

Формирование сверхтонких слоев силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: marina.gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2006 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения изучен твердофазный синтез силицидов железа на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, на которую при комнатной температуре была нанесена пленка железа толщиной 5 ML. С помощью компьютерного моделирования измеренных Si $2p$ -спектров показано, что процесс силицидообразования в исследованной системе обнаруживается уже при отжиге образца до 60°C и состоит в последовательном формировании трех фаз силицидов железа — моносилицида $\epsilon\text{-FeSi}$, метастабильного дисилицида $\gamma\text{-FeSi}_2$ и дисилицида $\beta\text{-FeSi}_2$. Определены температурные диапазоны существования этих фаз. Обнаружена сегрегация кремния на поверхности $\gamma\text{-FeSi}_2$.

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 синхротроне BESSY.

PACS: 68.37.Xy, 68.43.Bc, 68.43.Dc, 68.55.Jk, 68.60.Wm

При взаимодействии атомов железа с поверхностью кремния образуется целый ряд стабильных и метастабильных соединений [1–9]. Среди стабильных силицидов железа (Fe_3Si , $\epsilon\text{-FeSi}$, $\beta\text{-FeSi}_2$) наибольшее внимание привлекает дисилицид $\beta\text{-FeSi}_2$, являющийся прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 0.85\text{ eV}$, что представляет значительный интерес для оптоэлектроники [10–12]. Метастабильные силициды железа могут обладать необычными для стабильных фаз свойствами и быть перспективными для нанoeлектроники. При этом для кремниевой технологии наиболее важны силицидные структуры, сформированные на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$.

Формирование метастабильных силицидов железа в процессе твердофазного синтеза обусловлено влиянием подложки, способствующей их эпитаксиальному росту. При этом они, как правило, возникают при отжиге монокристаллов кремния, покрытых сверхтонкими пленками железа (толщиной нескольких монослоев), и оказываются в напряженном состоянии. Причем в сходных экспериментальных условиях разные авторы наблюдали формирование различных метастабильных фаз. Так, например, в работе [1] сообщается об образовании метастабильного дисилицида $\gamma\text{-FeSi}_2$ со структурой типа CaF_2 . В работе [6] обнаружен метастабильный дисилицид железа со структурой типа CsCl , а в работе [8] авторы наблюдали образование дисилицида $\alpha\text{-FeSi}_2$, который является стабильным лишь при температурах, превышающих 920°C . Закономерности формирования метастабильных силицидов железа и фазовые переходы из одних фаз в другие к настоящему времени изучены недостаточно и требуют проведения дальнейших исследований.

В нашей недавней работе [13], посвященной взаимодействию атомов железа с поверхностью $\text{Si}(100)2 \times 1$,

мы показали, что при напылении на нее 4 монослоев (ML) железа при комнатной температуре формируется твердый раствор Fe–Si. Однако после достижения критической дозы, равной примерно 5 ML Fe, раствор перестраивается в силицид Fe_3Si , богатый железом. В настоящей работе продолжено изучение процессов силицидообразования в данной системе. Целью работы было установить закономерности формирования различных силицидных фаз, образующихся на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ при повышенных температурах. Толщина исходного слоя железа, нанесенного на поверхность кремния, составляла 5 ML. Исследование проведено методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения. При этом основное внимание уделено анализу спектров остовных Si $2p$ -электронов, которые очень чувствительны к изменениям электронного состояния атомов поверхности [14].

1. Техника эксперимента

Эксперименты проводились на Российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY (г. Берлин). Спектры фотоэлектронов снимались при комнатной температуре при энергии фотонов $h\nu = 130\text{ eV}$, при которой реализуется их наибольшая поверхностная чувствительность. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности. Полное энергетическое разрешение прибора (с учетом некогерентности фотонов) составляло 0.13 eV .

Исследуемые образцы изготовлялись из монокристаллов кремния n -типа, легированного фосфором (пластины КЭФ-1). Разориентация их поверхности относительно

грани (100) не превышала 0.1° . Перед загрузкой в камеру спектрометра кристаллы подвергались химической обработке по методу Шираки [15]. Далее они кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°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.

