Формирование тонкопленочной структуры Eu–Si(111): стадия силицидообразования

© Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 31 июля 2003 г.)

Методами дифракции медленных электронов, электронной Оже-спектроскопии, контактной разности потенциалов и изотермической термодесорбционной спектроскопии исследованы процессы силицидообразования в тонких пленках, образующихся при напылении атомов Еи на поверхность Si(111). Показано, что при нанесении Еи на подложку при комнатной температуре растет неупорядоченная пленка практически чистого Еи. При высоких температурах ($T \ge 500 \,\text{K}$) формирование системы Eu–Si(111) происходит по механизму Странского–Крастанова: вначале образуется двумерный переходный слой (реконструкция) со структурой (2×1), а затем растут трехмерные кристаллиты силицидов. Показано, что отличительной особенностью исследованной системы является низкая скорость диффузии атомов Si в силицидах европия. Этим обусловлен градиент концентрации атомов Si по толщине пленок силицидов и как следствие этого их многофазный состав.

Работа выполнена при поддержке МПНТ РФ в рамках государственной научной программы "Поверхностные атомные структуры" (грант № 2.5.99).

Исследования интерфейсов редкоземельных металлов (РЗМ) и кремния представляют интерес как с точки зрения получения информации о взаимодействии атомов РЗМ с кремнием, так и вследствие того, что образующиеся на поверхности кремния тонкие пленки силицидов РЗМ являются перспективными для использования в интегральной микроэлектронике [1–3]. Очевидно, что их успешное применение предполагает детальное знание механизмов роста и морфологии пленок, формирующихся при различных условиях, при которых редкоземельные металлы осаждаются на поверхность кремния.

Взаимодействие атомов Eu с поверхностью Si(111) исследовалось в [4-6]. В этих работах Еи наносился на подложку, находящуюся при комнатной температуре, а затем созданная таким образом структура Eu-Si(111) прогревалась при заданной температуре. В отличие от этого в наших экспериментах атомы Еи наносились на подогретую подложку. В статьях [7,8] были описаны результаты, полученные в указанных экспериментах, в основном для субмонослойной области покрытий. Согласно этим результатам формирование пленочной структуры проходит через две стадии: адсорбционную, в процессе которой на поверхности образуется адсорбированный переходный слой (реконструкция), и стадию силицидообразования. Работы [7,8] были посвящены в основном рассмотрению результатов исследования адсорбционной стадии. В настоящей же статье обсуждаются результаты, полученные для стадии силицидообразования.

1. Экспериментальная установка

Исследования проводились на комплексной экспериментальной установке, созданной на базе сверхвысоковакуумной камеры УСУ-4 и детально описанной ранее [9]. Базовое давление в вакуумной камере составляло $6 \cdot 10^{-11}$ Torr, давление во время напыления РЗМ на кремний не превышало $1 \cdot 10^{-9}$ Torr.

Подложки представляли собой кремниевые полоски размером 40 \times 2 \times 0.3 mm, вырезанные параллельно грани (111) из кремниевой пластины *n*-типа, легированной фосфором, с удельным сопротивлением \sim 10 $\Omega \cdot$ сm. Перед помещением в вакуум полоски обрабатывались по методу Шираки [10].

Были использованы методы изотермической термодесорбционной спектроскопии (ИТДС), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и метод контактной разности потенциалов (КРП).

Напыление Еu на поверхность кремния производилось при температуре T_s подложки в диапазоне от комнатной до 1000 К. Измерения проводились при комнатной температуре подложки. Методика проведения экспериментов с использованием ИТДС детально описана в [11].

Температура подложки контролировалась по величине пропускаемого электрического тока. Калибровка температуры T в области T > 1000 К осуществлялась с помощью оптического пирометра Piro, а в области T < 1000 К — с помощью инфракрасного оптического пирометра IRCON.

