

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ Al_3Si В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ Al-Si, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ И МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2018 В. А. Терехов¹, Д. С. Усольцева¹, О. В. Сербин¹, И. Е. Занин¹, Т. В. Куликова¹, Д. Н. Нестеров¹, К. А. Барков¹, А. В. Ситников², С. К. Лазарук³, Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

²Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 01.02.2018

Аннотация. Исследованы фазовый состав и электронное строение композитных пленок Al-Si вблизи состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ на подложке Si(100), полученных магнетронным и ионно-лучевым напылением. При магнетронном напылении в поликристаллической Al матрице образуются нанокристаллы кремния размерами ~25 нм и упорядоченный твердый раствор Al_3Si кубической сингонии Rm3m с параметром примитивной ячейки $a = 4.085$ Å. Пленки, полученные ионно-лучевым напылением, однофазны и содержат только упорядоченный твердый раствор Al_3Si .

При этом образование фазы Al_3Si сопровождается изменением характера распределения плотности Al 3s-состояний. Вместо параболического характера роста плотности состояний в нижней и средней части валентной зоны (как в чистом металле) наблюдается почти линейный. Аналогичный эффект отмечается для Si 3s-состояний.

Кроме того, взаимодействие атомов Al и Si приводит к уменьшению плотности Al 3s-состояний вблизи уровня Ферми в результате перехода части электронов на более электроотрицательные атомы кремния.

Селективное вытравливание алюминия в случае магнетронной пленки приводит к формированию нанопористой губчатой структуры, а для ионно-лучевой пленки селективное травление не приводит к появлению развитой морфологии, что подтверждает ее однофазность.

Последующий импульсный фотонный отжиг (ИФО) ионно-лучевых пленок дозами 145–216 Дж/см² приводит к частичному распаду фазы Al_3Si с формированием металлического алюминия и нанокристаллов кремния с размерами 50–100 нм в зависимости от дозы ИФО. Последующее травление образца, подвергнутого ИФО, ведет к получению развитой нанопористой структуры.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, композитные пленки, метастабильная фаза, магнетронное и ионно-лучевое напыление, импульсный фотонный отжиг.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/485>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий позволяет формировать материалы и структуры с принципиально новыми функциональными свойствами. Одним из таких перспективных направлений является разработка способов формирования и диагностики пленочных структур, содержащих на-

нокластеры и нанокристаллы кремния в различных матрицах [1].

Сплавы и композиты алюминия с кремнием (силумины) широко применяются в различных областях техники, и их механические свойства сильно зависят от размеров кристаллов кремния в матрице алюминия. Поэтому развитие технологии полу-

чения силуминов с размерами кремниевых кристаллов порядка нескольких десятков нанометров представляется весьма перспективным.

В работе [2] нами было установлено, что в магнетронных композитных пленках $Al_{1-x}Si_x$ с содержанием кремния 30 и 45 ат. % нанокристаллы кремния имеют средние размеры порядка 20 и 25 нм соответственно. При селективном вытравливании алюминия из композита оставшийся кремний образует структуру в виде сросшихся конгломератов из нанокристаллов кремния.

Согласно диаграмме состояний [3] в объемных силуминах в заэвтектической области составов должны присутствовать фазы кристаллического кремния и твердого раствора кремния в алюминии. Кроме того, метастабильный алюминид кремния $Al_{3,21}Si_{0,47}$ описан в реестре международной базы дифракционных данных (*International Centre for Diffraction Data*) [4]. Набор межплоскостных расстояний $Al_{3,21}Si_{0,47}$ включает значения, близкие к кремнию и алюминию, а самым интенсивное отражение соответствует $d = 2.3432 \text{ \AA}$. Более того, в работе [5] сообщалось о метастабильной фазе с простой кубической решеткой и параметром $a = 6.975 \text{ \AA}$, образующейся при сверхбыстром охлаждении расплава $Al_{0,80}Si_{0,20}$.

В нашей предыдущей работе [2] мы уделили основное внимание образованию нанокристаллов кремния в магнетронных композитных пленках. Образование упорядоченных твердых растворов или новых фаз не рассматривалось, хотя энергия частиц, попадающих на подложку при магнетронном и ионно-лучевом напылении, составляет несколько электронвольт, что делает возможным образование и твердых растворов, и интерметаллических метастабильных фаз. Поэтому данная работа посвящена детальным исследованиям фазового состава и электронного строения композитных пленок Al–Si, полученных не только магнетронным, но и ионно-лучевым напылением, вблизи состава $Al_{0,75}Si_{0,25}$.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки состава $Al_{0,73}Si_{0,27}$ были получены на кремниевой подложке Si(100) в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники магнетронным распылением по технологии [2, 6]. Пленки состава $Al_{0,75}Si_{0,25}$ были получены в Воронежском техническом университете на подложках Si(100) ионно-лучевым напылением [7]. Далее образцы, полученные ионно-лучевым напылением, подвергались импульсному фотонному

отжигу (ИФО) на установке УОЛП-1М, в которой используются ксеноновые лампы с диапазоном длин волн 200–1200 нм. Толщина пленок в обоих случаях составляла около 0.5 мкм.

Морфология пленок и элементный состав исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV ЦКП НО ВГУ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean с CuK_{α} -излучением в ЦКП НО ВГУ. Электронное строение валентной зоны тонкопленочных композитов Al–Si анализировалось по энергетическому распределению локальной парциальной плотности валентных Si 3s- и Al 3s-состояний на лабораторном ультрамягком рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [8]. Эмиссионные рентгеновские Si $L_{2,3}$ - и Al $L_{2,3}$ -спектры были получены при возбуждении электронами с энергией 3кэВ, что соответствовало глубине анализа 60 нм [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дифрактометрических исследований пленочных композитов Al–Si, приведенные на рис. 1 и в табл. 1, показали следующее: в пленке $Al_{0,73}Si_{0,27}$, сформированной магнетронным напылением, так же как и ранее в работе [2], обнаруживаются рефлексы кристаллических фаз алюминия и кремния (*кривая 3* на рис. 1). Кроме того, тщательный анализ данных РФА показывает наличие дополнительных рефлексов, не принадлежащих ни кремнию, ни алюминию, обведенных кружками на рис. 1, которым соответствуют межплоскостные расстояния $d = 4.09; 2.04$ и 1.67 \AA . В табл. 1 они отмечены как принадлежащие неизвестной фазе.

В случае композита $Al_{0,75}Si_{0,25}$, полученного ионно-лучевым распылением, на дифрактограмме присутствуют только рефлексы той же самой неизвестной фазы, в то время как рефлексы кремния и алюминия отсутствуют. Самый интенсивный рефлекс, близкий к рефлексу Al(111), но с большим значением $d = 2.35 \text{ \AA}$, как будет показано ниже по тексту, также принадлежит фазе, которую пока мы называем неизвестной.

