

02;05;11;12

Взаимодействие атомов железа с поверхностью кремния, покрытого слоем естественного окисла

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, В.Н. Петров, А.Н. Титков

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

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2008 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения, а также методом атомно-силовой микроскопии изучен процесс твердофазной эпитаксии силицида железа на поверхности Si(111), покрытой слоем естественного окисла. Доза напыления железа изменялась в диапазоне до 1 nm, а температура отжига — до 500°C. Показано, что при комнатной температуре слой естественного окисла непроницаем для атомов Fe, и на поверхности образца растет пленка железа. Повышение температуры до ~100°C приводит к изменению морфологии пленки, увеличивая ее несплошность, а затем (при ~250°C) к взаимной диффузии атомов Fe и Si сквозь окисный слой и их твердофазной реакции. Результатом этого процесса является формирование стабильного моносилцида железа ϵ -FeSi.

PACS: 68.37.-d, 79.60.-i

Введение

Исследование взаимодействия атомов железа с кислородом и кремнием на поверхности твердого тела представляет большой научный и практический интерес, и этой проблеме посвящен ряд работ [1–8]. Целью их было изучение влияния окисного слоя, находящегося на поверхности кремния, на формирование силицидов железа, а также исследование окислительно-восстановительных реакций в этой тройной системе. В работах [7,8], в частности, было показано, что атомы железа, наносимые на поверхность Si(100) 2×1 , окисленную *in situ*, способны проникать под окисный слой даже при комнатной температуре образца. Результатом процесса является формирование трехкомпонентной интерфейсной фазы Fe–O–Si, локализованной на границе раздела между окисным слоем и кремнием. Дальнейшее напыление железа приводит к образованию твердого раствора Fe–Si. Последующий отжиг образца инициирует твердофазную реакцию между атомами Fe и Si и формирование под окисным слоем пленки силицида железа.

Сходные процессы наблюдались и при нанесении на поверхность окисленного кремния другого 3d-металла — кобальта [9–15]. Наиболее интересным результатом этих работ оказалось то, что сформированные слои дисилицида кобальта обладали лучшими морфологическими характеристиками, чем выращенные на поверхности чистого кремния. Повышение качества пленок обусловлено способностью атомов металла проникать под тонкий (менее 1 nm) окисный слой и последующей реакцией силицидообразования, протекающей под этим слоем.

Однако закономерности эффекта проникновения атомов металла под окисный слой изучены недостаточно. Например, до сих пор неясно, при какой толщине слоя

эффект блокируется, и является ли слой естественного окисла толщиной около 2 nm достаточно эффективным диффузионным барьером для атомов железа при комнатной температуре? Ответу на этот вопрос и посвящена настоящая работа, в которой впервые исследован процесс формирования силицидов железа на поверхности Si(111), покрытой слоем естественного окисла.

Техника эксперимента

Эксперимент состоял в нанесении пленок железа возрастающей толщины на поверхность образцов, находящихся при комнатной температуре, и в последующем их отжиге. Так же как и в [7,8], основным методом исследования являлась фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения с использованием синхротронного излучения. Измерения проводились в Российско-Германской лаборатории на накопительном кольце BESSY (Берлин). Использовался сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр с полным энергетическим разрешением (включая разрешение монохроматора) ~100 meV. Регистрировались фотоэлектроны, эмитируемые вдоль нормали к поверхности образца. Измерения спектров проводились при энергии фотонов $h\nu = 135$ eV, при которой линия Si 2p является наиболее чувствительной к состоянию поверхности. Образцы кремния изготавливались из монокристаллических кремниевых пластин КЭФ-1. Элементный состав их поверхности контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии.

