

Стратификация границы раздела Fe/Si(001)2×1 отжигом смачивающего слоя

© Н.И. Плюснин

Военная орденов Жукова и Ленина Краснознаменная академия связи им. маршала Советского Союза С.М. Буденного Министерства обороны РФ,
194064 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: plusnin@dvo.ru

Поступило в Редакцию 26 июля 2022 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2022 г.

Принято к публикации 5 октября 2022 г.

Исследование границы раздела Fe/Si(001)2×1 в процессе ее формирования проводили методами дифракции медленных электронов (LEED), спектроскопии оже-электронов (AES), спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) (все *in-situ*) и после выгрузки из камеры — методом атомно-силовой микроскопии (AFM). Пленки Fe на Si(001)2×1 получали при температурах подложки и источника 30°C и соответственно 1250°C. Смачивающий слой (WL) Si(001)2×1-Fe формировали отжигом на стадиях роста 1 монослой (ML) и 3 ML при температурах 500°C и соответственно 250°C. Анализ и интерпретация полученных данных с учетом возможных схем поверхностных реакций показал, что после отжига при толщине 1 ML состав слоев (сверху вниз) пленки Fe соответствовал 2 ML Si/Fe. А с увеличением толщины до 2 ML он изменился на Fe/Si/Fe и до 3 ML на Fe–FeSi. Затем после отжига пленки толщиной 3 ML он изменился на FeSi. При 4 ML произошло формирование двухслойной пленки FeSi/FeSi₂. И далее при 7 ML и 10 ML состав слоев пленки изменился на Fe₃Si/FeSi₂ и соответственно Fe/Fe₃Si/FeSi₂. При этом верхний слой Fe₃Si при 7 ML покрылся 0.6 ML сегрегированного Si. А верхний слой Fe при 10 ML после осаждения и отжига при 250°C покрылся 0.3 ML и соответственно 0.6 ML сегрегированного Si. В последней пленке Fe, латеральный размер зерен и средняя высота рельефа пленки составили 10–20 nm и соответственно ~ 0.4 nm.

Ключевые слова: граница раздела, смачивающий слой, многослойная пленка, состав слоев, схемы поверхностных реакций, Fe, Si(001)2×1.

DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54076.191-22

Введение

Несовершенство контакта металл–кремний, используемого в нанoeлектронике, связано тем, что рост металла на кремнии начинается с перемешивания с подложкой и образования силицидного слоя, который ухудшает транспортные характеристики контакта. Дело в том, что по мере формирования контакта накапливается скрытая энергия напряжений и после некоторого порога эта энергия самопроизвольно выделяется в виде тепловой энергии, что усиливает диффузию и вызывает реакцию с перемешиванием на границе раздела и образованием необъемных и объемных силицидных фаз.

Один из путей улучшения характеристик контакта — использование прослоек различных двумерных (2D) материалов (например, MoS₂ и WS₂ [1]), которые предотвращают образование дефектов, сплавов и химических соединений на границе раздела. Тем не менее важно получить стабильный и ультратонкий контакт металл–полупроводник без введения каких-либо посторонних материалов. Перспективным способом получения такого контакта могло бы быть его замораживание путем осаждения металла при пониженной температурой пара и комнатной температуре подложки и последующий умеренный (не вызывающий нарушение

сплошности слоя) отжиг на стадии формирования смачивающего слоя.

Недавно при замораживании контакта после двух монослоев (2 ML) был открыт рост „нанofазного“ или нанокластерного смачивающего (сокращенно *v*-WL) слоя металла толщиной 2–4 ML [2], формирование которого согласуется с теорией зарождения и роста на некогерентной границе раздела [3] и подтверждается экспериментальными исследованиями [4–7]. Обнаружение *v*-WL позволяет по-новому взглянуть на физику формирования границы раздела металл–полупроводник и имеет большое практическое значение для создания твердотельных наноструктур электроники. Управление температурой подложки (отжиг), а также тепловой мощностью и геометрией потока паров металла позволяет изменять толщину и состав *v*-WL [8] и тем самым влиять на структурное состояние металлической пленки и ее контакта с кремнием.

Исследования начальных стадий роста Fe на монокристаллическом кремнии проводились давно, но их результаты были не совсем ясными и часто противоречивыми [9–12]. В частности, в работе [9] на основании полученных данных утверждалось, что рост Fe на Si(001) сопровождается перемешиванием, активируемым реакцией на границе раздела Si с Fe. Но при

этом не учитывалась сегрегация кремния — выделение его нерастворимых излишков на поверхности пленки. Другой пример — это исследование роста Fe на Si, проведенные в работе [11]. В этой работе по положению максимума функции распределения радиальных атомов ($1.9\text{--}2.0\text{ \AA}$), определенного по тонкой структуре пика $L_{23}\text{-Fe}$ (710 eV) электронного спектра потерь, был сделан вывод о том, что при $3\text{--}4\text{ ML}$ Fe образуется силицид. Но это положение не соответствовало положению максимума в силицидах, полученным отжигом более толстой пленки 70 \AA [11], поскольку для них положение этого максимума находилось в диапазоне $2.3\text{--}2.6\text{ \AA}$.

На наш взгляд, неточность интерпретации результатов в этих работах, а также в ряде других ранних работ, связана с тем, что не учитывалась возможность формирования сегрегированного и смачивающего слоев, которые могут иметь необъемную атомную структуру и плотность. Поэтому количественный анализ состава проводили без учета этих слоев. А использование стандартного режима оже-анализа при высокой энергии пучка затрудняло этот учет. Кроме того, не учитывалась совместимость оже-анализа по глубине зондирования с другими методами, такими как спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) или фотоэлектронная спектроскопия. Пренебрежение этими факторами в работах [13–16] требует пересмотра сделанных в них выводов. Более того, в этих работах не учитывалось влияние температуры подложки и/или паров металла и других условий осаждения (геометрия, скорость осаждения и т.д.). Хотя известно, что снижение температуры подложки с 300 до 100 K [17–20] и снижение тепловой мощности паров металла [8] замораживают границу раздела и сдвигают все стадии роста в область меньшей толщины. Все это сделало невозможным обобщение результатов исследований различных авторов и групп.

По этой причине мы исследовали рост пленки Fe на Si(001) в идентичных условиях роста (в одной камере, на одном держателе, с одним источником), при идентичных и оптимальных условиях анализа при одинаковой для спектроскопии оже-электронов (AES) и EELS глубине зондирования 3 ML , с минимальной теплоотдачей пара и с учетом зависимости от температуры подложки.

Тем не менее роль смачивающего и сегрегированного слоев в формировании границы раздела Fe/Si-подложка ранее не изучались. Кроме того, плотность растущих фаз не сравнивали с плотностью объемных фаз того же состава. Потребовались дальнейшие исследования [4–6], в которых с помощью EELS и атомно-силовой микроскопии (AFM) [5,6] удалось показать, что $\nu\text{-WL}$ является неплотной структурно-неоднородной фазой и имеет нанокластерную структуру (последний факт подтверждается также данными работы [16]).

