

Исследование сверхтонких пленок силицида железа, выращенных твердофазной эпитаксией на поверхности Si(001)

© В.В. Балашев^{*,**}, В.В. Коробцов^{*,**}, Т.А. Писаренко^{*,**}, Е.А. Чусовитин^{*}, К.Н. Галкин^{*}

^{*} Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

^{**} Институт физики и информационных технологий Дальневосточного государственного университета, Владивосток, Россия

E-mail: balashev@mail.dvo.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2009 г.)

Сверхтонкие пленки силицида железа были выращены путем высокотемпературного отжига пленок Fe толщиной от 0.14 до 0.5 nm, осажденных на поверхность кремния с ориентацией (001) при комнатной температуре. Обнаружено, что отжиг приводит к образованию на поверхности нанометровых островков силицида железа, тип которого зависит от толщины пленки Fe. С использованием методов дифракции быстрых электронов и атомно-силовой микроскопии показано, что для пленок Fe толщиной менее 0.32 nm на поверхности Si(001) происходит эпитаксиальный рост как трехмерных островков γ -FeSi₂, так и двумерных β -FeSi₂. Обнаружено, что при покрытиях Fe толщиной более 0.32 nm наблюдается полный переход к твердофазной эпитаксии только двумерных островков β -FeSi₂. Исследовано влияние длительного отжига при 850°C на морфологию поверхности пленки силицида железа.

Работа была выполнена при поддержке гранта Дальневосточного отделения Российской академии наук (№ 09-III-A-02-023).

1. Введение

С начала 90-х годов прошлого века рост тонких пленок силицида железа на поверхности Si(001) активно изучался различными исследовательскими группами [1–3]. Интерес к этому вопросу был вызван тем, что дисилицид железа β -FeSi₂ может проявлять прямо-зонные полупроводниковые свойства и таким образом выступать в роли эмиттера когерентного излучения с длиной волны $\sim 1.54 \mu\text{m}$. В работах [1,3] была отмечена сильная тенденция к островковому росту пленок этого дисилицида, начиная с толщины $\sim 1 \text{ nm}$. Показано, что данная тенденция проявляется при температуре подложки выше 350–400°C как при осаждении Fe на горячую подложку (реактивной эпитаксии силицида железа), так и при отжиге слоя Fe, осажденного при комнатной температуре (твердофазной эпитаксии (ТФЭ) силицида железа). Однако только путем увеличения толщины пленки дисилицида и выбора определенных условий эксперимента (соосаждение Fe и Si, определенная температура роста, а также скорость осаждения адсорбата) можно получить сплошные и гладкие пленки. С другой стороны, в работах [4,5] показано, что островки, полученные в результате агломерации „толстых“ пленок β -FeSi₂ ($d = 10\text{--}40 \text{ nm}$) при отжиге, могут обладать излучательными свойствами при условии их последующего захоронения слоем Si и встраивания в решетку кремния. Отмечается, что уменьшение размера островков, а следовательно, и размера частиц, встроенных в решетку Si, до размера $\sim 10 \text{ nm}$ приводит к увеличению фотолуминесценции с длиной волны $\sim 1.54 \mu\text{m}$. Исследование нанокристаллов силицида железа, полученных в результате осаждения сверхтонких пленок

железа ($d_{\text{Fe}} < 1 \text{ nm}$) на поверхность кремния, представляет в этой связи немалый научный и прикладной интерес.

В последние годы исследование ТФЭ пленок силицида железа, выращенных на поверхности кремния с ориентацией (001), по-прежнему привлекает внимание исследователей [6,7]. Недавно помимо ранее предложенных фазовых диаграмм для системы Fe/Si(001) [2,8] Nakano с коллегами [9] была предложена новая диаграмма. Данные работ [2,8,9] свидетельствуют об образовании различных фаз силицида железа (α -, β -, γ -FeSi₂, ε -FeSi) в зависимости от количества осажденного железа и температуры последующего отжига. Обнаружено, что отжиг пленок железа толщиной менее $\sim 1 \text{ nm}$ приводит к росту как двумерных, так и трехмерных островков этих силицидов на поверхности Si(001). Значительная часть перечисленных работ была посвящена преимущественно структурному анализу двумерных островков методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции медленных электронов [6,9,10], а также исследованию поверхности такими спектральными методами, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэмиссионная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов и Оже-спектроскопия [2,6,8]. С другой стороны, информация о кристаллической структуре островков силицида железа, образование которых начинает происходить при толщине слоя железа порядка одного монослоя (ML) ($1 \text{ ML} = 6.8 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ для Si(001) эквивалентно 0.08 nm для Fe) и температуре подложки $\sim 500^\circ\text{C}$, не является достаточно ясной. В работе [11] показано, что метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение может быть эффективно исполь-

зован для идентификации кристаллической структуры трехмерных островков нанометрового размера. Геометрия этого метода исследования, при которой электроны под скользящим углом падают на поверхность кристалла, позволила получить картины дифракции электронов на просвет через островки силицида железа, выращенные на Si(110)-поверхности, и определить их структуру.

