

06

Формирование нанофазного смачивающего слоя и рост металла на полупроводнике

© Н.И. Плюснин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток,
Россия
E-mail: plusnin@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2018 г.

На основе данных исследования атомной плотности пленки и степени ее однородности в процессе формирования границы раздела $3d$ -переходных металлов (Cr, Co, Fe, Cu) на кремнии обосновывается новая концепция формирования контакта химически активного металла с полупроводником. Согласно этой концепции, при низкотемпературном парофазном осаждении металла на полупроводник происходит формирование двумерного нанофазного смачивающего слоя металла или его смеси с кремнием толщиной в несколько монослоев, который оказывает существенное влияние на процесс формирования и структуру границы раздела. Эта концепция изменяет взгляд на формирование контакта металла с полупроводниковой подложкой: необходимо учитывать не только процессы образования поверхностных фаз, кластеров и/или процесс перемешивания, но и эффект упругого смачивания подложки образующимися фазами.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.21.46857.17439

Омические и барьерные контакты между немагнитным и/или ферромагнитным металлом и полупроводником и ультратонкие слои металла на полупроводнике имеют большое значение в нанoeлектронике [1,2], в частности в наноспинтронике и наноплазмонике. А в последние годы значение металлических контактов и ультратонких слоев еще более возросло в связи с тем, что толщина приборных полупроводниковых слоев уменьшилась на порядки и они приобрели низкоразмерный характер (см., например, [3]).

Вместе с тем до сих пор существует концепция формирования границы раздела металл/полупроводник, которая зародилась еще до 90-х

годов прошлого века. Согласно указанной концепции, этот процесс связан со взаимной диффузией и реакцией, а также с ростом объемных фаз (см., например, [4]), в частности объемных фаз металл–кремний [2]. При этом рассматриваются четыре типа объемных фаз: поликристаллическая, аморфная, монокристаллическая и эпитаксиальная или псевдоморфная, а рост объемных фаз представлен тремя механизмами: островковый, островковый вслед за послойным-псевдоморфным и послойный.

Сформировалась также концепция, согласно которой образование контакта металл–полупроводник при покрытиях до одного монослоя включает химическую адсорбцию [4,5]. При этом в случае подложки из ковалентных полупроводников (например, кремния) поверхность полупроводника структурно реконструируется с возникновением дальнего порядка [5] и образует вместе с встроенными в нее химически адсорбированными атомами так называемые поверхностные фазы [6]. А после стадии химической адсорбции формируются либо кластеры адсорбата, либо слой его смеси с материалом подложки (слой перемешанной фазы) [5,7].

Дальнейшие исследования показали, что при отжиге перемешанной фазы металла на полупроводнике происходит переход в метастабильную фазу с упорядочением и уплотнением (например, на кремнии [8]), а при последующем увеличении температуры отжига — переход к пленке объемного соединения (силицида) в альтернативной эпитаксиальной ориентации или с той или иной текстурой в зависимости от состава перемешанной фазы [9]. Кроме того, исследования [8] показали также, что 1) толщина перехода этой фазы к объемной фазе находится в пределах нескольких монослоев; 2) с уменьшением температуры пара в этой и предшествующей ей фазах происходит уменьшение концентрации кремния вплоть до образования неравновесной фазы металла; 3) образованная из перемешанной фазы упорядоченная метастабильная фаза имеет слоистый характер по глубине и толщину, достигающую нескольких (иногда до шести) монослоев.

Тем не менее обычными методами электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии структуру неравновесной двумерной перемешанной фазы полностью охарактеризовать не удавалось. Так, например, по данным атомно-силовой микроскопии она имела аморфную-нанозернистую (очевидно, нанофазную) структуру [10].

Однако обычно, если имеется небольшая (до 4–5%) разница в параметрах решеток подложки и пленки, при неравновесных условиях образуется псевдоморфный смачивающий слой с толщиной в несколько монослоев, который адаптируется по структуре к подложке, вызывая в ней напряжения, и из которого затем, в процессе роста (по механизму Странски–Крастанова), формируются островки объемной фазы (см., например, [11,12]). А в случае систем адсорбат–подложка с большим рассогласованием решеток традиционная теория предполагает рост когерентных и мультислойных агрегатов с углом смачивания, близким к 90° , и при их слиянии — формирование сплошной мелкозернистой (очевидно, нанофазной) пленки адсорбата [13].

