

02;11;12

Взаимодействие атомов железа с поверхностью Si(100)2×1© М.В. Гомоюнова,¹ И.И. Пронин,¹ Д.Е. Малыгин,¹ С.М. Соловьев,¹ Д.В. Вялых,² С.Л. Молодцов²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik,
Technische Universität Dresden,
D-01062 Dresden, Germany

e-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 27 января 2005 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней с использованием синхротронного излучения изучено взаимодействие атомов железа с поверхностью Si(100)2×1 при комнатной температуре в диапазоне покрытий от субмонослойных до 6 монослоев. Показано, что межфазовая граница Fe/Si(100)2×1 является реакционноспособной и при напылении первых монослоев железа на кремний формируется твердый раствор Fe-Si. При достижении дозы Fe, равной 4–5 монослоям, состояние системы меняется и формируется силицид Fe₃Si.

Введение

Исследования низкоразмерных структур, возникающих при взаимодействии атомов железа с поверхностью монокристаллического кремния, важны как для формирования тонких металлических пленок с аномальными магнитными свойствами, так и для выращивания эпитаксиальных слоев дисилицида железа β-FeSi₂ на кремнии, перспективных для создания новых оптоэлектронных устройств на базе кремниевой технологии [1]. Однако результаты этих исследований до настоящего времени в значительной мере остаются противоречивыми, разные авторы при сходных условиях получают различные экспериментальные данные. Это особенно характерно для работ, посвященных исследованию начальных стадий взаимодействия атомов железа с поверхностью Si(100)2×1 при комнатной температуре [2–8]. Так, в работах [2,3] утверждается, что в области покрытий до нескольких монослоев в данных условиях происходит рост пленки железа, близкий к послойному, а силициды железа при комнатной температуре не образуются. В работе [4], наоборот, сообщается о том, что при напылении первых же монослоев железа атомы металла вступают в химическое взаимодействие с подложкой, образуя богатый железом силицид Fe₃Si, и только после напыления пяти монослоев железа формируется пленка металла. В то же время, согласно работе [5], указанный силицид возникает лишь после нанесения четырех монослоев железа и пленка Fe₃Si растет в диапазоне покрытий до 10 монослоев. По данным работы [6], при напылении первых монослоев железа происходит просто перемешивание атомов Fe и Si. О перемешивании атомов адсорбата и подложки с образованием пленки со средним составом FeSi говорится также в статье [7]. И наконец, согласно результатам работы [8], на самых ранних стадиях нанесения железа формируется силицид Fe₅Si₃. Отмеченные разногласия свидетельствуют о сложности задачи исследования взаимодействия атомов

железа с поверхностью кремния, обусловленной его высокой чувствительностью как к условиям нанесения адсорбата, так и процедуре подготовки поверхности подложки.

Одним из эффективных методов изучения рассматриваемых процессов является фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения с использованием синхротронного излучения [9]. Для исследования системы Fe/Si(100)2×1 данный метод применялся лишь в работе [10]. Однако разложение Si 2*p*-спектров на составляющие в ней выполнено не было, и выводы авторов основаны на визуальном анализе полученных данных.

В настоящей работе с целью дальнейшего изучения рассматриваемой системы мы исследовали взаимодействие атомов железа с поверхностью Si(100)2×1 при комнатной температуре с помощью указанного метода. Эксперименты проведены в диапазоне покрытий от субмонослойных до шести монослоев железа. Измерены и проанализированы спектры как валентных, так и остовных 2*p*-электронов кремния.

1. Техника эксперимента

Измерения проводились на российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY II (Берлин). Использовался сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр, энергетическое разрешение которого (с учетом немонохроматичности пучка фотонов) составляло 130 meV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности. Исследуемые образцы изготавливались из монокристаллических кремниевых пластин КЭФ-1. Разориентация их поверхности относительно грани (100) была менее 0.1°. Перед загрузкой в камеру спектрометра образцы подвергались химической обработке по методу Ширази [11]. Далее

они кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°C и медленно остывали со скоростью, не превышавшей $\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$. Такая процедура обеспечивала получение реконструированной поверхности Si(100)2×1, свободной от углеродных и кислородных загрязнений. Элементный состав поверхности исследуемых образцов контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии.

