

05;11;12

Влияние состояния объема образца на образование и термостабильность поверхностного силицида на (100) W

© Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 апреля 1996 г.)

С помощью оже-электронной спектроскопии высокого разрешения изучено образование и разрушение поверхностного силицида на (100) W при различных режимах очистки поверхности и объема образца. Показано, что степень очистки объема практически не влияет на закономерности формирования ПС при адсорбции атомов Si на нагретой поверхности W, причем почти вплоть до завершения этого формирования все поступающие на поверхность атомы кремния, начиная с самых первых, остаются на ней, встраиваясь в ПС. Разрушение ПС определяющим образом зависит от состояния объема и при $T = 1400$ К на ранних стадиях, видимо, лимитируется переходом атомов Si с поверхности в подповерхностный слой, а на последующих стадиях диффузией кремния внутрь подложки. Сделаны оценки объемной концентрации кремния, лимитирующей разрушение ПС.

Введение

Поверхностное химическое соединение кремния с тугоплавким металлом—поверхностный силицид (ПС) был впервые обнаружен при изучении адсорбции кремния на поверхности (100) W в [1] и имел стехиометрию WSi. Обнаруженный ПС обладал рядом замечательных свойств: в температурном интервале $T = 1100$ – 1350 К его образование предшествовало всем иным транспортным процессам и твердофазным реакциям, протекающим при адсорбции атомов Si на поверхность металла, причем вплоть до завершения формирования ПС все упавшие на поверхность атомы кремния встраивались в нее, а после завершения этого формирования все вновь поступающие атомы Si растворялись в объеме W. Вскоре ПС, обладающие схожими свойствами были обнаружены на (10 $\bar{1}$ 0)Re [2], (111)Ir [3], (100)Mo [4] и (100)Ta [5]. Высокотемпературные термостабильные поверхностные силициды со строгой стехиометрией наблюдались в [6] на поверхности Ni (Ni₂Si) и в [7] на поверхности Pt (PtSi₂). Во многом схожими с ПС свойствами обладают и поверхностные карбиды (ПК) Re [8], W [9] и Mo [10], а также поверхностные сульфиды W [11] и Mo [12].

При изучении свойств поверхностных силицидов авторы работ [1–7] основное внимание уделяли процессам, протекающим на поверхности, при этом роль объема подложки, возможное влияние его состояния на образование и стабильность ПС не учитывались. В то же время, как показано в [10], образование и термостабильность родственного соединения—поверхностного карбида на (100)Mo определяющим образом зависит от концентрации углерода, растворенного в объеме Mo, причем концентрации, необходимые для поддержания ПК на поверхности, лежат в "следовом" диапазоне $n_c = 0.01$ ат%.

Видимо, роль состояния объема, в частности концентрация кремния, растворенного в объеме или хотя бы в

его приповерхностной области, важна и для понимания природы ПС. Изучение этого влияния и является целью настоящей работы.

Приборы и методы эксперимента

Эксперименты были выполнены в призмном оже-спектрометре высокого разрешения [8]. В качестве образцов использовались ленты из вольфрамовой фольги размером $1 \times 0.02 \times 40$ мм³, прогреваемые пропусканием через них переменного тока. Очистка лент производилась многочасовым отжигом попеременно в кислороде ($p = 10^{-6}$ Тор) при температуре $T = 1500$ К и в сверхвысоком вакууме при $T = 2600$ К. После очистки на поверхности лент наблюдались лишь оже-пики вольфрама. Одновременно с очисткой ленты текстурировались и на поверхность выходила грань (100), при этом работа выхода поверхности была равна 4.65 эВ (величина, характерная для данной грани [13]). Поверхность была однородна по работе выхода. Температура лент измерялась оптическим микропирометром, а в непирометрической области определялась экстраполяцией зависимости температуры от тока накала. Имелась возможность получать оже-спектры непосредственно при высокой температуре лент вплоть до $T = 2100$ К. Для измерений использовались амплитуды оже-пигов кремния с $E = 92$ эВ и W с $E = 179$ эВ, измеренные peak-to-peak. Поскольку при формировании ПС поверхностные концентрации кремния заведомо не превышали монослойной, то интенсивность оже-сигнала принималась прямо пропорциональной поверхностной концентрации адсорбата.

Кремний на поверхность напылялся со штапика размером $1 \times 1 \times 40$ мм. Поток кремния абсолютно калибровался по методике, описанной в [10]. Точность калибровки составляла $\pm 10\%$.

