

УДК 621.315.592

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПЛЕНКИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ: РОСТ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2015 г. Н. И. Плюснин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
ул. Радио, д. 5, Владивосток, 690041, Россия

Введение

Монокристаллический кремний как подложка для интегральных схем остается до настоящего времени главным материалом микроэлектроники [1, 2]. Дело в том, что он, вместе с растущим на нем диоксидом кремния, — очень технологичен и совместим с рядом новых материалов. Это позволяет создавать гибридные тонкопленочные структуры. Кроме того, кремний — дешевый материал, производство которого в промышленности налажено в огромных объемах. Тем не менее применение кремния для эпитаксиального выращивания на нем различных гетероструктур высокого кристаллического качества ограничено отсутствием полупроводниковых (кроме разбавленных твердых растворов Si—X, где X — C, Ge, Sn) и металлических (в частности, ферромагнитных) материалов, изоструктурных кремнию. Другая особенность — это то, что кремний не является прямозонным полупроводником. Вследствие сказанного выше, технологии кремниевой микро- и наноэлектроники, основанные на кремнии и полупроводниках типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, специфически отличаются друг от друга. Традиционно кремниевые приборные структуры строятся в объеме кремния в виде легированных об-

ластей, а на поверхности — в виде тонкопленочных слоев. Отсюда и поиск различных решений, позволяющих преодолеть недостатки кремния. Например, используют напряженные слои кремния, в которых он становится прямозонным полупроводником, или выращивают на нем напряженные гетероструктуры [3] (в том числе, многослойные) из материалов с близкими параметрами решетки, например из германия [4] или силицидов [5].

Другой подход состоит в поиске специфических «ниш» для кремния, в которых он проявлял бы себя как более «выгодный» материал. Приведем примеры таких «ниш»:

- интегральная спинтроника [6, 7], где кремний не имеет конкурентов по длине когерентности спина [8];

- интегральная оптоэлектроника [9–11], где кремний может быть использован как интегральный оптический волновод;

- интегральная наноплазмоника [12], где проводящие металлические шины в окружении кремния являются хорошими плазмонными нановолноводами.

В рамках этих направлений получают различные гибридные тонкопленочные гетероструктуры из металлических, диэлектрических и полупроводниковых пленок на кремнии.

Тонкопленочная система металл — кремний является неизоструктурной и, кроме того, характеризуется ярко выраженными процессами взаимодиффузии и химическими реакциями. Поэтому рост металлических нанопленок на кремнии сопровождается высоким уровнем дефектности пленки, особенно ее границы раздела с подложкой. Также присутствуют напряжения и образуется переходный слой, состоящий из сплавов или соединений (силицидов).

Рассмотрены теоретические представления и дан обзор экспериментальных результатов по росту и свойствам металлических нанопленок (включая многослойные) на кремнии, а также краткий обзор их применения. Пленки состоят как из атомно-тонких или субквантово-размерных, так и из квантово-размерных слоев. Предложен процесс низкотемпературного роста пленки, основанный на замораживании растущих слоев в процессе осаждения, путем поддержания пониженной температуры подложки и использования атомного пучка с пониженной тепловой мощностью. В этом процессе использована специальная геометрия системы осаждения, в которой расстояние между источником и подложкой сопоставимо или меньше их размеров. Кроме того, применена временная последовательность осаждения, которая обеспечивает поддержание пониженной температуры поверхности подложки за счет длительной выдержки между порциями осаждения. Такой рост атомно-тонких пленок и многослойных нанопленок предотвращает взаимодиффузию между слоями, ослабляет трехмерный рост и усиливает по отношению к этим процессам латеральный слоевой рост.

Ключевые слова: металл, кремний, силицид, пленка, монокристаллическая подложка, взаимодиффузия, реакция, рост, молекулярно-лучевой поток, низкотемпературный рост, методы роста.

Плюснин Николай Иннокентьевич — доктор физ.-мат. наук, доцент, главный научный сотрудник, e-mail: plusnin@iacp.dvo.ru.

Если говорить о тонкопленочных гетероструктурах на основе многослойных металлических пленок, то одни из наиболее перспективных среди них — это структуры, сочетающие в себе металлические ферромагнитные и проводящие слои, в которых выражен эффект гигантского магнетосопротивления [13—15]. Металлы в слоях этих структур, как, впрочем, и в ряде других тонкопленочных структур, в основном сосредоточены в группе *3d* Периодической системы элементов. Они характеризуются малым атомным радиусом и обладают высокой реактивностью по отношению к атомам кремния. Взаимодействие этих металлов с кремнием выражается в диффузии кремния в пленку, образовании силицидов на границе раздела, сегрегации кремния [16], а также в разрушении приграничного слоя кремния [17] в процессе релаксации накопленных напряжений в пленке. Механизм этих процессов, по-видимому, связан со структурными превращениями растущего силицида, подобно тому, как это показывает моделирование образования многослойных периодических пленок из аморфных металлов и кремния [18].

Таким образом, для создания тонкопленочных структур из металлических пленок необходимо выращивать тонкие слои металлов на кремнии без взаимодиффузии и роста силицидов и без нарушения приповерхностной области кремния. В целом, металлические мультиатомные и наномультислои — это пленки с субнаноразмерными или квантово-размерными слоями металлов (см., например, работу [19]). Проблемы их роста на кремнии — это проблемы формирования атомно-резких границ раздела металл—кремний и металл—металл. Для решения этих проблем ниже предложена новая концепция технологии кремниевых тонкопленочных приборов — концепция низкотемпературного роста (**НТР**) ультратонких слоев металлов и структур из этих слоев.

Существующие технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (**МЛЭ**) и твердофазной экстракции (**ТФЭ**) направлены на формирование достаточно толстых пленок, находящихся в равновесном состоянии в виде объемных фаз. Это подразумевает при достаточной массивности пленок сравнительно высокую температуру процесса. При этом в качестве регуляторов роста в основном используют два фактора: достаточно высокие скорость осаждения и температуру подложки при осаждении или отжиге. Эти МЛЭ- и ТФЭ-технологии хорошо подходят для гомо- и гетероэпитаксии массивных и тонкопленочных изоструктурных материалов. Но для роста ультратонких пленок неизоструктурных материалов, таких как субнаноразмерные слои металлов на кремнии, необходим учет ряда других факторов. Для этого процесса требуется разработка новой технологии с использованием низких температур не только подложки, но и атомного пучка, а также других

регуляторов роста (временная последовательность осаждения, угол осаждения и т. д.), позволяющих создавать заданное неравновесное состояние ультратонких пленок.

Что касается свойств субнаноразмерных слоев, то они еще практически не изучены, но уже понятно, что это свойства некоторых неравновесных двухмерных фаз толщиной в один или несколько монослоев (для металлов это $\sim 0,1$ — $1,0$ нм), где проявляются не только квантово-размерные, но и, в большей степени, граничные эффекты. В частности, это свойства двухмерных металлических/полуметаллических и ферромагнитных слоев на диэлектрической/полупроводниковой (в частности, кремниевой) подложке. Области их применения, как и в случае объемных фаз, основаны на распространении электромагнитной, спиновой волны или заряда в металлической (*Me*) пленке, на границе (или вблизи) раздела «*Me*-пленка — полупроводниковая подложка» и из пленки в подложку и наоборот. К сожалению, на сегодняшний день, говоря об областях применения этих нанослоев и наномультислоев, мы иногда вынуждены лишь предполагать, что они состоят из объемных фаз.

Цель работы — показать актуальность практического применения металлических нанопленок на монокристаллическом кремнии и продемонстрировать новые возможности по их росту и свойствам, собрав вместе и обобщив полученные ранее теоретические и экспериментальные результаты, по возможности, в виде новой концепции.

Ниже предложена теоретическая концепция НТР, проанализированы полученные авторами результаты по исследованию механизма НТР субнано-, наноразмерных и мультислоев на основе Cr, Co, Fe, Cu, а также ряда их свойств, рассмотрены возможные области применения многослойных металлических пленок с субнаноразмерными или квантово-размерными слоями металлов на кремнии.

Теоретическая концепция роста

В общем случае объемная фаза металла толщиной в один или несколько монослоев на подложке из монокристаллического кремния не может быть получена в виде эпитаксиальной и/или монокристаллической пленки из-за почти двухкратной разницы атомной плотности объемных фаз металла и кремния.

Но гипотетически сплошную и гладкую пленку толщиной в один или несколько монослоев (**МС**) можно представить, если ее состояние и состояние ее границы раздела с подложкой неравновесные. В этом случае пленка металла аморфная либо имеет некоторую степень упорядочения и/или несоразмерную сверхструктуру (например, фаза Cu со структурой $5,55 \times 5,55$ [20]). В двухмерном (2D) состоянии она менее плотная по сравнению с объемной (3D)

