

Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем

© Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов

Московский институт электронной техники (Технический университет),
Москва, Россия

E-mail: gromov@optolink.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 2 февраля 2009 г.)

Анализируется процесс плавления, которое в полубесконечных системах, обладающих поверхностью, всегда является гетерогенным. С позиции классической термодинамики показано, что в реальных однокомпонентных системах слой жидкости на поверхности твердой фазы образуется при температурах, меньших справочной температуры плавления объемного материала, при которой происходит полное расплавление системы. В зависимости от температуры жидкий слой определенной толщины на поверхности находится в равновесии со всей остальной кристаллической фазой. Показано, что гетерогенное плавление влияет на ряд процессов и механизмов, таких как распад тонкой пленки на капли, механизм эпитаксии пар-жидкость-твердое состояние, механизм послыонного роста кристаллов, механизм роста углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-03-32744-а, 05-08-01508-а, 06-08-00780-а).

PACS: 61.46.-w, 61.46.Fg, 64.70.D-, 65.40.gr, 68.08.-p, 68.35.Md, 68.55.A-, 68.60.Dv, 68.65.-k

1. Введение

Эффект понижения температуры плавления малоразмерных объектов с уменьшением их размеров хорошо известен. Он описан в различных его проявлениях во множестве как достаточно давних, так и современных публикаций, например [1–13]. Однако до сих пор по вполне объективным причинам происходят дискуссии о механизмах наблюдаемых явлений. В результате авторы разных работ вынуждены обозначать данное явление различными терминами: melting [6], surface premelting, surface-induced melting [7], reflow [14], ползучесть [8].

Тем не менее общеизвестным и общепризнанным является то, что в реально наблюдаемых системах из-за наличия поверхности процесс плавления имеет гетерогенный характер.

Физика возникновения гетерогенного плавления неоднократно описывалась. Поскольку поверхность является основным дефектом трехмерной кристаллической решетки, ее колебательный спектр отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности, всегда много выше, чем в объеме. Вследствие этого, как установлено, для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников температура Дебая поверхностного слоя составляет примерно половину величины, характерной для объемной фазы [15,16]. Это означает, что плавление поверхности кристалла может происходить при температуре, составляющей порядка половины температуры плавления объемного материала. По этой причине плавление всегда начинается с поверхности, и фронт расплава движется внутрь кристалла, а полное расплавление материала наступает при равновесной температуре плавления, указанной в справочниках.

Ситуация с процессом кристаллизации совершенно противоположная. По той же причине большей амплитуды колебаний приповерхностных атомов кристаллизация

не может начаться с поверхности жидкой фазы. Поэтому для процесса кристаллизации в отличие от процесса плавления, наоборот, характерен случай гомогенной кристаллизации, требующей переохлаждения системы для создания поверхности между жидкой и кристаллической фазами. В то же время при искусственном введении твердофазной поверхности (затравки, как это делается при вытягивании монокристаллов из расплава) легко достижима и гетерогенная кристаллизация, практически не требующая переохлаждения жидкой фазы.

Целью настоящей работы было проанализировать особенности явления гетерогенного плавления и на основе как собственных, так и других опубликованных результатов исследований показать, что гетерогенный механизм плавления начинает играть важную роль с уменьшением размеров системы и является инициатором ряда процессов, с которыми приходится сталкиваться в микро- и нанотехнологиях.

2. Явление гетерогенного плавления

Обычно зависимость температуры плавления от размеров объекта принято описывать функцией вида $T \sim f(1/h)$ [1–3]. Например, для описания изменения температуры плавления тонкой пленки при условии неизменности объема и площади может быть использовано выражение

$$T = T_{\infty} \left(\frac{\Delta H(T)}{\Delta H(T_{\infty})} + \frac{\sigma_L A_L - \sigma_S A_S}{V \Delta H(T_{\infty})} \right), \quad (1)$$

которое получается из условия равновесия жидкой и твердой фаз, где T_{∞} — справочная температура плавления материала, σ — поверхностная энергия, A — площадь поверхности, $\Delta H(T)$ — изменение энтальпии системы при переходе из твердого в жидкое состояние при соответствующей температуре, V — объем пленки [9].

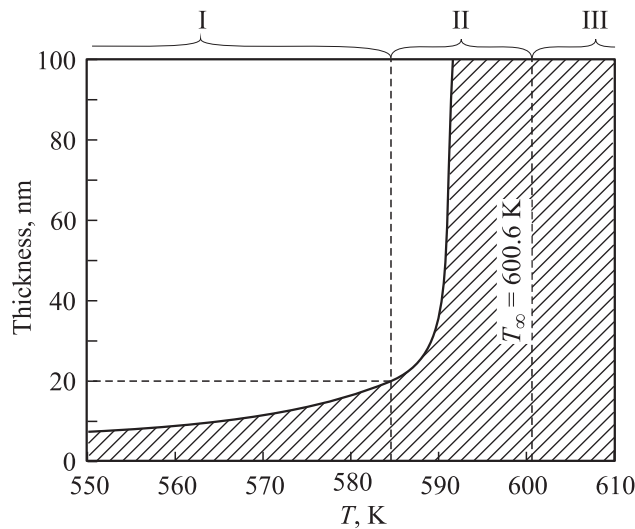


Рис. 1. Гетерогенное плавление свинца: расчетная зависимость толщины расплавленного поверхностного слоя от температуры.

С учетом $V = Ah$ и допущения, что при фазовом переходе $A_L = A_S$, $\Delta H(T) = \Delta H(T_\infty)$ возникает известное выражение, описывающее понижение температуры плавления тонкой пленки в зависимости от ее толщины h [2],

$$T \approx T_\infty \left(1 + \frac{\Delta\sigma}{\Delta H(T_\infty)} \frac{2}{h} \right), \quad (2)$$

где $\Delta\sigma$ — изменение поверхностной энергии в результате перехода из кристаллического в жидкое состояние.

