

Оригинальные статьи

Краткий обзор

УДК 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

Твердый смачивающий слой, формирование межфазной границы и тонкопленочные наноматериалы. Краткий обзор

Н. И. Плюснин[✉]

Военная академия связи имени Маршала Советского Союза С. М. Буденного Министерства обороны Российской Федерации,
Тихорецкий пр., 3, К-64, Санкт-Петербург, 194064 Российская Федерация

Аннотация

Приведен обзор результатов по формированию в идентичных условиях границы раздела $3d$ металлов и их силицидов с кремнием для различных параметров осаждаемого пара, кристаллографической ориентации и температуры подложки. Проведено обобщение этих результатов, заключающееся в том, что в процессе осаждения горячего пара на более холодную подложку переход от поверхностной фазы к объемной происходит через твердый смачивающий слой (ТСС) (SWL). Предложена классификация фаз, стабилизированных подложкой, включающая ТСС (SWL). Показано, что ТСС (SWL) имеет отличную от объемных фаз электронную плотность, оптические, электрические и магнитные свойства, гладкую или наноструктурированную морфологию, а также играет важную роль в формировании границ раздела объемных фаз, их эпитаксиальных пленок и многослойных наноструктур. Эти исследования позволяют говорить о перспективности ТСС (SWL) как нового объекта нанотехнологии для создания тонкопленочных наноматериалов.

Исследуемой проблемой является формирование границ раздела в тонкопленочных наноматериалах. Цель статьи - обосновать открытие неравновесных твердых смачивающих слоев, их уникальность и роль в формировании вышеупомянутых границ раздела.

Проведен обзор и обобщение результатов исследования границы раздела металл-кремний, полученных в идентичных условиях. Обосновано открытие нового, общего типа переходного состояния пленки – твердого смачивающего покрытия, который формируется в неравновесных условиях и который играет ключевую роль в формировании границы раздела. Твердые смачивающие слои важны как новая концепция для развития теории роста тонких пленок, а также как новый объект нанотехнологий для производства тонкопленочных наноматериалов.

Ключевые слова: твердые смачивающие слои, рост, электронная и атомная структура, наноматериалы, металл, кремний

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках научного проекта и при финансовой поддержке Военной академии связи МО РФ.

Благодарности: Эксперименты и основные исследования были проведены в Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Для цитирования: Плюснин Н. И. Твердый смачивающий слой, формирование межфазной границы и тонкопленочные наноматериалы. Краткий обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 594–604. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

For citation: Plyusnin N. I. Solid wetting layer, interphase formation, and thin-film nanomaterials. Mini review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 594–604. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

✉ Плюснин Николай Иннокентьевич, e-mail: nikolayplusnin@gmail.com

© Плюснин Н. И., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Известно, что капиллярная теория зарождения и роста тонкой пленки основана на соотношении энергии поверхностного натяжения с энергиями «натяжения» интерфейса и объема смачивающего слоя как материнской фазы. При этом, если смачивающий слой заморожен до достаточно низкой температуры, то формируется твердофазный смачивающий слой (ТСС), в котором нет массопереноса. В этом случае, старт зарождению дает только осаждение атомов на ТСС.

При этом поскольку температура ТСС значительно ниже температуры атомного пара, то осаждение атомов на него сопровождается кратковременным выделением тепловой энергии, ее диссипацией по поверхности и в объем, и при определенной толщине, когда стабильность ТСС понижается до критического уровня, активацией перехода ТСС в более равновесное необъемное или объемное состояние, когда его электронная структура приближается к электронной структуре объемной фазы адсорбата [1, 2].

Под ТСС в данной работе понимается слой толщиной от монослоя (м. с.) до нескольких м. с. адсорбата (эквивалентных по количеству атомов м. с. подложки), в котором плотность атомов, их положение и тип их упаковки определяется его адаптацией к подложке под действием минимизации свободной энергии системы адсорбат – подложка [3]. При этом ТСС формируется растеканием по поверхности подложки или диффузией слоя осажденных из горячего пара атомов адсорбата и его замораживанием до твердого агрегатного состояния под действием более холодной подложки.

В случае строго инородной по структуре и плотности системы адсорбат–подложка, такой как металл–кремний, ТСС слабо подвержен ориентирующему влиянию подложки. И готовность ТСС к зарождению в нем твердой объемной фазы (ТОФ) при появлении небольшого количества тепла извне отграничена критической толщиной d^* , которая определяется силами межатомного взаимодействия («натяжения») в самой пленке, на ее поверхности и на границе раздела между пленкой и подложкой. При этом величина d^* определяется минимумом свободной энергии системы. Около толщины d^* атомы в ТСС приобретают трехмерное окружение, и начинают доминировать силы коллективного взаимодействия их внешних электронов. Эти силы дестабилизируют ТСС, и он становится готовым для перехода в ТОФ в зависимости от величины тепла,

которое выделяется при осаждении адсорбата на поверхность. При малом количестве тепла эта d^* может быть и больше 3 м. с. В тоже время, когда имеется сопряжение решеток адсорбата и подложки, ТСС может упорядочиваться, что дополнительно стабилизирует ТСС и задерживает его переход в ТОФ. Например, на границе раздела Cr-Si(111), на которой происходит перемешивание при умеренной температуре осаждения или отжига, образуется эпитаксиально-ориентированный и упорядоченный силицидный ТСС. Это происходит благодаря тому, что в этой системе силициды имеют малое несоответствие с решеткой кремния и растут на нём эпитаксиально [4, 5].

В литературе отсутствует понятие ТСС как замороженного смачивающего слоя, образующегося на границе раздела пар – подложка, а тем более в такой неизоструктурной твердотельной системе адсорбат-подложка, как металл-кремний. Лишь недавно появилась информация по ТСС воды (лёд) на нанотрубке, в котором замораживание происходит при комнатной температуре за счет сил взаимодействия с твердой подложкой [6]. Но, в отличие от этого, имеется много информации по псевдоморфным твердым слоям на кристалле. В частности, можно упомянуть зарубежную работу по Ge на кремнии [7] и работы отечественных авторов по Ge на Si(111) и Si(001) [8–10].

