

05;11;12

## Взаимодействие атомов железа с поверхностью окисленного кремния

© М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2006 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней с использованием синхротронного излучения изучено взаимодействие атомов железа с окисленной поверхностью  $\text{Si}(100)2 \times 1$  при комнатной температуре в области покрытий от субмонослойных до четырех монослоев. С помощью компьютерного моделирования спектров  $\text{Si } 2p$ -остовных электронов выявлен эффект проникновения атомов Fe под окисный слой кремния, который наблюдается даже при комнатной температуре. Показано, что этот процесс сопровождается исчезновением интерфейсных фаз кремния, существовавших на границе  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , и приводит к появлению более сложной тройной фазы с участием атомов Fe, O и Si, а также к формированию в области межфазовой границы твердого раствора Fe–Si.

PACS: 68.35.Fx

Полупроводниковые пленки дилицида железа  $\beta\text{-FeSi}_2$ , сформированные на поверхности монокристаллического кремния, представляют большой интерес для современной опто- и наноэлектроники [1–6]. Так как получение достаточно совершенных нанометровых пленок  $\beta\text{-FeSi}_2$  на грани  $\text{Si}(100)$ , используемой в кремниевой технологии, — сложная задача, актуальным является исследование всех факторов, которые могут оказывать влияние на формирование таких низкоразмерных структур. Недавно было установлено [7–9], что на твердофазный синтез дилицида другого  $3d$ -металла — кобальта, являющегося ближайшим соседом железа в периодической таблице Менделеева, положительно влияет предварительное окисление поверхности  $\text{Si}(100)2 \times 1$ , что проявляется в улучшении морфологических свойств формируемых пленок. В [10,11] мы показали, что при нанесении атомов кобальта на окисленную поверхность кремния на начальных стадиях процесса атомы металла проникают под окисный слой. Этот эффект, наблюдавшийся при комнатной температуре, по-видимому, и способствует улучшению морфологии пленки дилицида кобальта.

Представляло интерес выяснить, является ли указанный эффект общим для атомов кобальта и железа. С этой целью и была выполнена данная работа, посвященная исследованию взаимодействия атомов железа с окисленной поверхностью  $\text{Si}(100)2 \times 1$ . Так же как и в [10,11], исследование проведено методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхронного излучения [12].

### 1. Техника эксперимента

Измерения проводились на российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY (Берлин). Использовался сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр, полное энер-

гетическое разрешение которого (с учетом монохроматора) составляло 130 meV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности. Измерения проводились при комнатной температуре с энергией фотонов  $h\nu = 130 \text{ eV}$ , при которой реализуется наибольшая чувствительность  $\text{Si } 2p$ -спектров к поверхности.

Исследуемые образцы изготавливались из монокристаллов кремния, легированного фосфором (пластины КЭФ-1). Разориентация их поверхности относительно грани (100) не превышала  $0.1^\circ$ . Перед загрузкой в камеру спектрометра кристаллы подвергались химической обработке по методу Ширази [13]. Далее они кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры  $1200^\circ\text{C}$  и медленно остывали со скоростью, не превышавшей  $\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$ , что обеспечивало получение реконструированной поверхности  $\text{Si}(100)2 \times 1$ , свободной от кислородных и углеродных загрязнений. Элементный состав поверхности исследуемых образцов контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии. Окисление поверхности монокристалла кремния проводилось *in situ* при температуре  $500^\circ\text{C}$  путем экспозиции в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$  в течение 100 s.

Железо на поверхность кристалла напылялось при комнатной температуре из источника, представлявшего собой стержень из особо чистого и тщательно обезгаженного железа, нагрев которого осуществлялся с помощью электронной бомбардировки. Скорость напыления составляла  $\sim 1 \text{ ML}/\text{min}$ . При этом за один монослой (ML) атомов железа принималось покрытие, содержащее  $6.8 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$  и равное концентрации атомов кремния на поверхности подложки. Рабочий вакуум в спектрометре был не хуже, чем  $1.2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

Типичные Si 2*p*-спектры, полученные для окисленной поверхности Si(100)2 × 1 до и после нанесения на нее пленок железа различной толщины (до 4 монослоев), показаны на рис. 1. Из спектров с помощью метода Ширли [14] исключен фон неупруго рассеянных электронов. Из приведенных данных видно, что с увеличением количества нанесенного металла интенсивность эмиссии 2*p*-электронов кремния падает, а форма линии спектров заметно меняется. В частности, обращает на себя внимание изменение отношения интенсивностей пиков 2*p*<sub>3/2</sub> и 2*p*<sub>1/2</sub> дублета кремния. Наиболее сильно этот эффект проявляется при максимальной дозе нанесенного железа, равной четырем монослоям. В левой части спектра (22–25 eV), где находятся окисные моды кремния, изменения выражены слабее, наблюдается лишь ослабление тонкой структуры и незначительное уменьшение интенсивности сигнала.

