

УДК 539.219.3:541.12.012.4

© 1993

О НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНИЯ С ИРИДИЕМ

В. Н. Агеев, Е. Ю. Афанасьева, С. М. Соловьев, А. К. Григорьев

С помощью оже-спектроскопии в области температур от 300 до 2000 К изучены начальные стадии формирования пленки кремния на поверхности текстурированных иридиевых лент. Обнаружено, что в пределах двух монослоев ($IML = 7 \cdot 10^{14}$ ат./см²) на поверхности Ir (111) наблюдается эпитаксиальный рост кремния Si (111). При толщинах пленки большей 2ML структура пленки становится неупорядоченной, а механизм ее роста близок к механизму Странского-Крастанова. При температурах $T \approx 900$ К наблюдается растворение кремния в подложке до предельной растворимости $\sim 10^{-2}$ ат.%. После превышения этого предела наблюдается накопление кремния в приповерхностной области подложки. При температурах $T > 1500$ К происходят разрушение образованной пленочной структуры и термодесорбция кремния с поверхности подложки.

Формирование контактов металл-кремний является исключительно важным процессом в твердотельной микроэлектронике. Однако отдельные этапы этого сложного процесса еще не ясны и между данными разных работ имеются существенные расхождения. В частности, такая ситуация имеет место при интерпретации данных о взаимодействии кремния с иридием. Мы обнаружили, что миграция кремния по поверхности грани иридия (111) очень существенно зависит от количества напыленного кремния [1], причем быстрая миграция заканчивается после распространения по поверхности монослойного покрытия. Это заключение было подтверждено в работе [2], однако концентрация кремния, соответствующая образованию монослоя, в этой работе была определена как $3 \cdot 10^{14}$ ат./см², что примерно в пять раз ниже концентрации атомов Ir на поверхности грани Ir(111). Это привело авторов к выводу об образовании поверхностного силицида Ir₅Si с экстремально низким по сравнению с известными объемными силицидами иридия содержанием кремния [3]. Этот вывод противоречит также работе [4], в которой с помощью ионной полевой микроскопии установлено, что при $T < 1000$ К на поверхности Ir образуются слои IrSi. Эти расхождения, а также отсутствие надежных количественных данных о проникновении кремния в объем иридия инициировали постановку настоящей работы. Для повышения надежности интерпретации результатов наряду с исследованиями кинетики взаимодействия кремния с иридием в тех же самых условиях регистрировалась кинетика взаимодействия кремния с вольфрамом, детально исследованная ранее [5-8].

1. Методы исследования

Измерения проводились методами оже-электронной спектроскопии и термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Спектры ТДС измерялись с помощью времяпролетного масс-спектрометра [6], а оже-электронные спектры — с помощью 120-градусного квазисферического четырехсетеочного энергоанализатора с задерживающим электрическим полем. Разрешение по энергии составляло $\sim 1.5\%$ при энергии первичных электронов $E_p = 1380$ эВ и амплитуде модуляции электрического поля 2.5 В. Ток на выходе анализатора регистрировался с помощью синхронного усилителя на самописце Н 307/1.

Адсорбентами служили текстурированные ленты W и Ig с преимущественным выходом на поверхность граней W (100) и Ig (111) размерами $0.02 \times 1.5 \times 40$ мм.

Очистку лент от углерода проводили по стандартной методике путем отжига лент при температуре ~ 2000 К и давлении кислорода $1 \cdot 10^{-7}$ Торр. Кремний напылялся на ленты из штабиков размерами $1 \times 1 \times 25$ мм, нагреваемых электронным током и расположенных с двух сторон параллельно лентам. В области высоких температур температуру лент определяли с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала к комнатной температуре.

Калибровка потоков атомов Si, падающих на ленты Ig и W, проводилась по времени, необходимому для насыщения высокотемпературной фазы в спектрах ТДС кремния с поверхности ленты W (100). Давление остаточных паров в приборе не превышало 10^{-10} Торр.

Эксперименты проводились следующим образом. После высокотемпературного прогрева температура ленты понижалась до температуры адсорбции. Затем на образцы напылялся кремний до выбранной концентрации. Далее температура ленты понижалась до комнатной и проводилась запись оже-электронного спектра, а затем осуществлялась высокотемпературная вспышка с регистрацией потоков атомов Si.