Из равенства (2) можно получить выражение для приближенной оценки равновесной толщины расплавленного поверхностного слоя в зависимости от температуры

$$h = \frac{T_\infty \Delta\sigma}{(T - T_\infty) \Delta H(T_\infty)}. \quad (3)$$

Мы рассчитали зависимость толщины расплавленного слоя от температуры для свинца, используя следующие исходные данные. Для свободной верхней поверхности пленки свинца были взяты значения $\sigma_S = 0.56 \text{ J/m}^2$ и $\sigma_L = 0.44 \text{ J/m}^2$ энергий поверхности свинца, граничащей с вакуумом [17]. Предполагалось, что поверхностный слой, подвергающийся плавлению, исходно является тонкой пленкой свинца, лежащей на поверхности свинца. Наши результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных, полученные ранее [12], показали, что для границ между твердыми фазами или между жидкой и твердой фазой лучше всего подходит среднее арифметическое значение энергий поверхности соответствующих материалов. Поэтому для твердофазной границы свинец–свинец было также использовано $\sigma_S = 0.56 \text{ J/m}^2$, а для границы жидкий свинец–твердый свинец было взято значение $\sigma_L = 0.5 \text{ J/m}^2$. Теплота плавления единицы объема свинца $\Delta H(T_\infty) = 2.7 \cdot 10^8 \text{ J/m}^3$ [18].

На рис. 1 представлена расчетная зависимость толщины расплавленного поверхностного слоя от температуры свинца. Характер зависимости на рис. 1 совпадает с экспериментальной кривой, полученной методом рассеяния ионов средних энергий, который позволяет определить глубину разупорядоченного слоя на поверхности [19]. Как показывает рис. 1, особенность гетерогенного плавления состоит в том, что на поверхности полубесконечного кристаллического тела появляется разупорядоченный жидкий слой при температурах существенно ниже температуры плавления. Его толщина сначала плавно, а потом очень резко возрастает с увеличением температуры, приводя к полному расплавлению при равновесной температуре T_∞ . Следует обратить внимание на то, что отсутствие затрат энергии на создание поверхности в полубесконечной системе не приводит к перегреву относительно равновесной температуры плавления бесконечной системы.

В явлении гетерогенного плавления можно выделить три характерных области (рис. 1). Область III располагается выше равновесной температуры плавления T_∞ ; это область, где кристаллическая фаза полностью расплавлена и существует только жидкая фаза. И область I, и область II характеризуются сосуществованием кристаллического и жидкого состояний вещества. Однако в области I, где толщина расплавленного слоя меньше некоторой величины, количество вещества в жидком состоянии не соответствует физико-химическому понятию „фаза“. В этой области жидкий слой можно рассматривать, скорее, как адсорбционный слой, снижающий поверхностную энергию полубесконечной кристаллической фазы. В этом случае жидкий слой и полубесконечная кристаллическая фаза являются единой системой. В области II жидкий слой на поверхности становится фазой и может рассматриваться как независимая система, которая сосуществует в контакте с другой системой — кристаллической фазой. Собственно именно область II можно полноправно считать областью процесса плавления, вызванного поверхностью.

Существование жидкого слоя на поверхности кристаллических полубесконечных объектов или макрообъектов при температурах существенно ниже равновесной температуры плавления практически не отражается в поведении этих систем. Однако значительная температурная протяженность процесса гетерогенного плавления приводит к тому, что он становится инициатором или участником различных других процессов в малоразмерных системах и, таким образом, оказывает заметное влияние на их поведение.

3. Поведение тонких пленок на инертных поверхностях

Типичным результатом термообработки тонкой пленки, осажденной на инертную поверхность (т.е. химически не взаимодействующей с поверхностью), толщиной