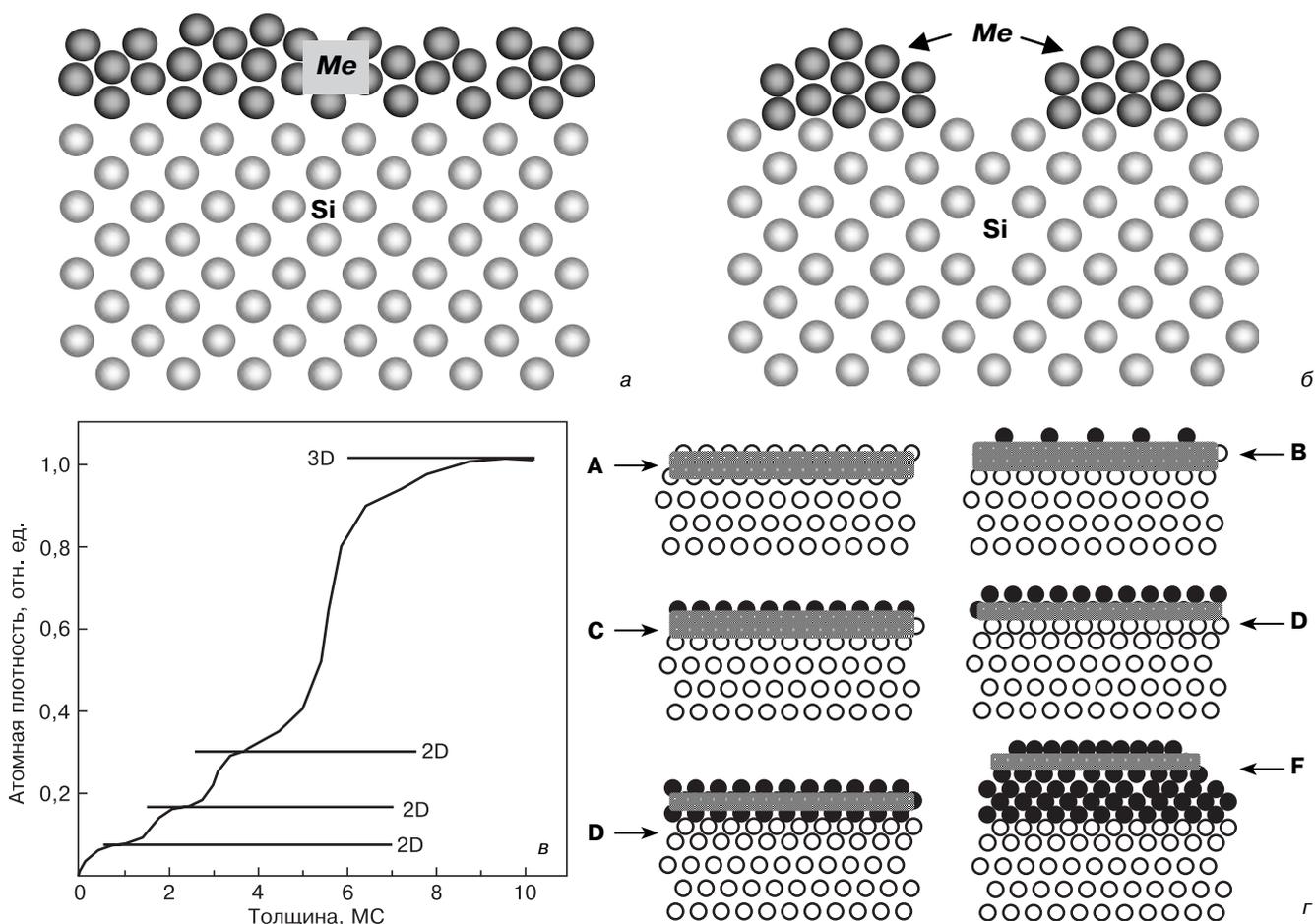


Рис. 1. Теоретические представления об ультратонких слоях металла на кремнии и фазовых переходах: а, б — расположение атомов в неравновесной 2D-фазе (а) и квазиравновесной 3D-фазе в виде кластеров или островков объемной фазы (б); в — изменение атомной плотности при фазовых переходах 2D—2D и 2D—3D; г — область (выделено серым цветом) химических связей в приповерхностном слое различных типов двумерных (2D) и объемных (3D) фаз пленки и подложки.
Типы фаз (см. текст): А — {s-Si/b-Si}; В — {s1-Me/s-Si}; С — {s2-Me/s-Si}; D — {s3-Me/s-Si}; E — {b-Me/s-Si}; F — {b-Me/b-Me}

Fig. 1. Theoretical Viewpoints on Ultrathin Metal Layers on Silicon and Phase Transitions: Atomic positions (a) in the metastable 2D phase and (b) in the quasiequilibrium 3D phase in the form of clusters or 3D phase islands; (c) change in the atomic density as a result of 2D—2D and 2D—3D phase transitions; (d) region of chemical bonds (marked with grey) in the superficial layer of different types of two- (2D) and three-dimensional (3D) phases of the film and the substrate.
Phase types (see text): A: {s-Si/b-Si}; B: {s1-Me/s-Si}; C: {s2-Me/s-Si}; D: {s3-Me/s-Si}; E: {b-Me/s-Si}; F: {b-Me/b-Me}

фазой и имеет градиент плотности, реализованный за счет деформации, поворота межатомных связей и межатомных вакансий. При этом дефекты в пленке и подложке вдоль границы раздела распределены достаточно равномерно (рис. 1, а). В объемном (3D) или квазиобъемном состоянии пленка состоит из кластеров или островков, латеральный размер которых зависит от степени сверхструктурного сопряжения решеток (см. рис. 1, б).

В процессе роста пленки в ней происходят фазовые 2D—2D- и 2D—3D-переходы. На рис. 1, в качественно показана зависимость объемной атомной плотности в пленке от ее толщины, которая иллюстрирует эти фазовые переходы. В процессе каждого фазового перехода скачкообразно изменяется атомная плотность, при этом выделяется теплота этого перехода. Поскольку при переходе 2D—3D изменение плотности максимально, то выделяемая при этом теплота также максимальна.

На рис. 1, г схематически показана структура различных типов фаз по мере изменения толщины пленки при фазовых переходах. В образующихся фазах поверхностные (s) монослои связаны с объемными (b) слоями пленки или подложки. Разделение на s- и b-слои определяется толщиной, равной длине экранирования Дебая (серая область). Типы фаз условно можно разделить на следующие:

- 2D-фаза подложки — А {s-Si/b-Si};
- 2D-фазы пленки — В {s1-Me/s-Si}, С {s2-Me/s-Si}, D {s3-Me/s-Si};
- E {s-Me/s3-Me} и 3D-фаза пленки F {s-Me/b-Me}.

Одно из необходимых условий формирования неравновесного состояния пленки — достаточно низкая, а для тугоплавких металлов — комнатная температура подложки. Но даже при этой температуре поверхность пленки нагревается из-за взаимодействия (в том числе химического) с молекулярным

пучком, а также за счет действия излучения, идущего из источника молекулярного пучка. Это приводит к псевдоравновесному состоянию пленки: формированию в ней островков и/или ее перемешиванию с верхними атомными слоями подложки.

Рассмотрим взаимодействие между молекулярным пучком и подложкой (рис. 2, а). Согласно теории химической адсорбции, на поверхности кристалла возможны два случая [21].

1. Атом адсорбированного вещества (адсорбата) отдает электрон подложке, и между ним и подложкой возникают притягивающие кулоновские силы.

2. Атом адсорбата обменивается электроном с подложкой, и образуется ковалентная связь, создающая притягивающие силы парного корреляционного взаимодействия.

Эти силы, ускоряют движение атома в глубь подложки и повышают способность атомов преодолевать потенциальный барьер возле узлов 5 и междуузлий

или вакансий 6 (см. рис. 2, а) для проникновения атома внутрь решетки. При этом атомы проникают в подложку тем глубже, чем выше их кинетическая энергия и выше нагрев поверхности подложки. В результате образуется граничный слой, где атомы адсорбата и подложки перемешаны между собой [22—25].

На рис. 2, а схематически показано движение атома от источника атомов к поверхности подложки, поясняющее процесс осаждения–адсорбции, с учетом кинетики движения атома. Атомы адсорбата 1, двигаясь от источника к подложке по направлению 2 и имея уровень кинетической энергии 3 по отношению к потенциалу уровня бесконечно удаленной точки 4, наталкиваются на атомы 7 подложки в узлах решетки. Далее часть атомов адсорбата 1, не способных преодолеть энергетический барьер 5, рассеивается обратно и отдает некоторую долю своей энергии на нагрев поверхности подложки. В результате этого атомы адсорбата «сваливаются» вниз по энергетическому барьеру 6.

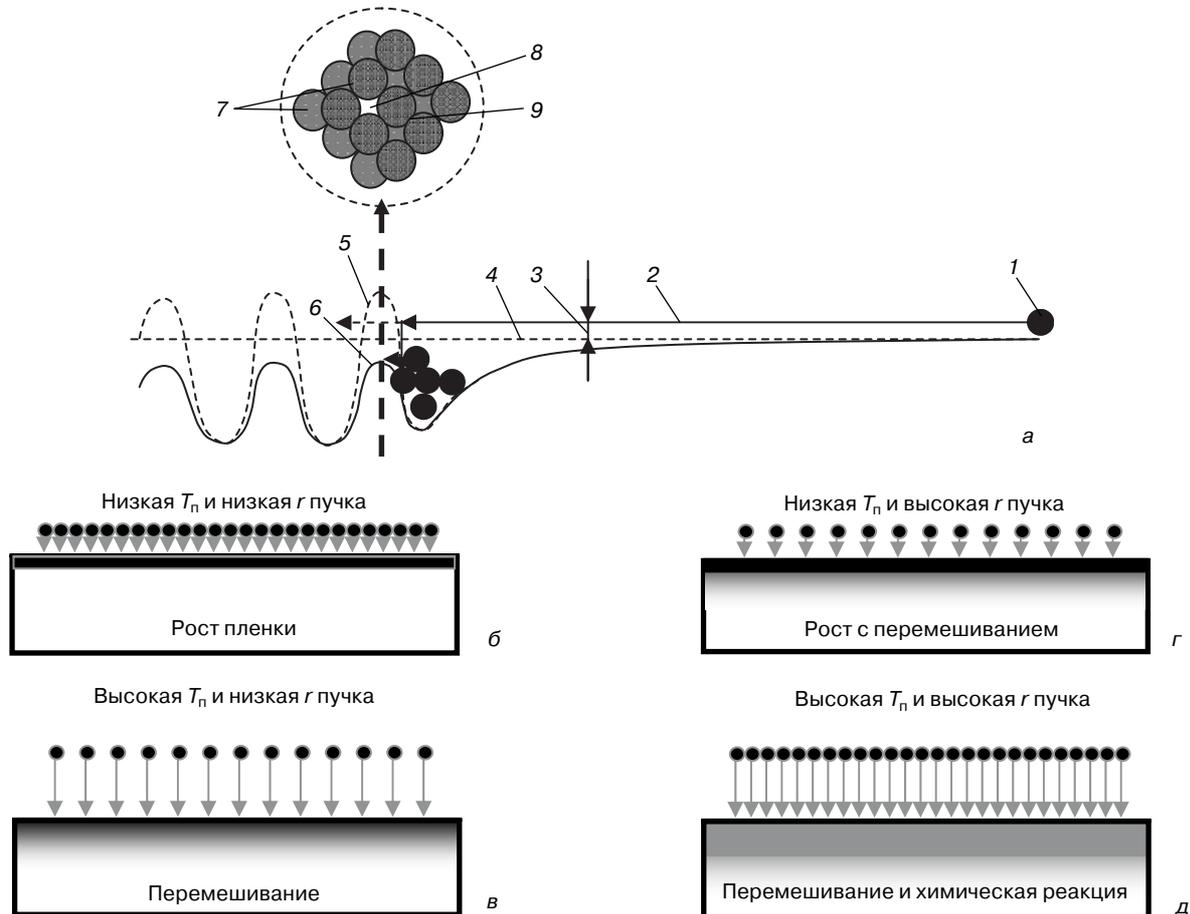


Рис. 2. Теоретические представления о механизме перемешивания:

а — взаимодействие атома с подложкой (1 — атом адсорбата; 2 — направление движения атома 1 от источника к подложке; 3 — уровень кинетической энергии атома 1 по отношению к потенциалу 4 уровня бесконечно удаленной точки; 5 — энергетический барьер, соответствующий атомам в узлах решетки; 6 — минимальный энергетический барьер, соответствующий междуузлиям решетки или вакансиям; 7 — атомы подложки; 8 — вакансия; 9 — междуузлие решетки); б–д — режимы осаждения в зависимости от температуры пара T_n и скорости осаждения r .