Испарение напыляемого Еu производилось из танталовых ячеек с косвенным радиационным нагревом. Процедура калибровки интенсивности потока P3M, поступающего из напылителей на поверхность кремния, описана в [11]. За монослойное покрытие (monolayer, $\theta = 1$) было принято покрытие, при котором на один поверхностный атом нереконструированной грани Si(111) 1 × 1 приходится один атом P3M. Ему соответствует поверхностная концентрация атомов Eu, равная $7.84 \cdot 10^{14}$ cm⁻². Во всех экспериментах скорость напыления европия на поверхность кремния была ≈ 0.01 монослоя в секунду.



Рис. 1. Концентрационные зависимости ИТДС, полученные при различных температурах осаждения T_s атомов Eu на подложку. T_s , K: I = 1135, 2 = 1110, 3 = 1080, 4 = 1045, 5 = 1025, 6 = 1005, 7 = 985, 8 = 965.

2. Экспериментальные результаты

2.1. ДМЭ. Структурные исследования, проведенные методом ДМЭ, показали, так же как и в работах [7,8], что при напылении Еи на подложку, имеющую температуру 300 К, дифракционная картина структуры (7×7) постепенно исчезала, а вместо нее появлялись и вплоть до покрытий 0.75–0.8 сохранялись рефлексы структуры (1×1). При более высоких покрытиях наблюдался только диффузный фон. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при комнатной температуре на поверхности кремния растет неупорядоченная пленка Еu, а наблюдаемая дифракционная картина структуры (1×1) может быть обусловлена дифракцией электронов от части поверхности, не занятой атомами Eu.

При напылении европия на подложку, нагретую до температуры T ≥ 750 K или выше, в субмонослойной области покрытий возникает целая серия сверхструктур, сменяющих одна другую по мере увеличения покрытия поверхности атомами Еи. Не касаясь всей последовательности сверхструктур, природа и свойства которых обсуждались ранее в [7,8], отметим лишь следующее. Структура 2×1 , соответствующая максимально плотному согласованному с подложкой адсорбированному слою атомов европия, появляется при степенях покрытия поверхности $\theta \sim 0.5 - 0.6$. Верхняя граница покрытий θ_c , при которых дифракционная картина от этой структуры еще наблюдается, зависит от температуры напыления Еи на поверхность. Так, для $T_s = 800 \, \mathrm{K}$ — $\theta_c = 10$, для 900 К — $\theta_c = 30$, а в случае $T_s = 1000$ К картина (2×1) наблюдалась даже при $\theta = 65$. В области $\theta > \theta_c$ наблюдался лишь диффузный фон. Приведенные результаты означают, что после того как сформируется двумерная реконструкция 2×1 , начинается рост трехмерных островков, и что покрытие, при котором эти островки коалесцируют, зависит от температуры поверхности.

2.2. ИТДС. На рис. 1 приведено семейство изотерм, полученных методом ИТДС в процессе напыления Еи на

При понижении температуры подложки (зависимости 3-8) адсорбционное равновесие на поверхности не наступает и происходит неограниченный рост пленки. При $\theta_{\text{max}} \cong 0.6$ на зависимостях наблюдается заметный максимум. В соответствии с теорией гетерогенного зародышеобразования [12] наличие этого максимума свидетельствует об островковом характере роста пленки и наличии заметного активационного барьера для образования островков. Анализ скоростей испарения атомов Еи при покрытиях, превышающих θ_{\max} , дает возможность ответить на вопрос, растут ли при этих покрытиях кластеры чистого металлического европия или кластеры силицида. Элементарный расчет показывает, что при тех температурах, при которых регистрируются зависимости ИТДС, кластеры чистого металлического европия не могли бы существовать вследствие огромной скорости его испарения, на 5-6 порядков превышающей скорости, наблюдавшиеся в экспериментах. Следовательно, на поверхности происходит рост 3D-кластеров силицида европия.