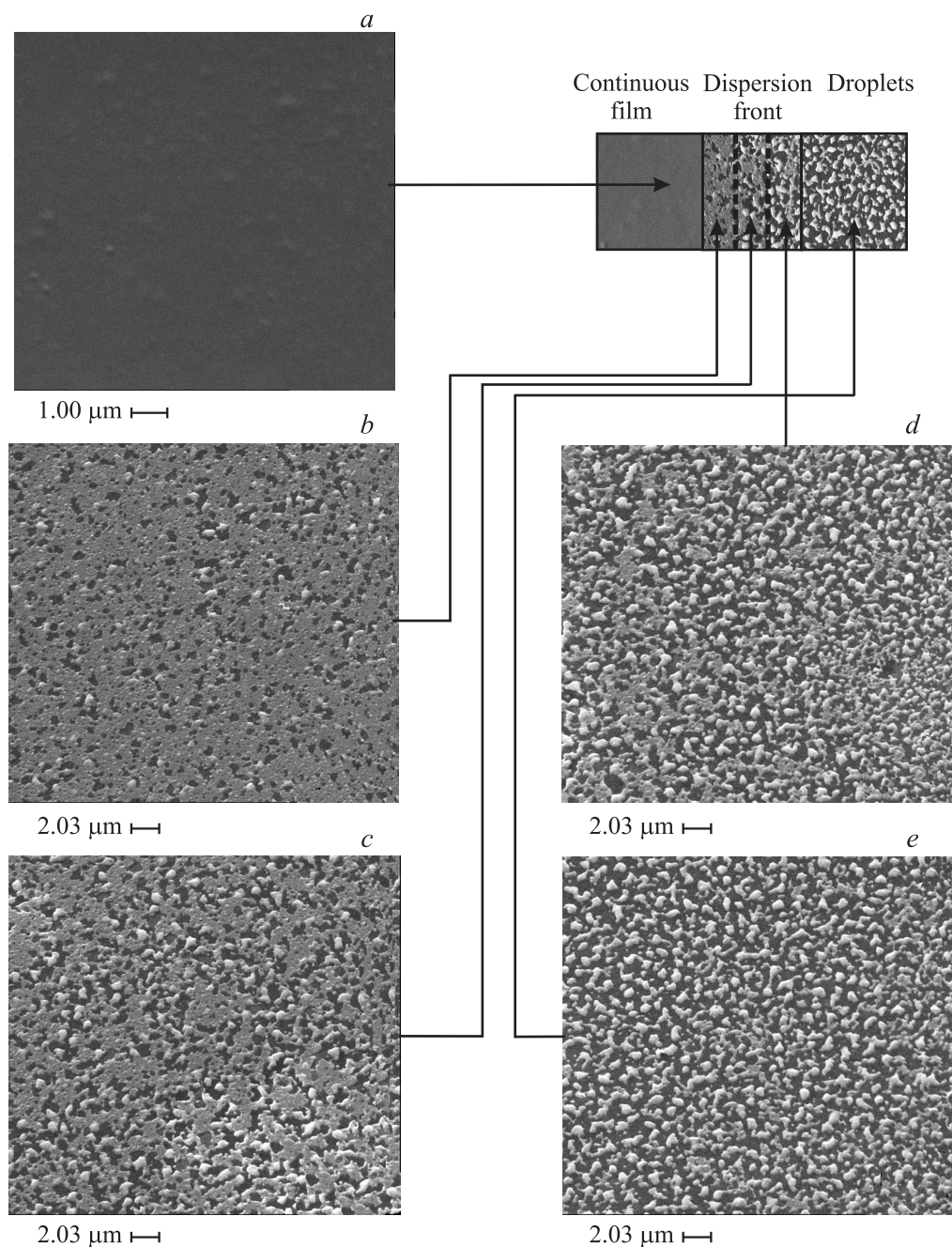


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии стадий процесса плавления тонкой пленки никеля. *a* — область, в которой пленка остается сплошной; *b–d* — области, где происходит диспергирование пленки на капли; *e* — область, в которой пленка уже диспергировала на капли.

от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров является ее распад на капли микронного размера. Строго определенной температуры этого процесса нет. Он может происходить в некотором температурном диапазоне, однако температура его существенно ниже справочной температуры плавления объемного материала [11].

Так, например, пленка никеля толщиной 30 нм начинает распадаться на капли при 973 К через 70 с, в то время как при 863 К этот процесс возникает через

~ 4000 с. Пленка толщиной 5 нм начинает распадаться при 753 К через 130 с в то время как она также начинает диспергировать при 673 К, но через ~ 10 000 с. Распад тонкой пленки никеля возникает локально в каком-либо месте образца и далее распространяется фронтом (рис. 2). В результате на образце образуются три области: область, где пленка остается еще сплошной (рис. 2, *a*); область, где пленка полностью диспергировала на капли (рис. 2, *e*); узкая область — фронт, где происходит процесс диспергирования (рис. 2, *b–d*).

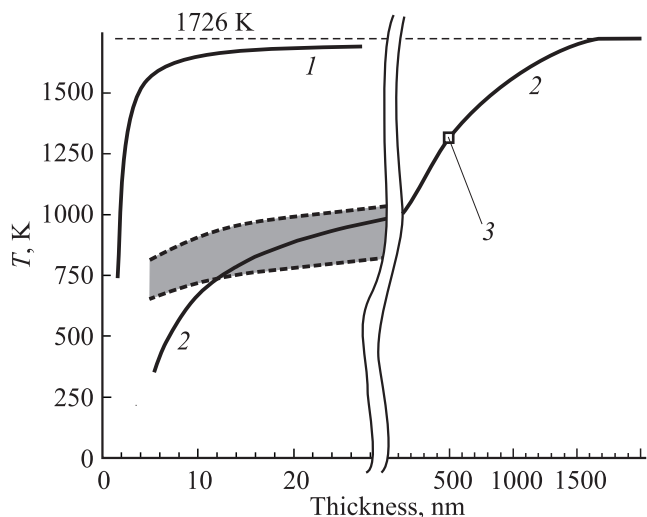


Рис. 3. Температурная область, где наблюдается диспергирование тонкой пленки никеля на капли, и расчетные кривые зависимости температуры плавления тонких пленок никеля от их толщины. 1 — расчет по формуле (2); 2 — расчет методом итераций [10] с использованием выражения (1); 3 — контрольная экспериментальная точка.

Похожим образом ведет себя и пленка меди [11].

Было показано, что этот процесс имеет экспоненциальную зависимость времени распада на капли от температуры, соответствующую закону Аррениуса, что указывает на его кинетический характер.

Однако интересным является следующий момент. Рис. 3 демонстрирует область, экспериментально определенную в зависимости от толщины, где доступен для наблюдения процесс диспергирования тонкой пленки никеля. Верхняя граница заштрихованной области — зависимость температуры процесса диспергирования, который начинался через 5 s. Нижняя граница — случай, когда процесс распада на капли начинался через 5 h. Если воспользоваться для расчета достаточно часто применяемым соотношением (2), можно видеть, что расчетная зависимость равновесной температуры плавления тонкой пленки никеля (кривая 1) не согласуется с экспериментальными наблюдениями процесса диспергирования. Причиной этого являются допущение неизменности площади поверхности (в то время как при распаде пленки на капли она меняется по меньшей мере на порядок) и допущение, предполагающее неизменность теплоты плавления с температурой. Поэтому более корректно пользоваться выражением (1). Если прибегнуть к расчету методом итераций [10] с использованием (1), полученная теоретическая зависимость (кривая 2) достаточно хорошо попадает в заштрихованную область экспериментальных наблюдений.

Более того, если продлить теоретическую зависимость (кривая 2) в область больших толщин пленки, то оказывается, что она имеет достаточно необычный вид. Согласно ей, достаточно толстая пленка толщи-

ной $0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ должна плавиться при температуре на $300\text{--}400\ \text{K}$ ниже справочной температуры плавления. На рис. 4 представлена микрофотография поверхности пленки железа при температуре $1323\ \text{K}$, которая по поведению очень близка пленке никеля [12]. Данная микрофотография дает основание полагать, что морфология пленки толщиной $0.5\ \mu\text{m}$ после отжига при $1323\ \text{K}$ могла сформироваться только при наличии жидкой фазы, подтверждая тем самым результат расчета.

Существует мнение, что данные факты — случайное совпадение, поскольку процесс диспергирования является чисто кинетическим, и использование для его описания соотношений равновесной термодинамики неправомерно. Более того, рассматриваемый процесс является необратимым, что свидетельствует о его неравновесности.

Однако напомним (рис. 1), что в полубесконечной системе, где имеет место гетерогенное плавление, равновесная температура плавления — это температура, при которой полностью исчезает кристаллическая фаза. При этом жидкая фаза из-за наличия поверхности возникает задолго до достижения этой температуры. Аналогичным образом равновесная температура плавления тонкой пленки, описываемая выражением (1), — это температура, при которой вся пленка переходит в жидкое состояние, но реально жидкая фаза на поверхностях пленки возникает еще раньше. Таким образом, теоретическая кривая 2 на рис. 3, рассчитанная с помощью выражения (1), указывает на то, что есть объективные энергетические (т.е. термодинамические) причины, вызывающие существенное смещение равновесия между жидкой и твердой фазами в сторону понижения температуры при уменьшении толщины тонкой пленки. В реальности благодаря явлению гетерогенного плавления жидкая фаза и процесс диспергирования тонкой пленки на капли, который вызывается ее появлением, возникают еще раньше при более низких температурах. Кривая 2 на рис. 3 должна была бы совпадать с верхней границей заштрихованной области.