Рефлекс Si(200) с $d = 2.72 \text{ \AA}$, присутствующий на дифрактограммах обеих пленок (*кривые 3* и *4* на рис. 1 и табл. 1), и отсутствующий на дифрактограмме *poly-Si*, обусловлен слабым запрещенным рефлексом от монокристаллической подложки Si(100) во втором порядке отражения. Так как рентгеновский микроанализ показал, что в этом композите содержится около 25 ат. % кремния и 75 ат. % алюминия, то отсутствие на дифрактограмме

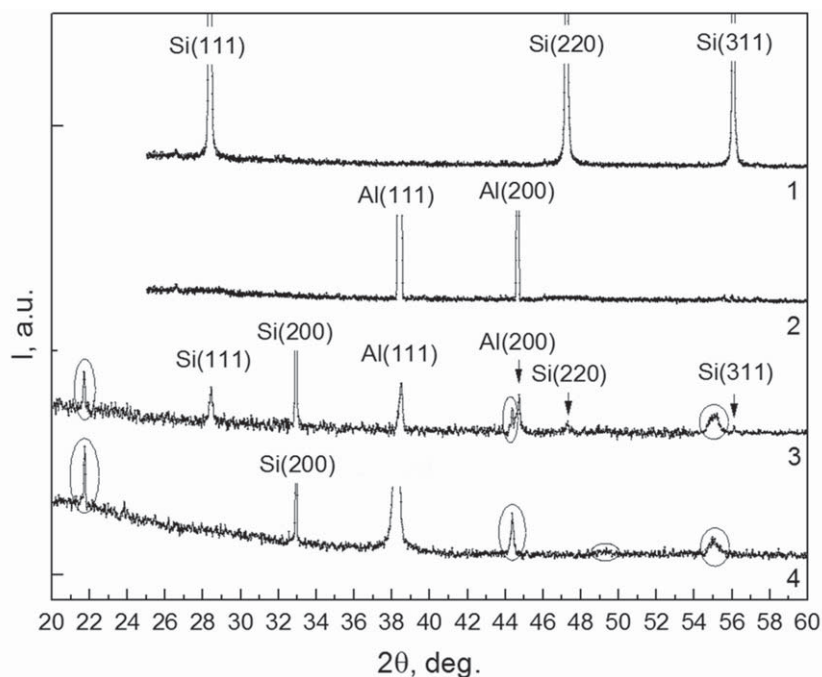


Рис. 1. Дифрактограммы эталонных образцов поликристаллического кремния (1) и поликристаллического алюминия (2), а также образцов, полученных методами магнетронного напыления (3) и ионно-лучевого напыления (4)

[Fig. 1. XRD data of the reference polycrystalline silicon (1), aluminum (2) and the samples obtained by magnetron (3) and ion-beam sputtering (4)]

Таблица 1. Межплоскостные расстояния эталонных образцов поликристаллического кремния, поликристаллического алюминия, а также исходных образцов пленочных композитов, полученных методами магнетронного и ионно-лучевого напыления, по данным дифрактометрии в интервале углов $2\theta = 20-60^\circ$

[Table 1. The interplanar distances of the reference polycrystalline silicon, aluminum and the Al-Si samples obtained by magnetron and ion-beam sputtering according to XRD data]

[sample]	Межплоскостное расстояние, Å [Interplanar spacing, Å]										Фазовый состав [Phase composition]
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	
1	–	3.14	–	–	–	–	–	1.92	–	1.64	poly-Si
2	–	–	–	–	2.33	–	2.02	–	–	–	Al
3	4.09	3.14	2.72	2.34	–	2.04	2.02	1.92	1.67	–	Al+poly-Si + неизвестная фаза [Al+poly-Si + unknown phase]
4	4.09	–	2.72	2.35	–	2.04	–	–	1.67	–	неизвестная фаза [unknown phase]

4 рефлексов кремния и алюминия, кроме сильно сдвинутого рефлекса Al(111), может означать, что весь распыленный материал вошел в состав неизвестной фазы, или какие-то фазы находятся в аморфном состоянии.

Далее для исследования композитов с возможными аморфными компонентами мы использовали метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), который прекрасно отра-

жает распределение локальной парциальной плотности состояний электронов в валентной зоне как кристаллических, так и аморфных фаз. На спектрометре РСМ-500 для этих пленочных композитов были получены Si $L_{2,3}$ - и Al $L_{2,3}$ -спектры, отражающие распределение Si и Al $3s, d$ -состояний в валентной зоне соответственно [11]. Сопоставление представленных на рис. 2 результатов (шкала энергии - относительно Si $2p$ -уровня) с Si $L_{2,3}$ -спектрами

эталонных *c*-Si (кривая 1) и *a*-Si (кривая 2) показало, что при ионно-лучевом напылении композитов Al-Si распределение Si 3*s,d*-состояний кремния в данном композите состава Al_{0.75}Si_{0.25} (кривая 3) отличается от первых двух наличием одного максимума плотности состояний при ~91 эВ. Подобный характер Si L_{2,3}-спектра с одним главным максимумом обычно наблюдается в силицидах металлов с формулой Me₃Si или Me₂Si [12, 13] (рис. 2). Учитывая соотношение концентраций в композитной пленке как 3:1 и при этом отсутствие на дифрактограмме отражений от фаз чистого Al и Si и форму Si L_{2,3}-спектра в исходной ионно-лучевой пленке, можно предположить, что рефлексы «неизвестной фазы» принадлежат единственной кристаллической фазе в этой пленке. В то же время в пленке, полученной магнетронным напылением, в Si L_{2,3}-спектре (кривая 4 на рис. 2) наблюдаются два выраженных максимума плотности состояний на-

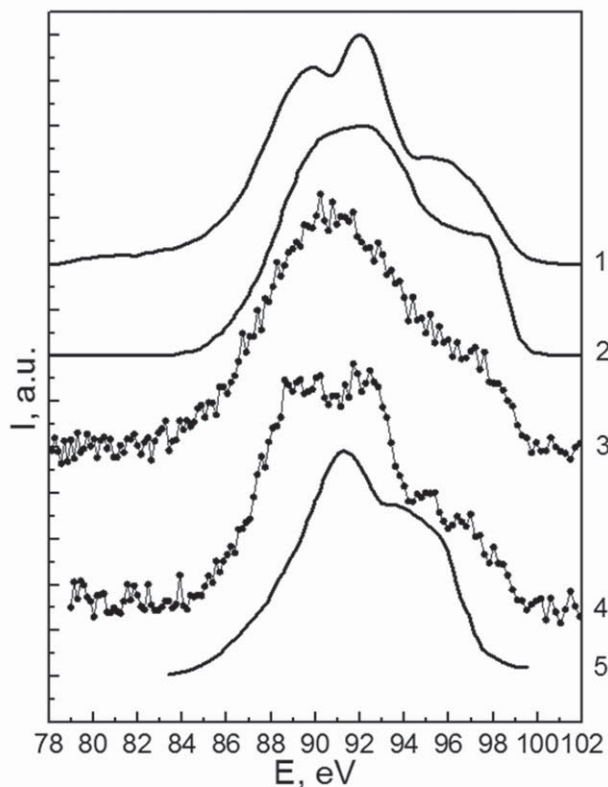


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры эталонных образцов кристаллического (1) и аморфного кремния (2), образцов, полученных методами магнетронного (3) и ионно-лучевого напыления (4), и соединения Ca₂Si (5) [12, 13]

[Fig. 2. X-ray Si L_{2,3}-emission spectra of the reference crystalline (1) and amorphous silicon (2), the samples obtained by magnetron (3) and ion-beam sputtering (4) and Ca₂Si compound (5) [12, 13]]

нокристаллического кремния – при 89.5 и 92.0 эВ, относящиеся к первым двум валентным подзонам кремния. Влияние неизвестной фазы проявляется в выравнивании интенсивности этих двух максимумов в композите, тогда как в кристаллическом кремнии главный максимум расположен при 92.0 эВ (кривая 1 на рис.2).

