

Рост тонких пленок германия на поверхности W(100)

© В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2007 г.)

Методом термодесорбционной спектроскопии исследован рост тонких пленок Ge на поверхности текстурированной вольфрамовой ленты с преимущественным выходом грани (100) на поверхность при различных температурах подложки и в широком диапазоне покрытий. Механизм роста пленки Ge при $T = 300$ К близок к послойному. При $T > 300$ К пленка растет по механизму Странского–Крастанова: после заполнения монослоя наблюдается образование трехмерных кристаллитов, что приводит к изменению кинетики десорбции. Энергия активации десорбции Ge с W(100) при малых покрытиях (в отсутствие латеральных взаимодействий) составляет $E = 4.9 \pm 0.2$ eV; в монослое она уменьшается до значения $E = 3.9 \pm 0.2$ eV вследствие отталкивательных латеральных взаимодействий. Определена энергия парных латеральных взаимодействий $\omega = 0.3$ eV.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00284).

PACS: 68.43.Vx, 68.43.Mn

1. Введение

Изучение свойств межфазной границы металл–полупроводник имеет большое значение для развития твердотельной электроники, поскольку именно она определяет свойства контактов и обуславливает стабильность и надежность их работы. В связи с развитием нанoeлектроники особое значение приобретает изучение свойств межфазной границы на атомном уровне. Если процессы формирования контактов кремния с металлами достаточно хорошо изучены, то в отношении германия таких исследований проводилось существенно меньше [1–5]. Интересным представляется изучение формирования контактов Ge с тугоплавкими металлами, в частности с вольфрамом, поскольку в системе Ge–W в отличие от системы Si–W не наблюдались диффузия атомов Ge в объем W и образование объемных соединений вплоть до температур $T \sim 1000$ К [5,6]. Адсорбция германия на поверхности вольфрама изучалась в работах [4,5] методами полевой электронной и ионной микроскопии. Обнаружено, что Ge не растворяется в объеме W и не образует объемных германидов. Измерены зависимости изменения работы выхода вольфрамового острия от концентрации напыленного германия в широком диапазоне покрытий при различных температурах. Отмечено, что при температурах острия $T < 600$ К объемные кристаллиты растут на поверхности второго слоя, а при $T > 600$ К наблюдается рост кристаллитов после заполнения первого адсорбционного слоя. Однако в известной нам литературе отсутствуют сведения об энергии связи атомов Ge с вольфрамовой подложкой, а также о термической устойчивости пленок Ge, начиная с самых малых концентраций атомов Ge на поверхности W. Изучению роста тонких пленок германия на поверхности вольфрама посвящена данная работа.

2. Экспериментальная техника

Исследования проводились методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Регистрация продуктов термодесорбции осуществлялась с помощью импульсного времяпролетного масс-спектрометра [7]. Поток атомов Ge регистрировался по току ионов Ge^+ , которому в масс-спектре соответствовала массовая линия 73. В качестве подложек использовались текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100), имеющие размер $0.1 \times 1 \times 30$ mm. Очистка лент от углерода проводилась по стандартной методике путем отжига в кислороде при давлении $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$ Торр и при температуре ленты $T = 1600$ К в течение 2 h. Кислород затем удалялся с поверхности ленты при прогреве до $T = 2600$ К в течение нескольких секунд после его откачки. Давление остаточных газов в установке не превышало 10^{-10} Торр.

Источник атомов Ge был изготовлен из вольфрамовой трубки диаметром 2.5 mm и длиной 30 mm с толщиной стенок 0.02 mm, в которую помещался германий. Вдоль длины трубки был сделан шесть отверстий диаметром 0.3 mm, чтобы обеспечить равномерное запыление W-ленты германием. Трубка нагревалась пропусканием постоянного электрического тока. Градуировку температуры вольфрамовой ленты осуществляли с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты. Скорость нагрева ленты во время термодесорбции была постоянной и составляла 200 K/s.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены термодесорбционные спектры атомов Ge с W(100) для различных значений начальной