По системе переходный 3d металл – кремний о ТСС фактически упоминалось, как об атомарно-подобной [1, 2], поверхностной [11], тонкопленочной [12–14] фазе (нанофазе) и как о нанофазном смачивающем слое [15–17] (см. также работы [18–24]). Вместе с тем введенное здесь понятие ТСС как замороженного слоя, образующегося из горячего пара, наиболее точно отражает природу этого слоя и способ его получения.

В данной статье обосновывается и проводится классификация твердых фаз, стабилизированных подложкой, включающая ТСС как фазу, отличную от субмонослойных поверхностных фаз. Дается анализ результатов по ТСС в системах Cr, Co, Fe, Cu-Si(111) и Si(001). Для этих систем показывается общность полученных ТСС по особенностям их атомной, электронной структуры, морфологии и механизму их перехода к объемным фазам.

2. Классификация фаз, стабилизированных подложкой

Важную роль в развитии физики межфазных границ раздела сыграло понятие о твердых по-

верхностных фазах (ТПФ) как о «двумерных слоях, находящийся в термодинамическом равновесии с основной массой положики» [11] или фазах, пришедших в тепловое равновесие на границе пар-твердое тело с объемом нагретой до определенной температуры подложки. К ТПФ обычно относят псевдоравновесные поверхностные (обычно толщиной меньше м. с.) слои, которые формируются в процессе осаждения адсорбата и его диффузии по поверхности подложки при температуре ниже порога десорбции и плавления адсорбата. При этом «поверхностные фазовые переходы включают изменения в расположении атомов в самых внешних слоях твердого тела, но не в атомах внутри основной массы материала» [26]. С учетом этого строятся диаграммы ТПФ в координатах «температура – толщина или поверхностная концентрация» (см. например [27, 28]). Однако в природе существуют и другие твердые фазы, стабилизированные подложкой. Они – менее стабильны и формируются при меньших температурах, но, как правило, достигают больших толщин. Эти фазы не рассматривались, поскольку проблема структурной идентификации таких фаз, как необъемных, ранее не была решена. Обычно они рассматривались, как объемно-подобные фазы или некие «интерфейсные» соединения малой толщины. При этом, по существу, отсутствовала их классификация, что затрудняло понимание природы этих фаз и их выявление.

Рассмотрим классификацию твердых фаз, стабилизированных подложкой (в ней пленки массивных или объемных фаз, включая метастабильные объемные фазы, не рассматривают-

ся). Обратимся сначала к поверхностным фазам.

Фазы «чего-то», как отдельные части всей системы, – это термодинамическое понятие, и их вид определяется состоянием, в котором это «чего-то» вместе со всей системой находится в минимуме свободной энергии. Принято считать, что поверхностные фазы – это двумерные слои в количестве атомов на единицу площади меньше одного м. с., которые стабилизированы подложкой, т. е. адаптированы к ней в соответствии с минимумом свободной энергии.

Как известно, межатомное взаимодействие на границе раздела тонкая пленка – подложка зависит от расстояния между атомами на ней и типа их электронных оболочек. Поэтому, если не рассматривать степень гибридизации их электронных оболочек (связанный с химическим взаимодействием с подложкой), то фазы (необъемные), стабилизированные подложкой, можно расположить по величине силы межатомного взаимодействия (от слабодействующих – к сильнодействующим), или в порядке степени их приближенности к поверхности, или глубины погружения их в поверхность.

С этой точки зрения можно выделить (рис. 1) типы твердых фаз, стабилизированных подложкой, с толщиной меньше м. с. или длины экранирования электронов – поверхностные фазы, и больше м. с. – смачивающие слои. А среди поверхностных фаз можно выделить фазы: 1) со слабым взаимодействием – надповерхностная фаза, 2) с физическим взаимодействием – физадсорбированная фаза, 3) с химическим взаимодействием – химадсорбированная фаза, 4) с перестройкой поверхности подложки – ре-



Рис. 1. Классификация фаз, стабилизированных подложкой

конструированная фаза и 5) с собственной не-объемной структурой – приповерхностная фаза (соединение). При этом с увеличением силы межатомного взаимодействия с подложкой в этих поверхностных фазах растет температура их существования.

Фазы, стабилизированные подложкой, относящиеся к ТСС с количеством атомов равным или большим м. с. (до нескольких м. с.) можно разбить на два класса: 1) ТСС, в которых нет трехмерного окружения атомов – двумерные (2D-ТСС) и 2) ТСС, в которых оно есть – трехмерные (3D-ТСС). 3D окружение возникает внутри некоторого двумерного ансамбля кластеров (доменов). Второй вид ТСС мы будем называть также нанофазным ТСС (используя аналогичное название для ТОФ, состоящей из нанозерен).

Кроме того, разбиение всех фаз, стабилизированных подложкой, на типы отражает их степень упорядоченности: 1) неупорядоченные (или замороженные) и 2) упорядоченные (псевдо-равновесные). Соответствующая схема классификации приведена на рис. 1.

3. Анализ результатов и их обобщение

Открытие ТСС металла, по существу, началось в 1984 году с обнаружения не-объемной («атомарно-подобной») электронной плотности в тонких (толщиной ~ 4–6 Å) пленках Cr, осажденных почти одновременно и одинаково на Si(111) и SiO_x при комнатной температуре. При этом состав и толщина пленок определялись с помощью электронной оже-спектроскопии – AES, а их электронная плотность – с помощью электронной спектроскопии характеристических потерь энергии – EELS [1, 2]. Позднее было обращено внимание на то, что состав пленок в этих работах был близок к чистому Cr благодаря очень быстрому (с высокой скоростью осаждения) напылению Cr.

Приведенный в [2] обзор работ показал, что переход от ТСС («атомарно-подобной» фазы) чистого металла (Cr и Pd) к объемному силициду металла происходит приблизительно при той же толщине, что и переход этого ТСС к объемному металлу на неактивной подложке (SiO_x, – в случае Cr, и ZnO, – в случае Pd). Это указывало на то, что возможная причина готовности ТСС к переходу в ТОФ силицида – это появление коллективной валентной полосы в пленке металла.