Вставка — фронтальное изображение участка поверхности подложки в ячейке максимума поверхностного барьера

Fig. 2. Theoretical Viewpoints on Mixing Mechanism:

(a) atom interaction with the substrate (1 is the adsorbed atom, 2 is the atom 1 movement direction from the source to the substrate, 3 is the kinetic energy of atom 1 relative to potential 4 of a point taken at infinity, 5 is the energy barrier corresponding to atoms in lattice sites, 6 is the minimum kinetic barrier corresponding to lattice interstitial atoms or vacancies, 7 are the substrate atoms, 8 is the vacancy and 9 is the lattice interstitial atom), (b—e) are deposition modes depending on vapor temperature T_n and deposition rate r . Inset: front view of a substrate surface area in the maximum surface barrier cell

ческому уровню в адсорбционные поверхностные состояния в пределах поверхностной потенциальной ямы. Находясь в этих состояниях, осажденные атомы возбуждены и двигаются в пределах ямы, образуя слой перегретых атомов. При некоторой скорости осаждения поверхностный слой решетки нагревается этим слоем перегретых атомов до такой степени, что в нем диффузионная подвижность становится высокой. При этом атомы имеют вероятность преодолеть барьер для диффузии из ямы внутрь подложки. Одновременно повышается вероятность образования устойчивых зародышей из нескольких атомов на поверхности, от которых далее идет рост островков пленки.

В случае же, когда атом преодолевает энергетический барьер δ , он или сразу внедряется в объем решетки через вакансию δ , или, свалившись вниз и сохраняя траекторию движения, перескакивает через барьер δ и также проникает в объем подложки с некоторой вероятностью. При попадании атомов внутрь решетки поверхностный барьер понижается, что дополнительно способствует проникновению в объем осаждаемых атомов.

Тип взаимодействия атомов адсорбата с подложкой — конденсация на поверхности или перемешивание. Это зависит от соотношения кинетической энергии E атомов адсорбата, испаренных из источника, и некоторого критического значения кинетической энергии $E_{кр}$. Кроме того, это взаимодействие определяется скоростью осаждения (плотностью пучка). Кинетическая энергия E атомов адсорбата и плотность пучка вместе определяют значение тепловой мощности, подводимой к поверхности подложки. Эта мощность, при большой ее величине, вызывает рост пленки с перемешиванием адсорбата с подложкой, а при малой — рост пленки без перемешивания.

В результате различного соотношения кинетических энергий и плотности пучка возможны четыре уровня тепловой мощности, подводимой к подложке, и четыре режима роста–перемешивания (см. рис. 2, б—д).

1. Низкая температура пара и плотность пучка (НТП—НПП).

2. Высокая температура пара и низкая плотность пучка (ВТП—НПП).

3. Низкая температура пара и высокая плотность пучка (НТП—ВПП).

4. Высокая температура пара и плотность пучка (ВТП—ВПП).

В этой последовательности режимов фактор тепловой мощности увеличивается от первого режима (НТП—НПП) к четвертому (ВТП—ВПП).

Процесс образования пленки смеси атомов адсорбата и подложки при осаждении адсорбата на холодную подложку получил в литературе название «процесс атомного перемешивания» [23—25]. Но этот процесс рассматривали просто как результат диффузии или/и химической реакции между адсорбатом

как твердым слоем и подложкой. Поэтому при теоретической интерпретации этого процесса не учитывали роль кинетической энергии атомного потока адсорбата и не было попыток снизить температуру источника и кинетическую энергию атомов в потоке. Это не позволяло дополнительно оптимизировать условия роста пленок и за счет этого уменьшить в них перемешивание и агрегацию — образование островков. Только в последние годы появились работы по компьютерному моделированию атомного перемешивания и роли в этом процессе кинетической энергии атомного пучка [26, 27].

Действительно, в традиционной концепции МЛЭ–роста формируют поток атомов, плотность которого, по мере удаления от источника, уменьшается обратно пропорционально расстоянию. Поэтому для обеспечения заданной скорости осаждения вблизи подложки формируют избыточно высокую кинетическую энергию атомов, исходящих из источника. Но эта энергия (и энергия реакции), как было сказано выше, является причиной прямого внедрения атомов в подложку, а также создает слой перегретых атомов вблизи поверхности подложки, который перемешивается с атомами подложки в результате диффузии.

Если рост осуществляется при комнатной или очень низкой (равной или ниже температуры жидкого азота) температуре подложки, то это приводит к «замораживанию» пленки, из-за чего полученная пленка становится очень напряженной. Дальнейшее же повышение температуры (при нагреве через теплопроводящие пути или от молекулярного пучка) приводит к высвобождению в пленке энергии напряжений (релаксации накопленных напряжений) в виде теплоты, что приводит к перемешиванию пленки с подложкой [28]. Кроме того, непрерывно, по мере зарождения и роста пленки, происходит высвобождение теплоты при объединении атомов в кластеры. Это может быть другой причиной перемешивания [29]. Таким образом, все эти процессы выделения тепла вызывают перемешивание пленки с подложкой. В целом в результате процессов выделения тепла и охлаждения за счет теплоотвода в подложку в пленке происходит формирование аморфных сначала двухмерных (2D), а затем и объемных (3D) фаз и, следовательно, 2D—3D–переход. Последний также сопровождается выделением тепла и приводит к дополнительному перемешиванию, агрегации пленки (формированию островковой пленки) и сегрегации малорастворимых примесей.

В процессе фазовых переходов и релаксации напряжений в пленке в ней выделяется теплота энергии замороженного состояния. Поэтому задача технолога — минимизировать энергию замороженного состояния в пленке. Многоступенчатое осаждение — монослой за монослоем со значительными промежутками между осаждениями — один из путей уменьшения энергии замороженного состояния [30].

В целом понижение температуры пучка снижает давление паров в источнике. Важно, чтобы это давление паров существенно (обычно на 3 порядка) превышало давление остаточной атмосферы, а давление паров вблизи подложки несильно отличалось от давления в источнике. Это подразумевает минимальное расстояние от источника до подложки и такие же, или большие, размеры и форму источника. Так, для прямоугольной пластины кремния исполь-

зовали прямоугольный ленточный источник в виде Та-ленты ($0,05 \times 10 \times 30 \text{ мм}^3$) с напыленной на нее пленкой металла, который имел большие размеры, чем подложка кремния ($\sim 0,3 \times 5 \times 20 \text{ мм}^3$), и находился от подложки на расстоянии, меньшем, чем поперечные размеры пластины [31, 32].

Важно также увеличить длину поверхностной диффузии по отношению к объемной, что позволяет увеличить скорость латерального роста пленки

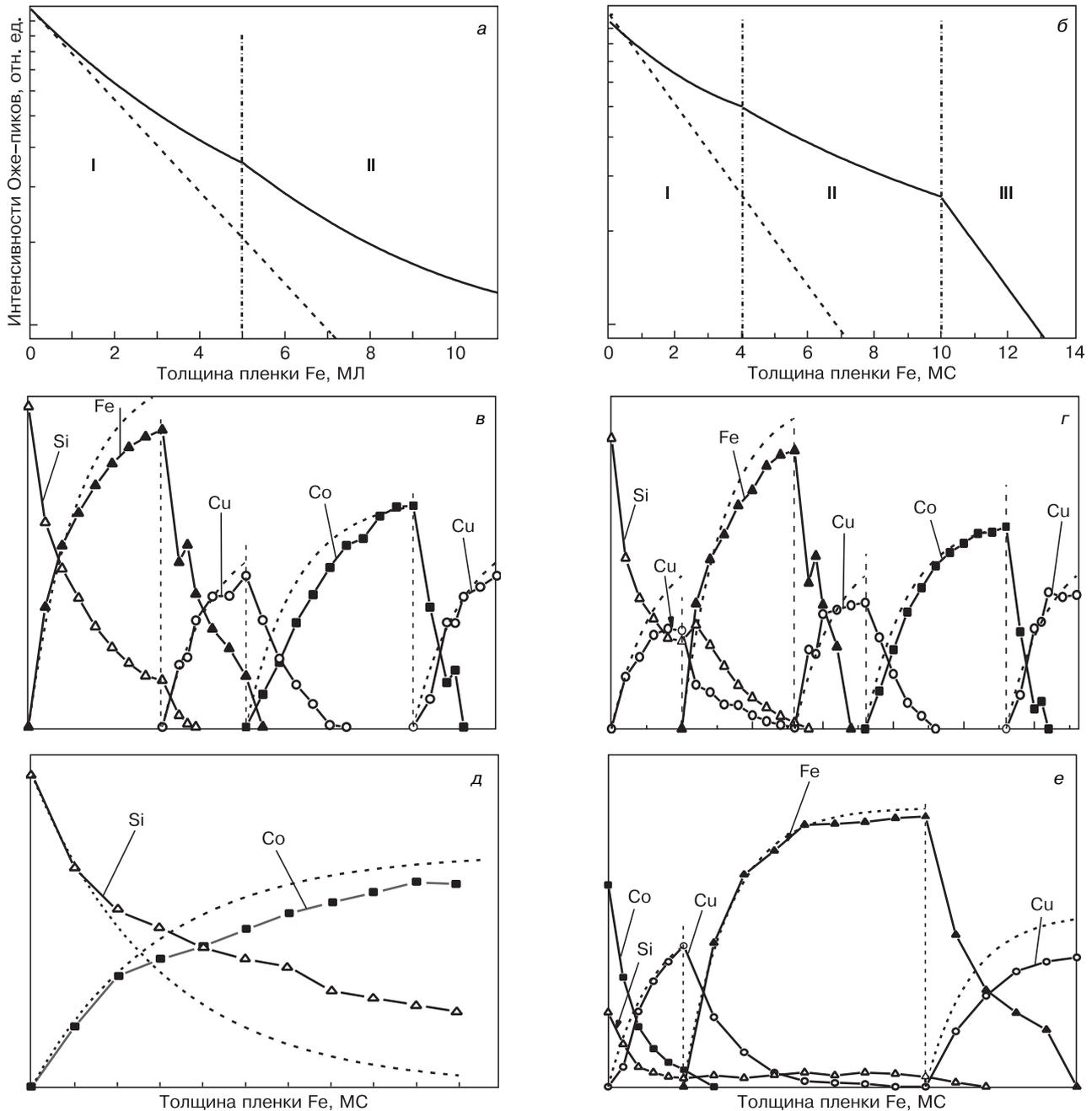


Рис. 3. Механизм роста (относительная интенсивность Оже-пиков в ЭОС) пленок, полученных НТП-осаждением слоев Fe и Cu (а, в—е) и ВТП-осаждением слоев Fe, Cu и Co (б, д): а, б — однослойные пленки Fe; в—е — многослойные металлические пленки на Si(001)2×1; Пунктирные кривые — модели псевдослойного роста; I — стадия роста 2D-фазы металла; II, III — 3D-фазы силицида и металла соответственно

Fig. 3. Growth mechanism (relative intensities of Auger and XPS peaks) of films grown by (a, c—f) low temperature deposition of Fe and Cu layers and (b, e) high temperature deposition of Fe, Cu and Co layers: (a, b) single-layer Fe films, (c—f) multilayer metallic films on Si(001)2×1; dotted curves: pseudo-layerwise growth models, (I) 2D metal phase growth stage and (II, III) 3D silicide and metal phase growth stages, respectively

по отношению к трехмерному росту и диффузии в объеме. Один из возможных вариантов — это модификация электронной структуры поверхности подложки или пленки, например с помощью вещества-сурфактанта. Так, формирование поверхностной фазы путем отжига субмонослойного покрытия металла существенно увеличивает вероятность послойного роста без перемешивания [31]. Другой возможный вариант увеличения поверхностной диффузии — это узконаправленное осаждение под малым углом.

