

11,12,13

Феноменологические модели зарождения и роста металла на полупроводнике

© Н.И. Плюснин

Институт автоматизации и процессов управления ДО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: plusnin@iacp.dvo.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

На основе экспериментальных данных, полученных в одинаковых экспериментальных условиях с использованием метода осаждения из горячей стенки, обнаружены и выделены четыре режима роста металла на полупроводниковой подложке. Данные режимы реализуются при определенных соотношениях между поступательной кинетической энергией пара, осаждаемого на подложку, и его температурой. Предложен механизм адаптации к подложке нанофазного смачивающего покрытия металла, когда реализуется режим роста чистого металла, и структурная модель этого покрытия.

Ключевые слова: смачивание, рост, взаимодействие пара с подложкой, система металл–полупроводник, электронная и оптическая спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48567.07ks

1. Введение

Процесс зарождения и роста металла на полупроводнике связан с электронным взаимодействием атомов металла с подложкой, со сложными явлениями передачи энергии пара подложке, приводящими к ее нагреву и взаимодиффузии, а также с необычными — неравновесными состояниями границы раздела металл–полупроводник, возникающими, при конденсации холодного пара. Поэтому этот процесс невозможно описать только объемными фазами, их границами раздела и объемными фазовыми диаграммами.

Вышеупомянутый процесс на границе раздела металл–полупроводник (в частности, кремний), до начала 80-х годов, рассматривался как процесс последовательного образования и роста только объемных фаз, контролируемый взаимодиффузией между тонкой пленкой и подложкой [1]. При этом, анализ этого процесса, в эти годы, основывался только на анализе объемных диаграмм состояния [2–5]. Более того, с 1930-х годов (см. обзор [6]) и до конца 80-х годов (см., Введение в работе [7]), рассматривались только три известных механизма роста объемной фазы, а именно, механизм Франка-ван-дер Мерве, Странского–Крастанова и Фольмера–Вебера. В дальнейшем, расхождение между теорией и экспериментом объясняли: (а) при субмонослойных толщинах — физической или химической адсорбцией [8] и (б) при толщинах в один и более монослоев — образованием некоторой граничной фазы смеси объемных фаз или твердого раствора (см., например, [9]).

Тем не менее, профиль диффузии на границе раздела, в действительности, определяется квазинепрерывным процессом выделением тепла при реакции атомов пара

с подложкой. В работах [10,11] было введено уравнение для нестационарной квазинепрерывной диффузии из атомного пучка, активируемой реакцией атомов с подложкой, и была построена модель процесса роста, основанная на вероятности зарождения и ее зависимости от поверхностной диффузии, а также на уравнении Колмогорова. Эта модель показала, что возможно увеличение длины поверхностной диффузии за счет высокой плотности потока и, благодаря этому, возможна смена механизма роста — с перемешивания на рост.

Действительно, начиная с ранней работы [12] и в последующих работах (см. список литературы в [13] и [14]) по формированию границ раздела Cr/Si(111), Co/Si(111) и Fe/Si(111), было показано, что на границе раздела происходит процесс перемешивания и последовательно образуются метастабильные необъемные и стабильные объемные силициды. Но при этом, наблюдалась зависимость механизма формирования интерфейса от вышеуказанных параметров: более низкая тепловая мощность пара приводила к росту металла, а более высокая — к послойному росту стехиометрического соединения (силицида) [14].

Стало ясно, что для прояснения ситуации необходимо вырастить чистый металл на кремнии — без перемешивания, для чего нужно реализовать поток пара с высокой плотностью. Для реализации такого потока, был использован известный метод осаждения из нагретой стенки. В своей работе [13] мы модифицировали данный метод и применили многократно-повторяющееся двухстадийное осаждение: сначала на стенку (ленточное основание) и, затем из стенки (ленточного основания) на подложку. Это позволило значительно расширить диапазон режимов осаждения и повысить повторяемость результатов. Более того, для исследования одновременно состава