Результаты компьютерного разложения приведенных спектров на составляющие иллюстрирует рис. 2. Процедура разложения описана в работе [11]. Каждая мода анализируемого спектра описывалась спин-орбитальным дублетом с расщеплением 2*p*<sub>3/2</sub>- и 2*p*<sub>1/2</sub>-подуровней, равным 0.61 eV. Отношение интенсивностей линий этих подуровней принималось равным двум, а форма линии описывалась функцией Voigt, являющейся сверткой функции Лоренца, учитывающей время жизни дырки

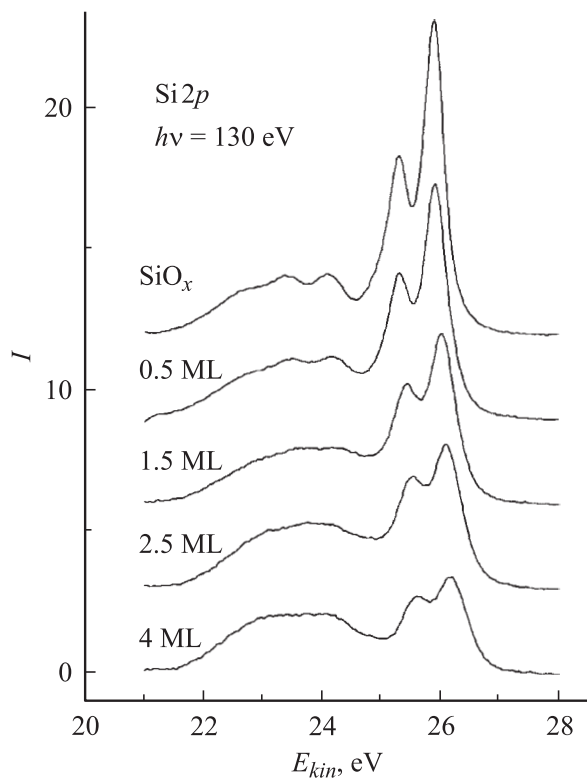


Рис. 1. Si 2*p*-спектры поверхности Si(100)2 × 1 после ее окисления и нанесения сверхтонких слоев железа.

