

12,13

## Твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$

© С.Н. Варнаков<sup>1,2</sup>, М.В. Гомоюнова<sup>3</sup>, Г.С. Гребенюк<sup>3</sup>, В.Н. Заблуда<sup>1</sup>, С.Г. Овчинников<sup>1</sup>, И.И. Пронин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 7 октября 2013 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения исследован твердофазный синтез силицидов марганца на поверхности  $\text{Si}(100)2 \times 1$ , покрытой при комнатной температуре пленкой марганца толщиной 2 нм. Выявлена динамика изменения фазового состава и электронной структуры приповерхностной области с ростом температуры отжига образца в диапазоне до 600°C. Показано, что в данных условиях на поверхности кремния последовательно формируются твердый раствор кремния в марганце, металлический моносилцид марганца  $\text{MnSi}$  и полупроводниковый силицид  $\text{MnSi}_{1.7}$ . Пленки обоих силицидов не являются сплошными, и занимаемая ими доля поверхности подложки уменьшается с повышением температуры отжига. Определены энергии связи  $\text{Si } 2p$ - и  $\text{Mn } 3p$ -электронов в синтезированных соединениях.

Работа выполнена при поддержке Российско-Германской лаборатории в HZB BESSY, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-02-00398 и № 13-02-01265), гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-1044.2012.2) и интеграционного проекта СО РАН–ДВО РАН № 85.

### 1. Введение

Тонкие пленки силицидов марганца, сформированные на поверхности кремния, представляют большой интерес для развития спинтроники [1]. Однако создание на их основе магнитных структур требует детального знания процессов взаимодействия атомов Mn с поверхностью кремния, а также реакций, протекающих в системе Mn/Si при повышенных температурах. До сих пор основное внимание исследователей, занимавшихся проблемой синтеза силицидов марганца на монокристаллическом кремнии, привлекала область малых покрытий (от субмонослойных до нескольких монослоев Mn) [2–10]. Имеются также работы, в которых толщина нанесенных пленок составляла десятки и сотни нанометров [11,12]. Исследований же, выполненных в промежуточном диапазоне покрытий (1–3 нм), представляющем значительный практический интерес, насколько нам известно, до сих пор не проводилось. В настоящей работе мы восполнили этот пробел, исследовав термостимулированные реакции силицидообразования, протекающие в системе Mn/Si(100) $2 \times 1$  при отжиге пленки марганца толщиной 2 нм, нанесенной на поверхность кремния при комнатной температуре.

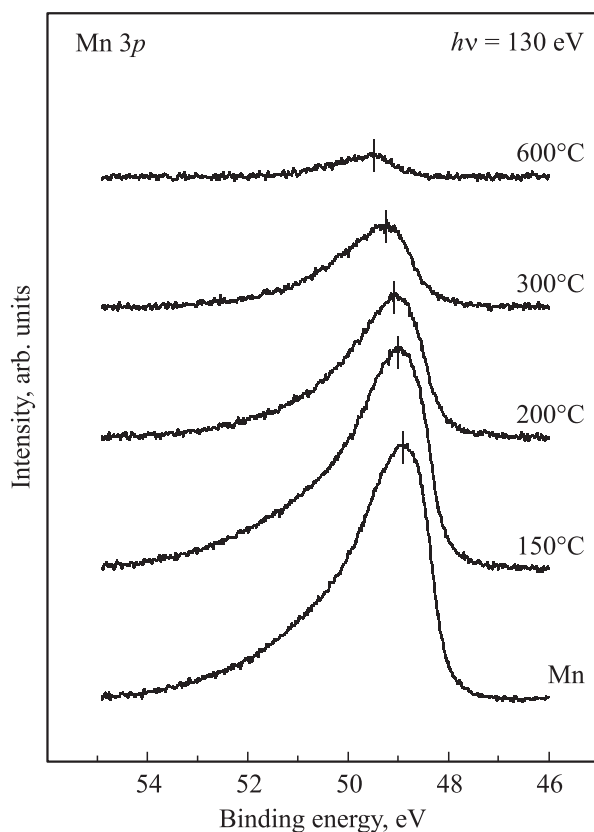
### 2. Техника эксперимента

Эксперименты проводились в Российско-Германской лаборатории синхротронного излучения на накопитель-