Цель настоящей работы состояла в изучении методом ДБЭ структурно-фазового состава пленок силицида железа, полученных на поверхности Si(001) в результате отжига пленок железа, толщины которых менялись в диапазоне от 0.14 до 0.5 nm. Кроме того, использовались результаты исследования поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рамановской спектроскопии.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной установке „Катунь“, оснащенной системой дифракции быстрых электронов. Базовое давление не превышало 10^{-10} Torr, а рабочее — $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. В качестве подложек использовались пластины кремния ($0.5 \times 10 \times 20$ mm) *p*-типа ($4.5 \Omega\text{-cm}$) с ориентацией (001). До загрузки образцов в вакуумную камеру они были очищены с помощью влажной химической обработки [12]. На заключительной стадии очистки на поверхности подложек Si были приготовлены тонкие защитные слои диоксида кремния SiO₂ (~ 1.0 nm) кипячением в растворе HCl:H₂O₂:H₂O = 1:1:4 в течение 10 min. После загрузки в вакуумную камеру образец отжигался при 500°C в течение одного часа. Чистая поверхность Si(001) была получена высокотемпературным отжигом подложки при 900°C в течение 10 min. Отжиг приводит к термической десорбции защитного слоя SiO₂ и формированию чистой поверхности Si со структурой 2×1 .

Для испарения железа использовалась ячейка Кнудсена с тиглем из оксида алюминия Al₂O₃. Скорость осаждения железа определялась в предварительном эксперименте на подложке Si(111) путем регистрации методом ДБЭ фазового перехода от реконструкции 7×7 к 2×2 -структуре. Согласно работе [13], ДБЭ-картина, характерная для чистой поверхности Si(111) 7×7 , полностью меняется на ДБЭ-картину от 2×2 -структуры при осаждении 1 ML (1 ML = $7.8 \cdot 10^{14}$ at/cm² для Si(111)) железа при температуре 500°C. Скорость осаждения Fe составляла 0.05 nm/min. Осаждение различных по толщине слоев Fe на поверхность Si(001) 2×1 проводилось при комнатной температуре (КТ). После этого подложка нагревалась до 800°C и отжигалась в течение 5 min. Скорость нагрева подложки составляла ~ 20°C/min. Исследовалось влияние длительного отжига при 850°C (в течение одного часа) на структурно-фазовый состав выращенных пленок. Мониторинг фазо-

вых превращений на поверхности Si(001) 2×1 в процессе напыления и отжига осуществлялся путем анализа картины ДБЭ для направлений $[1\bar{1}0]$ и $[100]$.

Идентификация типов полученных структур проводилась сравнением наблюдаемых ДБЭ-картин с теоретическими, рассчитанными нами как для железа, так и для всех известных структур силицида железа. Расчетные картины дифракции электронов на просвет были получены путем определения структурного фактора базиса для каждой структуры с использованием кинематической теории дифракции электронов. Атомно-силовая микроскопия и рамановская спектроскопия были использованы для анализа поверхности после извлечения образцов из вакуумной камеры. Рамановские спектры для выращенных пленок силицида железа были получены на многомодовом микроскопе NTEGRA Spectra (NT MDT) с использованием монохроматора фирмы Solar Tii. Источником возбуждения служил аргоновый лазер ($\lambda = 488$ nm) с номинальной мощностью излучения 5 mW. Размер лазерного пятна составлял 1 μm , а спектральное разрешение — 1 cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

После осаждения слоя железа толщиной 0.23 nm на чистую поверхность Si(001) со структурой 2×1 при КТ подложки на картине ДБЭ на отражение наблюдалось сильное уменьшение интенсивности суперрефлексов от 2×1 -структуры. Нагрев подложки до ~ 400°C привел к появлению дополнительных точечных дифракционных пятен, характерных для дифракции электронов на просвет через трехмерные эпитаксиальные островки на поверхности Si(001). При последующем нагреве и отжиге подложки при 800°C в течение 5 min наблюдалось увеличение резкости и яркости как данных пятен, так и суперрефлексов от 2×1 -структуры.

На рис. 1, *a* показана картина ДБЭ от данной поверхности, полученная в направлении $[1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ при малом угле падения электронов. Помимо (0, 1/2) вытянутых суперрефлексов („штрихов“, обозначенных большими стрелками) от плоских участков поверхности Si(001) с 2×1 -структурой также были идентифицированы рефлексы дифракции на просвет от двух типов кристаллических решеток. Характерные рефлексы от этих решеток обозначены с помощью маленьких стрелок, направленных вверх и вниз соответственно.