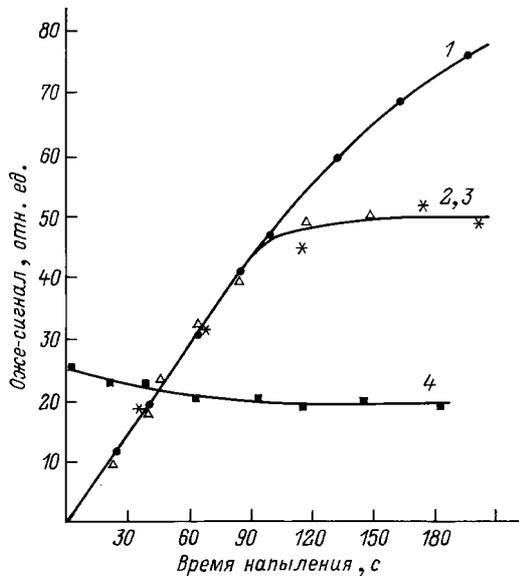


Рис. 1. Зависимость оже-сигнала кремния (1–3) и W (4) от времени напыления при напылении кремния на (100)W при $T = 300$ (1) и 1300 К (2–4). Образец очищен отжигом при $T = 2500$ К в течение 100 с (звездочки) и 2000 К в течение 10 с (треугольники). Плотность потока атомов кремния $\nu_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{13}$ ат/см² · с.

Авторам неизвестны прямые методы, позволяющие измерять объемные концентрации кремния, растворенного в приповерхностной области металла в диапазоне $n_{\text{Si}} = 0.1\text{--}0.01$ ат.%, особенно в условиях, когда полное количество атомов Si на поверхности сравнимо или превосходит количество этих атомов, растворенных в объеме. Поэтому чистота объема оценивалась исходя из применяемого между сериями опытов режима очистки образца. Так, отжиг лент при $T = 2100$ К в течение 30 с (режим очистки аналогичен применявшемуся в [1]) приводил к полной очистке поверхности от атомов Si, но, видимо, не удалял их из объема металла. Для полной очистки и поверхности, и объема W применялись отжиги при $T = 2500$ К в течение 100 с. Как следует из данных [14], где проводилась прямая масс-спектрометрическая регистрация атомов Si, десорбирующихся с поверхности W, при указанных выше отжигах действительно прекращается десорбционный поток атомов Si из W. Оценим диффузионные длины для атомов Si в решетке W в таких условиях. Для диффузионной длины справедливо следующее выражение:

$$L_{\text{dif}} = (D_{\text{Si}} \cdot t)^{1/2} = (D_0)^{1/2} \exp[-E_{\text{dif}}/2kT] \sqrt{t}. \quad (1)$$

Положив $D_0 = 10^{-3}$ см²/с и $E_{\text{dif}} = 2.5$ эВ для диффузии атомов Si в тугоплавких металлах [15], $T = 2500$ К и время опыта ~ 100 с, получим $L_{\text{dif}} = 100$ мкм, что на порядок больше толщины ленты. Таким образом, отсутствие десорбционного потока, видимо, действительно свидетельствует об очистке как поверхности, так и объема образца.

Результаты экспериментов

а) **Формирование ПС.** На рис. 1 представлены изменения оже-пиков кремния и вольфрама при напылении атомов Si на поверхность (100)W при $T = 1300$ К, т.е. в режиме, в котором, согласно [1], формируется ПС. Действительно, кривая $I_{\text{Si}} = I_{\text{Si}}(t)$ прямолинейна на начальном участке (практически до момента $t = 100$ с) и выходит на насыщение, соответствующее ПС при напыленной дозе атомов Si $N_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{15}$ см⁻², что соответствует стехиометрии ПС WSi. Высокотемпературная кривая напыления вплоть до $t = 90$ с с высокой точностью совпадает с кривой напыления, полученной при комнатной температуре, свидетельствуя, что практически вплоть до формирования ПС все (с точностью до погрешности эксперимента в 1–2%) атомы Si, начиная с самых первых упавших на поверхность атомов, остаются на ней, встраиваясь в ПС.

Важно отметить, что не удается наблюдать каких-либо различий в закономерностях формирования ПС в зависимости от режимов предварительной очистки образца: этот процесс идет одинаково на поверхности W, в объеме которого при $T = 2000$ К была растворена доза кремния $N_{\text{Si}} = 10^{17}$ см⁻² (т.е. около 100 доз соответствующих ПС), и на поверхности металла с объемом, практически свободным от растворенного кремния.

