

12,13

Начальные стадии роста пленок марганца на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$

© С.Н. Варнаков^{1,2}, М.В. Гомоюнова³, Г.С. Гребенюк³, В.Н. Заблуда¹, С.Г. Овчинников¹, И.И. Пронин³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2013 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения исследованы начальные стадии роста пленок марганца на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, находящейся при комнатной температуре, и выявлена динамика изменения их фазового состава и электронной структуры с ростом покрытия. Показано, что в данных условиях на поверхности кремния последовательно образуются интерфейсный силицид марганца и пленка твердого раствора кремния в марганце. Рост металлической пленки марганца начинается после нанесения $\sim 0.9 \text{ nm Mn}$. При этом в диапазоне покрытий до 1.6 nm Mn наблюдается сегрегация кремния на поверхности пленки.

Работа выполнена при поддержке Российско-Германской лаборатории в HZB BESSY, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.В37.21.1276) и РФФИ (гранты № 13-02-00398 и № 13-02-01265).

1. Введение

Силициды переходных металлов демонстрируют большое многообразие физических свойств и поэтому представляют значительный интерес, как для фундаментальной науки, так и практических приложений. Тонкие пленки этих соединений уже находят широкое применение в современной микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, микросенсорике, фотогальванике и других сферах [1,2]. Весьма перспективны эти материалы и для спинтроники, так как, с одной стороны, их можно интегрировать в стандартные элементы полупроводниковых структур на основе кремния, а с другой — в них может быть реализован транспорт спин-поляризованных электронов. Большое внимание в этой связи уделяется в последние годы силицидам марганца [3–5]. Хотя в объемной фазе эти соединения либо имеют очень низкую температуру Кюри (T_C), либо немагнитны, в сверхтонких слоях они способны обладать высокотемпературным ферромагнетизмом. Теоретические оценки T_C , проведенные для метастабильных слоев MnSi со структурой типа $B2$, стабилизированной поверхностью $\text{Si}(100)$, показали, что для пленок толщиной в один и два монослоя эта температура может достигать соответственно 241 и 328 К [6].

Формирование магнитных структур на основе марганца требует детального знания процессов взаимодействия атомов Mn с поверхностью кремния, а также реакций, протекающих в системе Mn/Si при повышенных температурах. Этим вопросам посвящен ряд статей, авторы которых подробно исследовали рост пленок марганца

на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ и формирование на ней тонких слоев $\text{MnSi}(111)$ методом твердофазной эпитаксии [7–11]. В настоящей работе представлены результаты исследования начальных стадий роста пленок Mn на другой грани кремния — $\text{Si}(100)2 \times 1$, исследованию которой уделялось меньше внимания. Используя метод фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения, мы впервые выявили эволюцию изменения фазового состава пленки с ростом покрытия.

2. Техника эксперимента

Эксперименты, проводившиеся в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-10} mbar), были выполнены на Российско-Германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце HZB BESSY II. Кремниевые образцы, использовавшиеся в качестве подложек, изготавливались из пластин монокристаллического кремния 60КДБ5-10. Отклонение кристаллографической ориентации поверхности образцов от грани (100) не превышало 0.2° . Очистка поверхности кремния проводилась стандартным способом: сначала химической обработкой *ex situ* по методу Шираки [12], а затем высокотемпературным прогревом в глубоком вакууме. Такая процедура обеспечивала получение атомно-чистой реконструированной поверхности, характеризующейся четкой картиной дифракции медленных электронов типа $\text{Si}(100)2 \times 1$. Чистота поверхности образцов контролировалась также методом фотоэлектронной спектроскопии при энергии возбуждающих фотонов 600 eV.

Марганец на поверхность кремния наносился при комнатной температуре из тщательно обезгаженного источника, в котором тигель с испаряемым металлом нагревался электронной бомбардировкой. Скорость напыления Mn составляла примерно $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$, а покрытие варьировалось в диапазоне от 0 до 20 \AA с шагом, равным $\sim 2 \text{ \AA}$. При этом после каждого напыления снималась серия спектров остовных фотоэлектронов кремния (Si $2p$) и марганца (Mn $3p$), а также спектров валентной зоны, которые возбуждались фотонами с энергией 130 eV . Такой выбор энергии обеспечивал максимальную поверхностную чувствительность метода. Измерения проводились с использованием спектрометра CLAM, оснащенного 200-мм полусферическим анализатором. Энергетическое разрешение прибора (с учетом монохроматора) составляло 100 meV .