2. Результаты измерений

На рис. 1, а, б представлены графики зависимостей интенсивности оже-сигналов Ig (52 эВ) и Si (92 эВ) от концентрации напыленного кремния при различных температурах текстурированных подложек Ig (111) и W (100). При температуре подложек 300 К начальные участки графиков хорошо аппроксимируются двумя прямолинейными участками с разными углами наклона к координатным осям. Для Ig резкое изменение наклона графиков происходит при концентрациях напыленного кремния $N \sim 7 \cdot 10^{14}$ и $\sim 14 \cdot 10^{14}$ ат./см², а для W — при $N \sim 85 \cdot 10^{14}$ и $\sim 16 \cdot 10^{14}$ ат./см².

При больших концентрациях напыленного кремния интенсивности оже-сигналов Ig и W стремятся к нулю, а интенсивности оже-сигналов Si на обоих подложках монотонно насыщаются до одинаковой величины сигнала (рис. 1, а).

Увеличение температуры подложек не изменяет наклона начальных прямолинейных участков графиков, однако затем кинетика изменения оже-сигналов претерпевает существенные изменения. Это наглядно демонстрируется графиками (рис. 2), полученными при температуре Ig подложки 860 К. Видно, что после начального противофазного изменения оже-сигналов Ig и Si достигается некоторая постоянная в приповерхностной области иридия концентрация кремния. Однако после напыления $\sim 6 \cdot 10^{15}$ ат./см² кремния оже-сигнал Si вновь начинает расти, а оже-сигнал Ig уменьшается, указывая на накопление Si в приповерхностной области подложки. Следовательно, накопление Si в приповерхностной области Ig осуществляется в два этапа.

Из рис. 1 следует, что увеличение оже-сигнала Si (92 эВ) при напылении атомов Si на поверхность Ig происходит медленнее, чем при напылении атомов Si на поверхность W. Так как наклон начальных участков графиков не зависит от температуры, то различие наклонов графиков для Ig и W не может быть связано с проникновением кремния в объем Ig.

С другой стороны, проникновение кремния в объем Ig при больших концентрациях напыленного кремния иллюстрируют графики (рис. 3), показывающие изменение оже-пиков Ig и Si после отжига в течение 50 с при каждой температуре напыленной при $T = 300$ К на поверхность Ig

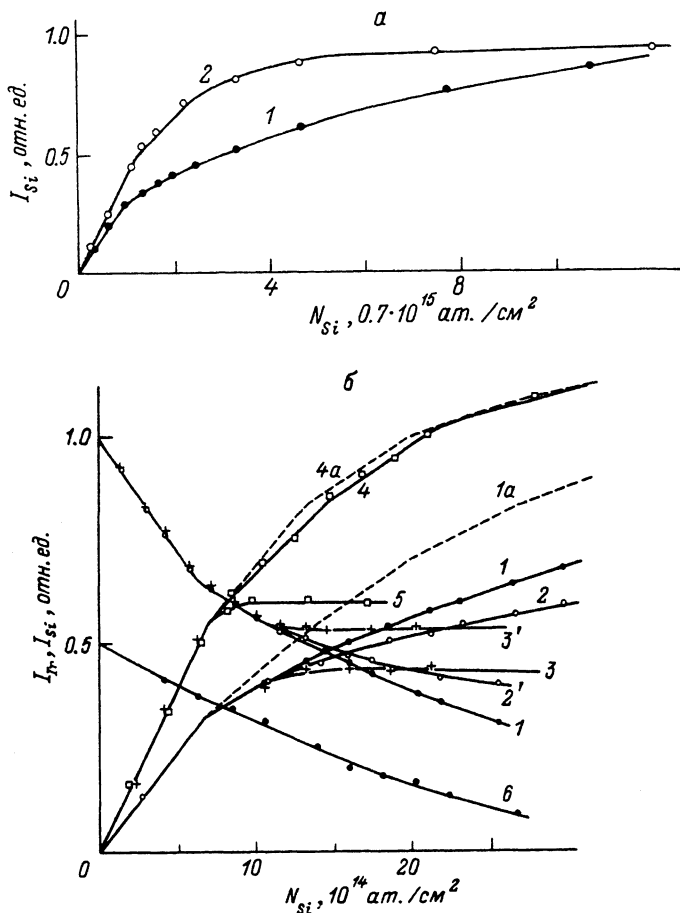


Рис. 1.

