных слоев.

В рамках задач массопереноса в новой постановке предложены модели диффузионного роста новых фаз: модель диффузии с реакцией в системе "подложка – слой конечной толщины"; модель массопереноса в плоскостой системе «твердая фаза - жидкая фаза - твердая фаза»; модель диффузионного роста включений новой фазы разной геометрической формы в объемной среде, которая является исчерпываемым источником диффузанта.

Показана возможность практического использования полученных численными методами решений для моделирования и прогнозирования диффузионного роста новых фаз - определения размера включений новых фаз на всех этапах термической обработки пересыщенных твердых растворов, жаропрочных сплавов; времени отжига материалов при данной температуре для достижения определенного размера включений, в частности, максимального; прогнозирование скорости роста включений и концентрации диффузанта в области границы раздела фаз на разных стадиях отжига. Путем сравнения теоретических и полученных экспериментальных данных рассчитаны параметры диффузии для исследуемых систем.

Ключевые слова: реакционная диффузия, пленочные слои, термическая обработка, массоперенос, концентрационное распределение, силициды, фазовые превращения, моделирование.

ZAMULKO S. A. – FORMATION OF SILICIDE PHASES AT THE REACTIONARY DIFFUSION IN «FILMS LAYERS (5 - 30 nm) TI, NI - MONOCRYSTAL SILICON» SYSTEMS – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate by speciality 05.16.01 – metal science and heat treatment of metals. – The National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2006.

The thesis have been devoted to an experimental research and theoretical simulation of thermo stimulated reactionary diffusion processes in systems «films layers Ni (Ti, Ni-Ti) nanometer thicknesses (5 - 30 nanometers) - monocrystal Si (001)».

It has offered the multistage model of structural and phase transformations in processes of reactionary diffusion in Ni-Si, Ti-Si systems at the heat treatment at the temperatures 773-1273K.

Effect of "diffusive rearrangement" of Ni-Ti-Si systems in Ti-Ni-Si system at the annealing temperature of 723 K has been revealed on the basis of the component concentrating distribution comparative analysis. It was determined, an external surface plays the especial role in components diffusive mass transfer at the heat treatment. The processes which develop on an external surface,

thermodynamically cause the mass transfer of components in volume of thin-film system. The external surface is drain for atoms of titanium if the titanium is an intermediate film. When the titanium oxide is formed on a surface the external surface plays a role of the diffusive barrier for atoms of deep layers substance.

The models of new phases diffusive growth have been offered:

- diffusion with the reaction model in the system "foundation - a limited thickness layer";
- the mass transfer model in the plan layer system «solid phase - liquid phase - solid phase»;
- the model of inclusions diffusive growth of new phase with a different geometrical form in the volumetric environment which is an exhaustive source of the duffuzant.

It was shown an opportunity of the practical use of the decisions received by numerical methods for simulation and forecasting of the new phases diffusive growth. Parameters of diffusion were calculated by the comparison of the theoretical and received experimental data.

Keywords: reactionary diffusion, film layers, heat treatment, mass transfer, concentrating distribution, silicides, phase transformations, simulation.

Автор з вдячністю віддає шану професору, д.ф.-м.н. **Волошко Світлані Михайлівні**; професору, д.т.н. **Макогону Юрію Миколайовичу** за щирю підтримку та допомогу при написанні та обговорюванні наукових робіт дисертації.