3. Результаты и их обсуждение

Динамика изменения с ростом покрытия наиболее характерных линий фотоэлектронного спектра иллюстрируется данными, представленными на рис. 1–3.

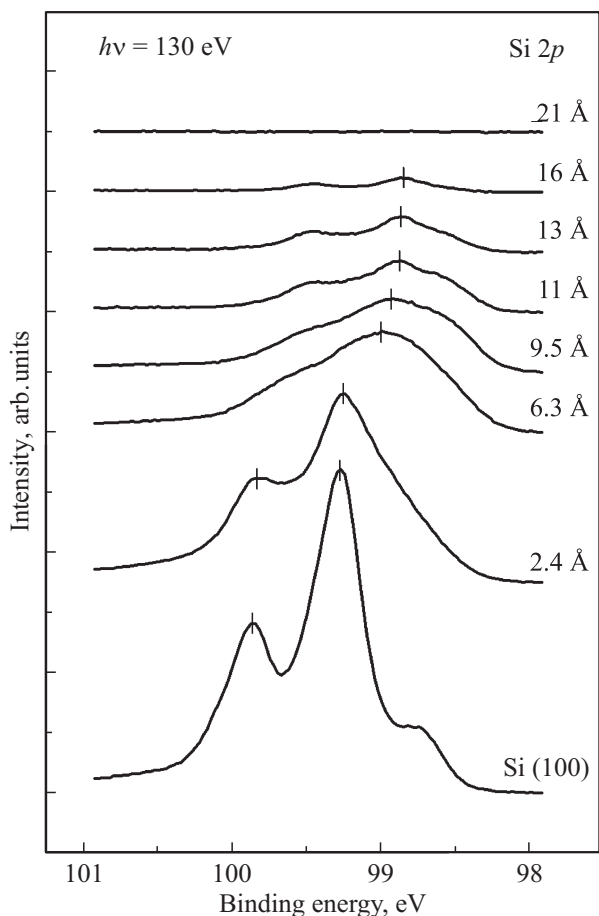


Рис. 1. Спектры $2p$ -электронов кремния, полученные для разных доз напыления марганца на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ при комнатной температуре.

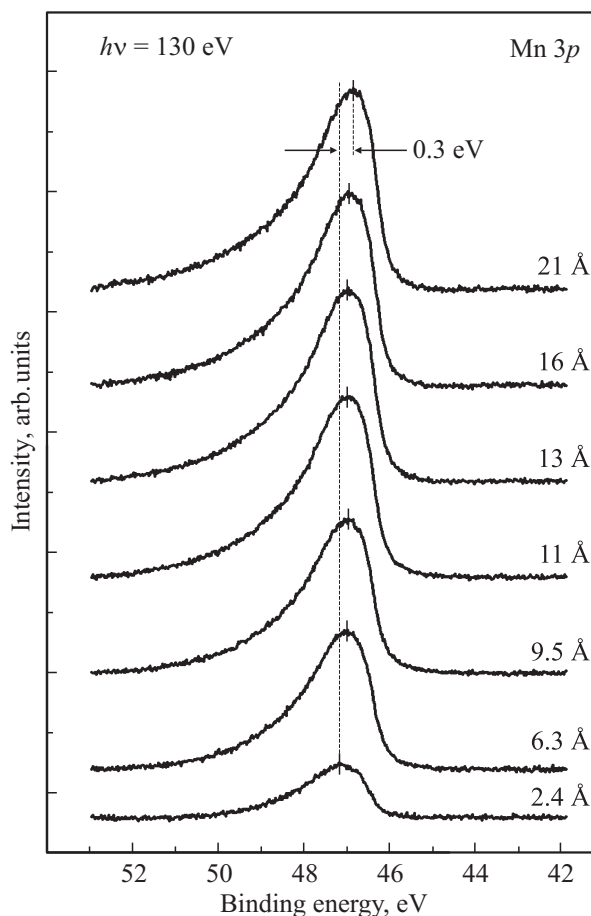


Рис. 2. Спектры $3p$ -электронов марганца, измеренные при нанесении Mn на кремний.