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

2. Результаты измерений и их обсуждение

Исходный $\text{Si } 2p$ -спектр, измеренный после нанесения на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ пяти монослоев железа, проводившегося при комнатной температуре, приведен на рис. 1. При его построении из экспериментальной кривой методом Ширли [16] был вычтен фон неупруго рассеянных электронов. Представленный спектр очень близок к спектру, полученному в [13] также после напыления на эту же грань кремния 6 ML железа. Спектры валентных электронов в этих двух случаях также практически идентичны. Поэтому можно считать, что и в нашем случае после нанесения пленки железа толщиной 5 ML на поверхности образца формируется силицид Fe_3Si , богатый железом.

На этом же рисунке показаны и результаты компьютерного разложения измеренного спектра на составляющие. Процедура разложения описана в работе [17]. Каждая мода анализируемого спектра описывалась спин-орбитальным дублетом с расщеплением $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -подуровней, равным 0.61 eV . Отношение интенсивностей линий этих подуровней принималось равным двум, а форма линии описывалась Voigt-функцией, являющейся сверткой функции Лоренца, учитывающей время жизни дырки на остоном уровне, и распределения Гаусса, описывающего фоновое уширение спектра и энергетическое разрешение прибора. При разложении спектра на составляющие оптимизировались энергетические сдвиги мод, их ширины и интенсивности.

Как видно из рис. 1, спектр состоит из четырех мод: объемной моды B монокристаллического кремния (энергия связи электронов этой составляющей спектра, равная 99.35 eV , принята за „0“ на данном рисунке); моды A силицида Fe_3Si с энергетическим сдвигом -0.28 eV ;

поверхностной моды S_A этой же фазы (характеризуемой сдвигом -0.27 eV относительно моды A); и, наконец, интерфейсной моды I , соответствующей атомам, локализованным на границе раздела кремния и силицида железа.

Обратимся теперь к рассмотрению данных, полученных в процессе отжига образца. В ходе эксперимента его температура повышалась ступенями через $60\text{--}150^\circ\text{C}$. Длительность отжигов составляла 3 минуты. Измерение спектров фотоэлектронов проводилось после остывания образца до комнатной температуры.

2.1. Эволюция спектров $\text{Si } 2p$ -электронов с повышением температуры отжига. Как видно из рис. 1, при увеличении температуры образца наблюдается сложная динамика изменения спектров, демонстрирующая многоэтапный характер процесса силицидообразования в рассматриваемой системе. Первый же прогрев кристалла до сравнительно невысокой температуры 60°C существенно меняет вид спектра. Из него исчезает мода A и появляется новая составляющая C с положительным энергетическим сдвигом 0.25 eV , интенсивность которой сопоставима с интенсивностью моды B . Эти данные непосредственно свидетельствуют о начале твердофазной реакции между атомами Si и Fe , которая приводит к формированию новой силицидной фазы, характеризующейся модой C . Сопутствующая ей новая незначительная составляющая спектра S_C (со сдвигом -0.51 eV относительно моды C) является, по-видимому, поверхностной модой образовавшегося силицида. В пользу такого вывода свидетельствуют данные [5,18], согласно которым поверхностные моды силицидов железа имеют отрицательный энергетический сдвиг относительно их объемных составляющих. Присутствие в рассматриваемом спектре моды I , а также ее слабая зависимость от последующих отжигов, проводимых при более высоких температурах, позволяют рассматривать ее как интерфейсную, т. е. обусловленную атомами кремния, локализованными на границе раздела кремния и силицида железа.

Дальнейшее повышение температуры отжига образца в диапазоне до 250°C оказывает не сильное влияние на вид спектра. В этом температурном интервале сохраняются все четыре рассмотренные выше моды, и наблюдается лишь некоторое изменение их относительной интенсивности. В частности, усиливается мода C нового силицида и ослабляется объемная мода B кремния, что свидетельствует о продолжении реакции твердофазного синтеза соответствующей силицидной фазы.

