

05:06:11

Формирование и свойства тонких пленок силицидов железа на поверхности Si(111): моделирование из первых принципов

© И.А. Куянов, А.А. Алексеев, А.В. Зотов

Санкт-Петербургский академический университет —

научно-образовательный центр нанотехнологий РАН

E-mail: igorkuyanov@mail.ru

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток

Поступило в Редакцию 11 октября 2011 г.

В приближении обобщенного градиента теории функционала плотности были проведены расчеты полной энергии, а также моделировалось атомное строение и электронная структура тонких пленок FeSi со структурой типа CsCl и γ -FeSi₂ со структурой CaF₂ на поверхности Si(111). Показано, что при адсорбции 2 монослоев атомов железа наиболее энергетически выгодным является рост пленки γ -FeSi₂ со структурой CaF₂. Электронная структура силицидной пленки, формирующейся при напылении 1 монослоя атомов железа, имеет особенности, характерные как для FeSi, так и для γ -FeSi₂. Рассчитанная плотность электронных состояний пленки γ -FeSi₂ хорошо согласуется с известными из литературы фотоэмиссионными спектрами.

Исследование процессов эпитаксиального роста тонких пленок силицидов железа на кремнии имеет огромную потенциальную важность для технологии изготовления приборов [1]. Особый интерес вызывают пленки силицидов, нестабильных в объемной фазе: FeSi [2] со структурой типа CsCl, и γ -FeSi₂ [3] со структурой флюорита CaF₂, которые в дальнейшем для краткости будем называть FeSi и γ -FeSi₂. Несовпадение параметров решетки данных силицидов и кремниевой подложки составляет менее 1 и 2% соответственно, что позволяет выращивать силицидные пленки высокого качества.

Ранее проведенные экспериментальные исследования [2–9] показывают, что при напылении 2–3 монослоев (ML) железа на поверхность Si(111) и последующем отжиге системы при температурах 300–350°C на поверхности силицидной пленки происходит смена реконструкций с 1×1 на 2×2 ; структура силицида при этом соответствует CsCl. При

дальнейшем отжиге периодичность 2×2 сохраняется. Ряд авторов [2–6] полагает, что при температурах выше 400°C кристаллическая структура пленки перестраивается в $\gamma\text{-FeSi}_2$, тогда как в работах [7,8] делается вывод, что при достаточно высоких температурах (в частности, 500°C) тип структуры силицидной пленки не изменяется.

В предыдущей работе авторов статьи [9] было проведено моделирование адсорбции 1 ML атомов Fe на поверхность Si(111) и показано, что наиболее энергетически выгодна интерфейсная кристаллическая структура типа B8 (согласно нотации, предложенной в работе [10]), на которой возможен дальнейший рост как FeSi, так и $\gamma\text{-FeSi}_2$. Природа такой неоднозначности заключается в том, что начальная стадия роста при покрытии железа до 1 ML происходит одинаково для обоих силицидов. Однако при адсорбции уже 2 ML железа кристаллические структуры пленок FeSi и $\gamma\text{-FeSi}_2$ различаются, что позволяет однозначно определить, рост какого из силицидов наиболее энергетически выгоден.

Целью данной работы являлось моделирование атомного строения и электронной структуры пленок FeSi и $\gamma\text{-FeSi}_2$ на поверхности Si(111). Расчеты полной энергии адсорбционной системы Fe/Si(111) проводились в приближении обобщенного градиента теории функционала плотности с использованием пакета FHI96SPIN [11]. Детали и параметры расчетов приведены в работе [9]. Плотность электронных состояний (ПЭС) представлялась в виде суперпозиции гауссовых функций, центрированных на каждом энергетическом уровне, с полушириной 0.15 eV.

Поверхность Si(111) моделировалась периодическим набором пластин, состоящих из пяти двойных слоев кремния и терминированных с одной стороны атомами водорода. Атомы водорода и атомы кремния нижнего двойного слоя фиксировались, положение остальных атомов могло изменяться в процессе минимизации полной энергии системы. Силицидные пленки FeSi и $\gamma\text{-FeSi}_2$ были терминированы атомами кремния в соответствии с результатами работ [4,12]. В расчетах использовались поверхностные ячейки с периодичностью 1×1 и 2×2 .