Однако роль смачивающих и сегрегированных слоев в формировании контакта сильнее бы проявилась, если бы он был приведен в более равновесное состояние. С этой целью в настоящей работе смачивающий слой Fe на Si(001) был отожжен и уже на нем был сформирован

контакт. Оказалось, что двумерно-слоистый характер состава этого слоя, при росте на нем Fe, приводит к образованию прослойки FeSi_2 , которая способствует формированию достаточно стабильной стратифицированной нанопленки $\text{Fe/Fe}_3\text{Si/FeSi}$, покрытой сегрегированным кремнием.

1. Материалы, методы и техника проведения эксперимента

Эксперимент проводили в сверхвысоковакуумной (UHV) камере, оснащенной электронным спектрометром для анализа спектров AES и EELS и анализатором дифракции медленных электронов (LEED) (оба от RIBER). Осаждение Fe проводили из ленточного источника Fe на небольшом ($\sim 2\text{ cm}$) расстоянии до двух подложек Si. Эти подложки монтировали на вращающемся держателе, с помощью которого их размещали напротив источников. В качестве подложек использовали коммерческие кремниевые пластины n -типа Si(100) с удельным сопротивлением $\rho = 4.5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$, из которых вырезали прямоугольные образцы размером $18.0 \times 5.0 \times 0.42\text{ mm}$. Для получения атомарно чистой поверхности образцов, их химически очищали, монтировали на держатель образцов, загружали в UHV-камеру и очищали высокотемпературным флэш-отжигом при $T = 1200^\circ\text{C}$ в соответствии с процедурой, описанной ранее в [8].

Пленки Fe осаждали многочисленными короткими импульсами при температуре подложки $\sim 25^\circ\text{C}$ путем испарения при 1250°C более толстого покрытия Fe на Ta-фольге. Это покрытие на Ta-фольге, в свою очередь, получали испарением брусочка железа, помещенного в спираль из W-проволоки, нагретой до 1550°C . Образцы отжигали при $T = 500$ и 250°C для толщин пленок железа $d_{\text{Fe}} = 1\text{ ML}$ и соответственно $d_{\text{Fe}} = 3\text{ ML}$, а также при 250°C для $d_{\text{Fe}} = 10$. После осаждения каждой порции железа, а также после отжига, регистрировали спектры AES и EELS при энергии первичных электронов $E_p = 300\text{ eV}$. После выгрузки на воздух, образцы с пленками Fe (10 ML) исследовали методом AFM.

Толщину пленки Fe определяли по скорости осаждения. При этом первоначально скорость осаждения калибровали с использованием кварцевых микровесов. После этого скорость осаждения корректировали по скорости затухания оже-пика Si от подложки в зависимости интенсивности оже-пика Si от подложки от толщины пленки Fe, используя для этого рекуррентный метод количественного оже-анализа. Толщина слоя определяет количество в нем атомов и предполагает, что атомы в нем имеют такую же поверхностную плотность, как и в подложке. Это определение обычно используется для очень тонких пленок и дается в двух разных единицах измерения: 1) нанометры (или ангстремы) и 2) количество монослоев. В первом случае — это объем, занимаемый

атомами, деленный на площадь поверхности, занимаемой атомами. Во втором случае — это количество осажденных атомов, деленное на количество атомов в одном монослое подложки для данной грани подложки.

Во втором методе использовали два фактора. Первый фактор заключался в том, что приращение толщины (Δd) пленки Fe и временные интервалы были постоянными для каждого осаждения за счет стабильности скорости осаждения из источника. И второй фактор заключался в том, что оже-сигнал на начальной стадии роста, слабо зависел от моды роста (перемешивание или псевдослоистый рост). Для обеспечения второго фактора, устанавливали глубину зондирования 3 ML.

Сначала по первым точкам зависимостей пиков AES Si и Fe от d (при толщине пленки менее 1 ML) оценивали Δd (разницу толщин для соседних точек) для простейшей двухслойной модели псевдослоистого роста (в первом приближении). После этого определяли реальный механизм роста во втором приближении (зависимость и состава слоистой пленки от толщины) и, далее, значение Δd корректировали по следующим точкам, но в новой модели (во втором приближении) с составом слоев, соответствующих найденному механизму роста. Окончательно определение общей толщины состояло из умножения Δd на число шагов Δd . Во втором приближении состав и толщину слоев определяли в трехслойной модели: „s-Si/Fe_xSi/Si-подложка“, где s-Si — сегрегированный Si. При этом для оже-сигналов Fe и Si от различных слоев использовали формулы, соответственно: $(I/I^0)[1 - \exp(-d/L)]$ и $(I/I^0)\exp(-d/L)$ при $L = 3 \text{ ML}$ ($E_p = 300 \text{ eV}$ [4]), где L — глубина зондирования при оже-анализе.

2. Результаты и обсуждение

После нанесения 1 ML Fe на Si (001)2×1 LEED-картина чистой поверхности (рис. 1, *a* — светло-зеленые рефлексы на темно-зеленом фоне (в онлайн версии); часть картины закрыта держателем образцов) изменилась на фон с очень слабыми по интенсивности рефлексами (рис. 1, *b*). А после отжига 1 ML Fe при 500°C этот фон исчез и LEED-картина трансформировалась в менее яркую, чем для чистой поверхности Si(001)2×1, структуру Si(001)2×1-Fe (рис. 1, *c*), которая, как показал AES-анализ (см. ниже) соответствует 2 ML эпитаксиального Si на двумерном слое Fe. При дальнейшем осаждении независимо от отжига LEED-картина приобрела фон без каких-либо рефлексов, аналогичный показанному на рис. 1, *d* для 4 ML. Фон на картинах LEED во всех случаях свидетельствует о нанокристаллической структуре пленки, в которой диаметр нанокристаллов не превышает длины когерентности LEED равной 10–20 nm (что справедливо при энергии 50–100 eV).

На рис. 2 показаны полученные спектры AES и соответственно EELS, которые сгруппированы в семейства, чтобы показать зависимость спектров от толщины

(справа от спектров) осажденного железа. На рис. 3, *a* показаны амплитуды оже-пиков $I_{\text{Fe}}(d)$ и $I_{\text{Si}}(d)$ в зависимости от толщины и расчетные кривые (пунктирные линии) для модели псевдослоистого роста. На рис. 3, *b* показана зависимость толщины сегрегированного Si от толщины Fe для двух моделей: s-Si/Fe/Si-подложка и s-Si/Fe₃Si/Si-подложка.

Расчетные кривые (пунктир) на рис. 3, *a* показывают экспоненциальное $I_{\text{Fe}}^0/I_{\text{Si}}^0 \exp(-d/L)$ изменение оже-сигнала для глубины зондирования $L = 3 \text{ ML}$ и экспериментально-установленного отношения $I_{\text{Fe}}^0/I_{\text{Si}}^0 = 0.75$ для объемных образцов Fe и Si. На рис. 3, *a* разрывы, скачки и отклонения сплошных AES-кривых от пунктирных кривых показывают стадии: (I) 0–1 ML Fe — роста WL, (II) отжиг 1 ML Fe — перестройки WL, (III) 2 ML Fe — роста WL, (IV) 3 ML Fe — роста ν -WL, (V) отжиг 3 ML Fe — перестройки ν -WL, (VI) 4 ML Fe — роста железа, (VII) 5–7 ML Fe — роста силицида железа, (VIII) 8–10 ML — роста Fe и (IX) 10 ML (отжиг) — агломерации пленки Fe.