Все эти методы легли в основу ранее разработанной технологии НТР [33], которая позволила вырастить монослой и нанослой Cr, Fe, Co и Cu на подложках Si (001) и (111) и многослойные структуры на их основе.

Исследование механизма роста и морфологии пленок

При НТР механизм роста становится локально-псевдопослойным без перемешивания (сравним рис. 3, а и в—е с рис. 3, б и д). То есть пленка растет латерально (послойно) от центров зарождения, образующихся с высокой плотностью по всей поверхности. При этом рост последующего слоя может происходить еще до окончания роста предыдущего слоя в пределах одного зерна, островка или кластера. Это приводит к тому, что Оже-сигнал затухает (возрастает) по зависимостям, близким к экспоненциальной (рис. 3, в—е). А на изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), пленок Fe (рис. 4, а и б), Cu (рис. 4, в и г), Co (рис. 4, д) и Cr (рис. 4, е) наблюдаются наноструктуры-кластеры этих металлов, плотно заполняющие поверхность подложки.

В процессе роста при образовании 2D-фазы металла в первом и втором режиме НТР (см. рис. 2, б) имеет место некоторое перемешивание металла с поверхностными s-атомами кремния, которые слабо связаны с объемными b-атомами кремния (см. отклонение от наклона теоретической кривой роста на рис. 3, а и б). Эти перемешанные атомы кремния на первой стадии (см. рис. 3, а и б, I стадия) стабилизируют 2D-фазу металла, которая имеет более низкую атомную плотность по отношению к плотности 3D-фазы металла. Но, когда имеет место переход к 3D-фазе (см. рис. 3, а и б, II стадия), растворимость кремния в пленке резко падает, и атомы кремния сегрегируют на поверхности пленки и, возможно, ее границе раздела с подложкой, а также на границах раздела зерен самой пленки. Если имеет место второй режим НТР, то идет интенсивное пороговое 2D—3D-перемешивание, и образуется силицидная прослойка (см. рис. 3, б, II стадия), а после нее идет рост металла (см. рис. 3, б, III стадия).

Если пленка многослойная (см. рис. 3, в—е), то морфология и состав первого слоя определяют морфологию (см. рис. 4, ж, з) и состав (см. рис. 3, в—е) по-

следующих слоев. При этом, если механизм роста первого слоя псевдопослойный, то в составе пленки (в первом слое) отсутствует кремний из подложки. Это приводит к тому, что механизм роста последующих слоев также псевдопослойный, и в них кремний отсутствует (см. рис. 3, в и г). Если же первый слой перемешивается с подложкой (см. рис. 3, д), то в последующих слоях также присутствует кремний (см. рис. 3, е).

Исследование свойств

Субквантово- и квантово-размерная толщина металлических слоев на кремнии и структур на их основе подразумевает проявление граничных и квантовых явлений в полученных слоях и на границе раздела с кремнием. Эти явления могут быть использованы при создании наноприборов кремниевой электроники. Поскольку технология НТР имеет преимущество перед традиционными технологиями в уменьшении толщины металлических слоев до субквантово- и субнаноразмерной, то использование технологии НТР дает возможность получения спектра новых свойств в одно- или многослойной пленке металла на кремнии.

Если толщина металлических слоев меньше длины волны де Бройля, то очевидно, что будет взаимное проникновение валентных электронов, участвующих в образовании химической связи, из одного слоя в другой. Поэтому в спектрах характеристических потерь энергии (рис. 5, а) наблюдаются 2D-фазы с энергетическим положением пика объемных плазмонных потерь (A, B, C, D), значительно меньшим по величине, чем в объемном металле (E). Это положение отражает плотность валентных электронов, а значит, тип и плотность химических связей. Действительно, из-за перераспределения валентных электронов на границу раздела из пленки в подложку, при образовании химической связи между пленкой и подложкой, интенсивность потерь существенно меньше теоретического значения для роста пленки без химической связи с подложкой (рис. 5, б, пунктир).

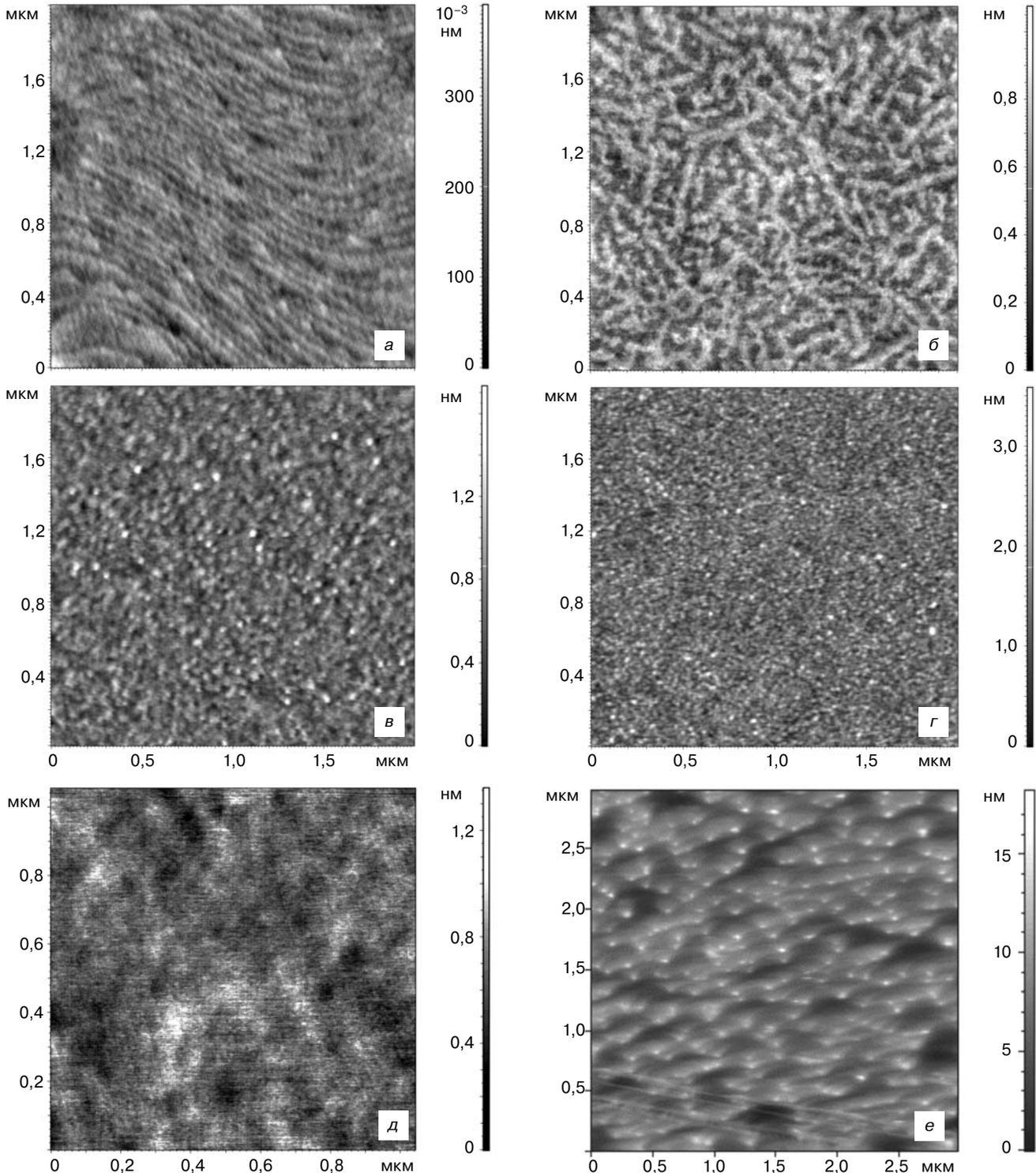
Для случая Fe на Si(001) 2D-фазы (рис. 5, в) с увеличением их толщины становятся все менее стабильными, накапливают большую энергию, и поэтому легче перемешиваются с кремнием подложки. Кроме того, для случая Cu на Si(001) эти 2D-фазы (рис. 5, г) имеют меньшую высоту островков по сравнению с объемными фазами, формирующимися из них, возможно, из-за более высокой смачиваемости ими подложки, в том числе из-за влияния квантово-размерного эффекта [34].

В случае толщины слоев, соизмеримой с длиной экранирования валентных электронов, нельзя рассматривать эти слои отдельно, и такая многослойная пленка играет роль искусственного 2D-материала со своими свойствами, отличными от свойств объемных

металлов. При этом слой, граничащий с подложкой кремния, может оказаться более видоизмененным по своим свойствам, так как его атомы могут иметь ковалентную или даже ионную химическую связь с подложкой. При этом удельная проводимость первого слоя может быть значительно выше, чем у объемного металла, а характер намагниченности и магнитная анизотропия могут быть изменены.

