

05,06,11

## Новые возможности количественного анализа в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов структур Fe/Si

© А.С. Паршин,<sup>1,2</sup> С.А. Куценков,<sup>1</sup> Г.А. Александрова,<sup>1</sup> С.Г. Овчинников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. А.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия  
e-mail: aparshin@sibsau.ru

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

(Поступило в Редакцию 24 июня 2010 г. В окончательной редакции 13 октября 2010 г.)

На примере слоистых структур железа на кремниевых подложках показана возможность определения элементного состава, химического состояния и распределения элементов по толщине приповерхностной области из результатов компьютерного моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в рамках диэлектрической теории и экспериментального определения произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов по потерям энергии из спектров потерь энергии отраженных электронов.

### Введение

Традиционно для характеристики наноструктур металлов, полученных различными способами на полупроводниковых подложках, широко используются методы электронной спектроскопии: фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). В последние годы в связи с тенденцией миниатюризации электронных устройств возрастает интерес исследователей к механизмам роста низкоразмерных магнитных структур: квантовых нитей и квантовых точек.

Исследование наноструктур системы Fe/Si связано, прежде всего, с перспективами практического использования этих материалов в устройствах микро-, наноэлектроники и спинтроники. Благодаря большой взаимной диффузии атомов железа и кремния в этих структурах в зависимости от технологических условий формируются различные фазы полупроводниковых, диэлектрических и магнитных силицидов [1–6]. Многообразие форм соединений железа и кремния, образующихся в процессе роста наноструктур железа на кремнии, делает процесс их получения настолько сложным и неоднозначным, что необходим поиск новых методов контроля физико-химических и структурных свойств этих материалов.

В данной работе развит предложенный нами ранее [7] метод определения атомных концентраций элементов системы  $Fe_xSi_{1-x}$  из максимумов сечения неупругого рассеяния электронов для определения элементного состава и толщины пленки железа и интерфейса с использованием компьютерного моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах.

### Методика и техника эксперимента

Для эксперимента была приготовлена серия образцов, полученных термическим испарением в сверхвысоком вакууме железа на монокристаллическую подложку Si(100). Технологические режимы (температура подложки, доза железа, поступившая за время синтеза на подложку) варьировались таким образом, чтобы гарантировать различные распределения элементов в приповерхностной области структуры за счет взаимной диффузии атомов железа и кремния и возможности образования различных форм силицидов железа. Для каждой температуры подложки получены образцы с одинаковой дозой поступления атомов железа 0.2 nm/min, соответствующей за время напыления 10 min эффективной толщине пленки железа, равной 2 nm. При температуре подложки 620°C были получены дополнительно два образца, один из которых имел эффективную толщину слоя железа 0.1 nm, а другой — предварительно нанесенный на кремниевую подложку при температуре 620°C подслоем пленки кремния.

Спектры потерь отраженных электронов регистрировались *in situ* с помощью электронного спектрометра 09ИОС-03, встроенного в сверхвысоковакуумный многомодульный технологический комплекс [8]. Регистрацию спектров потерь энергии отраженных электронов осуществляли в дифференциальном виде при энергии первичных электронов 1200 eV. Для определения значений энергетических потерь, соответствующих каждому пику в спектре, экспериментальные кривые были численно проинтегрированы. В этом случае энергетические потери соответствуют максимумам кривых  $-d^2N/dE^2$  ( $N$  — число электронов с энергией  $E$ ).

Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов после вычитания аппаратной функции и численного интегрирования с помощью программного пакета QUASES<sup>TM</sup> XS REELS (Quantitative

Таблица 1. Технологические условия и энергии плазмонов исследованных образцов

№	Образец	Температура подложки, °C	Время осаждения, min	Энергия плазмона, eV	Примечание
1	Fe	20	—	22.3 ± 0.2	Подслой Si
2	A	20	10	20.7 ± 0.2	
3	B	270	10	21.0 ± 0.2	
4	C	620	10	17.2 ± 0.1	
5	D	620	10	17.1 ± 0.2	
6	E	620	0.5	17.2 ± 0.1	
7	Si	20	—	17.0 ± 0.1	

Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross section determined by REELS) [9] определены произведения средней длины неупругого пробега электронов  $\lambda$  на дифференциальное сечение неупругого рассеяния  $K(E_0, E_0 - E)$ , где  $E_0$  — энергия упруго отраженных электронов. Алгоритм расчета приведен в работе [10]:

$$\lambda K(E_0, E_0 - E) = \frac{1}{c} \left[ j(E) - \int_E^{E_0} \lambda K(E_0, E' - E) j(E') dE' \right], \quad (1)$$

$j(E)$  — экспериментальный спектр,  $c$  — площадь упругого пика.

## Результаты и их обсуждение

Технологические условия получения образцов системы Fe/Si(100) при различных температурах подложки представлены в табл. 1.

Эталонный спектр потерь энергии отраженных электронов был получен на пленке Fe (образец 1) толщиной приблизительно 50 nm, нанесенной методом термического испарения в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре на кремниевую подложку. Оже-электронные спектры и спектры потерь энергии отраженных электронов соответствовали в этом случае объемному железу. В качестве эталонного спектра чистого кремния (образец 7) были использованы спектры очищенной подложки Si(100).

На рис. 1 приведены нормированные на упругий пик дифференциальные спектры потерь энергии отраженных электронов для исследованных и эталонных образцов, зарегистрированные при энергии первичных электронов 1200 eV. Для образцов, полученных при температуре подложки 620°C, спектры содержат пики кратных потерь энергии электронов, связанных с возбуждением объемных плазмонов. В табл. 1 приведены усредненные по всем пикам потерь энергии плазмонов, определенные повторным дифференцированием дифференциальных спектров потерь. Спектр образца A, полученного при комнатной температуре, подобен спектру объемного железа за исключением значения энергии объемного плазмона. В этом образце энергия объемного плазмона на 1.6 eV меньше, чем в объемном железе и близка

к литературным данным энергии объемного плазмона силицидов железа [1,11]. В спектре образца A наблюдается заметный пик с энергией 57.5 eV, подобный пику межзонного перехода  $M_{23}$  в железе (55.5 eV) [1]. Для образца B, полученного при температуре подложки 270°C, становятся заметными пики кратных плазмонов, а их энергия также близка к значениям, характерным для силицидов железа. Спектры образцов C, D и E, полученных при одинаковой температуре подложки 620°C, но с разной дозой нанесенного на подложку железа (C и E) или различающиеся дополнительным подслоем кремния (C и D), подобны спектрам чистого кремния с большим количеством пиков многократных потерь. Обращает на себя внимание увеличение относительной интенсивности пиков потерь с увеличением температуры синтеза, что связано с увеличением сечения неупругого рассеяния электронов от образца A к E.

Для количественной интерпретации изменения сечения неупругого рассеяния электронов в исследованных образцах вычислены для каждого из них, согласно алгоритму (1), с помощью программного пакета QUASES<sup>TM</sup> XS REELS произведения средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния по потерям энергии  $\hbar\omega$ :  $\lambda K(\hbar\omega)$  (рис. 2).

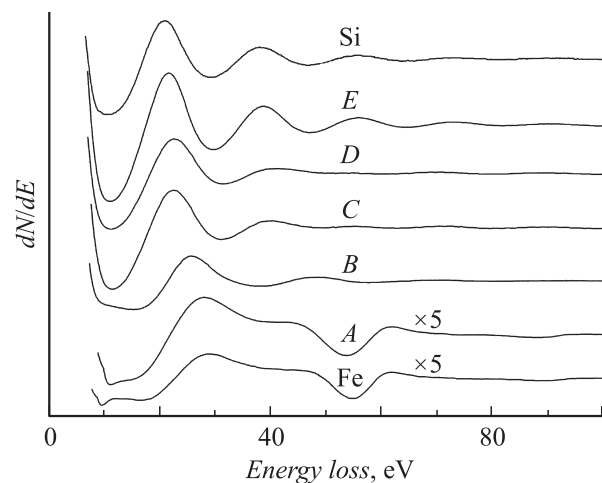


Рис. 1. Дифференциальные спектры потерь энергии отраженных электронов при энергии первичных электронов 1200 eV.