К тому времени считалось, что переходной металл «перемешивается» с подложкой кремния (под «перемешиванием» подразумевалась

диффузия, активируемая химической реакцией на интерфейсе), и образует силицид. Скорость осаждения пара и другие параметры пара (температура, кинетическая энергия) при этом совсем не учитывали. Так, в ранней работе при отжиге пленки Cr на Si(111), полученной с малой скоростью осаждения, был обнаружен переход к поверхностной структуре $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ и от нее – к эпитаксиальному CrSi₂ [11]. Состав и атомная плотность структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на тот момент не были известны, но было сделано неверное предположение, что зарождение CrSi₂ происходит из объемного CrSi, формирующегося в результате «перемешивания».

Для признания факта открытия ТСС нужно было, чтобы обнаруженная фаза: 1) не имела свойства объемной фазы (как минимум – по электронной плотности), 2) имела одновременно идентифицированные состав и плотность, 3) была структурно-адаптированной к подложке (как минимум по атомной плотности), 4) проявляла себя, как неравновесная фаза (замороженный слой) и имела зависимость состава от кинетики (скорость осаждения) и энергетики (температура и кинетическая энергия пара) осаждения.

Поэтому, чтобы получить доказательства существования ТСС, исследования в системе системы Cr-Si(111) были продолжены, но при стабильных и одинаковых условиях осаждения в одной камере с малой скоростью (для этой цели была изготовлена оригинальная эффузионная ячейка – см. [29]), а также при различных температурах подложки и параметрах пара.

К сожалению, выбор малой скорости осаждения при высокой температуре пара привел к силицидообразованию и осложнил тогда задачу идентификации фаз как ТСС по электронной плотности. Тем не менее, были обнаружены перемешанные с Si слои Cr как при комнатной температуре (замороженные – аморфно-подобные), так и при отжиге (упорядоченные в различные структуры), а также было обнаружено влияние этих перемешанных фаз на рост силицидов и их тип [29–31]. Кроме того, с использованием результатов работ [11, 29–31] была выращена упорядоченная 2D-фаза $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, а также измерена проводимость и ее зависимость от температуры [32]. Удельная проводимость этой фазы имела степенное возрастание от температуры и при 300 К была более чем в 4 раза выше, чем у объемного CrSi. Хотя этому в статье [32] не придали значения, но в работе [33] было отмечено, что данный факт не находит объяснения в рам-

как существующих теорий перехода металл-ди-электрик и локализации.

В дальнейшем систематические исследования показали роль ТСС металла и силицида в формировании Cr и CrSi₂ на Si(111) [34], а также роль различных типов ТСС силицида в эпитаксии затравочного слоя-шаблона CrSi₂ различной ориентации [29, 35]. В последующих исследованиях [13, 36] был сделан анализ кристаллической структуры 2D-ТСС 1×1-Cr и α-√3×√3-Cr и 3D-ТСС

β-√3×√3-Cr_xSi (x = 0.6-1), а также их толщины с использованием зависимостей EELS от энергии первичного пучка. Было доказано отсутствие каркаса Si(111) в 3D-ТСС β-√3×√3-Cr_xSi и определена его толщина, которая достигала 9 м. с. Было доказано, что его электронная плотность значительно ниже, чем в эпитаксиальном CrSi, к которому бездоказательно была отнесена эта фаза [37], и даже ниже, чем в CrSi₂ (см. рис. 2в). Все это показало необъемную структуру исследованных