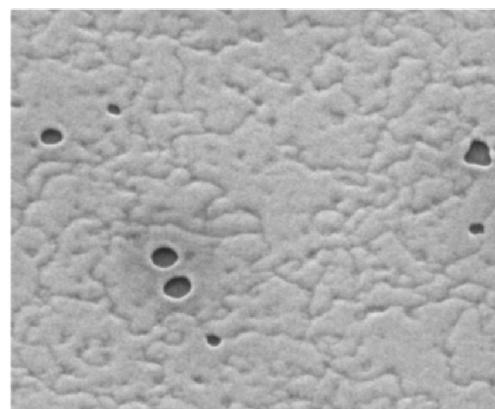


Рис. 4. РЭМ-микрофотография пленки железа толщиной $0.5\ \mu\text{m}$ после отжига при температуре $1323\ \text{K}$.

Если бы этот процесс описывался только кинетическими закономерностями, следовало бы ожидать, что структура пленки должна существенно влиять на температуру и динамику этого процесса. Однако исследования поведения тонких пленок меди толщиной 50 нм на поверхности Al_2O_3 показали, что температурный диапазон, где наблюдается диспергирование пленок со средним размером зерна 90 нм, расположен на 10–20 К выше, чем для пленок с размером зерна 25 нм. Столь малое различие указывает на то, что роль кинетики хотя и очевидна (экспоненциальная зависимость скорости процесса), возникновение процесса распада на капли в большей степени имеет термодинамическую природу.

С учетом описанного выше явления гетерогенного плавления становится очевидным, что процесс диспергирования тонкой пленки имеет следующий механизм. Причиной возникновения процесса диспергирования является избыточная поверхностная энергия тонкой пленки. Уменьшение поверхностной энергии может быть достигнуто за счет уменьшения удельной поверхностной энергии σ и уменьшения площади поверхности A тон-

кой пленки. Однако сокращение площади поверхности в кристаллическом состоянии чрезвычайно затруднено. Поэтому быстрее при нагреве возникает гетерогенное плавление. На верхней и нижней поверхностях тонкой пленки образуется собственная жидкая фаза, которая хорошо смачивает и частично растворяет (не обязательно полностью) кристаллические зерна тонкой пленки по границам (рис. 5, *a*). Возникновение смачивания, которое получило название „фазовый переход смачивания“, и связь его с поверхностным плавлением проанализированы в работах [20–24]. Хорошее смачивание и наличие границ зерен приводят с течением времени нагрева к тому, что в локальной области жидкая фаза проникает на всю толщину пленки (рис. 5, *b*). Распространение жидкости в результате смачивания определяет кинетическую составляющую процесса диспергирования тонкой пленки на капли: при более высоких температурах вязкость жидкости ниже, и процесс диспергирования стартует быстро; при более низких температурах вязкость выше, смачивание происходит медленнее, и диспергирование начинается только через некоторый промежуток времени и происходит медленнее.

Благодаря текучести жидкой фазы, хорошему смачиванию ею собственной кристаллической твердой фазы, плохому смачиванию ею инертной поверхности подложки сила поверхностного натяжения совершает работу по сокращению площади поверхности тонкой пленки, расходуя избыточную поверхностную энергию пленки. В результате жидкая фаза натекает на собственную твердую фазу, увлекая за собой находящиеся в ней кристаллиты, приводя к разрыву тонкой пленки (рис. 5, *c*). Снижение поверхностной энергии смещает равновесие между жидкой и твердой фазой в область более высоких температур, что делает невозможным существование такого количества жидкой фазы при данной температуре. Поэтому при этой же температуре легко (поскольку не требуется затрат энергии на создание поверхности раздела) начинается процесс кристаллизации жидкости. Кристаллизация жидкости сопровождается локальным выделением тепла, которое вызывает эффект „подплавления“ оставшейся в твердом состоянии поликристаллической пленки (рис. 5, *d*) и, как следствие, возникновение движущегося фронта, где происходит процесс плавления–диспергирования.

Таким образом, очевидно, что процесс распада пленки на капли не является буквально плавлением. Однако совершенно очевидно, что гетерогенное плавление является основной составной частью данного процесса и определяет его температуру.

4. Заполнение медью узких траншей

Явление гетерогенного плавления тонкой пленки может быть использовано для заполнения медью узких траншей и контактных окон с высоким аспектным соотношением.

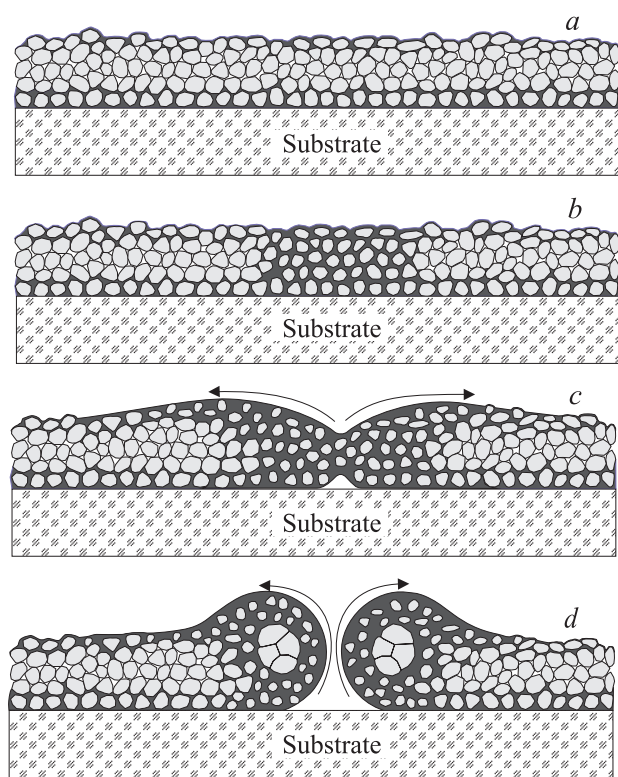


Рис. 5. Схема процесса диспергирования тонкой пленки на инертной поверхности. *a* — образование жидкого слоя на поверхностях тонкой пленки в результате гетерогенного плавления; *b* — сквозное „промачивание“ пленки жидкостью по границам зерен; *c* — натекание жидкости на кристаллическую фазу и разрыв пленки под воздействием силы поверхностного натяжения из-за плохого смачивания инертной поверхности и хорошего смачивания собственной кристаллической фазы; *d* — кристаллизация жидкости и подплавление оставшейся тонкой пленки за счет тепла кристаллизации.