**Таблица 2.** Определение состава структур  $\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}$

№	Образец	$\lambda K_{\max}, \text{eV}^{-1}$	Атомная концентрация, $x$	Объемная доля, $\nu$
1	Fe	0.0315	0	0
2	A	0.0368	0.116	0.182
3	B	0.0570	0.557	0.681
4	C	0.0636	0.701	0.799
5	D	0.0651	0.734	0.824
6	E	0.0713	0.869	0.918
7	Si	0.0773	1	1

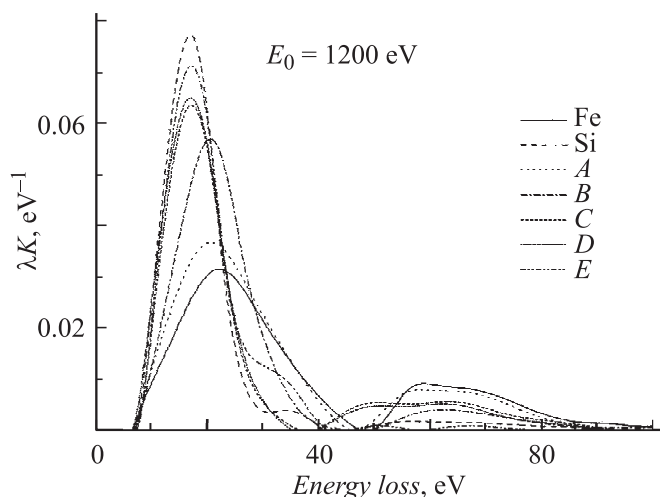
Произведение средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния по потерям энергии определяет вероятность потери энергии электронов на средней длине неупругого пробега на единицу энергии. Поскольку основной механизм потерь энергии электронами при взаимодействии с твердым телом связан с возбуждением плазмонов, то максимум в спектре сечения неупругого рассеяния по потерям энергии соответствует энергии возбуждения объемного плазмона. Интенсивность потерь определяется максимумом произведения средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния. Как видно из приведенных результатов, максимум  $\lambda K_{\max}(\hbar\omega)$  в системе Fe/Si более чувствителен к технологическим условиям и, следовательно, к изменению состава и химического состояния синтезированных образцов, чем изменение энергии потерь.

Для количественной интерпретации результатов использована предложенная нами ранее [7] методика определения атомного содержания элементов в системе Fe/Si из экспериментально определенной линейной зависимости максимума произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов в этой системе.

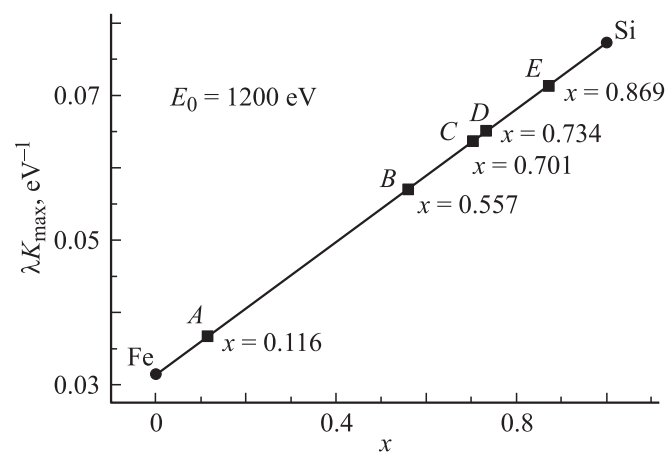
На рис. 3 приведены результаты расчета концентрации кремния в системе  $\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}$  из градуировочной прямой,

построенное из экспериментальных результатов для эталонных образцов Fe ( $x = 0$ ) и Si ( $x = 1$ ). Квадраты соответствуют экспериментальным значениям  $\lambda K_{\max}(\hbar\omega)$  для исследованных образцов (рис. 2). Соответствующие значения эффективной (не учитывающей распределение элементов по толщине образца) концентрации кремния в образцах приведены для каждой точки. В табл. 2 приведены для каждого образца соответствующие значения максимумов потерь, атомные и объемные концентрации кремния.

