

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГРАНИ (1010) РЕНИЯ: АДСОРБЦИЯ, ДЕСОРБЦИЯ, ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ

*Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тоттегоде*

Методами электронной оже-спектроскопии и термоэмиссии изучено взаимодействие атомов кремния с гранью (1010) рения (монокристалл и текстурированная лента) в широкой области температур 300—2000 К. При  $T < 700$  К на поверхности металла строится многослойная пленка кремния. При  $T = 800$ —1100 К идет активное образование силицидов, которое зависит от типа подложки (монокристалл или текстурированная лента). В интервале  $T = 1250$ —1500 К все упавшие на поверхность атомы Si прилипают к ней вплоть до концентрации  $N_{Si} = 1.3 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> ( $\theta = 1$ ). После ее достижения все вновь поступившие атомы Si растворяются в объеме металла; объемные силициды при этих  $T$  разрушаются. Получающееся покрытие, термостабильное в указанной области температур, имеет стехиометрию ReSi и названо авторами поверхностным силицидом. При  $T = 1500$ —2000 К кремний удаляется с поверхности термодесорбцией. Определена энергия активации десорбции атомов Si с поверхности рения: при изменении покрытия от 0 до 1 она изменяется от 5.8 до 4.2 эВ. Растворенные в объеме атомы Si удаляются путем термодесорбции при  $T > 1500$  К через стадию поверхностного силицида.

### Введение

Исследованиям взаимодействия кремния с поверхностями тугоплавких металлов посвящено значительное число работ в связи с перспективностью подобных систем как элементов солнечных батарей [1] и разработкой высокотемпературных омических контактов в микроэлектронике [2]. Основные исследования касались взаимодействия кремния с поверхностями W [3-10], Ta [3], Mo [3], Ir [2, 11-13] и были выполнены с помощью полевой электронной и ионной микроскопии, дифракции медленных электронов, контактной разности потенциалов, электронной оже-спектроскопии и термодесорбционной масс-спектрологии. Особое положение рения, промежуточное между металлами IV—VI групп периодической системы и платиновыми металлами, сильно различающимися между собой по характеру взаимодействия с кремнием [14, 15], делает его интересным объектом исследований. Цель настоящей работы — изучение комплекса транспортных процессов, определяющих характер взаимодействия кремния с поверхностью Re в широкой области температур и поверхностных покрытий и характер протекающих в этой системе твердофазных реакций. Данная работа продолжает цикл работ авторов по изучению взаимодействия атомов Si с поверхностью тугоплавких металлов [7, 8, 13].

### Методика эксперимента

Опыты проводили в сверхвысоковакуумном ( $p_{\text{ост}} < 10^{-10}$  Тор) оже-спектрометре высокого разрешения ( $\Delta E/E \sim 0.1$  %) с призмным энергоанализатором [7]. Использовался пучок первичных электронов с энергией  $\sim 1800$  эВ, током  $\sim 10$  мкА и диаметром  $\sim 1$  мм. Чувствительность к кремнию составляла  $\sim 10^{-2}$  от монослоя. За монослой условно принимали покрытия с  $N_{Si} = 1.3 \times 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>, которое соответствовало поверхностному силициду (ПС). Подложкой служил монокристалл Re размером (10×8×1.6) мм с гранью (1010)

на поверхности (точность выведения грани составляла  $\sim 15'$ ), который нагревали электронной бомбардировкой с тыльной стороны. Температуру до  $T=1200$  К определяли оптическим микропирометром, низкие температуры (ниже 1200 К) определяли линейной экстраполяцией зависимости температуры от тока накала катода электронного удара при постоянном ускоряющем напряжении. Монокристалл очищали многочасовым прогревом при  $T \sim 1800$  К в атмосфере кислорода ( $p_{O_2} \sim 10^{-6}$  Тор) до тех пор, пока в оже-спектре не остались лишь оже-пики рения.