a — изменение интенсивности оже-сигналов кремния (92 эВ) при напылении кремния на ленты Ir (111) (1) и W (100) (2) при температуре подложки $T = 300$ К от числа напыленных атомов кремния. *б* — изменение интенсивности оже-сигналов кремния (92 эВ) (1—5), иридия (52 эВ) (1'—3') и вольфрама (180 эВ) (6) при напылении кремния на подложки Ir (1—3) и W (4, 5) при различной температуре подложки (К: 1, 1', 4, 6—300; 2, 2'—600; 3, 3'—900; 5—1160. 1а, 4а — рассчитанные зависимости интенсивности для послойного роста пленки Si на Ir и W соответственно.

пленки Si. Видно, что изменения концентрации Si начинаются при температурах отжига $T > 650$ К. В области температур 900—1100 К концентрация Si в приповерхностной области, анализируемой с помощью оже-электронной спектроскопии (5—6 верхних слоев подложки), практически не изменяется. При дальнейшем увеличении температуры отжига концентрация Si в приповерхностной области вновь уменьшается, а затем в области температур 1200—1500 К не зависит от T . Подобные зависимости оже-сигнала Si от температуры отжига обнаружены для пленок кремния толщиной несколько монослоев, напыленных при $T = 300$ К на грани W (110) и W (100) [7, 8]. Однако для текстурированных лент Ir (111), использованных в работе [2], обнаружены только два температурных участка 300—600 и 1000—1700 К с неизменной концентрацией кремния в приповерхностной области.

При напылении Si на обратную по отношению к входу энергоанализатора сторону ленты оже-сигнал кремния начинает наблюдаться только после прогрева пленки при $T \sim 1150$ К (рис. 3, кривая 4), проходит че-

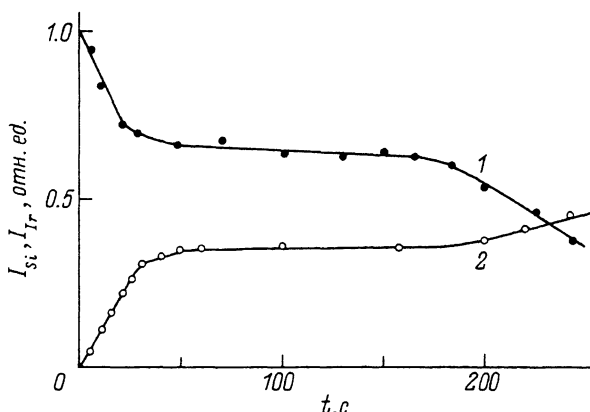


Рис. 2. Изменение интенсивности оже-сигналов Ir (52 эВ) (1) и кремния (92 эВ) (2) от времени напыления кремния на иридиевую подложку при $T = 860$ К потоком $\nu_{Si} = 3 \cdot 10^{13}$ ат./см²·с.

рез максимум при $T \sim 1450$ К и при дальнейшем повышении температуры монотонно падает.

3. Обсуждение результатов

С помощью ТДС было показано, что коэффициент прилипания кремния на Ir в пределах погрешности измерений не зависит от концентрации напыленного кремния. Следовательно, наличие двух изломов на зависимости оже-сигнала Si на Ir от концентрации напыленного кремния при температуре подложки $T = 300$ К свидетельствует о послойном росте пленки кремния в пределах двух монослоев [9] и позволяет оценить концентрацию атомов Si в монослое как $\sim 7 \cdot 10^{14}$ ат./см². Эта величина примерно в два раза меньше концентрации атомов Ir на грани Ir (111), и если расположить атомы Si в местах трехкратной симметрии поверхности Ir (111), то в первом монослое атомы Si будут находиться на расстояниях, вдвое превышающих расстояние между атомами Si на грани Si (111) ~ 5.43 Å [10]. Следовательно, на грани Ir (111) с хорошей степенью точности выполняется условие эпитаксиального роста грани Si (111). Подобный рост пленки кремния наблюдался на грани Al (111), несмотря на значительно худшее согласование кристаллографической структуры этой грани со структурой грани Si (111) [11].