ном кольце HZB BESSY II и были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-10}$  mbar). Методика подготовки образцов с атомно-чистой поверхностью  $\text{Si}(100)2 \times 1$  и напыления на них Mn описана в работе [13]. Формирование силицидов марганца проводилось методом твердофазной эпитаксии в ходе изохронных (длительностью 5 min) отжигов образцов с нанесенными пленками Mn. Отжиги протекали при фиксированных температурах, которые в ходе эксперимента ступенчато повышались в диапазоне от комнатной температуры до 600°C. Анализ элементного и химического состава синтезируемых силицидов проводился методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения [14]. Для этого снимались серии спектров остовных электронов кремния ( $\text{Si } 2p$ ) и марганца ( $\text{Mn } 3p$ ), а также электронов 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

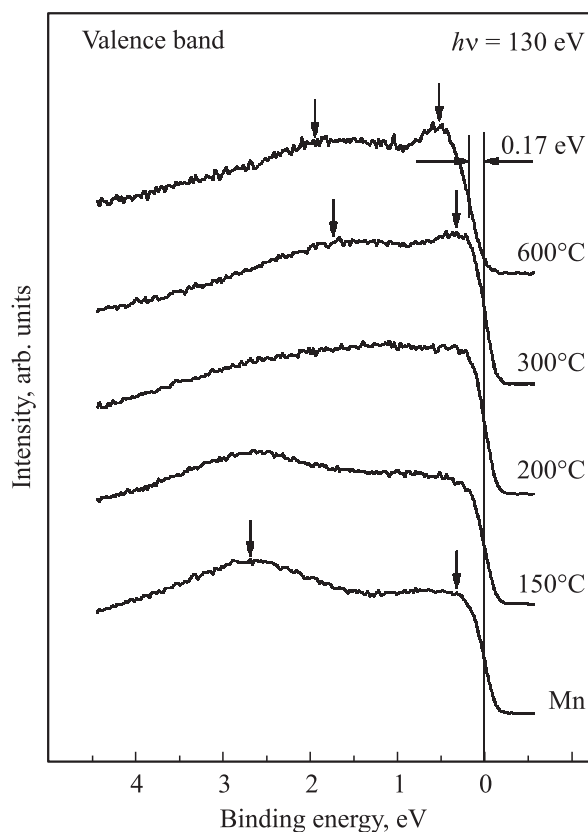
Рассмотрим сначала, как изменения, происходящие в приповерхностной области образца в результате термостимулированных реакций, проявляются в спектрах



**Рис. 1.** Спектры  $3p$ -электронов марганца, измеренные после нанесения 2 nm Mn на поверхность Si и последующих отжигов образца при разных температурах.

фотовозбужденных электронов. Полученные результаты иллюстрирует рис. 1, на котором показаны спектры Mn  $3p$ -электронов, измеренные после нанесения 2 nm марганца на поверхность Si(100) $2\times 1$  и четырех последующих отжигов, проведенных при разных температурах. Из рисунка видно, что для исходной пленки металлического марганца рассматриваемая линия спектра представляет собой широкий асимметричный пик, максимум которого соответствует энергии связи, равной примерно 49 eV. Отжиг образца при 150°C приводит к незначительному уменьшению интенсивности линии, а также к ее небольшому сдвигу в область больших энергий связи, что свидетельствует о начале термостимулированных процессов. Дальнейшее повышение температуры усиливает отмеченные тенденции. Так, после отжига при 300°C максимум спектра Mn  $3p$ -электронов наблюдается при энергии 49.4 eV, а после прогрева при 600°C он сдвигается к энергии 49.65 eV. При этом интенсивность линии падает в 11 раз по сравнению с ее исходным значением.