Часть опытов для сравнения проводили на прямоканальной ленте из рениевой фольги размером  $50 \times 1.5 \times 0.02$  мм, которую текстурировали путем тепловой обработки переменным током ( $T \sim 2500$  К,  $\sim 60$  мин). При этом на поверх-

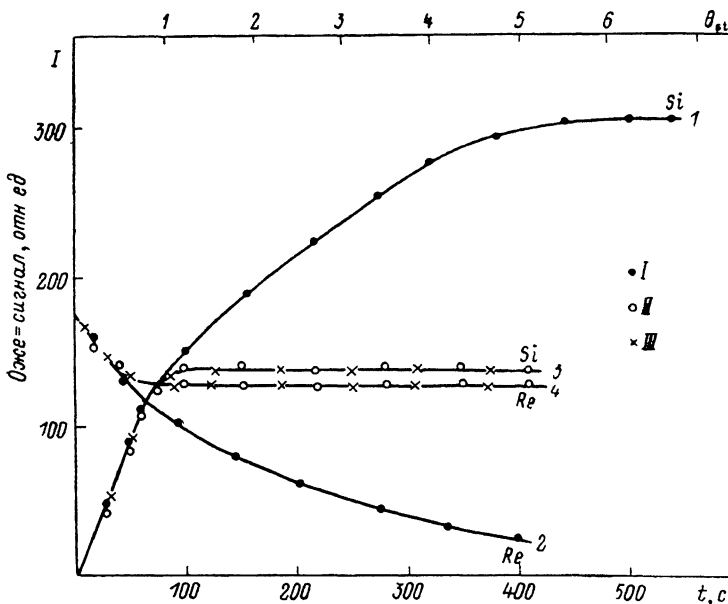


Рис. 1. Адсорбция атомов кремния на Re ( $10\bar{1}0$ ) при  $T=300$  (I), 1200 (II) и 1400 К (III). 1, 3 — интенсивность оже-пика кремния ( $E=92$  эВ); 2, 4 — интенсивность оже-пика рения ( $E=176$  эВ);  $\nu_{Si}=1.6 \cdot 10^{15}$  ат./ $cm^2 \cdot c$ .

ность выходила грань ( $10\bar{1}0$ ) с работой выхода  $e\phi=5.15$  эВ, характерной для этой грани [16], поверхность была однородна по  $e\phi$ . После такой обработки в оже-спектре наблюдали только оже-пики рения.

Поток атомов Si получали сублимацией со штабика кремния  $p$ -типа размером  $1 \times 1 \times 40$  мм. Для абсолютной калибровки плотности потока атомов Si рядом с рениевым образцом помещали ленту из W с гранью (100) на поверхности и определяли время образования ПС вольфрама при напылении кремния при  $T=1400$  К. Ранее авторы показали, что вплоть до образования ПС все поступившие на поверхность вольфрама атомы Si остаются в адслое, а концентрация кремния в ПС была определена как  $N_{Si}=\nu_{Si}t$ , где плотность потока атомов  $\nu_{Si}$  абсолютно калибровали с помощью кварцевых микровесов, она составляла  $N_{Si}=1 \cdot 10^{15}$  ат./ $cm^2$  [7]. Точность калибровки потока  $\sim 10-15$  %.

### Результаты и их обсуждение

Адсорбция и растворение. На рис. 1 представлены изменения амплитуд оже-пигов адсорбата и подложки при напылении атомов Si на грань ( $10\bar{1}0$ ) монокристалла Re при трех температурах: 300, 1200 и 1400 К. Характер кривых указывает на рост при  $T=300$  К на поверхности металла сплошной многослойной пленки кремния. Совсем иная картина наблюдается при  $T=1200-1400$  К. Видно, что вплоть до концентрации  $N_{Si}=1.3 \cdot 10^{15}$  ат./ $cm^2$  кривые напыления при трех температурах совпадают, т. е. все упавшие на по-

верхности атомы Si остаются в адслое. Дальнейшее напыление не меняет амплитуд оже-пиков адсорбата и подложки, т. е. вновь упавшие на поверхность атомы кремния не накапливаются ни в адслое, ни в приповерхностной области. Полностью аналогично происходит высокотемпературная ( $T=1300-1400$  К) адсорбция атомов Si и на поверхности текстурированной ренийевой ленты.

Поверхностную концентрацию кремния на «полочке» кривых напыления на рис. 1 определили двумя путями: по времени ее достижения при напылении кремния предварительно откалиброванным потоком и путем сравнения амплитуд оже-пиков кремния на Re (10 $\bar{1}0$ ) и в поверхностном силициде, образованном на W (100). Оба метода дали совпадающие результаты:  $N_{Si}=1.3 \pm 0.1 \times 10^{15}$  ат./см $^2$ . Так как поверхностная концентрация атомов рения на грани (10 $\bar{1}0$ ) составляет  $\sim 1.41 \cdot 10^{15}$  ат./см $^2$ , то указанное покрытие имеет стехиометрию ReSi. Данное состояние авторы назвали поверхностным силицидом рения. Поверхностный силицид формируется при адсорбции Si на поверхности монокристалла в интервале температур 1100—1450 К и на текстурированной ленте при  $T=1300-1450$  К, а также при растворении многослойной пленки кремния в указанном интервале температур.

