

Изучение взаимодействия лития с танталом, покрытым пленкой кремния, методом электронно-стимулированной десорбции

© В.Н. Агеев, С.М. Соловьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 1 апреля 1999 г.
В окончательной редакции 12 июня 1999 г.)

С помощью статического магнитного масс-спектрометра, совмещенного с энергоанализатором с задерживающим электрическим полем, исследована электронно-стимулированная десорбция ионов Li^+ из адслоя лития на поверхности тантала, покрытого пленкой кремния. Порог появления ионов Li^+ близок к энергии ионизации уровня $1s$ лития. Вторичные пороги наблюдались около 130 и 150 eV. Порог при 130 eV превышает примерно на 30 eV энергию ионизации уровня $2p$ кремния и может быть связан с двойной ионизацией. Порог при 150 eV может быть связан с ионизацией уровня $2s$ кремния.

Показано, что выход ионов Li^+ не коррелирует с количеством кремния в приповерхностной области танталовой ленты, резко возрастающая при высоких температурах отжига. На зависимости тока десорбции ионов Li^+ от концентрации лития после отжига ленты при $T > 1800$ К обнаружены два максимума. Наибольший вклад в ток ионов Li^+ после отжига вносят ионы, десорбируемые электронами с энергией выше 130 и 150 eV. Выход ионов Li^+ после ионизации уровня $1s$ Li при энергии 55 eV значительно меньше, но наблюдается до больших концентраций напыленного лития. Полученные результаты могут быть объяснены на основе модели оже-стимулированной десорбции при учете релаксации локального поля поверхности.

Эта работа выполнена в рамках Государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (грант № 4.5.99) и была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-02-17972).

Контакты тугоплавкий металл–кремний могут найти применение для создания высокотемпературных омических и выпрямляющих контактов в высокотемпературной твердотельной электронике [1]. Однако их свойства и механизмы формирования еще недостаточно изучены. Особенно мало известно о кинетике образования силицидов тугоплавких металлов при осаждении кремния [2–4]. Мы исследовали методом оже-электронной спектроскопии взаимодействие кремния с текстурированными танталовыми лентами с преимущественным выходом на поверхность грани (100) и обнаружили ряд последовательных структурных фазовых переходов, кинетика которых зависит от температуры подложки и количества напыленного на поверхность кремния [5]. Однако оже-электронная спектроскопия, как и любой другой вид электронной спектроскопии, позволяет измерять концентрацию присутствующих в подложке элементов в пределах глубины выхода электронов данной энергии, минимальное значение которой составляет несколько постоянных решетки [6].

Поэтому, чтобы проанализировать процессы, происходящие на поверхности тантала при адсорбции кремния, в настоящей работе был использован метод электронно-стимулированной десорбции (ЭСД). Этот метод позволяет по десорбции ионов щелочного металла, предварительно адсорбированного на поверхность, судить об изменении концентрации и состояния кремния в самом верхнем слое подложки. Из всех щелочных металлов наиболее удобным для этой цели является литий, который при ЭСД с кремния удаляется исключительно в виде положительных ионов, выход которых достаточно велик и зависит от состояния кремниевой пленки [7].

1. Экспериментальная аппаратура

Экспериментальная аппаратура и процедура проведения измерений детально описаны ранее [8]. Здесь мы напомним лишь основные части аппаратуры и особенности ее использования. Эксперименты были выполнены в сверхвысоковакуумной камере при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Измерения ионных токов проводились с помощью статического магнитного масс-спектрометра, совмещенного с энергоанализатором с задерживающим электрическим полем. В качестве образцов использовались текстурированные танталовые ленты размерами $40 \times 1.5 \times 0.01$ мм с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая выводилась прогретом ленты переменным током в течение 10 часов при температуре 2400 К. После такого прогрева термоэлектронная работа выхода оказалась равной работе выхода, измеренной по току поверхностной ионизации ионов (4.2 eV), что указывает на эмиссионную однородность поверхности.

