

05,11

Модификация монослойной прослойки нижележащим подслоем и ее влияние на механизм роста пленки

© Н.И. Плюснин, Н.А. Тарима, В.М. Ильященко, С.А. Китань

Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
Владивостокский государственный университет экономики и сервиса
E-mail: plusnin@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2011 г.

Приведены результаты работы по исследованию влияния верхнего монослоя Si в прослойках Fe–Si на механизм роста пленок Cu толщиной 7 ML при их осаждении из молекулярно-лучевого источника. Исследование проводили в условиях сверхвысокого вакуума методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и электронной оже-спектроскопии. Кроме того, в атмосфере была исследована морфология полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что на прослойке Si(1ML)/Fe₂Si₃(5ML)/Si(001) пленка Cu растет псевдопослойно (с растворением монослоя Si), а на прослойке Si(1ML)/Fe(1ML)/Si(1ML)/Fe(1ML)/Si(001) — в виде островков. Данный эффект объясняется различным химическим состоянием поверхности верхнего монослоя Si, обусловленным влиянием на это состояние нижележащих подслоев Fe–Si с различной структурой.

Важность исследований влияния модификации химического состояния поверхности на взаимодействие с ней осаждаемых атомов и рост пленки обусловлена, прежде всего, фундаментальным значением этих исследований. Известно, что механизм роста пленки существенно зависит от смачиваемости поверхности этой пленкой. Если смачиваемость высокая, то пленка растет гладкой и рост протекает по механизму послойного роста (механизму Франка–Ван дер Мерве); если смачиваемость низкая, то пленка растет островками (по механизму Вольмера–Вебера). В то же время смачиваемость поверхности определяется ее химическим состоянием — плотностью оборванных связей и, в целом, плотность заполненных и незаполненных поверхностных состояний [1]. Известно, что эта плотность может быть изменена за счет реконструкции поверхности. Но другой возможный путь кон-

струирования поверхности с необходимой плотностью состояний — это перераспределение плотности поверхностных состояний в объеме подложки путем изменения химической связи верхнего слоя подложки с нижележащими слоями. В данной работе исследуется этот путь на примере роста меди на поверхности монокристаллического кремния, которая модифицируется нижележащим подслоем на подложке кремния с различной структурой: в одном случае этот подслой — это силицид железа, в другом — трехслойная пленка железо–кремний–железо.

Итак, мы говорим о росте пленки Cu на подложке Si с прослойкой Fe–Si, которая имеет сложную структуру. Выбор такого объекта исследований обусловлен практическим применением пленок Cu на подложке Si и, в частности, на подложке Si (001), которая широко используется в микроэлектронике. Пленки Cu на подложке Si используются как буферный или немагнитный слой для роста ряда магнитных пленок на кремнии, например Fe₂O₃, Co, Fe [2,3]. Но проблема создания ультратонких пленок Cu толщиной до 1 nm на кремниевой подложке еще остается нерешенной. Возможный путь решения этой проблемы — модификация поверхности буферного слоя путем формирования в нем многослойной структуры. Нами были созданы две прослойки с монослоем Si на поверхности многослойной пленки Fe/Si/Fe и пленки Fe₂Si₃ (с составом, близким к FeSi). Исследован механизм роста Cu на этих прослойках и показано, что этот механизм зависит от состояния химических связей верхнего слоя Si.

Исследование проводили в сверхвысоковакуумной (СВВ) установке, оснащенной анализаторами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Напыление Fe, Si и Cu производили методом молекулярно-лучевой эпитаксии при рабочем давлении $1 \cdot 10^{-9}$ Torr налегированные фосфором монокристаллические пластины Si (001) с удельным сопротивлением $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ и толщиной 0.3 mm. Кремниевые пластины (образцы) перед загрузкой в СВВ-камеру очищали в органических растворителях. В камере, после ее дегазации, образцы прогревали в течение 2 h при 600°C. Перед напылением образцы кратковременно отжигали при 1250°C и постепенно охлаждали до комнатной температуры.