На рис. 2 представлено изменение работы выхода поверхности Re (10 $\bar{1}0$ ) при напылении на нее атомов Si, измеренное методом термоэлектронной эмиссии при  $T=1400$  К. Кремний уменьшает работу выхода с 5.15 до 4.95 эВ. Работа выхода

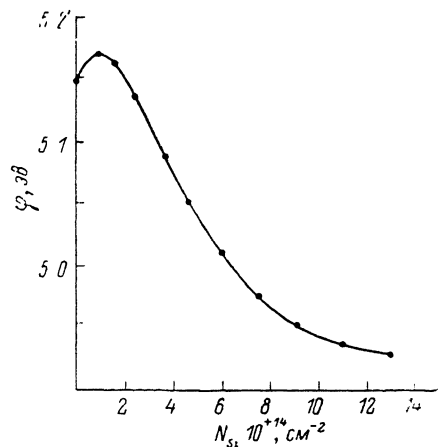


Рис. 2. Зависимость работы выхода рения от концентрации Si при адсорбции атомов кремния при  $T=1400$  К.

$\varphi_{Si}=13 \cdot 10^{15}$  ат./см $^2$  (поверхностный силицид рения).

перестает изменяться при той же дозе напыленного кремния, что и амплитуды оже-пиков Si и Re на рис. 1. Поскольку работа выхода очень чувствительна к изменению состава и структуры поверхности, то ее стабильность в процессе дальнейшего напыления указывает на неизменность морфологии адслоя.

Интересно, куда девается кремний, напыляемый на поверхность Re (10 $\bar{1}0$ ) при  $T \sim 1100-1450$  К при дозах, больших, чем  $1.3 \times 10^{15}$  ат./см $^2$ . Оказалось, что даже при дозах  $\sim 6 \cdot 10^{16}$  ат./см $^2$ , т. е. в 40 раз больших, чем необходимо для формирования ПС, дальнейшего накопления кремния в адслое не происходит. Из опытов (см. раздел «Термодесорбция») следует, что кремний растворяется в объеме рения, где находится, по-видимому, в форме твердого раствора. Предельная растворимость Si в Re неизвестна [15, 17], но, судя по его положению в периодической системе элементов, можно предположить, что она составляет  $\sim 0.1-1$  ат. % [15]. Тогда емкость объема ренийевой ленты толщиной, скажем, 20 мкм, т. е. содержащей  $\sim 10^5$  слоев атомов Re, параллельных поверхности, составляет  $1.3 \cdot 10^{15} \cdot 10^5 (0.1-1 \cdot 10^{-2}) = (1.3-13) \cdot 10^{17}$  ат./см $^2$ , т. е. много больше, чем применяемые в эксперименте дозы. В то же время атомы кремния, находящиеся в твердом растворе даже в самых приповерхностных слоях, из-за малости концентрации не дадут заметного вклада в оже-сигнал.

**Миграция по поверхности.** В ряде систем Si—тугоплавкий металл поверхностная миграция протекает очень активно и занимает важное место в иерархии транспортных процессов на поверхности (например, Si—Ir (111) [12, 13]). В то же время в других системах она в значительной мере подавлена (Si—W (100), [7, 9]). Миграция атомов Si по грани (10 $\bar{1}0$ ) Re изучалась на текстурированной ленте путем напыления кремния с обратной стороны калиброванным пучком при  $T=300$  К с последующим прогревом. В интервале напыленных доз  $N_{Si} \leq 5 \cdot 10^{16}$  ат./см $^2$ , температур  $300 < T < 2000$  К и времен ожидания  $t \sim 30$  мин сколько-нибудь заметной миграции не обнаружено.