Для удаления углерода лента отжигалась при температуре $T = 1900$ К при давлении кислорода 10^{-4} Па в течение 3 часов. Для окончательной очистки от адсорбированных газов после откачки кислорода лента нагревалась до $T > 1600$ К в течение 5 с. Кремний напылялся на образец из расположенного параллельно кремниевому штабика с концентрацией сурьмы $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$. Штабик имел размеры $30 \times 1 \times 1$ мм и нагревался пропусканием электрического тока. Концентрация осажденного кремния определялась по времени напыления при постоянном потоке, который измерялся с помощью

кварцевых весов [9]. Напыление монослоя кремния соответствовало повышению работы выхода до величины 4.7 eV, которая была измерена методом контактной разности потенциалов по отношению к вольфрамовой нити. Испарение кремния сопровождалось выделением фтора, вероятно являющегося технологической примесью. Чтобы уменьшить загрязнение тантала фтором, лента облучалась током электронов ~ 1 mA при энергии электронов 200 eV. Напыление лития осуществлялось из испарителя, в который загружалась смесь из Li_2CO_3 , CaO и порошка алюминия. Испаритель нагревали пропуская электрический ток. Концентрация напыленного лития определялась по времени напыления при постоянном потоке, величина которого измерялась по току поверхностной ионизации на танталовой ленте. Коэффициент поверхностной ионизации лития рассчитывался, исходя из измеренной работы выхода поверхности Ta и температуры. Концентрация лития на поверхности во время напыления контролировалась по изменению работы выхода, измеряемой методом контактной разности потенциалов.

2. Результаты измерений

На рис. 1 изображены графики зависимостей выхода ионов лития от температуры отжига пленки для двух энергий электронов. Время отжига при каждой температуре составляло 3 минуты. Видно, что выход ионов Li^+ увеличивается с ростом энергии электронов, а с увеличением температуры отжига кремниевой пленки он изменяется немонотонно. Кривая 3 представляет зависимость интенсивности оже-пика кремния (92 eV) от температуры отжига пленки кремния, напыленной на танталовую подложку при $T = 300$ K [5]. Как следует из сопоставления кривых, не наблюдается корреляции между интенсивностью оже-сигнала кремния и выходом ионов Li^+ при ЭСД. В то время как оже-сигнал кремния постепенно убывает с увеличением температуры прогрева, выход ионов Li^+ в области температур

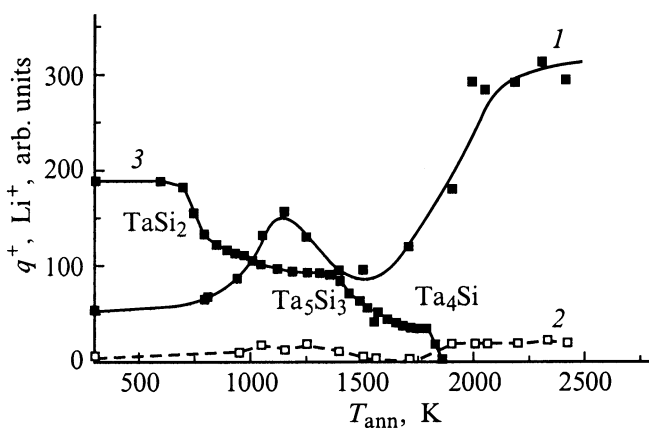


Рис. 1. Зависимость тока ионов Li^+ при ЭСД с поверхности Ta-Si при различных энергиях облучающих электронов ($E_p = 194$ eV (1), $E_p = 70$ eV (2)) и оже-сигнала (3) от температуры отжига поверхности.

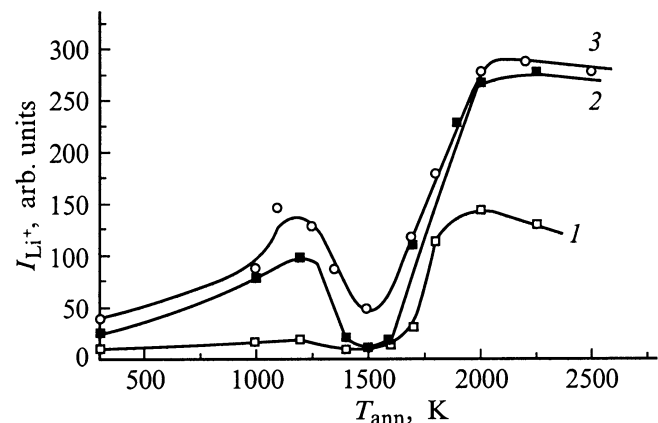


Рис. 2. Зависимость тока ионов Li^+ при ЭСД с поверхности Ta-Si при различных степенях заполнения поверхности кремнием (1 — $\Theta = 0.2$, 2 — 1, 3 — 6 ML) от температуры предварительного отжига поверхности.