На стадии роста (I) слабое отклонение точек Si и Fe от пунктирных кривых (расчет кривых производился в соответствии с уравнениями, приведенными в разд. 1) свидетельствует (аналогично результатам [14]) о псевдослоистом росте WL Fe (в котором в отличие от послойного роста каждый следующий слой начинается раньше завершения предыдущего из-за дефектов поверхности подложки и неравновесных условий роста).

Неодинаковое отклонение точек в пунктирном круге для Si и Fe после стадии отжига (II) свидетельствует о погружении Fe под слой Si: оценка глубины погружения по затуханию оже-пика Fe дает ее значение 2 ML. На стадии роста (III) близость экспериментальных точек к пунктирной кривой снова показывает псевдослоистый рост Fe с формированием трехслойной пленки Fe(1 ML)/Si(2 ML)/Fe(1 ML).

На стадии роста (IV) небольшое и равное отклонение экспериментальных точек от пунктирной кривой показывает перемешивание нижних слоев и формирование слоистой пленки Fe(1 ML)/FeSi(2 ML). После отжига ν -WL на этапе (V) равное отклонение точек от пунктирной кривой показывает формирование FeSi ν -WL толщиной 3 ML.

На стадии (VI) в процессе роста Fe напряжения в пленке FeSi релаксируют с выделением энергии, при этом пленка уплотняется, а приграничный слой подложки разуплотняется с выделением кремния, и происходит перемешивание этого кремния с пленкой, образование силицида, а затем и сегрегация излишка кремния, который не растворился в силициде, на поверхности пленки. Это приводит к образованию и эпитаксиальной кристаллизации FeSi₂ в нижних слоях (см. данные EELS ниже). Сегрегации кремния на поверхности верхнего слоя пленки FeSi соответствует большее отклонение точки Si от пунктирной кривой при 4-х ML по отношению к точке Fe (рис. 3, *a*). В конечном итоге, происходит формирование слоистой плен-

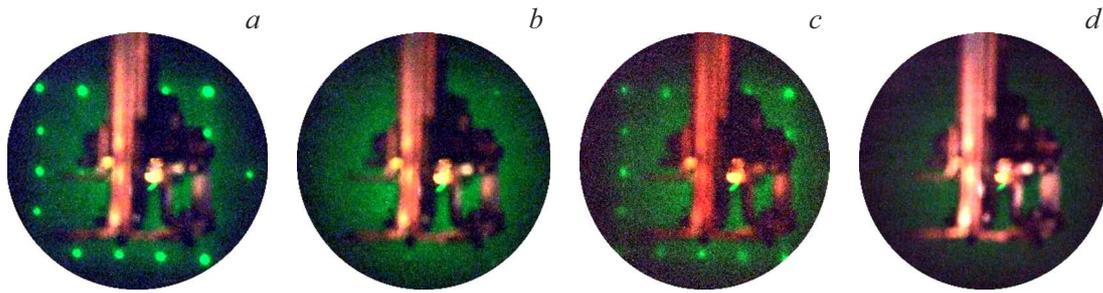


Рис. 1. LEED-картины пленок Fe на Si(001)2×1 до (a) и после (b) осаждения 1 ML Fe, после отжига 1 ML Fe при $T = 500^\circ\text{C}$ (c), а также после осаждения монослоя Fe поверх ν -WL (d) (4 ML).

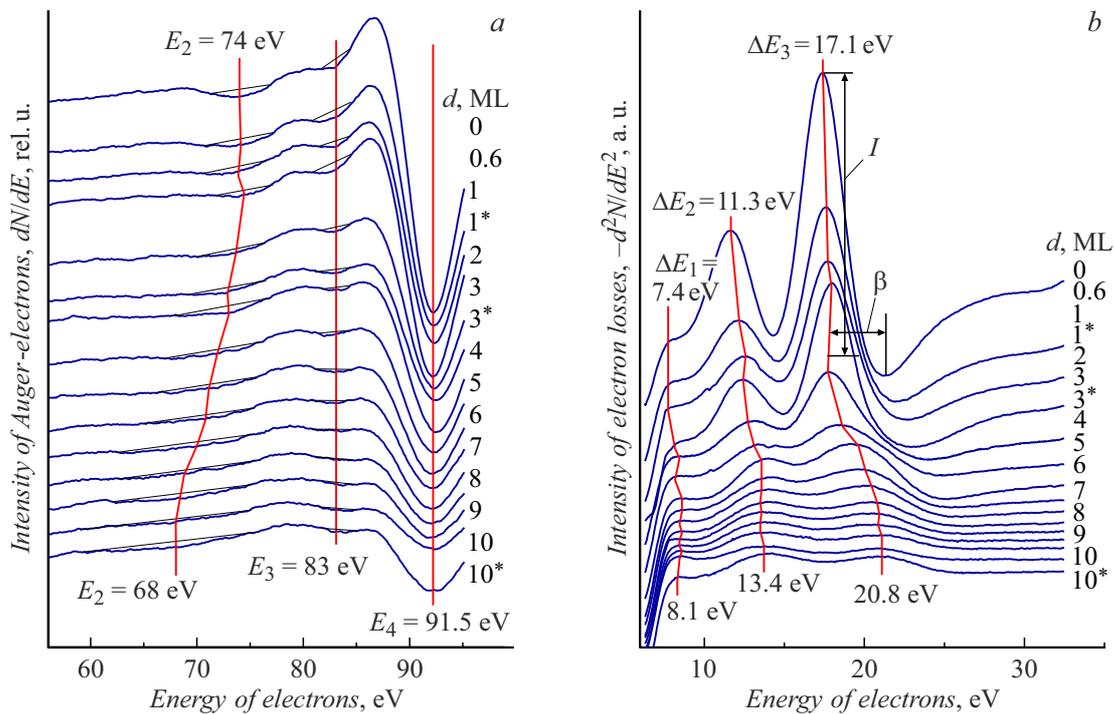


Рис. 2. Спектры AES- (a) и EELS-пленок (b) Fe на Si(001)2×1. Линии — гиды для глаз, которые указывают положение пиков: a — E_4 — главного оже-пика Si, а E_2 и E_3 — его плазменных и межзонных сателлитов в AES; b — E_1 — пиков межзонных переходов, а ΔE_2 и ΔE_3 — пиков поверхностных и соответственно объемных плазменных потерь в EELS.

ки FeSi(1 ML)/FeSi₂(3 ML) в соответствии со схемой химической реакции: $1\text{Fe} + 3\text{FeSi} + 4\text{Si} = 1\text{FeSi} + 3\text{FeSi}_2$, где „+4Si“ — кремний, выделившийся из подложки и поступивший в пленку при реакции перемешивания.