Напыление железа на поверхность подложки осуществлялось из тщательно обезгаженного источника, в котором нагрев испаряемого вещества (стержня из особо чистого железа) осуществлялся с помощью электронной бомбардировки. Скорость нанесения железа

составляла ~ 1 ML/min. При этом за один монослой атомов железа принималось покрытие, содержащее $7.8 \cdot 10^{14}$ at/cm², равное концентрации атомов кремния на поверхности Si(111). Доза напыления варьировалась в диапазоне до 10 монослоев. После напыления железа образцы подвергались пятиминутным отжигам при фиксированной температуре. Измерения спектров проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже чем $1.2 \cdot 10^{-8}$ Pa.

Исследование топографии поверхности образцов проводилось *ex situ* после их извлечения из вакуумной камеры методом микроскопии атомных сил (АСМ, AFM) с помощью прибора Р47 (изготовитель — ЗАО „НТ-МДТ“, г. Зеленоград). С целью минимизации воздействия зонда на исследуемую поверхность был использован метод полуконтактной атомно-силовой микроскопии, при котором сканирование производится кантилевером, колеблющемся настолько близко к поверхности образца, что острие слегка „стучит“ по ней при сканировании, контактируя с поверхностью только в нижней части своей траектории. Радиус кривизны острия зонда составлял не более 10 nm.

Результаты и их обсуждение

Динамика изменения спектров остоновых электронов кремния при нанесении пленок железа на поверхность образца иллюстрируется данными рис. 1. Спектр Si 2*p* исходного образца имеет стандартный вид [16]. Слабый раздвоенный максимум в области энергий связи 99.4–100 eV соответствует атомам кремния, лежащим под слоем естественного окисла, а интенсивный пик при энергии ~ 103.5 eV — атомам кремния, локализованным в окисном слое.

Напыление железа приводит к систематическому уменьшению интенсивности линий как чистого, так и окисленного кремния. При этом их ослабление происходит синхронно, так что отношение интенсивностей пиков практически не изменяется. Неизменной остается и форма линии спектра. Эти результаты непосредственно показывают, что атомы Fe не проникают под окисный слой, а остаются на поверхности образца. В противном случае степень затухания рассматриваемых линий была бы различной, как это имело место в [15]. Вместе с тем из характера затухания линий Si 2*p*, не соответствующего послойному росту пленки Fe, следует, что формирующийся на поверхности образца слой железа не является сплошным.

Данные, иллюстрирующие изменение спектров валентных электронов, приведены на рис. 2. Они также подтверждают вывод о росте пленки железа на поверхности естественного окисла. Действительно, максимумы валентной зоны в области энергий связи электронов 6–7 и ~ 11 eV, обусловленные электронными состояниями атомов кислорода в SiO₂, монотонно убывают с ростом покрытия, поскольку окисный слой экранируется

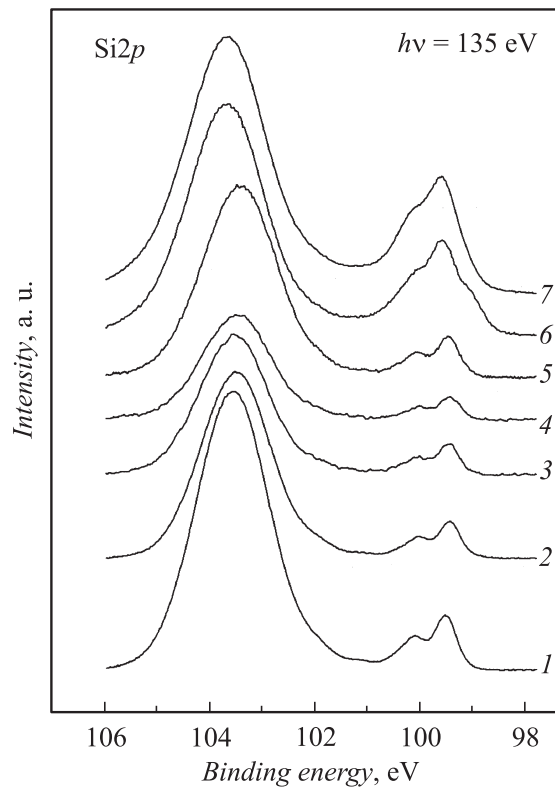


Рис. 1. Фотоэмиссионные спектры электронов Si 2*p*, измеренные после нанесения на монокристалл Si(111) со слоем естественного окисла пленок железа различной толщины и последующих отжигов: 1 — SiO₂-Si(111); 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10 Å Fe; 5 — 100, 6 — 250, 7 — 500°C.

