

07;13

Начальные стадии формирования интерфейса кремний–железо

© М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 ноября 2012 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения исследовано формирование интерфейса Si/Fe. Эксперименты проведены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума ($3 \cdot 10^{-10}$ Torr) в диапазоне покрытий $0.04 \div 0.45$ nm. Обнаружено, что процесс начинается с формирования на поверхности железа силицида FeSi и твердого раствора Fe–Si. При дальнейшем увеличении покрытия твердый раствор перестраивается в ферромагнитный силицид Fe₃Si и немагнитный силицид FeSi. Показано также, что термостимулированные твердофазные реакции, приводящие к перестройке силицидов FeSi и Fe₃Si в полупроводниковый силицид β -FeSi₂, начинают протекать при температуре, близкой к 600°C.

Взаимодействие атомов Fe с поверхностью кремния исследуется уже более двух десятилетий и процессы формирования интерфейса Fe/Si достаточно подробно изучены [1–4]. В то же время обратная система Si/Fe привлекала гораздо меньше внимания исследователей. Нам известны лишь три публикации [5–7], посвященные начальным стадиям формирования интерфейса Si/Fe. В первой из них показано, что нанесение кремния на поверхность поликристаллического железа сопровождается формированием ряда аморфных фаз Fe_xSi_{1-x} разного состава, содержание кремния в которых возрастает с ростом покрытия. С другой стороны, согласно данным работы [6], этот интерфейс в

основном образован моносилцидом железа, толщина которого достигает 13 Å. И наконец, в работе [7] показано, что неидентичность межфазовых границ Fe/Si и Si/Fe обусловлена разными механизмами диффузии атомов Fe в этих двух областях. Следует также отметить, что в работах [6,7] магнитные свойства формируемых интерфейсов не изучались. Между тем они очень важны, так как определяют качество многослойных магнитных структур $(\text{Fe/Si})_n$, представляющих большой интерес для развития спинтроники [8]. Поэтому в данной работе мы попытались восполнить этот пробел и получить в едином эксперименте информацию как о фазовом составе, так и о магнитных свойствах межфазовой границы, образующейся при нанесении кремния на поликристаллическую пленку железа при комнатной температуре и последующем отжиге образца.

Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($3 \cdot 10^{-10}$ Torr). Кремний наносился на поверхность поликристаллических пленок железа, сформированных на поверхности монокристалла Si(111). Скорость нанесения Si была примерно 0.1 nm/min. Диапазон толщин покрытий составлял $0.04 \div 0.45$ nm. Основным методом исследования элементного и фазового составов, а также электронного строения формируемой межфазовой границы являлась фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического разрешения (~ 100 meV) с использованием синхротронного излучения. Энергия фотонов составляла 135 eV. Изучение магнитных свойств интерфейса проводилось *in situ* с помощью поверхностно-чувствительного метода, основанного на эффекте магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии 3*p*-электронов железа [9–11]. Эффект состоит в том, что при регистрации спектров в узком телесном угле вдоль нормали к поверхности образца, являющегося ферромагнетиком, энергетическое положение и форма линии Fe 3*p* оказываются зависящими от направления намагниченности пленки металла в плоскости поверхности образца. Для намагничивания пленок мы использовали пару катушек Гельмгольца, помещенных внутри вакуумной камеры, которые позволяли создавать магнитное поле напряженностью 10^3 Oe. Спектры Fe 3*p*-электронов измерялись в режиме остаточной намагниченности для двух противоположных направлений магнитного поля. Весь цикл измерений, необходимых для характеристики интерфейса, занимал около 30 min, после чего сразу проводилось очередное напыление кремния. Для получения информации о термической стабильности сформированного интерфейса

был проведен ряд пятиминутных отжигов образца при возрастающих до 600°С температурах.