Для характеристики распределения элементов по толщине исследуемых структур использовано компьютерное моделирование на основе теории диэлектрического отклика сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах. В нашей работе развиты модель и расчеты Юберо–Тоугаарда [12] для взаимодействия электронов с полубесконечной средой, характеризуемой комплексной диэлектрической функцией  $\epsilon(k, \omega)$ , зависящей от волнового числа и частоты. Предложенный нами алгоритм расчета сечения неупругого рассеяния электронов на основе теории диэлектрического отклика в двуслойных структурах (подложка/верхний слой) с резкими границами между слоями приведен в [13]. В этой работе вклад в сечение неупругого рассеяния электронов, рассеянных на глубине  $a$  от поверхности двуслойной структуры (рис. 4), определяется выра-



**Рис. 2.** Спектры сечения неупругого рассеяния электронов по потерям энергии.



**Рис. 3.** Определение атомной концентрации кремния в системе  $\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}$ .

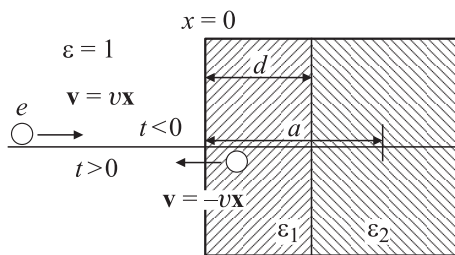
жением

$$K_{sc}(E_0, \hbar\omega) = \frac{1}{\lambda_{\text{eff}}^2} \int_0^d 2a \exp(-2a/\lambda_{\text{eff}}) K_{\text{eff}}^{\text{film}}(E_0, \hbar\omega, a) da + \frac{1}{\lambda_{\text{eff}}^2} \int_d^\infty 2a \exp(-2a/\lambda_{\text{eff}}) K_{\text{eff}}^{\text{subs}}(E_0, \hbar\omega, a) da. \quad (2)$$

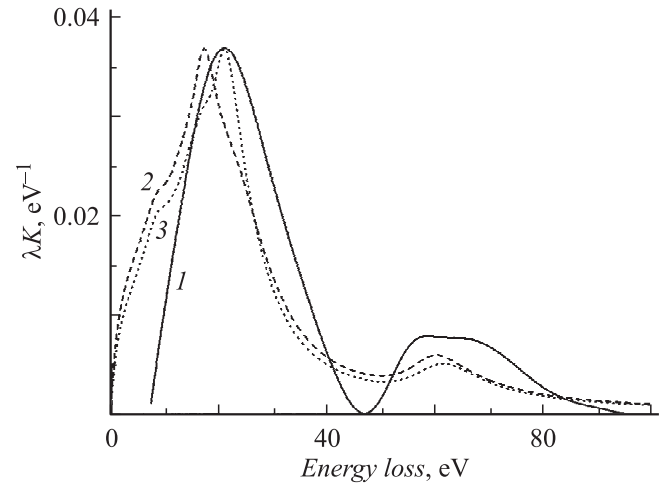
Здесь  $d$  — толщина пленки;  $K_{\text{eff}}^{\text{film}}$  и  $K_{\text{eff}}^{\text{subs}}$  — эффективные сечения неупругого рассеяния, учитывающие вклады в итоговое сечение электронов, рассеянных на глубине  $a$  в материале пленки или подложки соответственно и рассчитанные в соответствии с формулой (15) работы [12];  $\lambda_{\text{eff}}$  — эффективная средняя длина неупругого пробега электронов в двуслойной структуре. В наших расчетах было принято, что средняя длина неупругого пробега электронов линейно меняется на толщине пленки от значения для материала пленки до средней длины неупругого пробега электронов в материале подложки.