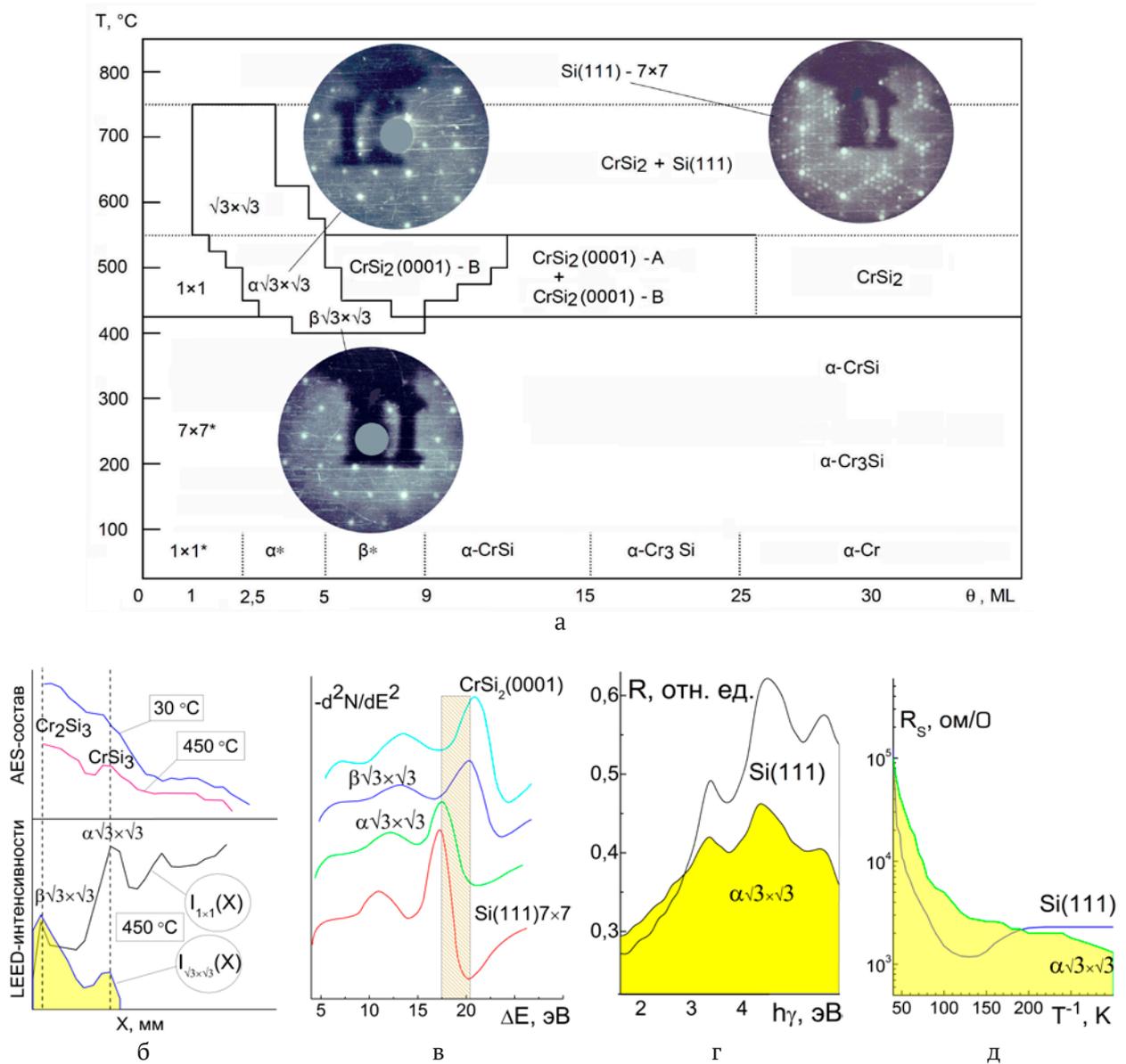


Рис. 2. Данные по упорядоченным ТСС α-√3×√3 и β-√3×√3 в системе Cr – Si(111): (а) области их образования на фазовой диаграмме с картинками LEED; (б) концентрация Cr по данным AES (вверху) и интенсивность LEED-рефлексов (внизу); (в) интенсивность потерь в EELS; (г) коэффициент отражения и (д) слоевое сопротивление, соответственно, в зависимости от: толщины и температуры (а), координаты пленки с монотонно уменьшающейся толщиной (б), энергии потерь электронов (в), энергии квантов света (г) и температуры (д)

ТСС и их отличие от объемных фаз, а также то, что толщина 3D-ТСС может достигать 9 м. с.

Окончательно открытие упорядоченного ТСС $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Cr}_x\text{Si}$ было всесторонне обосновано в работах [13, 29–31, 35, 36]. Ему в работе [13] был посвящен целый параграф (стр. 244–248 – «5.2. Тонкопленочная фаза $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Cr}$ на Si(111) и ее переход в CrSi при послойном наращивании и отжиге»). Данные AES, EELS, дифракции медленных электронов (LEED), просвечивающей микроскопии (TEM) и микродифракции (TMD) показывали, что до и во время перехода к объемной фазе, при $d = 9 \text{ \AA}$, происходят немонокотонно-ступенчатые изменения с увеличением толщины пленки: 1) ширины, интенсивности и энергетического положения пиков AES, EELS, 2) ширины и интенсивности рефлексов LEED, а также 3) морфологии на картинах TEM. Это проиллюстрировано диаграммой на рис. 2а [35].

Как видно из рис. 2а–в, ТСС отличаются друг от друга и от объемных фаз по структуре (а, б), составу (б), электронной и, соответственно, атомной плотности (в). Кроме того, 2D-ТСС со структурой $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ имеет аномально-высокие ИК-отражение (рис. 2г) и проводимость при комнатной температуре (рис. 2д).

В дальнейшем был экспериментально и теоретически исследован кинетический механизм (с учетом скорости осаждения) роста Si на $\text{CrSi}_2(0001)$, а также Cr и Co на Si(111) [13]. Выработанные для металла на кремнии представления о ТСС были распространены на кремний на силициде. Полученные результаты по 2D-ТСС кремния на монокристаллическом CrSi_2 до сих пор являются уникальными и приоткрывают новые возможные горизонты для наноэлектроники.

При других условиях роста и в других системах были открыты новые на тот момент ТСС Cr, Co и Si [13, 14, 34, 37, 38]. В системе Co–Si(111) [38], где осаждение Co осуществлялось при комнатной температуре подложки с большой температурой пара и малой скоростью осаждения, было обнаружено перемешивание Co с Si(111), зависящее от скорости осаждения, и два типа ТСС Co_xSi : при 1–2 м. с. (2D-ТСС) и 3 (3D-ТСС) м. с. Кроме того, был обнаружен переход 3D-ТСС к CoSi_2 при толщине 4 м. с., а от нее – к CoSi и далее – от CoSi к Co_2Si при толщинах соответственно: 6–11 м. с. и 13–30 м. с. Обнаружено, что большая температура нагрева W-спирали источника Co приводит к агрегации первой после 3D-ТСС фазы (CoSi_2).

В системе Cr – Si(111) при комнатной температуре подложки был исследован рост Cr при

различной скорости осаждения и температуре пара Cr [37]. Впервые было обнаружено и доказано формирование 3D-ТСС чистого Cr при толщине 3 \AA и затем переход к островкам Cr со слоем 3D-ТСС Cr между ними. В этом ТСС Cr было найдено очень низкое удельное сопротивление – 9–18 мкОм·см при металлической концентрации носителей p -типа – $(0.9\text{--}1.8)\cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и высокой для металла подвижности – 38 В/см²·с. Помимо этого, был выполнен эпитаксиальный рост ультратонких (толщина Cr – 6 \AA) и сплошных пленок CrSi_2 А-типа при импульсном осаждении Cr с одновременным импульсным нагревом подложки [14].

Полученные пленки CrSi_2 А-типа имели высокую проводимость – 180–360 мкОм·см при высокой концентрации и подвижности носителей соответственно $(0.5\text{--}1.0)\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 480 В/см²·с. Это показывает, что такие пленки по своим параметрам представляют интерес в качестве силицидного канала кремниевого спинового транзистора, независимо от того относятся ли эти параметры к самой пленке CrSi_2 или к приграничному с ней слою подложки Si.

Более того, благодаря понижению температуры пара Cr и Co и времени его импульсного осаждения был осуществлен их псевдопослойный рост на Si(111), и было обнаружено, что 3D-ТСС Cr при толщине 3.3 \AA имеет удельную проводимость, значительно превышающую таковую для объемного Cr [14]. Кроме того, было показано, что для всех полученных пленок характерна анизотропия проводимости, которая вероятнее всего связана с одинаково направленными ступенями на поверхности подложек.