Для текстурированной ленты W (100) (рис. 1) также наблюдаются два излома на зависимости оже-сигнала Si от концентрации напыленного кремния при температуре подложки $T = 300$ К. Однако изломы расположены при больших концентрациях напыленных атомов Si, свидетельствуя о более плотной упаковке атомов Si на этой грани, обеспечивающей рост кристаллов кремния, ориентированных гранью (100) параллельно подложке [12]. Хотя для грани W (100) не обнаружено отчетливых перегибов на зависимостях оже-сигналов от концентрации напыленного при $T = 300$ К кремния, однако общий характер этих зависимостей свидетельствует в пользу послойного роста пленки Si [7]. Для текстурированной ленты W (100) эти зависимости также хорошо описываются в предположении послойного роста пленки Si, однако для текстурированной ленты Ir (111) такой характер роста пленки Si согласуется с изменением оже-сигналов только в пределах концентраций напыленного Si, не превышающих двух монослоев. При больших концентрациях напыленного Si скорость роста оже-сигнала кремния становится значительно медленнее, чем ожидаемая на основе предположения о ее послойном росте (штриховая кривая 1а на рис. 1), указывая на ее островковый характер. Заметим, что к этому же выводу приводят опыты по изучению ТДС

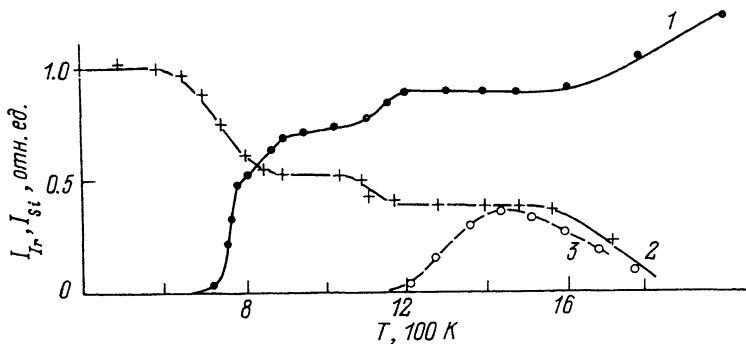


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-сигналов кремния (92 эВ) на лицевой (1) и обратной стороне (3) иридиевой ленты и иридия (52 эВ) (2) от температуры прогрева предварительно напыленной на Ir пленки кремния с концентрацией $6 \cdot 10^{15}$ ат./см² в течение 50 с.

молекул CO, адсорбированных на пленках Si различной толщины, напыленных на текстурированную Ir (111) ленту [13]. Термодесорбция атомов Si с поверхности Ir начинается при температурах выше 1500 К [6], а заметная миграция — при температурах $T \geq 1200$ К [1], поэтому все изменения оже-сигнала Si, связанные с изменением T в области более низких температур, являются результатом проникновения кремния в объем подложки. Этот вывод подтверждается постоянством оже-сигнала Si при напылении кремния на Ir после достижения концентрации Si, соответствующей двум монослоям, при температуре подложки $T = 900$ К (рис. 1, б), а также уменьшением оже-сигнала Si от толстой пленки кремния, напыленной при $T = 300$ К после ее отжига при $T > 650$ К (рис. 3).

Дальнейшее взаимодействие Si с Ir после заполнения двух монослоев проходит в два этапа. На первом этапе Si растворяется в Ir без образования силицидов, так как интенсивность оже-сигналов Si и Ir (рис. 2) остается постоянной в течение напыления ~ 8 монослоев Si. Этот вывод противоречит работе [2], в которой накопление Si в Ir после образования монослойного покрытия связывается с образованием силицидов. По-видимому, образование силицидов происходит только на втором этапе накопления Si иридием после достижения предельной растворимости. Предполагая, что растворение кремния заканчивается к началу второго изменения оже-сигналов (рис. 2) и растворимый кремний равномерно распределен в объеме иридия, получаем, что предельная концентрация растворенного в Ir кремния равна 10^{-2} ат. %.

Плато в области $T = 900 \div 1100$ К (рис. 3) с интенсивностью оже-сигнала кремния, превышающей интенсивность оже-сигнала от пленки Si из двух монослоев, свидетельствует в пользу постоянства стехиометрического состава приповерхностной области в этом температурном интервале.

Учитывая, что в области температур от 900 до 1100 К наблюдался рост силицидов Ir [14], можно предположить, что это плато связано с образованием объемного силицида иридия. Так как интенсивность оже-сигналов Si и Ir в области плато на рис. 2 соответствует интенсивности оже-сигналов Si и Ir от поверхности Ir, покрытого двумя монослоями Si (рис. 1), то повторное изменение оже-сигналов Si и Ir после достижения предельной растворимости Si на рис. 2 может быть связано как с ростом объемного силицида иридия, так и с накоплением Si на поверхности Ir сверх двух монослоев. Настоящие эксперименты не позволяют сделать однозначный выбор между этими возможностями.