Напыление железа на поверхность кристалла, находившегося при комнатной температуре, осуществлялось из тщательно обезгаженного источника, в котором нагрев испаряемого вещества (стержня из особо чистого железа) осуществлялся с помощью электронной бомбардировки. Скорость напыления железа составляла $\sim 1 \text{ ML}/\text{min}$. При этом за один монослой атомов железа принималось покрытие, содержащее $6.8 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$, что равно концентрации атомов кремния на поверхности подложки. Все измерения фотоэлектронных спектров проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже, чем $1.2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$. Большинство Si 2*p*-спектров измерялось при энергии фотонов $h\nu = 130 \text{ eV}$, при которой они обладают наибольшей чувствительностью к поверхности [12]. Это связано с тем, что в данных условиях фотовозбужденные 2*p*-электроны кремния приобретают кинетическую энергию $\sim 30 \text{ eV}$, при которой их средняя длина свободного пробега λ до неупругого рассеяния оказывается минимальной ($\lambda = 3\text{--}4 \text{ \AA}$ [12–14]) и соответственно наименьшей является глубина выхода электронов из кристалла. Однако для того чтобы понять, насколько глубок приповерхностный слой образца, в котором происходят изменения, вызванные напылением железа, был снят и ряд объемно-чувствительных спектров, измерявшихся при энергии фотонов, равной 112 eV.

2. Результаты измерений и их обсуждение

а) Фотоэлектронная эмиссия валентных электронов. Типичные спектры фотовозбужденных валентных электронов, измеренные при $h\nu = 130 \text{ eV}$ в процессе нанесения железа на поверхность Si(100)2×1, находящуюся при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Все приведенные кривые нормированы на максимальные значения интенсивности. Видно, что с увеличением дозы адсорбата спектры претерпевают значительные изменения. На первой стадии напыления (в области субмонослойных покрытий) основным эффектом являются ослабление и постепенное исчезновение структуры, характерной для поверхности чистого кремния. При нанесении одного монослоя железа происходит металлизация поверхности образца, которая сохраняется при последующем напылении железа. Одновременно с указанными изменениями в спектре начинает формироваться также новый пик, наблюдаемый при энергии связи электронов, равной $\sim 0.6 \text{ eV}$. Его интенсивность

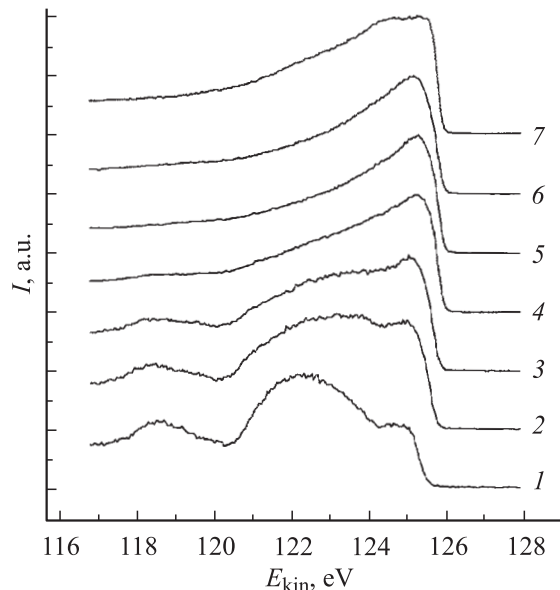


Рис. 1. Спектры валентных электронов, измеренные при $h\nu = 130 \text{ eV}$ после нанесения на поверхность Si(100)2×1 возрастающих доз железа. Дозы Fe: 1 — исходная поверхность Si(100)2×1, 2 — 0.25, 3 — 0.5, 4 — 1, 5 — 2.5, 6 — 4, 7 — 6 ML.

быстро увеличивается с ростом покрытия и он становится доминирующей особенностью спектра. По своей форме этот пик очень похож на максимум, наблюдаемый для массивного железа [4,5].

В области покрытий более четырех монослоев вид спектра вновь существенно меняется и вместо интенсивного острого максимума при 0.6 eV возникает широкий пологий максимум, плоская вершина которого занимает энергетический интервал 0.5–2 eV (рис. 1, кривая 7). Это свидетельствует об изменении электронного строения анализируемой приповерхностной области образца в диапазоне покрытий от четырех до шести монослоев железа.