В итоге, была разработана технология роста ТСС металла на кремнии: с пониженной температурой пара, высокой скоростью осаждения в одной малой порции и малой средней скоростью осаждения при многократном осаждении малыми порциями. Впоследствии эта технология была защищена рядом патентов по способам получения тонкой пленки, наноматериала, метаматериала и дисперсной частицы – см. [39]. С использованием разработанной технологии был получен псевдопослойный рост супергладких слоев Co на кремнии до толщины 28 \AA [34]. А в 2D-ТСС Co толщиной 1–2 \AA был обнаружен минимум сопротивления, который коррелирует с изменением концентрации валентных электронов в пограничном слое Si. Достоверность результатов этого эксперимента не вызывает сомнений, т. к. в нем, как и в экспериментах [14, 37], был исполь-

зован совместный AES-EELS анализ при одинаковой и сопоставимой с толщиной ТСС глубине зондирования – 3 м. с. [13]. Впоследствии подобные свойства ТСС, как необъемных 2D и 3D фаз и их переход к объемной фазе, были найдены в других системах: Fe и Cu – Si(111)/Si(001) [12, 40, 41]. Экспериментальное доказательство природы ТСС для других металлов, при других условиях и на различных ориентациях подложки делает открытие ТСС в системе 3d металл-кремний полноценным и завершённым.

На рис. 3 проиллюстрирована морфология (а–г) и свойства (д–ж) гладкого (высота рельефа 0.2–0.3 нм) ТСС Fe (1.2–6 нм) и достаточно гладкой (высота рельефа 1.2 нм) нанопленки Fe (толщина 12 нм): ИК-пропускание (д), спектры отражения (е) и кривые намагничивания – МОКЕ (ж). Обнаружены аномальные свойства 2D-ТСС Fe: высокое ИК-отражение (рис. 3д и 3е), сильное гашение (за счет поглощения и отражения) УФ отражения (рис. 3д) и высокая степень суперпарамагнетизма (рис. 3ж). Очевидно, эти свойства в значительной степени обусловлены наноструктурированным приграничным слоем кремния под 2D-ТСС. Они характеризуют структуру системы 2D-ТСС Fe – подложка Si(001).

В целом, полученные результаты проясняют роль кинетики и энергетики осаждения в образовании ТСС. Кроме того, они позволяют разра-

ботать феноменологические модели как самого процесса роста, так и структуры ТСС [23, 24]. Дальнейшие исследования покажут возможные применения ТСС в более полной мере. Несомненно, актуальное на настоящий день применение – это формирование из ТСС Fe эпитаксиальных нанопленок железа и его силицидов. О возможностях такого применения говорит работа [17]. В ней продемонстрировано образование из отожженного ТСС промежуточного слоя FeSi₂ и последующий рост слоистой (стратифицированной) пленки состава Fe/Fe₃Si/FeSi₂. Отмечалось, что полученные результаты могут быть использованы для разработки методов эпитаксии ультратонких пленок FeSi₂, FeSi и Fe на Si(001).

В соответствии со сложившимися представлениями замораживание смачивающего слоя происходит при комнатной температуре подложки, которая значительно ниже, чем температура плавления адсорбата и температура (для рассматриваемых металлов 1100 К и выше) его паровой фазы, из которой он осаждается. При этом ТСС имеет толщину от одного до нескольких м. с. и стабилен до критической толщины d^* , величина которой определяется силой воздействия подложки на ТСС, а также температурами его формирования и заморозки.

При $d > d^*$ в 3D-ТСС происходит LD-3D переход из низкоразмерного (LD) состояния к объём-

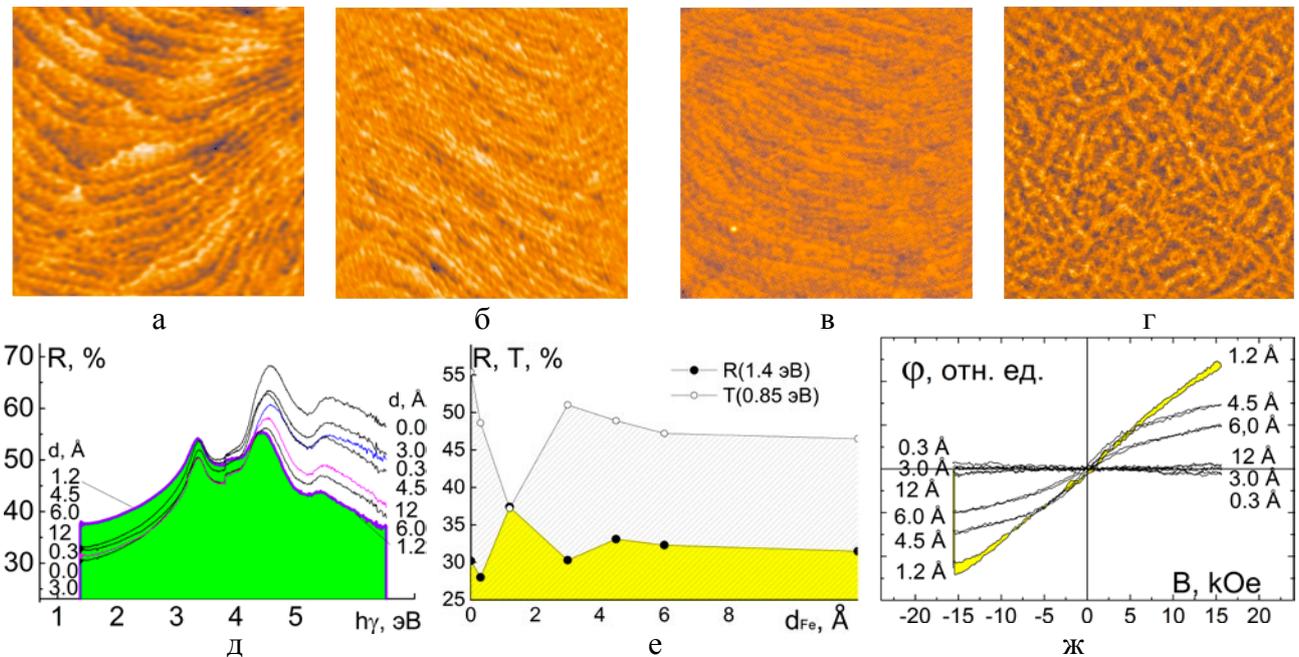


Рис. 3. Морфология поверхности на АСМ-изображениях – 2×2 мкм (а – Si(100); б – 2D-ТСС Fe 1.5 м.с.; в – 3D-ТСС Fe₃Si 7.5 м.с.; г – Fe 15 м.с.) и свойства ТСС Fe 3–7.5 м.с. и нанопленки Fe 12 м.с. после отжига при 250 °С (д – ИК-пропускание, е – спектры отражения и ж – кривые намагничивания по МОКЕ)