Кристаллическое совершенство структуры подготовленной поверхности подтверждалось картинками ДМЭ с резкими и яркими рефлексами, соответствующими поверхностной структуре Si(100) 2×1 , а чистота поверхности — отсутствием пиков кислорода и углерода в

Экспериментальные и теоретические данные относительной интенсивности пиков железа при росте прослоек на поверхности Si(100)

№ напыления	Образец № 1		Образец № 2	
	эксперимент $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Si}}$	модель $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Si}}$	эксперимент $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Si}}$	модель $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Si}}$
1	0.27852	0.27737	0.20471	0.20346
2	0.12645	0.12656	0.05508	0.0577
3	0.48694	0.68636	0.42799	0.42942
4	0.21557	0.1718	0.07742	0.11653

оже-спектрах. Эти пики также отсутствовали в спектрах в ходе всего эксперимента.

Температуру подложки Si задавали величиной тока, пропускаемого через нее. В качестве источника напыления Fe и Cu использовали ленту ($S = 10 \times 25 \text{ mm}$) из Та-фольги [4]. Температура ленты при осаждении была: для Cu — 900°C , а для Fe — 1250°C . Толщину пленок Cu и Fe определяли по кварцевым микровесам и затуханию пиков оже-электронов. На воздухе образцы исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ).

Методом ЭОС исследовали элементный состав пленок и механизм роста, методом спетроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) — электронную плотность в пленке и на границе раздела с подложкой, а методами ДМЭ и АСМ — тип структуры пленки и ее поверхностный рельеф. Для получения оже-спектров энергию пучка первичных электронов (E) устанавливали равной 2000 или 300 eV. Спектры ХПЭЭ были записаны при $E = 300 \text{ keV}$.

В ходе исследования нами были созданы две различные структуры. На чистую поверхность кремния Si(001) двух образцов (№ 1 и 2) одновременно осадил порцию Fe $\sim 1.5 \text{ \AA}$, но образец № 1 находился при $T = 400^\circ\text{C}$, а образец № 2 выдерживался при $T = 30^\circ\text{C}$. Далее на оба образца в том же режиме было осаждено $\sim 2 \text{ \AA}$ Si, еще $\sim 1.5 \text{ \AA}$ Fe и снова $\sim 2 \text{ \AA}$ Si. Осаждение Cu на полученные структуры производилось при температуре образцов $T = 30^\circ\text{C}$ с шагом в $\sim 1 \text{ ML}$. Всего было осаждено 10 порций Cu.

В таблице приведены полученные экспериментальным путем данные отношений интенсивности оже-пиков Fe к пику Si, а также данные

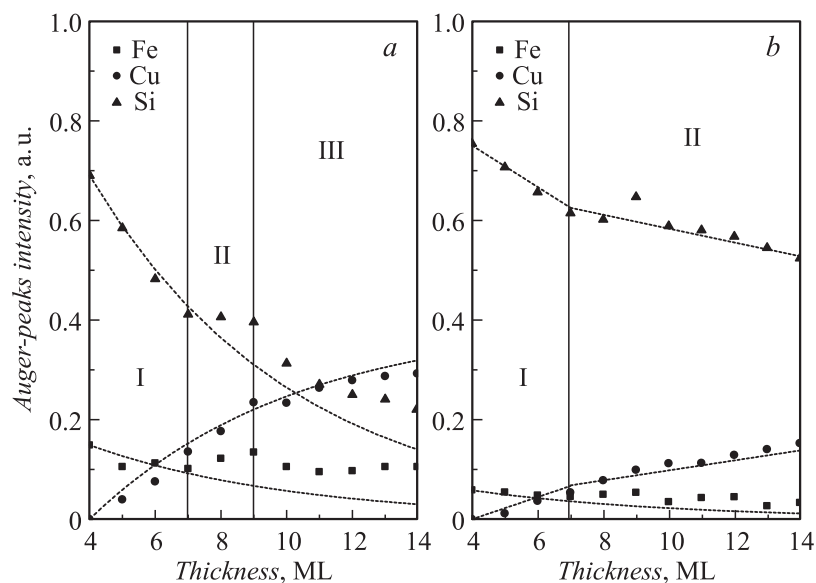


Рис. 1. Зависимость относительных интенсивностей пиков Fe, Si и Cu от толщины пленки меди для образца № 1 (a) и № 2 (b).

моделирования послойного роста в таких системах. Как следует из этих данных, модель роста прослойки для образца № 1 не соответствует послойной модели. В то же время для образца № 2, где прослойка Fe/Si осаждалась при комнатной температуре подложки, данные моделирования практически полностью соответствуют экспериментальным. Возможно, в первом случае имел место послойный рост с перемешиванием.