пленкой железа. В то же время интенсивность пика при энергии ~ 1.5 eV, связанного с электронными состояниями атомов железа, наоборот, резко возрастает. Таким образом, при комнатной температуре слой естественного окисла кремния оказывается непроницаемым для наносимых на него атомов железа.

Отжиг образца оказывает существенное влияние на спектры валентных и остоновых электронов. Из рис. 2 видно, что повышение температуры образца до $\sim 100^\circ\text{C}$ приводит к возрастанию интенсивности максимумов, обусловленных кислородом, и к ослаблению пика, соответствующего железу. Значительное уменьшение интенсивности линии (в 1.8 раза) наблюдается и в спектре остоновых 3*p*-электронов железа. В то же время линии Si 2*p* в спектре, наоборот, усиливаются. При этом отношение интенсивностей сигналов чистого кремния и его окисной фазы остается практически неизменным (см. рис. 1). Все это свидетельствует о том, что прогрев образца приводит к изменению морфологии нанесенной пленки железа, и доля оголенной части подложки возрастает.

Причиной усиления формирования островков на поверхности является стремление системы к уменьшению свободной поверхностной энергии, величина которой

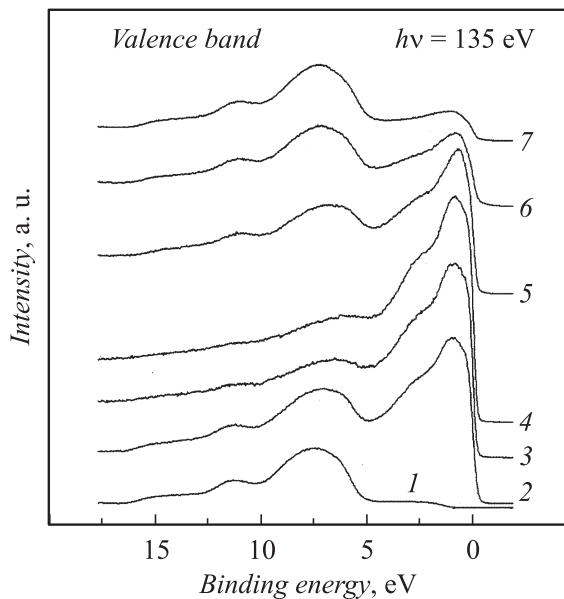


Рис. 2. Фотоэмиссионные спектры валентных электронов, измеренные после нанесения на монокристалл Si(111) со слоем естественного окисла пленок железа различной толщины и последующих отжигов: 1 — SiO₂-Si(111); 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10 Å Fe; 5 — 100, 6 — 250, 7 — 500°C.

для окиси кремния меньше, чем для железа. Долю площади поверхности образца, занимаемую островками железа, можно оценить, опираясь на соотношение и динамику изменения интенсивностей линий основных электронов Si 2*p* и Fe 3*p*. Из приведенных оценок следует, что островки Fe занимают примерно 40% площади поверхности подложки.

При последующем повышении температуры отжига до 250°C, как видно из рис. 2, сохраняется тенденция усиления максимумов валентной зоны, обусловленных SiO₂ и ослабления максимума железа. Меняется также форма этого пика, что свидетельствует об изменении электронного состояния системы. В спектре электронов Si 2*p* значительно усиливается линия неокисленного кремния, наблюдаемая в области энергий 98.5–100 eV (рис. 1). Происходит небольшой сдвиг ее максимума в сторону больших энергий связи электронов, и заметно меняется форма линии. В частности, уменьшается провал между подуровнями 2*p*_{3/2} и 2*p*_{1/2} дублета кремния и появляется плечо на первом склоне пика 2*p*_{3/2} при энергии 98.7 eV.

