

13,12

Механизм формирования нанопленок дисилицида иттербия на грани Si(111)

© М.В. Кузьмин¹, М.А. Митцев¹, А.М. Мухучев²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Филиал Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета, Махачкала, Россия

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2015 г.)

Экспериментально исследованы пленочные структуры Yb–Si(111) при различных толщинах пленок и температурах подложки 300–1500 К. Определены температуры, при которых начинается и заканчивается формирование дисилицида иттербия, его термостойкость и работа выхода. Показано, что образование дисилицида Yb происходит при сравнительно низких температурах. Предложен механизм, объясняющий этот факт. Этот механизм объясняет также, почему и каким образом иттербий трансформирует кремний в силицид, несмотря на то, что связь между атомами в кремниевом кристалле более прочная, чем в силициде.

1. Введение

В настоящее время проявляется значительный интерес к изучению взаимодействия редкоземельных металлов (РЗМ) с поверхностью полупроводников, в частности с традиционно привлекающей внимание исследователей поверхностью Si(111) [1–10]. Интерес этот вызван рядом причин. Во-первых, на межфазовой границе (МФГ) РЗМ–Si в силу высокой химической активности РЗМ возможно образование упорядоченных пленок силицидов РЗМ, обладающих особыми физико-химическими свойствами: высокой термической стабильностью, большой термо- и электропроводностью. Такие пленки могут оказаться перспективными с точки зрения использования их в микро- и наноэлектронике. Во-вторых, на МФГ РЗМ–Si в некоторых случаях формируется очень низкий барьер Шоттки (0.18 eV) [11], что позволяет использовать такие системы для создания оптоэлектронных приборов, работающих в инфракрасной области.

Самостоятельный интерес представляет вопрос о влиянии степени заполнения $4f$ -оболочки на взаимодействие РЗМ с кремнием.

Изучению процессов формирования МФГ РЗМ–Si(111), в том числе МФГ в структурах Yb–Si(111), посвящено большое число работ. Большой их список (но далеко не полный) можно найти в [1–10]. Однако до сих пор в достаточной степени не изучены начальные стадии формирования силицидов, движущие силы этих процессов. В этом отношении не являются исключением структуры Yb–Si(111). Двухвалентный иттербий, являющийся одним из компонентов указанных структур, интересен, в частности, тем, что он химически менее активен, чем другие РЗМ. Можно предполагать поэтому, что исследование структур РЗМ–Si позволит установить некоторые новые фундаментальные особен-

ности формирования МФГ РЗМ–Si, которые не удастся обнаружить и исследовать при использовании более активных РЗМ. Кроме того, значительный интерес системы иттербий–кремний представляют и с практической точки зрения, так как пленки силицидов, образующиеся в них при некоторых условиях, перспективны для использования в транзисторах на основе структур металл–оксид–полупроводник (МОП-структур) [12].

Целью настоящей работы является исследование механизма формирования нанопленок дисилицида в структурах Yb–Si(111), а также изучение некоторых физических свойств этих пленок.

2. Методика эксперимента

Экспериментальная установка, на которой производились исследования механизма формирования силицида иттербия, подробно описана в нескольких наших публикациях [13–15]. Основными экспериментальными методами, использованными при проведении исследований, были дифракция медленных электронов (ДМЭ), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) и метод контактной разности потенциалов, который, как известно, дает возможность измерять разность работы выхода чистой поверхности подложки φ_0 и работы выхода φ этой же подложки, покрытой слоем чужеродных атомов или молекул, т. е. $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi$.

В качестве подложек в экспериментах использовались кремниевые образцы Si(111) n -типа с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{см}$. Очистка их поверхности производилась кратковременными прогревами при 1500–1550 К. За один монослой (ML) атомов Yb на поверхности подложки была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе проводились эксперименты трех типов. В экспериментах первого типа на поверхность кремния, находящегося при комнатной температуре (RT), при которой силициды в исследованной системе не образуются, наносилось заданное сравнительно небольшое количество иттербия, после чего регистрировались Оже-спектры кремния и иттербия или измерялась работа выхода структур Yb–Si (далее непрогретые структуры). Затем на поверхность кремния снова наносилось заданное количество иттербия, после чего опять регистрировались Оже-спектры или измерялась работа выхода и т. д.