На первом из них показано несколько типичных спектров $2p$ -электронов кремния, измеренных на разных стадиях формирования пленки марганца на кремнии при комнатной температуре. Нижний спектр относится к исходной поверхности чистого кремния. Он наглядно демонстрирует дублетную структуру данной линии, а также ряд особенностей, характерных для реконструированной поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ [12,13]. Напыление марганца на кремний приводит не только к обычному затуханию линии Si $2p$ -электронов, но и к значительному ее энергетическому сдвигу в сторону меньших энергий связи, а также изменению самой формы линии. Следует подчеркнуть, что все эти изменения протекают в довольно широком интервале покрытий (примерно до 13 \AA Mn). Такое поведение рассматриваемой линии свидетельствует о высокой реакционной способности исследуемой системы и о формировании в области интерфейса силицидов марганца либо иных фаз с участием атомов Si и Mn.

Сделанный вывод подтверждается также анализом спектров $3p$ -электронов марганца, измеренных на разных стадиях формирования пленки (рис. 2). Поскольку данная линия является мультиплетной и в силу этого

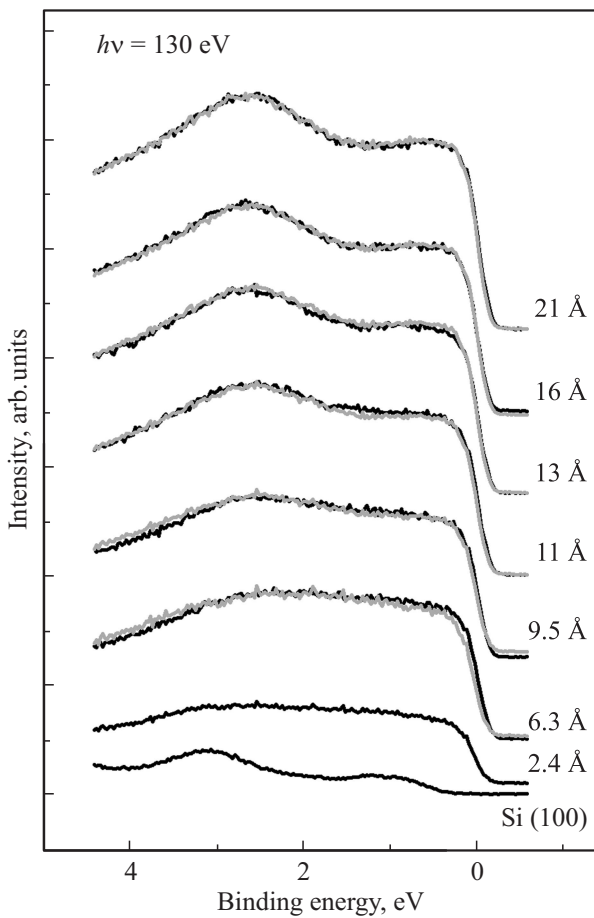


Рис. 3. Спектры валентных электронов, полученные для разных доз напыления марганца на кремний (черные кривые) и результаты их моделирования (серые кривые).

характеризуется существенно большей шириной, чем линия Si 2*p*, изменение ее формы и положения не столь заметно, как в случае данных рис. 1. Тем не менее, из рис. 2 видно, что с ростом покрытия наблюдается систематический сдвиг максимума Mn 3*p*-электронов в сторону меньших энергий. При переходе от 2.4 к 21 Å Mn этот сдвиг, отражающий изменение состояния атомов марганца в анализируемом приповерхностном слое, составляет 0.3 eV.

Обратимся теперь к спектрам валентных электронов (рис. 3). Видно, что они также чувствительны к напылению марганца. Нанесение пленки с эффективной толщиной 2.4 Å Mn приводит к резкому росту эмиссии электронов, возбужденных из состояний вблизи уровня Ферми, что свидетельствует о существенном повышении плотности электронных состояний в этой области энергий. Заметно усиливается при этом и эмиссия электронов валентной зоны в энергетическом интервале до ~3 eV. Дальнейшее увеличение дозы напыления постепенно меняет форму спектра до тех пор, пока в нем не начинают доминировать два широких максимума при энергиях 0.6 и 2.6 eV, типичных для образцов массивного

марганца. Таким образом, динамика изменения спектров валентной зоны также свидетельствует о том, что межфазовая граница марганец–кремний не является атомно-резкой, и росту пленки чистого марганца в данной системе предшествует формирование интерфейсного слоя.