Затем на стадии (VII) поверх 3-х ML FeSi₂ происходит формирование пленки s -Si/(1–3) ML Fe₃Si. А на стадии (VIII) поверх Fe₃Si вырастают 1–3 монослоя Fe. При этом излишняя часть Si, пришедшая из подложки в процессе ее релаксации, сегрегирует на поверхности пленки.

На рис. 3, b видно, что по мере роста Fe₃Si (стадия VII: 5–7 ML Fe), толщина сегрегированного Si почти не изменяется, а по мере роста Fe — падает. При отжиге она увеличивается как для смачивающего слоя, так и для нанопленки Fe.

Очевидно, сегрегированный кремний понижает энергию системы пленка–подложка и играет стабилизирующую роль. Расчеты (рис. 3, b) показали, что при переходе от Fe₃Si (стадия VII) к Fe (стадия VIII) толщина s -Si изменяется от 0.6 до 0.3 ML. Небольшое отклонение точек на рис. 3, a после отжига 10 ML Fe (стадия IX) указывает на незначительную агломерацию пленки Fe. При этом количество сегрегированного на ней Si, как показывает рис. 3, b увеличилось от 0.3 до 0.6 ML.

Таким образом, до 1 ML сначала происходит химическая адсорбция Fe и при 1 ML, 1 ML^(*), 2 ML, 3 ML и 3 ML^(*) (где ^(*) — означает „после отжига“), растут слоистые или однородные смачивающие слои, соответственно: Fe; Si/Fe; Fe/Si/Fe; Fe/FeSi и FeSi. Осаждение 1-го ML Fe на ν -WL состава FeSi приводит к превыше-

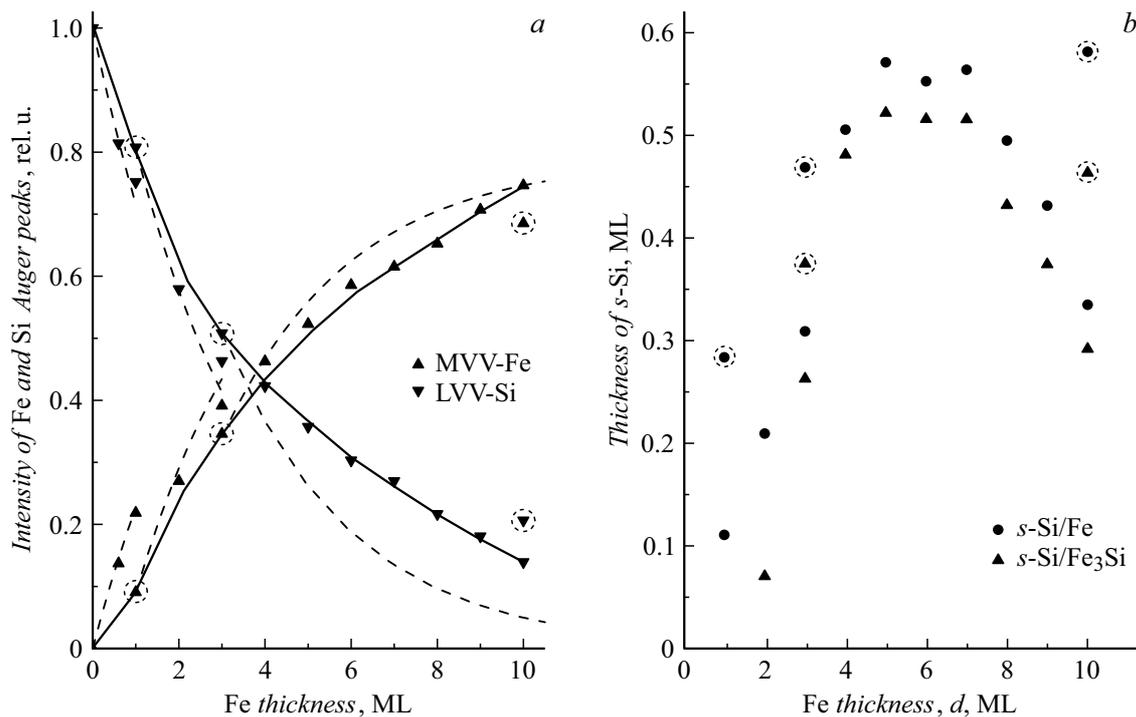


Рис. 3. Зависимости от толщины Fe: *a* — интенсивности оже-пиков Si (▼) и Fe (▲), после осаждения (точки) и отжига (точки в пунктирных кругах при 1, 3, 10 ML) пленок Fe на Si(001); *b* — толщины сегрегированного Si для трехслойных моделей: *s*-Si/Fe/Si-подложка и *s*-Si/Fe₃Si/Si-подложка (в кружочках — после отжига). Пунктирные кривые — модель псевдослоистого роста и сплошные линии — экспериментальные зависимости.

нию его порога стабильности, происходит разрушение ν -WL и образуется новая более стабильная слоистая пленка FeSi/FeSi₂ с объемной фазой FeSi₂. Впоследствии поверх FeSi₂ образуются и растут нанокристаллы объемных Fe₃Si и Fe, покрытые сегрегированными атомами Si. Образование нанокристаллов Fe₃Si и Fe происходит в соответствии с теорией некогерентной границы раздела с большим рассогласованием решеток [21], а сегрегация Si — в соответствии с принципом минимизации свободной энергии (см. [22]).

Дополнительную информацию о механизме роста позволяют получить данные об энергетическом положении E_2 оже-пика (рис. 2, *a*) и разности энергий $E_4 - E_2$ в спектрах AES в зависимости от толщины (рис. 4). Значения этой разности показывают увеличение электронной и атомной плотности внутри поверхностного слоя в пределах глубины 3 ML, который, кроме пленки, может содержать слой Si, граничащий с подложкой, и слой сегрегированного Si.

До 4-х ML, как видно из рис. 2, *a* и 4, величина $E_4 - E_2$ значительно меньше энергии плазмона в объемных фазах системы Fe-Si (см. ниже) и близка к таковой для подложки Si. Это можно объяснить образованием в пленке низкоразмерных слоистых 2D WL (1–2 ML) и кластерных ν -WL (2–3 ML) со сниженной (за счет адаптации их структуры к подложке) плотностью. Эти смачивающие слои представляют собой двумерную-слоистую или неоднородную вдоль поверхности систе-

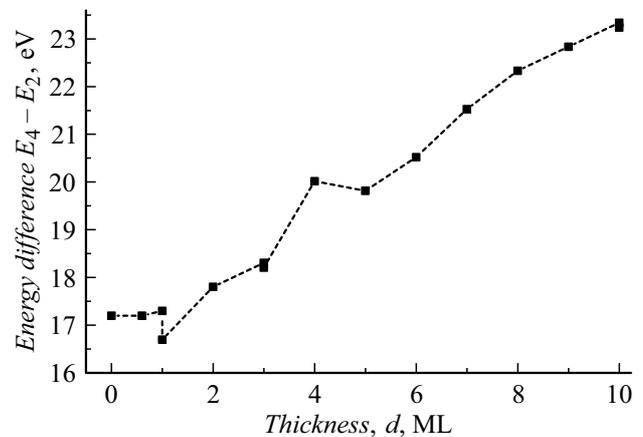


Рис. 4. Зависимость разности энергий $E_4 - E_2$, характеризующей концентрацию электронной плазмы в межатомных связях атомов Si, от толщины.