В экспериментах второго типа перед регистрацией Оже-спектров или измерением работы выхода структуры Yb–Si прогревались в течение 3 min при 800 K (далее прогретые структуры). Как показали контрольные эксперименты, указанного времени прогрева было достаточно для того, чтобы образовалась упорядоченная пленка силицида иттербия. В экспериментах этого типа, кроме того, методом ДМЭ регистрировались дифракционные картины чистой поверхности кремния и структур Yb–Si.

Эксперименты третьего типа выполнялись следующим образом. На поверхность кремния при комнатной температуре наносились пленки иттербия заданной толщины. Затем структуры ступенчато прогревались до все более высоких температур. Прогрев при каждой температуре производился в течение 40 s. После прогрева регистрировались Оже-спектры кремния и иттербия. Регистрация Оже-спектров и измерение работы выхода всегда проводились при RT.

На рис. 1 показаны зависимости амплитуд дифференцированных Оже-пииков кремния LVV 92 eV ($I(\text{Si})$) и иттербия NNN ~ 180 eV ($I(\text{Yb})$) от количества осажденных на поверхность атомов Yb для непрогретых (кривые 1 и 2 соответственно) и прогретых (кривые 3 и 4 соответственно) структур Yb–Si. Амплитуды Оже-сигналов нормировались на величину Оже-сигнала чистой поверхности кристалла кремния (для зависимостей 1 и 3) и на величину Оже-сигнала толстой металлической пленки иттербия (для зависимостей 2 и 4).

Из рис. 1 видно, что переход от непрогретых структур к прогретым сопровождается значительным изменением хода зависимостей. Оже-сигналы кремния $I(\text{Si})$ резко возрастают (особенно при больших толщинах пленок), в то время как сигналы иттербия $I(\text{Yb})$ уменьшаются. Это свидетельствует о том, что при прогреве на поверхности кремниевых подложек формируются пленки силицида, который, как известно [6], имеет слоистую структуру. В ней слои кремния чередуются со слоями иттербия. Все Оже-сигналы практически перестают изменяться при толщинах, превышающих 6 ML. Для зависимостей 3 и 4 это означает, что пленки силицида сплошные и они полностью „экранируют“ подложку. Для зависимости 2 насыщение означает, что толщина непрогретых пленок

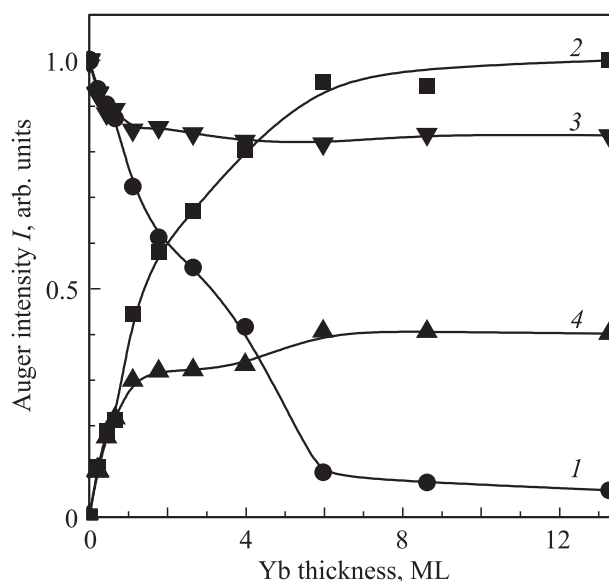


Рис. 1. Зависимости амплитуд Оже-сигналов кремния $I(\text{Si})$ (1, 3) и иттербия $I(\text{Yb})$ (2, 4) от толщины пленки металла, нанесенного на поверхность кристалла. Зависимости 1 и 2 получены для непрогретых систем, а зависимости 3 и 4 — для прогретых систем (эксперименты первого и второго типа соответственно).

иттербия достаточна, чтобы полностью экранировать подложку, но в них имеются дырки (pinholes [7]), что обуславливает наличие незначительного остаточного сигнала кремния, не равного нулю (кривая 1). Анализ интенсивностей Оже-сигналов на рис. 1 показывает также, что пленки силицида иттербия, формирующиеся при покрытиях 6 ML и более, имеют стехиометрию, близкую к YbSi_{2-x} (дисилицид иттербия).