Серия типичных спектров Si 2*p*-электронов, снятых после нанесения возрастающих покрытий кремния на поверхность железа, показана на рис. 1. Спектры приведены с вычтенным фоном. Видно, что уже после напыления 0.04 nm Si в фотоэлектронном спектре четко просматривается характерная для кремния дублетная линия Si 2*p*_{1/2,3/2} со спин-орбитальным расщеплением 0.6 eV. Энергия связи Si 2*p*_{3/2} остовных электронов при этом равна 98.7 eV. С ростом покрытия положение линии сдвигается в область бóльших энергий связи электронов. При наибольшем покрытии этот сдвиг составляет 0.6 eV.

Сведения о фазовом составе формирующегося интерфейса были получены на основе разложения измеренных спектров Si 2*p* на составляющие, выполненного с помощью стандартной процедуры, описанной в [12]. Полученные результаты также показаны на рис. 1. Из него видно, что спектр, соответствующий 0.04 nm Si, складывается из трех мод: доминирующей составляющей *S*, а также мод *B* и *C*. Их энергии связи равны соответственно 98.7, 98.92 и 99.30 eV. Сопоставление этих значений с аналогичными данными, полученными для интерфейса Fe/Si [13], показывает, что рассматриваемые моды соответствуют сегрегированному кремнию, твердому раствору кремния в железе и моносилициду FeSi. При увеличении покрытия до 0.11 nm Si мода сегрегированного Si заметно ослабевает, а мода твердого раствора, наоборот, усиливается. Несколько увеличивается и сигнал от моносилицида железа. Образование на начальной стадии формирования интерфейса моносилицида железа и фазы твердого раствора Fe–Si происходит, по-видимому, вследствие диффузии наносимых атомов Si в поверхностные слои пленки железа. Аргументом в пользу этого вывода является отсутствие в спектрах, измеренных для субмонослойных покрытий, аномально узкой (~ 150 meV) моды адсорбированных атомов кремния [14]. Это говорит о том, что на поверхности образца остаются лишь двумерные островки сегрегированного кремния. Значительное уменьшение интенсивности сигнала от этих островков в диапазоне покрытий от 0.04 до 0.11 nm показывает, что и из этого состояния атомы Si диффундируют в приповерхностную область образца.

При покрытии 0.33 nm Si из спектра исчезают моды твердого раствора и сегрегированного кремния, но усиливается компонента моносилицида железа и появляется новая мода *D* с энергией свя-

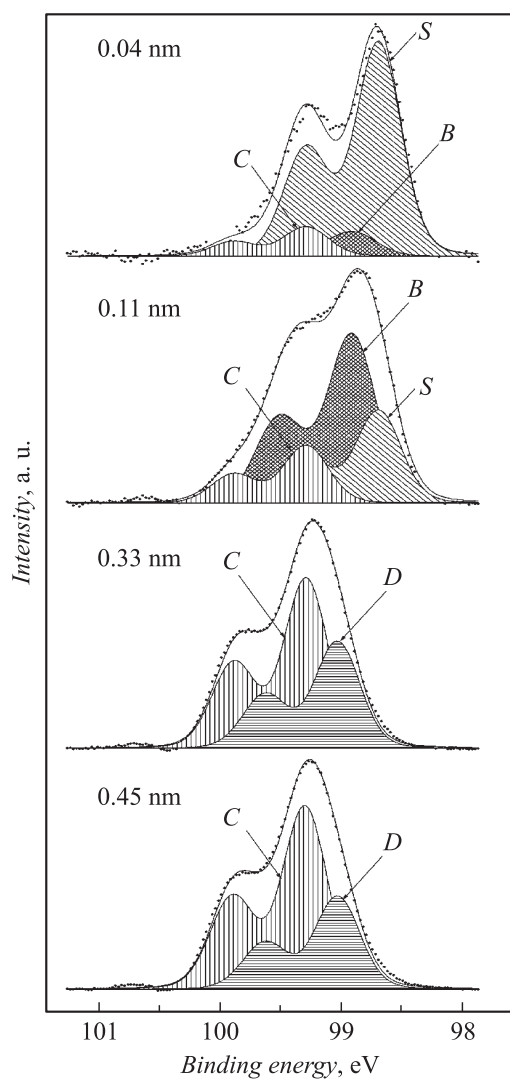


Рис. 1. Спектры фотовозбужденных Si 2*p*-электронов для покрытой кремнием поверхности железа, а также результаты разложения этих спектров на составляющие. Различной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие разным фазам кремния.