Полученные результаты УМРЭС объясняют, почему на дифрактограмме магнетронного композита обнаруживаются рефлексы нанокристаллического кремния, тогда как на дифрактограмме ионно-лучевого композита рефлексов кристаллического кремния (кроме одного рефлекса подложки), как и рефлексов кристаллического алюминия не наблюдается (рис. 1). Это происходит из-за возможного образования на монокристаллической подложке новой неизвестной метастабильной фазы в системе Al-Si, химическая формула которого должна соответствовать составу упорядоченного твердого раствора Al_{0.75}Si_{0.25}, то есть силициду алюминия Al₃Si.

Подобный результат был достигнут в работе [14], авторы которой в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава получили однофазный конденсат упорядоченного твердого раствора Pd_{0.5}Cu_{0.5} с примитивной кубической кристаллической решеткой типа CsCl (*β*-фаза).

По оценкам авторов работы [14] температура ненагреваемой подложки в процессе роста может повышаться от исходной (около 300 К) на 50–100 К вследствие высокой энергии конденсируемых атомов и воздействия компонентов плазмы.

Для того чтобы проверить стабильность фазы Al₃Si и возможность формирования в таком пленочном конденсате нанокристаллов кремния, пленочные образцы, полученные ионно-лучевым напылением, были подвергнуты импульсному фотонному отжигу дозами в интервале от 145 до 215 Дж/см². ИФО проводился в вакууме ~ 10⁻⁵ мм. рт. ст. в течение нескольких секунд для того, чтобы окисление кремния и алюминия в остаточной атмосфере было минимизировано.

На рис. 3 представлены Si L_{2,3}-спектры этих композитов после отжига различными дозами. Анализ формы спектров показывает, что отжиг при 145 Дж/см² приводит к появлению главного максимума плотности *s*-состояний кремния при энергии 92 эВ, что характерно для кристаллического *c*-Si (рис. 2) и нанокристаллического кремния *nc*-Si [2], а также плеча в области 89–91 эВ (кривая 1 на рис. 3). Присутствие данных структур свидетельствует о появлении нанокристаллического крем-

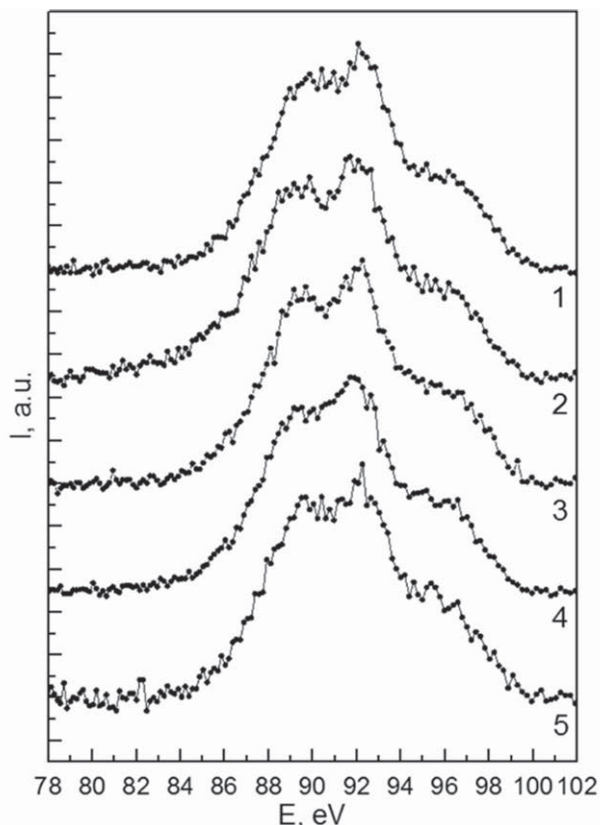


Рис. 3. Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $Si L_{2,3}$ -спектры образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления, после ИФО дозами 145 (1), 150 (2), 160 (3), 180 (4) и 216 (5) Дж/см²

[**Fig. 3.** Ultrasoft X-ray emission $Si L_{2,3}$ -spectra of the samples obtained by ion-beam sputtering after pulsed photon annealing at different conditions: 145 (1), 150 (2), 160 (3), 180 (4) and 216 (5) J/cm²]

ния в составе композита при ИФО. В то же время отсутствие четкого провала между двумя максимумами плотности состояний при энергии 91 эВ, как это наблюдается в с-Si и nc-Si, то есть четко выраженной тонкой структуры плотности состояний в главной части валентной зоны, обусловлено влиянием Al_3Si фазы, не полностью распавшейся после ИФО.

Увеличение дозы ИФО до 150 и 160 Дж/см² приводит к увеличению влияния нанокристаллического кремния на $Si L_{2,3}$ -спектры облученных композитов, которые становятся все ближе к спектрам nc-Si (кривые 2 и 3 на рис. 3), однако по-прежнему испытывают влияние фазы Al_3Si , которое сохраняется и при дальнейшем увеличении дозы ИФО вплоть до 180 и 216 Дж/см².

На рис. 4 представлены ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $Al L_{2,3}$ -спектры этих же композитов до и после ИФО различными дозами. Ниж-

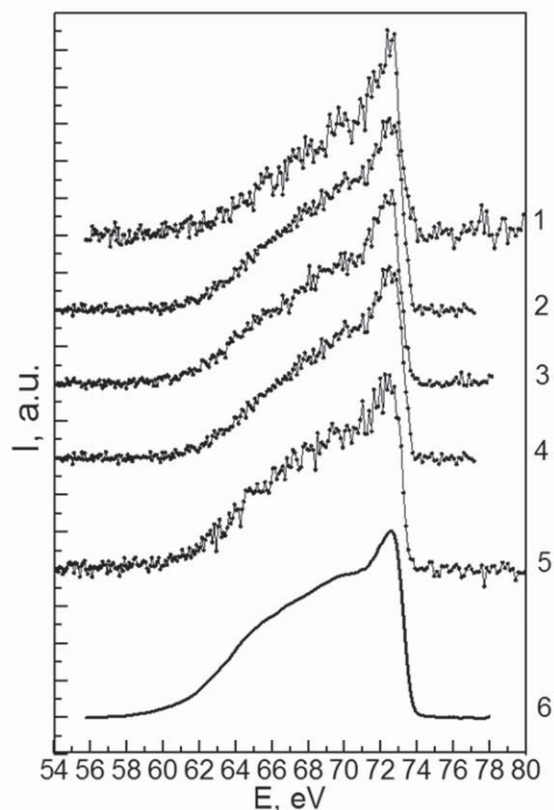


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные $Al L_{2,3}$ -спектры образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления, до (1) и после проведения ИФО различными дозами: 145 (2), 160 (3), 180 (4), 216 (5) Дж/см². Внизу для сравнения приведен спектр чистого массивного алюминия (6)