Отжиг образца до температуры 350°C приводит к резкому изменению формы линии спектра. В области отрицательных энергетических сдвигов в нем возникает новая особенность, обусловленная значительным уменьшением интенсивности прежних мод и появлением двух новых — D_1 и S_{D1} , характеризующихся соответственно положительным (0.16 eV) и отрицательным (-0.37 eV) энергетическим сдвигом. С дальнейшим ростом температуры эта особенность превращается в

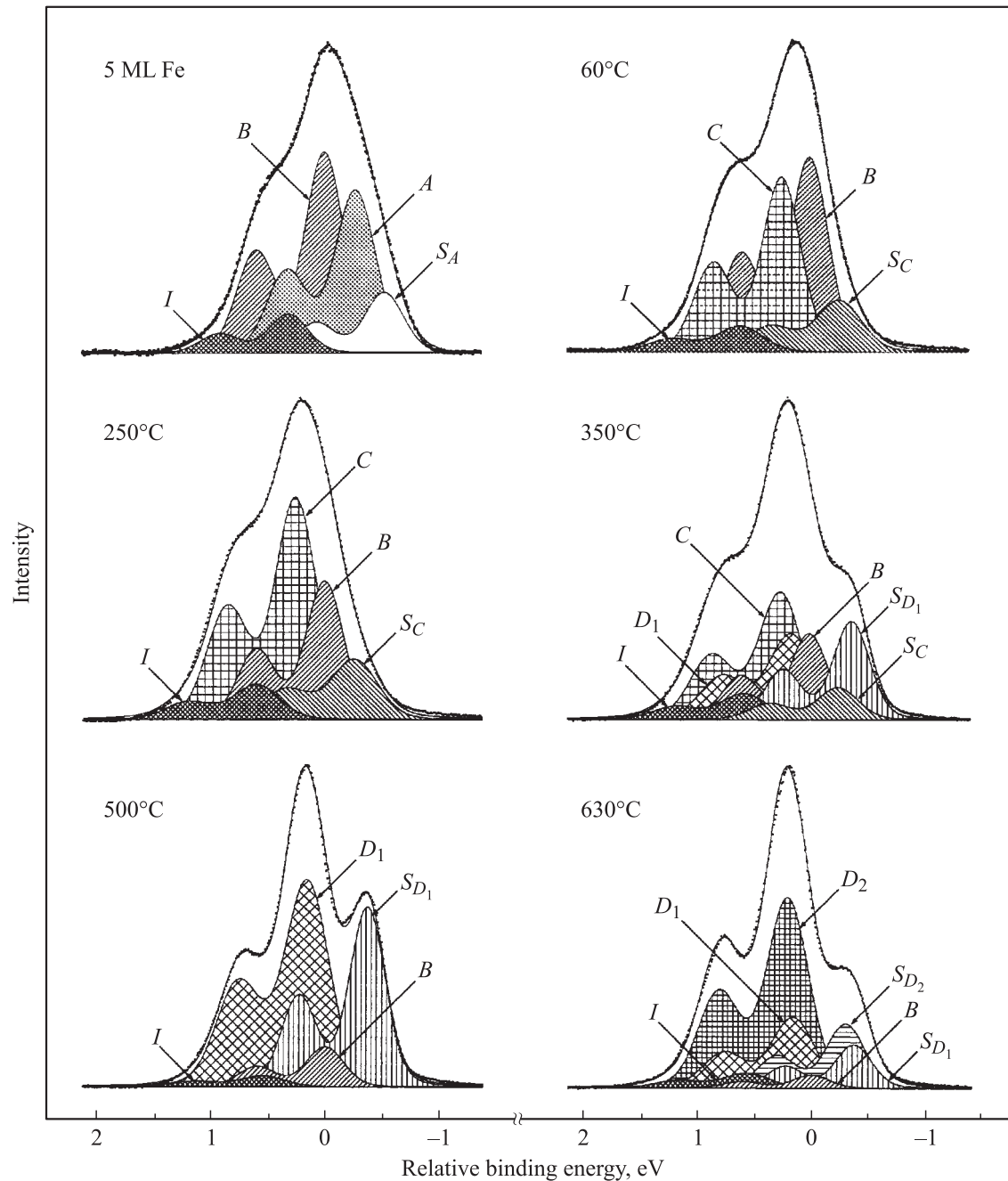


Рис. 1. Si 2*p*-спектры поверхности Si(100)2×1, измеренные при энергии фотонов 130 eV после нанесения 5 ML железа при комнатной температуре и после отжига образца до различных температур. Разной штриховкой обозначены результаты разложения спектров на составляющие.