му, в которой атомы Fe, примыкающие к подложке, связаны ней химически. Эта связь вызывает растягивающие напряжения со стороны пленки и сжимающие напряжения со стороны подложки.

Растягивающие напряжения снижают электронную плотность примыкающей области, а сжимающие — повышают. Из-за этого, а также из-за толщины, значительно меньшей длины волны плазменных колебаний в пленке, интенсивность плазменных потерь от плен-

ки значительно меньше, чем от объемного материала. И, следовательно, наложение этого малого пика на интенсивный пик со стороны подложки приводит к кажущейся близости суммарного пика к пику подложки. Тем не менее вычитание этого наложения из суммарного пика (сделанное в работе [6]) все равно показывает в смачивающих слоях пониженную электронную плотность.

Из рис. 4 видно, что при толщине 1 ML и меньше не происходит увеличение разности $E_4 - E_2$. Более того, отжиг 1 ML вызывает понижение этой разности, указывая на понижение электронной плотности в двух слоях Si поверх слоя Fe. Однако при $d = 2$ ML, происходит увеличение разности $E_4 - E_2$ до значения 17.8 eV.

Если использовать известную формулу для объемной энергии плазмона $\Delta E = \hbar(4\pi n e^2)^{1/2} m^{-1/2}$ [23], то такое изменение в случае объемного кремния дает его уплотнение $\sim 5\%$. Вместе с тем, поскольку структура пленки в этом случае Fe(1 ML)/Si(2 ML)/Fe(1 ML), то объемного кремния в ней нет (он окружен монослоями Fe) и 2D-слои Fe — псевдоморфные (повторяют структуру подложки). При этом атомы Fe в 2D слоях дают такой же вклад электронов в ковалентные связи, что и в объемном Si. Тогда оценку $\sim 5\%$ можно отнести к латеральному уплотнению всего 2D WL при 2 ML.

При толщине 3 ML на стадиях роста IV и отжига V формируются ν -WL Fe (1 ML) — FeSi(2 ML) и ν -WL FeSi (3 ML). Но, как видно из рис. 4, электронная плотность в этих слоях хотя и увеличивается, но не достигает плотности даже наиболее обогащенного Si объемного силицида — FeSi₂. При этом отжиг практически не меняет этой электронной плотности, показывая, что основную роль в ее величине играет FeSi, а не 1 ML Fe сверху.

При 4-х ML (стадия роста VI) резкое увеличение разности $E_4 - E_2$ до 20.2 eV значения, соответствующего FeSi₂ (значения объемных плазмонных потерь для объемных см. в [9–11]: 20.5 eV — FeSi₂; 21.1 eV — FeSi; 21.8 eV — Fe₃Si; 22.5 eV — Fe) говорит о формировании в пленке объемной фазы состава FeSi₂, как это и предсказывалось данными AES. Хотя, в целом, происходит формирование слоистой пленки FeSi(1 ML) — FeSi₂ (3 ML).

Дальнейший рост разности $E_4 - E_2$ соответствует росту на стадиях VII–IX структур Fe₃Si(1–3 ML)/FeSi₂(4 ML) и соответственно Fe(1–3 ML)/Fe₃Si(3 ML)/FeSi₂(4 ML). Отметим, что при толщине 5 ML разность $E_4 - E_2$ даже несколько упала. Это можно объяснить дальнейшим перемешиванием пленки FeSi(1 ML)/FeSi₂(3 ML) и формированием слоя FeSi₂ (4 ML) под верхним слоем Fe₃Si.

Однако в EELS (рис. 2, b и 5, a), на стадиях образования Fe₃Si/FeSi₂ (VII) и Fe/Fe₃Si/FeSi₂ (VIII), формирования пиков поверхностных (ΔE_2) и объемных (ΔE_3) плазмонных потерь Fe₃Si и Fe не происходит, хотя пик межзонных потерь ΔE_1 достигает соответствующего значения для этих фаз. Вместо этого остаются пики FeSi₂, которые слабо меняют свое энергетическое положение

с увеличением толщины. Такое поведение пиков не может быть объяснено сегрегированным Si, поскольку его толщина меньше монослоя.

Вклад нижнего слоя FeSi₂ после стадии VII тоже исключается, так как этот слой находится глубже области зондирования. Кроме того, учитывая данные рис. 4, адаптация плотности Fe₃Si и Fe к менее плотной кремниевой подложке (или прослойке FeSi₂) вряд ли возможна (из-за их плотной объемной упаковки). Скорее всего, вклад в эти пики от слоев Fe₃Si и Fe в EELS нет по причине более высокой энергии первичных электронов (300 eV), по сравнению с энергией L₂₃VV оже-пика Si (92 eV) и другой геометрии возбуждения плазмонных потерь. Поэтому основной вклад в EELS дает нижележащий слой состава FeSi₂ и/или верхний сегрегированный слой Si.

Возможное объяснение причин, почему нет вклада от Fe–Si и Fe, также дает рассмотрение амплитуд пиков плазмонных потерь (рис. 2, a, 5, b). В спектрах EELS амплитуды I_2 и I_3 пиков потерь ΔE_2 и ΔE_3 до толщины в 2 ML уменьшаются с увеличением толщины быстрее, чем для пика подложки (I_2^* и I_3^*) при теоретическом псевдослоистом росте (пунктирные кривые на рис. 5, b). Но при большей толщине это уменьшение происходит для I_2 и I_3 по-разному: I_2 при 3 ML и после отжига 3 ML Fe, перестает уменьшаться и превышает теоретическое значение I_2^* , а I_3 продолжает плавно уменьшаться, приближаясь к теоретическому значению лишь при 10 ML. При этом разность $I_3^* - I_3$, как видно из рис. 5, c, достигает максимума при толщине 2 ML.

Как говорилось выше, структура пленки при толщине 2 ML: Fe(1 ML)/Si(2 ML)/Fe(1 ML). Поэтому вклад от этих двумерных слоев в интенсивности I_2 и I_3 , по-видимому, очень мал. Это приводит к понижению интенсивности пиков. Кроме того, дополнительное понижение интенсивности I_3 происходит из-за образования на поверхности подложки Si „диородного по плотности“ слоя фазы Si высокого давления. О возможности образования такого слоя говорят данные [7] по оптическому отражению. После отжига пленок Fe при толщинах 1, 3 и 10 ML поведение характеристики $I^*(d) - I(d)$ соответствует „всплытию“ 2 ML Si, перемешиванию и агломерации пленки.

Тенденция к замедлению спада I_3 и даже к увеличению I_2 после 4 ML Fe (рис. 5, b), очевидно, связана с формированием при 4 ML эпитаксиальной прослойки FeSi₂, которая приводит к усилению агломерации растущих на ней слоев Fe₃Si и Fe и, которая соответственно определяет вклад в интенсивность и энергию пиков EELS. Переход от двумерной слоистой пленки к нанофазной, а затем — к прослойке FeSi₂ подтверждает также поведение полуширины пика объемных плазмонных потерь (β_3) после 2, 3 и 4 ML (рис. 5, d).