Отмеченные изменения спектров наглядно демонстрируют начало процесса взаимной диффузии атомов железа и кремния, приводящего к изменению электронной структуры и фазового состава приповерхностной области образца. Сквозь дефекты окисного слоя атомы железа начинают проникать в область межфазной границы SiO₂-Si. В результате протекания твердофазной реакции их с атомами кремния формируется моносилцид железа ε-FeSi, линия Si 2*p* которого, как было

показано в [5,17,18], обладает положительным энергетическим сдвигом относительно линии чистого кремния, чем и обусловлен отмеченный выше сдвиг этой линии. Следует подчеркнуть, что формирование фазы ε-FeSi при отжиге образцов до температуры 250°C наблюдается и в случае нанесения железа на поверхность чистого кремния [19].

В ходе отжига образцов происходит также сегрегация атомов кремния, которые из-под окисного слоя выходят к поверхности и частично покрывают остающиеся на ней островки железа. Индикатором этого процесса является указанная выше особенность на правом склоне линии Si 2*p*. Энергетический сдвиг этой компоненты относительно линий моносилцида кремния составляет 0.4 eV, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными [18–21]. Сегрегация кремния на поверхности образца типична и для случая напыления железа на поверхность чистого кремния [20,22]. Этот процесс наблюдался для пленок толщиной вплоть до 20 nm [23,24].

Повышение температуры отжига образца до 500°C приводит к дальнейшему изменению спектров. В валентной зоне усиливается максимум, обусловленный кислородом (рис. 2). Его интенсивность почти достигает значения, характерного для исходного образца, на поверхность которого еще не напылялось железо. Кроме того, уменьшается интенсивность и существенно изменяется форма пика железа в валентной зоне, который становится соответствующим моносилциду железа [14,25–27].

В спектре электронов Si 2*p* исчезает особенность, обусловленная сегрегацией кремния на поверхности островков железа, так как взаимная диффузия атомов железа и кремния сквозь окисный слой приводит к постепенному исчезновению островков железа и к дальнейшему формированию моносилцида железа. Эта фаза локализована в области интерфейса SiO₂-Si и выходит также на поверхность образца, прорастая через дефектные области окисной пленки. Доказательством того, что на поверхности помимо естественного окисла присутствует и фаза ε-FeSi, является существенно бóльшая интенсивность силицидной линии спектра Si 2*p* по сравнению с линией неокисленного кремния исходного спектра (см. рис. 1). Таким образом, после проведенного отжига поверхность образца становится еще более гетерогенной.

Отжиг образца оказывает влияние и на слой естественного окисла, имеющийся на его поверхности. Об этом свидетельствует появление в спектре Si 2*p* окисных составляющих с более низкой, чем в SiO₂, валентностью. Энергии связи этих составляющих лежат в диапазоне 100–102 eV [16]. Изменение состояния окисного слоя, по-видимому, инициировано диффузией сквозь него атомов Fe и Si. Действительно, в случае образцов, которые не подвергались напылению железа, отжиг до температуры 500°C не оказывал заметного влияния ни на вид спектров, ни на топографию поверхности.

