

Кинетика взаимодействия кремния с текстурированными танталовыми лентами

© В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева

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

(Поступила в Редакцию 4 марта 1997 г.)

С помощью Оже-электронной спектроскопии изучена кинетика взаимодействия кремния с текстурированными танталовыми лентами с преимущественным выходом на поверхность грани (100). При температурах $T < 700$ К кремний накапливается на поверхности. В области температур $900 < T < 1000$ К после образования монослойного покрытия избыточный кремний участвует в послойном образовании силицида $TaSi_2$. В области температур $1150 < T < 1320$ К избыточный сверх монослоя кремний реагирует с танталом и по механизму послойного роста образует силицид Ta_5Si_3 , который является неустойчивым и при $T > 1320$ К разлагается с образованием силицида Ta_4Si , при этом на поверхности остается только 1/3 от монослойного покрытия кремния. Энергия активации распада силицида Ta_5Si_3 составляет 4.3 ± 0.2 эВ. Термодесорбция атомов Si при малых покрытиях происходит с энергией активации десорбции 5.4 ± 0.2 эВ.

Контакты металл–кремний являются очень важными элементами кремниевой твердотельной электроники, которая определяет современный уровень компьютеризации, радиотехнических устройств, преобразователей солнечной энергии и силовой полупроводниковой техники [1]. Однако механизм роста металлических слоев на кремнии и природа потенциального барьера на границе металл–кремний еще не достаточно изучены. Особенно мало информации о кинетике взаимодействия с кремнием тугоплавких металлов, на основе которых могут создаваться контакты для высокотемпературной полупроводниковой электроники [2]. Обычная технология получения контактов кремний–металл сводится к напылению металлических пленок на поверхность пластин из монокристаллического кремния. Однако такая технология не позволяет проводить детальные исследования кинетики формирования контактов из-за трудностей очистки кремниевой пластины от напыленного металла. Поэтому мы начали серию работ, в которых исследовалась кинетика образования контактов тугоплавкий металл–кремний при напылении кремния на подложку из тугоплавкого металла [3–9]. В этих работах было показано, что при определенной критической концентрации и температуре кремний растворяется в объеме металла с образованием различных силицидов, состав которых зависит от природы металла, кристаллографической структуры поверхности и концентрации растворенного кремния. Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия кремния с текстурированной лентой из тантала.

1. Методы исследования

Измерения проводились методом электронной Оже-спектроскопии. Оже-электроны регистрировались с помощью 120° квазисферического анализатора с задерживающим электрическим полем [8]. О количестве присутствующего в анализируемом слое кремния судили

по интенсивности Оже-линии с энергией 92 эВ, а о количестве тантала — по интенсивности Оже-линии с энергией 171 эВ. Энергия первичных электронов составляла 1.5 keV, а плотность тока не превышала $1.3 \cdot 10^{-3}$ А/см². В качестве адсорбентов служили текстурированные ленты Ta с преимущественным выходом на поверхность грани (100) размером $0.01 \times 1.5 \times 30$ мм. Очистка лент от углерода проводилась по стандартной методике путем отжига в кислороде при давлении 10^{-6} Торр и температуре ленты ~ 1600 К. Очистка от кислорода и текстурирование лент осуществлялись при $T = 2300$ К и давлении остаточных газов в приборе $\sim 10^{-10}$ Торр. Ленты нагревались пропусканием постоянного электрического тока. Температура лент в области высоких температур измерялась с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала к комнатной температуре. Кремний напылялся на обе стороны ленты из кремниевых штабиков размером $1 \times 1 \times 25$ мм, расположенных параллельно ленте. Количество напыленного кремния определялось по времени напыления постоянным потоком, калибровка которого осуществлялась с помощью кварцевых весов [4]. Опыты проводились по следующей схеме. Та-лента прогревалась в течение нескольких секунд при $T = 2600$ К, чтобы удалить адсорбированные газы. Затем температура ленты понижалась до температуры адсорбции, при которой на ленту напылялось определенное количество кремния. После окончания напыления кремния температура ленты понижалась до температуры $T = 300$ К и записывался спектр Оже-электронов.

2. Результаты измерений

На рис. 1 приведены графики зависимостей интенсивности I Оже-сигналов Si и Ta от времени t напыления кремния на поверхность Та-ленты при температуре $T = 300$ К. Видно, что интенсивность I_{Si}

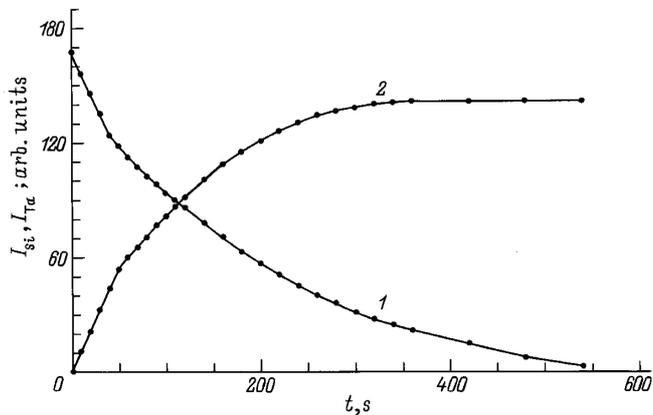


Рис. 1. Зависимости интенсивностей Оже-пиков Та (1) и Si (2) от времени напыления Si. Плотность потока $\nu = 1.8 \cdot 10^{13}$ at./cm² · s. Температура подложки $T = 300$ К.