Таким образом, двумерно-слоистая и нанофазная структуры пленки, а также агломерация пленки не обеспечивают необходимых условий для коллективного возбуждения плазмона по всему объему пленки, а структурно-фазовая перестройка приповерхностного

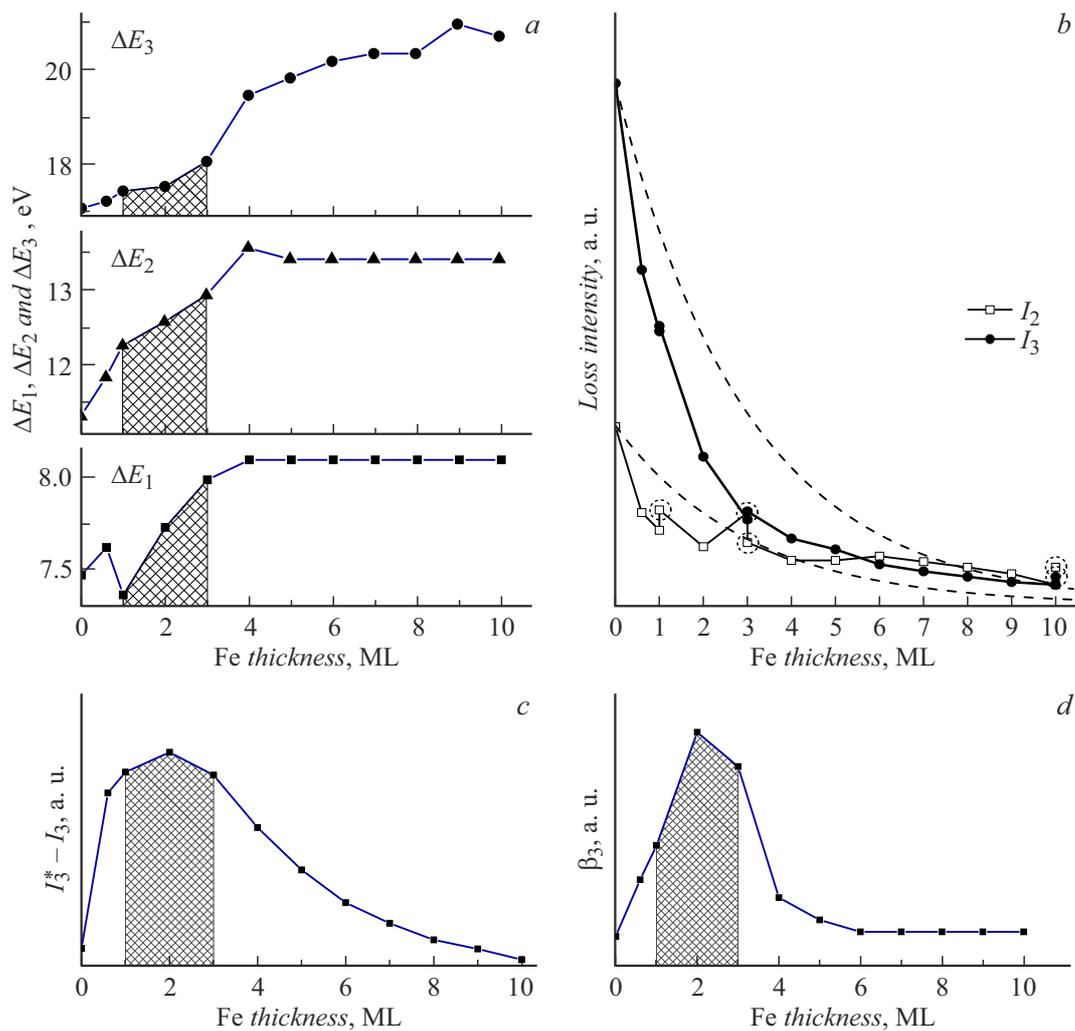


Рис. 5. Зависимости основных параметров пиков плазменных потерь от толщины пленки Fe (до отжига, кроме (b)): a — энергии пиков ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 ; b — интенсивности пиков потерь ΔE_2 и ΔE_3 (в пунктирном кружочке показаны точки после отжига); c — разница ($I_3^* - I_3$) между теоретической (I_3^*) для пика подложки и экспериментальной (I_3) амплитудами пика ΔE_3 ; d — ширина (β_3) пика ΔE_3 . Заштрихованная область соответствует диапазону толщин, при которых происходит формирование WL (1–3 ML).

слоя подложки (формирование „инородного“ по электронной плотности слоя) приводит к дополнительному затуханию потерь от подложки. Это уменьшает вклад пиков потерь от пленки и подложки в спектр EELS. В то время как формирование эпитаксиальной прослойки FeSi₂ наоборот, приводит к увеличению ее вклада в спектр. В результате после образования прослойки FeSi₂ при 4 ML на спектрах виден в основном только пик от FeSi₂.

Очевидно, что после FeSi₂ формируются слои Fe₃Si и Fe с зернистой нано-кристаллической структурой. Эти слои и кремниевая подложка упруго-адаптированы друг к другу через слой FeSi₂ при этом в кремниевой подложке образуются новые дефекты упаковки и дислокации, вызванные несоответствием решеток FeSi₂ и Si. Не исключено также, что Fe₃Si и Fe находятся в состоянии, подобном состоянию смачивающего слоя.

На рис. 6 показаны AFM-изображения (которые были получены в полуконтактном режиме) пленки Fe толщиной 10 ML после ее отжига при 250°C: до фурье-фильтрации микрорельефа (рис. 6, a) и после этой фильтрации (рис. 6, b). Кроме того, показана картина (рис. 6, c), полученная инвертированием изображения в режиме „вязкости“ (где „вязкость“ соответствует сдвигу фазы сигнала модуляции AFM). Полученные изображения (рис. 6, a, c) отражают топографию поверхности образца, а рис. 6, b, d — его морфологию по „вязкости“, связанной с плотностью.

В микрометрическом масштабе (рис. 6, a, b) пленка выглядит сплошной и гладкой, хотя и пересечена ступенями (рельеф высотой менее 1 nm обусловлен ступенями). А после фурье-фильтрации рельефа от ступеней и масштабирования по высоте (рис. 6, c, d) она выглядит, как пленка с зернами, которые имеют латеральные размеры 10–20 nm и среднюю высоту рельефа ~ 0.4 nm.