Расчеты полной энергии для систем FeSi/(111) и $\gamma\text{-FeSi}_2/\text{Si}(111)$ с поверхностными реконструкциями 1×1 и 2×2 , моделирующих формирование силицидов при адсорбции 2 ML атомов Fe. Сравнение полных энергий структур, содержащих различное число атомов кремния, проводилось по стандартной процедуре (см., например, [13]). Наиболее энергетически выгодной является структура $\gamma\text{-FeSi}_2/\text{Si}(111) - 2 \times 2$. Три остальные системы имели близкие энергии в пересчете на ячейку

1×1 , которые были выше на 0.6 eV (γ -FeSi₂/Si(111) – 1×1), 0.67 eV (FeSi/Si(111) – 2×2) и 0.69 eV (FeSi/Si(111) – 1×1). Таким образом, при повышенных температурах отжига структура силицидной пленки должна меняться на флюоритную.

Отметим, что в экспериментальных исследованиях [2–6] не наблюдалось образование силицидной пленки γ -FeSi₂ с реконструкцией 1×1 , хотя по результатам наших расчетов она энергетически выгоднее, чем FeSi/Si(111) – 2×2 , наблюдаемая при температурах 300–350°C. Объяснением этому может быть достаточно небольшой энергетический барьер между структурами γ -FeSi₂/Si(111) – 1×1 и γ -FeSi₂/Si(111) – 2×2 , что позволяет системе при отжиге перейти сразу из FeSi/Si(111) – 2×2 в γ -FeSi₂/Si(111) – 2×2 , избегая промежуточного метастабильного состояния γ -FeSi₂/Si(111) – 1×1 .

Как уже упоминалось [9], при адсорбции монослоя атомов Fe на Si(111) формируется силицидоподобная пленка, которая обладает чертами кристаллической структуры, характерными как для FeSi и для γ -FeSi₂. ПЭС данной системы приведена на рис. 1, *a*. Для сравнения на рис. 2, *a, b* приведены рассчитанные ПЭС объемных силицидов FeSi и γ -FeSi₂. Их электронная структура имеет ряд характерных черт, достаточных для идентификации типа силицида. В частности, в объемном FeSi по сравнению с γ -FeSi₂ существует обратный порядок *d*-зон, который может быть объяснен взаимодействием *d*-состояний ближайших атомов Fe, тогда как в структуре типа флюорита происходит сильное взаимодействие благодаря связыванию *p*-состояний кремния и *d*-состояний железа [14]. На рис. 2, *a, b* помечены характерные объемные электронные состояния в валентной зоне, которые могут быть сопоставлены электронным состояниям тонкой силицидоподобной пленки. Пики *A, B* и *C* характеризуют состояния FeSi, в то время как *D, E* и *F* отвечают состояниям γ -FeSi₂. Из сравнения ПЭС на рис. 1, *a* и 2, *b* можно сделать вывод о том, что электронная структура пленки с 1 ML атомов Fe имеет особенности, характерные для обоих типов силицидов.

Рассмотрим, как изменится электронная структура системы, при формировании силицидной пленки типа CsCl, содержащей 2 ML атомов Fe. На рис. 1, *b* представлена плотность состояний системы FeSi/Si(111) – 2×2 . Из сравнения положения основных пиков (*A, B* и *C*) с ПЭС объемного силицида FeSi (рис. 2, *a*) и ПЭС пленки с 1 ML атомов (рис. 1, *a*) видно, что дальнейшее формирование пленки