Рост температуры выше 1100 К приводит к разрушению силицидов и началу миграции Si по поверхности Ir-ленты с переходом части Si на противоположную сторону ленты (рис. 3, кривая 4). В области температур $1200 < T < 1500$ К пленка Si из двух монослоев является устойчивой, а при $T > 1600$ К начинается тер-

модеросбция атомов Si, которая сопровождается диффузией растворенного в Ir кремния к поверхности.

В настоящей работе в отличие от работ [2, 15] обнаружены значительно большая интенсивность оже-сигнала Si с поверхности текстурированной ленты W (100) по сравнению с лентой Ir (111) при одинаковых концентрациях напыленного Si, а также отсутствие при малых покрытиях Si зависимости этих интенсивностей от температуры подложки. Одной из возможных версий наблюдаемых отличий во взаимодействии кремния с Ir (111) в настоящей работе и в работах [2, 15] может быть различная структура использованных лент. Действительно, резкое измерение скорости роста оже-сигнала Si при концентрации напыленного кремния $N \sim 3 \cdot 10^{14}$ ат./см², обнаруженное в работе [2] и интерпретированное как завершение образования поверхностного силицида Ir₅Si, указывает на ограниченное число мест на поверхности с особыми свойствами атомов Si, которые могут быть связаны с дефектами структуры.

Причина наблюдаемых различий в скорости нарастания оже-сигнала Si при напылении кремния на поверхности Ir (111) и W (100) (рис. 1) может быть связана с различной вероятностью оже-распада вакансии на уровне $2p$ Si в атомах кремния на этих подложках. Действительно, вероятность оже-распада основной вакансии с участием валентных электронов прямо пропорциональна локальной плотности заряда на атоме [16], а атомы Si, адсорбированные на Ir и W, обладают положительным и отрицательным зарядом соответственно, так как адсорбция кремния на Ir (111) сопровождается уменьшением работы выхода поверхности, а адсорбция кремния на W (100) — ее увеличением [2, 5]. Различие r коэффициента упругого отражения электронов от W и Ir может составлять не более нескольких процентов, причем r больше для Ir, чем для W, и, следовательно, различием значений r для W и Ir нельзя объяснить наблюдающееся различие в интенсивностях оже-сигналов Si с W (100) и Ir (111) [17].

Список литературы

- [1] Агеев В. Н., Потехина Н. Д., Соловьев С. М. // Поверхность. 1988. № 2. С. 47—54.
- [2] Галль Н. Р., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Поверхность. 1989. № 10. С. 47—54.
- [3] Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Т. 2. М.: Мир, 1971.
- [4] Liu H. F., Liu H. M., Tsong T. T. // Surface Sci. 1986. V. 171. P. 501—504.
- [5] Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю., Галль Н. Р., Михайлов С. Н., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7—12.
- [6] Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю. // Поверхность. 1987. № 7. С. 30—35.
- [7] Агеев В. Н., Гомоюнова М. В., Пронин И. И., Хоружий С. В. // Поверхность. 1988. № 5. С. 57—60.
- [8] Агеев В. Н., Гомоюнова М. В., Григорьев А. К., Пронин И. И., Роднянский А. Е. // Поверхность. 1990. № 8. С. 88—93.
- [9] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггс, Сих. М.: Мир, 1987. 598 с.
- [10] Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова, М.: Металлургия, 1976. 259 с.
- [11] Mupoz M. C., Sacedon J. L., Sofia F. // Surface Sci. 1986. V. 172. P. 442—454.
- [12] Бойко Б. А., Городецкий Д. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 11. С. 3185—3191.
- [13] Агеев В. Н., Савельев О. Г., Соловьев С. М. // Поверхность. 1990. № 2. С. 11—18.
- [14] Anderson R., Baglin, Peterson // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. P. 285—287.
- [15] Галль Н. Р. // Автореф. канд. дис. Л., ФТИ, 1990. С. 122—132.
- [16] Ablan G. // Surface Sci. Rep. 1981. V. 1. N 5. P. 269—279.
- [17] Бронштейн П. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. М., 1969. 359 с.