увеличивается, а интенсивность I_{Ta} уменьшается линейно с увеличением времени напыления кремния до $t = 50$ s, которому соответствует концентрация напыленного кремния $N \sim 10^{15}$ at./cm². При этой концентрации на графиках наблюдается излом, свидетельствующий об изменении механизма роста пленки. При дальнейшем напылении кремния интенсивность Оже-сигнала I_{Si} стремится плавно к насыщению, а интенсивность Оже-сигнала I_{Ta} монотонно спадает до нуля, причем I_{Si} выходит на насыщение заметно быстрее, чем I_{Ta} падает до нуля. По-видимому, этот эффект связан с заметно большей длиной свободного пробега Оже-электронов Та по сравнению с длиной свободного пробега Оже-электронов Si [10]. В работе [11] также был обнаружен перегиб на зависимостях интенсивности Оже-сигналов Si и Та от времени напыления при постоянном потоке Si на текстурированную ленту Та (100), однако, при концентрации напыленного кремния $\sim 4.2 \cdot 10^{14}$ at./cm², что более чем в 2 раза меньше измеренной концентрации в наших опытах. Поэтому мы провели дополнительные измерения кинетики роста Оже-сигнала Si при напылении одним и тем же потоком Si на параллельно расположенные Та- и W-ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Времена достижения перегиба на обеих лентах практически совпали, что подтверждает правильность измерения в настоящих опытах концентрации Si, коррелирующей с величиной, полученной ранее для монослоя Si на грани W (100) [4]. Концентрацию Si, соответствующую моменту изменения механизма роста пленки Si, разумно связать с завершением образования монослойного покрытия Si, концентрация в котором весьма близка к концентрации атомов Та на поверхности грани (100), равной $\sim 9.2 \cdot 10^{14}$ at./cm² [12].

На рис. 2 изображены графики зависимостей интенсивности Оже-сигнала кремния I_{Si} от времени t напыления кремния при различных температурах T Та-ленты. При $T \leq 1700$ К до напыления монослоя Si графики зависимости $I_{Si}(t)$ практически совпадают с графиком зависимости $I_{Si}(t)$ при $T = 300$ К, а после достижения

монослоя скорость роста I_{Si} при $T > 700$ К замедляется и насыщение кривых $I_{Si}(t)$ происходит при меньших I_{Si} с ростом T . В интервале температур $1320 < T < 1700$ К графики $I_{Si}(t)$ становятся немонотонными, проходят через максимум (кривые 5–7), а затем сходятся к уровню сигнала, обозначенному I_3 . Все максимумы достигаются примерно около уровня I_2 , который соответствует насыщению сигнала I_{Si} при $T = 1320$ К, а в области температур $900 < T < 1320$ К кривые $I_{Si}(t)$ достигают насыщения на уровне I_1 (кривые 2, 3). Наконец, при $T > 1750$ К кривые $I_{Si}(t)$ отличаются от кривой $I_{Si}(t)$ при $T = 300$ К уже при количествах напыленного кремния, меньших, чем количество, соответствующее образованию монослоя, и монотонно стремятся к насыщению, причем интенсивность сигнала I_{Si} в насыщении постепенно уменьшается с ростом T .

Рис. 3 иллюстрирует графики зависимости интенсивности Оже-сигналов I_{Si} и I_{Ta} после отжига при различных температурах в течение 3 min предварительно напыленных на Та-ленту при $T = 300$ К пленок кремния различной толщины. При отжиге пленки кремния толщиной около 12 монослоев наблюдаются разный спад интенсивности I_{Si} и одновременное появление Оже-сигнала I_{Ta} при температуре отжига $T \sim 700$ К. Первая область температур относительно медленного изменения тока I_{Si} (900–950 К) настолько узка, что из-за низкой интенсивности сигнала I_{Ta} не удается зафиксировать соответствующее замедление его изменения. В области температур $1000 < T < 1300$ К уже наблюдается относительно слабое изменение обоих сигналов I_{Si} и I_{Ta} ; в интервале температур $1300 < T < 1450$ К интенсивность I_{Si} резко уменьшается, а интенсивность I_{Ta} растет. В области температур отжига $1500 < T < 1750$ К снова видна некоторая стабилизация Оже-сигналов I_{Si} и I_{Ta} , а при $T > 1850$ К I_{Si} с ростом T стремится к нулю, I_{Ta} перестает изменяться. Следует отметить, что интенсивности Оже-сигнала I_{Si} и области температур, в которых