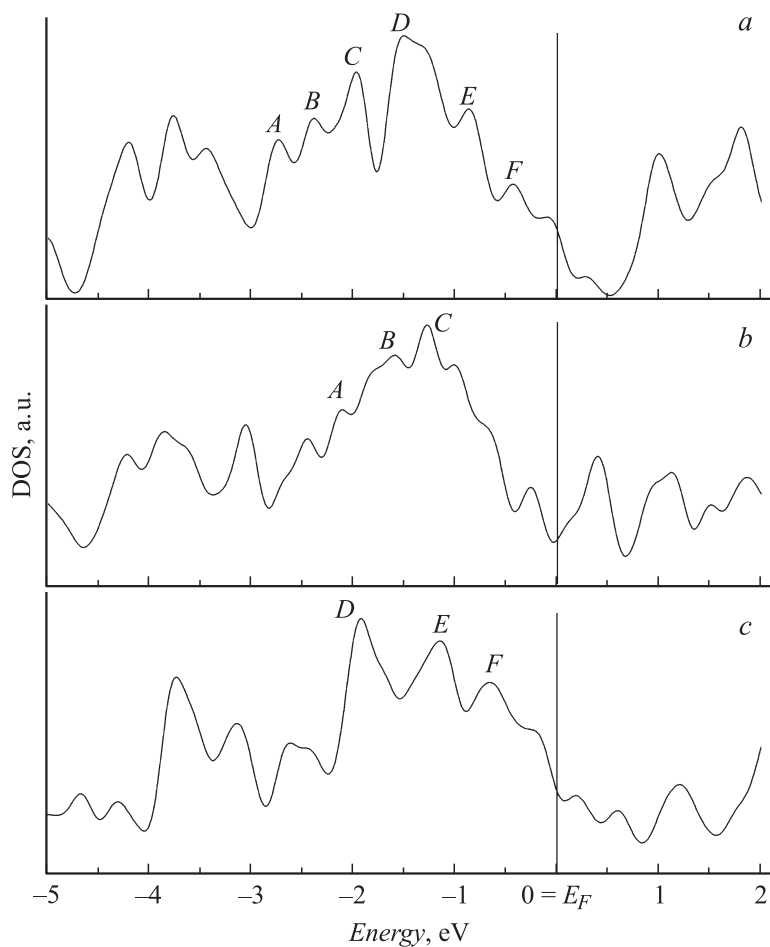


Рис. 1. ПЭС: *a* — системы Fe/Si(111) – 1 × 1 ($\Theta_{\text{Fe}} = 1 \text{ ML}$) и пленок ($\Theta_{\text{Fe}} = 2 \text{ ML}$), *b* — FeSi/Si(111) – 2 × 2, *c* — $\gamma\text{-FeSi}_2$ /Si(111) – 2 × 2.

силицида FeSi приводит к существенному изменению электронной структуры системы. Общая структура валентной зоны приближается к объемной, хотя еще не сформирован полный слой силицида FeSi.

При формировании силицидной пленки $\gamma\text{-FeSi}_2$ в электронной структуре наблюдаются аналогичные процессы. Относительное положение

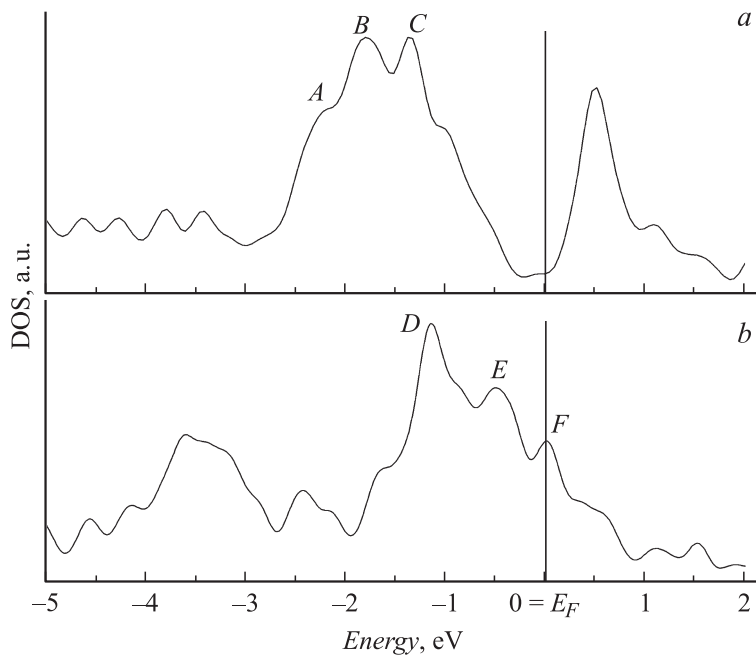


Рис. 2. ПЭС объемных силицидов: *a* — FeSi(CsCl), *b* — γ -FeSi₂.