зи 99.75 eV. Согласно данным работы [13], ее следует идентифицировать как соответствующую силициду Fe_3Si . Фазы FeSi и Fe_3Si наблюдаются и при больших покрытиях (0.45 nm), однако при этом несколько меняется соотношение интенсивностей их мод. Информацию об эффективной толщине слоев силицидов железа, образовавшихся в области интерфейса, можно получить с помощью численного моделирования экспериментальных зависимостей интенсивности соответствующих мод от степени покрытия. В рамках этого моделирования предполагается, что межфазовая граница имеет слоистое строение, и чем выше содержание металла в силициде, тем ближе этот слой примыкает к пленке железа. При этом интенсивность сигнала от каждой фазы полагается экспоненциально затухающей с глубиной. Расчеты, проведенные для наибольшего покрытия (0.45 nm), показали, что эффективные толщины слоев FeSi и Fe_3Si равны соответственно 0.18 и 1.3 nm.

Рассмотренный процесс формирования интерфейса имеет некоторые общие черты с процессом образования интерфейса в обратной системе (Fe/Si). При нанесении железа на поверхность кремния сначала также формируется сверхтонкий слой моносилицида железа (но со структурой типа CsCl), и на нем тоже растет пленка твердого раствора $\text{Fe}-\text{Si}$. При этом в случае интерфейса $\text{Fe}/\text{Si}(100)$ при покрытии, равном 0.45–0.50 nm, эта пленка перестраивается в силицид Fe_3Si [4]. Для системы $\text{Fe}/\text{Si}(111)$ такой трансформации не наблюдалось [15].

Обратимся теперь к результатам исследования магнитных свойств интерфейса. Как указано выше, они изучались методом магнитного линейного дихроизма в эмиссии $\text{Fe } 3p$ -электронов. Полученные результаты иллюстрирует рис. 2. В левой его части приведены спектры $\text{Fe } 3p$ -электронов, измеренные для исходной пленки железа, а также после нанесения на нее кремния. Они были получены для двух противоположных направлений намагниченности образца (M_{up} и M_{down}). В правой части рисунка для лучшего выявления различий спектров показаны разностные кривые ($I_{up}-I_{down}$). Видно, что увеличение степени покрытия приводит к ослаблению эффекта магнитного линейного дихроизма, и, следовательно, остаточная намагниченность анализируемой приповерхностной области уменьшается. Нанесение на поверхность образца 0.45 nm Si снижает эффект примерно в 3 раза. Это обусловлено тем, что из двух силицидов, образующихся на поверхности образца, ферромагнитным является лишь Fe_3Si , причем его остаточная намагниченность меньше, чем у чистого железа. Кроме того, этот