б) **Термостабильность ПС.** На рис. 2 представлены результаты отжига ПС, образованного на поверхности W, содержащего в объеме различные концентрации растворенного кремния. Как видно, в первом случае (кривая 1), когда ПС образован растворением толстой пленки кремния с $N_{\text{Si}} = 10^{17}$ ат/см² и в объ-

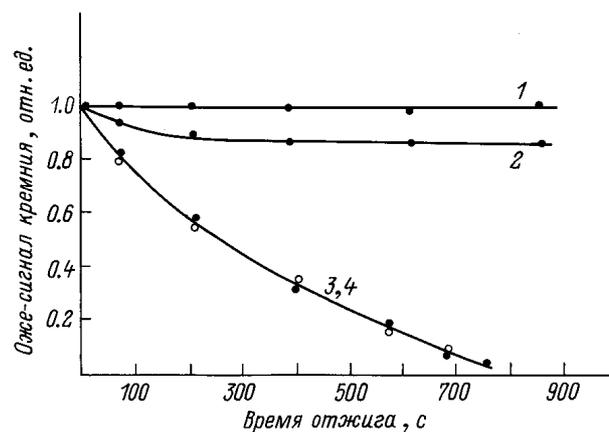


Рис. 2. Зависимость относительного оже-сигнала кремния от времени отжига для кремния из ПС на (100)W при различных состояниях объема образца. 1 — начальное состояние — ПС; в объеме растворена доза кремния, соответствующая 100 ПС при $T = 1400$ К; 2 — начальное состояние — ПС; образец очищен отжигом при $T = 2000$ К в течение 10 с; 3 (кружки) — начальное состояние $N_{\text{Si}} = 2.3 \cdot 10^{14}$ ат/см² (0.23 П, образец очищен при $T = 2500$ К в течение 100 с; 4 — (светлые кружки) — начальное состояние $N_{\text{Si}} = 2 \cdot 10^{14}$ ат/см² (0.2 П, образец очищен при $T = 2000$ К в течение 90 с).

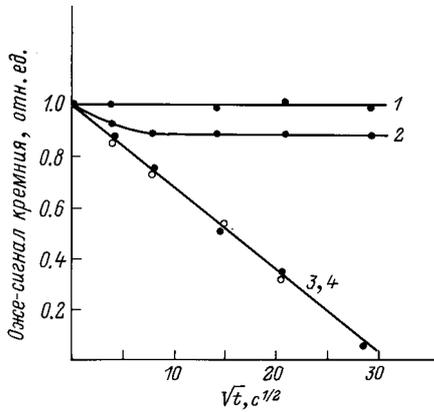


Рис. 3. Зависимость относительного оже-сигнала кремния из ПС от корня квадратного из времени отжига. Обозначения те же, что и на рис. 2.

еме содаржится растворенный кремний в значительном количестве, ПС стабилен при $T = 1400$ К в течение по крайней мере 1000 с и никаких тенденций к уменьшению оже-сигнала кремния не наблюдается.

В то же время в условиях, когда ПС образован на в значительной мере очищенном от кремния образце (кривая 2–4), ПС уже при $T = 1400$ К оказывается нетермостабильным: в условиях, когда объем очищен не полностью, оже-сигнал кремния уменьшается и стабилизируется на новом значении, а при более глубокой очистке объема уменьшается до нуля. Как показано в [14], термодесорбция кремния с W имеет место лишь при $T > 1500$ К, так что в нашем случае уход кремния с поверхности можно объяснить только его растворением в объеме металла.

Уход кремния с поверхности может лимитироваться как диффузией в объеме, так и собственно растворением, т.е. переходом атомов с поверхности в объем образца. Сами по себе кривые, приведенные на рис. 2, не позволяют выбрать одну из этих возможностей. Для выяснения этого вопроса на рис. 3 приведены те же кривые, но перестроенные в иных осях. По оси ординат, по-прежнему, отложена интенсивность оже-сигнала кремния (величина, пропорциональная его поверхностной концентрации), а по оси абсцисс — квадратный корень из времени отжига. Как видно, кривая 2 слабо изменяет свою форму, зато кривые 3 и 4, характеризующие разрушение ПС на образце со ”свободным от кремния” объемом, превращаются в прямые линии, что характерно для случая, когда именно объемная диффузия определяет кинетику процесса [16].