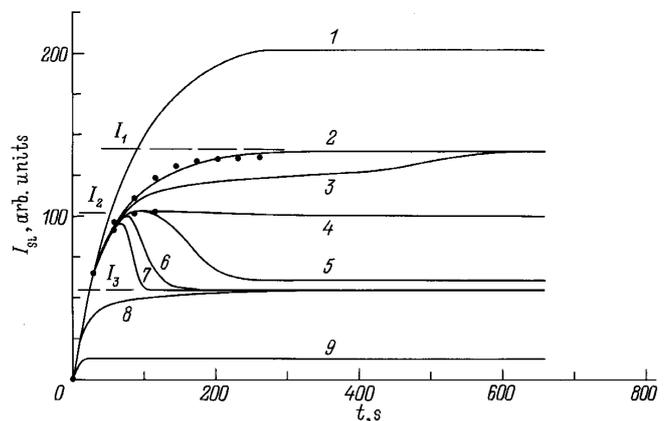


Рис. 2. Зависимости интенсивности Оже-пика кремния I_{Si} от времени напыления Si. Плотность потока $\nu = 3 \cdot 10^{13}$ at./cm² · s. Температура подложки T (К): 1 — 300, 2 — 900, 3 — 1060, 4 — 1320, 5 — 1360, 6 — 1450, 7 — 1540, 8 — 1750, 9 — 1850. Точки — результаты расчета с помощью модели послойного роста силицидов.

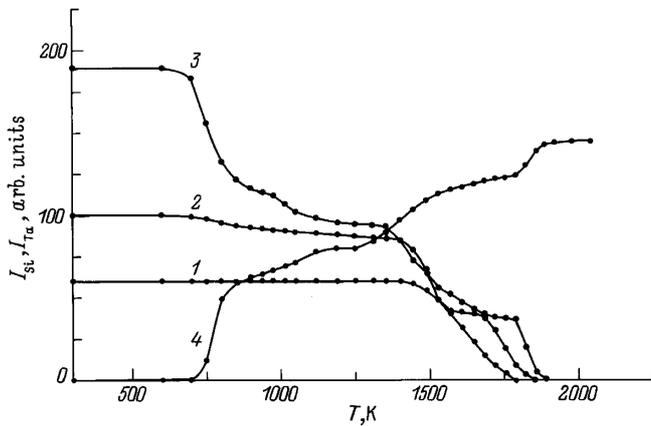


Рис. 3. Зависимости интенсивностей Оже-пиков Ta (4) и Si (1-3) от температуры отжига в течение 3 min пленки Si, напыленной при $T = 300$ К до концентрации $9.2 \cdot 10^{14}$ (1), $18.5 \cdot 10^{14}$ (2) и $11 \cdot 10^{15}$ at./cm² (3).

они относительно медленно изменяются, коррелируют с интенсивностями уровней I_1 , I_2 и I_3 и областями температур их достижения на рис. 2. Отжиг более тонких пленок кремния сопровождается более монотонным изменением сигналов I_{Si} и I_{Ta} . Например, при отжиге пленки толщиной 2 монослоя спад сигнала I_{Si} при $T > 700$ К не превышает нескольких процентов, "полка" в области $900 < T < 950$ К отсутствует, а протяженность высокотемпературной "полки" с медленным изменением I_{Si} уменьшается до ~ 100 К, причем сигнал I_{Si} исчезает уже при $T > 1800$ К. Сигнал I_{Si} для пленки толщиной 1 монослой монотонно уменьшается при $T > 1400$ К и становится незаметным при $T > 1700$ К.

На рис. 4, а представлены графики кинетических зависимостей тока I_{Si} для различных температур отжига пленки кремния толщиной около 3 монослоев, напыленной на Ta-ленту при $T = 300$ К. При температурах отжига $T < 1310$ К (кривые 1–5) ток I_{Si} резко уменьшается за несколько секунд после начала прокаливания ленты, а затем остается практически постоянным, но уменьшается с ростом температуры. При температурах отжига $1570 > T > 1330$ К на кривых отчетливо выделяются два участка с разными скоростями спада тока I_{Si} . Сначала I_{Si} уменьшается очень быстро до величины I_2 (рис. 2), достигая некоторого плато, протяженность которого уменьшается с ростом температуры, а затем I_{Si} начинает снова уменьшаться и приходит к насыщению на уровне I_3 . При температурах отжига $T > 1600$ К сигнал I_{Si} быстро уменьшается примерно до значения I_3 , после чего некоторое время изменяется относительно медленно, а затем экспоненциально уменьшается во времени до нуля, причем скорость спада сигнала возрастает с ростом T . Отметим, что протяженность участка кривой $I_{Si}(t)$ на уровне, близком к I_3 , уменьшается с ростом температуры, как и в случае ступеньки на уровне I_2 , но увеличивается с ростом толщины первоначально напыленной пленки кремния, тогда как протяженность

первой ступеньки уменьшается. Начальный спад тока I_{Si} происходит очень быстро (в течение нескольких секунд), и нам не удалось измерить зависимость уменьшения сигнала во времени для различных температур отжига подложки. Переход к окончательному насыщению сигнала I_{Si} после быстрого начального спада осуществляется значительно медленнее и хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью от времени.