Очевидно, что эволюция структуры и свойств растущей пленки металла и границы раздела металл/полупроводник может быть при определенных условиях связана не только с упомянутыми выше стадиями роста и перемешиванием, но и с формированием двумерного смачивающего слоя, который адаптируется к подложке за счет своей напряженной и нанофазной структуры и за счет структурной перестройки граничной области полупроводника.

Для обнаружения этого эффекта смачивания (упругой адаптации слоя металла к подложке полупроводника) была разработана соответствующая методика исследования [8,10]. Суть данной методики состоит в том, что по положению и форме пика плазмонных потерь в спектре характеристических потерь энергии электронов можно проследить за электронной плотностью в пленке и ее однородностью и даже за атомной плотностью и ее однородностью, если состав пленки не изменяется. Поэтому указанная методика предполагает одновременное исследование (в пределах соответствующей глубины зондирования) двумя методами: спектроскопии потерь энергии электронов и электронной оже-спектроскопии. Отметим, что глубина зондирования должна соответствовать диапазону толщин слоев, при которых происходит переход к первой объемной фазе (1–10 ML). Для этого в обоих методах значение энергии первичных электронов должно быть равным ~ 300 eV, чему приблизительно соответствует глубина зондирования в 3 ML.

Вместе с тем существует единственная возможность получить пленку металла на кремнии с неизменным составом — вырастить чистый металл на кремнии. Для реализации этой возможности был разработан и использован способ осаждения металла при пониженной температуре пара [8], когда металл осаждают из ультратонкой полоски,

предварительно осаждаемой на тонкую (10–20 μm) Ta-ленту. При этом площадь полоски и Ta-ленты должна быть больше площади подложки Si, а расстояние между ними и подложкой — меньше размера подложки. Это обеспечивает однородность пленки, пониженную температуру пара и одновременно оптимальную скорость осаждения. В результате появляется возможность уменьшить температуру пленки во время роста.

Исследования образцов, полученных при осаждении из пара с пониженной температурой (или кинетической энергией) и одновременно при комнатной температуре подложки, показали, что в этом случае по данным электронной оже-спектроскопии металл и кремний в пленке на стадии формирования неравновесной фазы не перемешиваются [8,10]. При этом до формирования объемной фазы, при толщине металла в несколько монослоев ($\leq 6 \text{ ML}$), величина энергии и ширина пика объемных плазмонных потерь в спектре потерь энергии пленки были соответственно меньше и больше, чем у объемной фазы металла [10]. Первый факт свидетельствует о том, что до образования объемной фазы формировался некий смачивающий слой металла, который имеет уменьшенную и адаптированную к подложке плотность, а второй факт указывает на то, что эта плотность имеет неоднородную (нанофазную) структуру.

В отличие от этого при повышенной температуре пара происходило перемешивание и состав смачивающего слоя был промежуточным между кремнием и металлом, а его переход к объемной фазе происходил при большей толщине [8,10]. Очевидно, что при комнатной температуре подложки образование нанофазного смачивающего слоя металла или его смеси с кремнием происходило не только при пониженной температуре пара, но и при повышенной.

Действительно, когда металл и кремний не перемешиваются, уменьшенная и неоднородная атомная плотность нанофазного смачивающего слоя связана с ее собственной структурой, а не с составом. Анализ экспериментальных данных [8,10] показывает, что этот слой адаптирован к подложке по плотности и состоит из зерен (нанокластеров) с неоднородной, в целом пониженной по отношению к объемной фазе металла плотностью (рис. 1 и вставка справа). С теоретической точки зрения эту адаптацию пленки к подложке можно объяснить тем, что нанокластеры „натянуты“ на подложку до совпадения плотности в смыкающихся на границе раздела слоев атомов металла и кремния. При этом неоднородной деформации подвергнуты как сами кластеры,

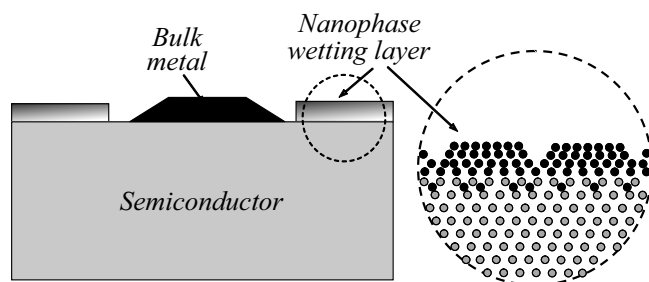


Рис. 1. Схема формирования островков объемного металла из сплошного двумерного нанофазного смачивающего слоя во время формирования границы раздела металл–полупроводник и схематическое изображение структуры этого смачивающего слоя в увеличенном виде (справа).