ному (3D) [31]. Причем, при сильной заморозке (в пределе при температуре – 0 K) LD-3D переход начинается при появлении в 3D-ТСС первого атома (или слоя атомов), который имеют 3D окружение и экранирован соседними атомами от воздействия как со стороны подложки, так и вакуума. Величина $d^* = 3$ м. с. для плотноупакованных атомов, как известно, близка к 3-м радиусам экранирования Ферми [31] и подтверждается теоретически и экспериментально [10]. Однако при слабой заморозке ТСС может иметь и большую толщину из-за возможности эпитаксиального упорядочения, которое повышает его взаимодействие с подложкой и стабильность.

В дальнейшем открытие ТСС в различных системах было подкреплено феноменологическими моделями [23, 24]. Согласно этим моделям способы взаимной адаптации структуры ТСС и подложки могут быть различными. ТСС и подложка могут быть адаптированы друг к другу не только за счет упругих напряжений и деформации решеток, но и за счет присутствия внедренных атомов, дефектов и/или вакансий. Кроме того, при достаточно сильной заморозке и близости к критической толщине (3D-ТСС) эта адаптация может быть осуществлена за счет разбиения ТСС на кластеры (домены), а граничного слоя подложки – на антифазные домены, в результате чего сформируется ТСС с нанофазной (двумерно-кластерной) структурой. Возможна также адаптация структуры ТСС к подложке за счет сегрегации атомов подложки на поверхности ТСС.

Металл в ТСС, несмотря на абсолютное несоответствие параметра его решетки с решеткой полупроводника (которые могут различаться более чем в 1.5 раза), хорошо адаптирован по структуре к подложке как за счет своей нанофазной структуры, так и за счет структурно-фазовой перестройки приграничного слоя подложки [24, 25]. В отличие от этого, известный псевдоморфный слой адсорбата на подложке, который имеет с подложкой малое (< 5 %) несоответствие параметров кристаллических решеток, адаптирован к подложке только за счет упругих деформаций и дислокаций несоответствия. При этом он не перестраивает подложку и сохраняет ее свойства. Поэтому нанофазный 3D-ТСС металла на полупроводнике с структурной перестройкой приграничного слоя подложки является исключительно новым объектом физики тонких пленок.

Вместе с тем адаптация 3D-ТСС к подложке ослабляется с увеличением его толщины, и по-

сле критической толщины происходит LD-3D переход, при котором в нём образуются те или иные метастабильные и стабильные 3D фазы – в виде зёрен плёнки или её островков, состоящих из этих 3D фаз.

Таким образом, ТСС играет важную роль в процессах роста тонких пленок из газовой, паровой или жидкой фаз. Его наличие или отсутствие, его напряженное состояние, а также выделение в нём скрытой энергии – всё это изменяет механизм роста плёнки на один из трёх вариантов: 1) послойный (рост Франка–ван дер Мерве), 2) послойно-островковый (рост Странски–Крастанова) и 3) островковый (рост Фольмера–Вебера). А в случае роста Странски–Крастанова выделенная энергия из ТСС может определять размер, плотность, состав и структуру островков. При этом на границе раздела плёнки с подложкой возможна реактивно-активируемая диффузия (активированная выделением скрытой энергии) с последующей заморозкой диффузионного слоя (так называемое «перемешивание»).

ТСС характеризуется значительной величиной скрытой энергии напряжений. Использование этой энергии при LD-3D переходе к плёнке субнаномерной или наномерной толщины позволяет управлять структурой этой плёнки, её морфологией, топографией и физическими свойствами [42]. Благодаря этому на полупроводниковой или диэлектрической подложке могут быть получены сплошные и относительно гладкие плёнки металлов и силицидов предельно малой толщины с рекордными проводящими и другими свойствами.

Так, были получены ТСС Fe, а также наноплёнки Fe, силицида Cu и Co с толщиной (соответственно 1.2 м. с., 12 м. с.; 14 м. с. и 28 м. с.) и средней высотой рельефа (соответственно 0.2, 0.5, 0.9 и 0.7 нм) [42, 23]. В пленке Fe на Si(001) были обнаружены 2D- и 3D-ТСС Fe с различными свойствами при различной толщине [12, 40]: при 2 м. с. – с гладкой 2D структурой и при 3 м. с. – с нанофазной структурой. Были найдены уникальные свойства перечисленных пленок. В частности, 2D-ТСС Fe на Si(001) с толщиной 2 м. с. имел аномально-высокие ИК-отражение и УФ-рассеяние света, связанные с перестройкой граничного слоя подложки кремния, а также высокую степень суперпарамагнетизма с почти нулевой коэрцитивной силой [42]. Этот же 2D-ТСС оказался стабильным к окислению при комнатной температуре на воздухе и стабильным до температуры 500 °C в вакууме.

Исследования изображений в атомно-силовом микроскопе показали, что 2D-ТСС Fe повторяет рельеф ступеней поверхности подложки [12]. Наличие этих ступеней, которые на изображении проявляются в виде набора параллельных изогнутых полос, указывает на адаптацию 2D-ТСС Fe к подложке по структуре и рельефу. При большей толщине Fe, когда высота рельефа пленки Fe достигает 0.5–0.9 нм, формируется 3D-ТСС Fe, который по структуре и рельефу не адаптируется к подложке и поэтому скрывает её ступенчатый рельеф. При дальнейшем увеличении толщины сегрегация Si, нанозёрна плёнки Fe и её шероховатость формируют совершенно новый рельеф поверхности пленки.

Для получения ТСС металлов на кремнии был разработан специальный ленточный источник металла с перенапылением [13, 38], который за счет большой площади и малого расстояния до подложки расширил диапазон скорости осаждения в сторону ее увеличения, а также диапазон температуры и кинетической энергии пара в сторону ее уменьшения. В институте передовых материалов Тохоку университета (Япония) этот источник, в частности, был использован для эпитаксии монокристаллических пленок Ir и Pt, как подложек для пленок алмаза (см. совместные статьи с профессором S. Kono за 2005–2007 гг. [43]).