б) Фотоэлектронная эмиссия остовных 2*p*-электронов кремния. Данные, иллюстрирующие динамику изменения Si 2*p*-спектров в процессе нанесения адсорбата, представлены на рис. 2. Поскольку интенсивность линий подложки заметно падает с увеличением дозы напыленного металла, для удобства сопоставления формы спектров они нормированы на наибольшее значение своей интенсивности. Как видно из рис. 2, нанесение ~ 0.5 монослоя железа приводит к исчезновению особенности, наблюдавшейся в спектре чистого кремния при $E_{\text{kin}} \approx 27 \text{ eV}$, которая была обусловлена верхними атомами димеров реконструированной поверхности Si(100)2×1 [15]. По аналогии со случаем нанесения кобальта на данную грань кремния [16] из этого результата можно сделать вывод о том, что реконструкция поверхности Si(100)2×1 при адсорбции на ней атомов железа исчезает.

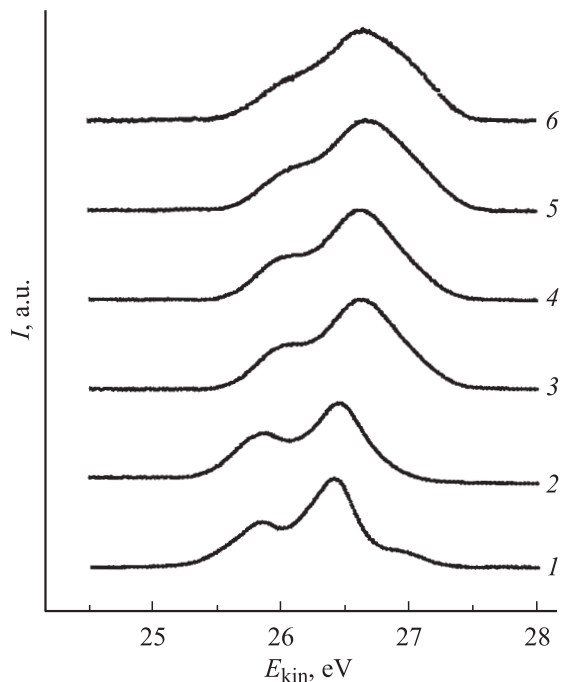


Рис. 2. Спектры $2p$ -фотоэлектронов кремния, измеренные при $h\nu = 130$ eV после нанесения на поверхность $\text{Si}(100)2\times 1$ возрастающих доз железа. Дозы Fe: 1 — исходная поверхность $\text{Si}(100)2\times 1$, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2.5, 5 — 4, 6 — 6 ML.

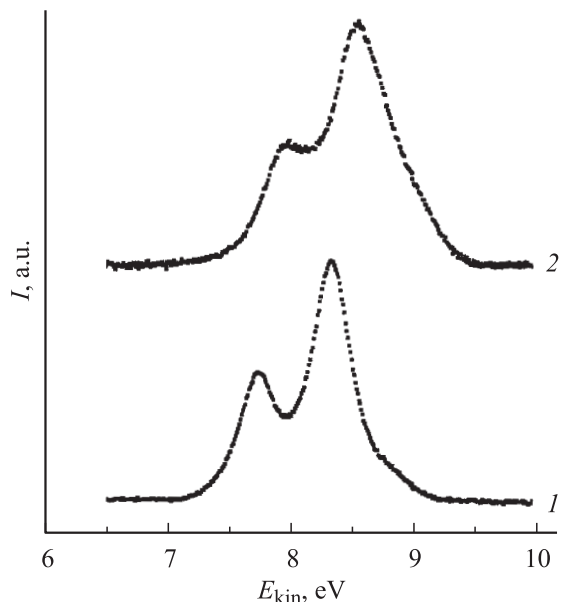


Рис. 3. Спектры $2p$ -фотоэлектронов кремния, измеренные при $h\nu = 112$ eV для чистой поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ (1) и после нанесения на нее 6 ML Fe (2).