Обсуждение результатов

Обсудим полученные результаты. Прежде всего оценим, каковы же объемные концентрации кремния в приповерхностной области W при растворении ПС. Растворившиеся атомы кремния из ПС с поверхностной концентрацией N_{Si} локализованы на глубине, равной

диффузионной длине L_{dif} , и соответствующая объемная концентрация составляет

$$n_{Si} = N_{Si}/L_{dif}. \tag{2}$$

Для ее вычисления воспользуемся формулой (1). При $T = 1400$ К и времени растворения 400 с величина $L_{dif} = 2 \cdot 10^{-5}$ см = 2000 Å. Если теперь в этом объеме разместятся атомы кремния, прежде составлявшие ПС и имевшие поверхностную концентрацию $N_{Si} = 1 \cdot 10^{15}$ см⁻² (что соответствует ПС WSi), то для соответствующей объемной концентрации мы получим $n_{Si} = 5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ = 0.1 ат%, так как объемная концентрация вольфрама составляет $n_W = 6.3 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [17]. В литературе нет данных о величинах предельной растворимости кремния в вольфраме в указанном интервале температур, но, интерполируя в данную область значения, полученные для более высоких температур 1900–2300 К, можно ожидать, что предельная растворимость должна составлять $n_{Si} \approx 1$ ат%. Таким образом, объемные концентрации растворенного кремния, на порядок меньше, чем ожидаемая величина предельной растворимости, уже лимитируют удаление с поверхности атомов Si из ПС.

Интересно понять, можно ли, используя имеющиеся экспериментальные данные, как-нибудь оценить величину E_{s1} , т.е. энергию активации для перехода адатома Si с поверхности в первый подповерхностный слой объема. Можно предположить, что именно данный процесс определяет скорость растворения самых первых атомов Si из ПС, когда в объеме еще нет растворенного кремния. Считая данное предположение справедливым, оценим E_{s1} , исходя из наклона самых начальных участков кривых $I_{Si} = I_{Si}(t)$ (кривые 3 и 4 на рис. 2) и полагая применимым соотношение Аррениуса для времени жизни частицы на поверхности относительно процесса растворения τ_{s1}

$$\tau_{s1} = \tau_0 \exp[E_{s1}/kT]. \tag{3}$$

Положив $\tau_0 = 10^{-13}$ с, получим $E_{s1} = 4.3$ эВ, где точность оценки с учетом неопределенности значения τ_0 составляет $\Delta E = \pm 0.2$ эВ.

Представленные данные указывают на то, что результаты работы [1], касающиеся физической картины разрушения ПС, требуют некоторой ревизии. В частности, десорбции кремния с поверхности W, видимо, предшествует его частичное предрстворение, на возможность которого указано в [14]. Видимо, развитые выше соображения актуальны и для других адсорбционных систем Si/поверхность тугоплавкого металла, что в частности подтверждается данными работы [5], где наблюдалась зависимость термостабильности ПС тантала от концентрации кремния растворенного в объеме образца.

Краткие результаты и выводы

Изучено влияние кремния, растворенного в объеме металла на процессы формирования ПС и на его термостабильность. Показано, что формирование ПС вольфрама при высокотемпературной адсорбции кремния на его поверхности практически не зависит от состояния объема, так что самые первые падающие на поверхность атомы Si уже встраиваются в ПС. Наоборот, разрушение ПС определяющим образом зависит от состояния объема. Так, при $T = 1400$ К в первый момент скорость растворения определяется переходом атомов Si с поверхности в подповерхностный слой, а на последующих стадиях лимитируется объемной диффузией кремния в вольфраме.

Данная работа поддерживалась Российской государственной программой "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р. и др. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7–14.
- [2] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 4. С. 125–130.
- [3] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1989. № 10. С. 47–53.
- [4] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Low Dimensional Structures. 1994. Vol. 9.
- [5] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Low Dimensional Structures. 1996. In press.
- [6] Bermudes V.M. // Surf. Sci. Lett. 1990. Vol. 230. P. L155–L161.
- [7] Bonzel H.P., Franken A.M., Paris C. // Surf. Sci. 1981. Vol 104. P. 625–642.
- [8] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 185–202.
- [9] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 565–570.
- [10] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M., Gall M.R. // Appl. Surf. Sci. 1994. Vol. 78. P. 179–184.
- [11] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M., Gall N.R. // Appl. Surf. Sci. 1996. In press.
- [12] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 143–150.
- [13] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1980. 380 с.
- [14] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю. // Поверхность. 1987. № 7. С. 30–37.
- [15] Самсонов В.Г., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976. С. 232–240.
- [16] Розенберг Р., Салливан М., Говард Дж. // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Маейера. М.: Мир, 1982. С. 17–58.
- [17] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Мир, 1978. С. 55.