четкий максимум, и в диапазоне $T = 420\text{--}500^\circ\text{C}$ вид спектра меняется мало. Однако в данном температурном интервале происходит исчезновение мод C и S_C , сопровождающееся усилением мод D_1 и S_{D_1} . Такое поведение составляющих спектра свидетельствует о перестройке одной силицидной фазы в другую.

Наконец, отжиг образца до температуры 630°C вновь приводит к значительным изменениям формы линии спектра. Они обусловлены возникновением двух новых мод D_2 и S_{D_2} с энергетическими сдвигами 0.2

и -0.33 eV , а также заметным уменьшением мод D_1 и S_{D_1} . Таким образом, на данном этапе также наблюдается фазовый переход.

2.2. Изменение спектров электронов валентной зоны при отжиге образца. Сопоставим описанные выше результаты исследования Si 2*p*-спектров с данными, полученными при измерении спектров валентной зоны. Соответствующие кривые представлены на рис. 2. Видно, что в процессе твердофазного синтеза наблюдается заметное изменение спект-

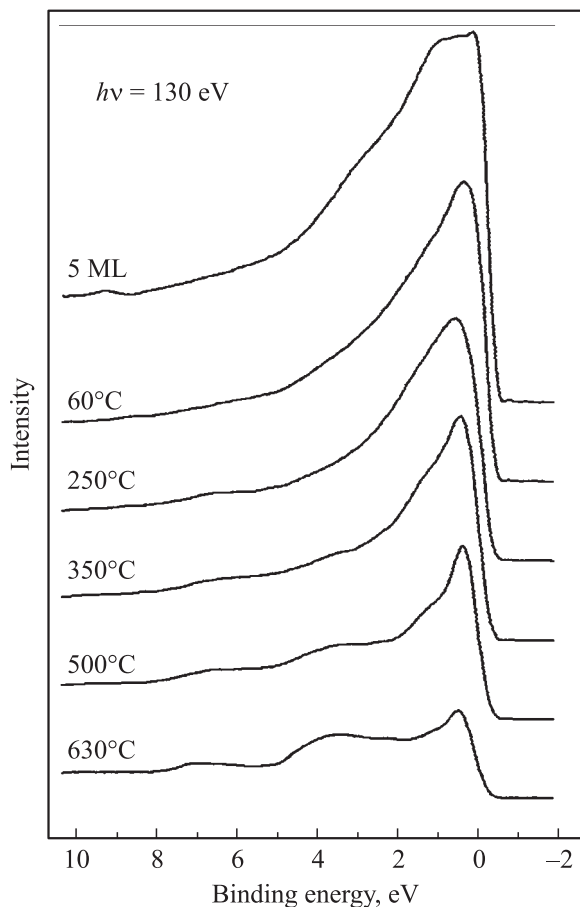


Рис. 2. Спектры валентной зоны, измеренные после нанесения на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ 5 ML железа при комнатной температуре и после отжига образца до различных температур.

ров валентных электронов. При этом изменения проявляются синхронно с обнаруженными для Si $2p$ -спектров. Так, первый же отжиг кристалла до 60°C меняет форму линии основного максимума спектра валентных электронов. Он утрачивает типичную для Fe_3Si плоскую вершину, превращаясь в достаточно острый максимум при 0.7 eV , плавно спадающий в сторону больших энергий связи электронов. Такой вид спектра сохраняется в диапазоне температур отжига $60\text{--}250^\circ\text{C}$, т.е. в том же интервале, в котором доминирует фаза силицида железа, характеризуемая модой C .

Отжиг образца до температуры 350°C приводит, как и в случае Si $2p$ -спектров, к заметным изменениям спектра валентных электронов, основной максимум которого сужается, а на его левом склоне начинает формироваться новая особенность с энергией связи 1.8 eV . Однако наиболее четко она видна в спектрах, измеренных после отжига образца до температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, когда доминирующей фазой становится силицид железа, характеризуемый модами D_1 и S_{D1} . Кроме того, в этих спектрах появляется тонкая структура в виде широких максимумов при энергии 4 и 7.5 eV . Интенсивность данных максимумов несколько возрастает после отжига образца до 630°C .