На рис. 1, *b* с помощью сплошных линий изображена сетка, узлы которой совпадают с экспериментально наблюдаемыми пятнами, которые обозначены стрелками вниз (рис. 1, *a*). Было обнаружено, что положение узлов сетки хорошо согласуется с расчетной картиной дифракции на просвет (темные кружки), построенной для решетки дисилицида железа $\gamma\text{-FeSi}_2$ ($a = 0.539$ nm), имеющей структуру флюорита (CaF₂), в направлении $[\bar{1}10]_{\gamma}$. Если бы кубическая решетка $\gamma\text{-FeSi}_2$ имела такую же эпитаксиальную ориентацию, как и кубическая

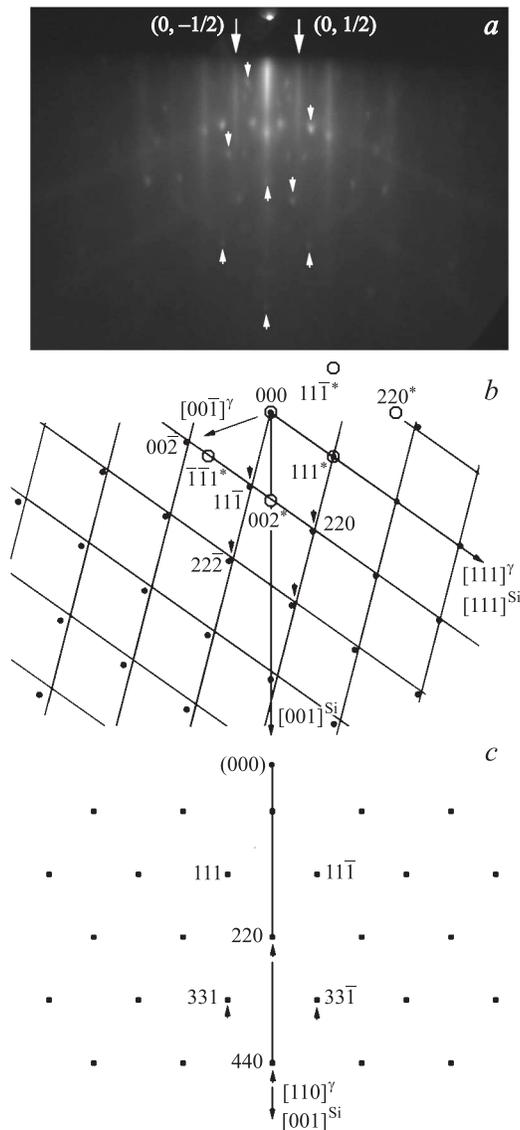


Рис. 1. ДБЭ-картина от поверхности Si(001)2×1 после осаждения 0.23 нм железа при КТ и отжига при 800°C в течение 5 мин, полученная при $\theta = 0.5^\circ$ в направлении $[1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ (a). b и c — расчетные картины дифракции на просвет для $\gamma\text{-FeSi}_2$ в направлении $[1\bar{1}0]^\gamma$ для случаев, когда $(111)^\gamma \parallel (111)_{\text{Si}}$ (темные кружки) и $(110)^\gamma \parallel (001)_{\text{Si}}$ (квадраты).

решетка кремния (т.е. $[001]_{\text{Si}} \parallel [001]^\gamma$ и $[111]_{\text{Si}} \parallel [111]^\gamma$), то положение дифракционных пятен от $\gamma\text{-FeSi}_2$ совпадало бы с положением светлых кружков, обозначенных индексами со звездочками (рис. 1, b). Однако возникновение дифракционных пятен может быть объяснено в данном случае тем, что плоскостью сопряжения кристаллической решетки островков $\gamma\text{-FeSi}_2$ и подложки кремния является только плоскость (111) (т.е. $[111]_{\text{Si}} \parallel [111]^\gamma$), при этом решетка $\gamma\text{-FeSi}_2$ повернута на 180° в этой плоскости (т.е. $[1\bar{1}0]_{\text{Si}} \parallel [\bar{1}10]^\gamma$). Так, из рис. 1, b видно, что темные узлы, например, с индексами $11\bar{1}$ и 220, являются зеркальным отображением относительно оси $[111]$ светлых узлов, отмеченных соответствующими индек-

сами со звездочками. Темные узлы удовлетворительно совпадают с положением экспериментально наблюдаемых дифракционных рефлексов, изображаемых сеткой из сплошных линий.

Из рис. 1, b видно, что наилучшее согласие между положением узлов сетки и узлов расчетной картины дифракции на просвет для $\gamma\text{-FeSi}_2$ (темные кружки) наблюдается в направлении $[111]$. Напротив, в направлении $[001]^\gamma$ различие наибольшее, что свидетельствует о наличии напряжения в кристаллической решетке $\gamma\text{-FeSi}_2$ в данном направлении. Так, разница между экспериментальным и расчетным значением для межплоскостного расстояния d_{001} составляла $\sim 3.3\%$ (0.279 и 0.270 нм соответственно). Напряжение в кристаллической решетке в направлении $[001]^\gamma$ может объясняться поворотом на 180° С решетки $\gamma\text{-FeSi}_2$ в плоскости сопряжения кремния (111), в результате которого направления $[001]^\gamma$ и $[001]_{\text{Si}}$ не совпадают (рис. 1, b).