Рис. 4, б иллюстрирует отжиг толстых пленок Si (толщиной более 6 слоев), напыленных на Ta-ленту при $T = 300$ К. Кривые $I_{Si}(t)$ при температурах отжига $T < 900$ К после начального резкого уменьшения сигнала медленно стремятся к величине I_1 , которая достигается после отжига этих пленок при $T = 900$ К. При температурах отжига $T > 1330$ К на кривых $I_{Si}(t)$ после начального быстрого спада сигнала примерно до уровня I_2 появляется область относительно медленного изменения сигнала, протяженность которой уменьшается с ростом T . При малых временах отжига t сигнал $I_{Si}(t)$

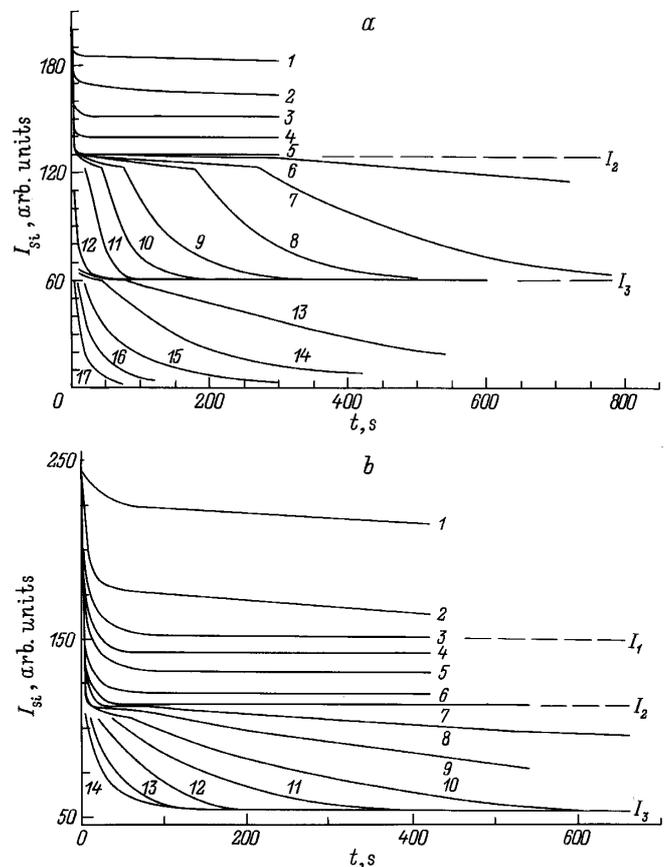


Рис. 4. Зависимости интенсивности Оже-пика кремния от времени отжига напыленной при температуре $T = 300$ К пленки Si до концентрации $3.2 \cdot 10^{15}$ (а) и $11 \cdot 10^{15}$ at./cm² (б). Температуры подложки T (К): а) 1 — 645, 2 — 745, 3 — 845, 4 — 1015, 5 — 1310, 6 — 1330, 7 — 1355, 8 — 1375, 9 — 1400, 10 — 1420, 11 — 1440, 12 — 1570, 13 — 1640, 14 — 1675, 15 — 1710, 16 — 1740, 17 — 1770; б) 1 — 700, 2 — 800, 3 — 890, 4 — 980, 5 — 1050, 6 — 1190, 7 — 1250, 8 — 1310, 9 — 1330, 10 — 1355, 11 — 1375, 12 — 1400, 13 — 1420, 14 — 1440.

экспоненциально уменьшается с ростом t , а при больших t кривые $I_{Si}(t)$ стремятся к величине сигнала I_3 , причем зависимость $I_{Si}(t)$ может быть представлена как функция $1 - ct^{1/2}$, где c — константа при данной температуре, что указывает на то, что процесс обеднения приповерхностного слоя кремнием лимитируется диффузионным процессом.

3. Обсуждение результатов

Кремний не десорбируется с Ta-ленты при температурах $T < 1500$ К [13]. Поскольку Si напылялся на обе стороны ленты, влиянием миграции на результаты измерений также можно пренебречь, и изменение интенсивности Оже-сигналов I_{Si} и I_{Ta} при напылении Si и отжиге пленок Si при $T < 1500$ К может происходить только в результате изменения структуры пленок и проникновения Si в объем ленты. Из вида кривых на рис. 1, 2 следует, что рост пленки Si на грани Ta (100) начинается с образования монослойного слоя и только после завершения его образования Si начинает накапливаться во втором слое и проникает в объем ленты при $T > 700$ К. В пользу растворения Si в объеме Ta свидетельствуют уменьшение скорости роста Оже-сигнала I_{Si} при напылении Si на ленту при $T > 700$ К, а также резкое уменьшение I_{Si} после отжига при $T > 700$ К пленки Si, напыленной при $T = 300$ К. Эти эффекты нельзя связать с образованием островков Si во втором слое, так как накопление Si на поверхности Ta не может объяснить относительное постоянство отношения Оже-сигналов Si и Ta в интервалах температур $T = 900–1000, 1150–1350$ и $1550–1800$ К, указывающее на постоянство стехиометрического состава пленки в приповерхностной области, которое находит простое объяснение, если предположить проникновение Si в объем Ta при $T > 700$ К, заканчивающееся образованием силицидов Ta [14]. Заметим, что взаимодействие Si с W также начинается с образования монослойного покрытия, после чего Si проникает при повышении T в объем W, и образуются силициды [4].