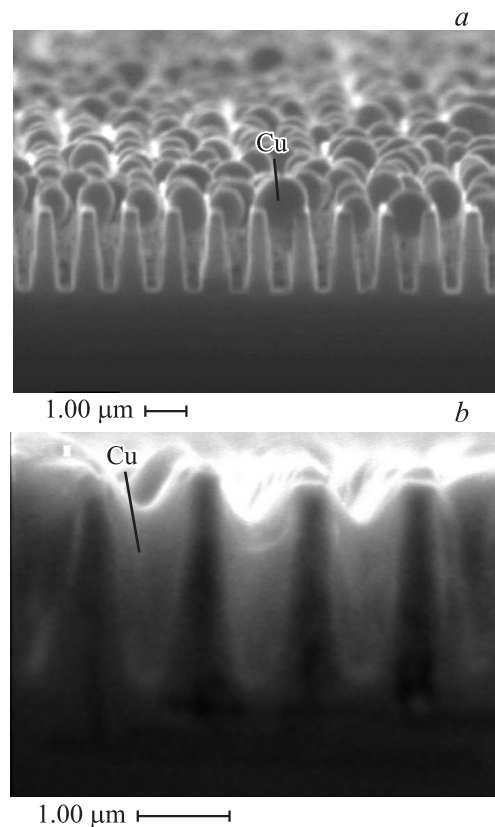


Рис. 6. Гетерогенное плавление тонкой пленки меди, которая нанесена на структуру с траншеями в SiO_2 , покрытую слоем аморфного сплава Ta–W–N. *a* — диспергирование на капли в результате термообработки при 1123 К; *b* — затекание в траншеи в результате термообработки при 1123 К благодаря введению между слоем Ta–W–N и пленкой меди смачивающего слоя титана толщиной 20 нм.

В [25] было показано, что термообработка при 850°С структуры с вытравленными в SiO_2 траншеями, на которую сначала конформно был нанесен слой аморфного сплава Ta–W–N, а потом поверх него слой меди, приводит к явлению диспергирования тонкой пленки меди на сферические капли, скапливающиеся в основном на гребне структуры (рис. 6, *a*). Для подавления данного явления слои сплава Ta–W–N и меди были разделены смачивающим слоем титана. Было обнаружено [26], что сплошной слой титана толщиной до 10–15 нм не изменяет характера смачивания, и медь при тех же температурах продолжает диспергировать на капли, аналогично тому, что показывает рис. 6, *a*. (Здесь следует отметить, что указанная толщина пленки соответствует толщине пленки на плоской поверхности. В силу различия скорости осаждения толщина пленки на боковых поверхностях была несколько меньше). При толщинах титана более 15–20 нм появляется смачивание, и медь начинает затекать в траншеи (рис. 6, *b*) [26].

Таким образом, результат показывает, что до толщины в 10–15 нм тонкая пленка титана не обладает фазовыми свойствами объемного материала.

Аналогично в работе [27] при исследовании поведения пленок кремния на инертной поверхности Al_2O_3 было обнаружено, что диспергирование их на капли становится затруднительным с уменьшением толщины пленки менее 30 нм и прекращается при толщине менее 15 нм.

Эти два случая объединяет то, что размеры объекта оказываются меньше 20 нм. Распадающаяся на капли тонкая пленка может рассматриваться как независимая система, которая реагирует в ответ на внешнее воздействие: окружающую среду и повышение температуры. При размерах меньше 20 нм влияние соседствующей материнской фазы оказывается настолько большим, что рассматриваемые малые объекты, такие как тонкая пленка на ее поверхности или нанокристаллы внутри ее, являются полностью от нее зависимыми. Они не могут быть определены как отдельная фаза в классическом термодинамическом понимании и не могут рассматриваться в отрыве от нее как независимая система. По этой причине свойства таких объектов отличаются от объемных свойств этого же материала. Все это определяет выделение области I на рис. 1 в область, отдельную от II. Граница между областями I и II обозначает температуру появления жидкой фазы. Очевидно, что эта величина достаточно условна. Можно, например, принять, что это температура, при которой толщина жидкого слоя становится больше 20 нм.

5. Деградация алюминиевых контактов к полупроводнику в кремниевых интегральных схемах

Когда металлизация кремниевых интегральных схем была одноуровневая и однослойная и материалом ее был алюминий, при постепенном уменьшении размеров элементов стали возникать отказы. Было установлено, что причиной появившихся частых отказов интегральных схем с однослойной алюминиевой металлизацией стало закорачивание *p–n*-переходов в результате термообработки. Селективное удаление пленки алюминия с поверхности подложки в области контактного окна после термообработки при 470°С в течение 30 мин обнаруживает катастрофическое ухудшение морфологического совершенства межфазной границы контакта в виде образования глубоких пустот в кремнии.

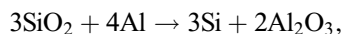
Система Al–Si имеет диаграмму фазовых равновесий эвтектического типа [28]. Al практически не растворяется в Si, в то время как в алюминии может растворяться до 1.65 at.% кремния. Эвтектика плавится при температуре 577°С. Следствием такого характера взаимодействия в системе является процесс растворения кремния из подложки в пленке алюминия при относительно низких температурах, т. е. алюминий действует как растворитель кремния.

Экспериментально установлено, что возникновение проколов *p–n*-переходов связано с указанными вакансионными пустотами, образующимися как результат

неоднородного растворения кремния в алюминии. Эти пустоты заполняются алюминием с растворенным в нем кремнием и могут привести к короткому замыканию $p-n$ -переходов. Глубина проникновения алюминия в глубь кремния, оцениваемая по глубине пустот в локальных местах области контакта, практически не изменяется в диапазоне $300-500^\circ\text{C}$ и составляет $40-90\text{ nm}$ [29]. В диапазоне температур $500-577^\circ\text{C}$ происходит резкий рост глубины проникновения до $1.25-1.45\ \mu\text{m}$.