На картине ДБЭ (рис. 1, a) можно видеть, что рефлексы, отмеченные стрелками вниз, имеют рефлексы „двойники“, расположенные симметрично относительно нормали к поверхности $[001]_{\text{Si}}$. Данные рефлексы можно объяснить тем, что плоскостью сопряжения решетки нанокристаллов $\gamma\text{-FeSi}_2$ является не только $(111)_{\text{Si}}$, но и $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Si}}$. Так как плоскости $(111)_{\text{Si}}$ и $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Si}}$ ориентированы симметрично относительно нормали к поверхности $[001]_{\text{Si}}$, то и рефлексы от островков $\gamma\text{-FeSi}_2$ расположены симметрично.

Вторая группа рефлексов, обозначенная на рис. 1, a стрелками направленными вверх, также хорошо согласуется с расчетной картиной дифракции на просвет для $\gamma\text{-FeSi}_2$ в направлении $[\bar{1}10]$ (рис. 1, c). Однако данные рефлексы связываются с дифракцией электронов через эпитаксиальные островки $\gamma\text{-FeSi}_2$, ориентированные плоскостью (110) по отношению к поверхности Si(001). Отмеченные на картине дифракции стрелками рефлексы (рис. 1, a) соответствуют узлам обратной решетки с индексами (331), (220), (33 $\bar{1}$) и (440) (рис. 1, c). Было обнаружено, что начало координат построенной обратной решетки не совпадает с местоположением пятна (000) от электронного пучка, падающего на поверхность Si(001). Данный факт может объясняться вторичным рассеянием на нанокристаллах $\gamma\text{-FeSi}_2$ (110), что имеет место для электронного пучка, изменившего направление распространения после первоначального рассеяния [14].

На рис. 2, a представлено АСМ-изображение, полученное после отжига слоя Fe при 800°C в течение 5 мин. На данном снимке можно выделить два типа островков — A и B, имеющих значительное различие по высоте. Как можно видеть из полученного профиля по высоте (рис. 2, b), один сорт островков (A-типа) имеет трехмерные размеры с высотой не менее 3.5 нм, в то время как другие островки (B-типа) являются плоскими с высотой ~ 1 нм. Трехмерные нанокристаллы связываются главным образом с образованием γ -фазы,

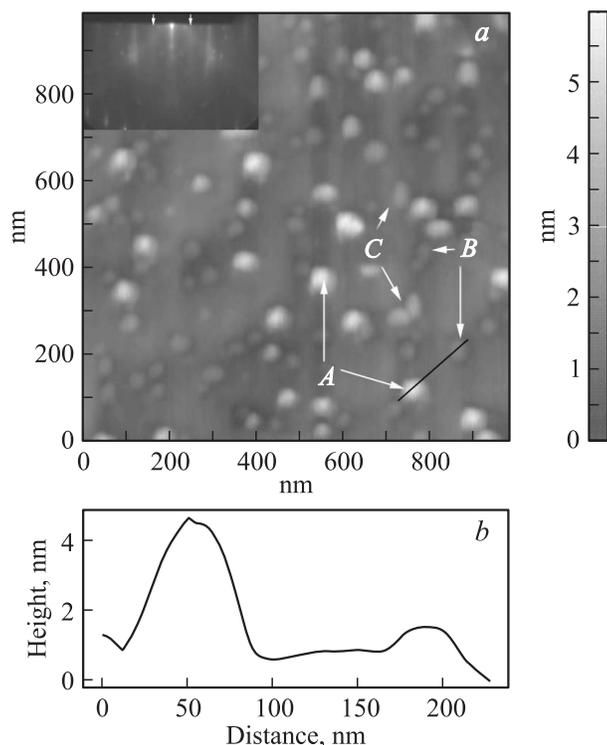


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности, полученной после осаждения 0.23 nm Fe на поверхность $\text{Si}(001)2 \times 1$ при КТ и последующего отжига при 800°C в течение 5 min (*a*), и профиль по высоте для островков А- и В-типа (*b*). На вставке представлена ДБЭ-картина в направлении $(100)^{\text{Si}}$.

присутствие которой, как было отмечено выше, подтверждается точечными рефлексами дифракции на просвет (рис. 1, *a*). Количество высоких островков (высотой более 3.5 nm) составляет $\sim 25\%$ от общего числа островков. Суммарная плотность всех островков составляет $\sim 1.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Было установлено, что с уменьшением толщины покрытия Fe до 0.14 nm наблюдается преимущественное образование на поверхности трехмерных островков γ -фазы (типа А), в то время как двумерные островки типа В присутствуют в незначительном количестве.

Кроме того, на картине ДБЭ в направлении $[100]$ (вставка на рис. 2, *a*) были обнаружены дифракционные штрихи $(1/2, 1/2)$ слабой интенсивности (отмечены стрелками), которые не наблюдаются при рассеянии электронов от чистой поверхности $\text{Si}(001)2 \times 1$. Присутствие этих штрихов может объясняться рассеянием электронов от двумерных островков В-типа, на поверхности которых присутствует двумерно-упорядоченная структура с (2×2) -симметрией.