Эксперименты, выполненные методом ИТДС, дают возможность ответить и на другой вопрос: как происходит испарение силицида. При нагревании пленок силицидов в вакуум испаряются только атомы Eu. Испарение же молекул силицидов и атомов Si при этом не наблюдается. Это означает, что при испарении силицид разлагается, атомы Eu десорбируются, а атомы Si остаются на поверхности.

2.3. ЭОС. На рис. 2 приведены концентрационные зависимости Оже-сигналов европия и кремния, полученные при различных температурах осаждения европия на поверхность. Рассмотрим их основные особенности. Как видно из рисунка, при нанесении атомов Еи на поверхность подложки при комнатной температуре Оже-сигнал кремния монотонно без особенностей уменьшается и становится равным нулю при $\theta \cong 8$. Эта зависимость существенно отличается от аналогичных зависимостей для систем Yb-Si(111) [11] и Sm-Si(111) [13]. Рассматриваемые зависимости для двух последних систем имеют ступени, которые свидетельствуют о значительном перемешивании атомов Si и атомов наносимого на поверхность кремния редкоземельного металла. Поэтому отсутствие ступеней на кривой 1 на рис. 2, а указывает на то, что в системе Eu-Si(111) нет заметного перемешивания атомов Si и Eu. Для того, чтобы подтвердить это предположение, был проведен расчет концентрационной зависимости Оже-сигнала кремния, покрытого аморфной, близкой к однородной по толщине, свободной от примесей пленкой европия. Расчет проводился по формуле $I = I_0 \cdot e^{-d\theta/\lambda}$ [14], где d — геометрическая толщина монослоя европия, за величину которой принят ковалентный диаметр атома Eu [15]. Для величины эффективной глубины выхода Оже-электронов использовалось значение $\lambda = 5$ Å, полученное из универсальной зависимости $\lambda = f(E)$ [16] (E — энергия электронов) для E = 92 eV. На рис. 3 приведена расчетная зависимость вместе с экспериментальной. Видно, что они очень близки друг к другу. Данный факт свидетельствует о том, что при напылении атомов Eu на поверхность Si(111) 7 × 7 при 300 К формируется металлическая пленка европия, не содержащая значительного количества атомов Si.

Зависимость Оже-сигнала европия от толщины напыляемой пленки (кривая I на рис. 2, a) имеет более сложный, чем для сигнала кремния, вид. Кроме того, сигнал европия принимает постоянное, не зависящее от покрытия, значение при $\theta \cong 13$. Это значение существенно превышает покрытие, при котором сигнал кремния становится равным нулю. Одно из возможных объяснений столь большого различия в предельных покрытиях может быть основано на предположении, что электронное состояние атомов европия, от которого зависит выход Оже-электронов, является функцией



Рис. 2. Концентрационные зависимости амплитуд оже-пиков $N_{4.5}O_{23}N_{6.7}$ (104 eV) европия (*a*) и $L_{2.3}VV$ (92 eV) кремния (*b*). Осаждение Еи на поверхность Si производилось при температурах T_s , K: 1 - 300, 2 - 500, 3 - 800, 4 - 900, 5 - 1000.



Рис. 3. Концентрационные зависимости амплитуды оже-пика кремния при осаждении на поверхность Еu. Осаждение производилось при комнатной температуре. *1* — эксперимент, *2* — расчет в предположении однородной по толщине пленки (см. текст).

толщины пленки. Поскольку авторы предполагают в дальнейшем провести изучение обоснованности этого предположения, в настоящей статье оно подробно обсуждаться не будет.