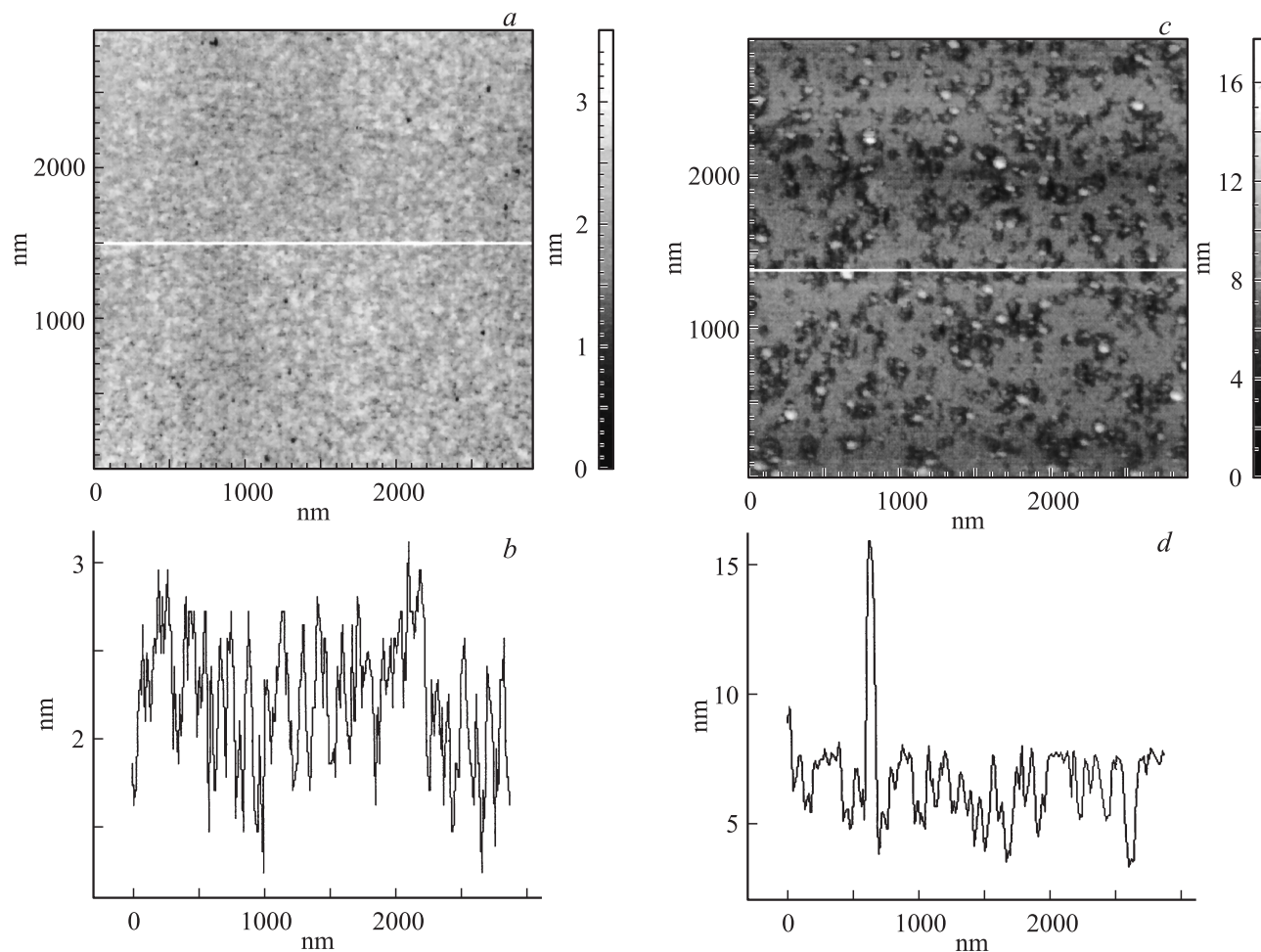


Рис. 3. AFM топографические изображения поверхности монокристалла кремния со слоем естественного окисла, подвергнутого отжигу при температуре 500°C (*a*), и окисла, прогретого до 850°C , на поверхность которого было нанесено 1.5 \AA железа при комнатной температуре (*c*); *b* и *d* — соответствующие профили изображений, измеренные вдоль белых линий слева направо.