Формирование пленок дисилицида в экспериментах второго типа (прогретые структуры) подтверждается дифракционными исследованиями. На рис. 2 приведена часть результатов этих исследований. На рис. 2, *a* показана дифракционная картина (7×7) чистой поверхности кремния. Она свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической структуры поверхности использовавшихся в экспериментах образцов. На рис. 2, *b* приведена дифракционная картина кремниевого образца, на поверхности которого в экспериментах второго типа была сформирована реконструкция со структурой 2×1 при покрытии атомов иттербия ~ 0.5 ML (переходный слой). Эта реконструкция является наиболее плотно упакованной адсорбционной структурой, образующейся на первой (адсорбционной) стадии формирования пленочной системы Yb–Si(111). При увеличении покрытия в экспериментах второго типа на поверхности Yb–Si(111) 2×1 происходит рост пленки дисилицида Yb (стадия силицидообразования). Когда толщина напыленного иттербия меньше 6 ML, силицидная пленка несплошная, т. е. рост происходит по механизму Странского–Крастанова. Поэтому на экране дифракто-

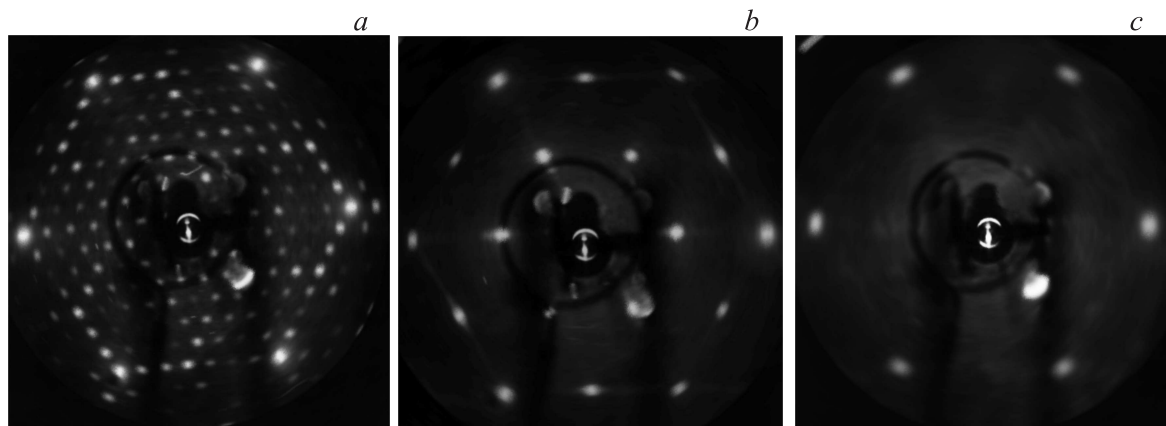


Рис. 2. Картины ДМЭ для чистой поверхности подложки (а) и прогретых структур Yb–Si(111), полученных при толщинах иттербия 0.5 (b) и 6 ML (c).

метра все еще наблюдается структура 2×1 , обусловленная теми участками поверхности, которые не покрыты кристаллитами силицида. При толщинах иттербия 6 ML и выше дифракционные рефлексы структуры 2×1 полностью исчезают, что свидетельствует о полной коалесценции кристаллитов и образовании сплошной пленки силицида, и на экране дифрактометра наблюдаются лишь рефлексы структуры 1×1 (рис. 2, c). Положение ее рефлексов полностью согласуются с кристаллическим строением решетки дисилицида иттербия [6]. Таким образом, результаты, полученные с помощью ДМЭ, подтверждают данные метода ЭОС, приведенные на рис. 1.

На рис. 3 показаны типичные температурные зависимости Оже-сигналов $I(\text{Si})$ и $I(\text{Yb})$, полученные в экспериментах третьего типа для случая, когда толщина пленок иттербия была равна 16 ML. Видно, что при RT, при которой формировались структуры, Оже-сигнал $I(\text{Si})$ очень мал, так как кремний почти полностью экранируется пленкой иттербия. Однако при температурах, близких к 400 K, начинается очень интенсивный рост величины $I(\text{Si})$. При 600 K этот рост прекращается и начинается снова только при $T \geq 1000$ K. Плато на зависимости Оже-сигнала кремния в области температур 600–1000 K свидетельствует о том, что при 600 K на поверхности подложки полностью сформировался дисилицид иттербия [6], который остается стабильным в области 600–1000 K. Эти результаты подтверждают правильность использованной в работе [9] методики формирования упорядоченных пленок силицида иттербия. В этой работе указанные пленки формировались при 600 K. Однако данные настоящей работы показывают, что силицид иттербия начинает образовываться при существенно более низких температурах (400 K). Возможно, при столь низких температурах эти пленки не полностью упорядочены.