Отношение интенсивностей Оже-сигналов I_{Si} и I_{Ta} можно использовать для определения состава силицида в приповерхностной области путем сравнения с отношением интенсивности Оже-сигнала от монослоя кремния на тантале I_{Si}^m к интенсивности Оже-сигнала I_{Ta}^{met} от чистой поверхности Ta.

$$\frac{n_{Si}}{n_{Ta}} = \frac{I_{Si} I_{Ta}^{met} N_{Si}}{I_{Ta} I_{Si}^m n \lambda_{Ta}}, \quad (1)$$

где n_{Si} — концентрация атомов Si в силициде, n_{Ta} — концентрация атомов Ta в силициде, I_{Si} — интенсивность Оже-сигнала кремния от силицида, I_{Ta} — интенсивность Оже-сигнала тантала от силицида, I_{Ta}^{met} — интенсивность Оже-сигнала тантала от чистого тантала, I_{Si}^m — интенсивность Оже-сигнала кремния от монослоя кремния на поверхности тантала, N_{Si} — концентрация атомов кремния в монослое на тантале, n — концентрация атомов тантала в объеме тантала, λ_{Ta} — длина свободного пробега

Оже-электронов тантала. Этот метод был использован ранее для определения состава силицидов рения [15]. К сожалению, таким способом можно получить только оценку состава силицидов, так как формула (1) выведена при ряде упрощающих предположений, которые требуют специальной проверки для каждой системы: 1) распределение атомов Si и металла в приповерхностной области однородно; 2) поперечные сечения Оже-процессов для атомов Si и металла не зависят от их окружения; 3) коэффициент обратного рассеяния электронов не зависит от состава силицида.

Полученное нами отношение концентраций n_{Si}/n_{Ta} в области температур $T = 900–1000$ К оказалось равным 2.14, что позволяет сделать заключение об образовании в приповерхностной области силицида $TaSi_2$. Силицид этого же состава был обнаружен при отжиге пленок Si на Ta при $T = 970$ К [16] и при напылении атомов Ta на поверхность грани Si (111) в интервале температур $T = 950–1150$ К [17].

В области температур $T = 1550–1800$ К отношение концентраций n_{Si}/n_{Ta} при напылении более 6 монослоев Si составляет ~ 0.28 , что соответствует составу силицида между Ta_4Si и Ta_3Si , причем относительно равновесной фазы силицида в этой области температур пока нет единой точки зрения [14]. Наконец, в интервале температур $T = 1100–1350$ К отношение n_{Si}/n_{Ta} оказывается близким к единице, однако, согласно диаграмме фазового равновесия [14], силицид $TaSi$ не является устойчивым, и поэтому можно полагать, что в наших условиях в этой области температур не достигается равновесие и в приповерхностной области ленты образуется силицид Ta_5Si_3 , обогащенный кремнием.

При образовании в приповерхностной области ленты силицидов тантала с определенным стехиометрическим составом заключение о составе силицидов и механизме их роста можно сделать на основе анализа зависимости Оже-сигнала I_{Si} от времени напыления Si при температурах образования соответствующих силицидов (рис. 2). Если предположить, что коэффициент прилипания Si равен единице, что согласуется с постоянным начальным наклоном графиков $I_{Si}(t)$ в широкой области температур, и что образование силицидов в геометрическом плане сводится к возникновению чередующихся слоев атомов Si и атомов Ta с целочисленными отношениями концентраций, то можно рассчитать ослабление Оже-сигналов за счет экранировки каждого последующего слоя предыдущим. Принимая во внимание то, что Si начинает проникать в объем ленты только после образования монослойного покрытия, а наиболее богатый кремнием (низкотемпературный) силицид $TaSi_2$ состоит из чередующихся слоев (одного слоя атомов Ta и двух слоев атомов Si), выражение для Оже-сигнала I_{Si} ($TaSi_2$) для этого силицида в приповерхностной области можно записать в следующем виде:

$$I_{Si}(TaSi_2) = I_{Si}^m \left(1 + e^{-\frac{(a+a_1)}{\lambda}} + e^{-\frac{(2a+a_1)}{\lambda}} + e^{-\frac{(3a+2a_1)}{\lambda}} + e^{-\frac{(4a+2a_1)}{\lambda}} + \dots \right), \quad (2)$$

где I_{Si}^m — Оже-сигнал кремния для монослоя Si на Ta, λ — длина свободного пробега Оже-электронов Si, a и a_1 — толщины слоев атомов Si и Ta соответственно. Величину a/λ можно найти с помощью соотношения $a/\lambda = \ln I_n / (I_n - I_{Si}^m)$, где I_n — Оже-сигнал от толстой пленки Si [10]. Тогда, принимая $a/\lambda = 0.39$, $a = 2.34 \text{ \AA}$ и $a_1 = 2.92 \text{ \AA}$ [18], из (2) получаем величину $I_{Si}(TaSi_2)/I_{Si}^m = 1.99$, которая хорошо согласуется с экспериментальной величиной $I_{Si}(900 \text{ K})/I_{Si}^m = 2 \pm 0.1$, где $I_{Si}(900 \text{ K})$ — Оже-сигнал кремния в насыщении кривой $I_{Si}(t)$ при $T = 900 \text{ K}$ (рис. 2). Если силицид TaSi₂ растет послойно, то Оже-сигнал $I_{Si}(TaSi_2)$ после образования каждого слоя силицида можно рассчитать с помощью выражения (2). Результаты расчета изображены точками на кривой 2 (рис. 2). Видно, что точки хорошо укладываются на экспериментальную кривую $I_{Si}(t)$. Таким образом, и этот метод определения состава силицида в приповерхностной области ленты в интервале температур $T = 900\text{--}1000 \text{ K}$ приводит к силициду TaSi₂ и указывает на послойный механизм его роста.