Описанные синхронные видоизменения спектров остовных и валентных электронов указывают на то, что наблюдавшиеся в них особенности взаимосвязаны и характеризуют последовательно формирующиеся фазы силицидов железа.

2.3. Идентификация наблюдаемых фаз силицидов железа. Первой силицидной фазой, возникающей при отжиге тонких пленок железа (менее 20 ML), обычно является моносилицид железа $\epsilon\text{-FeSi}$ [1,7,19,20]. Что касается энергии связи E_i остовных Si $2p$ -электронов этого соединения, то имеется лишь три работы двух авторских групп, в которых можно найти их значения, равные 99.0 и 99.7 eV согласно [18] и [21] соответственно. Следует отметить, что энергетический сдвиг моносилицида железа относительно кремния зависит от типа проводимости образца [22]. Так, для кремния n -типа энергия связи остовных электронов составляет 99.4 eV [21]. Поэтому, учитывая приведенное выше значение E_i моносилицида, относительный энергетический сдвиг этого соединения составляет $+0.3\text{ eV}$. В то же время для кремния p -типа данный сдвиг оказывается равным -0.1 eV [18].

В нашем эксперименте подложкой являлся монокристалл кремния n -типа, и поэтому полученные результаты следует сопоставить с данными работы [21]. Действительно, как абсолютное значение энергии связи Si $2p$ -электронов (99.65 eV), измеренное для первой полученной отжигом силицидной фазы (с модой C), так и ее энергетический сдвиг (0.25 eV) оказались весьма близкими к значениям, полученным в работе [21]. Это позволяет отождествить данную фазу с моносилицидом $\epsilon\text{-FeSi}$. В пользу такого заключения свидетельствует и измеренный нами для данного состояния образца спектр валентной зоны, близкий к приведенному в работе [7] для FeSi.

Следующая силицидная фаза с модами D_1 и S_{D1} наблюдалась нами в диапазоне температур отжига $420\text{--}500^\circ\text{C}$. Ее элементный состав, оцененный из анализа интенсивностей линий Fe $3p$ и Si $2p$, соответствует дисилициду железа FeSi_2 . Характерная для этого состояния образца структура валентной зоны сильно отличается от структуры, свойственной $\beta\text{-FeSi}_2$ [1]. Поэтому данный дисилицид железа является не стабильной фазой, а метастабильной. Вопрос об идентификации этого дисилицида достаточно сложен. Дело в том, что известно три типа метастабильных соединений состава FeSi_2 : $\alpha\text{-FeSi}_2$, $\gamma\text{-FeSi}_2$ и дисилицид железа со структурой типа CsCl [1,6,8]. Все три дисилицида, как уже отмечалось во Введении, наблюдались в разных работах при твердофазном синтезе в случае нанесения сверхтонких слоев железа на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$. Данных по энергетическим сдвигам Si $2p$ мод для них почти нет. В цитированных выше работах [18,21] приводятся лишь значения сдвигов для $\alpha\text{-FeSi}_2$, равные 0.1 и 0.35 eV соответственно. Второе значение, полученное для кремния n -типа, должно соответствовать нашему случаю. Найденное же нами значение энергетического сдвига

моды D_1 равно 0.16 eV и значительно отличается от приведенного выше. Поэтому полагаем, что рассматриваемый дисилицид железа не соответствует фазе α -FeSi₂. Структура валентной зоны, в которой наблюдаются максимумы при энергии 0.6 и 1.8 eV, ближе всего к структуре, наблюдавшейся в работе [1] для фазы γ -FeSi₂. На основании этого сходства образовавшийся дисилицид железа можно идентифицировать как γ -FeSi₂.

Обращает на себя внимание большая интенсивность поверхностной составляющей S_{D1} данного дисилицида, которая сопоставима с интенсивностью основной моды D_1 . Согласно данным [5,23], атомы кремния часто проявляют тенденцию к сегрегации на поверхности силицидов железа. Причем энергетические сдвиги мод сегрегированного кремния и поверхностного силицида оказываются близкими. Поэтому аномально большая интенсивность моды D_1 может быть следствием наложения этих двух пиков. Характерной особенностью сегрегированного кремния является и наличие максимума в спектре валентных электронов в области энергий связи ~ 4 eV [23]. Такой максимум наблюдается в спектрах, полученных нами после отжига образца до температур, превышающих 500°C, что также подтверждает вывод о сегрегации кремния.