Повышение температуры напыления от комнатной до T = 500 К сопровождается уменьшением сигнала Еи и возрастанием сигнала кремния. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при указанной температуре происходит заметное перемешивание напыляемого материала и материала подложки. При дальнейшем повышении температуры изменения Оже-сигналов усиливаются, и, кроме того, изменяются покрытия, при которых концентрационные зависимости выходят на плато. Последнее особенно ярко проявляется на зависимостях Оже-сигнала Еu. Так, для $T_s = 500$ К выход на плато происходит при $\theta = 5-6$, для $T_s = 800$ К при $\theta = 20-30$, для $T_s = 900$ К при $\theta = 30-40$, а для $T_s = 1000$ К насыщение при покрытиях $\theta \le 65$ вообще не наблюдается.

2.4. КРП. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости изменения работы выхода поверхности $\Delta \varphi = f(\theta)$ ($\Delta \varphi = \varphi - \varphi_{Si}$, где φ — работа выхода поверхности Si(111), покрытой либо пленкой металлического европия, либо пленкой силицида, а $\varphi_{Si} = 4.6 \text{ eV}$ — работа выхода чистой поверхности Si(111) [17]), полученные при различных условиях напыления Еu на кремний. Как видно из рисунка, изменение температуры оказывает существенное и неоднозначное влияние на величину работы выхода поверхности при всех степенях покрытия. Область малых покрытий была рассмотрена в работах [7,8] поэтому остановимся только на области больших θ .

Во-первых, следует отметить, что в отличие от систем Yb–Si(111) [18] и Sm–Si(111) [17] зависимость работы выхода от θ для $T_s \ge 800$ К сохраняется до самых высоких величин исследованных покрытий, во-вторых, повышение температуры подложки сначала вызывает уменьшение работы выхода (интервал температур



Рис. 4. Концентрационные зависимости величины $\Delta \varphi$ для различных значений температур T_s , при которых европий наносился на поверхность кремния. T_s , К: I = 300, 2 = 500, 3 = 800, 4 = 900, 5 = 1000.

300-500 K), а затем ее повышение (500 < T < 1000 K). Последнее может быть вызвано увеличением концентрации кремния на поверхности пленки, что согласуется с данными Оже-спектроскопии (рис. 2). Влияние температуры подложки на ход концентрационных зависимостей как Оже-сигналов, так и работы выхода поверхности начинается существенно раньше, чем, согласно результатам ДМЭ, происходит упорядочение напыляемой пленки Eu.

3. Обсуждение результатов

Самый общий вывод, который следует из описанных в предыдущем разделе результатов, состоит в том, что механизм роста пленок, их морфология и химический состав зависят от температуры. Рассмотрим это подробнее.

При комнатной температуре, как это следует из результатов, полученных с помощью ДМЭ и ЭОС, на поверхности кремния формируется неупорядоченная однородная по толщине металлическая пленка европия. Концентрация растворенных в этой пленке атомов Si невелика.

При высоких температурах формирование системы Eu-Si(111) происходит по механизму Странского-Крастанова: сначала при $\theta = 0.5-0.6$ заканчивается рост наиболее плотной, согласованной с поверхностью Si(111) двумерной реконструкции 2 × 1, а затем на ней растут трехмерные кластеры силицида.

Как показывают данные ДМЭ, коалесценция кристаллитов происходит при покрытиях, величина которых возрастает при увеличении температуры. Казалось бы, к такому же выводу приводят данные ЭОС. Действительно, как уже отмечалось в предыдущем разделе (рис. 2), Оже-сигналы кремния и европия перестают зависеть от количества нанесенного европия при покрытиях, величина которых резко возрастает с температурой. Согласно анализу, проведенному в нашей работе [13], такой рост может означать, что коалесценция происходит при покрытиях, возрастающих при увеличении температуры. Однако, сравнительный анализ всех результатов, полученных в настоящей работе, показывает, что для системы Eu-Si(111) форма концентрационных зависимостей Оже-сигналов определяется не только структурой пленки силицидов. Как показывают данные, полученные с помощью КРП (рис. 4), при изменении температуры и количества напыленного европия меняется элементный состав верхних слоев пленок силицидов. Так, в интервале 500-1000 К повышение температуры сопровождается повышением работы выхода. Это может означать, что при повышении температуры увеличивается концентрация атомов Si в верхнем слое (или в верхних слоях) пленки. В то же время увеличение количества осажденного европия при $\theta > 5$ сопровождается уменьшением работы выхода. Оно указывает на то, что с увеличением в возрастает концентрация атомов Еи в верхнем слое пленки. Область покрытий, в которой происходит этот рост, зависит от температуры. С увеличением последней указанная область расширяется. Так, при наивысшей температуре (1000 К) она превышает изученный интервал θ .