В области температур $1150 < T < 1350 \text{ K}$ после образования монослойного покрытия на поверхности предположительно растет силицид Ta₅Si₃. Если допустить, что он имеет также слоистую структуру и состоит из одного монослоя атомов Ta, за которым следуют три монослоя из чередующихся атомов Ta и Si, то для Оже-сигнала $I_{Si}(Ta_5Si_3)$ можно написать выражение, подобное выражению (2),

$$I_{Si}(Ta_5Si_3) = I_{Si}^m \left[1 + 0.5e^{-\frac{(a+a_1)}{\lambda}} + 0.25 \left(e^{-\frac{(a+2a_1)}{\lambda}} + e^{-\frac{(2a+a_1)}{\lambda}} \right) + \dots \right]. \quad (3)$$

Величина $I_{Si}(Ta_5Si_3)/I_{Si}^m = 1.59$, вычисленная с помощью (3), хорошо согласуется с экспериментальной величиной $I_{Si}(1320 \text{ K})/I_{Si}^m = 1.6 \pm 0.02$, где $I_{Si}(1320 \text{ K})$ — Оже-сигнал для насыщения кривой 4 на рис. 2. Точки на кривой 4 показывают, что кинетика роста силицида Ta₅Si₃

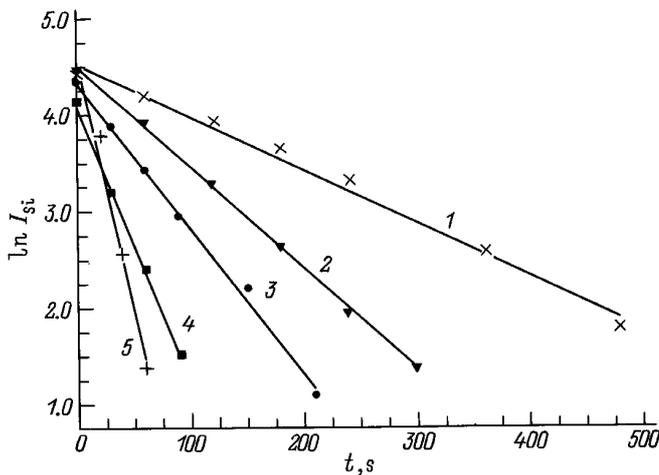


Рис. 5. Зависимости $\ln I_{Si}$ от времени для различных температур отжига T (K): 1 — 1355, 2 — 1375, 3 — 1400, 4 — 1420, 5 — 1440. Концентрация напыленного кремния $3.2 \cdot 10^{15} \text{ at./cm}^2$.

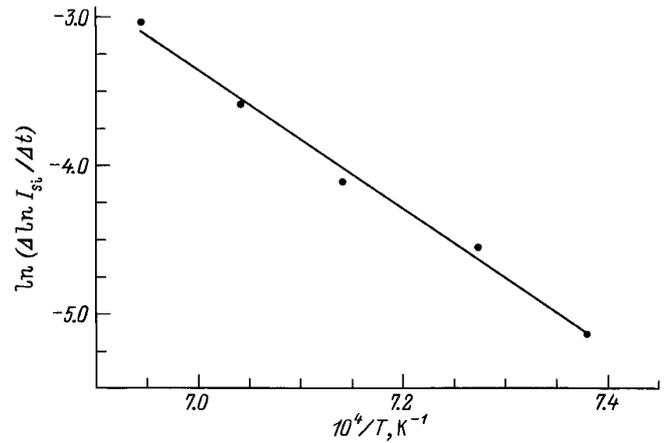


Рис. 6. Зависимость $\ln \left(\frac{\Delta \ln I_{Si}}{\Delta t} \right)$ от T^{-1} для прямых, приведенных на рис. 5.

хорошо описывается формулой (3), что подтверждает его слоистую структуру. Аналогичный расчет интенсивности Оже-сигнала для силицида Ta₄Si в предположении, что силицид состоит из чередующихся слоев, в которых на один атом Si приходится четыре атома Ta, и при этом на поверхности присутствует около 1/3 от монослойного покрытия Si, дает величину $I_{Si}(Ta_4Si)/I_{Si}^m = 0.81$, которая хорошо согласуется с экспериментальным отношением $I_{Si}(1450\text{--}1750 \text{ K})/I_{Si}^m = 0.83$, где $I_{Si}(1450\text{--}1750 \text{ K})$ — Оже-сигнал для насыщения кривых 6–8 на рис. 2.