Более детальную информацию о формировании рассматриваемого интерфейса можно получить, проведя количественный анализ всей совокупности измеренных спектров. Ранее такой подход был успешно использован при исследовании системы Co/Si [14,15]. При этом наиболее информативными оказываются Si 2*p*-спектры, анализ которых позволяет выявить моды, соответствующие различным фазам, образующимся при формировании интерфейса [16]. Разложение измеренных Si 2*p*-спектров на элементарные составляющие проводилось с помощью стандартной процедуры, описанной, например, в работе [17]. Полученные с ее помощью результаты иллюстрирует рис. 4. На нем для наглядности все анализируемые спектры приведены с вычтенным фоном и нормированы на максимум интенсивности. Исходный спектр чистого кремния показан точками в верхней части рисунка. Он складывается из объемной составляющей (*B*) и пяти поверхностных мод, обозначенных разной штриховкой, которые обусловлены реконструкцией поверхности Si(100)2 × 1 [12,13]. Последние, как известно, представляют собой моды верхних и нижних атомов димеров (*S_u* и *S_d*), атомов первого слоя (*S₁*) и атомов второго слоя (*S₂* и *S₂'*). Представленное на рисунке разложение спектра кремния на перечисленные составляющие (сплошная линия) хорошо согласуется как с экспериментом, так и с литературными данными.

Нанесение марганца на поверхность кремния сразу же приводит к исчезновению указанных выше поверхностных мод. Это говорит о том, что на подложке уже не остается оголенных участков кремния, обладающих реконструированной поверхностью. Вместо поверхностных мод в спектрах появляются новые компоненты. Следует отметить, что для адекватного описания экспериментальных данных, полученных на всех стадиях формирования интерфейса, помимо указанной выше моды *B* было необходимо ввести в рассмотрение три дополнительные компоненты, обозначенные на рисунке буквами *C*, *I* и *S*, энергии связи которых равны соответственно 98.97, 99.52 и 98.66 eV. Все эти новые моды проявились уже после нанесения 2.4 Å Mn на поверхность кремния. Однако динамика изменения их интенсивности с ростом покрытия оказалась разной. Так, если мода *C* постоянно усиливалась с увеличением дозы напыления и становилась доминирующей в спектре после нанесения 11 Å Mn, то мода *I*, наоборот, довольно быстро затухала, а зависимость интенсивности моды *S* от покрытия имела максимум при 9.5 Å Mn. Принимая во внимание полученные нами ранее результаты по формированию интерфейсов Co/Si и Fe/Si, такое поведение рассматриваемых компонент спектра можно объяснить, если предположить, что первая из них (*C*) соответствует твердому раствору кремния в марганце, вторая (*I*) —