Очевидно, что рост концентрации атомов Eu в верхнем слое (или верхних слоях) пленки при увеличении θ будет сопровождаться расширением области покрытий, в которой изменяются Оже-сигналы кремния и европия. Поэтому для системы Eu–Si(111) определение значений θ_c с помощью только концентрационных зависимостей Оже-сигналов не может быть произведено. Для нее более надежные данные дает метод ДМЭ.

Если сопоставить результаты, полученные для системы Eu-Si(111), с результатами для уже упоминавшейся системы Sm-Si(111), то обращает на себя внимание внешнее сходство концентрационных зависимостей Оже-сигналов и качественное различие остальных результатов. Последнее состоит, во-первых, в том, что в случае системы Sm-Si(111) значения работы выхода при разных температурах (900 и 1140 K) отличаются друг от друга только при $\theta < 2$. При $\theta > 2$ эти величины совпадают с точностью до сотых долей электроновольта. Во-вторых, при $\theta > 2$ величина работы выхода от покрытия не зависит. И, наконец, в-третьих, пленки силицида самария имеют структуру 1 × 1, в то время как для пленок силициа европия никакой структуры зарегистрировано не было.

Объяснение различий в свойствах двух систем достаточно очевидно. В случае системы Sm—Si(111) на поверхности кремния образуется однородная по элементному составу упорядоченная пленка силицида. Стехиометрия пленки не зависит как от ее толщины, так и от температуры. От последней зависит только величина покрытия, при котором происходит коалесценция кристаллитов силицида. Эта зависимость может быть обусловлена либо изменением концентрации зародышей, либо изменением их формы, либо и тем и другим. То, что с изменением концентрации зародышей может изменяться величина θ_c , легко подтвердить достаточно простыми расчетами. Из них следует, что, если, например, кристаллиты имеют форму полусфер или шаровых сегментов, уменьшение их концентрации приведет к возникновению коалесценции при бо́льших покрытиях. Во втором случае, когда меняется форма кристаллитов, увеличение покрытия θ_c с температурой будет происходить, если растет отношение высоты кристаллитов к площади их основания. Третий случай является промежуточным.

Таким образом, проведенное выше сравнение экспериментальных данных для систем Eu-Si(111) и Sm-Si(111) показывает, что между ними есть существенное различие. Это различие обусловлено, скорее всего, низкой скоростью диффузии атомов Si как в металлическом европии, так и в силицидах европия. В частности, малая скорость диффузии в силицидах при всех температурах обусловливает низкую концентрацию атомов Si в пленках, в результате чего их работа выхода заметно ниже (при $\theta = 65$ она изменяется в интервале 2.75-3.2 eV) работы выхода пленок силицида самария (4.1 eV [19]). Кроме того, из-за малой скорости диффузии в пленках силицидов существует градиент концентрации атомов Si вдоль направления, перпендикулярного поверхности образца. Этот градиент обусловливает уменьшение работы выхода при увеличении толщины пленки силицида. Такое уменьшение наблюдается даже при самой высокой из исследованных в работе температур (1000 К), выше которой уже начинается испарение европия с поверхности.

Увеличение температуры сопровождается ростом скорости диффузии атомов Si. Это приводит к росту работы выхода в интервале 500–1000 K, росту Оже-сигналов кремния и уменьшению Оже-сигналов европия.