[**Fig. 4.** X-ray emission $Al L_{2,3}$ -spectra of the samples obtained by ion-beam sputtering before (1) and after pulsed photon annealing at different conditions: 145 (2), 160 (3), 180 (4), 216 (5) J/cm². The spectrum of pure bulk aluminum is shown below (6)]

няя кривая на рис. 4 принадлежит металлическому алюминию. Выпуклая полупараболическая кривая зависимости плотности состояний от энергии в первой заполненной и второй полузаполненной зонах Al хорошо описываются в приближении почти свободных электронов. Резкий высокоэнергетический край эмиссионной полосы соответствует положению уровня Ферми в металле. Вышерасположенный $Al L_{2,3}$ -спектр, относящийся к исходному неотожженному образцу $Al_{0,75}Si_{0,25}$ с единственной кристаллической фазой Al_3Si , существенно отличается от предыдущего спектра металла и описывается вогнутой по отношению к шкале энергий полупараболой.

Дальнейший анализ формы спектров образцов показал, что ИФО различными дозами приводит к

постепенному подъему интенсивности спектра в области первой зоны и приближению его формы к спектру металла в результате увеличения части фазы Al_3Si , распавшейся на алюминий и кремний.

Рентгенодифракционные исследования этих же образцов $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после воздействия ИФО показали (рис. 5 и табл. 2), что ИФО дозой 145 Дж/см² приводит к появлению трех рефлексов нанокристаллической фазы кремния: Si(111), Si(220) и Si(311) – достаточно слабых и широких.

С увеличением дозы отжига до 150–160 Дж/см² интенсивность рефлексов кремния увеличивается, а затем – при увеличении дозы до 180–216 Дж/см² – вновь падает. Данный эффект может свидетельствовать о частичном распаде кристаллической фазы Al_3Si при быстром расплавления пленки под более мощным потоком ИФО и последующем охлаждении, в результате которого образуются нанокристаллические фазы кремния и алюминия (рис. 5 и табл. 2).

Оценка среднего размера нанокристаллов кремния по уширению рефлексов в соответствии с формулой Дебая–Шеррера дает значение от ~ 50 нм при

дозах отжига 145–160 Дж/см² и до ~100 нм при дозах 180–216 Дж/см².

Интенсивность рефлексов алюминия Al(111) и Al(200), отсутствующих в исходном композите, с увеличением дозы ИФО изменяется немонокотонно: то резко падает, то растет (см. рис. 5), что, по-видимому, связано с перестройкой взаимной ориентации микрокристаллов и текстурированием пленки.

Далее рассмотрим более детально влияние ИФО на поведение рефлексов фазы Al_3Si в композитах $Al_{0.75}Si_{0.25}$, полученных ионно-лучевым напылением. На рис. 6 представлены те участки дифрактограмм, на которых наблюдаются рефлексы данной фазы. Кроме того, на этом рисунке показаны рефлексы алюминия Al(111) и Al(200) и рефлекс кремния Si(311). Положение рефлексов Al(111) и Si(311) в эталонных поликристаллических образцах кремния и алюминия отмечено прерывистыми вертикальными линиями.

В случае пленки, полученной ионно-лучевым напылением до проведения ИФО, кроме заметно смещенных рефлексов Al(111) с $d = 2.35 \text{ \AA}$ и Al(200) с $d = 2.04 \text{ \AA}$, которые относятся к фазе Al_3Si , на

Таблица 2. Межплоскостные расстояния образцов пленочных композитов, полученных методом ионно-лучевого напыления до и после проведения ИФО различными дозами, по данным дифрактометрии в интервале углов $2\theta = 20\text{--}60^\circ$

[Table 2. The interplanar distances of the samples produced by ion-beam sputtering before and after pulsed photon annealing at different conditions according to XRD data]

№ п/п [No]	Межплоскостные расстояния (Å) отражений на дифрактограммах рис. 5 [The interplanar distance (Å) related to the reflections on Fig. 5]						Принадлежность той или иной фазе [Belonging to one or another phase]
	До ИФО [Before pulsed photon annealing]	Доза ИФО, Дж/см ² [Pulsed photon annealing conditions, J/cm ²]					
		145	150	160	180	216	
1	4.09	4.08	4.09	4.09	4.08	4.08	Неизвестная фаза [Unknown phase]
2	–	3.13	3.14	3.14	3.14	3.14	Si (111) (nc)
3	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	Si(200) подложка [Si(200) substrate]
4	–	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	Al (111)
5	2.35	–	–	–	–	–	Неизвестная фаза [Unknown phase]
6	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	Неизвестная фаза [Unknown phase]
7	–	–	2.03	2.03	2.03	2.03	Al (200)
8	–	1.92	1.92	1.92	1.92	1.92	Si (220) (nc)
9	1.85	1.86	–	–	1.85	1.86	Неизвестная фаза [Unknown phase]
10	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	Неизвестная фаза [Unknown phase]
11	–	1.63	1.64	1.64	1.64	1.64	Si (311) (nc)

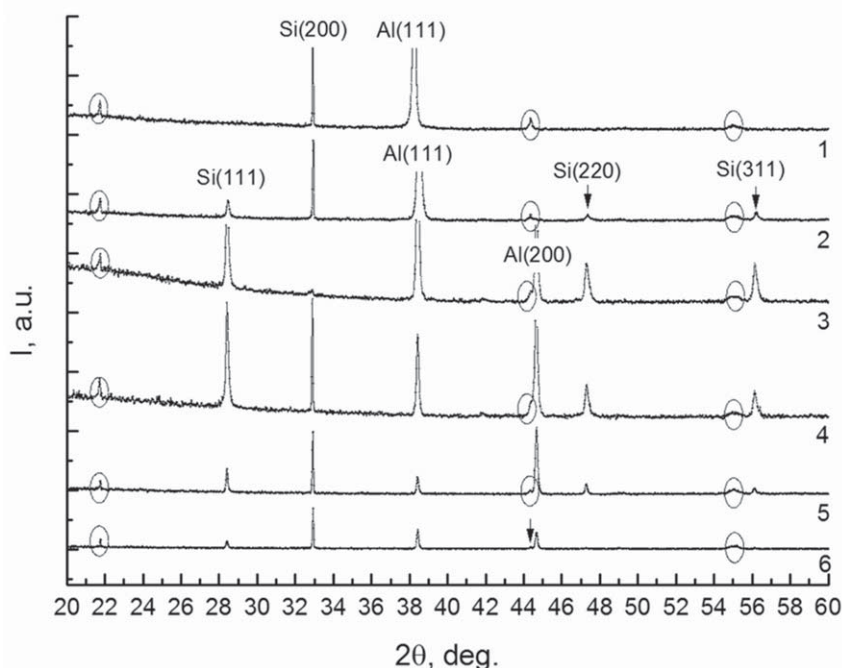


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления, до (1) и после ИФО дозами 145 (2), 150 (3), 160 (4), 180 (5) и 216 (6) Дж/см². Кружками показаны рефлексы неизвестной фазы [Fig. 5. XRD data of the samples obtained by ion-beam sputtering before (1) and after pulsed photon annealing at different conditions: 145 (2), 150 (3), 160 (4), 180 (5) and 216 (6) J/cm². Circles indicate the unknown phase reflexes]