Нанесение одного монослоя атомов Fe приводит к заметному уширению обоих подуровней дублета Si $2p$. С дальнейшим увеличением дозы металла оно еще более усиливается, что проявляется в уменьшении расщепления линий дублета кремния. Кроме того, происходит

сдвиг максимумов спектра в сторону больших кинетических энергий электронов (уменьшение энергии связи остовных электронов). Наиболее сильные изменения проявляются в спектре, измеренном после нанесения шести монослоев железа (рис. 2, кривая б). Сходная картина наблюдается и в случае Si $2p$ -спектров, полученных для энергии фотонов $h\nu = 112$ eV (рис. 3). Из этого рисунка хорошо видно, что нанесение железа также меняет, хотя и в меньшей степени, и объемно-чувствительный спектр образца. Это говорит о том, что модифицируется не только поверхность образца, но и более глубокая приповерхностная область.

в) Обсуждение результатов. Для получения информации об атомных процессах, протекающих на поверхности $\text{Si}(100)2\times 1$ при нанесении на нее атомов железа, мы провели компьютерное моделирование Si $2p$ -спектров, разложив их на составляющие. При этом мы полагали, что каждый спектр является суммой объемного и поверхностных спин-орбитальных дублетов, с расщеплением $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -подуровней, равным 608 meV. Отношение интенсивностей линий этих подуровней в соответствии с их заселенностью принималось равным двум. Все моды спектра описывались Voigt-функциями, обычно используемыми в спектроскопических исследованиях остовных уровней [12]. Последние представляют собой свертки функций Лоренца, учитывающие время жизни дырки на остовном уровне, и распределений Гаусса, описывающих фонное уширение линий и энергетическое разрешение прибора. При моделировании спектров варьировались энергетические положения линий, их ширины и интенсивности.

Результаты разложения Si $2p$ -спектров на составляющие иллюстрирует рис. 4, на котором эти данные приведены для поверхностно-чувствительных спектров, измеренных для трех покрытий железа (рис. 4, кривые 1–3), и для объемно-чувствительного спектра, полученного после нанесения максимальной дозы железа (рис. 4, кривая 4). Все кривые нормированы на их максимумы. Из приведенных данных видно, что анализируемые спектры состоят из двух компонентов: объемной моды B кремния, которая убывает с ростом покрытия, и новой моды σ с отрицательным энергетическим сдвигом, равным -0.32 eV, который практически сохраняется во всем исследованном диапазоне покрытий. Мода σ с увеличением напыленного железа, наоборот, усиливается, ее интенсивность после нанесения шести монослоев Fe уже превышает интенсивность моды B в поверхностно-чувствительном спектре. При этом следует подчеркнуть, что отмеченное возрастание является не только относительным, но и абсолютным. Что же касается вклада моды σ в объемно-чувствительный спектр (рис. 4, d), то, хотя он слабее, чем в случае поверхностно-чувствительного спектра, интенсивность данной составляющей превышает сумму вкладов всех поверхностных мод в спектре $\text{Si}(100)2\times 1$, связанных с атомами трех верхних монослоев кремния.