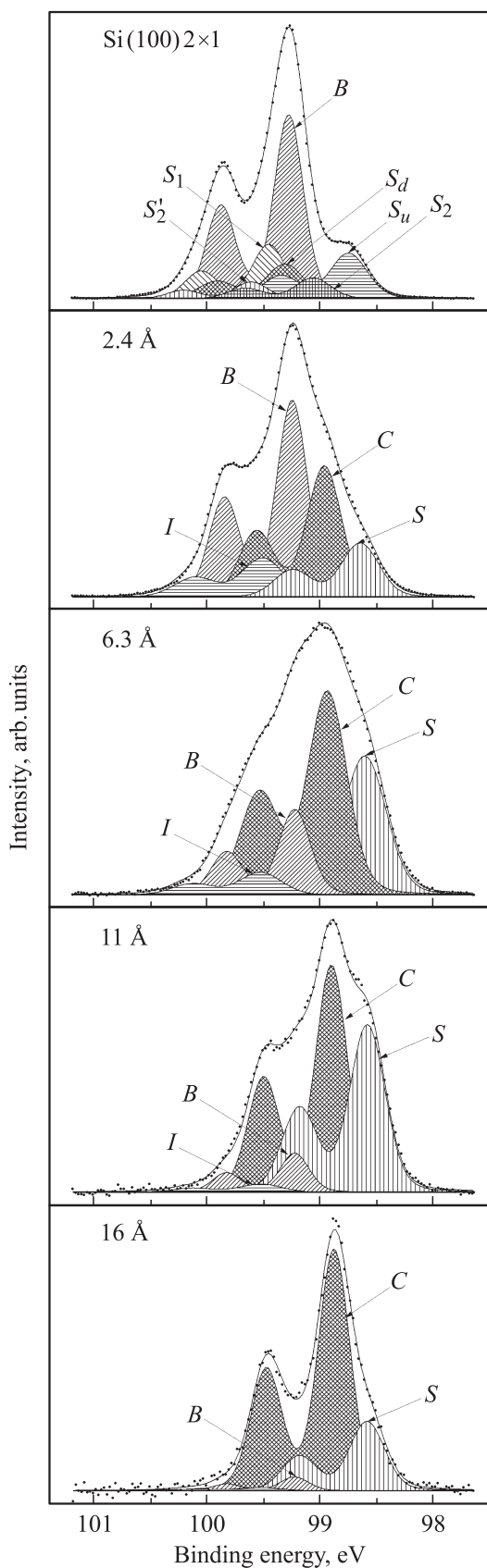


Рис. 4. Результаты разложения спектров Si $2p$ -электронов на элементарные составляющие. Разной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие различным химическим фазам.

интерфейсному моносилциду марганца, а третья (S) — кремнию, сегрегированному на поверхности указанного раствора. В пользу такой интерпретации мод свидетельствует также сопоставление соответствующих им значений энергии связи Si $2p$ -электронов. Действительно, сдвиг моды C к меньшим по сравнению с модой I энергиям обусловлен усилением роли процессов релаксации в более металлизированном по сравнению с MnSi твердом растворе кремния в марганце. Что же касается моды S , которая характеризуется наибольшим отрицательным энергетическим сдвигом, равным -0.6 eV относительно моды B , то столь большое значение типично для сегрегированного кремния [16,18]. Эффект избыточного накопления кремния на поверхности металлов, а также их силицидов наблюдался в ряде работ и объясняется более низкой величиной поверхностной энергии кремния по сравнению с металлами [19–21].

Наконец, следует отметить, что сделанный вывод о формировании на поверхности Si(100) 2×1 тонкого слоя интерфейсного силицида марганца, а также твердого раствора кремния в марганце согласуется с результатами работы [3], авторы которой провели сходный с нашим эксперимент, напылив на поверхность кремния 1.2 монослоя Mn.

Опираясь на определенные из эксперимента зависимости интенсивности всех мод Si $2p$ -спектров от покрытия и предположение об экспоненциальном затухании сигнала с увеличением глубины, мы оценили толщины слоев интерфейсного силицида, твердого раствора кремния в марганце, а также сегрегированного кремния для разных доз напыления Mn. Полученные результаты представлены на рис. 5. Оказалось, что на ранней стадии формирования интерфейса Mn/Si на поверхности кремния быстро образуется тонкий слой силицида MnSi, эффективная толщина которого (1.8 Å) остается

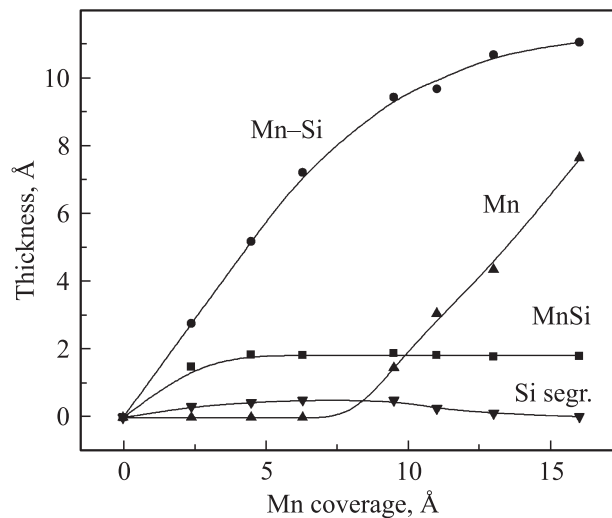


Рис. 5. Зависимости средней толщины слоев различных химических фаз, образующихся в области интерфейса Mn/Si, от величины покрытия.

неизменной при покрытиях более 4 Å Mn. На этом слое сразу же образуется пленка твердого раствора Mn–Si, рост которой замедляется после нанесения 9 Å Mn в связи с началом формирования на ней пленки чистого марганца. При этом в диапазоне покрытий до ~ 16 Å на поверхности образца имеется субмонослойная пленка сегрегированного кремния, степень покрытия которой достигает 0.4 монослоя после напыления 9.5 Å Mn.