**Термодесорбция.** На рис. 3, а приведены результаты прогрева поверхностного силицида при различных температурах  $T \geq 1450$  К. Видно,

что количество кремния в адслое при этом уменьшается и при  $T \geq 1900$  К удается полностью освободить поверхность от адсорбированных атомов Si. Необратимый характер этого уменьшения, а также высокие температуры, характерные для десорбции кремния с поверхностей таких металлов, как W [7, 9]

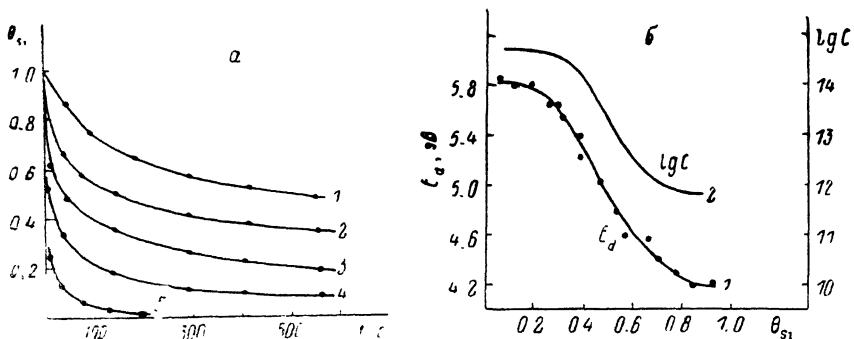


Рис. 3. Десорбция атомов кремния с рения из поверхностного силицида ( $\theta=1$  соответствует  $N_{Si}=1.3 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>) (а) и зависимость энергии активации десорбции  $E_d$  кремния с поверхности рения (1) и предэкспоненциального множителя  $C$  (2) от степени покрытия  $\theta$  (б).

а —  $T$ , К: 1 — 1510, 2 — 1565, 3 — 1625, 4 — 1670, 5 — 1780.

и Иг [12, 13], говорят о том, что и в нашем случае основной канал ухода кремния — термодесорбция.

Характер кривых термодесорбции указывает на сильную зависимость энергии активации десорбции от покрытия  $E_d=f(\theta)$ . В предположении, что десорбция — основной канал ухода кремния с поверхности, был произведен

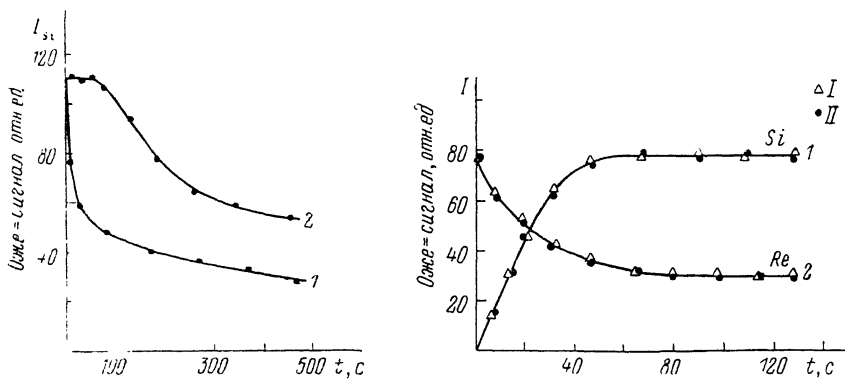


Рис. 4. Изменения интенсивности оже-сигнала кремния при отжиге поверхностного силицида при  $T=1640$  К.

1 — поверхностный силицид рения образован при  $T=1400$  К, 2 — после образования поверхностного силицида при  $T=1400$  К дополнительно растворили в объеме рения дозу кремния  $N_{Si} \sim 3 \cdot 10^{16}$  ат./см<sup>2</sup>.

Рис. 5. Адсорбция атомов кремния потоком  $\nu_{Si}=1 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>·с на Re (10 $\bar{1}0$ ) при  $T=850$  (I) и 950 К (II).

1, 2 — интенсивности оже-пигов кремния и рения соответственно.

расчет этой зависимости. Для различных  $\theta=\text{const}$  в интервале  $0.05 \leq \theta \leq 1$  из кривых, приведенных на рис. 3, а, определяли плотность потока атомов кремния, десорбирующихся с поверхности при различных температурах. В предположении о равной вероятности десорбции для каждого атома Si с помощью уравнения

$$\nu_{\text{дес}} = N_0 C(\theta) \exp\left(-\frac{E_d(\theta)}{kT}\right)$$

нашли энергию десорбции  $E_d$  и предэкспоненту  $C$  как функции поверхностной концентрации адсорбата, как в [7]. Результаты расчета представлены на

рис. 3, б. Видно, что энергия активации десорбции меняется от 5.8 до 4.2 эВ при изменении  $\theta$  от 0 до 1, при этом предэкспонента уменьшается от величины  $\sim 10^{15}$  до  $\sim 10^{12}$  с $^{-1}$ .