дифрактограмме присутствуют дополнительные рефлексы $d = 4.09$ ($2\theta = 21.74^\circ$), 1.67 \AA ($2\theta = 55.02^\circ$), относящиеся к той же фазе. При отжиге дозой 145 Дж/см² появляется рефлекс нанокристаллического кремния и напыль от отражения Al(200) справа от линии $d = 2.04 \text{ \AA}$ фазы Al_3Si (кривая 2 на рис. 6). Отжиги дозами 150, 160 и 180 Дж/см² приводят к появлению не только интенсивного рефлекса кремния Si(311), но и очень интенсивного рефлекса Al(200), по положению соответствующего поликристаллическому алюминию $c = 2.02 \text{ \AA}$, в результате чего на дифрактограмме присутствуют 2 рефлекса, один из которых ($d = 2.04 \text{ \AA}$) соответствует фазе Al_3Si , а второй – с $d = 2.02 \text{ \AA}$ – соответствует алюминию. Оба этих рефлекса остаются и при более мощных отжигах – но с разной относительной интенсивностью (см. рис. 6).

Рефлекс Al(111) ведет себя при ИФО несколько иначе. В исходной пленке межплоскостное расстояние, равное $d = 2.35 \text{ \AA}$, увеличено по сравнению с чистым алюминием и соответствует фазе Al_3Si . После отжига 145 Дж/см² рефлекс смещается в сторону больших углов на $\sim 0.3^\circ$ и становится более широким – $\Delta\theta \approx 0.30^\circ$, но после отжига дозой 150 Дж/см² – снова становится более узким – $\Delta\theta \approx 0.11^\circ$. При больших дозах ИФО положение рефлекса Al(111) не меняется и соответствует чистому Al (рис. 6).

Как видно из рис. 6, во всех отожженных композитах независимо от режима отжига одновременно с рефлексами кристаллического алюминия появляется рефлекс нанокристаллического кремния Si(311), относительная интенсивность которого изменяется синхронно с относительной интенсивностью рефлекса Al(200), что еще раз подтверждает их происхождение в результате частичного распада фазы Al_3Si под действием ИФО.

О возможности такой перестройки свидетельствуют данные растровой электронной микроскопии (рис. 7). До проведения ИФО и после ИФО дозой 145 Дж/см² на поверхности пленки отсутствуют выраженные неоднородности. После ИФО дозами 150–160 Дж/см² на поверхности пленки возникает множество неоднородностей субмикронного размера. Дальнейшее увеличение дозы отжига до 180–216 Дж/см² сопровождается появлением более крупных неоднородностей.

В качестве дополнительного подтверждения образования в исходной ионно-лучевой пленке $Al_{0.75}Si_{0.25}$ интерметаллической фазы Al_3Si был проведен эксперимент по вытравливанию из пленки Al с помощью ортофосфорной кислоты. На рис. 8 приведена топология поверхности ионно-лучевой пленки без отжига и после ИФО 150 Дж/см² после травления в ортофосфорной кислоте в течение

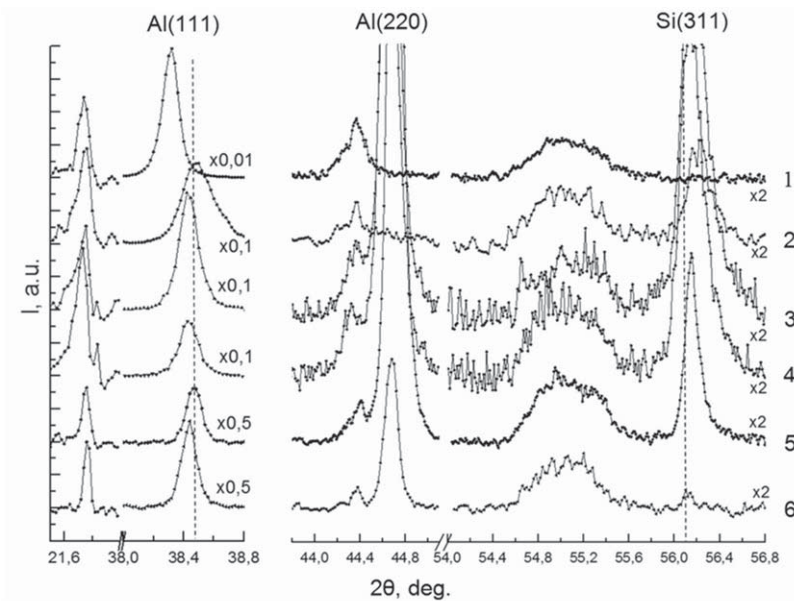


Рис. 6. Дифрактограммы образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления, до (1) и после проведения ИФО дозами 145 (2), 150 (3), 160 (4), 180 (5) и 216 (6) Дж/см² в области “дополнительных” рефлексов и рефлексов Al (111), Al (200) и Si (311). Прерывистой линией показано положение рефлексов Al (111) и Si (311) в эталонных поликристаллических образцах алюминия и кремния

[Fig. 6. XRD data of the samples obtained by ion-beam sputtering before (1) and after pulsed photon annealing at different conditions: 145 (2), 150 (3), 160 (4), 180 (5) and 216 (6) J/cm² in the field of “additional” reflexes and Al (111), Al (200), Si (311) reflexes. Dashed line indicates the position of the Al (111) and Si (311) reflexes in the case of reference polycrystalline aluminum and silicon]

4 часов. Как видно из этого рисунка, после травления исходной пленки даже при сильном увеличении (x50000) наблюдается совершенно гладкая поверхность, что говорит об отсутствии селективности в скорости травления и однородности состава исходной пленки. Травление после отжига приводит к образованию очень развитой структуры с размерами элементов от ~0.1 до 0.7 мкм.