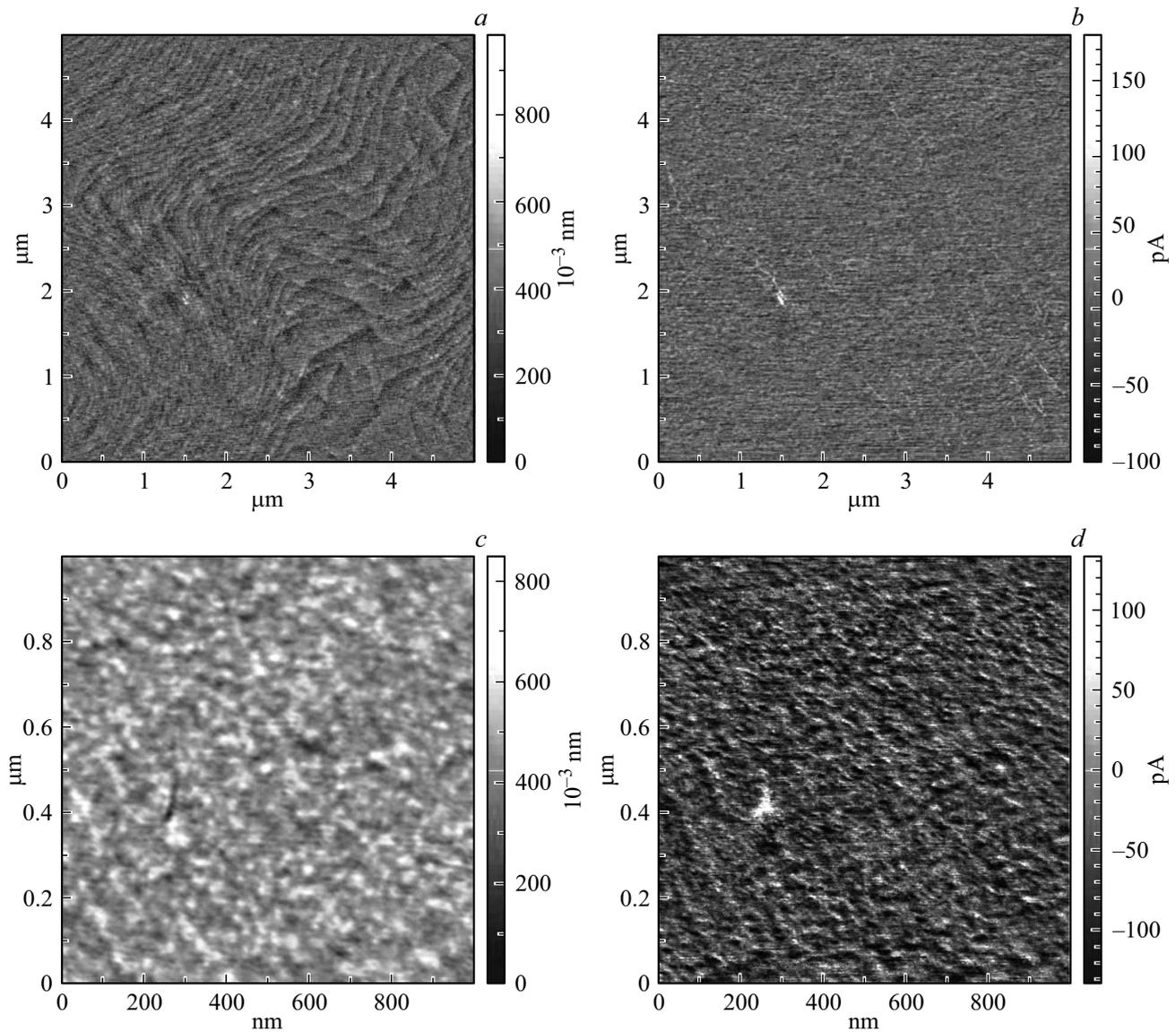


Рис. 6. AFM-изображения рельефа (*a*), (*c*) и обратной „вязкости“ (*b*), (*d*) (инверсии изображения в режиме фазового контраста) для нанопленок Fe (10 ML) на Si(001): *a, b* — 5×5 , *c, d* — 1×1 μm ; *a* — после выравнивания плоскости; *c* — после фурье-фильтрации ступенчатого рельефа.

Морфология пленки (режим фазового контраста), показанная на рис. 6, *d*, повторяет ее топографию, показывая отличие состава от среднего на вершинах зерен. Это соответствует росту на вершинах чистого железа. Хотя между вершинами, очевидно, присутствуют более „вязкие“ слои, в разной степени содержащие кремний (FeSi_2 , $s\text{-Si/Fe}_3\text{Si}$ и $s\text{-Si/Fe}$). Очевидно сегрегированный на поверхности слой атомов кремния частично выравнивает „вязкость“ пленки.

Характеристики различных стадий роста пленки Fe на Si(001) сведены в таблице.

Как видно из таблицы, схожесть характеристик позволяет выделить приведенные выше стадии роста: 0–1 ML; 2–3 ML; 4 ML; 5–7 ML и 8–10 ML.

Видно также, что несовпадение „кажущегося“ состава по данным AES-спутника с составом, определенным на основе EELS, возрастает с толщиной. В целом это поведение отражает переход от смачивающего слоя к стратифицированному по составу контакту. При толщине 4–10 ML происходит образование слоистой пленки из силицидных фаз и железа. При этих толщинах основную роль в формировании плазменных потерь в случае EELS играют подложка или прилегающей к ней слой FeSi_2 , а в случае AES-спутника — слои Fe_3Si и Fe. Для AES это объясняется меньшей энергии электронов (92 eV), испытывающих потери, и радиальной схемой возбуждения плазменных колебаний, где источником электронов являются атомы Si (оба фактора повышают чувствительность к верхним слоям).

Стадии роста и характеристика пленок, выявленные различными методами

№ п/п	Тип фаз	d , ML, *(T_{Ann} , °C)	Структура по данным LEED (AFM)	Элементный состав по данным AES (3-х слойная модель)	Фазовый состав по данным	
					EELS (плазмонный пик)	AES (плазмонный сателлит)
1	Адатомы	< 1	$2 \times 1 \downarrow$	Fe/Si(001)	~Si	~Si
2	2D-WL	1	$2 \times 1 \downarrow$	Fe/Si(001)	~Si	~Si
3	2D-WL	1 *(500)	$2 \times 1 \uparrow$	2-ML Si/Fe	~Si	~Si
4	2D-WL	2	Нанокристаллы	Fe–Si/Fe	FeSi ₂ /Si	FeSi ₂ /Si
5	ν -WL	3	Нанокристаллы	Fe/FeSi	FeSi ₂ /Si	FeSi ₂ /Si
6	ν -WL	3 *(250)	Нанокристаллы	FeSi	FeSi ₂ /Si	FeSi ₂ /Si
7	Объемные	4	Нанокристаллы	FeSi/FeSi ₂	FeSi ₂ /Si	FeSi ₂
8	Объемные	5–7	Нанокристаллы	Fe ₃ Si/FeSi ₂	FeSi ₂ /Si	Fe ₃ Si
9	Объемные	8–10	Нанокристаллы	Fe/Fe ₃ Si/FeSi ₂	FeSi ₂	Fe
10	Объемные	10 *(250)	(Размер зерен 10–20 nm)	Fe/Fe ₃ Si/FeSi ₂	FeSi ₂	Fe

Образование эпитаксиального слоя FeSi₂ очевидно приводит к задержке (на 4–5 ML) формирования магнитного упорядочения, как это наблюдается в [17]. Однако в нашем случае магнитное упорядочение, скорее всего, будет выше в силу большей кристалличности слоев Fe₃Si и Fe.