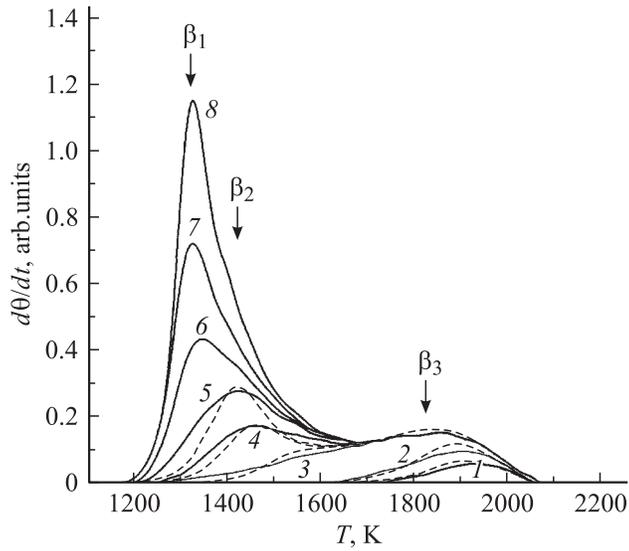


Рис. 1. Спектры термодесорбции атомов Ge с W для скорости нагрева 200 K/s и различных начальных степеней покрытия θ : 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.6, 4 — 0.85, 5 — 1.05, 6 — 1.3, 7 — 1.6, 8 — 1.9. Штриховые линии — спектры, рассчитанные для модели, учитывающей латеральные взаимодействия между адсорбированными атомами. Температура адсорбции $T = 300$ K.

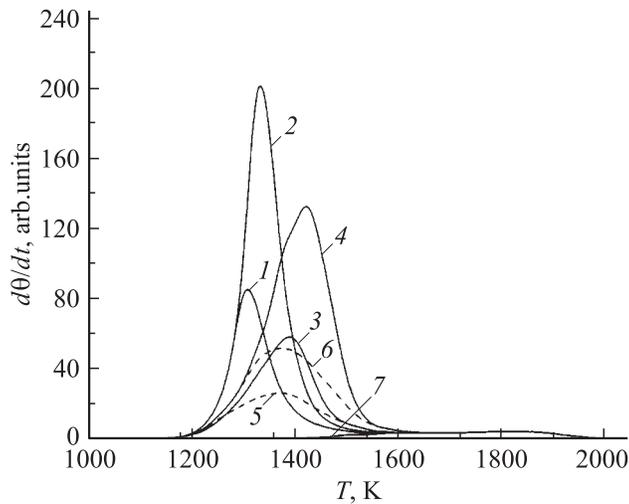


Рис. 2. Спектры термодесорбции, полученные после напыления Ge на вольфрам при различных температурах. T, K : 1, 2 — 300, 3, 4 — 800, 5, 6 — 1050, 7 — 1350. Время напыления t, s : 1, 3, 5 — 140, 2, 4, 6, 7 — 300.

степени покрытия. Германий напыляли при температуре подложки $T = 300$ K. По мере увеличения концентрации напыленного германия происходит последовательное заполнение трех фаз десорбции: β_3, β_2 и β_1 . Две высокотемпературные фазы (β_3 и β_2) насыщаются, а β_1 -фаза растет неограниченно. Эту фазу логично связать с десорбцией германия из многослойной пленки, а фазы β_3 и β_2 — с десорбцией из монослойного покрытия. Действительно фронты термодесорбционных кривых в β_1 -фазе

для степеней покрытия $\theta > 2$ совпадают (кривые 1, 2 на рис. 2), что свидетельствует в пользу нулевого порядка кинетики десорбции. График зависимости $\ln(d\theta/dt)$ от T^{-1} хорошо аппроксимируется прямой (рис. 3), из угла наклона которой была вычислена энергия активации десорбции $E = 3.8 \pm 0.2$ eV, совпадающая с величиной теплоты сублимации германия [8]. Для покрытий $\theta \leq 1$ максимумы термодесорбционных кривых с увеличением θ смещаются в область низких температур, что указывает на наличие отталкивательных латеральных взаимодействий в адслое. Графики зависимостей $\ln((d\theta/dt)/\theta)$ от T^{-1} удовлетворительно аппроксимируются прямыми только для малых покрытий $\theta \leq 0.1$, когда латеральные взаимодействия незначительны (рис. 4). Энергия активации десорбции, вычисленная из угла наклона графика для $\theta = 0.1$, оказалась равной $E = 4.9 \pm 0.2$ eV. Низкотемпературный участок аналогичной зависимости для $\theta = 1$ (кривая 2 на рис. 4) также можно ап-

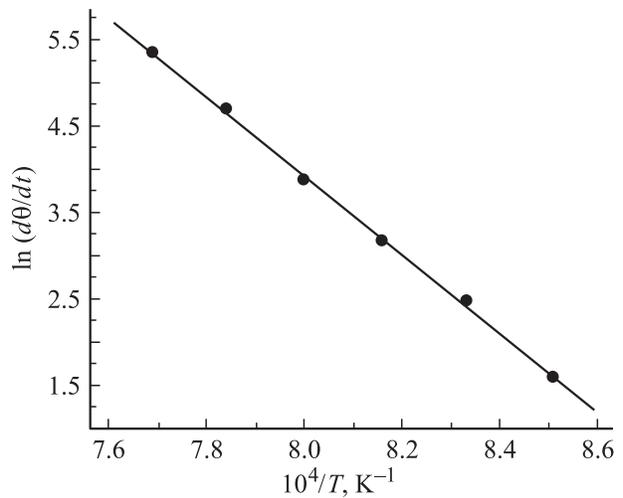


Рис. 3. Зависимость $\ln(d\theta/dt)$ от T^{-1} для начальной степени покрытия $\theta = 5$.