Таким образом, уровни Оже-сигнала I_1 , I_2 и I_3 на рис. 2 можно связать с образованием в приповерхностной области ленты силицидов TaSi₂, Ta₅Si₃ и Ta₄Si, образующихся по механизму послойного роста, причем при росте TaSi₂ и Ta₅Si₃ на поверхности присутствует монослойное покрытие Si, а при росте Ta₄Si — примерно 1/3 от монослоя Si. Следует заметить, что в наших условиях силицид Ta₅Si₃ не является стабильным; с увеличением количества осажденного Si при $900 < T < 1320 \text{ K}$ конечной растущей фазой является силицид TaSi₂, а при $T > 1320 \text{ K}$ происходит фазовый переход от силицида Ta₅Si₃ к силициду Ta₄Si, о чем свидетельствуют максимумы кривых 5–7 на рис. 2. Этот переход требует энергии активации и, по-видимому, является фазовым переходом первого рода. Кинетика этого перехода от уровня I_2 к уровню I_3 демонстрируется зависимостями Оже-сигнала Si от времени отжига пленки кремния, осажденной на ленту при $T = 300 \text{ K}$ (рис. 4). Зависимости $\ln I_{Si}$ от t хорошо аппроксимируются прямыми, наклон которых к оси абсцисс увеличивается с ростом температуры (рис. 5). Следовательно, этот переход лимитируется не диффузией кремния, а, по-видимому, разложением силицида Ta₅Si₃. Энергия активации этого процесса, найденная из арениусовского графика на рис. 6 для скорости уменьшения Оже-сигнала I_{Si} , оказалась равной $4.3 \pm 0.2 \text{ eV}$. При $T > 1500 \text{ K}$ происходит медленное уменьшение Оже-сигнала I_{Si} до нуля, причем графики зависимости $\ln I_{Si}$ от t , так же как и на рис. 5, имеют вид прямых, наклон которых увеличивается с ростом

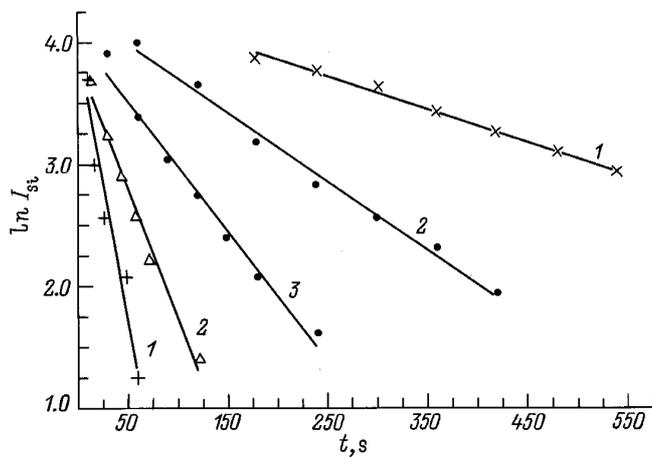


Рис. 7. Зависимости $\ln I_{Si}$ от времени для температур отжига T (K): 1 — 1640, 2 — 1675, 3 — 1710, 4 — 1740, 5 — 1770. Концентрация напыленного кремния $3.2 \cdot 10^{15}$ ат./см².

T (рис. 7). График зависимости логарифма наклона прямых от обратной температуры $1/T$ хорошо аппроксимируется прямой (рис. 8), из наклона которой была найдена энергия активации этого процесса (5.4 ± 0.2 eV). Эта величина хорошо коррелирует с энергией активации десорбции атомов Si с Ta при малых покрытиях [13].

Поскольку проникновение Si в объем Ta начинается только после образования монослоя Si на поверхности, насыщение Оже-сигнала I_{Si} при температурах отжига $T < 1310$ К пленок Si толщиной более одного слоя (рис. 4,а) можно считать результатом установления равенства переходов атомов Si между вторым адсорбированным слоем и приповерхностной областью

$$k_1 N_2 = k_2 n_v, \tag{4}$$

где $k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$ и $k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}$ — константы переходов атомов Si из второго адсорбированного слоя в приповерхностный слой и обратно соответственно, E_1 и E_2 — энергии активации этих переходов, N_2 — концентрация атомов Si во втором адсорбированном слое, n_v — концентрация атомов Si в приповерхностной области. Отношение n_v/N_2 можно выразить через интенсивности Оже-сигналов Si на рис. 4,а

$$\frac{n_v}{N_2} = \frac{I_0 - I(T)}{I(T) - I_n} \frac{k'}{k' - k''}, \tag{5}$$

где I_0 — интенсивность Оже-сигнала I_{Si} при $T = 300$ К, $I(T)$ — интенсивность Оже-сигнала I_{Si} в насыщении при температуре T , I_n — интенсивность Оже-сигнала I_{Si} в насыщении при $T = 1310$ К, k' — коэффициент пропорциональности между Оже-сигналом Si и концентрацией Si во втором адсорбированном слое, k'' — коэффициент пропорциональности между Оже-сигналом Si и концентрацией Si в приповерхностном слое. Подставляя (5) в (4) и логарифмируя, получаем следующее выражение:

$$\ln \frac{I_0 - I(T)}{I(T) - I_n} = B + \frac{E_2 - E_1}{kT}, \tag{6}$$

где $B = \ln\left(\frac{k' - k''}{k'} \frac{A_1}{A_2}\right)$. На рис. 9 приведен график зависимости $\ln \frac{I_0 - I(T)}{I(T) - I_n}$ от $1/T$. График хорошо аппроксимируется прямой, из наклона которой была вычислена разность энергий активации для переходов атомов Si $E_1 - E_2 = 0.43 \pm 0.03$ eV. Для отжига более толстых пленок Si график зависимости $\ln (I_0 - I(T)) / (I(T) - I_n)$ от $1/T$ заметно отличается от прямой, что связано с ростом силицида TaSi₂ в приповерхностной области (рис. 4, б).

Таким образом, взаимодействие Si с Ta носит достаточно сложный характер. Оно начинается с образования монослоя покрытия, и при $T > 700$ К избыток Si сверх монослоя растворяется в приповерхностной области.