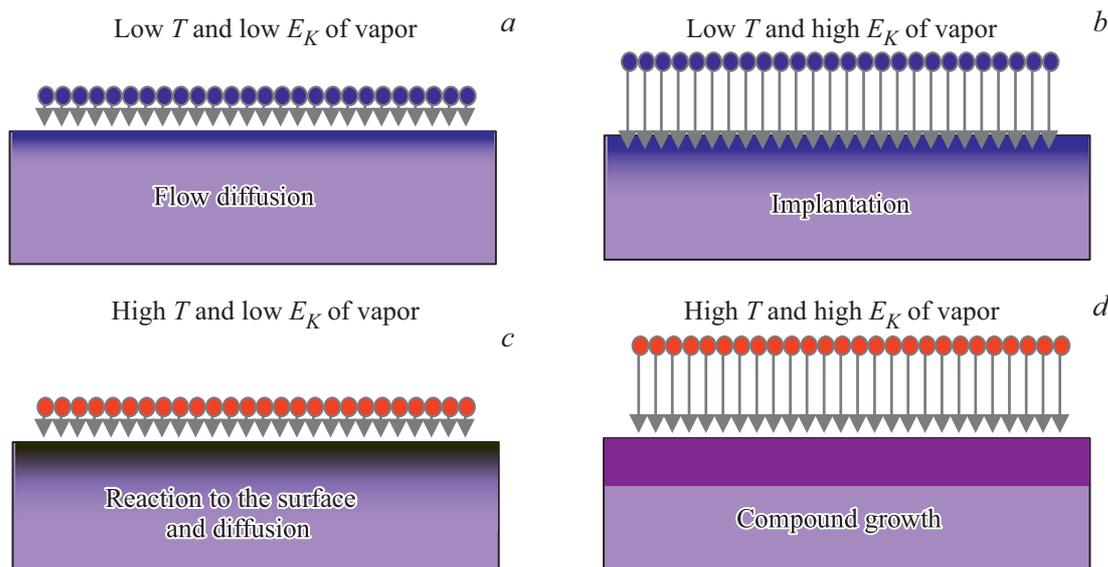


Рис. 1. Модели роста для четырех соотношений температуры пара и кинетической энергии: разница в тональности цвета атомов показывает низкую (*a, b*) и высокую (*c, d*) температуру пара, а длина стрелок — низкую (*a, c*) и высокую (*b, d*) кинетическую энергию пара.

и плотности покрытий, мы использовали идентичные и минимальные (3 монослоя) глубины зондирования в Оже-спектроскопии (AES) и спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) [13].

В результате, был реализован послойный рост Si на Si (111) и исследован его микроскопический механизм [13]. В дальнейшем, с использованием данной методики был реализован послойный рост и в системах $(\text{Co, Fe})\text{-Si}(111)$, $(\text{Co, Fe, Cu})\text{-Si}(001)$ (см. [15,16]). Это позволило обнаружить многослойную необъемную фазу металла на кремнии, образующуюся при данных условиях, и определить ее плотность. Оказалось, что она имеет пониженную и неоднородную атомную плотность, адаптированную к подложке, т.е., по-существу, она является неким смачивающим подложку слоем металла.

В этой статье, на основе анализа экспериментальных данных, мы предлагаем новую гипотезу, объясняющую, по нашему мнению, формирование интерфейса металл-полупроводник. Данная гипотеза позволяет объяснить влияние температуры и кинетической энергии пара, а также роль напряжений, возникающих на границе раздела, на механизм роста пленки металла на полупроводнике.

2. Взаимодействие пара с подложкой

При столкновении атомов с подложкой, возникают силы взаимодействия этих атомов с подложкой [17] и энергия, передаваемая атомами подложке, в зависимости от условий осаждения, имеет разное значение. При этом, возможны различные механизмы ее диссипации. Поэтому, в зависимости от соотношения величины и способа

выделения кинетической и тепловой энергии пара можно выделить четыре модели роста, при соответствующих режимах осаждения (см. рис. 1):

(*a*) Обе энергии малы. В этом случае общее приносимое тепло от пара меньше энергии, необходимой для начала химической реакции [10,11]. В результате происходит рост пленки металла, без существенной взаимодиффузии и химического взаимодействия.

(*b*) Тепловая энергия пара — мала, а его кинетическая или поступательная энергия в потоке — велика. В этом случае, возможно частичное внедрение (межузельное) атомов в подложку и перемешивание [14]. При этом, необходимо учитывать угол входа атомов в подложку и при малом угле возможно направленное движение атомов вдоль поверхности подложки.

(*c*) Тепловая энергия пара — велика, а его кинетическая (поступательная) энергия в потоке — мала. В этом случае, на процесс диффузии из пара в подложку [10,11] влияет только тепловая энергия пара. Этот процесс ведет к существенному повышению диффузии металла в подложку.

(*d*) Обе энергии велики. При этом, возможно внедрение атомов в подложку и перемешивание, в результате которого происходит послойный рост соединения материалов адсорбата и подложки [14].

3. Формирование смачивающего покрытия

Анализ исследований [16], показывает, что в режимах, приводящих к моделям роста (*a*) и (*b*) на рис. 1, на первой стадии роста, независимо от типа системы металл-

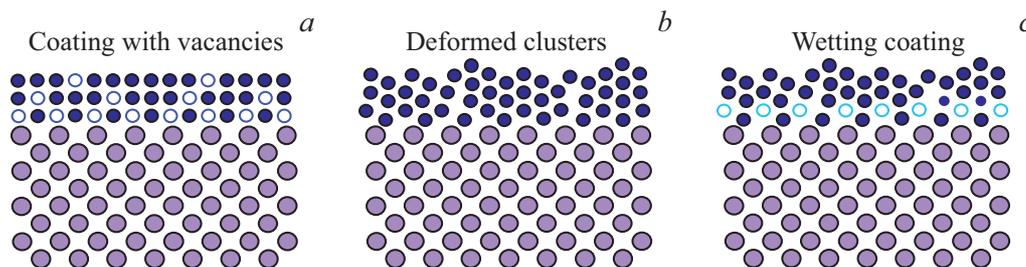


Рис. 2. Модели адаптации смачивающего покрытия (темный цвет атомов) к подложке (светлый цвет атомов): (а) — покрытие адаптируется только с помощью вакансий (пустые кружки), (б) — покрытие адаптируется только с помощью деформированных кластеров и (с) — покрытие адаптируется с помощью вакансий и деформированных кластеров.