Так, поскольку d -электроны слоя могут быть смещены на границу раздела с подложкой [35], то монослои переходного (в частности, ферромагнитно-

го) металла могут проявлять свойства благородного металла. Например они могут демонстрировать более высокие проводимость и коэффициент отражения в ИК-области. Действительно, как показали исследования, пленка Fe на Si(001) толщиной в 1,5 МС (0,12 нм), имея меньший коэффициент пропускания и отражения, в ИК- (рис. 6, а) и УФ- (рис. 6, б) области света соответственно, характеризуется большим коэффициентом отражения в ИК- (рис. 6, в) области света и аномально большой степенью перпендикулярного намагничивания по сравнению с



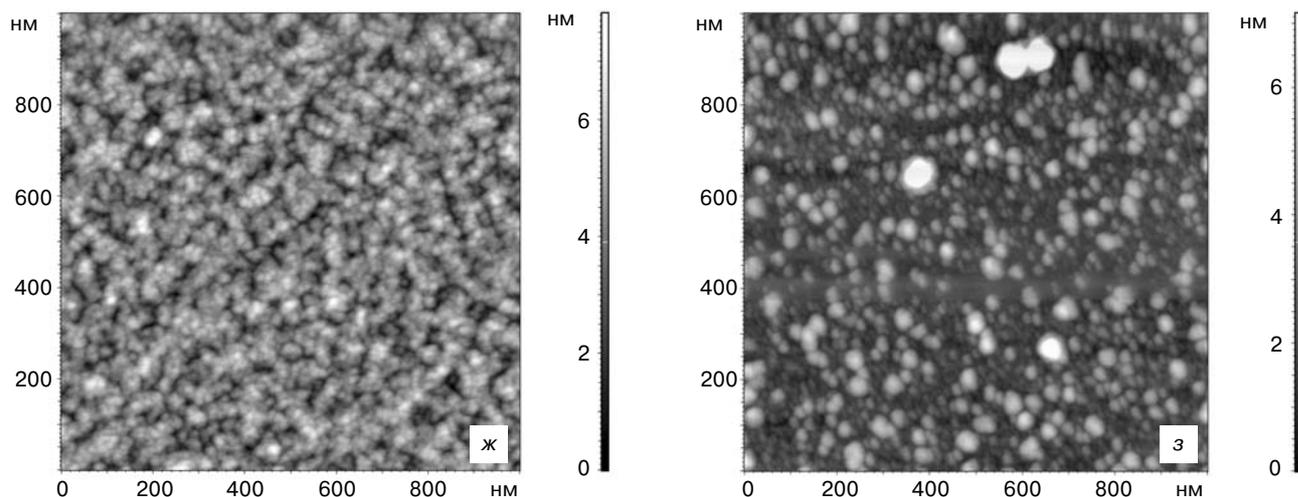


Рис. 4. Морфология (АСМ-изображение) поверхностного рельефа исследованных пленок: а, б — пленки Fe толщиной 1,2 (а) и 12 МС (б) соответственно; в, г — пленки Cu 14 МС (в) и 10 МС (г) на Si(100), полученных при угле осаждения 0° (в) и 15° (г); д, е — пленки Co (28 МС) (д) и Cr(~20 МС)/Co(2—3 МС) (е) на S(111); ж, з — многослойные пленки Fe(16 МС)/Cu(5 МС)/Co(10 МС) (ж) и Co(МС)/Cu(МС)/Fe(МС)/Cu(МС) (з) на Si(100), покрытые слоем Cu ($d = 5-8$ МС)

Fig. 4. Morphology (AFM image) of surface structure of the films: (a, b) Fe films with (a) 1.2 and (b) 12 ML thicknesses, (c, d) Cu 14 ML and 10 ML respectively on Si(100) for deposition angle (c) 0° and (d) 15° arc deg, (e, f) Co 28 ML and Cr(~20 ML)/Co(2—3 ML) films, respectively, on Si(111), (g, h) multilayered Fe(16 ML)/Cu(5 ML)/Co(10 ML) and Co(ML)/Cu(ML)/Fe(ML)/Cu(ML) films, respectively, on Si(111) covered with a Cu layer ($d = 5-8$ ML)

покрытиями меньшей (0,03 нм) и большей (0,3 нм) толщины [36]. Пленка Cr толщиной 0,3 нм также имеет наибольшую удельную проводимость по сравнению с пленками Cr большей толщины и объемным Cr [31]. А пленка Co при толщине 0,2 нм показывает ярко выраженный минимум слоевого сопротивления в зависимости от толщины [35] (рис. 6, з). Все это можно объяснить как указанным выше смещением d -электронов в подложку, так и тем, что пленки толщиной 0,1—0,3 нм более стабильны, в меньшей степени перемешиваются с подложкой и не образуют силицид.

Что касается многослойных металлических пленок с ферромагнитными слоями (Fe, Ni, Co и их сплавы), разделенных немагнитной прослойкой (Au, Cu и др.), то эти пленки с момента открытия эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) получают уже более 25 лет [37]. Однако такого рода пленки, но с монослойными или квантово-размерными (≤ 5 МС) прослойками Cu не удавалось получить из-за проблемы перемешивания слоев на границе раздела. Одна из причин этого — использование достаточно высокоэнергетического магнетронного распыления [38]. Авторам удалось получить пленки Cu на Si(001) методом НТР и значительно уменьшить их перемешивание Si [39]. Затем этим же методом вырастили многослойные пленки Fe—Cu—Co на Si(001) и на Cu (5 МС)/Si(001) и покрыли их сверху Cu (5—8 МС). Оказалось, что такие пленки показывают технический уровень намагничивания по данным магнитооптических измерений. Причем в зависимости от условий получения они могут иметь как узкую (рис. 6, д), так и широкую (рис. 6, е) прямоугольную петлю намагничивания [40]. Это позволяет говорить о возможности их применения как новых магнитных

нанопленочных материалов в наноманитозлектронике и наноспинтронике.

Применение нанопленок, полученных с помощью низкотемпературного роста

В целом металлические нанопленки на полупроводниках находят применение в следующих областях:

- нанозлектронике — в качестве металлических электродов (NiSi_2 [41], ErSi_2 [42]) МОП полевых транзисторов (в том числе, с нанопроволочным каналом [43, 44]);
- спинтронике — в качестве ферромагнитного и немагнитного слоев базы вертикального [45, 46] и латерального [47] спин-вентильного транзистора, ферромагнитных электродов полевого спин-вентильного транзистора [48];
- элементах магнитной памяти — в качестве ГМС-датчиков [7, 45, 49, 50];
- интегральной оптоэлектронике и наноплазмонике — в качестве интегральных плазмонных волноводов и модуляторов [51];
- новых областях применения, таких как наноманитоплазмоника [52], в которой используются гибридные структуры на основе многослойных пленок с проводящими и ферромагнитными нанослоями.

Области возможного применения металлических наномультислоев на кремнии с субнаноразмерными толщинами слоев — это прежде всего сфера кремниевой тонкопленочной электроники сверхглубокого уровня микроминиатюризации. Так, сохранение планарности кремниевых схем предполагает, что латеральные размеры приборов должны более чем десятикратно превышать вертикальные

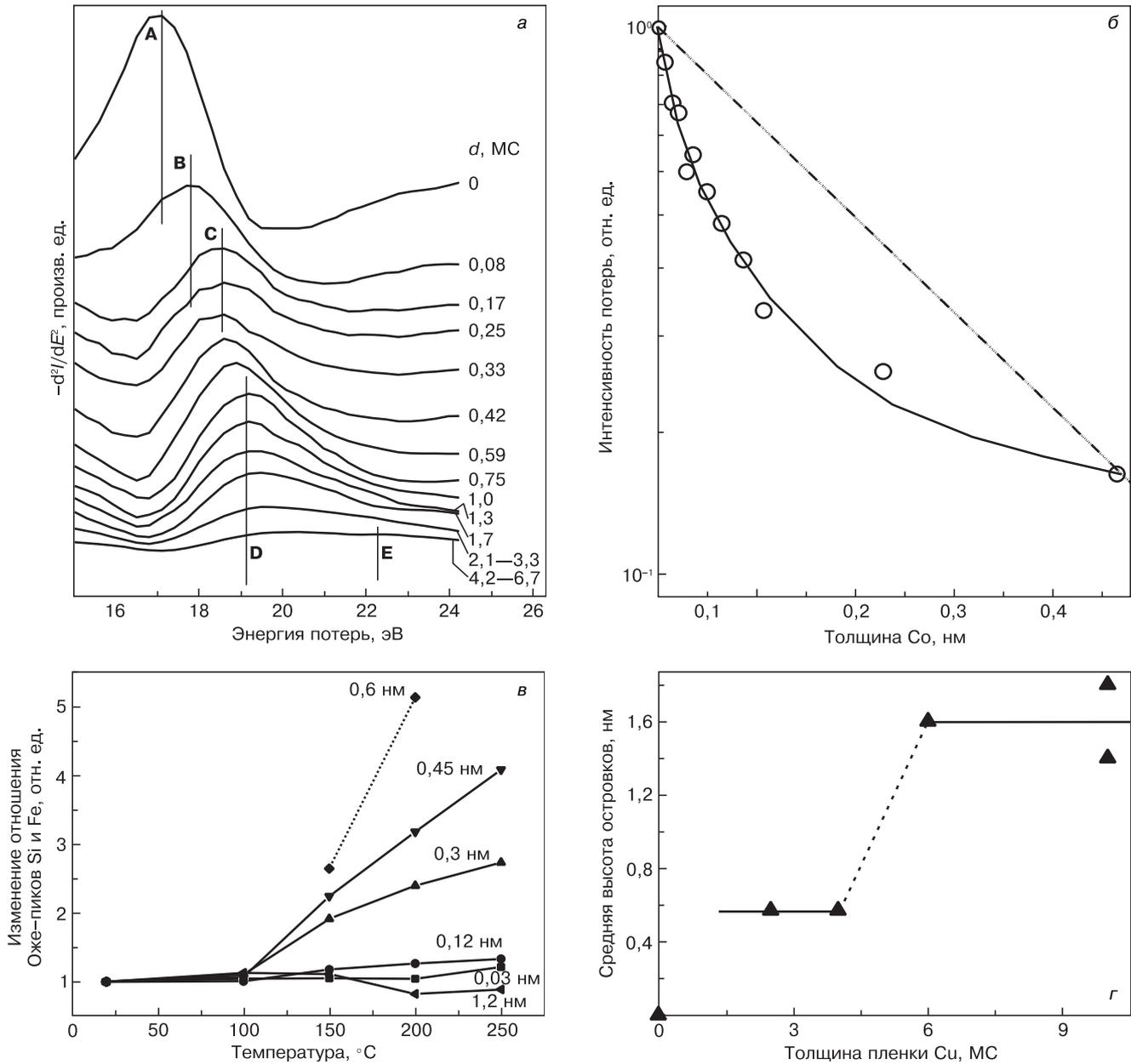


Рис. 5. 2D–3D переход:

а — зависимость энергетического положения пиков объемных плазмонных потерь в электронном дифференциальном (вычтен вклад подложки) спектре характеристических потерь энергии электронов; б — зависимость интенсивности этих потерь от толщины пленки Co на Si(111); в — изменение отношения Оже-пиков I_{Si}/I_{Fe} в пленках Fe на Si(001) в зависимости от температуры отжига; г — изменение высоты островков Cu на Si(001) в зависимости от толщины пленки Cu

Fig. 5. 2D–3D transition:

(a) volume plasmon loss peak energies in the electron differential characteristic electron energy loss spectrum (substrate contribution subtracted), (b) loss intensity as a function of the thickness of Co film on Si(111), (c) change in the ratio of Auger peak intensities I_{Si}/I_{Fe} in Fe films on Si(001) as a function of annealing temperature, (d) change in Cu island height on Si(001) as a function of Cu film thickness

размеры слоев. Если принять толщину слоя металла равной длине волны де Бройля, то минимальные латеральные размеры металлического слоя будут равны 3–4 нм. А это уже уровень фотолитографии глубокого ультрафиолета, к которому стремиться современная микро– (нано–) электроника.