Подводя итоги, можно представить следующую модель роста пленки Fe на Si(001). Вслед за стадией химической адсорбции („адатомы“) при одном монослое сначала формируется 2D смачивающее покрытие. Оно состоит из монослоя Fe, покрытого двумя монослоями Si. Затем при трех монослоях, формируется рыхлый нанофазный слой состава FeSi. После этой критической толщины FeSi переходит в стабильную эпитаксиальную фазу состава FeSi₂, на которой растут нанокристаллы объемной фазы Fe₃Si, а на них, в свою очередь, растут нанокристаллы Fe.

Каждый раз эти переходы сопровождаются уплотнением фаз с изменением их состава и выделением избытка кремния на поверхности пленки. Кроме того, они сопровождаются релаксацией напряжений, кластеризацией или агломерацией пленок и нано-структурированием пограничного слоя подложки. Адаптация слоев пленки железа к кремниевой подложке происходит как за счет упорядочения, так и за счет сегрегации избытка кремния на поверхности пленки, который постепенно растворяется в пленке по мере увеличения в ней толщины Fe.

Эволюция топографии нанопленки Fe в процессе роста и после отжига при 250°C, подтверждает эту модель [5,6]: при 1–2 ML образуется двумерная атомарно гладкая пленка, при 3–7.5 ML — нанозернистая пленка и при 7.5–15 ML формируется нанопленка Fe, покрытая гребнями (предположительно сегрегированного слоя Si)

с высотой рельефа в диапазоне 1–1.5 nm. Очевидно, отсутствие этих гребней в полученной на отожженном смачивающем слое пленке свидетельствует о ее более высокой стабильности. Отметим, что при этом размер зерен и высота рельефа пленки Fe не превышают таковых для пленки, полученной в работе [16] без отжига смачивающего слоя. Это означает, что отжиг смачивающего слоя не только не ухудшил структуру пленки, но еще при этом обеспечил ее более высокую (по крайней мере до 250°C) стабильность.

Заключение

Выявлен переход от двумерной-слоистой к двумерной нанофазной-кластерной структуре смачивающего слоя при росте смачивающего слоя Fe на Si(001)1×2 полученного двухстадийным отжигом. Показано влияние полученного смачивающего слоя на последующий рост Fe, которое проявляется в формировании из него прослойки FeSi₂ и в последующем росте на Si(001) стратифицированной пленки состава Fe/Fe₃Si/FeSi₂ с сегрегированным на ней слоем Si. Полученные результаты могут быть использованы для разработки твердофазного метода эпитаксии сверхтонких пленок FeSi₂, Fe₃Si и Fe на поверхности монокристаллического кремния.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.-G. Nam, Y. Cho, M.-H. Lee, K.W. Shin, C. Kim, K. Yang, M.Jeong, H.-J. Shin, S. Park. *2D Materials*, **5**(4), 041004 (2018).
- [2] Н.И. Плюснин. Письма в ЖТФ, **44** (21), 64 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.21.46857.17439 [N.I. Plyusnin. *Tech. Phys. Lett.*, **44** (21), 64 (2018).]
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, **168** (10), 1083 (1998). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Usp. Fiz. Nauk*, **168** (10), 1083 (1998). DOI: 10.3367/ufnr.0168.199810b.1083]
- [4] Н.И. Плюснин. Изв. вуз. Материалы электронной техники, **20** (4), 239 (2017). DOI: 10.17073/1609-3577-2017-4 [N.I. Plyusnin. *News of Higher Educational Institutions. Mater. Electron. Technol.*, **20** (4), 239 (2017).]
- [5] N.I. Plusnin, V.M. Pliashchenko, S.A. Kitan', S.V. Krylov. *J. Phys.: Conf. Series. IOP Publishing*, **100** (5), 052094 (2008). DOI: 10.1088/1742-6596/100/5/052094
- [6] Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.А. Китань, С.В. Крылов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **9**, 86 (2009).
- [7] A.M. Maslov, N.I. Plusnin. *Defect and Diffusion Forum* (Trans Tech. Publications Ltd, 2018), v. 386. p. 15–20.
- [8] N.I. Plusnin, A.P. Milenin, B.M. Iliyashenko, V.G. Lifshits. *Phys. Low-Dimensional Structures (PLDS)*, **9–10**, 129 (2002).
- [9] J.M. Gallego, R. Miranda. *J. Appl. Phys.*, **69** (3), 1377 (1991). DOI: 10.1063/1.347276
- [10] Qi-Gao Zhu, Hiroshi Iwasaki, E.D. Williams, R.L. Park. *J. Appl. Phys.*, **60** (7), 2629 (1986).
- [11] X. Wallart, H.S. Zeng, J.P. Nys, G. Delmai. *Appl. Surf. Sci.*, **56** (58), 427 (1992). DOI: 10.1016/0169-4332(92)90265-Y
- [12] Y. Ufuktepe, M. Onellion. *Solid State Commun.*, **76** (2), 1919 (1990). DOI: 10.1016/0038-1098(90)90540-R
- [13] N.G. Gheorghe, M.A. Husanu, G.A. Lungu, R.M. Costescu, D. Macovei, C.M. Teodorescu. *J. Mater. Sci.*, **47** (4), 1614 (2012). DOI: 10.1007/s10853-011-5963-0
- [14] M. Fanciulli, S. Degroote, G. Weyer, G. Langouche. *Surf. Sci.*, **377**, 529 (1997). DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01429-X
- [15] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi. *Appl. Surf. Sci.*, **65**, 800 (1993). DOI: 10.1016/0169-4332(93)90759-5
- [16] J. Alvarez, A.L. Vázquez de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda. *Phys. Rev. B*, **47** (23), 16048 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.47.16048.
- [17] F. Zavaliche, W. Wulfhekkel, H. Xu, J. Kirschner. *J. Appl. Phys.*, **88** (9), 5289 (2000). DOI: 10.1063/1.1314311
- [18] Z.H. Nazir, C.K. Lo, M. Hardiman. *J. Magn. Magn. Mater.*, **156** (1–3), 435 (1996). DOI: 10.1016/0304-8853(95)00930-2
- [19] W.-T. Tu, C.-H. Wang, Y.-Y. Huang, W.-C. Lin. *J. Appl. Phys.*, **109** (2), 023908 (2011). DOI: 10.1063/1.3537832
- [20] K. Rührnschopf, D. Borgmann, G. Wedler. *Thin Solid Films*, **280** (1–2), 171 (1996). DOI: 10.1016/0040-6090(95)08248-4
- [21] D. Robertson, G.M. Pound. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **4** (1–4), 163 (1973). DOI: 10.1080/10408437308245824
- [22] H. Wu, P. Kratzer, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **72** (14), 144425 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.144425
- [23] D. Pines. *Rev. Modern Phys.*, **28** (3), 184 (1956). DOI: 10.1103/RevModPhys.28.184