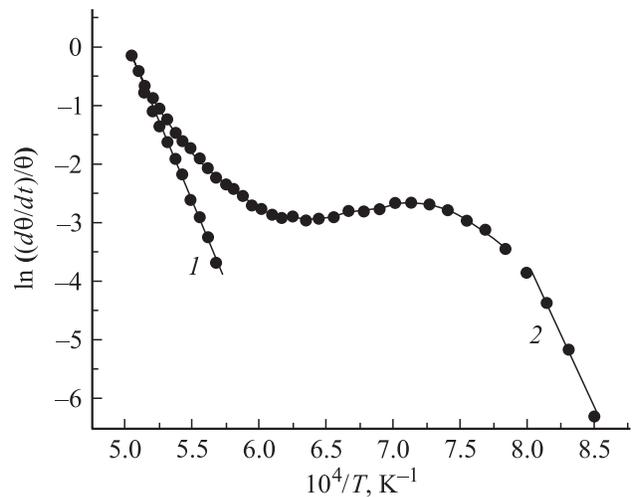


Рис. 4. Зависимости $\ln((d\theta/dt)/\theta)$ от T^{-1} для различных начальных значений θ : 1 — 0.1, 2 — 1.0.

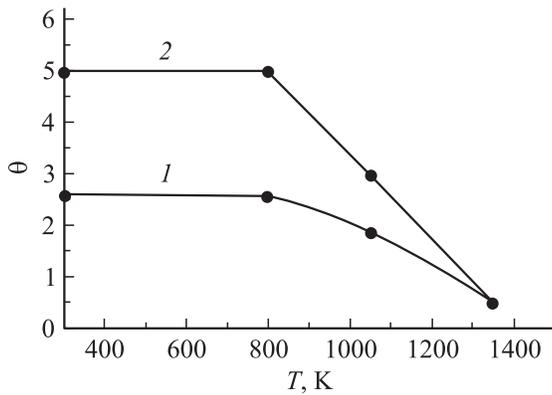


Рис. 5. Зависимости количества германия (в единицах θ), десорбирующегося при вспышке, от температуры, при которой проводилось напыление, для различных времен напыления, t , с: 1 — 140, 2 — 300.

проксимировать прямой. Энергия активации десорбции, вычисленная из наклона этого участка в предположении, что все адатомы имеют одинаковую энергию активации десорбции, составила $E = 3.9 \pm 0.2$ eV.

На рис. 2 приведены термодесорбционные кривые, полученные после напыления германия в течение интервалов времени 300 и 150 с постоянным потоком на W-ленту, поддерживаемую при различных температурах. Видно, что кинетика десорбции меняется: фронты термодесорбционных кривых затянуты в высокотемпературную область по сравнению с кривыми, полученными после напыления Ge при $T = 300$ К. Для температур напыления $T > 1000$ К уменьшается общее количество десорбирующихся атомов Ge вследствие термодесорбции и возможно миграции атомов Ge по поверхности на противоположную сторону W-ленты (рис. 5).

4. Обсуждение результатов

Изменение формы термодесорбционных спектров на рис. 2 нельзя связать с изменением кинетики вследствие растворения атомов германия в объеме W во время напыления при повышенных температурах подложки, поскольку атомы Ge не диффундируют в объем W и не образуют с ним объемные соединения [5,6]. Изменение кинетики десорбции может быть связано с модификацией структуры напыляемой при $T > 300$ К пленки. Для $T = 800$ К (кривые 3 и 4 на рис. 2) максимумы термодесорбционных кривых смещаются в область высоких температур с увеличением покрытия, но фронты при этом не совпадают. Такое поведение термодесорбционных спектров характерно для дробного порядка кинетики десорбции ($0 < \nu < 1$), когда десорбция происходит из трехмерных кристаллитов, выросших на поверхности адсорбента, а не из многослойной пленки, десорбция из которой протекает по нулевому порядку (кривые 1 и 2 на рис. 2). Если при $T = 300$ К пленка Ge на поверхности W(100) растет послойно, то при $T = 800$ К

механизм роста пленки близок к механизму Странского–Крастанова, когда после заполнения монослоя начинается рост трехмерных кристаллитов.