Рентгеновская дифракция в случае данной пленки обнаруживает уширенные рефлексы кремния Si(111), Si(220) и Si(311), а также слабоинтенсивные рефлексы интерметаллической фазы Al₃Si (рис. 9). Оценка средних размеров кристаллитов кремния дает значения ~0.1 мкм, что согласуется с данными растровой электронной микроскопии. Таким образом, эксперименты по травлению ионно-лучевых пленок показали, что исходная пленка полностью состоит из метастабильной фазы Al₃Si. Нагревание приводит к распаду этой фазы на алюминий и кремний. При последующем вытравливании алюминия формируется развитая структура из нанокристаллов кремния, как это было при травлении магнетронных пленок [2].

Итак, все предыдущие данные рентгенофазовых и рентгеноспектральных исследований убеж-

дают нас в том, что кремний, взаимодействующий с алюминием в неравновесных условиях как ионно-лучевого, так и магнетронного распыления составной мишени, образует упорядоченный твердый раствор состава Al_{0.75}Si_{0.25}, соответствующий фазе силицида алюминия Al₃Si, с набором межплоскостных расстояний 4.085, 2.352, 2.040, 1.847 и 1.668 Å, приведенным в табл. 3. Этому набору межплоскостных расстояний соответствует примитивный тип элементарной ячейки кубической сингонии Pm3m с параметром решетки $a = 4.085 \text{ \AA}$.

Кристаллическую структуру соединения Al₃Si можно представить четырьмя примитивными кубическими подрешетками, одна из которых образована атомами кремния, а три других, образованных атомами алюминия, сдвинуты относительно первой на расстояния (1/2; 0; 0), (0; 1/2; 0) и (0; 0; 1/2), выраженные в параметрах решетки. Данному параметру решетки $a = 4.085 \text{ \AA}$ соответствует рассчитанный набор межплоскостных расстояний с соответствующими индексами кристаллографических плоскостей, приведенный в первом столбце табл. 3.

В эксперименте наблюдаются рефлексы со значениями межплоскостных расстояний, близкими к

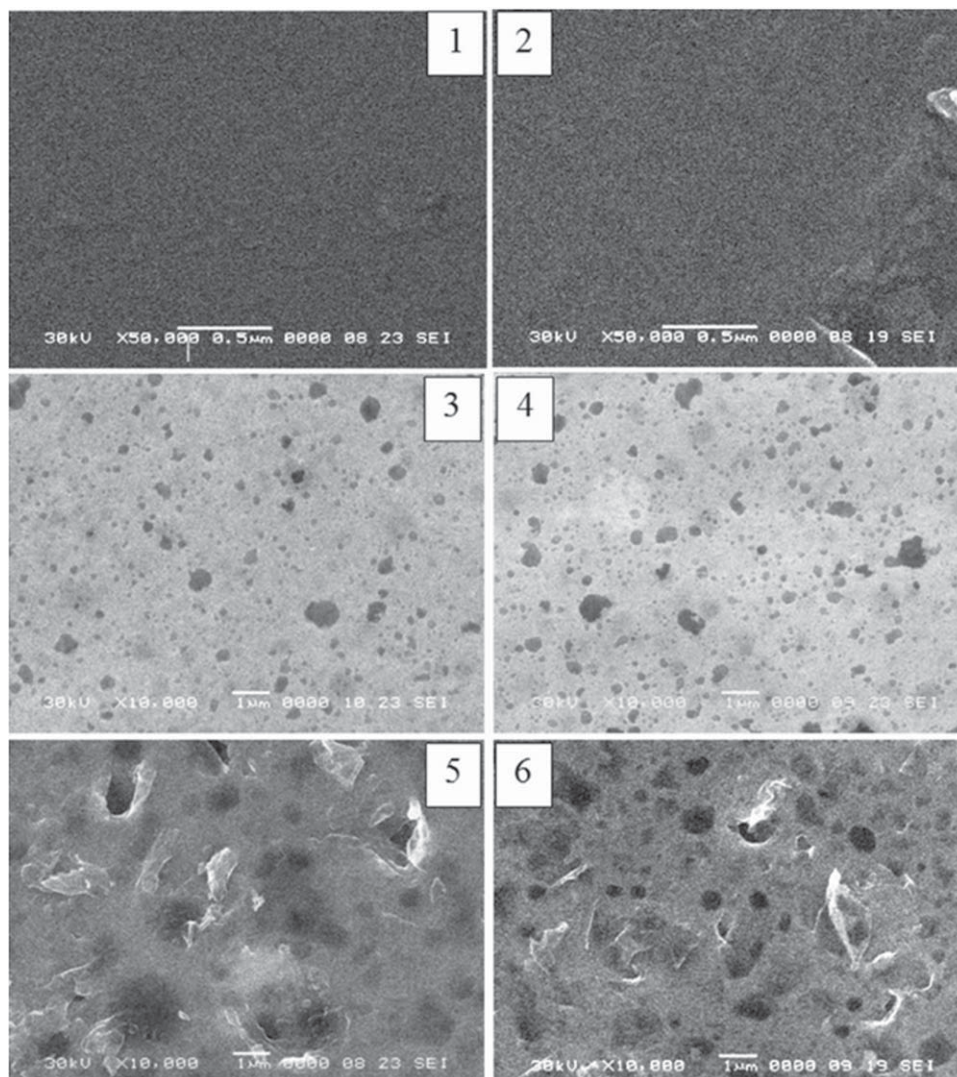


Рис. 7. Данные растровой электронной микроскопии образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления, до (1) и после проведения ИФО дозами 145 (2), 150 (3), 160 (4), 180 (5) и 216 (6) Дж/см²
 [Fig. 7. Scanning electron microscopy data of the samples obtained by ion-beam sputtering before (1) and after pulsed photon annealing at different conditions: 145 (2), 150 (3), 160 (4), 180 (5) and 216 (6) J/cm²]

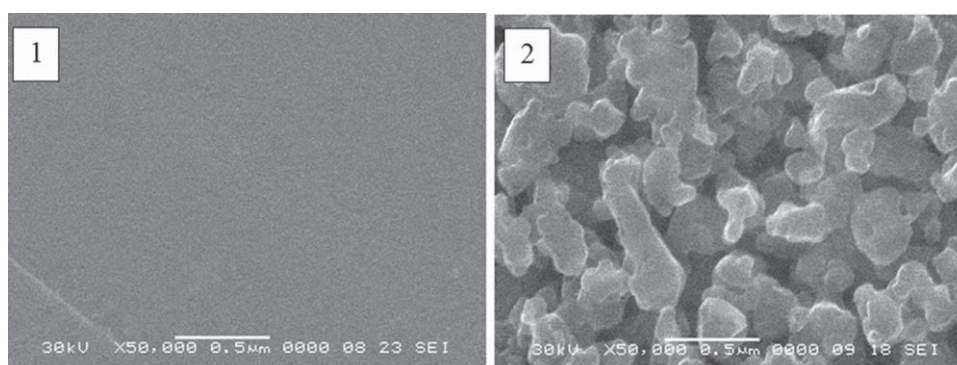


Рис. 8. Микрофотография пленки Al-Si, полученной методом ионно-лучевого напыления: без проведения ИФО, после травления в ортофосфорной кислоте в течение 18 часов (1) и после ИФО дозой 150 Дж/см² и травления в ортофосфорной кислоте в течение 4 часов (2)