На рис. 1 представлены относительные интенсивности оже-пиков кремния, железа и меди. Для обоих образцов были созданы модели роста (показаны на рисунке пунктирными линиями). Для образца № 1 модель роста меди менялась в зависимости от толщины слоя меди, что указывает на чередование послойного и островкового типа роста. Поведение кривых Fe и Si указывает на то, что при образовании островков меди также происходило перемешивание Cu с Si из верхнего слоя полученной прослойки. Можно выделить три стадии: I — рост

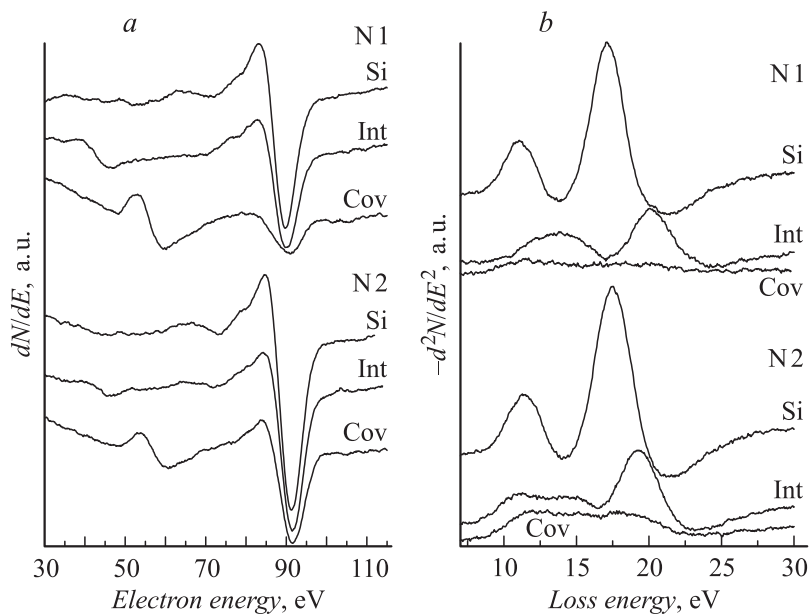


Рис. 2. ЭОС-спектр (a) и ХПЭЭ-спектр (b), полученные от чистой подложки (Si), многослойной структуры Fe–Si (Int) и пленки меди (Cov).

Cu на полученной подложке, II — перемешивание пленки Cu на Si и стягивание в островки силицида меди, III — рост меди на островках меди (либо силицида) и свободном пространстве прослойки или подложки между островками. Для образца № 2 модель роста меди соответствует островковому росту. Здесь мы выделили две стадии: I — начальная стадия, где происходил рост меди на прослойке Fe/Si, и II — линейная стадия роста островков, сопровождающегося увеличением размеров островков и зарождением новых.

Точнее охарактеризовать состав прослойки, покрытия меди и островков на поверхности можно на основе спектров ЭОС и ХПЭЭ, приведенных на рис. 2. Как видно из оже-спектров (рис. 2, a), затухание пика кремния (92 eV) для образца № 2 гораздо слабее, чем для образца № 1, в то время как в спектрах прослойки Fe–Si для первого образца явно виден пик ~ 47 eV, практически не представленный в спектрах