Конечной фазой взаимодействия является силицид TaSi₂, рост которого при температуре 900 К происходит послойно.

В области температур $1200 < T < 1600$ К на начальном этапе напыления наблюдается послойный рост силицида Ta₅Si₃. Силицид является неустойчивой фазой и при $T < 1320$ К переходит в силицид TaSi₂, а при $T > 1320$ К — в силицид Ta₄Si.

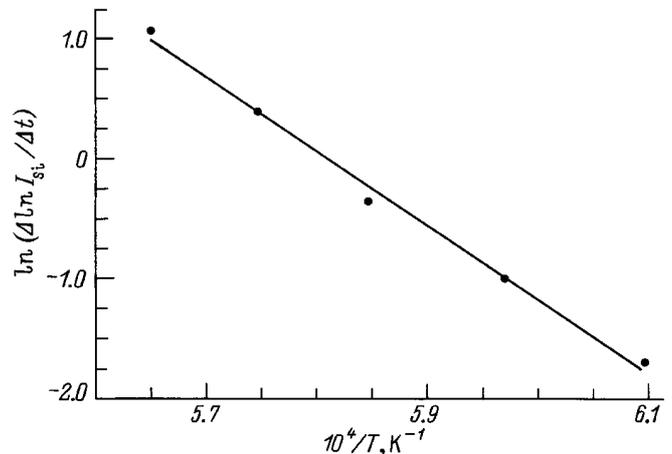


Рис. 8. Зависимость $\ln \left(\frac{\Delta \ln I_{Si}}{\Delta t} \right)$ от T^{-1} для прямых, приведенных на рис. 7.

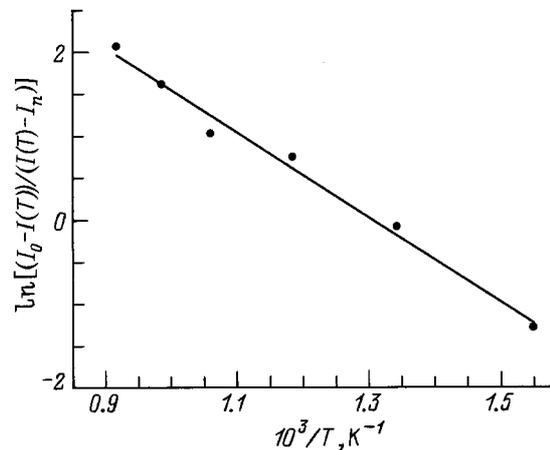


Рис. 9. Зависимость $\ln \frac{I_0 - I(T)}{I(T) - I_n}$ от T^{-1} . Концентрация напыленного кремния $3.2 \cdot 10^{15}$ ат./см².

Низший силицид тантала Ta_4Si образуется предположительно по механизму послыонного роста при $T > 1700$ К, а в интервале температур $1320 < T < 1600$ К его образование происходит путем фазового перехода первого рода разложением Ta_5Si_3 с энергией активации 4.3 eV.

Таким образом, существует целая последовательность структурных фазовых переходов, определяющих взаимодействие Si с Ta, которая зависит от температуры подложки и количества кремния на поверхности.

Авторы приносят благодарность Н.Д. Потехиной и С.М. Соловьеву за полезные дискуссии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке от Федеральной Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-2.12).

Список литературы

- [1] Ш. Мьюрарка. Силициды для СБИС. Мир, М. (1986). С.176.
- [2] G. Rossi. Surf. Sci. Rep. 7, 101 (1987).
- [3] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. Поверхность, 7, 30 (1987).
- [4] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность, 5, 7 (1987).
- [5] В.Н. Агеев, Н.Д. Потехина, С.М. Соловьев. Поверхность, 2, 47 (1988).
- [6] В.Н. Агеев, М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, С.В. Хоружий. Поверхность, 5, 57 (1988).
- [7] В.Н. Агеев, М.В. Гомоюнова, А.К. Григорьев, И.И. Пронин, А.Е. Роднянский. Поверхность, 8, 88 (1990).
- [8] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, С.М. Соловьев, А.К. Григорьев. ФТТ 35, 2, 481 (1993).
- [9] Е.Ю. Афанасьева, Н.Д. Потехина, С.М. Соловьев. ФТТ 37, 2, 463 (1995).
- [10] Д. Бриггс, М.П. Сих. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир, М. (1987). С. 209.
- [11] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Low Dim. Struct. 4/5, 75 (1996).
- [12] М. Робертс, У. Макки. Химия поверхности раздела металл-газ. Мир, М. (1981). С. 85.
- [13] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, А.Ю. Потехин, Н.Д. Потехина. Международная конференция "Эмиссионная электроника, новые методы и технология". Тезисы докладов. Ташкент (1997). В печати.
- [14] Schlesinger. J Phase Equilibria 15, 1, 90 (1994).
- [15] Р.Н. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ 60, 4, 125 (1990).
- [16] G.J. Campisi, A.J. Belovo, H.R. Shanks, F.A. Schmidt. J. Appl. Phys. 53, 3, 1714 (1982).
- [17] T.A. Nguyen Tan, M. Azizan, J. Derrien. Surf. Sci. 189/190, 339 (1987).
- [18] А.И. Ефимов и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия, Л. (1983).