[Fig. 8. Scanning electron microscopy data of the films obtained by ion-beam sputtering: sample after etching in phosphoric acid for 18 hours (1) in comparison with the sample after pulsed photon annealing at 150 J/cm² and subsequent etching in phosphoric acid for 4 hours (2)]

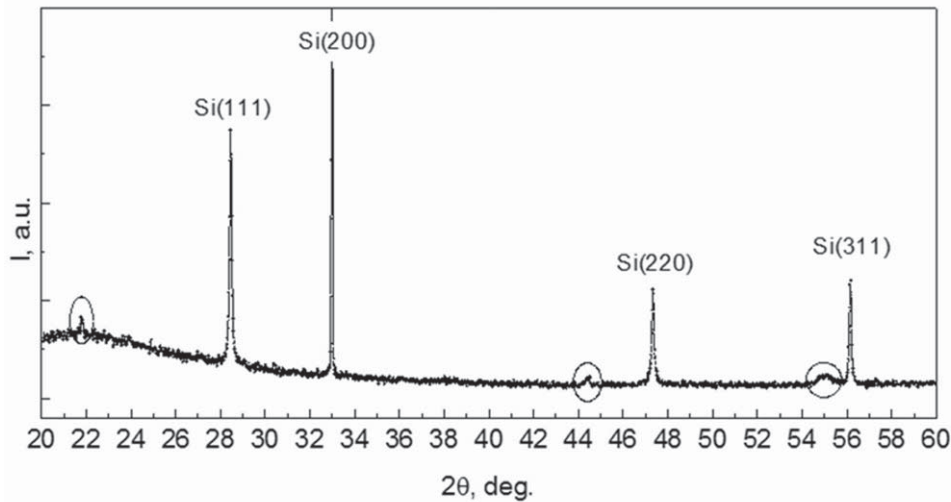


Рис. 9. Данные рентгеновской дифракции для композита алюминий-кремний, полученного методом ионно-лучевого напыления, после ИФО дозой 150 Дж/см² и последующего селективного вытравливания алюминия [Fig. 9. XRD data of the samples obtained by ion-beam sputtering after pulsed photon annealing at 150 J/cm² and subsequent selective Al etching]

Таблица 3. Теоретически рассчитанные и экспериментальные значения межплоскостных расстояний упорядоченного твердого раствора Al_{0.75}Si_{0.25} (силицида Al₃Si) с примитивным типом элементарной ячейки кубической сингонии Pm3m и параметром решетки, равным 4.085 Å

[Table 3. Theoretically calculated and experimental values of the ordered solid solution Al_{0.75}Si_{0.25} (silicide Al₃Si) interplanar distances 4.085 Å]

hkl	Теоретически рассчитанные значения межплоскостных расстояний d (Å) для плоскостей с индексами (hkl) [The theoretically calculated values of the interplanar distances d (Å) related to (hkl) planes]	Экспериментальные значения межплоскостных расстояний d (Å) для исходного ионно-лучевого образца [Experimental values of the interplanar distances d (Å) in the case of initial ion-beam sample]	Экспериментальные значения абсолютной (имп/сек) и относительной (%) интенсивности дифракционных линий [The experimental values of absolute (pulse/sec) and relative (%) diffraction lines intensity]
100	4.085 (001)	4.085	259 (5.2 %)
110	2.885 (110)	—	—
111	2.356 (111)	2.352	4993 (100 %)
200	2.040 (200)	2.040	158 (3.2 %)
210	1.825 (210)	1.847	24 (0.5 %)
211	1.666 (211)	1.668	67 (1.3 %)

рассчитанным (табл. 3) – за исключением рефлекса $d = 2.88$ Å. Даже в режиме накопления нам не удалось зафиксировать данный рефлекс; это может быть связано с его крайне низкой относительной интенсивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследования фазового состава и распределения локальной парциальной плотности состояний в валентной зоне тонких пленок Al–Si, содержащих 23–25 ат. % кремния, полученных ионно-лучевым и магнетронным напылением, показали, что в зависимости от способа и

условий формирования пленок их фазовый состав может отличаться наличием или отсутствием нанокристаллов кремния.

Композитные пленки, полученные магнетронным напылением, кроме фаз кристаллического алюминия и нанокристаллического кремния со средним размером зерна около 25 нм включают фазу упорядоченного твердого раствора Al₃Si с кубической решеткой Pm3m и параметром решетки $a = 4.085$ Å.

В то же время в исходных пленках Al_{0.75}Si_{0.25}, полученных ионно-лучевым напылением, присутствует только фаза Al₃Si. Импульсный фотонный от-

жиг этих пленок приводит к частичному распаду фазы Al_3Si с образованием в составе композита металлического алюминия и нанокристаллического кремния. Размер нанокристаллов кремния составляет 50–100 нм и зависит от режима отжига.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУ-Зам в сфере научной деятельности на 2017-2019 годы. Проект № 3.6263.2017/ВУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н. *Кремний – материал нанoeлектроники*. М.: Техносфера, 2007, 352 с.
2. Терехов В. А., Лазарук С. К., Усольцева Д. С., Лешок А. А., Кацуба П. С., Занин И. Е., Спириин Д. Е., Степанова А. А., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2014, т. 56, вып. 12, с. 2452–2456. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783414120336>
3. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996, т. 1, 992 с.
4. *JCPDS - International Centre for Diffraction Data*. PCPDFWIN, vol. 22, card № 41–1222.
5. Кушнерева А. К., Салли И. В. // *Неорганические материалы*, 1970, вып. 6, с. 1867.
6. Лазарук С. К., Лешок А. А., Лабунов В. А., Борисенко В. Е. // *ФТП*, 2005, вып. 39, с. 149. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1852663>
7. Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V., Zolotukhin I. V., Neretin P. V. // *Mat. Scien. and Engin.*, 2001, vol. 941, p. 304.
8. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрaмягкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград: ЛГУ, 1971, 132 с.
9. Шулаков А. С., Степанов А. П. // *Поверхность. Физ. Хим. Мех.*, 1988, вып. 10, с. 146.
10. Терехов В. А., Тростянский С. Н., Селезнев А. Е., Домашевская Э. П. // *Поверхность. Физ. Хим. Мех.*, 1988, вып. 5, с. 74.
11. Немошкаленко В. В., Алешин А. Г. *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии*. Киев: Наукова думка, 1974, 376 с.
12. Жураковский Е. А. *Электронная структура тугоплавких соединений*. Киев: Наукова Думка, 1976, с. 274.
13. Жураковский Е. А., Францевич И. Н. *Рентгеновские спектры и электронная структура силицидов и германидов*. Киев: Наукова Думка, 1981, с. 141.
14. Ievlev V. M., Maksimenko A. A., Kannykin S. V., Dontsov A. I., Solntsev K. A., Belonogov E. K., Roshan N. R. // *Doklady Physical Chemistry*, 2014, vol. 457, p. 127. DOI: [10.1134/S0012501614080041](https://doi.org/10.1134/S0012501614080041)