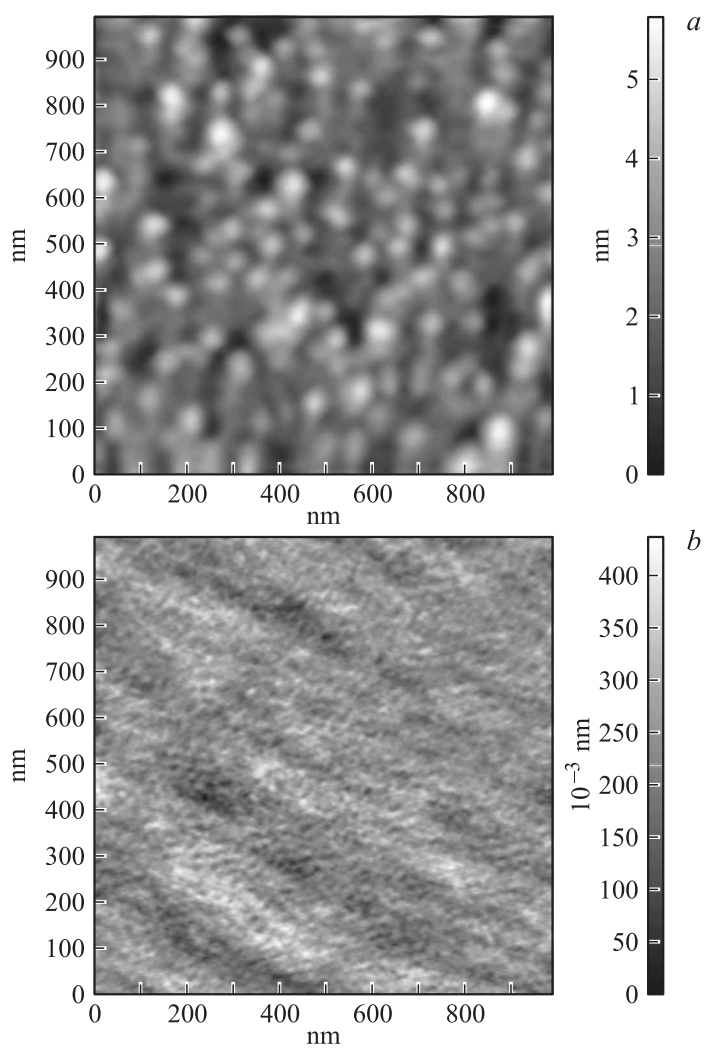


Рис. 3. Картины АСМ, полученные после выгрузки образцов из СВВ-камеры: *a* — образец № 1, *b* — образец № 2. Размер сканов: $1 \times 1 \mu\text{m}$.

прослойки от второго образца. Оже-спектры от образцов с пленкой меди демонстрируют наличие пика 60 eV, меньшего по амплитуде для образца № 2, чем для образца № 1.

Спектры ХПЭЭ (рис. 2, *b*) показывают, что для обоих образцов энергетические пики кремния поверхностного (11 eV) и объемного (17 eV) плазмонов практически затухают при осаждении прослойки и в спектрах появляются новые пики в районе 14 и 20 eV. Спектры ХПЭЭ от прослойки для образца № 1 указывают на состав этой прослойки — монослой Fe₂Si₃ и монослойное покрытие Si. Для образца № 2 вероятна структура из монослоев: Si(1ML)/Fe(1ML)/Si(1ML)/Fe(1ML)/Si(001).

Осаждение же меди в спектрах отражается как сглаживание спектра ХПЭЭ и зарождение пика ~ 12 eV, в который одинаково хорошо виден для обоих образцов, а вот слабый пик ~ 18 eV виден только для образца № 2. Анализ спектров ХПЭЭ согласуется с литературными данными [5].

Картины АСМ для обеих структур свидетельствуют о наличии островков на поверхности образцов (рис. 3). Однако о природе происхождения этих островков на поверхности пленки можно судить двояко — либо полученная пленка была метастабильной и островки образовались при извлечении образцов из СВВ-камеры (подобные эффекты мы наблюдали в других экспериментах), либо мы наблюдаем островки, образовавшиеся непосредственно при росте пленки меди. Вероятно, для образца № 2 можно утверждать, что мелкие островки размером менее 1 nm являются результатом островкового роста меди на поверхности прослойки Fe–Si. А для образца № 1 наиболее вероятным их происхождением является образование в процессе роста меди: при 1 ML пленка меди, натянутая на структуру Si(001)\Fe₂Si₃\Si, свернулась в островки, перемешавшись с верхним слоем Si, а дальнейшие слои меди росли уже на островках, укрупняя их и зарождая новые островки на открывшемся слое кремния.

Анализируя приведенные выше данные, мы пришли к выводу, что пленка меди на образце № 1 растет псевдопослойно и уже при толщине в 7 ML экспериментальные данные указывают на объемную пленку меди. Общеизвестно, что Cu при толщинах менее 10 ML перемешивается с Si, где кремний диффундирует к поверхности. Таким образом, нами было показано, что состав и химическое состояние прослойки влияет на степень перемешивания осаждаемой меди с подложкой кремния при малых толщинах.

Список литературы

- [1] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. // Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2005. 305 с.
- [2] Paredis K., Vanormelingen K., Vantomme A. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 043111.
- [3] Pedersen K., Kristensen T.B., Pedersen T.G. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 153406.
- [4] Плюснин Н.И., Ильященко В.М., Китань С.А., Крылов С.В. // Письма в ЖТФ. Т. 33. В. 11. С. 79–86.
- [5] Лифшиц В.Г., Луняков Ю.В. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.