Другая область применения — это функциональные наноматериалы с новыми свойствами. Подобно фотонным кристаллам, возможно создание искусственных двухмерных металлов, в частности,

на основе аморфных металлических мультитомных слоев и наномультислоев на кремнии, в которых могут быть реализованы свойства, не существующие в природе, в том числе и ферромагнитные. Конечно, вопрос о стабильности таких неравновесных наноматериалов открыт. Тем не менее, как показали недавние исследования, проведенные авторами, температурная стабильность пленок Fe на кремнии в диапазоне от одного до двух монослоев достаточно высокая, по крайней мере до 250 °C [53].

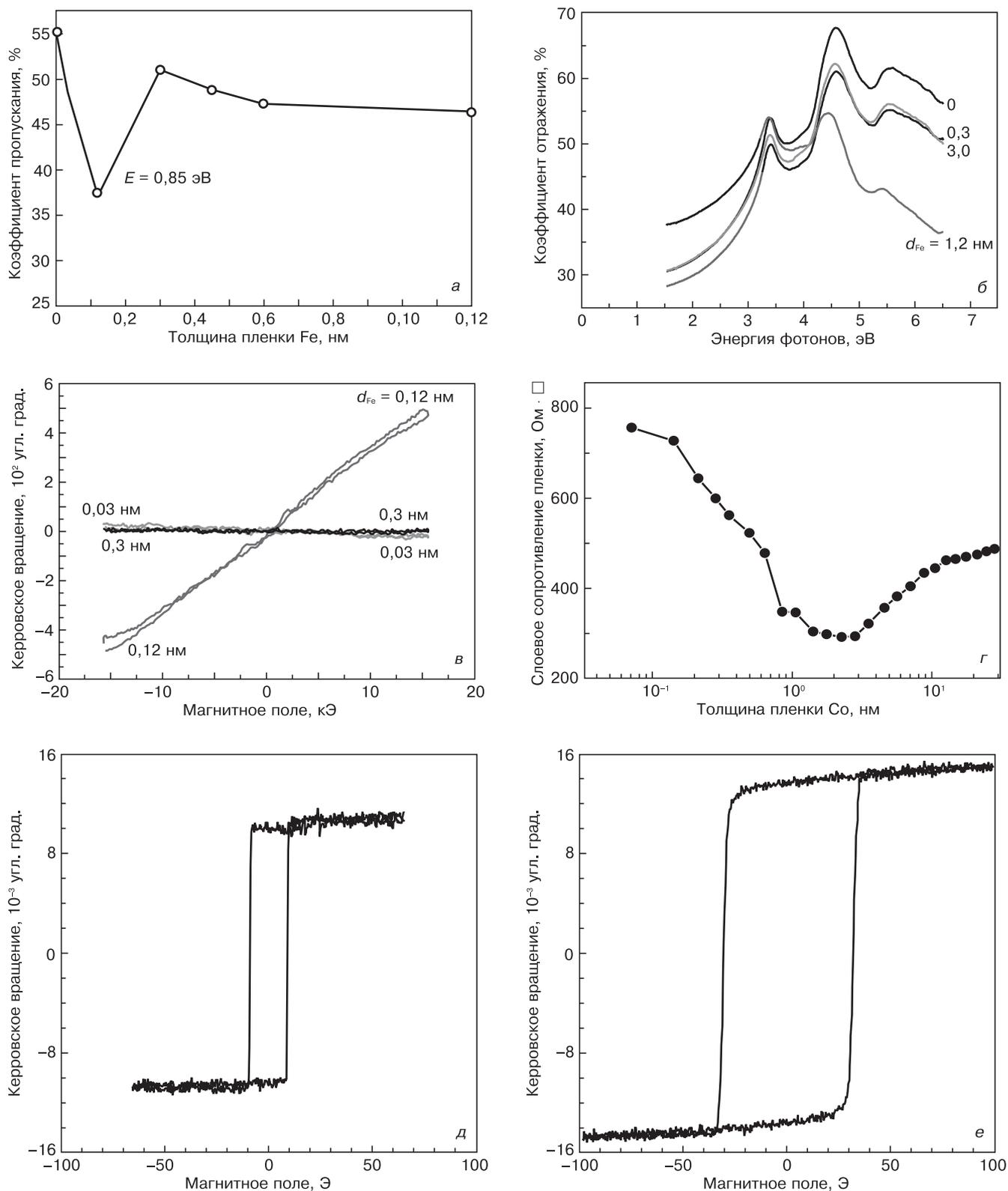


Рис. 6. Физические свойства пленок Fe на Si(001) (а–в), Co на Si(111) (г) и многослойных пленок с защитным слоем Cu ($d = 8$ МС) (ж, з): а, б — коэффициенты пропускания (а) и отражения (б) света через пленку; в — перпендикулярное намагничивание по данным магнитооптического эффекта Керра (МОКЭ); г — проводимость пленок Co на Si(111); д, е — петля гистерезиса, полученная методом МОКЭ при осаждении металлов под углом 15° и 0° соответственно

Fig. 6. Physical properties of (a–c) Fe films on Si(001), (d) Co films on Si(111) and (g, h) multilayered films with Cu protective layer ($d = 8$ ML): (a, b) film light transmission and reflection coefficients, respectively, (c) transverse magnetization as per the magneto-optic Kerr effect (MOKE) data, (d) conductivity of Co films on Si(111), (e, f) hysteresis loop by MOKE method for metal deposition angles of 15° and 0° arc deg, respectively

Заклучение

Разработана концепция и технология низкотемпературного роста металлических мультислойных и наномультислойных на кремнии, которые опробованы на ряде одно- и многослойных наноструктур на основе Cr, Co, Fe и Cu, выращенных на гранях (111) и (001) монокристаллического кремния. Исследован механизм роста, морфология, а также оптические, электрические и магнитные свойства некоторых из этих структур. Показано, что разработанные методы могут лечь в основу технологии получения наноструктур и наноматериалов, которые найдут применение в наноэлектронике, наноспинтронике, нанооптоэлектронике и нанолазмонике.