Использование подобного источника для напыления Cu при пониженной температуре и кинетической энергии пара, позволило получить рекордно тонкие сплошные ТСС Cu_2Si [41]. Более того, в этих ТСС с помощью атомно-силового микроскопа был нарисован наноквадрат в виде продукта активированной давлением зонда химической реакции перемешивания ТСС с воздухом и нижними слоями кремния [15]. Этот эффект продемонстрировал возможность использования ТСС для прямой безмасочной нанолитографии.

В последние годы при осаждении из разработанного источника были выращены ТСС и многослойные наноструктуры с нанопленками ферромагнитного (Fe, Co) металла и двумерными прослойками (1–5 м. с.) немагнитного металла (Cu) на кремнии [16]. Эти наноструктуры показали уникальные магнитные свойства и их применимость в качестве стока и истока кремниевого полевого спин-транзистора. Действительно, важный этап создания спин-транзисторов – это формирование электрических и спиновых контактов на основе ультратонких проводящих

и ферромагнитных слоев, а также многослойных нанопленок из ферромагнитных и немагнитных металлов. Латеральный размер этих контактов может достигать 22 нм и меньше, и их нанолитография потребует пропорционального уменьшения их толщины до нанометровой, а их интерфейса – до субнанометровой. Использование ТСС металла как материнской фазы со скрытой энергией для формирования этих силицидных контактов, а также нанолитографии, позволит решить эту проблему.

4. Заключение

Проведен обзор и обобщение результатов исследования границы раздела металл–кремний, полученных в идентичных условиях. Обосновано открытие нового, общего типа переходного состояния покрытия - твердого смачивающего слоя, который формируется в неравновесных условиях и который играет ключевую роль в формировании границы раздела. Твердые смачивающие слои важны как новая концепция для развития теории роста тонких пленок, а также как новый объект нанотехнологий для производства тонкопленочных наноматериалов.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Лифшиц В. Г., Плюснин Н. И. Электронное взаимодействие и силицидообразование в системе Cr-Si(111) на начальной стадии роста. *Поверхность. Физика, химия и механика*. 1984;9: 78–85.
2. Лифшиц В. Г., Плюснин Н. И. Электронная структура и силицидообразование в тонких пленках переходных металлов на кремнии. *Препринт ИАПУ ДВНЦ АН СССР*. 1984;18(127): 1–35.
3. Плюснин Н. И. Твердофазный смачивающий слой. *Большая российская энциклопедия* / Ред. Костюк А. В. 2023.
4. Fathauer R. W., Grunthaler P. J., Lin T. L., Chang K. T., Mazur J. H., Jamieson D. N. Molecular-beam epitaxy of CrSi_2 on Si (111). *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*. 1988;6(2): 708–712. <https://doi.org/10.1116/1.584352>
5. Wetzel P., Pirri C., Peruchetti J. C., Bolmont D., Gewinner G. Epitaxial growth of CrSi and CrSi_2 on Si (111). *Physical Review B*. 1988;65,10: 1217–1220. <https://doi.org/10.1103/physrevb.35.5880>

6. Feibelman P. J. The first wetting layer on a solid. *Physics Today*. 2010;63(2): 34. <https://doi.org/10.1063/1.3326987>
7. Voigtländer B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surface Science Reports*. 2001;43(5-8): 127–254. [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(01\)00012-7](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(01)00012-7)
8. Osipov A. V., Kukushkin S. A., Schmitt F., Hess P. Kinetic model of coherent island formation in the case of self-limiting growth. *Physical Review B*. 2001;64(20): 205421. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.205421>
9. Osipov A. V., Kukushkin S. A., Schmitt F., Hess P. Stress-driven nucleation of coherent islands: theory and experiment. *Applied Surface Science*. 2002;188(1-2): 156–162. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(01\)00727-9](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(01)00727-9)
10. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Schmitt F., Hess P. Зарождение когерентных полупроводниковых островков при росте по механизму Странско-го–Крастанова, индуцированное упругими напряжениями. *Физика и техника полупроводников*. 2002;36(10): 1177–1185. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21323880>
11. Lifshits V. G., Akilov V. B., Churusov B. K., Gavriljuk Y. L. The role of surface phases in processes on silicon surfaces. *Surface Science*. 1999;222(1): 21–30. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90331-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90331-2)
12. Plusnin N. I. Metal thin-film nanophases and their interface with silicon. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008;100(5): 052094. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/5/052094>
13. Плюснин Н. И. *Фазы, стабилизированные подложкой, и процессы формирования границы раздела в гетероструктурах на основе переходного 3d-металла (Cr, Co) и кремния*. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Владивосток. 2000. 376 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazy-stabilizirovannyye-podlozhkoi-i-protsessy-formirovaniya-granitsy-razdela-v-geterostrukturu>
14. Plusnin N. I., Il'yashenko V. M., Milenin A. P. The growth and conductivity of transition metal nanolayers on silicon. *Physics of Low-Dimensional Structures*. 2002;11: 39–48. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13410873>
15. Plusnin N. I., Il'yashenko V. M., Milenin A. P. Atomic-force microscopy probe-activated morphological transformations in a nanophase copper wetting layer on silicon. *Technical Physics Letters*. 2018;44: 187–190. <https://doi.org/10.1134/S1063785018030094>
16. Плюснин Н. И., Усачев П. А., Павлов В. В. Влияние толщины и отжига смачивающего слоя Si(001)2×1-Cu на морфологию слоистых нанопленок на основе Fe, Co, и Cu и их ферромагнитные свойства. *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. *Физико-математические науки*. 2022;15(3.1.): 131–136. <https://doi.org/10.18721/JPM.153.122>
17. Плюснин Н. И. Стратификация границы раздела Fe/Si(001)2×1 отжигом смачивающего слоя. *Журнал технической физики*. 2023;68(1): 155–164. <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.01.54076.191-22>
18. Plusnin N. Subnanophase coatings as new type low-dimensional nanomaterials: Ultra-high-vacuum synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials*. 2020;3(2): 81–86. <https://doi.org/10.24294/can.v3i2.1069>
19. Plusnin N. I. Atomic-scale AES-EELS analysis of structure-phase state and growth mechanism of layered nanostructures. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2016;6(7): 195–210. <https://doi.org/10.4236/ampc.2016.67020>
20. Plusnin N. I. Atomic-scale control of molecular-beam growth of nanolayers. In: *Comprehensive guide for nanocoatings technology volume 2. Characterization and reliability*. New York: Nova Publisher; 2015. pp. 87–102. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/285582252>
21. Плюснин Н. И. Атомно-масштабное управление молекулярно-лучевым ростом тонкопленочных наногетероструктур. *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2010(5): 26–34. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17667265>
22. Plusnin, N. From atomic-scale interfaces – To new nanomaterials. *Characterization and Application of Nanomaterials*. 2019;2(2): 54–59. <https://doi.org/10.24294/can.v2i2.835>
23. Плюснин Н. И. Формирование нанофазного смачивающего слоя и рост металла на полупроводнике. *Письма в ЖТФ*. 2018;44(21): 64–72. Режим доступа: <https://doi.org/10.21883/pjtf.2018.21.46857.17439>
24. Плюснин Н. И. Феноменологические модели зарождения и роста металла на полупроводнике. *Физика твердого тела*. 2019;61(12): 2421–2424. <https://doi.org/10.21883/ftt.2019.12.48567.07ks>
25. Maslov A. M., Plusnin N. I. Evolution of optical spectra at the initial stages of Fe growth on Si (001). *Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications*. 2018;386: 15–20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.386.15>
26. Hannon J. B., Hibino H., Bartelt N. C., Swartzentruber B. S., Ogino T., Kellogg G. L. Dynamics of the silicon (111) surface phase transition. *Nature*. 2000;405(6786): 552–554. <https://doi.org/10.1038/35014569>
27. Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V. *Surface phases on silicon: preparation, structures and properties*. Chichester – New York-Brisbane – Toronto - Singapore: John Wiley & Sons. 1994. 448 p. Режим доступа: <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA24106371>