Описанный выше сценарий формирования интерфейса Mn/Si подтверждается результатами анализа спектров валентных электронов, показанных на рис. 3. На нем помимо уже рассмотренных экспериментальных данных представлены и результаты их моделирования, показанные серыми кривыми. Эти зависимости были получены суммированием трех эталонных спектров, соответствующих кремниевой подложке с интерфейсным силицидом, слою твердого раствора кремния в марганце и пленке чистого марганца. При этом в качестве первого эталонного спектра использовался спектр, измеренный после напыления 2.4 Å Mn. Для описания твердого раствора кремния в марганце использовалась разностная кривая, полученная вычитанием из спектра, измеренного после нанесения 6.3 Å Mn, аналогичных данных для 4.8 Å Mn. Такой выбор был обусловлен тем, что в этом интервале покрытий согласно рис. 5 происходит лишь увеличение толщины слоя твердого раствора. Что же касается пленки чистого марганца, то для нее в качестве эталонного использовался спектр, полученный после нанесения 21 Å Mn. Весовые множители, с которыми суммировались указанные спектры, определялись с учетом толщин слоя твердого раствора и пленки Mn, предварительно найденных из анализа Si 2*p*-спектров, и экспоненциального поглощения эмитируемых фотоэлектронов при движении сквозь эти слои к поверхности. Из рис. 3 видно, что предложенная простая модель вполне удовлетворительно описывает эксперимент во всем исследованном диапазоне покрытий, тем самым подтверждая правильность выявленных закономерностей формирования пленки марганца на реконструированной поверхности Si(100)2 × 1.

Заключение

Таким образом, проведенный в настоящей работе анализ поверхностно-чувствительных спектров фотоэлектронов кремния (Si 2*p*), марганца (Mn 3*p*) и валентной зоны, полученных на начальных стадиях роста пленки марганца на поверхности Si(100)2 × 1, показал, что межфазовая граница Mn/Si, образующаяся при комнатной температуре, не является атомно-резкой. Росту пленки чистого марганца в данной системе, начинающемуся после напыления ~ 9 Å Mn, предшествует формирование интерфейсного слоя, образованного моносилицидом марганца (1.8 Å) и пленкой твердого раствора кремния в марганце, толщина которой достигает 11 Å. Обнаружено

также, что в диапазоне покрытий до ~ 16 Å Mn на поверхности образца наблюдается сегрегация кремния.

Список литературы

- [1] S.L. Zhang, M. Ostling. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **28**, 1 (2003).
- [2] A.L. Schmitt, J.M. Higgins, J.R. Szezech, S. Jin. J. Mater. Chem. **20**, 223 (2010).
- [3] C.A. Nolph, E. Vescovo, P. Reinke. Appl. Surf. Sci. **255**, 7642 (2009).
- [4] Z.-Q. Zou, W.-C. Li. Phys. Lett. A **375**, 849 (2011).
- [5] S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Surf. Sci. **605**, 289 (2011).
- [6] M. Hortamani, L. Sandratskii, P. Kratzer, I. Mertig, M. Scheffler. Phys. Rev. B **78**, 104 402 (2008).
- [7] S. Azatyan, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iuami. Appl. Surf. Sci. **237**, 105 (2004).
- [8] G. Gtstis, U. Deffke, K. Schwinge, J.J. Paggel, P. Fumagalli. Phys. Rev. B **71**, 035 431 (2005).
- [9] J. Hirvonen Grytzelius, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson. Phys. Rev. B **78**, 155 406 (2008).
- [10] H. Suto, K. Imai, S. Fujii, S. Honda, M. Katayama. Surf. Sci. **603**, 226 (2009).
- [11] Zhi-Qiang Zou, Wei-Cong Li. Phys. Lett. A **375**, 849 (2011).
- [12] Akitoshi Ishizaka, Yasuhiro Shiraki. J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol. **133**, 666 (1986).
- [13] T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, L.-C. Tien, J. Hwang, C.-P. Cheng, G.K. Wertheim. Surf. Sci. **514**, 327 (2002).
- [14] H. Koh, J.W. Kim, W.H. Choi, H.W. Yeom. Phys. Rev. B **67**, 073 306 (2003).
- [15] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых. ФТТ **55**, 2, 392 (2013).
- [16] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. ЖТФ **83**, 6, 78 (2013).
- [17] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ **74**, 10, 1 (2004).
- [18] M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, N.R. Gall, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. Surf. Sci. **578**, 174 (2005).
- [19] M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronichikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. Surf. Sci. **601**, 5069 (2007).
- [20] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi. Phys. Rev. B **49**, 11134 (1994).
- [21] J. Avila, A. Mascaraque, C. Teederescu, E.G. Michel, M.C. Acerisio. Surf. Sci. **377–379**, 856 (1997).