Развитие этого подхода и компьютерная программа расчета сечения неупругого рассеяния MLCS (Multi-Layered Cross-Sections) для островковых пленок и структур „пленка–интерфейс–подложка“, в которых промежуточный слой состоит из материалов пленки и подложки с различным распределением по глубине, приведено в работе [14]. Для моделирования сечения неупругого рассеяния использовано представление комплексной диэлектрической функции для кремния и железа, согласно модели Друде–Линдхарда в виде суперпозиции лоренцевых осцилляторов, параметры которых находились подгонкой к нашим экспериментальным спектрам эталонных образцов кремния и железа.

Результаты моделирования сечения неупругого рассеяния для образца А, полученного нанесением слоя железа толщиной приблизительно 2 nm на подложку Si(100) при комнатной температуре, приведены на рис. 5. Кривая 1 соответствует экспериментальному спектру, кривая 2 — резкой границе раздела между пленкой и подложкой при толщине пленки 2.15 nm. Именно при этой толщине, полученной подбором этого параметра, максимум  $\lambda K$  соответствует экспериментальному значению  $0.0368 \text{ eV}^{-1}$ . Однако положение максимума



**Рис. 4.** Геометрическая схема теоретической модели. Электрон, движущийся из  $x = -\infty$  со скоростью  $v$ , пересекает поверхность твердого тела ( $x = 0$ ) и зеркально рассеивается на глубине  $x = a$  в момент времени  $t = 0$ .



**Рис. 5.** Экспериментальный спектр сечения неупругого рассеяния электронов для образца А 1 и модельные спектры для резкой границы раздела пленки и подложки 2 и с интерфейсным слоем моносилцида 3.

по энергетическим потерям значительно отличается от экспериментального. Попытки моделирования сечения неупругого рассеяния, варьируя различные виды распределения железа и кремния по глубине интерфейса (линейное, экспоненциальное, однородное), не привели к приемлемому согласию эксперимента и модели. Энергетические положения максимумов сечения неупругого рассеяния электронов, соответствующие возбуждению объемных плазмонов в таких образцах, не соответствовали экспериментальным результатам. Удовлетворительное согласие теории и эксперимента было получено лишь при двухинтерфейсном рассмотрении структуры с введением дополнительного слоя силицидов с собственной диэлектрической функцией, отличающейся от диэлектрической функции чистого кремния и железа (кривая 3 на рис. 5).

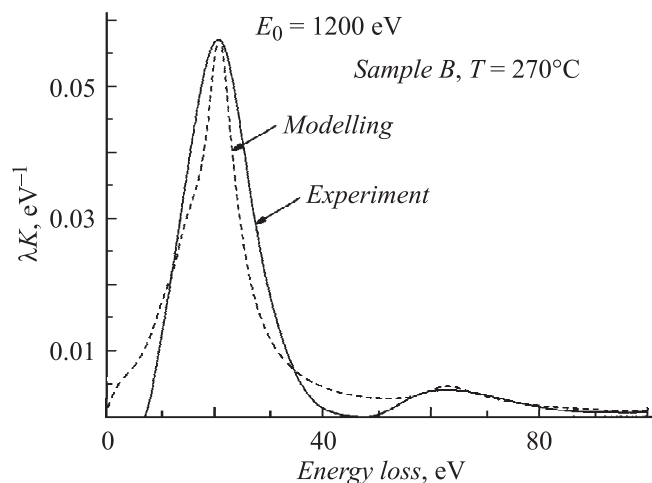
В литературе отмечается [11,15], что при формировании пленок железа на кремниевых подложках при комнатных и низких температурах часто образуется интерфейс в виде моносилцида железа FeSi. Сечение неупругого рассеяния в этом случае для толщины слоя интерфейса  $dm$  и эффективного сечения неупругого рассеяния в материале интерфейса  $K_{\text{eff}}^{\text{int}}$  будет иметь вид