При $T > 1000$ K наблюдается новый рост Оже-сигнала кремния. Этот рост связан с тем, что в области

указанных температур силицид разлагается, при этом атомы Yb, как показывает температурная зависимость Оже-сигнала $I(\text{Yb})$, испаряются с поверхности, а атомы Si остаются на ней. Последний вывод следует из того, что давление паров кремния при 1000–1200 K очень мало [16].

На рис. 4 (кривая I) приведена зависимость работы выхода для непрогретых структур Yb–Si, полученных в экспериментах первого типа. Эта зависимость взята из наших работ [17,18]. Видно, что она имеет ярко вы-

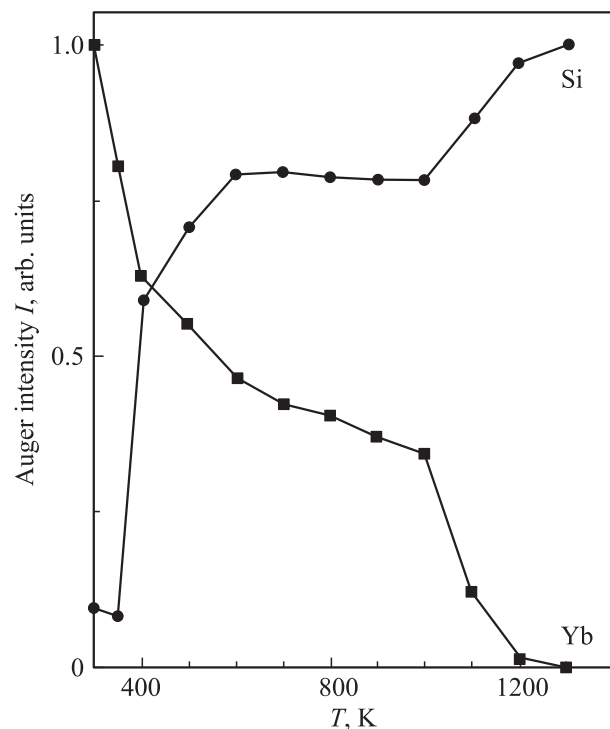


Рис. 3. Зависимость величин Оже-сигналов $I(\text{Si})$ и $I(\text{Yb})$ от температуры прогрева образца, полученная в экспериментах третьего типа.

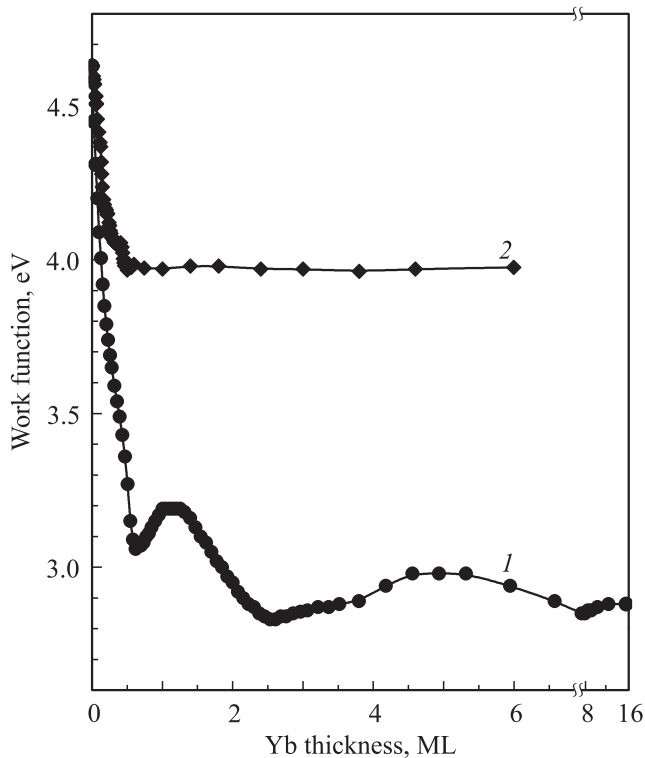


Рис. 4. Зависимости работы выхода структур Yb–Si(111) от толщины иттербия, полученные в экспериментах первого и второго типа. 1 — для непрогретых структур, 2 — для прогретых структур.