так и поверхностные слои подложки (эта деформация на вставке не показана). Если принимать во внимание теорию твердых шаров, то указанная выше адаптация кроме упругого сжатия и растяжения может быть реализована за счет вакансий и атомов внедрения, а также за счет разбиения пленки и граничного слоя подложки на зерна (кластеры) и домены, разделенные дислокациями, соответственно. Кроме того, они могут быть реализованы за счет других дефектов (дефектов упаковки и т.п.), а также частичного (в пределах неравновесной растворимости) перемешивания атомов металла и полупроводника.

Исследовать изменения плотности можно более детально, но для этого необходимо вычитать спектр потерь подложки из исходного спектра потерь системы пленка–подложка. Такой дифференциальный спектр был получен, например, для пленки Co на Si вычитанием вклада подложки с весом, оптимальным с точки зрения соответствия формы пика объемных плазмонных потерь идеальной лоренцевой форме [8,10]. Действительно, как показывает анализ дифференциальных спектров на рис. 2, а, в пленке последовательно образуются слой поверхностной фазы Co (B), затем, более плотный смачивающий монослой Co (фаза C), далее более плотный и двумерный — нанофазный по структуре — смачивающий мультислой Co (фаза D), а после него — более плотный слой объемного Co (E).

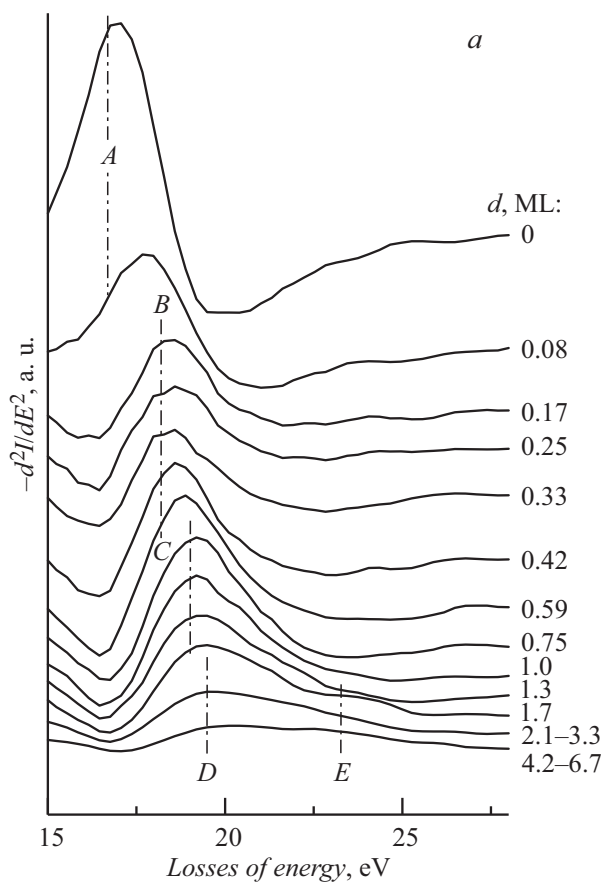


Рис. 2. Дифференциальные спектры потерь энергии Co на Si (111) на стадиях формирования смачивающего слоя и перехода к объемной фазе [8] (*a*) и зависимость энергии плазмонного сателлита оже-пики Si (92 eV) на стадии образования смачивающего слоя [10] (*b*).

Дополнительное подтверждение смачивания подложки кремния слоем металла дают более быстрое уменьшение интенсивности пика объемных плазмонных потерь, чем его теоретическое экспоненциальное