Интересно, как ведут себя при термодесорбции атомы кремния, растворенные в объеме металла. Проводили следующий опыт. Создавали поверхностный силицид при  $T=1400$  К и затем десорбировали его при  $T=1640$  К, результаты представлены на рис. 4 (кривая 1). Затем поверхность очищали, снова создавали ПС, но затем в объеме дополнительно растворяли кремний в количестве  $3 \cdot 10^{16}$  ат./см $^2$ . После этого снова проводили термодесорбцию, результаты приведены на рис. 4 (кривая 2).

Видно, что в этом случае поверхностное покрытие в течение почти  $\sim 70$  с остается постоянным и лишь затем начинает медленно уменьшаться. При этом чем больше доза предварительно растворенного в объеме кремния, тем больше сохраняется неизменной поверхностная концентрация  $N_{Si}=1.3 \cdot 10^{15}$  ат./см $^2$ .

Опыт показал, что при  $T > 1500$  К идет интенсивная термодесорбция из состояния ПС, но, видимо, освободившиеся адсорбционные места занимают растворенные атомы Si, диффундирующие из объема. При этом десорбция идет из покрытия с постоянной поверхностной концентрацией до тех пор, пока поток диффузии из объема равен потоку

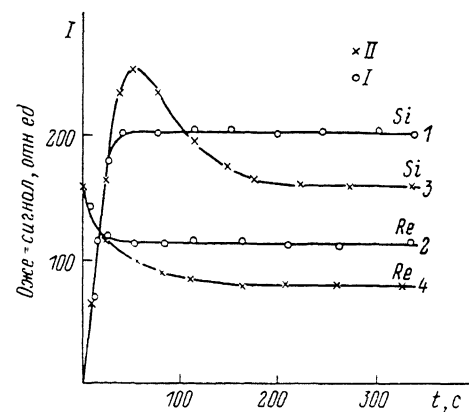


Рис. 6. Адсорбция атомов кремния потоком  $v_{Si}=4 \cdot 10^{13}$  ат./см $^2 \cdot$  с на реневой ленте при  $T=1400$  (I) и 1100 К (II).

1, 3 — интенсивность оже-пика кремния; 2, 4 — интенсивность оже-пика рения.

десорбции с поверхности; затем вследствие обеднения объема растворенным кремнием поток диффузии уменьшается, а вслед за ним уменьшается и поверхностная концентрация.

Образование объемных силицидов. Известно, что при взаимодействии тугоплавких металлов с кремнием при  $T > 800$  К образуются объемные силициды [2, 15]. На рис. 5 представлены изменения оже-пиков Si и Re при напылении кремния на грань (10 $\bar{1}0$ ) монокристалла при  $T=850-950$  К. Видна область быстрого линейного роста оже-пика Si на начальном участке (вплоть до напыленной дозы  $\sim 2 \cdot 10^{15}$  ат./см $^2$ ), а затем медленный рост и выход на полочку при дозе  $\sim 7-8 \cdot 10^{15}$  ат./см $^2$ . Оже-пик рения при этом тоже стабилизируется, степень экранировки подложки  $\sim 2.6$  раза в отличие от 1.4 раза, характерных для ПС. По нашему мнению, в данном случае имеет место образование объемного силицида, причем стабилизация амплитуд обоих оже-пиков (Si и Re) означает, что силицид сформировался на глубине, превышающей глубину выхода оже-электронов (т. е. 15—20 Å). Об этом говорят благоприятный для силицидообразования интервал температур и необходимость больших (в 5—6 раз превышающих монослойную) доз напыленного кремния. Предположив стехиометричность поверхности образующегося силицида по отношению и объему и воспользовавшись данными для длины свободного пробега оже-электронов [7, 18], оценили состав образующегося силицида — это ReSi. При  $T > 1100$  К силицид разрушается, атомы кремния переходят в состояние твердого раствора, а на поверхности остается лишь поверхностный силицид.

Отметим особенности силицидообразования в системе Si—Re (10 $\bar{1}0$ ): относительно узкий температурный интервал (800—1000 К), независимость характера роста от температуры и плотности потока напыляемых атомов Si. По-видимому, рост зародышей силицида начинается сразу от поверхности в объем металла без предварительного насыщения приповерхностной области растворенным кремнием в отличие от системы Si—W (100) [7]. Эту разницу в поведении

можно, вероятно, объяснить большей растворимостью атомов Si в W, чем в Re, при температурах силицидообразования.