раженный немонотонный характер. Как было показано в [17,18], эта немонотонность обусловлена осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела Yb–Si. Зависимость 1 на рис. 4 приведена для сравнения с аналогичной зависимостью для силицида, образующегося при осаждении пленок иттербия на кремний, нагретый до 800 К (зависимость 2). Видно, что последняя из этих зависимостей никаких особенностей, имеющих осциллирующий характер, не имеет. Как было показано в уже упоминавшихся наших работах [17,18], для того чтобы наблюдались осцилляции Фриделя на размерных зависимостях работы выхода, необходимо, чтобы пленки были однородными по толщине. Отсутствие немонотонностей на зависимости 2 (рис. 4) может означать, что пленки силицида, полученные описанным способом, не удовлетворяют указанным выше требованиям. Такое заключение хорошо согласуется с выводами об островковом характере пленок силицидов (см. выше).

Одним из основных вопросов, которые возникают при анализе данных настоящей работы и результатов других исследований [6], является следующий: чем определяется столь низкая температура, при которой начинается химическое взаимодействие между иттербием и кремнием? И еще: кремний характеризуется довольно прочной химической связью. В результате заметное испарение его начинается при довольно высоких температурах

(1500 К и выше). В то же время, как показывают результаты, приведенные на рис. 3, разложение силицида иттербия происходит при существенно более низких температурах, а энергия активации этого разложения (2.9 eV [19]) заметно ниже, чем теплота сублимации кремния (4.7 eV [20]). Все это свидетельствует о том, что связь в силициде существенно слабее, чем в решетке кремния. Тем не менее, несмотря на это, при контакте кремния с иттербием силицид все-таки образуется.

Для того чтобы ответить на возникающие вопросы, необходимо рассмотреть процессы, происходящие на МФГ иттербий–кремний. При этом следует учесть, что разница в работах выхода ϕ между иттербием и кремнием достаточно велика: $\phi(\text{Yb}) = 2.6 \text{ eV}$ [20], $\phi[\text{Si}(111)] = 4.63 \text{ eV}$ [21]. Приведенные данные означают, что контактная разность потенциалов между кремнием и иттербием будет иметь довольно большое значение

$$\Delta V = [\phi(\text{Si}) - \phi(\text{Yb})]/e = 2.0 \text{ V},$$

где e — заряд электрона. Поэтому при установлении контакта между кремнием и иттербием произойдет значительное перетекание заряда из иттербия в кремний. В результате концентрация электронов в нанопленке иттербия уменьшится, а в кремнии, наоборот, увеличится. Из-за большой длины экранирования отрицательный заряд в кремнии будет локализован в довольно широкой области (область объемного заряда), прилегающей к границе раздела Yb–Si. Наличие избыточного отрицательного заряда в этой области приведет к усилению кулоновского взаимодействия и, следовательно, может способствовать ослаблению связей между атомами Si в приповерхностной области кремниевой подложки. Можно предполагать, что ослабление атомных связей в подложке в свою очередь облегчит образование связей между атомами Si и Yb. Образованию указанных связей может способствовать также и дефицит электронов в нанопленке, который, очевидно, дестабилизирует решетку иттербия. Ясно, что все рассмотренные процессы, вероятно, и будут способствовать формированию силицида. Кроме того, они должны понижать температуру, при которой происходит процесс силицидообразования.

Другим важным фактором, который может способствовать началу формирования силицида при сравнительно низких температурах, является слабая связь между атомами в иттербии даже при отсутствии дефицита электронов. Об этом свидетельствует низкое значение теплоты сублимации металлического иттербия: 1.58 eV [16].

Наконец, существует и еще один фактор, который может способствовать реакции между иттербием и кремнием. Как уже отмечалось выше, граница раздела Yb–Si из-за большой разницы в работах выхода генерирует в иттербии стоячие волны электронной плотности (осцилляции Фриделя) значительной амплитуды. Эти осцилляции будут повышать общую энергию пленки [22], что также будет способствовать ускорению реакции между кремнием и иттербием при низких температурах.