Помимо островков А- и В-типов на рис. 2 также наблюдались трехмерные островки, имеющие вытянутую форму (С-типа). ТФЭ трехмерных островков вытянутой/прямоугольной формы также наблюдались в работе [9] для пленок железа толщиной менее 0.16 nm .

Выращенные островки были идентифицированы как эпитаксиальные островки $\alpha\text{-FeSi}_2(110)$ или моносилцида $c\text{-FeSi}$ (структура CsCl). Вытянутые островки также могут объясняться образованием эпитаксиальных островков $\alpha\text{-FeSi}_2$, ориентированных плоскостью (111) [15], а не (110) [9]. Отсутствие четких дифракционных пятен от островков С-типа (рис. 1, *a*) связывается с их незначительным количеством на поверхности (рис. 2).

Образование нанокристаллов γ -фазы также наблюдалось как на поверхности при осаждении Fe на горячую подложку $\text{Si}(001)$ [16] и $\text{Si}(110)$ [11], так и внутри приповерхностного слоя подложки при имплантации ионов Fe [17,18]. Как и в настоящей работе, было обнаружено, что плоскость (111) является плоскостью сопряжения кубических решеток $\gamma\text{-FeSi}_2$ и Si, при этом решетка γ -фазы имеет поворот на 180° вокруг оси $[111]^{\text{Si}}$ [17]. Хотя в работе [17] показан полный переход от γ -к β -фазе при отжиге, вопрос о термической стабильности островков γ -фазы на поверхности $\text{Si}(001)$, а также вопрос о влиянии их эпитаксиальной ориентации на фазовый переход требуют отдельного исследования. Совсем недавно [19] был обнаружен поворот кристаллической решетки на 180° в плоскости (111) при ТФЭ моносилцида железа $c\text{-FeSi}$ на поверхности $\text{Si}(111)$. Можно предположить, что данная эпитаксиальная ориентация силицидов $\gamma\text{-FeSi}_2$ и $c\text{-FeSi}$ относительно решетки Si является характерной при ТФЭ.

Осаждение 0.32 nm Fe на поверхность $\text{Si}(001)2 \times 1$ при КТ приводит к полному исчезновению дифракционных штрихов $(0, 1/2)$ от поверхностной структуры 2×1 . После отжига осажденного слоя Fe при температуре подложки 800°C в течение 5 min на картине ДБЭ отсутствовали какие-либо точечные пятна от дифракции на просвет. АСМ-изображение поверхности после отжига слоя Fe показало образование только плоских островков В-типа. В отличие от случая, в котором толщина слоя железа была 0.23 nm , их плотность увеличилась более чем в 3 раза и составила $3.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Наличие островков В-типа подтверждалось интенсивными $(1/2, 1/2)$ штрихами, наблюдаемыми в направлении $[100]$.

Обнаружено, что отжиг более толстого слоя железа (0.37 nm) приводит к росту интенсивности рефлексов с индексами как $(1/2, 1/2)$, так и $(0, 1/2)$. Одновременное увеличение интенсивности данных рефлексов с толщиной пленки Fe свидетельствует о росте площади, занятой островками В-типа, имеющими поверхностную структуру — $p(2 \times 2)$. ДБЭ-картина от такой поверхности в направлении $[100]$ (рис. 3, *a*) демонстрирует вытянутые диффузные пятна, характерные для дифракции на просвет (отмечены стрелками, направленными вниз). Эти пятна хорошо видны при малых углах падения электронного пучка (отсчитываемых от поверхности). Было установлено, что их положение согласуется с положением пятен теоретической картины дифракции для $\beta\text{-FeSi}_2$ в направлении $[011]$ (рис. 3, *b*). Относительно подложки $\text{Si}(001)$ орторомбическая решетка $\beta\text{-FeSi}_2$ ориентирована плоскостью $(100)^\beta$, где $[100]^{\text{Si}} \parallel [011]^\beta$,

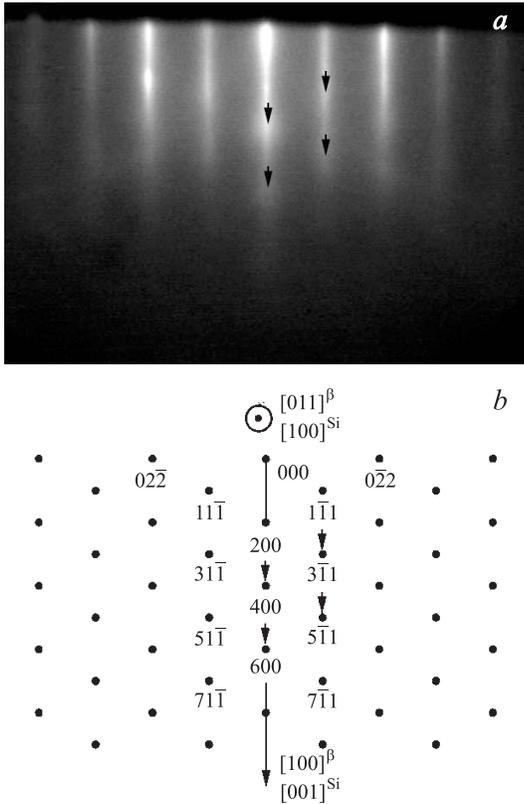


Рис. 3. ДБЭ-картина от поверхности Si(001) после отжига слоя Fe толщиной 0.37 nm при 800°C, полученная при $\theta = 0.3^\circ$ (a), и теоретическая картина дифракции электронов на просвет для β -FeSi₂ в направлении [001]^β для случая, когда (100)^β || (001)^{Si} (b).