28. Lifshits V. G., Churusov B. K., Gavrilyuk Y. L., ... Tsukanov D. A. Surface phases and nanostructures on silicon surface. *Journal of Structural Chemistry*. 2004;45: S36–S59. <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0094-1>
29. Плюснин Н. И. *Поверхностные фазы и формирование границы раздела Cr и CrSi₂ с монокристаллическим кремнием*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Владивосток: 1986. 199 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01008595279>
30. Плюснин Н. И. Процессы роста и перемещения, активированные реакцией на границе раздела в системе переходной металл-кремний. В кн: *Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур: Труды второго Российского симпозиума HT&CG'97 (22–24 September 1997) под ред. В. П. Гинкина*. Обнинск: 1998. с. 303–309. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000599767>
31. Плюснин Н. И. Низкоразмерные фазы и формирование наногетероструктур в системе переходный 3D-металл-кремний. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2005;1: 17–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9139519>
32. Grazhulis, V. A., Bondarev, V. V., ... Plusnin N. I. Electron transport in the Si (111)-Cr ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)^o- α Si surface phase and in epitaxial films of CrSi, CrSi₂ on Si (111). *Surface Science*. 1993;292(3): 298–304. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90335-H](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90335-H)
33. Бондарев В. В. *Исследование электронных транспортных свойств поверхностных фаз In и Cr на Si(111)*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Черноголовка: 1993. 17 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000244435>
34. Plusnin N. I., Il'yashenko 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;253(17): 7225–7229. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.001>
35. Plusnin N. I., Galkin N. G., Lifshits V. G., Lobachev S. A. Formation of interfaces and templates in the Si (111)-Cr system. *Surface Review and Letters*. 1995;2(04): 439–449. <https://doi.org/10.1142/S0218625X9500039X>
36. Plusnin N. I., Soldatov V. Y., Milenin A. P. EELS peak intensity dependence on primary electron energy for the Si (111) 7 × 7 and Si (111)-Cr surface structures. *Surface Science*. 1999;426(1): 38–47. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00182-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00182-X)
37. Plusnin N. I., Milenin A. P., Iliyashenko V. M., Lifshits V. G. Elevated rate growth of nanolayers of Cr and CrSi₂ on Si(111). *Physics of Low-Dimensional Structures*. 2002;9: 129–146. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13398089>
38. Plusnin N. I., Milenin A. P., Prihod'ko D. P. Formation of the Co/Si (111) 7 × 7 interface: AES-and EELS-study. *Applied Surface Science*. 2000;166(1-4): 125–129. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00393-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00393-7)
39. Плюснин Н. И. *Способ формирования ультратонкой пленки*. Патент РФ: № 2011146799А. Опубл. 27.05.2013, бюл. № 15. Режим доступа: <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=2011146799>
40. Плюснин Н. И., Ильященко В. М., Китань С. А., Крылов С. В. Формирование, электронная структура и стабильность пленочных нанofаз переходных металлов на кремнии. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009(9): 86–98. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12901553>
41. Плюснин Н. И., Ильященко В. М., Китань С. А., Тарима Н. А. Структурно-фазовые превращения на начальных стадиях конденсации меди на Si (001). *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011(8): 29–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16537742>
42. Плюснин Н. И. Металлические нанопленки на монокристаллическом кремнии: рост, свойства и применение. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2016;18(2): 81–94. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2015-2-81-94>
43. Профиль: Николай Иннокентьевич Плюснин. *GOOGLE Академия*. https://scholar.google.ru/citations?hl=ru&user=EuZUhCEAAA&pagesize=80&view_op=list_works

Информация об авторе

Плюснин Николай Иннокентьевич, д. ф.-м. н., доцент, с. н. с. Федерального государственного казенного военного образовательного учреждения высшего образования «Военная орденов Жукова и Ленина Краснознаменная академия связи имени маршала Советского Союза С.М. Буденного» (Военная академия связи) министерства обороны Российской Федерации (Санкт-Петербург, Российская федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9691-9721>
nikolayplusnin@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2023; одобрена после рецензирования 25.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.