Не вызывало сомнений, что столь неоднородное растворение кремния и заполнение образующихся пустот алюминием, а также отмеченный резкий рост глубины проникновения алюминия в глубь кремния в диапазоне $500-577^\circ\text{C}$ вызваны появлением жидкой фазы, которая „проплавляет“ кремний, хотя температура термообработки ниже, чем температура плавления эвтектики [30]. На это обстоятельство указывает также тот факт, что количество растворенного в алюминии кремния значительно превосходит то количество, которое должно раствориться согласно диаграмме фазовых равновесий в алюминии при указанной температуре термообработки.

Считалось, что причиной появления жидкой фазы при пониженной температуре могут стать локальные очаги с температурой выше 577°C , которые могут образоваться в результате сильной экзотермической реакции между алюминием и остаточным естественным оксидом кремния



за счет которой освобождается энергия 220 kJ на 1 mol реагирующего оксида. Однако перед процессом нанесения пленки алюминия производится операция удаления естественного оксида. Хотя на поверхности кремния все же может остаться квазиоксид SiO_x , его толщина составляет $\sim 0.4-0.5\text{ nm}$ [31] (т.е. $1-2$ монослоя), что вряд ли достаточно для того, чтобы выделившегося в результате его восстановления тепла хватило для нагрева до температуры плавления эвтектики.

Для появления жидкой фазы вовсе нет необходимости в возникновении локальных очагов с температурой выше температуры эвтектики. Оно вполне объяснимо с позиции рассматриваемого здесь явления гетерогенного плавления. Расчеты, проведенные с использованием выражения (2), показывают, что даже при температурах $400-450^\circ\text{C}$, что существенно ниже температуры эвтектики (577°C), на поверхности алюминия должен существовать жидкий слой толщиной $8-10\text{ nm}$.

6. Послойный рост кристаллов и эпитаксия

На наш взгляд, явление гетерогенного плавления позволяет понять возникновение механизма эпитаксии паржидкость–твердое состояние, который имеет место при температуре ниже справочной температуры плавления, и механизма послойного роста кристаллов.

Механизм послойного роста наблюдается и из газовой фазы, и из расплава, и из растворов. Часто рост кристалла происходит не мономолекулярными слоями, как это предполагает модель Гиббса–Косселя–Странского, а путем кристаллизации сразу полимолекулярных слоев, толщина которых достигает $10-1000\text{ nm}$. Согласно [32], сущность этого механизма состоит в следующем. Вблизи поверхности кристалла возникает слой полимолекулярной толщины, который целиком состоит из кристаллообразующего материала, пересыщенного по отношению к окружающей маточной среде. Этот слой почти мгновенно кристаллизуется на грани кристалла в виде целой пластинки. В результате выделения кристаллизационного тепла возникает кристаллизационное давление [32], которое в свою очередь вызывает возникновение оттока кристаллообразующего материала от вновь образованной кристаллической поверхности. После этого снова начинается процесс образования пересыщенного полимолекулярного слоя вблизи поверхности кристалла. Таким образом, процесс роста кристаллов приобретает периодичность, становится пульсирующим благодаря наличию инкубационного периода, необходимого для формирования каждого такого нового слоя. По мнению авторов [32], этот слой, который они назвали переходным, „представляет собой как бы самостоятельную вторую среду, микросреду, тончайшую оболочку, окружающую растущий кристалл. В ней действует новое поле сил, и распределение частиц происходит по законам этого поля — потенциального поля сил.“

Однако существенным пробелом в данном механизме остается полное отсутствие ясности в вопросе причин возникновения этого слоя вблизи поверхности кристалла и процесса его кристаллизации при некоторой толщине.

Этот пробел восполняет подход с позиций механизма гетерогенного плавления. Напомним, что гетерогенное плавление — это равновесное сосуществование слоя жидкости некоторой толщины, вполне определенной при заданной температуре, и объемной кристаллической фазы, например кристалла. По нашему мнению, слой жидкой фазы на поверхности кристалла, образовавшийся в результате гетерогенного плавления, и есть переходный слой, определенный в [32]. Поэтому правильнее считать его не слоем вблизи поверхности кристалла, а слоем на поверхности кристалла, который, конечно, имеет определенную упорядоченность, диктуемую кристаллической фазой.

С учетом гетерогенного плавления механизм послойного роста имеет следующие дополнения. В исходный момент при температуре, при которой имеет место рост кристалла, на поверхности кристалла существует благодаря явлению гетерогенного плавления достаточно упорядоченный слой собственной жидкой фазы равновесной толщины, атомы которой занимают места, диктуемые потенциальным полем кристалла. В условиях переохлаждения или пересыщения, в которых ведется рост кристаллов, из маточной фазы (газофазной фазы,

расплава или раствора, которые отличаются от жидкой фазы на поверхности кристалла по составу, степени упорядоченности либо концентрации) в жидкую фазу непрерывно поступает новый материал, и также непрерывно идет процесс его упорядочения внутри этой жидкой фазы в соответствии с распределением потенциального поля кристалла. В результате толщина жидкого слоя на поверхности кристалла увеличивается и становится больше равновесной. Выход из равновесного состояния приводит к тому, что она не может уже существовать при данной температуре, что неизбежно вызывает процесс кристаллизации и уменьшения толщины жидкого слоя до равновесной толщины (степень превышения этой толщины над равновесной определяется работой по переносу границы раздела между жидкой и кристаллической фазами). Важным моментом механизма послойного роста действительно является то, что выделяющееся кристаллизационное тепло если не выталкивает в маточную фазу неуспевшие занять упорядоченное положение атомы жидкой фазы, то во всяком случае сильно разупорядочивает оставшийся слой жидкой фазы, делая в этот момент границу раздела между жидкой фазой и кристаллом наиболее резкой. Далее снова начинается инкубационный период упорядочивания жидкой фазы под воздействием потенциального поля кристалла с непрерывным увеличением ее толщины за счет поступления материала из маточной фазы.