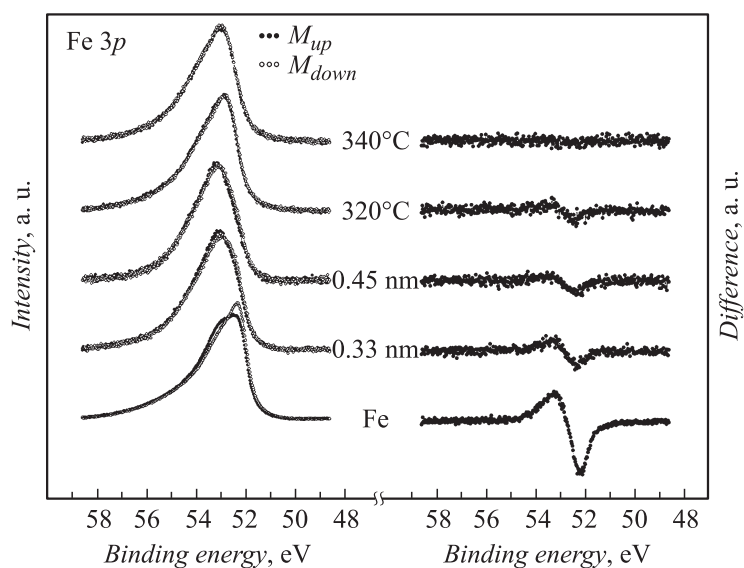


Рис. 2. Спектры Fe $3p$ -электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности чистого и покрытого кремнием образца, а также соответствующие им разностные кривые.

слой экранируется немагнитным силицидом FeSi, что снижает долю фазы Fe₃Si в измеряемом спектре $3p$ -электронов железа. При этом вклад от немагнитной фазы становится доминирующим, что приводит к существенному снижению величины эффекта магнитного линейного дихроизма.

Обратимся теперь к результатам, касающимся термостабильности рассматриваемого интерфейса. Отжиг образца до температуры 500°C слабо влияет на его фазовый состав. Наблюдается лишь некоторое усиление моды FeSi и, наоборот, ослабление моды Fe₃Si. Однако дальнейшее повышение температуры до примерно 600°C радикально меняет интерфейс. Протекающие в этих условиях термостимулированные реакции приводят к исчезновению мод FeSi и Fe₃Si и появлению новой компоненты Si $2p$ -спектра, соответствующей богатому кремнием полупроводниковому силициду железа β -FeSi₂. Следует отметить, что формирование этого силицида примерно в том же температурном

интервале наблюдалось и при отжиге тонких пленок железа, нанесенных на поверхность монокристаллического кремния [16]. Что касается влияния отжигов на магнитные свойства исследуемого интерфейса, то при температурах вплоть до 320°C оно было очень незначительным (рис. 2). В то же время пятиминутный отжиг образца при 340°C приводил к практически полному исчезновению ферромагнетизма в приповерхностной области.

Таким образом, в работе обнаружено, что формирование интерфейса Si/Fe происходит в два этапа. На первой стадии образуются фазы моносилцида железа и твердого раствора Fe–Si с сегрегированным кремнием, возникающие вследствие диффузии наносимых атомов Si в поверхностные слои подложки. На втором этапе твердый раствор перестраивается в силициды Fe₃Si и FeSi. Установлено также, что при формировании интерфейса остаточная намагниченность приповерхностной области существенно уменьшается.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-02-00632) и Российско-Германской лаборатории в HZB BESSY.

Список литературы

- [1] *Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 14 042.
- [2] *Bertoncini P., Wetzel P., Berling D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 11 123.
- [3] *Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 155 406.
- [4] *Gomoyunova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E.* et al. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 5069.
- [5] *Kläsger R., Carbone C., Eberhardt W.* et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 10 801.
- [6] *Naik S.R., Rai S., Lodha G.S.* et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 013 514.
- [7] *Gupta A., Kumar D., Phatak V.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 155 402.
- [8] *Varnakov S.N., Komogortsev S.V., Ovchinnikov S.G.* et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 094 703.
- [9] *Roth Ch., Hillebrecht F.U., Rose H.B.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 3479.
- [10] *Sirotti F., Rossi G.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 15 682.
- [11] *Janke-Gilman N., Hochstasser M., Willis R.F.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 184 439.

- [12] *Gomoynova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E.* et al. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2449.
- [13] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. С. 156.
- [14] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Соловьев С.М.* и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 573.
- [15] *Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1518.
- [16] *Pronin I.I., Gomoynova M.V., Malygin D.E.* et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 104914.