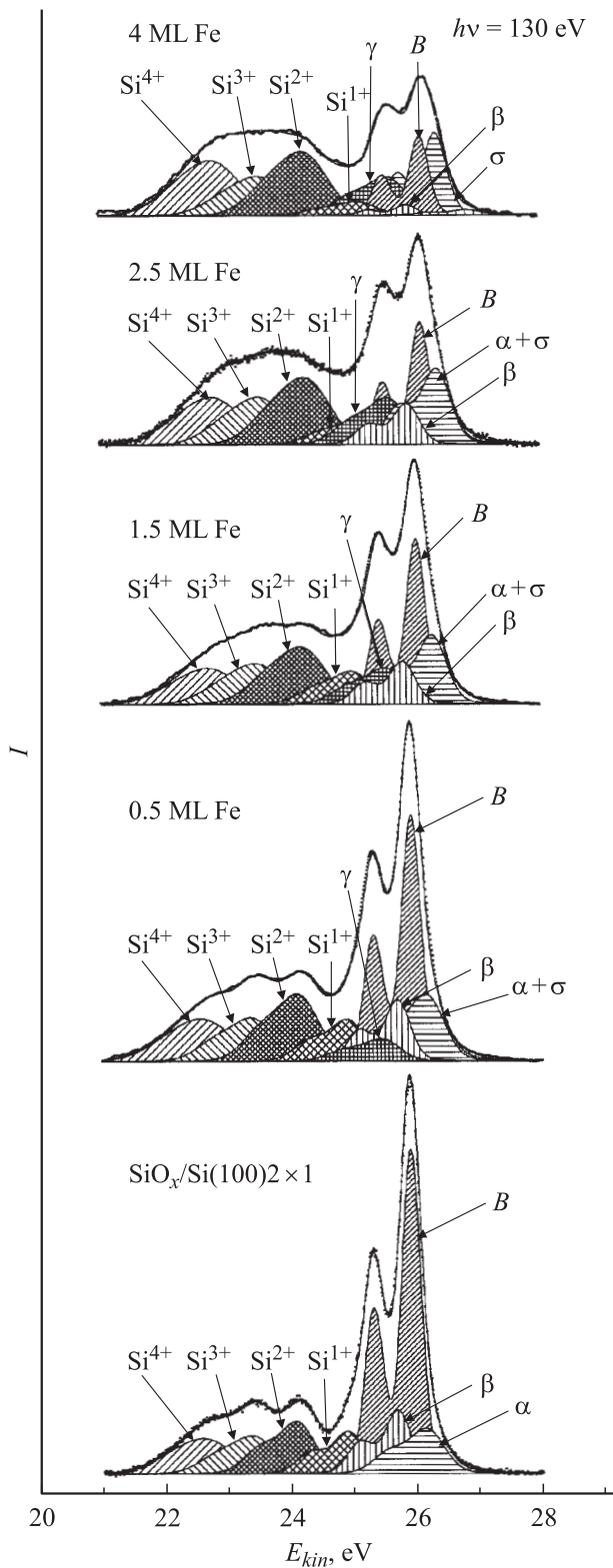


Рис. 2. Результаты разложения Si 2*p*-спектров рис. 1 на составляющие.

на основном уровне, и распределения Гаусса, описывающего фоновое уширение спектра и энергетическое разрешение прибора. При разложении спектра на состав-

ляющие оптимизировались энергетические сдвиги мод, их ширина и интенсивность. Для лучшего выявления изменений относительной интенсивности составляющих спектров на рис. 2 они нормированы на единицу.

Как видно из рис. 2, спектр окисленного кремния состоит из объемной моды  $B$  чистого кремния, четырех окисленных мод ( $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ ) и двух дополнительных мод  $\alpha$  и  $\beta$ , без учета которых мы не могли, так же как и в [11], достаточно хорошо воспроизвести форму линии наблюдаемого спектра. Найденные нами значения энергетических сдвигов всех окисных мод кремния, а также их ширины на полувысоте максимумов хорошо согласуются с данными [15–18]. Что же касается мод  $\alpha$  и  $\beta$ , то сходные составляющие были найдены и в других работах последних лет [15–17]. Происхождение этих мод авторы связывают с атомами кремния, локализованными в области интерфейса  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ . Таким образом, тонкий окисный слой, сформированный на поверхности кремния, имеет сложный состав и включает в себя четыре окисные фазы. Атомы кремния в них имеют разную валентность (от +1 до +4), определяемую числом атомов кислорода, окружающих атом кремния. Толщина слоя  $\text{SiO}_x$ , оцененная нами по затуханию объемного пика кремния, составляет  $\sim 3 \text{ \AA}$ .

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов разложения спектров, полученных после нанесения железа, отметим, что уже из качественного рассмотрения динамики изменения этих спектров можно предположить, что наносимые на поверхность атомы металла не остаются на ней, а проникают под окисный слой. Действительно, если бы они оставались на поверхности, то моды чистого и окисленного кремния должны были бы одинаковым образом затухать с ростом степени покрытия. Между тем моды чистого кремния затухают гораздо быстрее, чем окисные.

Результаты разложения спектров подтверждают вышесказанное выше предположение. Как видно из рис. 2, нанесение на поверхность образца 0.5 ML железа приводит не только к уменьшению моды  $B$  чистого кремния, но и к появлению в спектре новой составляющей  $\gamma$  с положительным энергетическим сдвигом, равным 0.49 eV. Для того чтобы нанесение атомов железа привело к появлению новой моды в спектре кремния, необходимо, чтобы атомы адсорбата вступили во взаимодействие с атомами подложки. Это возможно, когда либо атомы железа проникают под окисный слой, либо атомы кремния выходят на поверхность. В последнем случае интенсивность окисных мод должна была бы уменьшиться, что, как уже отмечалось выше, не происходит. Таким образом, появление моды  $\gamma$  свидетельствует о проникновении атомов железа под окисный слой. Эта мода, по-видимому, связана с формированием нового интерфейса, в состав которого входят также атомы кислорода. Такая интерпретация подтверждается тем, что подобная мода никогда не наблюдалась в системе Fe/Si. Кроме того, об интерфейсной природе данной моды говорит и убывание интенсивности, имевшейся на границе  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  моды  $\beta$ .