a [110]^{Si} || [010]^β. Аналогичная эпитаксиальная ориентация была получена в работе [20] для пленок β -FeSi₂, выращенных на подложке Si(001). Сильно вытянутая форма рефлексов от дифракции на просвет в направлении, нормальном поверхности, свидетельствует о низкой высоте островков β -FeSi₂. Мы предполагаем, что рефлексы на просвет от β -FeSi₂, как и штрихи от $p(2 \times 2)$ -структуры, соответствуют структуре островков В-типа.

Было обнаружено, что с увеличением толщины слоя Fe до 0.5 nm на поверхности Si(001) 2×1 после отжига островки β -FeSi₂ имели больший латеральный размер, в то время как плотность их уменьшилась и составляла $\sim 1.1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Интересно отметить, что в работе [10] было также показано образование плоских островков β -FeSi₂ со структурой $p(2 \times 2)$. Хотя их СТМ-данные, так же как и в работе [9], показали образование структуры с симметрией $c(2 \times 2)$, однако на основе анализа наблюдаемой картины дифракции медленных электронов и структуры поверхности кристаллической решетки β -FeSi₂ был сделан вывод об образовании именно структуры $p(2 \times 2)$. В работе [9] присутствие рефлексов от $p(2 \times 2)$ -структуры на картине объясняли сосуще-

ствованием рефлексов (0, 1/2) в результате дифракции электронов от чистой поверхности Si(001) 2×1 , а также рефлексов (1/2, 1/2) от островков силицида железа со структурой $c(2 \times 2)$. Однако, если бы поверхность силицида железа имела структуру $c(2 \times 2)$, то в нашем случае с увеличением количества железа от 0.32 до 0.37 nm (т.е. увеличением площади островков силицида) увеличивалась бы яркость только рефлекса (1/2, 1/2) а интенсивность штрихов с индексом (0, 1/2) соответственно уменьшалась. ДБЭ-данные настоящей работы показывают, что увеличение интенсивности рефлексов с индексами (1/2, 1/2) и (0, 1/2) происходит одновременно. На основании этого делается предположение об увеличении площади поверхности, занятой островками силицида железа со структурой поверхности $p(2 \times 2)$, а не $c(2 \times 2)$.

Мы считаем, что полученные в настоящей работе экспериментальные данные для пленок Fe толщиной 0.32–0.37 nm хорошо согласуются с результатом работы [3]. С использованием метода рассеяния ионов средней энергии было показано [3], что при нагреве пленки железа толщиной 4.5 ML (0.36 nm) сначала происходит формирование сплошной пленки FeSi, а затем при $\sim 400^\circ\text{C}$ переход к эпитаксиальной пленке β -FeSi₂, не являющейся непрерывной, а состоящей из островков. Островки β -FeSi₂ занимали приблизительно 75% площади поверхности и имели эпитаксиальную ориентацию — (001)^{Si} || (100)^β, где [100]^{Si} || [011]^β и [110]^{Si} || [010]^β, что согласуется с результатами нашей работы.

Мы считаем, что наши экспериментальные данные могут быть наилучшим образом интерпретированы, если использовать результаты работ [2,21], где было показано, что после осаждения Fe на холодную подложку формируются частицы Fe_{1-x}Si_x ($x < 0.5$) [2], а их размер зависит от толщины слоя Fe [21]. Можно предположить, что образование на поверхности эпитаксиальных островков γ -FeSi₂ или β -FeSi₂ при нагреве осажденного слоя Fe зависит от размера частиц Fe_{1-x}Si_x, которые образуются на поверхности после осаждения Fe при КТ. Так, наблюдавшееся нами преимущественное образование островков γ -FeSi₂ при отжиге слоя железа толщиной 0.14 nm связывается с малым размером частиц Fe_{1-x}Si_x. При увеличении толщины осажденной пленки Fe до ~ 0.23 nm средний размер частиц Fe_{1-x}Si_x увеличивается, что при нагреве подложки приводит к росту эпитаксиальных островков β -фазы помимо островков γ -FeSi₂ (рис. 2, a). В работе [21] данные сканирующей туннельной микроскопии свидетельствуют о коалесценции частиц Fe на чистой поверхности Si(001) при увеличении толщины пленки железа до ~ 0.4 –0.48 nm. Возможно, что коалесценция частиц и практически полное покрытие поверхности пленкой Fe является причиной полного перехода к росту плоских островков β -FeSi₂, который наблюдается в нашем случае при толщине Fe более чем 0.32 nm.