Таким образом, каждый из приведенных выше факторов может способствовать реакции между иттербием и кремнием на границе раздела, хотя вклады отдельных факторов в силицидообразование могут существенно отличаться друг от друга. Очевидно, что совокупность всех этих факторов может служить одной из движущих сил образования нанопленок силицидов в структурах вида Yb–Si(111). Для более детального рассмотрения необходимы теоретические расчеты, что выходит за рамки настоящей работы.

После того как на поверхности начала формироваться пленка силицида, иттербий будет взаимодействовать уже не с кремнием, а с поверхностью этой пленки. Механизм этого взаимодействия может быть примерно таким же, как и между иттербием и кремнием. Действительно, как показывают данные, полученные в настоящей работе, существует значительная разность потенциалов между силицидом иттербия и иттербием: $\varphi(\text{YbSi}_{2-x}) - \varphi(\text{Yb}) = 4.1 - 2.6 = 1.5 \text{ eV}$. Следствием этой разности потенциалов могут быть процессы, подобные рассмотренным выше для границы раздела Yb–Si. Существенно при этом, что по имеющимся данным [7] поверхность силицида образована слоем атомов Si. Эти атомы будут взаимодействовать с прилегающим слоем иттербия. Образовавшийся при этом дефицит атомов Si в пленке силицида может быть восполнен их диффузией из кремниевой подложки. Реакция будет продолжаться до тех пор, пока пленка иттербия полностью не трансформируется в силицид.

4. Заключение

С помощью комплекса экспериментальных методов исследовано образование силицида при осаждении на поверхность кремниевых образцов Si(111) нанопленок иттербия. Определены температуры, при которых начинается и заканчивается формирование дисилицида, его термостойкость, работа выхода. Из полученных результатов следует, что образование силицида происходит при сравнительно низких температурах. Предложен механизм, объясняющий этот факт. Кроме того, этот механизм объясняет, почему и каким образом иттербий трансформирует кремний в силицид, несмотря на то, что связь между атомами в кремниевом кристалле более прочная, чем в силициде.

Список литературы

- [1] A. Iandelli, A. Palenzona, G.L. Olcese. *J. Less-Comm. Met.* **64**, 215 (1979).
- [2] V.M. Koleshko, V.F. Belinsky, A.A. Khodin. *Vacuum* **36**, 669 (1986).
- [3] V.M. Koleshko, V.F. Belinsky, A.A. Khodin. *Thin Solid Films* **141**, 277 (1986).
- [4] J.A. Knapp, S.T. Picraux. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 466 (1986).
- [5] G. Rossi. *Surf. Sci. Rep.* **7**, 1 (1987).
- [6] C. Wigren, J.N. Anderson, R. Nyholm, U.O. Karlsson. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1942 (1991).
- [7] F.P. Netzer. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 991 (1995).
- [8] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 1672 (1997).
- [9] K.S. Chi, W.C. Tsai, L.J. Chen. *J. Appl. Phys.* **93**, 153 (2003).
- [10] S. Brutti, D. Nguyen-Manh, D.G. Pettifor. *Science* **14**, 1472 (2006).
- [11] I. Manke, T. Kalka, M. Dähne-Prietsch, H.J. Wen, G. Kaindl. In: 23rd Int. Conf. on the physics of semiconductors. Berlin, Germany (1996). МоР-66.
- [12] S. Zhu, J. Chen, M.-F. Li, S.J. Lee, J. Singh, C.X. Zhu, A. Du, C.H. Tung, A. Chin, D.L. Kwong. *IEEE Electron Dev. Lett.* **25**, 565 (2004).
- [13] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **51**, 795 (2009).
- [14] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ЖТФ* **83**, 6, 27 (2013).
- [15] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **56**, 1397 (2014).
- [16] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Хачкурузова, В.А. Медведева. Изд-во АН СССР, М. (1962). 916 с.
- [17] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **48**, 2085 (2006).
- [18] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **51**, 334 (2009).
- [19] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 256 (1997).
- [20] Свойства элементов. Ч. 1 / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). 599 с.
- [21] Handbook of Semiconductors. V. 2 / Ed. M. Balcanski. North-Holland, Amsterdam (1994). 857 p.
- [22] Z. Zhang, Q. Niu, C.-K. Shih. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5381 (1998).