И наконец, третью силицидную фазу (моды D_2 и S_{D2}), обнаруженную нами после отжига образца до 630°C, мы отождествляем со стабильным полупроводниковым дисилицидом β -FeSi₂, который наблюдался практически во всех работах при достижении достаточно высоких температур прогрева кристалла. Наличие в спектре валентных электронов состояний на уровне Ферми объясняется тем, что в этих условиях на поверхности образца все еще сохраняется метастабильная фаза γ -FeSi₂, обладающая металлической проводимостью.

Таким образом, из полученных результатов следует, что в процессе отжига монокристалла Si(100), покрытого тонким силицидным слоем Fe₃Si, последовательно формируются три силицида железа — стабильный моносилицид ε -FeSi, метастабильный дисилицид γ -FeSi₂ и стабильный дисилицид β -FeSi₂. Первая из этих фаз (ε -FeSi) является доминирующей в диапазоне температур 60–250°C. Фаза γ -FeSi₂, обнаруживаемая при $T = 350^\circ\text{C}$, является основной компонентой приповерхностной области образца в температурном интервале 400–500°C. Наконец, фаза β -FeSi₂ синтезируется при температурах выше 600°C.

Список литературы

- [1] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro, R. Miranda. Phys. Rev. B **45**, 14042 (1992).
- [2] J.M. Gallego, J.M. Garcia, J. Alvarez, R. Miranda. Phys. Rev. B **46**, 13339 (1992).
- [3] N. Onda, J. Henz, E. Muller, K.A. Mader, H. von Kanel. Appl. Surf. Sci. **56–58**, 421 (1992).
- [4] W. Raunau, H. Niehus, G. Comsa. Surf. Sci. **284**, L375 (1993).
- [5] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi. Phys. Rev. B **49**, 11134 (1994).
- [6] K. Rührnschopf, D. Borgmann, G. Wedler. Thin Solid Films **280** 171 (1996).
- [7] J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segovia, E.G. Michel, R. Miranda. Surf. Sci. **371**, 297 (1997).
- [8] R. Kläsches, C. Carbone, W. Everhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel, M. Gudat. Phys. Rev. B **56**, 10801 (1997).
- [9] S. Hajjar, G. Garreau, S. Pelletier, P. Bertoncini, P. Wetzel, G. Gewinner, M. Imhoff, C. Pirri. Surf. Sci. **532–535**, 940 (2003).
- [10] K. Radermacher, R. Carius, S. Mantl. Nucl. Instr. Meth. B **84**, 163 (1994).
- [11] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, F. Hasegawa. Appl. Surf. Sci. **117/118**, 303 (1997).
- [12] N. Minami, D. Makino, T. Matsumura, C. Egawa, T. Sato, K. Ota, S. Ino. Surf. Sci. **514**, 211 (2002).
- [13] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.Е. Малыгин, С.М. Коловьев, Д.В. Вялых, С.Л. Молодцов. ЖТФ **75**, 106 (2005).
- [14] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ **74**, 1 (2004).
- [15] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochim. Soc. **133**, 666 (1986).
- [16] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [17] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. ФТТ **45**, 1519 (2003).
- [18] F. Sirotti, M. Do Santis, G. Rossi. Phys. Rev. B **48**, 8299 (1993).
- [19] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, J.M. Gallego, R. Miranda. Surf. Sci. **251–252**, 59 (1991).
- [20] J.M. Gallego, R. Miranda. J. Appl. Phys. **69**, 1377 (1991).
- [21] B. Egert, G. Panzner. Phys. Rev. B **29**, 2091 (1984).
- [22] F.J. Himpsel, G. Hollinger, R.A. Pollak. Phys. Rev. B **28**, 7014 (1983).
- [23] H. Busse, J. Kandler, E. Eltester, K. Wandelt, G.R. Castro, J.J. Hinarejos, P. Segovia, J. Chrost, E.G. Michel, R. Miranda. Surf. Sci. **381**, 133 (1997).