Кроме того, нами был проведен изотермический отжиг пленок железа толщиной 0.14 и 0.37 nm при 850°C

в течение 1 h. Структурно-фазовый состав пленок силицида железа показал, что они содержат островки γ -FeSi₂ и β -FeSi₂ соответственно. На рис. 4 представлены АСМ-изображения поверхности указанных образцов. Данные этого эксперимента показали термическую стабильность как трехмерных островков γ -фазы (рис. 4, *a*), так и двумерных островков β -фазы (рис. 4, *b*). С другой стороны, уменьшение почти на порядок плотности островков — $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (рис. 4, *a*) и $7.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 4, *b*) — свидетельствует об их коалесценции в течение 1 h отжига.

Анализ трехмерных островков (рис. 4, *a*) показал, что они почти все имеют форму, близкую к пирамиде с треугольным основанием. Помимо дифракционных (2×1) „штрихов“ от плоских участков поверхности Si(001) картина ДБЭ демонстрирует рефлексы, характерные для дифракции на просвет через трехмерные островки γ -фазы, имеющие эпитаксиальное соотношение $[111]_{\text{Si}} \parallel [111]_{\gamma}$ и $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Si}} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma}$ (рис. 1, *b*). Похожие островки треугольной формы также наблюдались в ра-

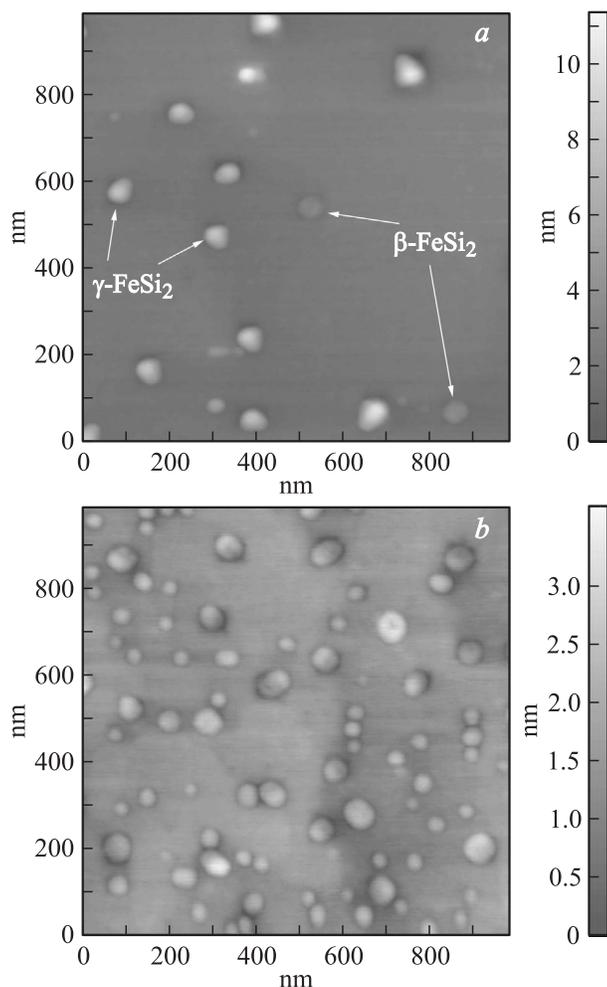


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности, полученной после осаждения слоя Fe толщиной 0.14 (*a*) и 0.37 nm (*b*) на поверхность Si(001) 2×1 при КТ и последующего отжига при 850°C в течение часа.

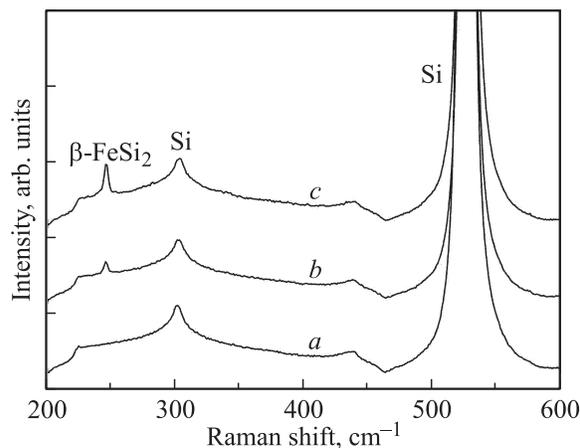


Рис. 5. Рамановские спектры рассеяния от чистой поверхности Si(0001) (*a*) и от поверхности, полученной после отжига пленок Fe толщиной 0.23 (*b*) и 0.37 nm (*c*) при 850°C в течение часа.

боте [22] методом сканирующей электронной микроскопии, однако авторами было сделано предположение о принадлежности их к β -FeSi₂.