Данный механизм послойного роста, на наш взгляд, имеет место и в эпитаксии, в частности в газофазной эпитаксии, идущей по так называемому механизму пар-жидкость-твердое состояние.

Например, при хлоридном методе газофазной автоэпитаксии кремния температура, при которой растет совершенный эпитаксиальный слой, — 1250°C (так называемая диффузионная область, где лимитирующей стадией процесса является доставка реагентов к поверхности твердой фазы), что почти на 200°C ниже справочной температуры плавления кремния. При этом на поверхности кремниевой подложки экспериментально наблюдают наличие жидкого слоя [33]. Расчеты с помощью выражения (2) показывают, что гетерогенное плавление действительно должно вызывать при температуре 1200°C появление на поверхности слоя жидкости толщиной 2.5 nm . При температуре же 900°C , которая соответствует кинетической области, где лимитирующей стадией процесса считается сама химическая реакция, равновесная толщина жидкого слоя, согласно расчетам, должна быть всего $0.5\text{--}1.0\text{ nm}$ (т.е. 2–3 моноатомных слоя), что соответствует наблюдаемому для кинетической области механизму пар-твердое состояние.

Механизм послойного роста с учетом гетерогенного плавления позволяет понять, каким образом можно добиться понижения температуры процесса автоэпитаксии кремния, которое требуется для подавления процесса автолегирования, без существенного ущерба качества эпитаксиального слоя. Понижение температуры процесса приводит, с одной стороны, к уменьшению

равновесной толщины жидкого слоя, а с другой — к повышению вязкости жидкости и, как следствие, увеличению продолжительности упорядочивания атомов в жидком слое. В этой связи необходимо сделать порционную подачу парогазовой смеси. Временной промежуток между порциями определяется тремя последовательными этапами: 1) упорядочивание атомов жидкого слоя; 2) понижение температуры процесса, чтобы спровоцировать процесс кристаллизации упорядоченного жидкого слоя; 3) возвращение температуры на прежний уровень.

7. Рост углеродных нанотрубок

Похожий на механизм послойного роста кристаллов принцип с участием жидкой фазы, возникающей благодаря гетерогенному плавлению при температуре ниже справочной температуры плавления, лежит и в основе механизма роста углеродных нанотрубок. Обязательным участником этого процесса является совокупность капель металла-катализатора. К таким металлам относятся Fe, Co, Ni, Pd и др., которые в области высоких концентраций металла имеют с углеродом диаграмму фазовых равновесий, показанную на рис. 7 на примере системы никель-углерод. Характерной особенностью данной диаграммы является более существенная растворимость углерода в жидком никеле по сравнению с твердым: если максимальная растворимость углерода в твердом растворе α составляет $\sim 2.7\text{ at.}\%$, то в жидкой фазе может растворяться до $25\text{ at.}\%$ углерода.

Как было показано выше, с уменьшением толщины тонкой пленки фазовое равновесие для нее между жидкой и твердой фазами сдвигается в область более низких температур. Например, для пленки никеля толщиной 50 nm это приводит к возникновению процесса распада пленки капли, идущего с участием жидкой фазы при температуре на 700°C ниже справочной температуры плавления никеля. Более того, показано, что с уменьшением размеров изменяются и все остальные равновесные кривые, видоизменяя и сдвигая при этом всю диаграмму фазовых равновесий в область более низких температур [34].

В результате возникает следующий механизм роста углеродных нанотрубок. При температуре процесса роста ($600\text{--}800^{\circ}\text{C}$) капля никеля размером $0.1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$, возникающая при диспергировании тонкой пленки, представляет собой кристаллическое ядро, имеющее жидкую оболочку равновесной толщины, наличие которой обусловлено гетерогенным плавлением. При подаче парогазовой смеси на поверхности жидкой фазы начинается каталитическая реакция разложения углеродсодержащего органического соединения с растворением углерода в жидкой фазе никеля. Насыщение жидкого слоя никеля углеродом приводит к увеличению его толщины и уменьшению кривизны поверхности, что выводит систему из равновесного положения: с увеличением толщины

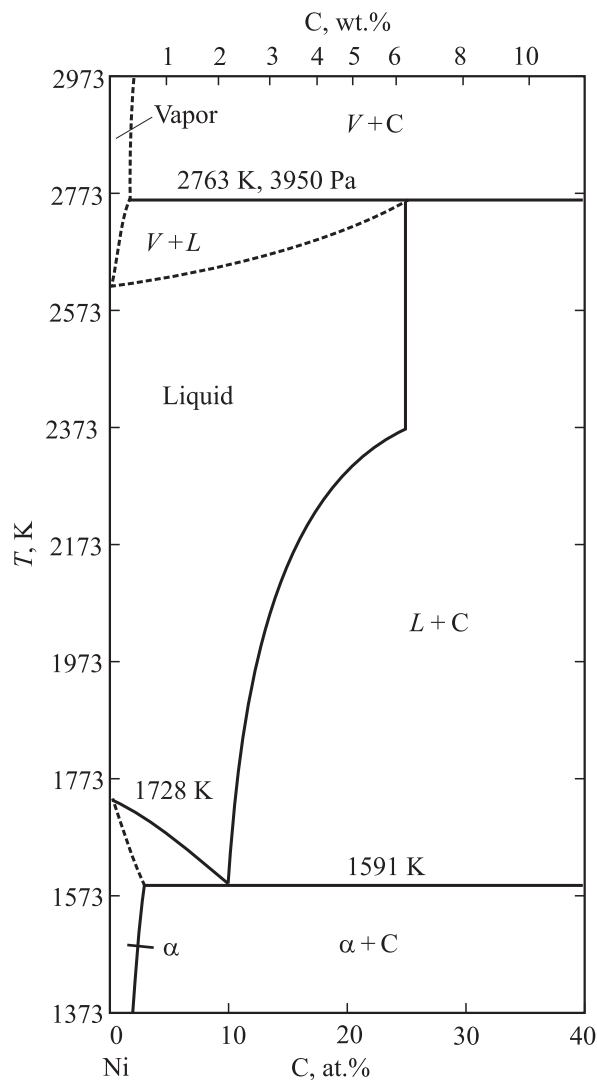


Рис. 7. Диаграмма фазовых равновесий системы никель–углерод [28].