пиков *D*, *E* и *F* и их интенсивность для ПЭС пленки и объемного силицида (рис. 1, *c* и 2, *b* соответственно) в целом схожи, хотя состояния в валентной зоне пленки γ -FeSi₂ сдвинуты в сторону более низких энергий примерно на 0.74 eV, что можно объяснить влиянием кремниевой подложки. Отметим, что периодичность кристаллической структуры пленки γ -FeSi₂ в направлении роста $\langle 111 \rangle$ составляет 3 монослоя атомов железа; таким образом, формирование электронной структуры пленки силицида γ -FeSi₂ на данном этапе роста нельзя считать завершенным.

К сожалению, известные из литературы экспериментальные результаты исследований электронных спектров силицидных пленок относятся к толщинам более 1 nm или обладают невысоким разрешением (см., например, [2,6]). Однако в работе [15] приведены фотоэмиссионные спектры пленки γ -FeSi₂, полученной в результате адсорбции от 1

до 2 ML атомов железа и последующего отжига при 450°C. Авторы выделяют состояния с энергиями -1.1 , -1.18 eV, соответствующие пикам E и D на рис. 1, с, а также состояние с энергией -3.8 eV, также присутствующее в рассчитанной нами кривой ПЭС.

Таким образом, в данной работе в рамках теории функционала плотности были проведены расчеты полной энергии, а также моделировалось атомное строение и электронная структура тонких пленок FeSi со структурой типа CsCl и γ -FeSi₂ со структурой CaF₂ на поверхности Si(111). Показано, что при адсорбции 2 ML атомов Fe наиболее энергетически выгодным является рост пленки γ -FeSi₂ со структурой CaF₂. Электронная структура силицидной пленки, сформированной при адсорбции 1 ML атомов Fe, имеет особенности, характерные как для FeSi, так и для γ -FeSi₂. Расчеты плотностей электронных состояний силицидных пленок, сформированных при адсорбции 2 ML атомов Fe, показывают, что основные особенности валентной зоны электронной структуры пленок и соответствующих объемных силицидов совпадают. Показано, что рассчитанные ПЭС пленки γ -FeSi₂ хорошо согласуются с известными из литературы фотоэмиссионными спектрами.

Список литературы

- [1] *Murarka S.P.* Silicides for VLSI applications. New York: Academic Press, 1983.
- [2] *von Känel H., Mäder K.A., Müller E., Onda N., Siringhaus H.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13807.
- [3] *Onda N., Henz J., Müller E., Mäder K.A., von Känel H.* // Appl. Surf. Sci. 1992. V. 56–58. P. 421.
- [4] *Alvarez J., Vázquez de Parga A.L., Hinarejos J.J., de la Figuera J., Michel E.G., Ocal C., Miranda R.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. V. 11. P. 929.
- [5] *Wallart X., Nys J.P., Tetelin C.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 5714.
- [6] *von Känel H., Onda N., Siringhaus H., Müller-Gubler E., Goncalves-Canto S., Schwarz C.* // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 70/71. P. 559.
- [7] *Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Daimon H.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 155406.
- [8] *Shirasawa T., Sekiguchi K., Iwasawa Y., Voegeli W., Takahashi T., Hattori K., Hattori A.N., Daimon H., Wakabayashi Y.* // e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2009. V. 7. P. 513.
- [9] *Алексеев А.А., Кузянов И.А., Зотов А.В.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 11. С. 1.
- [10] *Walter S., Blobner F., Krause M., Müller S., Heinz K., Starke U.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 5207.

- [11] *Blokkstedte M., Kley A., Beugebauer J., Scheffler M.* // Comput. Phys. Commun. 1997. V. 107. P. 187.
- [12] *Walter S., Bandorf R., Weiss W., Heinz K., Starke U., Strass M., Bockstedte M., Pankratov O.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 085413.
- [13] *Zotov A.V., Uras O.A., Kotlyar V.G., Kuyanov I.A., Saranin A.A.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 115310.
- [14] *Mäder K.A., von Känel H., Baldereschi A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 4364.
- [15] *O'Brien W.L., Tonner B.P.* // Surf. Sci. 1994. V. 312. P. 233.