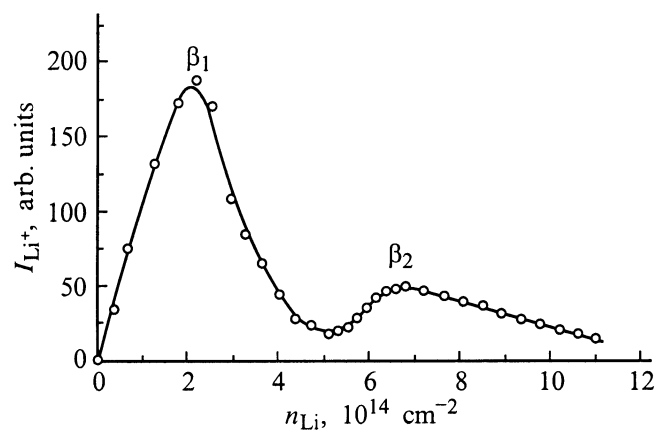


Рис. 3. Зависимость выхода ионов Li^+ при ЭСД с отожженной при $T = 2500$ K поверхности Ta-Si от концентрации напыленного на поверхность лития. Интенсивность потока лития равна $11.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

$T = 700$ – 1200 K растет, при $T = 1200$ K проходит через максимум, при $T > 1600$ K снова растет, достигая насыщения при $T > 2100$ K. Поскольку оже-сигнал кремния пропорционален концентрации кремния в приповерхностной области, отсутствие корреляции между оже-сигналом и выходом ионов Li^+ означает, что с прогревом изменяется сечение ЭСД ионов Li^+ .

Распределение кремния в приповерхностной области ленты зависит от количества первоначально напыленного на поверхности кремния. На рис. 2 представлены графики зависимостей выхода ионов Li^+ при ЭСД от температуры отжига ленты с различным количеством напыленного на поверхность кремния. Видно, что выход ионов Li^+ начинает заметно изменяться в области температур отжига $T = 300$ – 1500 K только при концентрации напыленного кремния меньше монослоя. При $T > 1500$ K выход ионов Li^+ возрастает до насыщения с ростом температуры независимо от концентрации

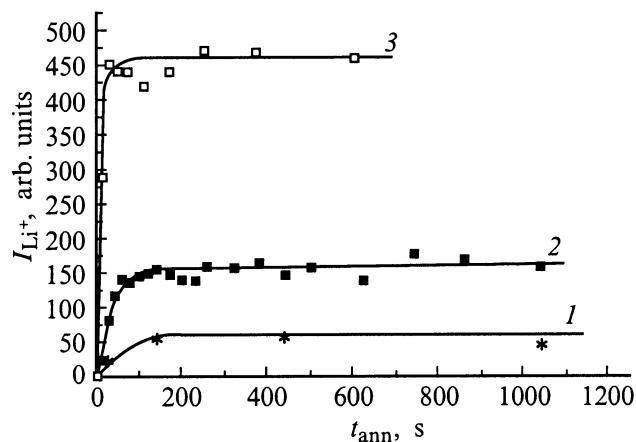


Рис. 4. Зависимость максимального выхода ионов Li^+ в фазе β_1 при ЭСД от времени отжига поверхности Ta-Si при температурах: 1 — 1800, 2 — 1950, 3 — 2400 К.

напыленного кремния. Это наблюдение подтверждает заключение, что монослой кремния является устойчивым покрытием и сохраняется при образовании объемных силицидов [5]. На рис. 3 приведен график зависимости выхода ионов Li^+ при ЭСД от концентрации лития, напыленного при $T = 300$ К на тантал, предварительно покрытый кремнием и прогретый при $T = 2000$ К в течение 120 с. На графике наблюдаются два пика, интенсивность которых зависит от температуры и продолжительности предварительного прогрева ленты, температуры напыления и интенсивности потока лития. Пик при малых временах напыления лития будем называть β_1 -фазой ЭСД лития, а пик при больших временах напыления — β_2 -фазой ЭСД лития.

Рис. 4 иллюстрирует изменение максимального выхода ионов Li^+ в β_1 -фазе в зависимости от времени предварительного прогрева ленты при разных температурах перед напылением лития при $T = 300$ К. Максимальный выход ионов Li^+ в β_1 -фазе резко возрастает с увеличением времени прогрева и достигает насыщения. С ростом температуры прогрева ток ионов лития в насыщении увеличивается. Выход ионов Li^+ в β_2 -фазе весьма слабо зависит от температуры и продолжительности прогрева. С уменьшением интенсивности потока атомов Li выход ионов в β_1 -фазе растет, а в β_2 -фазе уменьшается. В этом же направлении на выход ионов Li^+ в фазах влияет увеличение температуры адсорбции лития, что видно из рис. 5. С увеличением температуры адсорбции выход ионов в β_1 -фазе увеличивается, достигая насыщения, а выход в β_2 -фазе стремится к нулю. Одновременно с появлением двух максимумов на зависимости выхода ионов Li^+ от концентрации адсорбированного лития наблюдается также изменение вида зависимости выхода ионов Li^+ от энергии бомбардирующих электронов, что иллюстрируется графиками на рис. 6, построенными для двух концентраций лития в β_1 - и β_2 -фазах. Порог появления ионов Li^+ независимо от концентрации осажденного лития равен примерно 55 эВ, что в пределах

ошибки эксперимента с учетом контактной разности потенциалов между эмиттером электронов и лентой близко к энергии ионизации основного уровня $1s$ Li [6]. С увеличением концентрации осажденного лития выход ионов Li^+ при энергии бомбардирующих электронов $E_p = 100$ эВ проходит через максимум при концентрации лития около $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 7). Основной вклад в ток ионов Li^+ в β_1 -фазе вносят ионы при энергии электронов выше 133 эВ. Особенность при энергии 133 эВ ранее наблюдалась при ЭСД ионов Li^+ с вольфрама, покрытого пленкой кремния, и была интерпретирована как результат двойной ионизации кремния, вызванной "стряхиванием" валентного электрона [10]. Выход ионов Li^+ в этой области энергий имеет вид резкого пика, указывающего на резонансный характер разрыва связи (рис. 6). Порог с энергией ионизации 150 эВ соответствует ионизации уровня $1s$ кремния [6].

Выход ионов Li^+ при энергии бомбардирующих электронов выше 133 эВ достигает максимума при концентрации лития $2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, т. е. значительно большей,

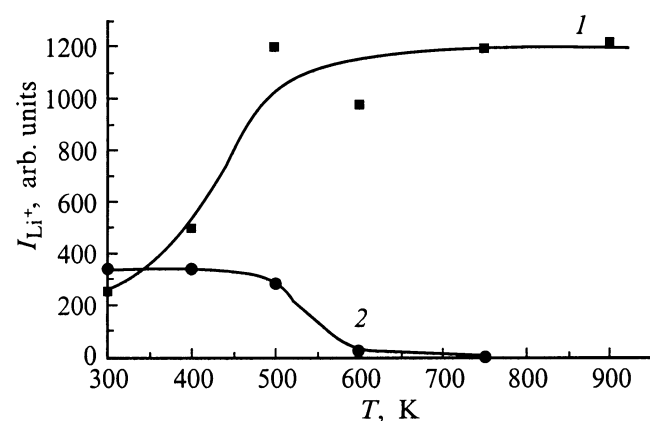


Рис. 5. Зависимость максимального выхода ионов Li^+ в фазе β_1 (1) и фазе β_2 (2) от температуры адсорбции лития на поверхность Ta-Si.

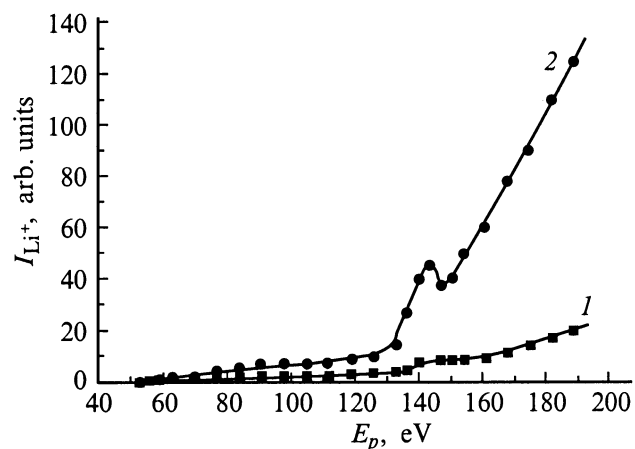


Рис. 6. Зависимость тока ионов Li^+ при ЭСД с поверхности Ta-Si от энергии облучающих электронов при различных концентрациях лития на поверхности: 1 — $0.5 \cdot 10^{14}$, 2 — $2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

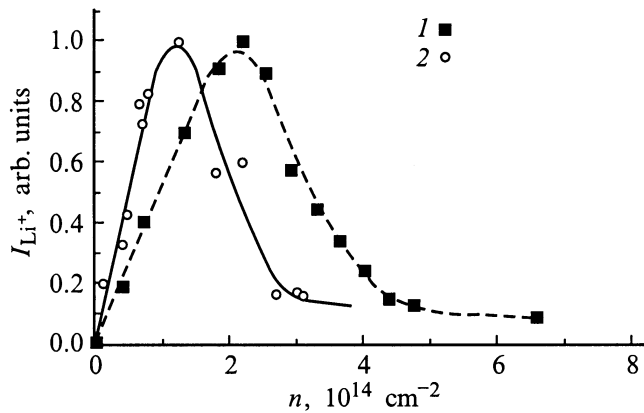


Рис. 7. Нормированный выход ионов Li^+ при энергии электронов 190 (1) и 100 эВ (2) в зависимости от концентрации лития на поверхности.

чем концентрация лития, соответствующая максимальному выходу ионов Li^+ в области порога появления. Ток ионов Li^+ в β_2 -фазе связан с возбуждением лития у порога появления ЭСД. Поскольку эксперименты по напылению кремния, отжигу напыленной пленки, охлаждению образца до $T = 300 \text{ К}$ и напылению лития требуют достаточно продолжительного времени, то даже при давлении остаточных газов ниже 10^{-8} Па не исключается возможность загрязнения ими ленты. Из остаточных газов особое внимание должно уделяться окиси углерода, которая обладает высоким коэффициентом прилипания и диссоциирует на поверхности тантала [11]. Поэтому был измерен выход ионов Li^+ при ЭСД после предварительной адсорбции водорода, кислорода и углерода. Адсорбция водорода практически не влияет на выход ионов Li^+ , и ток ионов H^+ при ЭСД стремился к нулю уже при $T \sim 1200 \text{ К}$. Адсорбция кислорода почти на порядок уменьшает выход ионов Li^+ , но сдвигает порог появления Li^+ ионов к 25 эВ, что легко обнаружить в эксперименте. Осаждение углерода даже в небольших количествах сильно уменьшает выход ионов, не изменяя порог появления ионов Li^+ . Адсорбция окиси углерода также уменьшает выход ионов Li^+ .

3. Обсуждение результатов

Большинство результатов по ЭСД ионов Li^+ можно интерпретировать на основе модели, в которой возбуждение адсорбционной связи начинается с оже-распада остовных вакансий в кремнии или литии, причем при удалении ионов от поверхности необходимо принимать во внимание релаксацию локального поля поверхности. Согласно этой модели, удаление ионов Li^+ происходит в результате кулоновского отталкивания от ионов кремния Si^+ или Si^{2+} , образующихся на поверхности ленты в результате внутри- и межатомных оже-процессов. В процессе ухода ионов Li^+ от поверхности ионы кремния восстанавливают свой первоначальный заряд за счет электронов подложки, и ионы Li^+ оказываются в поле сил

зеркального изображения. Если до момента релаксации заряда ионов кремния ионы Li^+ приобретают кинетическую энергию большую, чем потенциальная энергия сил зеркального изображения, они покидают поверхность, в противном случае они возвращаются в адсорбированное состояние.

Монослой кремния, адсорбированный на грани Та (100), увеличивает работу выхода на 0.3 эВ, следовательно, атомы кремния приобретают отрицательный заряд на этой поверхности. С другой стороны, адсорбция лития уменьшает работу выхода тантала, покрытого пленкой кремния, и соответственно атомы лития адсорбируются в виде положительных ионов. Отсутствие корреляции между оже-сигналом кремния и током ионов Li^+ при ЭСД после отжига танталовой ленты (рис. 1) показывает, что изменение концентрации кремния в приповерхностном слое тантала не является основной причиной, определяющей выход ионов Li^+ при ЭСД. Действительно, при $T > 700 \text{ К}$ концентрация кремния убывает в приповерхностном слое, а выход ионов Li^+ растет, что, по-видимому, связано с образованием в этой области температур силицида TaSi_2 , электрическое сопротивление которого выше, чем у аморфных пленок кремния. Соответственно поперечное сечение ЭСД ионов Li^+ возрастает вследствие увеличения времени релаксации заряда на положительных ионах кремния. Уменьшение выхода ионов Li^+ при $T > 1200 \text{ К}$ хорошо совпадает с началом термического разложения силицида TaSi_2 и образованием силицида Ta_5Si_3 , который должен иметь электропроводность больше, чем у TaSi_2 . Наконец, при $T > 1600 \text{ К}$ заканчивается образование силицида Ta_4Si , а при $T > 1800 \text{ К}$ происходит его разложение, сопровождающееся диффузией кремния в объем тантала и десорбцией [5]. По-видимому, атомы кремния при столь высоких температурах занимают некоторые неравновесные положения, которые сохраняются при быстром охлаждении подложки до $T = 300 \text{ К}$. Адсорбированный на этих атомах литий обладает высоким выходом ионов при ЭСД, причем концентрация этих атомов кремния относительно мала, так как не детектируется методом оже-электронной спектроскопии. В результате этого процесса поверхность тантала становится неоднородной по работе выхода, о чем свидетельствует разность около 0.6 эВ между величинами электронной и ионной работ выхода, а также появление двух пиков на зависимости выхода ионов Li^+ при ЭСД от количества напыленного лития (рис. 3). Уменьшение потока лития и увеличение температуры ленты при адсорбции лития приводят к тому, что все атомы лития, упавшие на поверхность, успевают промигрировать к местам с наибольшей энергией связи, с которых, по-видимому, и происходит ЭСД ионов Li^+ в β_1 -фазе.

Особенно интересным является тот факт, что выход ионов Li^+ при ЭСД в области порога появления ($\sim 55 \text{ эВ}$) и выше дополнительных порогов (133 и 150 эВ) достигает максимума при разных концентрациях напыленного лития (рис. 7). Выход ионов Li^+ около порога 55 эВ достигает максимума при концентрации

лития $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, а выход выше дополнительных порогов — при $2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Объяснение этого факта, по-видимому, связано со спецификой движения иона Li^+ в этих случаях. В первом случае ион Li^{+2} , возникающий после ионизации иона Li^+ , начинает двигаться к поверхности вследствие возрастания сил изображения и уменьшения обменного отталкивания.

На расстоянии X^* происходит межатомный оже-процесс, в результате которого ион Li^{+2} снова становится ионом Li^+ , а ион Si^- превращается в ион Si^+ . Кулоновское отталкивание между ионами Si^+ и Li^+ вызывает десорбцию иона Li^+ . Вследствие отталкивания между атомами равновесное расстояние атомов до поверхности X_0 увеличивается с ростом концентрации лития, а расстояние X^* уменьшается вследствие увеличения кинетической энергии иона Li^{+2} , которую он приобретает в поле сил зеркального изображения до оже-процесса. В общем случае расстояние X^* может не соответствовать точке наименьшего сближения иона Li^{+2} с поверхностью, и тогда ион Li^+ может после межатомного оже-распада продолжить перемещение в направлении поверхности. Уменьшение X^* с ростом концентрации лития должно увеличивать вероятность выхода ионов Li^+ при ЭСД вследствие увеличения отталкивания между ионами Li^+ и Si^+ [12]. Поскольку этого не наблюдается, то, по-видимому, уменьшение времени жизни иона Si^+ вследствие металлизации адслоя лития с ростом его плотности более важно по сравнению с этим эффектом. Иная ситуация возникает в области дополнительных порогов 133 и 150 eV. Особенность при $\sim 133 \text{ eV}$ на зависимости выхода ионов Li^+ от энергии первичных электронов (рис. 6) может быть интерпретирована как следствие двойной ионизации иона Si^- с последующим оже-процессом [10]. В этом случае ион Si^- становится ионом Si^{+2} и начинает отталкивать ион Li^+ с равновесного расстояния X_0 . Примерно такая же ситуация возникает после ионизации уровня $2s$ Si и следующего за этим каскадного оже-процесса.