В субмонослойном диапазоне покрытий происходит последовательное заполнение двух фаз термодесорбции: β_3 и β_2 (рис. 1). В пределах каждой фазы максимумы термодесорбционных спектров смещаются в область низких температур с увеличением поверхностной концентрации атомов Ge, что является следствием наличия отталкивательных латеральных взаимодействий между адатомами.

В [9] приведено выражение для скорости термодесорбции при наличии латеральных взаимодействий в адслое. Воспользуемся им для описания термодесорбционных спектров:

$$\frac{d\theta}{dt} = -C\theta \exp(-E/kT) \left(\frac{P_{AA} \exp(\omega/(kt)) + 0.5P_{AO}}{P_{AA} + 0.5P_{AO}} \right),$$

$$P_{AA} = \theta - \{1 - [1 - 2\beta\theta(1 - \theta)]^{1/2}\} / \beta,$$

$$P_{AO} = 2 \{1 - [1 - 2\beta\theta(1 - \theta)]^{1/2}\} / \beta,$$

$$\beta = 2[1 - \exp(-\omega/(kT))],$$

где E — энергия активации десорбции в пределе нулевого покрытия; ω — энергия парных латеральных взаимодействий, положительная для сил отталкивания; C — предэкспоненциальный множитель; z — число ближайших соседей адатома ($z = 4$ для грани W(100)).

Энергия парных латеральных взаимодействий находится по формуле [10]

$$\omega = (E(\theta = 0) - E(\theta = 1)) / z.$$

Используя экспериментально найденные значения для энергий активации десорбции при $\theta = 1$ и $\theta = 0$, можно рассчитать термодесорбционные спектры для различных значений начальной степени покрытия. На рис. 1 штриховыми линиями изображены термодесорбционные спектры, рассчитанные для $E(\theta = 1) = 3.9$ eV, $E(\theta = 0) = 5.1$ eV, $C = 10^{14}$ s⁻¹, энергии парных латеральных взаимодействий $\omega = 0.3$ eV и скорости нагрева $\beta = 200$ K/s. Видно, что приведенные спектры достаточно хорошо описывают процесс термодесорбции за исключением случая, когда значение степени покрытия θ близко к единице. По-видимому, это связано с тем, что еще до завершения заполнения монослоя происходит адсорбция во второй слой, который десорбируется в близкой температурной области. Это приводит к искажениям формы экспериментальных термодесорбционных спектров в данном интервале покрытий. Следует отметить, что величина энергии парных латеральных взаимодействий адатомов ($\omega = 0.3$ eV) немного меньше, чем для ранее изученной нами системы Si-W [11], где она составляла $\omega = 0.35$ eV.

5. Заключение

Таким образом, при $T = 300$ К адсорбированная пленка Ge на W растет послойно, а при $T > 300$ К — по механизму Странского–Крастанова, когда после заполнения монослоя начинается рост трехмерных кристаллитов. Межфазная граница при этом остается резкой, так как германий не растворяется в вольфраме и не образует с ним объемных соединений. Энергия активации десорбции атомов Ge с W при $\theta \leq 0.1$ составляет $E = 4.9 \pm 0.2$ eV. По достижении монослойного покрытия энергия активации десорбции уменьшается до значения $E = 3.9 \pm 0.2$ eV вследствие отталкивательных латеральных взаимодействий между адатомами.

Список литературы

- [1] H. Oughaddou, B. Aufray, J.P. Biberian, J.Y. Hoarau. Surf. Sci. **429**, 320 (1999).
- [2] P. Perfetti, C. Quaresima, C. Capasso, M. Capozzi. Phys. Rev. B **33**, 6998 (1986).
- [3] M.W. Ruckman, M. del Giudice, J.H. Weaver. Phys. Rev. B **32**, 1077 (1985).
- [4] A.P. Janssen, J.P. Jones. Surf. Sci. **41**, 257 (1974).
- [5] Kimio Okuno, Junga Horio. Jap. J. Appl. Phys. **43**, 4316 (2004).
- [6] Р.П. Элиот. Структуры двойных сплавов. Металлургия, М. (1970). С. 68.
- [7] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. ФТТ **48**, 2217 (2006).
- [8] Г.В. Самсонов. Свойства элементов. Металлургия, М. (1976). Ч. 1. С. 158.
- [9] В.П. Жданов. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Наука, Новосибирск (1988). С. 206.
- [10] D.L. Adams. Surf. Sci. **42**, 12 (1974).
- [11] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. Поверхность **7**, 30 (1987).