кремний, формируется смачивающий слой, адаптированный по плотности к подложке, который неоднороден по плотности. Принимая во внимание данные атомно-силовой микроскопии, а также теорию роста адсорбата на решетках, несоизмеримых по параметру или плотности, мы пришли к выводу о псевдокластерной или нанофазной структуре этого смачивающего слоя [18].

С учетом известной теории твердых шаров, возможны два способа адаптации атомной плотности металлического покрытия к кремниевой подложке с использованием вакансий (рис. 2, а) и с использованием деформированных (путем вращения связей и изменения углов между ними) кластеров (рис. 2, б). На рис. 2, с показана схематическая модель смачивающего слоя, адаптированного к подложке одновременно двумя этими способами.

Вместе с тем, данные AES и EELS по росту Fe на Si(001) [15,16] также свидетельствуют о другом возможном механизме адаптации нанофазного смачивающего слоя — за счет диффузии в него и растворения в нем атомов кремния подложки. Недавно были опубликованы данные оптической IR- и UV-спектроскопии смачивающего слоя Fe толщиной 1.5 монослоя на Si(001) [19]. Сравнение этих данных с расчетами для моделей, состоящих из объемных фаз системы Fe–Si (включая аморфный Si [19]), показывает, что аномально высокое отражение в IR области не может быть объяснено нечем иным, как образованием интерфейсной необъемной металлической фазы кремния высокого давления, а аномально низкое отражение в UV области — наноструктурированным состоянием этой фазы.

Поэтому, более общую модель на рис. 2, с необходимо дополнить растворенными в пленке металла атомами подложки, а также интерфейсным слоем подложки из наноструктурированной фазы кремния высокого давления.

4. Заключение

На основе результатов экспериментального исследования предложены феноменологические модели формирования неравновесной границы раздела в системе металл–полупроводник с учетом передачи химической, тепловой и кинетической энергии пара в подложку, а

также с учетом формирования растянутого подложкой нанофазного смачивающего металлического слоя и сжатого этим слоем наноструктурированного интерфейсного слоя полупроводника.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.Н. Ту, Дж.У. Мейер, К. Поута. В кн.: Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, Дж.У. Мейер. Мир, М. (1982) С. 361.
- [2] R.M. Walser, R.W. Bene. *Appl. Phys. Lett.* **28**, 10, 624 (1976).
- [3] M. Roney. *Appl. Phys. Lett.* **42**, 7 577 (1983).
- [4] B.Y. Tsaur, S.S. Lau, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet. *Appl. Phys. Lett.* **38**, 11, 922 (1981).
- [5] R. Pretorius. В кн.: *Materials Research Society Symposia Proceedings*. V. 25. Thin films and Interfaces II / Ed. J.E.E. Baglin, D.R. Campbell, W.K. Chu. Elsevier Science, N.Y.–Amsterdam–Oxford (1984) P. 15.
- [6] R. Kaischew. *J. Cryst. Growth*, **51**, 3 643 (1981).
- [7] M.H. Grabow, G.H. Gilmer. *Thin Solid Films* **194**, 3 333 (1988).
- [8] C. Satoko, S. Ohnishi, T. Zeng-ju. *Appl. Surf. Sci.* **34**, 277 (1988).
- [9] L.J. Brillson. *Surface Sci. Rep.* **2**, 2 123 (1982).
- [10] Н.И. Плюсин, А.П. Миленин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **3**, 36 (1997).
- [11] Н.И. Плюсин, А.П. Миленин. В кн.: *Дальневосточный мат. сб. Вып. 2. Институт прикладной математики ДВО РАН. Владивосток (1996) С. 153.*
- [12] В.Г. Лифшиц, Н.И. Плюсин. *Поверхность. Физика, химия и механика* **9**, 78 (1984).

- [13] Н.И. Плюснин. Фазы, стабилизированные подложкой, и процессы формирования границы раздела в гетероструктурах на основе переходного 3d-металла (Cr, Co) и кремния. Дис. физ.-мат. наук. ИАПУ ДВО РАН. Владивосток 2000).
- [14] Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.В. Крылов, С.А. Китань. Письма в ЖТФ **33**, 11, 79 (2007).
- [15] N.I. Plusnin. Mod. Electron. Mater. **3**, 2 57 (2017).
- [16] N.I. Plusnin. Mod. Electron. Mater. **3**, 4 131 (2017).
- [17] А. Кроуэлл. В кн.: Межфазовая граница газ — твердое тело / Под ред. Э. Флада. Мир, М. (1970) С. 150.
- [18] N.I. Plusnin. Defect Diffusion Forum **386**, 9 (2018).
- [19] A.M. Maslov, N.I. Plusnin. Defect, Diffusion Forum, **386**, 15 (2018).

Редактор Д.В. Жуманов