жидкости линии равновесия между жидким слоем и кристаллическим ядром смещаются в область более высоких температур (см. равенство (1)). Вследствие этого начинается процесс кристаллизации, который увеличивает объем кристаллического ядра капли никеля за счет никеля из жидкой фазы и, как следствие, уменьшает объем жидкой фазы. При этом, поскольку растворимость углерода в жидкой фазе никеля много больше, чем в твердой, углерод остается в жидкой фазе, и его концентрация в ней резко возрастает. В конечном итоге это приводит к пересыщению жидкости углеродом и переходу в двухфазную область сосуществования жидкости и кристаллического углерода (рис. 7), т.е. углерод выбрасывается в виде отдельной кристаллической фазы, которая имеет вид нанотрубок. Выделяющееся при этом кристаллизационное тепло подплавляет кристаллическое ядро капли никеля, возвращая систему в исходное состояние. Далее весь процесс повторяется.

Таким образом, процесс роста углеродных нанотрубок также является периодическим и пульсирующим.

8. Заключение

Процесс плавления реальных объектов — это всегда процесс гетерогенного плавления, поскольку реальные объекты всегда обладают поверхностью. С позиции классической термодинамики следует, что слой жидкости на поверхности твердой фазы возникает при температурах, меньших справочной равновесной температуры плавления объемного материала. В зависимости от температуры определенная толщина жидкого слоя на поверхности находится в равновесии со всей остальной кристаллической фазой. Полное плавление полубесконечной системы наступает вблизи справочной равновесной температуры плавления и не требует существенного перегрева.

Явление гетерогенного плавления ощутимо заметно в малоразмерных системах, когда равновесная толщина жидкого слоя становится сравнимой с размером объектов. В этом случае равновесная температура плавления с уменьшением размеров значительно понижается относительно справочной температуры.

Процесс гетерогенного плавления инициирует ряд других процессов и механизмов, таких как распад тонкой пленки на капли, заполнение узких полостей материалом конформно нанесенной тонкой пленки, механизм эпитаксии пар–жидкость–твердое состояние, механизм послыонного роста кристаллов, механизм роста углеродных нанотрубок. Представление о гетерогенном характере плавления, возможно, позволяет по-другому взглянуть и на процессы поверхностной и зернограничной диффузии, в которых столь высокие значения коэффициентов диффузии могут быть объяснены работой, совершаемой силой поверхностного натяжения; и на процесс взаимодействия слоев металла с кремниевой подложкой, при исследовании которого на начальном этапе наблюдают формирование на границе раздела металл–кремний аморфного (т.е. вполне вероятно жидкоподобного) слоя и потом только кристаллических силицидных соединений.

Многообразие явлений, которые могут быть объяснены с позиции участия в них гетерогенного плавления, указывает, на наш взгляд, на достоверность предлагаемого в настоящей работе подхода.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [2] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат, М. (1979). 264 с.
- [3] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 224 с.

- [4] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.
- [5] Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. Наноструктурные материалы. Академия, М. (2005). 180 с.
- [6] U. Tartaglino, T. Zyкова-Timan, F. Ercolessi, E. Tosatti. *Phys. Rep.* **411**, 291 (2005).
- [7] P. Müller, R. Kern. *Surf. Sci.* **529**, 59 (2003).
- [8] Я.Е. Гегузин. Физика спекания. Наука, М. (1984). 311 с.
- [9] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев. *ЖФХ* **79**, 1578 (2005).
- [10] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, А.В. Климовицкая, Р.М. Аммосов. *ЖФХ* **80**, 1856 (2006).
- [11] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов. *ФТТ* **49**, 172 (2007).
- [12] С.С. Белоусов, С.А. Гаврилов, Д.Г. Громов, Е.Н. Редичев, И.С. Чулков. *Изв. вузов. Электроника 1*, 15 (2007).
- [13] В.И. Ролдугин. Физикохимия поверхности. Интеллект, Долгопрудный (2008). 568 с.
- [14] V.M. Dubin. Method for filling high aspect ratio openings of an integrated circuit to minimize electromigration failure. Patent USA N6077780 (2000). 8 p.
- [15] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. Основы физики поверхности твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1999). 287 с.
- [16] R.M. Goodman, H.H. Farrell, G.A. Somorjai. *J. Chem. Phys.* **48**, 1046 (1968).
- [17] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [18] Дж. Эмсли. Элементы. Мир, М. (1993). 256 с.
- [19] B. Pluis, A.W. Denier van der Gon, J.F. van der Veen. *Surf. Sci.* **239**, 265 (1990); Y. Shigeta, Y. Fukaya. *Appl. Surf. Sci.* **237**, 21 (2004).
- [20] J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
- [21] J.W. Cahn. *J. Phys.* **43**, 6 (1982).
- [22] A.A. Chernov, L.V. Mikheev. *Physica A* **157**, 1042 (1989).
- [23] A.A. Chernov, V.A. Yakovlev. *Langmuir* **3**, 635 (1987).
- [24] A.A. Chernov, L.V. Mikheev. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2488 (1988).
- [25] D.G. Gromov, A.I. Mochalov, A.G. Klimovitskiy, A.D. Sulimin, E.N. Redichev. *Appl. Phys.* **81**, 1337 (2005).
- [26] E.N. Redichev, D.G. Gromov, S.A. Gavrilov, A.I. Mochalov, R.M. Ammosov. *Proc. of SPIE* **6260**, 62601H-1 (2006).
- [27] А.А. Буздуган, С.А. Гаврилов, Д.Г. Громов, Е.Н. Редичев, И.С. Чулков. *Изв. вузов. Электроника 2*, 21 (2007).
- [28] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Справочник. Металлургиздат, М. (1962). 1488 с.
- [29] А.П. Достанко, В.В. Баранов, В.В. Шаталов. Пленочные токопроводящие системы СБИС. Высшейш. шк., Минск (1989). 238 с.
- [30] А.Е. Рубцов. Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы *4 (897)*, 49 (1982).
- [31] V. Carriere, J.P. Deville. *Surf. Sci.* **80**, 278 (1979).
- [32] Процессы реального кристаллообразования / Под ред. Н.В. Белова. Наука, М. (1977). 234 с.
- [33] Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. Учеб. пособие для вузов. Металлургия, М. (1979). 408 с.
- [34] M. Wautelet, J.P. Dauchot, M. Hecq. *Nanotechnology* **11**, 6 (2000).