Библиографический список

- Likharev, K. K.** Electronics below 10 nm. In: Nano and giga challenges in microelectronics / K. K. Likharev. – Amsterdam : Elsevier, 2003. – P. 27–68.
- Iwai, H.** Future semiconductor manufacturing—challenges and opportunities / H. Iwai // IEDM Technical Digest. – 2004. – P. 1–16.
- Nissim, Y. I.** Heterostructures on silicon: one step further with silicon. In: NATO ASI Series E: Applied Science / Ed. Y. I. Nissim, E. Rosencher. – Dordrecht (NL) : Kluwer Academic Publishers, 1989. – V. 160. – 368 p. DOI: 10.1007/978-94-009-0913-7
- Cressler, J. D.** The silicon heterostructure handbook: materials, fabrication, devices, circuits, and applications of SiGe and Si strained-layer epitaxy / J. D. Cressler. – N. Y. (NY): CRC Press, 2005. – 1210 p.
- Derrien, J.** Semiconducting silicide–silicon heterostructures: growth, properties and applications / J. Derrien, J. Chevrier, V. le Thanh, J. E. Mahan // Appl. Surface Sci. – 1992. – V. 56–58, Pt. 1. – P. 382–393.
- Jansen, R.** Silicon spintronics / R. Jansen // Nature Materials. – 2012. – V. 11. – P. 400–408.
- Chappert, C.** The emergence of spin electronics in data storage / C. Chappert, A. Fert, F. N. van Dau // Nature Materials. – 2007. – V. 6. – P. 813–823.
- Dash, S. P.** Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature / S. P. Dash, S. Sharma, R. S. Patel, M. P. de Jong, R. Jansen // Nature. – 2009. – V. 462. – P. 491–494.
- Polman, A.** Photonic materials: Teaching silicon new tricks / A. Polman // Nature Materials. – 2002. – V. 1, N 1. – P. 10–12.
- Dai, D.** Passive technologies for future large-scale photonic integrated circuits on silicon: polarization handling, light non-reciprocity and loss reduction / D. Dai, J. Bauters, J. E. Bowers // Light: Science and Applications. – 2012. – V. 1, N 3. – P. 1–12.
- Chen, G.** Predictions of CMOS compatible on-chip optical interconnect / G. Chen, H. Chen, M. Haurylau, N. A. Nelson, D. H. Albonese, P. M. Fauchet, E. G. Friedman // Integration, the VLSI Journal. – 2007. – V. 40. – P. 434–446.
- Sorger, V. J.** Toward integrated plasmonic circuits / V. J. Sorger, R. F. Oulton, R. M. Ma, X. Zhang // MRS bull. – 2012. – V. 37, N 8. – P. 728–738.
- Fert, A.** Interlayer coupling and magnetoresistance in multilayers / A. Fert, P. Bruno // Ultrathin magnetic structures II. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 1994. – P. 82–189.
- Parkin, S. S. P.** Giant Magnetoresistance / S. S. P. Parkin // Ann. Rev. of Mater. Res. – 1995. – V. 25, N 1. – P. 357–388.
- Nickel, J.** Magnetoresistance overview / J. Nickel – Palo Alto (CA, USA): Hewlett-Packard Laboratories, Technical Publications Department. – 1995. – P. 11.
- Hiraki, A.** Low-temperature migration of silicon in metal films on silicon substrates studied by backscattering techniques / A. Hiraki, E. Lugujo // J. Vac. Sci. and Technol. – 1972. – V. 9, N 1. – P. 155–158.
- Усков, В. А.** Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии / В. А. Усков, Е. А. Ерофеева, Н. А. Лиева // Легирование полупроводников. – М. : Наука, 1982. – С. 110–114.
- Зубарев, Е. Н.** Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах металл/кремний / Е. Н. Зубарев // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 491–520.
- Aballe, L.** Probing interface electronic structure with overlayers quantum-well resonances: Al/Si (111) / L. Aballe, C. Rogero, P. Kratzer, S. Gokhale, K. Horn // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87, N 15. – P. 156801 (1–4).
- Demuth, J. E.** Phase separation on an atomic scale: The formation of a novel quasiperiodic 2D structure / J. E. Demuth, U. K. Koehler, R. J. Hamers, P. Kaplan // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V. 62, N 6. – P. 641–644.
- Gomer, R.** Approaches to the theory of chemisorption / R. Gomer // Acc. Chem. Res. – 1975. – V. 8, N 12. – P. 420–427. DOI: 10.1021/ar50096a005
- Chang, Y. J.** Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide–silicon interfaces / Y. J. Chang, J. L. Erskine // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28, N 10. – P. 5766–5773.
- Brillson, L. J.** The structure and properties of metal–semiconductor interfaces / L. J. Brillson // Surface Sci. Rep. – 1982. – V. 2, N 2. – P. 123–326.
- Bisi, O.** Atomic intermixing and electronic interaction at the Pd–Si (111) interface. / O. Bisi, K. N. Tu // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52, N 18. – P. 1633–1636.
- Calandra, C.** Electronic properties on silicon–transition metal interface compounds / C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviani // Surface Sci. Rep. 1985. – V. 4, N 5. – P. 271–364.
- Hong, Z. H.** Effect of substrate temperature and incident energy for alloyization of Co onto Cu (001) substrate / Z. H. Hong, S. F. Hwang, T. H. Fang // Adv. Mater. Res. – 2008. V. 47–50. – P. 375–378.
- Kim, S. P.** Surface alloy formation of Co on Al surface: Molecular dynamics simulation / S. P. Kim, Y. C. Chung, S. C. Lee, K. R. Lee, K. H. Lee // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, N 10. – P. 8564–8566.
- Nurminen, L.** Reconstruction and intermixing in thin Ge layers on Si (001) / L. Nurminen, F. Tavazza, D. P. Landau, A. Kuronen, K. Kaski // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, N 8. – P. 085326 (1–10).
- Nacer, B.** Deposition of metallic clusters on a metallic surface at zero initial kinetic energy: Evidence for implantation and site exchanges / B. Nacer, C. Massobrio, C. Félix // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, N 16. – P. 10590–10595.
- MacLeod, J. M.** Modified Stranski–Krastanov growth in Ge/Si heterostructures via nanostenciled pulsed laser deposition / J. M. MacLeod, C. V. Cojocar, F. Ratto, C. Harnagea, A. Bernardi, M. I. Alonso, F. Rosei // Nanotechnology. – 2012. – V. 23, N 6. – P. 065603 (1–9).
- Plusnin, N. I.** Elevated rate growth of nanolayers of Cr and CrSi₂ on Si(111) / N. I. Plusnin, A. P. Milenin, B. M. Ilyashenko, V. G. Lifshits // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2002. – N 9/10. – P. 129–146.
- Plusnin, N. I.** The growth and conductivity of transition metal nanolayers on silicon / N. I. Plusnin, B. M. Ilyashenko, A. P. Milenin // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2002. – N 11/12. – P. 39–48.
- Пат. 2486279 (РФ). Способ формирования ультратонкой пленки / Н. И. Плюснин, 2013.
- Zhang, Z.** Atomistic processes in the early stages of thin-film growth / Z. Zhang, M. G. Lagally // Science. – 1997. – V. 276, N 5311. – P. 377–383. DOI: 10.1126/science.276.5311.377
- Plusnin, N. I.** Formation of Co ultrathin films on Si (111): Growth mechanisms, electronic structure and transport / N. I. Plusnin, V. M. Ilyashenko, S. A. Kitan, S. V. Krylov // Appl. Surface Sci. – 2007. – V. 253, N 17. – P. 7225–7229.
- Plusnin, N. I.** Optical and magnetic properties of atomically thin Fe film on Si(001) / N. I. Plusnin, V. M. Ilyashenko, S. A. Kitan, S. V. Krylov, N. A. Tarima, R. V. Pisarev, V. V. Pavlov // Proc. of 17th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology. – St. Petersburg : Ioffe Institute, 2009. – P. 200–201.
- Fert, A.** Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics / A. Fert // Rev. Modern Phys. – 2008. – V. 80, N 4. – P. 1517–1530.
- Wadley, H. N.** Atomic assembly of giant magnetoresistive multilayers / H. N. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – V. 672. – P. O4.1.1–O4.1.14.
- Плюснин, Н. И.** Структурно-фазовые превращения на начальных стадиях конденсации меди на Si(001) / Н. И. Плюснин, В. М. Ильященко, С. А. Китань, Н. А. Тарима // Поверхностные, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 8. – С. 29–40.
- Плюснин, Н. И.** Рост на подложке Si(100)2×1, структурные и магнитные свойства структур на основе нанослоев Fe, Co и

Су / Н. И. Плюснин, В. М. Ильященко, П. А. Усачев, В. В. Павлов // Журн. техн. физики. – 2015. – Т. 85, вып. 10. – С. 87—93.

41. **Nakatsuka, O.** Electrical properties of epitaxial NiSi₂/Si contacts with extremely flat interface formed in Ni/Ti/Si (001) system / O. Nakatsuka, A. Suzuki, A. Sakai, M. Ogawa, S. Zaima // *Microelectronic engineering*. – 2006. – V. 83, N 11. – P. 2272—2276.

42. **Jang, M.** Characteristics of Schottky diode and Schottky barrier Metal–Oxide–Semiconductor field–effect transistors / M. Jang, Y. Kim, M. Jun, S. Lee // *J. Semiconductor Technol. and Sci.* – 2005. – V. 5, N 2. – P. 69—76.

43. **Weber, W. M.** Silicon–nanowire transistors with intruded nickel–silicide contacts / W. M. Weber, L. Geelhaar, A. P. Graham, E. Unger, G. S. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Cheze, H. Riechert, P. Lugli, F. Kreupl // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6, N 12. – P. 2660—2666.

44. **Landman, U.** Metal–semiconductor nanocontacts: Silicon nanowires / U. Landman, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov, P. Avouris // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85, N 9. – P. 1958—1961.

45. **Jansen, R.** The spin–valve transistor: a review and outlook / R. Jansen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36, N 19. – P. R289—R308.

46. **Monsma, D. J.** Development of the spin–valve transistor / D. J. Monsma, R. Vlutters, T. Shimatsu, E. G. Keim, R. H. Mollema, J. C. Lodder // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1997. – V. 33, N 5. – P. 3495—3499.

47. **Kimura, T.** Spin–dependent boundary resistance in the lateral spin–valve structure / T. Kimura, J. Hamrle, Y. Otani,

K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85, N 16. – P. 3501—3503.

48. **Xiao, M.** Electrical detection of the spin resonance of a single electron in a silicon field–effect transistor / M. Xiao, I. Martin, E. Yablonoitch, H. W. Jiang // *Nature*. – 2004. – V. 430, N 22. – P. 435—439.

49. **De Boeck, J.** Hybrid epitaxial structures for spintronics / J. De Boeck, W. Van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessen, G. Borghs // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 412, N 1. – P. 3—13.

50. **Wu, Y.** Nano spintronics for data storage / Y. Wu // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / Ed. by H. S. Nalwa – Valencia (USA) : American Scientific Publishers, 2004. – V. X. – P. 1—50.

51. **Zhu, S.** CMOS–Compatible silicon nanoplasmonics for on–chip integration / S. Zhu, G. Q. Lo, D. L. Kwong // *World Acad. of Sci., Eng. and Technol.* – 2012. – V. 6, N 9. – P. 486—492.

52. **Temnov, V. V.** Active magneto–plasmonics in hybrid metal–ferromagnet structures / V. V. Temnov, G. Armelles, U. Woggon, D. Guzato, A. Cebollada, A. Garcia–Martin, J.–M. Garcia–Martin, T. Thomay, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch // *Nature Photonics*. – 2010. – V. 4, N 2. – P. 107—111.

53. **Plusnin, N. I.** Metal thin–film nanophases and their interface with silicon / N. I. Plusnin, V. M. Il'yashchenko, S. A. Kitani', S. V. Krylov // *J. Phys.: Conf. Series*. – 2008. – V. 100, N 5. – P. 052094 (1—4).

Работа частично выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований «Дальний Восток» — проекты: ДВ–14–3.1.7, ДВ–14–3.1.8 и ДВ–14–3.1.34.

Автор благодарит всех коллег и соавторов за участие в исследованиях. Автор благодарит также В. В. Павлова и П. А. Усачева (ФТИ РАН им. Ф. А. Иоффе) за измерения магнитных характеристик методом МОКЭ.

Статья поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 81–94.

Metallic Nanofilms on Single Crystal Silicon: Growth, Properties and Applications

Nikolai I. Plyusnin — Chief Scientific Officer, Associate Professor, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (plusnin@iacp.dvo.ru).

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS (IACP)
5 Radio Str., Vladivostok 690041, Russia

Abstract. The metal–silicon thin–film system is not isostructural and furthermore exhibits pronounced interdiffusion and chemical reactions. Therefore the growth of metallic films on silicon leads to a high concentration of defects in the film, especially at its substrate interface. The material also contains stress and a transition layer consisting of melts or compounds (silicides).

We have considered theoretical viewpoints and reviewed experimental data on the growth and properties of metallic nanofilms (including multilayered ones) on silicon, and also provided a brief review of their applications. The films consist either of atomic–sized, quabquantum sized and quantum sized layers. We have suggested a low temperature film growth technology based on freezing growing layers during deposition by maintaining a low temperature of the substrate and using an atomic beam with a reduced heat power. The technology uses a specially shaped deposition system in which the distance between the source and the substrate is comparable to their size or smaller. Furthermore, we use a special time sequence of deposition that provides for a reduced substrate surface temperature due to greater intervals between deposition pulses. This growth method of atomically thin films and multilayered nanofilms excludes interdiffusion between the layers, reduces three–dimensional growth rate and relatively increases lateral layer growth rate.

Keywords: metal, silicon, silicide film, single crystal substrate, interdiffusion, reaction, growth, molecular beam flow, low temperature growth, growth methods.