Динамика изменения спектров валентной зоны с ростом температуры отжига иллюстрируется данными, приведенными на рис. 2. Спектр, измеренный после напыления пленки марганца, показан в нижней части рисунка. В нем хорошо видны два максимума, наблюдаемые при энергиях  $\sim 0.3$  и 2.5 eV, которые типичны

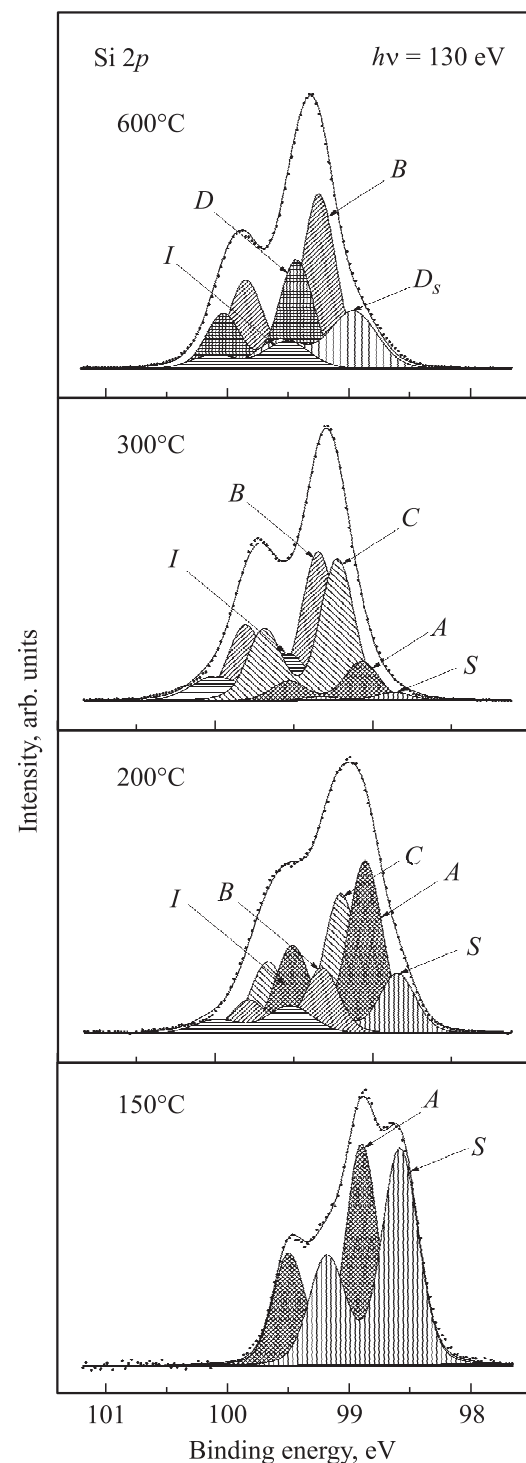


**Рис. 2.** Спектры валентных электронов, измеренные после нанесения 2 nm Mn на поверхность Si и последующих отжигов образца при разных температурах.

для металлического марганца. Отжиг образца при температуре 150°C практически не оказывает влияния на вид спектра валентных электронов. Заметно меняется он лишь после прогрева при 200°C, который приводит к возрастанию интенсивности эмиссии электронов из состояний, локализованных в диапазоне энергий от уровня Ферми до 2 eV. Последующий отжиг образца при температуре 300°C сопровождается появлением новых особенностей (максимумов при энергиях 0.35 и 1.7 eV), которые типичны для спектра валентных электронов моносилцида марганца MnSi [15]. Поэтому мы полагаем, что при данной температуре в анализируемой приповерхностной области формируется именно это соединение. Наконец, еще одна характерная стадия процесса силицидообразования наблюдается при температуре 600°C. Как видно из рис. 2, такой отжиг приводит к сдвигу верхнего края валентной зоны в область энергий ниже уровня Ферми. Величина сдвига составляет 0.17 eV, и это наглядно демонстрирует изменение электронных свойств приповерхностной области образца, которая становится полупроводником. Поскольку единственным полупроводниковым силицидом марганца является соединение MnSi<sub>1.7</sub>, можно заключить, что в данных условиях на поверхности образца сформировался этот силицид марганца. Сделанный вывод хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [12,16].