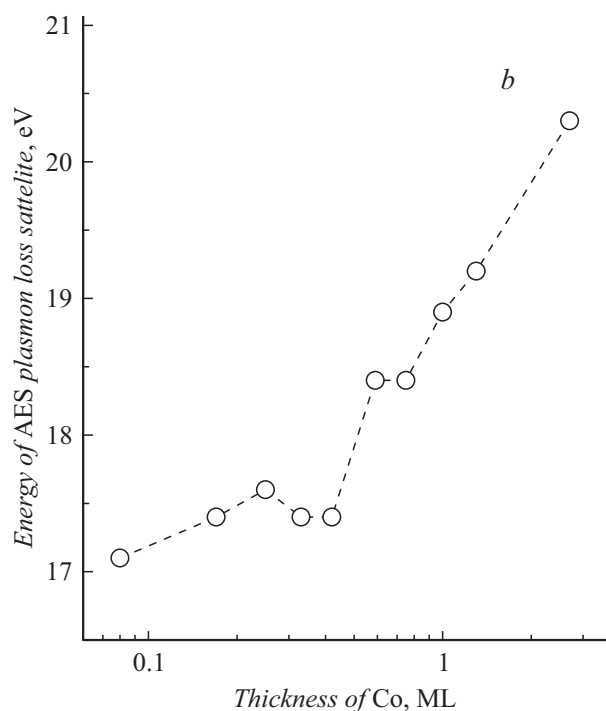


Рис. 2 (продолжение).

затухание от подложки, при идеальной—послойной—модели роста [8], и быстрое, (почти на 5 eV в первых трех монослоях) изменение положения плазмонного сателлита оже-пика кремния в пленках Cr, Fe и Co [10] (рис. 2, *b*). Этот сателлит преимущественно отражает плотность самого кремния вблизи атомов кремния около границы раздела, а его сдвиг по энергии показывает изменение плотности кремния при росте Co, т. е. на этой стадии под действием напряжений в пленке Co происходит сжатие решетки кремния и предположительно ее реконструкция и переход к решетке более плотной фазы кремния.

Подтверждение формирования более плотной фазы кремния дают зависимости оптических спектров Fe на Si(001), а также проводимости Co на Si(111) от толщины [8]. Анализ этих зависимостей показывает

аномально высокий рост коэффициента отражения в области энергий фотонов 1.5 eV и глубокий минимум удельного сопротивления при 1–2 МЛ. Оба факта могут быть также объяснены не чем иным, как формированием металлической и, следовательно, более плотной фазы кремния с более высокими величинами коэффициента отражения и проводимости.

Таким образом, анализ атомной плотности и ее однородности в процессе низкотемпературного парофазного осаждения переходного 3d-металла на кремний вместе с другими исследованиями показал формирование двумерного смачивающего слоя с нанофазной структурой, адаптированной к подложке. Этот слой влиял на состав и структуру формирующейся объемной фазы, а также на структурное состояние приграничного слоя подложки. Эти результаты дают основания для выдвижения новой концепции формирования контакта металла к полупроводниковой подложке, учитывающей формирование перед объемной фазой нанофазного смачивающего слоя. А новый взгляд на этот процесс открывает новые перспективы применения полученных результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке по программе ДВО РАН (госзадание № 0262-2018-0030).

Список литературы

- [1] *Del Alamo J.A.* // Nature. 2011. V. 479. P. 317–323.
- [2] *Chen L.J.* // JOM. 2005. V. 57. P. 24–30.
- [3] *Sung S.J., Yang J.W., Lee P.R., Kim J.G., Ryu M.T., Park H.M., Lee G., Hwang C.C., Kim K.S., Kim J.S., Chung J.W.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 3824–3829.
- [4] *L'uth H.* // Solid surfaces, interfaces and thin films. Berlin: Springer, 2015. 589 p.
- [5] *Brillson L.J.* // Surfaces and interfaces of electronic materials. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010. P. 327–364.
- [6] *Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M.* // Surface science: an introduction. Berlin–Heidelberg–N.Y.: Springer Science & Business Media, 2013. 440 p.
- [7] *Weaver J.H.* // Phys. Today. 1986. V. 39. P. 24–30.
- [8] *Plusnin N.I.* // Mod. Electron. Mater. 2017. V. 3. P. 131–141.

- [9] *Alberti A., La Magna A.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 121301 (1–38).
- [10] *Plusnin N.I.* // Mod. Electron. Mater. 2017. V. 3. P. 57–65; *Плюнин Н.И.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18. № 2. С. 81–94.
- [11] *Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Чикичев С.И.* // УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 689–715.
- [12] *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Шмитт Ф., Хесс П.* // ФТП. 2002. Т. 36. В. 10. С. 1177–1185.
- [13] *Robertson D., Pound G.M.* // J. Cryst. Growth. 1973. V. 19. P. 269–284.