References

- Likharev K. K. *Electronics below 10 nm*, In. : *Nano and giga challenges in microelectronics*. Eds.: Greer J., Korkein A., Labanowski J. Amsterdam: Elsevier, 2003. pp. 27—68
- Iwai H. *Future semiconductor manufacturing–challenges and opportunities*, Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International. IEEE, pp. 1—16
- Nissim Y. I. and Rosencher E., eds. *Heterostructures on Silicon: One Step Further with Silicon*, NATO ASI Series E: Applied Science – vol. 160, Kluwer Academic, Dordrecht, 1989.
- Cressler J.D., ed. *The Silicon Heterostructure Handbook: Materials, Fabrication, Devices, Circuits, and Applications of SiGe and Si Strained–Layer Epitaxy*, New York (NY): CRC Press, 2005. 1210 p.
- Derrien J., Chevrier J., Le Thanh V., Mahan J. E. Semiconducting silicide–silicon heterostructures: growth, properties and applications, *Applied Surface Science*, 1992, vol. 56–58, Part 1, pp. 382—393.
- Jansen R. Silicon spintronics, *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 400—408.
- Chappert C., Fert A., Van Dau F. N. The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials*, 2007, Vol. 6, pp. 813—823.
- Dash S. P., Sharma S., Patel R. S., de Jong M. P., Jansen R. Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature. *Nature*, 2009, vol. 462, pp. 491—494.
- Polman A. Photonic materials: Teaching silicon new tricks. *Nature Materials*, 2002, vol. 1, no. 1, pp. 10—12.
- Dai D., Bauters J., Bowers J. E. Passive technologies for future large–scale photonic integrated circuits on silicon: polarization handling, light non–reciprocity and loss reduction. *Light: Science & Applications*. 2012. vol. 1. no. 3, pp. 1—12.
- Chen G., Chen H., Haurylau M., Nelson N. A., Albonese D. H., Fauchet P. M., Friedman E. G. Predictions of CMOS compatible on–

- chip optical interconnect. *Integration, the VLSI Journal*, 2007, vol. 40, pp. 434–446.
12. Sorger V. J., Oulton R. F., Ma R. M., Zhang, X. Toward integrated plasmonic circuits. *MRS bulletin*, 2012, vol. 37, no. 8, pp. 728–738.
13. Fert A. and Bruno P. Interlayer Coupling and Magnetoresistance in Multilayers. In: *Ultrathin Magnetic Structures II*, Berlin Heidelberg: Springer, 1994, pp. 82–189.
14. Parkin S. S. P. Giant Magnetoresistance. *Annual Review of Materials Research*, 1995, vol. 25, no. 1, pp. 357–388.
15. Nickel J. *Magnetoresistance overview*. Palo Alto, CA, USA: Hewlett-Packard Laboratories, Technical Publications Department, 1995. p. 11.
16. Hiraki A., Lugujo E. Low-temperature migration of silicon in metal films on silicon substrates studied by backscattering techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1972, vol. 9, no. 1, pp. 155–158.
17. Uskov V. A., Erofeeva E. A., Lineva N. A. The low-temperature diffusion of impurities in silicon. In: *Legirovanie poluprovodnikov*. Moscow: Science, 1982. Pp. 110–114. (In Russ.)
18. Zubarev E. N., Reaction diffusion in nanoscale layered systems of metal/silicon. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 2011, vol. 181, no. 5, pp. 491–520.
19. Aballe L., Rogero C., Kratzer P., Gokhale S., Horn K. Probing interface electronic structure with overlayers quantum-well resonances: Al/Si (111). *Physical review letters*, 2001, vol. 87, no. 15, pp. 156801 (1–4).
20. Demuth J. E., Koehler U. K., Hamers R. J., Kaplan P. Phase Separation on an Atomic Scale: The Formation of a Novel Quasiperiodic 2D Structure. *Physical review letters*, 1989, vol. 62, no. 6, pp. 641–644.
21. Gomer R. Approaches to the theory of chemisorption. *Accounts of Chemical Research*, 1975, vol. 8, no. 12, 420–427. DOI: 10.1021/ar50096a005
22. Chang Y. J., Erskine J. L. Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide–silicon interfaces. *Physical Review B*, 1983, vol. 28, no. 10, pp. 5766–5773.
23. Brillson L. J. The structure and properties of metal–semiconductor interfaces. *Surface Science Reports*, 1982, vol. 2, no. 2, pp. 123–326.
24. Bisi O., Tu K. N. Atomic intermixing and electronic interaction at the Pd–Si (111) interface. *Physical review letters*, 1984, vol. 52, no. 18, pp. 1633–1636.
25. Calandra C., Bisi O., Ottaviani G. Electronic properties on silicon–transition metal interface compounds. *Surface Science Reports*, 1985, vol. 4, no. 5, pp. 271–364.
26. Hong Z. H., Hwang S. F., Fang T. H. Effect of Substrate Temperature and Incident Energy for Alloyzation of Co onto Cu (001) Substrate. In: *Advanced Materials Research*, 2008, vols. 47–50, pp. 375–378.
27. Kim S. P., Chung Y. C., Lee S. C., Lee K. R., Lee K. H. Surface alloy formation of Co on Al surface: Molecular dynamics simulation. *Journal of applied physics*, 2003, vol. 93, no. 10, pp. 8564–8566.
28. Nurminen L., Tavazza F., Landau D. P., Kuronen A., Kaski K. Reconstruction and intermixing in thin Ge layers on Si (001). *Physical Review B*, 2003, vol. 68, no. 8, pp. 085326 (1–10).
29. Nacer B., Massobrio C., Félix C. Deposition of metallic clusters on a metallic surface at zero initial kinetic energy: Evidence for implantation and site exchanges. *Physical Review B*, 1997, vol. 56, no. 16, pp. 10590–10595.
30. MacLeod J. M., Cojocar C. V., Ratto F., Harnagea C., Bernardi A., Alonso M. I., Rosei F. Modified Stranski–Krastanov growth in Ge/Si heterostructures via nanostenciled pulsed laser deposition. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, no. 6, pp. 065603 (1–9).
31. Plusnin N. I., Milenin A. P., Iliyashenko B. M., Lifshits V. G., Elevated rate growth of nanolayers of Cr and CrSi₂ on Si(111), *Physics of Low-Dimensional Structures*, 2002, no. 9/10, pp. 129–146.
32. Plusnin N. I., Iliyashenko B. M., Milenin A. P. The growth and conductivity of transition metal nanolayers on silicon, *Physics of Low-Dimensional Structures*, 2002, no. 11/12, pp. 39–48.
33. Pat. 2486279 (RF). *Sposob formirovaniya ul'tratonkoi plenki [A method of forming an ultra-thin film]* / N. I. Plusnin, 2013.
34. Zhang Z., Lagally M. G. Atomistic processes in the early stages of thin-film growth. *Science*, 1997, vol. 276, no. 5311, pp. 377–383. DOI: 10.1126/science.276.5311.377
35. Plusnin N. I., Iliyashenko V. M., Kitan S. A., Krylov S. V. Formation of Co ultrathin films on Si (111): Growth mechanisms, electronic structure and transport. *Applied surface science*, 2007, vol. 253, no. 17, pp. 7225–7229.
36. Plusnin N. I., Iliyashenko V. M., Kitan' S. A., Krylov S. V., Tarima N. A., Pisarev R. V., Pavlov V. V. Optical and magnetic properties of atomically thin Fe film on Si(001). *Proc. of 17th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*. St. Peterburg: Ioffe Institute, 2009. pp. 200–201.
37. Fert A. Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Reviews of Modern Physics*, 2008, vol. 80, no. 4, pp. 1517–1530.
38. Wadley H. N., Zhou X., Johnson R. A. Atomic assembly of giant magnetoresistive multilayers. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Cambridge: Cambridge University Press, 2001, vol. 672, pp. O4.1.1–O4.1.14.
39. Plyusnin N. I., Il'yashchenko V. M., Kitan' S. A., Tarima N. A. Structural and phase transformations during initial stages of copper condensation on Si(001). *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011, vol. 5, no. 4, pp. 734–745. DOI: 10.1134/S1027451011060140
40. Plyusnin N. I., Il'yashchenko V. M., Usachev P. A., Pavlov V. V. Growth and structural and magnetic properties of multilayer Fe, Co, and Cu nanofilms on silicon. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*. 2015, vol. 85, no. 10, pp. 87–93. (In Russ.)
41. Nakatsuka O., Suzuki A., Sakai A., Ogawa M., Zaima S. Electrical properties of epitaxial NiSi₂/Si contacts with extremely flat interface formed in Ni/Ti/Si (001) system. *Microelectronic engineering*, 2006, vol. 83, no. 11, pp. 2272–2276.
42. Jang M., Kim Y., Jun M., Lee S. Characteristics of Schottky Diode and Schottky Barrier Metal–Oxide–Semiconductor Field–Effect Transistors. *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 69–76.
43. Weber W. M., Geelhaar L., Graham A. P., Unger E., Duesberg G. S., Liebau M., Pamler W., Che'ze C., Riechert H., Lugli P., Kreupl F. Silicon–nanowire transistors with intruded nickel–silicide contacts. *Nano letters*, 2006, vol. 6, no. 12, pp. 2660–2666.
44. Landman U., Barnett R. N., Scherbakov A. G., Avouris P. Metal–semiconductor nanocontacts: Silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 85, no. 9, pp. 1958–1961.
45. Jansen R. The spin–valve transistor: a review and outlook. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, vol. 36, no. 19, pp. R289–R308.
46. Monsma D. J., Vlutters R., Shimatsu T., Keim E. G., Mollema R. H., Lodder J. C. Development of the spin–valve transistor, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1997, vol. 33, no. 5, pp. 3495–3499.
47. Kimura T., Hamrle J., Otani Y., Tsukagoshi K., Aoyagi Y. Spin–dependent boundary resistance in the lateral spin–valve structure. *Applied physics letters*, 2004, vol. 85, no. 16, pp. 3501–3503.
48. Xiao M., Martin I., Yablonovitch E., Jiang H. W. Electrical detection of the spin resonance of a single electron in a silicon field–effect transistor. *Nature*, 2004, vol. 430, no. 22, pp. 435–439.
49. De Boeck J., Van Roy W., Motsnyi V., Liu Z., Dessesin K., Borghs G. Hybrid epitaxial structures for spintronics. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 412, no. 1, pp. 3–13.
50. Wu Y. Nano spintronics for data storage. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Ed. Nalwa H. S., Valencia: American Scientific Publishers, USA, 2004, vol. X, pp. 1–50.
51. Zhu S., Lo G. Q., Kwong D. L. CMOS-Compatible Silicon Nanoplasmonics for On-Chip Integration. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2012, vol. 6, no. 9, pp. 486–492.
52. Temnov V. V., Armelles G., Woggon U., Guzатов D., Ceibollada A., Garcia–Martin A., Garcia–Martin J.–M., Thomay T., Leitenstorfer A., Bratschitsch R. (2010). Active magneto–plasmonics in hybrid metal–ferromagnet structures. *Nature Photonics*, 4(2), 107–111.
53. Plusnin N. I., Il'yashchenko V. M., Kitan' S. A., Krylov S. V. Metal thin–film nanophases and their interface with silicon. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 100, no. 5, pp. 052094 (1–4).

Acknowledgements. The work was partially performed within the Integrated Fundamental Research Program «Far East», Projects Nos. DV–14–3.1.7, DV–14–3.1.8 and DV–14–3.1.34. The Author wishes to thank all colleagues and co-authors for their contribution to the studies, as well as V. V. Pavlov and P. A. Usachev (F. A. Ioffe PTI, RAS) for magneto-optics Kerre effect (MOKE) measurements of magnetic parameters.

Received August 21, 2014