Отметим, что малая растворимость Si в Re при  $T=800-900$  К позволяет оценить состав образующегося силицида. Из рис. 5 видно, что при дозе  $\sim 7 \times 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> завершилось образование силицида в приповерхностном слое толщиной 5—6 атомных слоев, который чувствуется ЭОС, что примерно соответствует составу Re—Si.

Образование силицида на поверхности текстурированной рениевой ленты происходит сложнее. При  $T=800-900$  К картина качественно та же, что и на монокристалле. Однако напыление кремния при  $T=1000-1200$  К приводит не к росту ПС, а к характерным «горбатым» кривым, подобным представленной на рис. 6. На начальном участке вплоть до концентраций  $\sim 1.5 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> имеет место линейный рост амплитуды оже-пика Si и уменьшение пика Re. Это соответствует накоплению кремния на поверхности. Дальнейшая адсорбция приводит к парадоксальному эффекту — уменьшению амплитуды оже-пика Si, причем одновременно уменьшается и оже-пик подложки, свидетельствуя о росте степени ее экранирования. Это уменьшение не удается объяснить изменением формы  $L_{VV}$  оже-пика Si (она неизменна), десорбцией части атомов кремния. Нам представляется, что при временах  $t > 50$  с богатая кремнием адсорбированная пленка перестраивается в бедный кремнием объемный силицид, который при  $t \sim 200$  с заполняет всю приповерхностную область. В пользу этого объяснения говорит и существенное ( $\sim 2$  раза) ослабление оже-пика подложки. В предположении стехиометричности поверхности образующегося силицида по отношению к его геометрии мы оценили его состав — это  $Re_3Si_3$  либо  $Re_2Si$  [17]. При  $T > 1300$  К образованный так силицид разлагается и на поверхности остается лишь ПС (при этом амплитуды оже-пиков Si и Re возрастают до своих характерных значений).

Видно, что характер взаимодействия кремния с гранью  $(10\bar{1}0)$  монокристалла и с текстурированной лентой с гранью  $(10\bar{1}0)$  на поверхности мало различается в том, что касается закономерностей адсорбции, десорбции и процессов переноса между объемом и поверхностью, по закономерности силицидообразования различаются сильно. По-видимому, это означает, что основную роль в растворении кремния играет диффузия по решетке, а не по границе зерен, а силицидообразование облегчается наличием протяженных дефектов типа межзеренных границ.

### Список литературы

- [1] Хамакава И. // В мире науки. 1987. № 6. С. 52—59.
- [2] Мьюрарио С. П. Силициды для СБИЕ. М.: Мир, 1986. 175 с.
- [3] Campisi G. J., Bevolio A. J., Shahs H. R., Shmidt F. A. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 3. P. 1714—1719.
- [4] Бойко Б. А., Городецкий Д. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 10. С. 3185.
- [5] Janssen A. P., Jones J. P. // Surf. Sci. 1974. Vol. 41. P. 257—276.
- [6] Hashimoto M., Matsushita T., Azuma K. // Surf. Sci. 1984. Vol. 137. N 3. P. L75—L78.
- [7] Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю., Галль Н. Р. и др. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7—14.
- [8] Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю., Галль Н. Р. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 565—570.
- [9] Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю. // Поверхность. 1987. № 4. С. 34.
- [10] Агеев В. Н., Гомоюнова М. В., Пронин И. И., Хорунжий С. В. // Поверхность. 1968. № 5. С. 57—63.
- [11] Lin H. L., Lin H. M., Tsong T. T. // Surf. Sci. 1986. Vol. 171. P. 501—514.
- [12] Агеев В. Н., Потехина Н. Д., Соловьев С. М. // Поверхность. 1988. № 1. С. 47—54.
- [13] Галль Н. Р., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Поверхность. 1989. № 10. С. 47—53.
- [14] Ту К., Майер Дж. // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Майера. М.: Мир, 1982. С. 361—407.
- [15] Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир, 1981. Т. 2. 463 с.
- [16] Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 336 с.
- [17] Элиот Р. П. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т. 2. 472 с.
- [18] Вертхайм Г. // Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирманса, Дж. Вэника, В. Дейкейсера. М.: Мир, 1981. С. 195—235.