$$K_{sc}(E_0, \hbar\omega) = \frac{1}{\lambda_{\text{eff}}^2} \int_0^d 2a \exp(-2a/\lambda_{\text{eff}}) K_{\text{eff}}^{\text{film}}(E_0, \hbar\omega, a) da + \frac{1}{\lambda_{\text{eff}}^2} \int_d^{d+dm} 2a \exp(-2a/\lambda_{\text{eff}}) K_{\text{eff}}^{\text{int}}(E_0, \hbar\omega, a) da + \frac{1}{\lambda_{\text{eff}}^2} \int_{d+dm}^\infty 2a \exp(-2a/\lambda_{\text{eff}}) K_{\text{eff}}^{\text{subs}}(E_0, \hbar\omega, a) da. \quad (3)$$

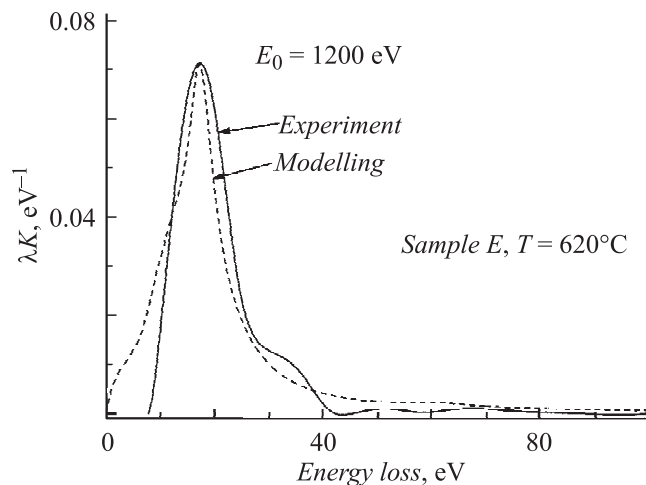
Эффективная средняя длина неупругого пробега электронов, так же как и в первом случае, является линейными зависимостями этих величин в материалах пленки, интерфейса и подложки. Для силицидов железа средняя длина неупругого пробега электронов интерполировалась в соответствии с отношением объемных концентраций железа и кремния.

Параметры лоренцевых осцилляторов для моносилцида авторы смоделировали, модернизировав эти параметры чистого кремния так, чтобы максимальное значение произведения средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния составляло 0.0544, что соответствует составу  $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  на градуировочной прямой рис. 3, а энергетическое положение максимума этой величины соответствовало среднему значению литературных данных [11] для энергии объемного плазмона моносилцида железа (20.9 eV). С этими параметрами получено наилучшее согласие для структуры  $\text{Fe}(1.3 \text{ nm})/\text{FeSi}(2.5 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ . Эффективная толщина слоя железа в этом случае равна 2.5 nm, что несколько больше технологической толщины 2.0 nm.

Для образца *B*, синтезированного при температуре подложки 270°C, моделировать спектр сечения неупругого рассеяния с интерфейсом только моносилцида железа не удалось, так как экспериментальное значение максимума произведения средней длины неупругого пробега на сечение рассеяния электронов для этого образца больше, чем у моносилцида железа. Поэтому для интерпретации экспериментальных результатов нам необходимо было рассмотреть влияние на модельные спектры дисилцида железа  $\text{FeSi}_2$ , который, согласно литературным данным, образуется при более высоких температурах. Параметры лоренцевых осцилляторов, также как и для моносилцида, подобраны модификацией параметров чистого кремния с максимумом  $\lambda K$ , соответствующих составу  $\text{Fe}_{34}\text{Si}_{66}$  и энергии плазмона 20.6 eV. Наилучшее согласие между экспериментом и модельными спектрами получено для верхнего однород-



**Рис. 6.** Экспериментальный и теоретический спектры сечения неупругого рассеяния электронов для образца, синтезированного при температуре подложки 270°C.



**Рис. 7.** Экспериментальные и теоретические спектры сечения неупругого рассеяния для образца, синтезированного при температуре подложки 620°C.

ного слоя смеси моно- и дисилцида железа с объемными долями 0.64 и 0.36 соответственно (рис. 6).

Для образцов, полученных при температуре 620°C, содержание железа составляет менее 30 атомных процентов и зависит от условий синтеза. При столь малых концентрациях железа в приповерхностном слое вероятность образования больших объемных долей силицидов маловероятна. Об этом свидетельствуют и экспериментально определенные значения энергий объемного плазмона (табл. 1), которые в пределах погрешности измерений совпадают с энергией объемного плазмона чистого кремния. Вероятно, за счет очень большой диффузии атомов железа в кремниевую подложку образуется достаточно толстый (значительно больше средней длины неупругого пробега электронов) слой твердого раствора кремния и железа. Основываясь на этом, авторы моделировали спектр сечения неупругого рассеяния для образцов *C*, *D* и *E* как композитной однородной среды, состоящей из кремния и железа.

На рис. 7 приведен экспериментальный спектр сечения неупругого рассеяния для образца *E*, имеющего самую малую концентрацию железа. На этом же рисунке показан спектр, полученный моделированием однородного распределения кремния и железа с объемными долями соответственно 90.7 и 9.3%. Отклонение от объемной доли кремния для этого образца, рассчитанной из атомной концентрации в соответствии с градуировочной прямой (рис. 3) и представленной в табл. 2, составляет 1.1%.

## Заключение

В работе на примере слоистых наноструктур  $\text{Fe}/\text{Si}(100)$ , полученных при различных технологических условиях, показаны новые возможности количественного анализа элементного состава, распределения элементов по глубине, формирования различных фаз силицидов

с использованием результатов компьютерного моделирования сечения неупругого рассеяния.

Авторы выражают благодарность С.Н. Варнакову за получение образцов и запись спектров потерь энергии отраженных электронов.

Работа выполнена в рамках проекта АВЦП РНП ВШ 2.1.1.3656, Интеграционного проекта СО РАН — ДВО РАН № 22, Программы ОФН „Спинтроника“, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

## Список литературы

- [1] *Egert B., Panzner G.* // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 4. P. 2091–2101.
- [2] *Gallego J.M., Miranda R.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 3. P. 1337–1383.
- [3] *Gallego J.M., Garcia J.M., Alvarez J. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 63. N 20. P. 13 339–13 344.
- [4] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е. и др.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 106–110.
- [5] *Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 10. С. 1898–1902.
- [6] *Wang L., Lin C., Shen Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. N 25. P. 3453–3455.
- [7] *Паршин А.С., Александрова Г.А., Долбак А.Е. и др.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 9. С. 41–48.
- [8] *Варнаков С.Н., Лепешев А.А., Овчинников С.Г. и др.* // ПТЭ. 2004. № 6. С. 125–129.
- [9] *Tougaard S.* <<http://www.quases.com>>.
- [10] *Tougaard S., Chorkendorff I.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 13. P. 6570–6577.
- [11] *Лифшиц В.Г., Луняков Ю.В.* Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.
- [12] *Yubero F., Tougaard S.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 4. P. 2486–2497.
- [13] *Паршин А.С., Куценков С.А., Александрова Г.А.* // Physics of Electronic Mat. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Proc. Kaluga, Russia. Vol. 1. Kaulga: KSPU Press, 2008. P. 231–234.
- [14] *Куценков С.А., Паршин А.С., Александрова Г.А., Ходенков С.А.* // Вест. Сибирского гос. аэрокосмического ун-та им. академика М.Ф. Решетнева, 2009. Вып. 4(25). С. 129–134.
- [15] *Schleberger M.* // Surf. Sci. 2000. Vol. 445. P. 71–79.