Лимитирующая роль скорости диффузии атомов Si при формировании пленок силицидов P3M обнаружена к настоящему моменту только для системы Ce–Si(111). В [20], где исследована эта система, было показано, что после нанесения на поверхность кремния пленок церия при комнатной температуре и последующего прогрева образуются различные, отличающиеся по структуре и элементному составу фазы CeSi_x, которые могут сосуществовать друг с другом. При увеличении температуры прогрева пленки становятся более однородными по фазовому составу.

Учитывая, что в системе Ce–Si(111), так и в системе Eu–Si(111) диффузия атомов Si является лимитирующим процессом, можно предположить, что пленки силицидов европия, так же как и пленки силицидов церия, многофазны. При этом ближе к границе раздела с подложкой формируются фазы с бо́льшим содержанием кремния, а ближе к поверхности пленки — фазы, обогащенные атомами Eu. Отражением сложной структуры пленок силицидов европия является тот факт, что в настоящей работе на дифракционной картине не удалось наблюдать какие-либо рефлексы от толстых пленок силицида, а был зарегистрирован только диффузный фон.

Заключение

Комплексом экспериментальных методов исследованы механизмы формирования и свойства тонкопленочных структур, которые образуются при напылении европия на грань (111) кремния, находящегося при различных температурах. При комнатной температуре образуются неупорядоченные металлические пленки с малым содержанием растворенного в них кремния. При высоких температурах ($T \ge 500 \, {\rm K}$) формирование системы Eu-Si(111) происходит по механизму Странского-Крастанова: сначала образуется двумерный переходный слой (реконструкция) со структурой 2 × 1, затем растут трехмерные кристаллиты силицидов. Показано, что отличительной особенностью исследованной системы является низкая скорость диффузии атомов Si в силицидах европия. Этим обусловлен градиент концентрации атомов Si по толщине пленок силицидов и, как следствие, их многофазный состав.

Список литературы

- J.E. Baglin, F.M. d'Heurle, C.S. Peterson. Appl. Phys. Lett. 36, 7, 294 (1980).
- [2] F.P. Netzer. J. Phys.: Condens. Matter. 7, 991 (1995).
- [3] K.N. Tu, R.D. Thompson, B.Y. Tsaur. Appl. Phys. Lett. 38, 8, 626 (1981).
- [4] W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, K. Norn. Surface Science 254, 182 (1991).
- [5] А.Ю. Григорьев, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, С.А. Горовиков, В.К. Адамчук. ФТТ 40, 3, 562 (1997).
- [6] L. Ming, L. Grill, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. Surface Science 375, 24 (1997).
- [7] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **42**, *3*, 553 (2000).
- [8] T.V. Krachino, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. Appl. Surf. Sci. 182, 115 (2001).
- [9] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТТ 37, 4, 1030 (1995).
- [10] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc. 133, 4, 666 (1986).
- [11] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, *2*, 256 (1997).
- [12] Дж.П. Хирс, К.Л. Моазед. В кн.: Физика тонких пленок / Под ред. Г. Хааса, Р.Э. Туна. Пер. с англ. Мир, М. (1970). Т. 4. С. 123.
- [13] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ 40, 2, 371 (1998).
- [14] R. Kern, G. Le Lay, J.J. Metois. In Current Topics in Mater Sci. 3, 3, 179 (1979).
- [15] Свойства элементов. Часть І Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). 299 с.
- [16] Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер. с англ. Мир, М. (1989). 342 с.
- [17] W. Mönch. Semiconductor. Surfaces and Interfaces. Springer-Verlag, Berlin, (1993). 366 p.
- [18] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, *9*, 1672 (1998).
- [19] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ 40, 10, 1937 (1998).
- [20] I. Manke, H.J. Wen, A. Hohr, A. Bauer, M. Dahne-Prietsch, G. Kaindl. J. Vac. Sci. Techn. B 13, 4, 1657 (1995).