На рис. 5 представлены рамановские спектры рассеяния как от чистой поверхности Si(001), так и от поверхностей, полученных в результате отжига осажденной пленки Fe при 850°C. Было обнаружено, что отжиг пленки железа толщиной 0.23 nm характеризуется появлением дополнительной полосы рассеяния вблизи 250 cm^{-1} (спектр *b* на рис. 5). Возникновение данного пика рассеяния коррелирует с образованием островков *B*-типа (рис. 2, *a*). Как видно из рис. 5 (спектр *c*), интенсивность этого пика растет с увеличением толщины пленки Fe до 0.37 nm. Рост интенсивности рассеяния согласуется с увеличением количества островков *B*-типа, которые преимущественно образуются при толщине железа более чем 0.32 nm. Согласно данным работы [23], пик $\sim 247.3 \text{ cm}^{-1}$ является характерным для β -фазы дисилицида железа и наиболее интенсивным. Таким образом, рамановские спектры рассеяния подтверждают данные ДБЭ-анализа (рис. 3, *b*) о принадлежности островков *B*-типа к β -фазе, а также свидетельствуют о стабильности данной фазы в процессе длительного отжига.

4. Заключение

С использованием метода ДБЭ нами был проведен анализ структурно-фазового состава сверхтонких пленок силицида железа, сформированных на поверхности Si(001) 2×1 в результате ТФЭ. Обнаружено, что отжиг пленок Fe толщиной 0.14–0.32 nm приводит к росту на поверхности нанометровых островков дисилицида железа γ - и β -фазы. Отмечено, что фазовый состав пленок дисилицида железа зависит от толщины осажденного слоя железа. Полный переход к росту только

островков β -фазы происходит для пленки Fe толщиной более чем 0.32 nm. Установлено, что островки γ -FeSi₂ являются трехмерными, в то время как островки β -FeSi₂ двумерны. Длительный отжиг пленок, состоящих из островков γ - или β -фазы, приводит к коалесценции островков дисилицида без фазовых превращений. Обнаружено, что трехмерные островки γ -фазы приобретают пирамидальную форму в процессе отжига.

Список литературы

- [1] K.M. Geib, J.E. Mahan, R.G. Long, M. Nathan, G. Bai. *J. Appl. Phys.* **70**, 3, 1730 (1991).
- [2] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro, R. Miranda. *Phys. Rev. B* **45**, 24, 14042 (1992).
- [3] K. Konuma, J. Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, J.W.M. Frenken, E. Vlieg, J.F. Van der Veen. *J. Appl. Phys.* **73**, 3, 1104 (1993).
- [4] T. Suemasu, T. Fujii, R. Takakura, F. Hasegawa. *Thin Solid Films* **381**, 209 (2001).
- [5] T. Suemasu, M. Takauji, Ch. Li, Y. Ozawa, M. Ichida, F. Hasegawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7A, L930 (2004).
- [6] S. Hajjar, G. Garreau, S. Pelletier, P. Bertoncini, P. Wetzel, G. Gewinner, M. Imhof, C. Pirri. *Surf. Sci.* **532–535**, 940 (2003).
- [7] M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronchikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **601**, 5069 (2007).
- [8] J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segova, E.G. Michel, R. Miranda. *Surf. Sci.* **371**, 297 (1997).
- [9] H. Nakano, K. Maetano, K. Hattori, H. Daimon. *Surf. Sci.* **601**, 5088 (2007).
- [10] W. Raunau, H. Niehus, G. Comsa. *Surf. Sci. Lett.* **284**, L375 (1993).
- [11] J. Wu, S. Shimizu. *J. Appl. Phys.* **80**, 1, 559 (1996).
- [12] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 4, 666 (1986).
- [13] N. Minami, D. Makino, T. Matsumura, C. Egawa, T. Sato, K. Ota, S. Ino. *Surf. Sci.* **514**, 211 (2002).
- [14] Р. Хейденрайх. Основы просвечивающей электронной микроскопии. Мир, М. (1966). 471 с.
- [15] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagi, R. Ito, Y.J. Jung, P.M. Ajayan. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12 161 (2003).
- [16] J.H. Won, K. Sato, M. Ishimaru, Y. Hirotsu. *J. Appl. Phys.* **100**, 014 307 (2006).
- [17] M. Behar, H. Bernas, J. Desimoni, X.W. Lin, R.L. Maltez. *J. Appl. Phys.* **79**, 2, 752 (1996).
- [18] Y. Gao, S.P. Wong, W.Y. Cheung, G. Shao, K.P. Homewood. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4, 638 (2003).
- [19] T. Shirasawa, K. Sekiguchi, Y. Iwasawa, W. Voegeli, T. Takahashi, K. Hattori, A.N. Hattori, H. Daimon, Y. Wakabayashi. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **7**, 513 (2009).
- [20] J.E. Mahan, V. Le Thanh, J. Chevrier, I. Berbezier, J. Derrien, R.G. Long. *J. Appl. Phys.* **74**, 1747 (1993).
- [21] Kang-Ho Park, Jeong Sook Ha, Wan Soo Yun. *Surf. Sci.* **492**, 34 (2001).
- [22] G. Molnar, L. Dozsa, G. Peto, Z. Vertesy, A.A. Koos, Z.E. Horvarth, E. Zsoldos. *Thin Solid Films* **459**, 48 (2004).
- [23] Y. Maeda, H. Udono, Y. Terai. *Thin Solid Films* **461**, 165 (2004).