POSSIBILITY OF THE METASTABLE Al_2O_3 PHASE FORMATION Al_3Si IN COMPOSITE Al-Si FILMS OBTAINED BY ION-BEAM AND MAGNETRON SPUTTERING

© 2018 V. A. Terekhov¹, D. S. Usoltseva¹, O. V. Serbin¹, I. E. Zanin¹, T. V. Kulikova¹, D. N. Nesterov¹, K. A. Barkov¹, A. V. Sitnikov², S. K. Lazaruk³, E. P. Domashevskaya¹

*Voronezh State University, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: ftt@phys.vsu.ru*

*Voronezh State Technical University, 14 Moskovsky av., 394026 Voronezh, Russia
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki st., 220013 Minsk, Belarus*

Received 01.02.2018

Abstract. This article describes the peculiarities of the phase composition and the electronic structure of composite $Al_{0.75}Si_{0.25}$ films on a silicon substrate Si(100) obtained by magnetron and ion-beam sputtering. As a result of magnetron sputtering, Si nanocrystals with the sizes of ~25nm and metastable ordered solid solution Al_3Si are formed in an Al matrix. Al_3Si is characterized by a Pm3m cubic crystal structure with a primitive cell parameter $a = 4.085 \text{ \AA}$. The films obtained by ion-beam sputtering contain only the ordered solid solution Al_3Si .

The Al_3Si phase formation is accompanied by changes of the Al 3s-states density distribution. There is a linear dependence of the density-of-states distribution from energy instead of a parabolic dependence in the lower and middle part of the valence band (as in the case of pure metal). A similar effect was observed for Si 3s-states.

In addition, the interaction between Al and Si atoms leads to the decrease of Al 3s-states density near the Fermi level. This is a result of electrons transitioning from Al atoms to the more electronegative silicon atoms.

In case of magnetron films, selective etching of aluminium leads to the formation of nanoporous sponge structure. And the selective etching of ion-beam films does not cause well-developed morphology formation.

Subsequent pulsed photon annealing (PPA) of the ion-beam films (at 145–216 J/cm²) leads to the partial disintegration of Al₃Si phase with the formation of metallic aluminium and silicon nanocrystals. The size of Si nanoparticles depends on PPA regimen and equals to 50–100 nm. Subsequent etching of the sample subjected to PPA leads to the formation of a nanoporous structure.

Keywords: X-ray diffraction, ultrasoft X-ray emission spectroscopy, composite films, metastable phase, magnetron and ion-beam sputtering, pulsed photon annealing.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/485>

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the state order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2017–2019. Project No. 3.6263.2017/VU.

REFERENCES

1. Gerasimenko N. N., Parkhomenko Yu. N. *Kremnii – material nanoelektroniki* [Silicon is a Material of Nanoelectronics]. Moscow, Technosphere Publ., 2007, 352 p. (in Russ.)
2. Terekhov V. A., Lazaruk S. K., Usol'tseva D. S., et al. *Phys. Solid State*, 2014, vol. 56, no. 12, pp. 2543–2547. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783414120336>
3. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [Dual-Metal Systems State Diagrams]. / Ed. by N. P. Lyakishev. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996, vol. 1, 992 p. (in Russ.)
4. *JCPDS – International Centre for Diffraction Data*. PCPDFWIN, vol. 22, card no. 41–1222.
5. Kushnareva A. K., Sally I. V. *Inorganic Materials*, 1970, vol. 6, p. 1867. (in Russ.)
6. Lazarouk S. K., Leshok A. A., Labunov V. A., Borisenko V. E. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, no. 1, pp. 136–138. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1852663>
7. Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V., et al. *Mat. Scien. and Engin.*, 2001, vol. 941. p. 304.
8. Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ul'tramyagkaya rentgenovskaya spektroskopiy* [Ultrasoft X-ray Spectroscopy]. Leningrad, Leningrad State University Publ., 1971, 132 p. (in Russ.)
9. Shulakov A. S., Stepanov A. P. *Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, 1988, iss. 10, p. 146. (in Russ.)
10. Terekhov V. A. Trostyanskiy, S. N., Seleznev A. E., Domashevskaya E. P. *Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, 1988, vol. 5, p. 74. (in Russ.)
11. Nemoshkalenko V. B., Aleshin A. G. *Teoreticheskie osnovy rentgenovskoi emissionnoi spektroskopii* [Theoretical Foundations of X-ray Emission Spectroscopy]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1974, 376 p. (in Russ.)
12. Zurakowskii E. A. *Elektronnaya struktura tugoplavkikh soedinenii* [Electronic Structure of Refractory Compounds]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1976, p. 274. (in Russ.)
13. Zurakowskii E. A., Frantsevich I. N. *Rentgenovskie spektry i elektronnaya struktura silitsidov i germanidov* [X-ray Spectra and Electronic Structure of Silicides and Germanides]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1981, p. 141. (in Russ.)
14. Ievlev V. M., Maksimenko A. A., Kannykin S. V., et al. *Doklady Physical Chemistry*. 2014, vol. 457, p. 127. DOI: [10.1134/S0012501614080041](https://doi.org/10.1134/S0012501614080041)

Терехов Владимир Андреевич – д. ф.-м. н., профессор, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Усольцева Дарья Сергеевна – аспирант, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Vladimir A. Terekhov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Darya S. Usoltseva – postgraduate student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh state University; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Сербин Олег Викторович – к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208797, e-mail: deanery@chem.vsu.ru

Занин Игорь Евгеньевич – к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208281, e-mail: kof134@phys.vsu.ru

Куликова Татьяна Валентиновна – аспирант, кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, тел.: +7(473)2208755, e-mail: deanery@phys.vsu.ru

Нестеров Дмитрий Николаевич – м. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Барков Константин Александрович – магистр, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ситников Александр Викторович – д. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(473) 2466647, e-mail: kalinin48@mail.ru

Лазарук Сергей Константинович – д. ф.-м. н., профессор, научно-исследовательская часть Учреждения образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”; тел.: +(375) 172938869, e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Oleg V. Serbin – Cand. Sci. (Phys. -Math.), Assistant Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208797, e-mail: deanery@chem.vsu.ru

Igor' E. Zanin – Cand. Sci. (Phys. -Math.), Assistant Professor of the General Physics Department, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208281, e-mail: kof134@phys.vsu.ru

Tatyana V. Kulikova – postgraduate student of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Department, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208755, e-mail: deanery@phys.vsu.ru

Dmitrij N. Nesterov – Researcher of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University, tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Konstantin A. Barkov – student of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh state University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Aleksandr V. Sitnikov – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Assistant Professor of the Solid State Physic Department, Voronezh State Technical University, tel.: +7(473) 2466647, e-mail: kalinin48@mail.ru

Sergey K. Lazaruk – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, The research part of “Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics”; tel.: +(375) 172938869, e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

Evelina P. Domashevskaja – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru