

12,13

Формирование силицидов марганца на поверхности Si(111)7 × 7

© М.В. Гомоюнова¹, Г.С. Гребенюк¹, И.И. Пронин¹, Б.В. Сеньковский^{2,3}, Д.В. Вялых^{2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,
Dresden, Germany

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 2014 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения исследованы начальные стадии роста пленок марганца на поверхности Si(111)7 × 7, находящейся при комнатной температуре, и реакции твердофазного синтеза силицидов марганца, протекающие при отжиге этих пленок в диапазоне температур до 600°C. Показано, что нанесение Mn на поверхность кремния приводит к образованию интерфейсного силицида марганца и пленки твердого раствора кремния в марганце. Рост металлической пленки марганца начинается после нанесения ~ 6 Å Mn. При этом в диапазоне покрытий до 17 Å Mn наблюдается сегрегация кремния. Отжиг образца, на поверхность которого было нанесено 25 Å Mn, проводимый в интервале температур 200 ÷ 400°C, приводит к формированию твердого раствора Mn–Si и моносилцида марганца. Дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к перестройке MnSi в полупроводниковый силицид MnSi_{1.7}.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-00398) и Российско-Германской лаборатории в HZB BESSY II.

1. Введение

Тонкие пленки марганца и его силицидов, сформированные на поверхности монокристаллического кремния, представляют значительный научный интерес для установления закономерностей формирования межфазовых границ металл/полупроводник и их свойств. С другой стороны, они важны для практических приложений и уже находят широкое применение в современной микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, микросенсорике, фотогальванике и других сферах [1,2], а также весьма перспективны для спинтроники [3]. Создание новых приборов на основе тонких пленок силицидов марганца требует, однако, детального знания механизма их роста на начальных стадиях, а также твердофазных реакций, протекающих в системе Mn/Si при повышенных температурах. Между тем, хотя эти вопросы изучаются уже много лет [1–14], имеющиеся данные довольно противоречивы. Например, согласно [4–6], при нанесении Mn на поверхность Si(111)7 × 7, находящуюся при комнатной температуре, происходит эпитаксиальный рост пленки марганца. В то же время, по данным работы [7], в сходных условиях наблюдается формирование островковых пленок марганца, состоящих из нанокластеров. Имеются расхождения и в вопросе химического взаимодействия атомов Mn с поверхностью Si(111)7 × 7. Так, в статье [8] утверждается, что при комнатной температуре атомы Mn не взаимодействуют с кремнием. В то же время авторы работы [9] полагают, что критическим парамет-

ром здесь является скорость напыления, и при низких ее значениях (1.3 ML/min) часть наносимых на поверхность Si(111)7 × 7 атомов Mn вступает во взаимодействие с подложкой и формирует силицид марганца. Имеются неоднозначности и в результатах исследования роста пленок марганца на другой важной грани кремния — Si(100). Так в работе [3] при нанесении одного монослоя атомов Mn на поверхность Si(100)2 × 1 при комнатной температуре наблюдалось формирование интерфейсного силицида со стехиометрией, близкой к MnSi, на котором при дальнейшем напылении металла образовывались кластеры, состоящие либо из Mn, либо из богатой марганцем силицидной фазы. Согласно же данным работы [13], на интерфейсном MnSi формируется пленка твердого раствора кремния в марганце, а рост пленки марганца начинается лишь после напыления ~ 9 Å Mn.

Отмеченные расхождения в результатах исследований, по-видимому, связаны с различиями в условиях экспериментов. Поэтому выяснение закономерностей синтеза рассматриваемых пленок требует проведения экспериментов в идентичных условиях на обеих гранях кремния. В недавних работах [13,14] методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения мы детально исследовали систему Mn/Si(100)2 × 1. Целью настоящей работы является изучение в тех же экспериментальных условиях начальных стадий роста пленок Mn и твердофазных реакций силицидообразования на другой основной грани кремния — Si(111).

2. Техника эксперимента

Основные эксперименты были выполнены в Российско-Германской лаборатории на накопительном кольце HZB BESSY II (Берлин). Они проводились в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-10} mbar). Кремниевые подложки изготавливались из пластин монокристаллического кремния КЭФ-5, разориентация поверхности которых относительно низкоиндексной плоскости (111) составляла $\sim 0.2^\circ$. Методики получения атомно-чистой поверхности Si(111) 7×7 и нанесения на нее марганца описаны в работах [13,14]. Скорость напыления Mn составляла $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$, а максимальное покрытие — 25 \AA . При исследовании твердофазных реакций силицидообразования образец с напыленной пленкой Mn подвергался пятиминутным отжигам, температура которых варьировалась в диапазоне от 100°C до 600°C . Анализ элементного и химического состава образующихся силицидов марганца проводился методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения. Для этого регистрировались серии спектров остовных электронов кремния (Si 2*p*), марганца (Mn 3*p*), а также электронов валентной зоны, которые возбуждались фотонами с энергией 130 eV. Такой выбор энергии обеспечивал максимальную поверхностную чувствительность метода. Измерения проводились с использованием спектрометра CLAM, оснащенного 200 mm полусферическим анализатором. Энергетическое разрешение прибора (с учетом монохроматора) составляло 100 meV.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Начальные стадии роста пленки марганца на поверхности кремния. Экспериментальные данные, демонстрирующие чувствительность спектров фотовозбужденных электронов к напылению марганца и последующим отжигам образца, показаны на рис. 1–3. Первый из них иллюстрирует динамику изменения спектров 2*p* электронов Si. Нижний спектр соответствует чистой подложке и имеет вид, характерный для реконструированной поверхности Si(111) 7×7 [15,16]. Нанесение на поверхность кремния 2.5 \AA марганца приводит к быстрому затуханию пика кремния, заметно его сдвигу, а также к изменению формы линии Si 2*p*-электронов. Заметные изменения происходят и при дальнейшем напылении марганца в диапазоне покрытий до 12 \AA . Такое поведение спектров во многом сходно с тем, которое наблюдалось при нанесении марганца на поверхность Si(100) 2×1 и было обусловлено изменением состояния атомов кремния в процессе формирования интерфейса Mn/Si(100) [13]. При этом на ранней стадии данного процесса на грани Si(111), по-видимому, тоже имеет место химическое взаимодействие атомов марганца с кремнием, о чем свидетельствуют характерные изменения спектров 3*p*-электронов марганца, которые иллюстрируются рис. 2.

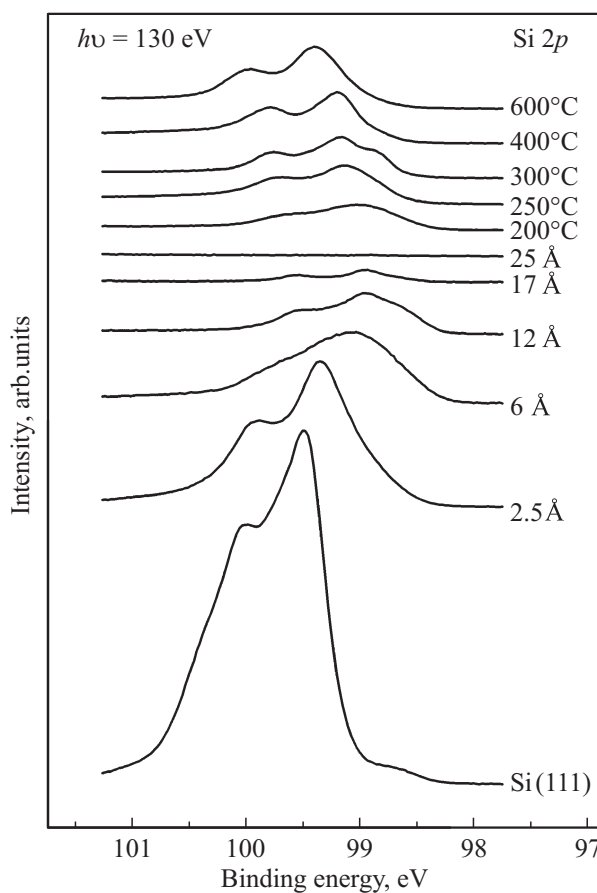


Рис. 1. Спектры 2*p*-электронов кремния, измеренные после нанесения различных доз марганца на поверхность Si(111) 7×7 при комнатной температуре, а также после отжига при различных температурах.

Из рисунка видно, что с ростом покрытия наблюдается не только увеличение интенсивности линии Mn 3*p*, но и ее смещение в область меньших энергий связи электронов. Величина этого сдвига, обусловленного изменением химического состояния атомов Mn, составляет 0.2 eV в диапазоне покрытий $2.4 \div 12 \text{ \AA}$ Mn.

В пользу формирования реакционно-способного интерфейса Mn/Si(111) свидетельствуют также характерные изменения спектров валентных электронов, представленных на рис. 3, где для наглядности сопоставления формы кривых каждый спектр нормирован на максимальное значение интенсивности. Видно, что нанесение 2.5 \AA марганца на поверхность кремния приводит к резкому росту эмиссии электронов, возбужденных из состояний вблизи уровня Ферми. Заметно усиливается при этом и эмиссия электронов в энергетическом интервале вплоть до 3 eV. При покрытиях, больших 11 \AA Mn, в спектрах доминируют два широких максимума при энергиях 0.4 и $\sim 2.9 \text{ eV}$, которые типичны для пленки металлического марганца.

Для получения более детальных сведений о формировании межфазовой границы Mn/Si(111) было прове-

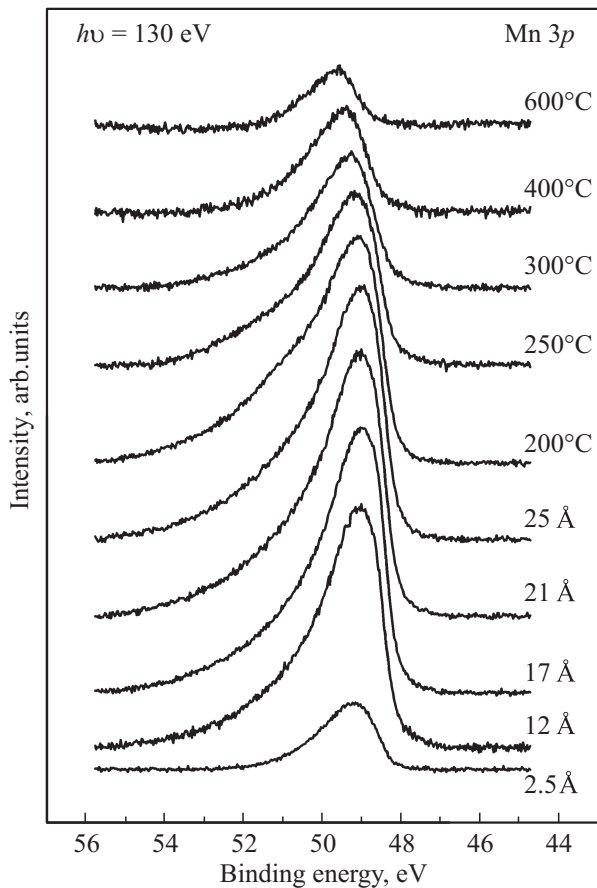


Рис. 2. Спектры $3p$ -электронов марганца, измеренные после нанесения разных доз марганца на поверхность Si(111)7 × 7 при комнатной температуре, а также после серии отжигов образца.

дено разложение измеренных Si $2p$ -спектров на элементарные составляющие, которые соответствуют различным фазам, образующимся в приповерхностной области образца. Оно было выполнено с помощью стандартной процедуры, описанной, например, в работе [17]. Полученные с ее помощью результаты иллюстрирует рис. 4, на котором анализируемые спектры приведены с вычтенным фоном и нормированы на максимумы интенсивности. Как видно из рисунка, исходный спектр чистого кремния складывается из моды B объемного кремния, соответствующей атомам Si, локализованным в узлах кристаллической решетки, и четырех поверхностных составляющих, обусловленных реконструкцией поверхности подложки. Это — моды S_A , S_R , S_P и S_D , которые соответствуют адатомам, „rest“-атомам, атомам пьедестала и димерам поверхности. Представленные результаты разложения хорошо согласуются с литературными данными [15,16].

Нанесение на поверхность образца 2.5 Å Mn приводит к исчезновению всех поверхностных мод в Si $2p$ -спектре. Это свидетельствует о том, что на данной стадии роста пленки марганца на поверхности кремния уже не оста-

ется оголенных участков с реконструированной поверхностью. Вместо поверхностных мод возникают новые компоненты I (99.56 eV), C (98.97 eV) и S (98.69 eV), которые характерны для атомов кремния, контактирующих с атомами марганца. Так, мода I соответствует интерфейсному силициду MnSi, образование которого наблюдалось в аналогичных условиях на поверхности Si(100)2 × 1 [13]. Мода C обусловлена атомами кремния, растворенными в марганце, а мода S соответствует атомам кремния, сегрегированным на островках твердого раствора Mn–Si [13].

Как видно из рис. 4, увеличение покрытия в диапазоне до 11 Å Mn приводит к существенному ослаблению мод B и I , связанных с подложкой и интерфейсным силицидом. В то же время моды C и S значительно усиливаются, что свидетельствует о формировании на поверхности образца пленки твердого раствора Mn–Si, покрытого сегрегированным кремнием. Дальнейшее напыление марганца приводит к постепенному затуханию линии Si $2p$, вызванному ростом на поверхности образца пленки чистого марганца. При этом основной вклад в сигнал кремния, наблюдаемый после нанесения 17 Å Mn дает мода C твердого раствора, а составляющая S сегрегированного кремния заметно ослабевает.

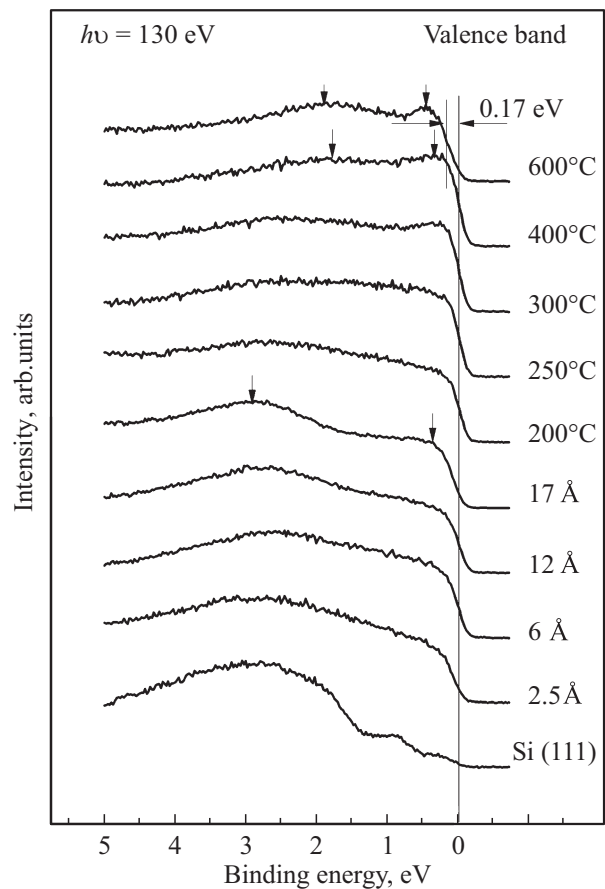


Рис. 3. Спектры валентных электронов, измеренные на разных стадиях роста пленки марганца, а также после серии отжигов образца.

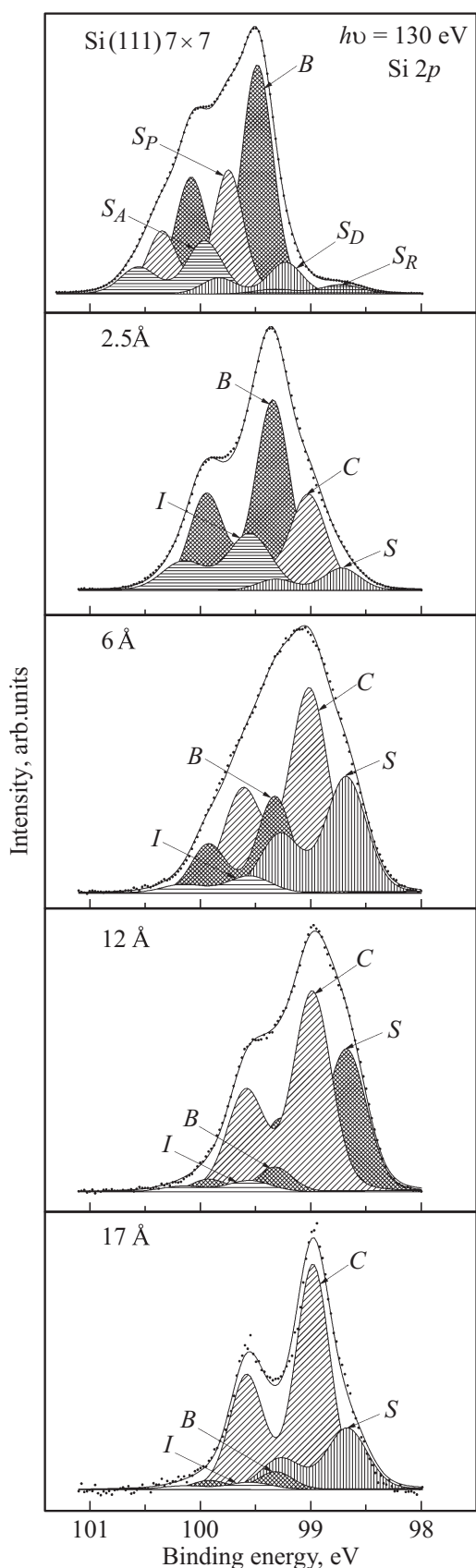


Рис. 4. Результаты разложения спектров Si 2*p*-электронов на элементарные составляющие. Разной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие различным химическим фазам.

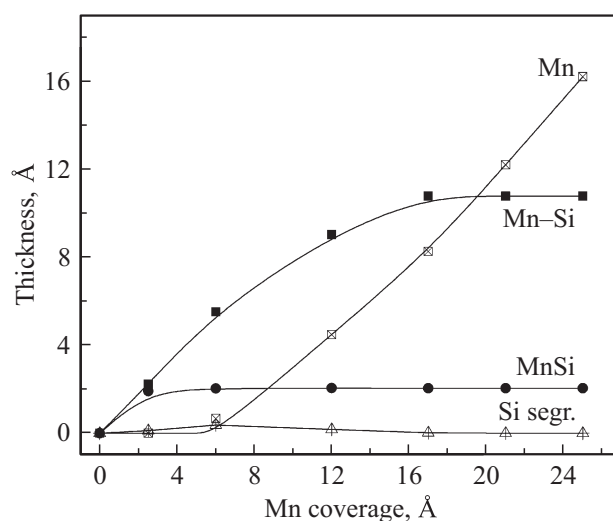


Рис. 5. Зависимости средней толщины слоев различных химических фаз, образующихся в области интерфейса Mn/Si, от величины покрытия.

Анализ зависимостей интенсивности всех наблюдаемых мод спектров кремния, а также линии марганца от степени покрытия позволяет оценить эффективные толщины слоев разных фаз, образующихся в области интерфейса Mn/Si на ранних стадиях его формирования [13]. Результаты обработки всего массива данных, полученных в настоящей работе для системы Mn/Si(111), представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что уже после первого напыления Mn на поверхности кремния образуется тонкий (2 Å) слой интерфейсного силицида марганца, толщина которого не увеличивается при последующем нанесении металла. На этом слое сразу же образуется пленка твердого раствора Mn–Si, рост которой замедляется после нанесения 9 Å Mn в связи с началом формирования на ней пленки чистого марганца.

Таким образом, нанесение атомов марганца на поверхность Si(111)7 × 7 при комнатной температуре сначала приводит к образованию тонкого слоя интерфейсного силицида MnSi, затем к росту островковой пленки твердого раствора кремния в марганце и, наконец, к формированию металлической пленки марганца.

3.2. Термостимулированные реакции силицидообразования. Рассмотрим теперь изменения спектров фотовозбужденных электронов, обусловленные диффузионными процессами и химическими реакциями, стимулированными отжигами образца. Наиболее наглядным свидетельством протекания этих процессов в данной системе может служить появление в фотоэлектронном спектре линии Si 2*p*-электронов, полностью затухшей после нанесения на поверхность кремния 25 Å Mn (см. рис. 1). Эта линия вновь наблюдается в спектре после отжига образца до температуры 200°C. Дальнейшие отжиги, проводимые при более высоких температурах, приводят к усилению пика кремния и

постепенному его сдвигу в сторону бóльших энергий связи, что отражает изменение химического состояния атомов кремния в результате реакций силицидообразования.

Экспериментальные данные, иллюстрирующие динамику изменения спектров Mn 3*p*-электронов, показаны в верхней части рис. 2. Из рисунка видно, что для пленки металлического марганца рассматриваемая линия спектра представляет собой широкий асимметричный пик, максимум которого соответствует энергии 49.0 eV. Отжиг образца при 200°C приводит к незначительному уменьшению интенсивности линии, а также к ее небольшому сдвигу в область больших энергий связи, что свидетельствует о начале термостимулированных процессов. Дальнейшее повышение температуры усиливает отмеченные тенденции. Так, после отжига при 300°C максимум спектра Mn 3*p*-электронов наблюдается при энергии 49.3 eV, а после прогрева при 600°C он сдвигается к энергии 49.6 eV. При этом интенсивность линии падает примерно в 10 раз по сравнению с ее исходным значением.

Что касается спектров электронов валентной зоны, то они также претерпевают заметные изменения при достижении температуры 200°C (рис. 3). После такого отжига значительно возрастает эмиссия электронов из состояний, локализованных в диапазоне энергий от уровня Ферми до примерно 2 eV. Последующие отжики при более высоких температурах (250–400°C) постепенно приводят к появлению максимумов при энергиях 0.35 и 1.75 eV, которые типичны для спектра валентных электронов моносилицида марганца MnSi [14].

Следующая стадия процесса силицидообразования протекает при температуре отжига, равной примерно 600°C. Как видно из рис. 3, после такого отжига верхний край спектра валентной зоны сдвигается к уровню Ферми на 0.17 eV. Это наглядно демонстрирует изменение электронных свойств приповерхностной области образца, которая после прогрева приобретает свойства полупроводника. Поскольку единственным полупроводниковым силицидом марганца является соединение MnSi_{1.7}, можно заключить, что именно этот силицид образуется на поверхности образца. Сделанный вывод хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [18,19].

Для получения более детальных сведений об изменениях, происходящих в приповерхностной области образца при повышенных температурах, было проведено разложение Si 2*p*-спектров на составляющие. Результаты его показаны на рис. 6. Как видно из рисунка, отжиг при 200°C приводит к появлению широкого пика Si 2*p*-электронов, вклад в который дают несколько компонент. Большая часть этих мод (C, S, B и I) уже наблюдались в спектрах, полученных в ходе нанесения марганца на кремний (рис. 4). Наиболее интенсивными составляющими спектра являются моды твердого раствора кремния в марганце (C) и сегрегированного кремния (S), появление которых свидетельствует о протекании

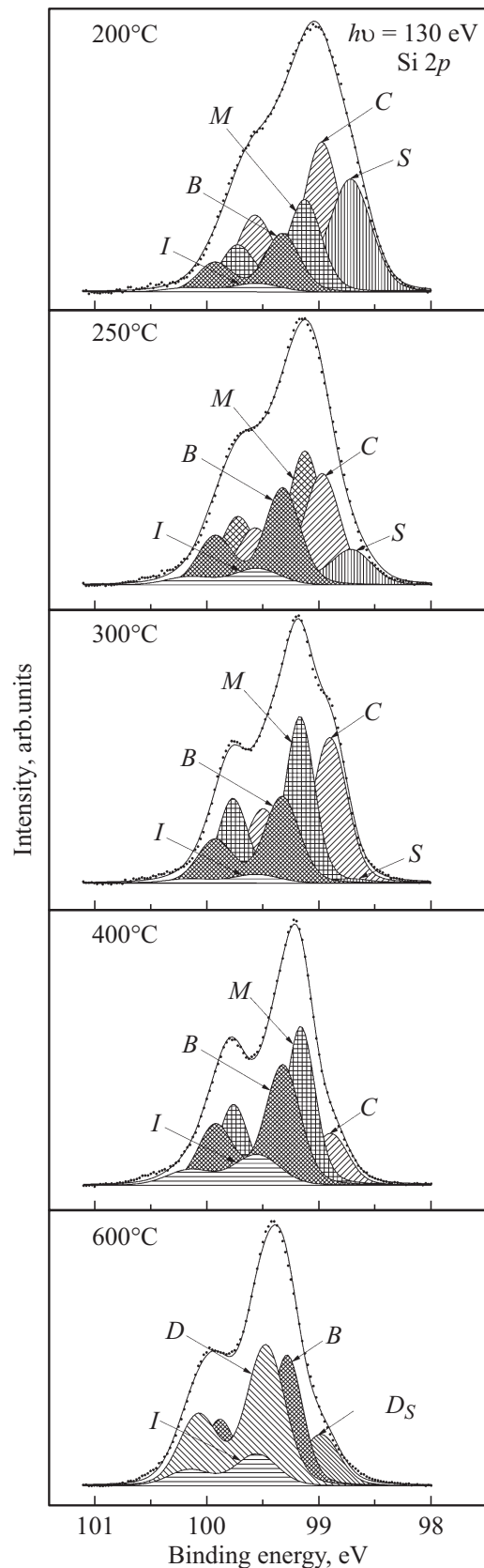


Рис. 6. Результаты разложения спектров Si 2*p*-электронов, измеренных после отжигов образца при разных температурах, на элементарные составляющие.

Эффективные толщины (в Å) слоев различных химических фаз, образующихся в процессе отжига образца при различных температурах

Фаза	200°C	300°C	400°C	600°C
Сегрегированный Si	0.5	0.1	0	—
Твердый раствор Mn–Si	4.8	3.0	1.4	—
MnSi	4.1	5.4	3.8	—
MnSi _{1.7}	—	—	—	4.4
Интерфейсный силицид	1.8	1.7	1.8	1.8

диффузионных процессов, приводящих к трансформации пленки марганца в указанный твердый раствор. Сегрегация кремния на поверхности образца, по-видимому, обусловлена меньшей величиной свободной энергии его поверхности по сравнению с металлом [20,21]. Что же касается моды *B* объемного кремния, то ее присутствие вызвано либо малостью толщины образовавшегося слоя раствора Mn–Si (из-за диффузии основной части нанесенного Mn вглубь кремниевой подложки), либо частичным „оголением“ поверхности образца в результате проведенного отжига. Новой компонентой анализируемого спектра является мода *M*, характеризующая энергией связи 99.13 eV. Она усиливается при последующих отжигах и становится доминирующей в спектре после прогрева образца до 400°C. Поскольку в этих условиях, как отмечалось выше, на поверхности образца формируется моносилцид марганца, компоненту *M* спектра следует идентифицировать как соответствующую MnSi.

Повышение температуры отжига до 600°C приводит к дальнейшему изменению формы линии Si 2*p*-спектра. В нем исчезает мода *M*, а вместо нее появляется мода *D* с энергией связи 99.48 eV. Соответствующая ей фаза является полупроводниковой, и, согласно описанным выше результатам, она должна быть отождествлена с силицидом MnSi_{1.7}. Мода *D*_S-спектра является поверхностной составляющей моды *D*.

На основе рассмотренных результатов разложения Si 2*p*-спектров на составляющие были построены зависимости интенсивностей всех мод спектров от температуры отжига. Опираясь на эти данные, а также соответствующие значения интенсивности линии Mn 3*p*, мы оценили эффективные толщины слоев различных химических фаз, образующихся после отжига в приповерхностной области образца глубиной ~ 15 Å, соответствующей глубине зондирования использованного метода. При этом полагалось, что содержание кремния в этих слоях увеличивается с глубиной. Полученные результаты приведены в таблице. Обращает на себя внимание, что пленка чистого марганца полностью исчезает после отжига образца при температуре 200°C. Вместо нее на поверхности появляется субмонослойная пленка сегрегированного кремния с эффективной толщиной 0.5 Å. Ниже располагаются слои твердого раствора кремния в марганце (4.8 Å), моносилцида марганца

(4.1 Å) и интерфейсного силицида (1.8 Å). Большая же часть нанесенного марганца растворилась в кремниевой подложке.

Повышение температуры отжига приводит к исчезновению сегрегированного кремния и уменьшению толщины слоев твердого раствора Mn–Si и силицида MnSi. В этом плане поведение рассматриваемой системы сходно с тем, что мы ранее наблюдали для системы Mn/Si(100) [14]. Однако если ранее пленки Mn–Si и MnSi не были сплошными, то в данном случае они практически полностью покрывают подложку. Появление оголенных участков поверхности кремния происходит лишь при температуре 600°C, когда сплошность пленки силицида MnSi_{1.7} составляет примерно 75%.

4. Заключение

Таким образом, анализ фотоэлектронных спектров, полученных на начальных стадиях роста пленки марганца на поверхности Si(111)7 × 7, показал, что, как и в случае системы Mn/Si(100)2 × 1, интерфейс Mn/Si, образующийся при комнатной температуре, не является атомно-резким. Росту пленки чистого марганца, начинающемуся после напыления ~ 6 Å Mn, предшествует формирование интерфейсного моносилцида марганца и пленки твердого раствора кремния в марганце, толщина которой достигает ~ 10 Å. При этом в диапазоне покрытий до ~ 17 Å Mn на поверхности образца имеется сегрегированный кремний. Отжиг монокристалла кремния, на поверхность которого было нанесено 25 Å Mn, приводит к трансформации пленки марганца в твердый раствор Mn–Si и моносилцид марганца. Эти процессы протекают в диапазоне температур 200÷400°C. Дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к перестройке MnSi в полупроводниковый силицид MnSi_{1.7}.

Список литературы

- [1] S.L. Zhang, M. Ostling. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **28**, 1 (2003).
- [2] A.L. Schmitt, J.M. Higgins, J.R. Szczech, S. Jin. J. Mater. Chem. **20**, 223 (2010).
- [3] C.A. Nolph, E. Vescovo, P. Reinke. Appl. Surf. Sci. **255**, 7642 (2009).
- [4] M.M.R. Evans, J.C. Glueckstein, J. Nogami. Phys. Rev. B, **53**, 4000 (1996).
- [5] S.M. Shivaprasad, C. Anandan, S.G. Azatyan, Y.L. Gavriljuk, V.G. Lifshits. Surf. Sci. **382**, 258 (1997).
- [6] T. Nagai, S. Ohuchi, Y. Matsuoka, S. Hasegawa. Surf. Sci. **419**, 134 (1999).
- [7] S. Azatyan, M. Iwari, V.G. Lifshits. Surf. Sci. **589**, 106 (2005).
- [8] K.H. Kim, J.D. Lee, J.J. Lee, S.W. Han, J.-S. Kang. J. Korean Phys. Soc. **51**, 1032 (2007).
- [9] S. Azatyan, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iuami. Appl. Surf. Sci. **237**, 105 (2004).

- [10] E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, F. Parmigiani, M.C. Mozzati. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 152503 (2010).
- [11] S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *Surf. Sci.* **605**, 289 (2011).
- [12] T. Suzuki, T. Lutz, B. Geisler, P. Kratzer, K. Kern, G. Costantini. *Surf. Sci.* **617**, 106 (2013).
- [13] С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин. *ФТТ.* **56**, 2, 375 (2014).
- [14] С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин. *ФТТ.* **56**, 4, 779 (2014).
- [15] R.I.G. Uhrberg, T. Kaurila, Y.-C. Chao. *Phys. Rev. B* **58**, R1730 (1998).
- [16] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, S.L. Molodtsov. *J. Appl. Phys.*, **104**, 104914 (2008).
- [17] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. *ЖТФ* **74**, 10, 1 (2004).
- [18] E. Karhu, S. Kahwaji, T.L. Monchesky, C. Parsons, M.D. Robertson, C. Maunders. *Phys. Rev. B* **82**, 184417 (2010).
- [19] Y.C. Lian, L.J. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 358 (1986).
- [20] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 11134 (1994).
- [21] M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronichikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **601**, 5069 (2007).