С увеличением концентрации лития возникает узкая полузаполненная зона электронных состояний лития. В результате при двойной ионизации иона Si^- увеличивается вероятность перехода электрона в процессе "страхивания" в эту зону, что приводит к появлению резонансного пика в области 133 eV.

При больших концентрациях адсорбированного лития зона свободных состояний расширяется и резонанс пропадает. С ростом концентрации адсорбированного лития равновесное расстояние X_0 адслоя от поверхности увеличивается из-за расталкивания соседних диполей, что само по себе приводит к уменьшению выхода ионов Li^+ вследствие уменьшения кулоновского отталкивания от ионов Si^{+2} [10]. Кроме того, вследствие металлизации адсорбированного слоя лития увеличивается вероятность нейтрализации ионов Si^{+2} за счет коллективизированных электронов слоя. Поскольку при ионизации кремния отталкивание ионов Li^+ происходит от ионов Si^{+2} , то выход ионов Li^+ уменьшается при большей

концентрации адсорбированного лития, чем после ионизации иона Li^+ , когда отталкивание происходит от ионов Si^+ . По-видимому, заряд отталкивающего иона в этом случае не играет определяющей роли в процессе ЭСД, что противоречит результатам работы [13], посвященной исследованию перезарядки ионов на металлической поверхности.

В заключение обсудим природу β_2 -фазы ионов Li^+ , которая появляется при пороге $\sim 55 \text{ eV}$ и не обнаруживает никаких дополнительных особенностей при большей энергии электронов. Максимальный выход ионов в этой фазе не коррелирует с изменением количества кремния на поверхности при прогреве ленты и напылении кремния, однако ток ионов Li^+ обратимо меняется в диапазоне температур подложки от 300 до 800 К. Этот факт позволяет предположить, что β_2 -фаза ионов Li^+ связана с атомами углерода, которые вытесняются кремнием в объеме тантала, а на свободных от кремния участках могут обратимо проникать в объем тантала или выходить на поверхность с изменением температуры [14].

Список литературы

- [1] Ш. Мюрарка. Силициды для СБИС. Мир, М. (1986).
- [2] V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov. Surface Phases on Silicon. Preparation, Structures and Properties. Wiley. N. Y. (1994).
- [3] E. Kampshoff, N. Walchli, K. Kern. Surf. Sci. **406**, 103 (1998).
- [4] J.H. Weaner, v.L. Moruzzi, F.A. Schmidt. Phys. Rev. **B23**, 2916 (1981).
- [5] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. ФТТ **39**, 8, 1481 (1997).
- [6] Д. Бигс, М.Н. Сих. Анализ поверхности методом оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир, М. (1987).
- [7] В.Н. Агеев, Б.В. Якшинский. ФТТ **37**, 2, 483 (1995).
- [8] В.Н. Агеев, Б.В. Якшинский. ФТТ **27**, 1, 99 (1985).
- [9] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.М. Михайлов, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **5**, 7 (1987).
- [10] В.Н. Агеев, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. Письма в ЖТФ **15**, 6 (1989).
- [11] Ю.К. Устинов. ЖТФ **41**, 2, 411 (1971).
- [12] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. Surf. Sci. **194**, 101 (1988).
- [13] M.A. Cazalilla, M. Lorente, R. Dier Muino, J.P. Gauyacq, D. Teillet-Billy, P.M. Echenique. Phys. Rev. **B58**, 20, 13 991 (1998-li).
- [14] Е.В. Рутыков. Автореф. докт. дисс. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб (1995).