Наиболее наглядным свидетельством протекания термостимулированных твердофазных реакций в данной системе может служить появление в фотоэлектронном спектре линии Si2*p*-электронов, полностью затухшей после нанесения пленки Mn на Si. Эта линия стала вновь наблюдаться после отжига образца при температуре 150°C, что согласуется с отмеченными выше изменениями Mn 3*p*-спектров, которые соответствовали началу твердофазной реакции. Динамика изменения Si2*p*-спектров с ростом температуры иллюстрируется рис. 3. Для получения сведений об изменениях фазового состава анализируемой приповерхностной области было проведено разложение измеренных спектров на составляющие, выполненное с помощью стандартной процедуры, описанной, например, в работе [17]. Результаты этого разложения также показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, линия Si 2*p*-спектра, измеренного после отжига образца при 150°C, состоит из двух мод A и S, характеризующихся энергиями связи 98.90 и 98.59 eV. Сравнение этих значений со сходными данными, полученными нами ранее при изучении процесса формирования интерфейса Mn/Si [13], показывает, что обнаруженные моды соответствуют твердому раствору кремния в марганце (Mn-Si) и сегрегированному кремнию. Из этого следует, что процесс силицидообразования начинается с взаимной диффузии атомов кремния и марганца. Заметим также, что сегрегация кремния на поверхности образца может быть обусловлена меньшей величиной свободной энергии его поверхности по сравнению с металлом [18,19].

Как видно из рис. 3, повышение температуры отжига до 200°C приводит к существенному изменению формы линии Si 2*p*-спектра, которое вызвано значительным ослаблением мод сегрегированного кремния и твердого раствора Mn-Si, а также появлением трех новых компонент. Во-первых, это мода B объемного кремния (99.25 eV). Присутствие данной моды свидетельствует о частичном „оголении“ поверхности подложки в результате проведенного отжига. Во-вторых, это мода I интерфейсного силицида марганца (99.52 eV), сквозь который проходят фотоэлектроны, эмитируемые частично оголенными участками подложки, на пути к поверхности [13]. Наконец, третьей компонентой спектра является мода C с энергией связи 99.11 eV. Она сохраняется и при последующем отжиге образца при температуре 300°C, который сопровождается дальнейшим уменьшением интенсивности мод твердого раствора и сегрегированного кремния. Поскольку в этих условиях, как отмечалось выше, на поверхности образца, скорее всего, формируется моносилицид марганца, новая компонента C может быть модой синтезированного MnSi. Обращает на себя внимание то, что в спектре, соответствующем 300°C (рис. 3), интенсивности мод B и C примерно равны. Учитывая, что толщина исходной пленки марганца (2 nm), а следовательно и толщина слоя синтезированного MnSi превышает глубину выхода Si 2*p*-электронов, равную ~ 1.5 nm, можно показать, что пленка силицида марганца покрывает примерно 65% площади поверхности подложки.



**Рис. 3.** Спектры 2*p*-электронов кремния, измеренные после отжигов образца при разных температурах, и результаты разложения спектров на составляющие.

Наконец, отжиг образца при 600°C приводит к дальнейшему изменению формы линии Si 2*p*-спектра. В нем усиливается мода B, что свидетельствует об увеличении площади оголенных участков поверхности подложки, не покрытых силицидами марганца. Кроме того, исчезает

Энергия связи  $2p$ -электронов кремния и  $3p$ -электронов марганца в различных соединениях системы Si–Mn

	Si	Mn	MnSi	MnSi <sub>1.7</sub>
Si $2p$	99.25 eV	–	99.10 eV	99.44 eV
Mn $3p$	–	49 eV	49.4 eV	49.65 eV

мода  $C$ , определенная нами как мода моносилцида марганца, а вместо нее появляется новая мода  $D$ , характеризующая энергией связи 99.44 eV. Соответствующая ей фаза является полупроводниковой, и, согласно описанным выше результатам, она должна быть отождествлена с силицидом MnSi<sub>1.7</sub>. Мода  $D_S$  спектра является поверхностной составляющей моды  $D$ .

Поскольку в спектре, соответствующем 600°C, интенсивность объемной моды кремния примерно в два раза превышает интенсивность моды MnSi<sub>1.7</sub>, можно показать, что в данных условиях пленка MnSi<sub>1.7</sub> занимает около 45% площади поверхности кремния. Таким образом, с ростом температуры отжига и перестройкой моносилцида марганца в фазу MnSi<sub>1.7</sub> доля поверхности подложки, занимаемая силицидами, заметно уменьшается. Подобное явление наблюдали также авторы работы [20].