Что же касается второй интерфейсной моды  $\alpha$ , то с ростом покрытия до 1.5 ML (и более) она не убывает, а наоборот, возрастает (см. рис. 2). Аналогичная ситуация наблюдалась и в случае системы Co/O/Si [11] и была объяснена тем, что вместо данной моды возникала и усиливалась другая (мода твердого раствора Co–Si) с очень близким энергетическим сдвигом. Подобным же образом и в нашем случае возникает новая мода  $\sigma$  при энергии, близкой к наблюдаемой для моды  $\alpha$ , которая также обусловлена формированием фазы твердого раствора Fe–Si.

При дальнейшем увеличении степени покрытия до 2.5 монослоев объемная мода кремния  $B$  и интерфейсная мода  $\beta$  продолжают убывать. В то же время мода  $\gamma$ , а также, как уже отмечалось, мода  $\sigma$  возрастают. Что касается окисных мод, то в этой части спектра наблюдается некоторое перераспределение их интенсивностей, приводящее к исчезновению тонкой структуры. В частности, ослабляется мода  $\text{Si}^{1+}$ , что, по-видимому, связано с формированием тройной интерфейсной фазы (мода  $\gamma$ ).

Наконец, при достижении степени покрытия, равной 4 монослоям, наблюдается небольшое уменьшение интенсивности мод  $\gamma$  и  $\sigma$ . Оно может быть объяснено тем, что при такой дозе Fe процесс проникновения атомов адсорбата под окисный слой, подобно тому как это наблюдалось в случае системы Co/O/Si [11], замедляется, и часть их остается на поверхности образца. Одновременно несколько возрастает интенсивность окисной моды  $\text{Si}^{4+}$ , что может быть связано с некоторой перестройкой окисленной поверхности кремния при адсорбации на ней атомов железа. В пользу такого предположения свидетельствует то, что атомы кремния именно этой окисной моды локализованы в основном в самом верхнем слое атомов окисленного образца [19].

В заключение подчеркнем, что из приведенных в настоящей работе данных следует, что атомы железа, наносимые при комнатной температуре на окисленную поверхность  $\text{Si}(100)2 \times 1$ , на начальной стадии процесса (при дозах металла, не превышающих примерно трех монослоев) проникают под окисный слой. При дальнейшем росте степени покрытия эффект ослабляется, и часть атомов Fe адсорбируется на поверхности. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об общности эффекта проникновения атомов двух 3d-металлов (Co и Fe) под слой окисленного кремния, сформированный на поверхности  $\text{Si}(100)2 \times 1$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17651), Федерального агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт № 02.434.11.2027) и Российско-германской лаборатории на BESSY.

**Список литературы**

- [1] *Gallego J.M., Miranda R.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 3. P. 1377–1383.
- [2] *Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G.* et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. N 24. P. 14 042–14 051.
- [3] *Gallego J.M., Garcia J.M., Alvares J.* et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 20. P. 13 339–13 344.
- [4] *Konuma K., Vrijmoeth J., Zagwijn P.M.* et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. N 3. P. 1104–1109.
- [5] *Chrost J., Hinarejos J.J., Segovia P.* et al. // Surf. Sci. 1997. Vol. 371. P. 297–306.
- [6] *Sasase M., Nakanoya T., Yamamoto H.* et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 401. P. 73–76.
- [7] *Tung T.R.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. N 24. P. 3461–3463.
- [8] *Tung T.R.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. N 3B. P. 1650–1654.
- [9] *Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H.* et al. // Surf. Sci. 1999. Vol. 438. P. 116–122.
- [10] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р.* и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 17–23.
- [11] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е.* и др. // ФГТ 2005. Т. 47. № 10. С. 1901–1906.
- [12] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1–34.
- [13] *Ishizaka A., Shiraki Y.* // J. Electrochim. Soc. 1986. Т. 133. N 4. С. 666–670.
- [14] *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. N 12. P. 4709–4714.
- [15] *Morgen P., Jensen T., Gundlach C.* et al. // Comp. Mat. Sci. 2001. Vol. 21. P. 481–487.
- [16] *Pi T.-W., Wen J.-F., Ouyang C.-P.* et al. // Surf. Sci. 2001. Vol. 438. P. L333–L338.
- [17] *Jolly F., Rochet F., Dufour G.* et al. // J. Non-Crystalline Solids. 2001. Vol. 280. P. 150–155.
- [18] *Himpel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A.* et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 9. P. 6084–6096.
- [19] *Oh J.H., Yeom H.W., Hagimoto Y.* et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. N 20. P. 205 310 (6).