Определенный с помощью атомно-силовой микроскопии рельеф поверхности образца, подвергнутого такому отжигу, показан на рис. 3, *a*. Видно, что на поверхности образца имеется сравнительно однородный окисный слой толщиной около 2 nm , а среднеквадратичная величина шероховатости поверхности составляет примерно 0.5 nm . Разрушение окисного слоя обнаруживается лишь при отжиге до значительно более высокой температуры ($\sim 850^{\circ}\text{C}$). В результате такого прогрева в окисном слое появляется целая сеть „проплевшин“, которые образуют на рис. 3, *c* сложную систему темных пятен. Средний латеральный размер этих оголенных участков подложки достигает примерно 150 nm , а глубина — около 2 nm . Нанесение железа на поверхность кремния, покрытую таким неоднородным окисным слоем, приводит к формированию металлических островков, которые хорошо видны на рис. 3, *c*, как светлые шарики диаметром менее 100 nm и высотой $5\text{--}15 \text{ nm}$. Следует подчеркнуть, что все островки локализованы на дефектах окисного слоя, и это является еще одним аргументом в

пользу описанной выше картины взаимодействия атомов железа с поверхностью окисленного кремния.

Заключение

Таким образом, при комнатной температуре слой естественного окисла кремния, в отличие от более тонких окисных слоев сложного состава, непроницаем для атомов железа, наносимых на поверхность образца. Проникновение атомов Fe в кремний сквозь дефекты данного слоя наблюдается лишь при повышенных температурах, причем после изменения морфологии пленки железа. Процесс силицидообразования с формированием стабильной фазы $\epsilon\text{-FeSi}$ обнаружен после отжига образца до 250°C .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01009) и Российско-Германской лаборатории на BESSY.

Список литературы

- [1] *Prabhakaran K., Shafi K.V.P.M., Ulman A.* et al. // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 506. P. L250–L254.
- [2] *Prabhakaran K., Watanabe Y., Nath K.G.* et al. // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 545. P. 191–198.
- [3] *Saito T., Yamamoto H., Sasase M.* et al. // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 415. P. 138–142.
- [4] *Garnier M.G., de los Arcos T., Boundaden J.* et al. // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 536. P. 130–138.
- [5] *Orlowski B.A., Kowalski B.J., Fronc K.* et al. // *J. Alloys and Compounds.* 2004. Vol. 362. P. 202–205.
- [6] *Ruhrnschopf K., Borgmann D., Wedler G.* // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 374. P. 269–276.
- [7] *Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И.* // *ЖТФ.* 2006. Т. 76. С. 136–139.
- [8] *Ворончихин А.С., Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е. и др.* // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. С. 55–60.
- [9] *Tung R.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. N 24. P. 3461–3463.
- [10] *Tung R.T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 36. N 3B. P. 1650–1654.
- [11] *Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H.* et al. // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 438. P. 116–122.
- [12] *Takahashi F., Irie T., Ohta T.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 169–170. P. 315–319.
- [13] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р.* // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 17–24.
- [14] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е. и др.* // *ФТТ.* 2005. Т. 47. С. 1901–1906.
- [15] *Gomyunova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E.* et al. // *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600. P. 2449–2456.
- [16] *Himpfel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38. P. 6084–6096.
- [17] *Egert B., Panzner G.* // *Phys. Rev. B.* 1984. Vol. 29. P. 2091–2101.
- [18] *Gomyunova M.V., Malygin D.E., Pronin I.I.* et al. // *Surf. Sci.* Vol. 2007. Vol. 601. P. 5069–5079.
- [19] *Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И.* // *ФТТ.* 2008. Т. 50. С. 1518–1523.
- [20] *Sirotti F., De Santis M., Rossi G.* // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48. P. 8299–8306.
- [21] *Hajjar S., Garreau G., Pelletier S.* et al. // *Surf. Sci.* V. 2003. Vol. 532–533. P. 940–9455.
- [22] *Bertoncini P., Wetzel P., Berling D.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60. P. 1123–1130.
- [23] *Hong S., Wetsel P., Bolmont O., Gewinner G.* et al. // *Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. P. 5404–5411.
- [24] *Miquita D.R., Patago R., Rodrigues W.N.* et al. // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 493. P. 30–34.
- [25] *Alvarez J., Hinarejes J.J., Michel F.G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45. P. 14 041–14 051.
- [26] *Tranh L., Chevrier J., Derrien J.* // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46. P. 15 946–15 954.
- [27] *Chrost J., Hinarejes J.J., Segovia P.* et al. // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 371. P. 297–306.