Данные по энергиям связи остовных электронов кремния и марганца, полученные в настоящей работе, могут представлять и самостоятельный интерес для спектроскопических исследований соединений марганца. Поэтому результаты, полученные для синтезированных MnSi и MnSi<sub>1.7</sub> сведены в таблицу. Обращает на себя внимание то, что при переходе от MnSi к MnSi<sub>1.7</sub> происходит увеличение энергии связи как Si  $2p$ -, так и Mn  $3p$ -электронов. Это свидетельствует о том, что определяющую роль в этих изменениях играет эффект конечных состояний, обусловленный межатомной релаксацией в акте фотовозбуждения остовного электрона. Наиболее сильно она выражена у металлов, и уменьшение ее вклада при переходе от металла к полупроводнику должно приводить к возрастанию энергии связи электронов, что и наблюдается на эксперименте. Если бы эффект был связан с начальными состояниями атомов Mn и Si и возникал вследствие изменения их эффективных зарядов, то изменения энергий связи электронов в атомах Mn и Si были бы противоположного знака.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучено формирование силицидов марганца на поверхности Si(100)  $2 \times 1$  в процессе отжига нанометровой пленки марганца в диапазоне температур до 600°C. Показано, что термостимулированные реакции протекают в три этапа. На первой стадии (при 150°C) происходит трансформация пленки марганца в твердый раствор Mn–Si. На второй стадии (в интервале 200–300°C) из твердого раствора

формируется металлический моносилцид марганца. На последнем этапе (при 600°C) происходит перестройка MnSi в полупроводниковый силицид MnSi<sub>1.7</sub>. Синтезированные пленки силицидов не являются сплошными, и занимаемая ими площадь поверхности кристалла заметно уменьшается с повышением температуры отжига.

#### Список литературы

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma. Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- [2] T. Hagio, S. Ohuchi, Y. Matsuoka, S. Hasegawa. Surf. Sci. **419**, 134 (1999).
- [3] A. Kumar, M. Tallarida, M. Hansmann, U. Starke, K. Horn. J. Phys. D **37**, 1083 (2004).
- [4] S. Azatyan, M. Iwari, V.G. Lifshits. Surf. Sci. **589**, 106 (2005).
- [5] H. Lippitz, J.J. Paggel, P. Fumagalli. Surf. Sci. **575**, 307 (2005).
- [6] M.R. Klause, A. Stollenwerk, J. Reed, V.P. La Bella. Phys. Rev. B **75**, 205 326 (2007).
- [7] J.H. Grytzelius, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson. Phys. Rev. B **78**, 155 406 (2008).
- [8] C.A. Nolph, E. Vescovo, F. Reinke. Appl. Surf. Sci. **255**, 7642 (2009).
- [9] Z.-Q. Zou, W.-C. Li. Phys. Lett. A **375**, 849 (2011).
- [10] S. Kahwaji, R.A. Gordon, E.D. Crozier, T.L. Monchesky. Phys. Rev. B **85**, 014 405 (2012).
- [11] J. Wang, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iwami. Appl. Surf. Sci. **113–114**, 53 (1997).
- [12] E. Karhu, S. Kahwaji, T.L. Monchesky, C. Parsons, M.D. Robertson, C. Maunders. Phys. Rev. B **82**, 184 417 (2010).
- [13] С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, И.И. Пронин. ФТТ **56**, 2 375, (2014).
- [14] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ **49**, 1249 (2004).
- [15] E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, F. Parmigiani, M.C. Mozzati. Appl. Phys. Lett. **96**, 152 503 (2010).
- [16] Y.C. Lian, L.J. Chen. Appl. Phys. Lett. **48**, 358 (1986).
- [17] M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, D.E. Malygin, N.R. Gall, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. Surf. Sci. **600**, 2449 (2006).
- [18] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi. Phys. Rev. B **49**, 11 134 (1994).
- [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] M.R. Klause, A. Stollenwerk, M. Licurse, V.P. LaBella. J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 1480 (2006).