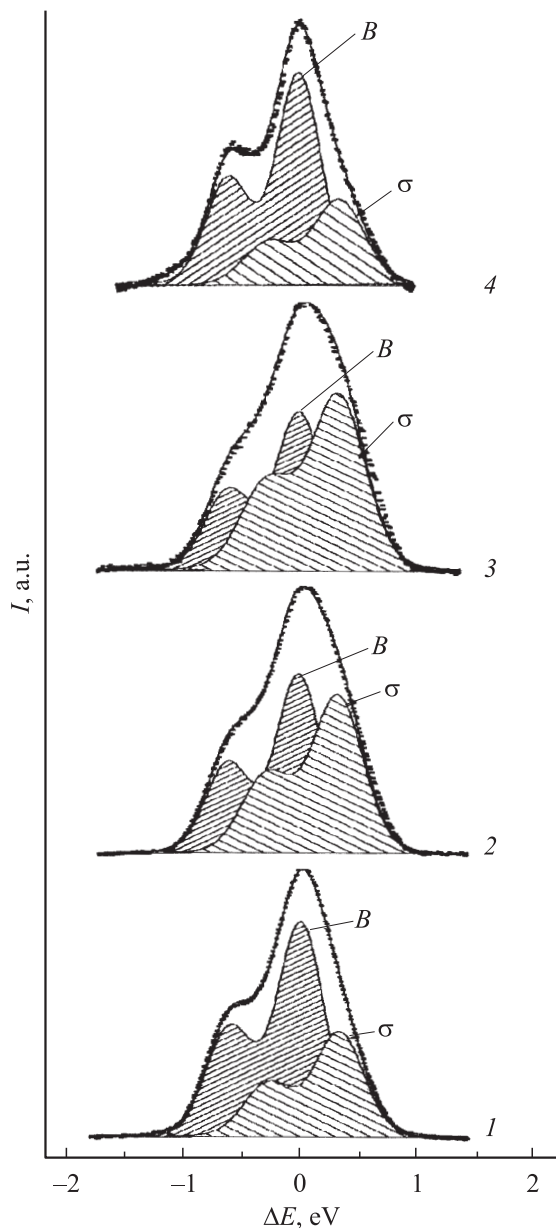


Рис. 4. Результаты компьютерного моделирования Si 2*p*-спектров с разложением их на составляющие для поверхности Si(100)2×1 с нанесенными на нее разными дозами железа. Дозы железа: 1 — 2.5, 2 — 4, 3 и 4 — 6 ML. 1–3 измерены при $h\nu = 130$ eV, 4 — при $h\nu = 112$ eV.

Из приведенных результатов однозначно вытекает, что при напылении атомов железа на поверхность Si(100)2×1 пленка металла послойно не растет. Действительно, если бы это имело место, то после формирования интерфейсной фазы Fe/Si в области монослойного покрытия при дальнейшем нанесении металла в случае его послойного роста интенсивность данной моды должна была бы убывать так же, как и интенсивность объемной составляющей. Между тем, как отмечалось выше, интенсивность моды σ , наоборот, увеличивается, что свидетельствует о росте новой фазы кремния на

поверхности кристалла. Таким образом, атомы Fe, наносимые на поверхность Si(100)2×1, взаимодействуют с ней, приводя к формированию новой фазы, состоящей из атомов кремния и железа. Поскольку вклад этой фазы в объемно-чувствительный спектр несколько превосходит вклад трех верхних монослоев атомов кремния чистой поверхности Si(100)2×1, толщина слоя Fe–Si, образовавшегося в результате нанесения шести монослоев железа, должна быть заметно более трех монослоев, следовательно, данная фаза не является поверхностной.

Как было указано выше при рассмотрении спектров валентных электронов, в области покрытий железа, равных 2–4 монослоям, основной вклад в эти спектры вносит интенсивный пик при энергии связи, равной 0.6 eV, и он очень похож на максимум в спектре чистого железа, обусловленный 3*d*-состояниями железа. Поэтому, вероятно, и в нашем случае он создается в основном этими же состояниями. Но тогда формируемую новую фазу разумно отождествить с твердым раствором Fe–Si с преобладанием в нем железа. В пользу этого предположения, учитывая близость химических свойств Fe и Co, свидетельствует и то, что полученное нами значение энергетического сдвига моды σ попадает в диапазон значений, найденных для моды твердого раствора Co–Si [17–20]. Отрицательный же знак обнаруженной моды кремния мы объясняем по аналогии со случаем формирования твердого раствора Co–Si [20] возрастанием релаксационного сдвига (вкладом межатомной релаксации) при переходе от полупроводника к металлу.

В спектре валентных электронов, измеренном после нанесения 6 ML железа, как отмечено выше, наблюдаются значительные изменения, свидетельствующие о новой стадии формирования исследуемой системы. Полученный на данном этапе спектр валентных электронов (рис. 1, кривая 7) очень похож на спектр Fe₃Si [5,21]. Опираясь на это сходство, сформированную на данном этапе фазу мы отождествили с силицидом Fe₃Si, богатым, так же как и твердый раствор Fe–Si, железом. Но это означает, что силицид Fe₃Si при нанесении атомов железа на поверхность Si(100)2×1 начинает формироваться только после достижения определенной критической дозы железа. Предположение о том, что для перемешивания атомов кремния и металла требуется критическая доза напыленного металла, было высказано еще в работе [22]. Согласно [22], эта доза необходима для металлизации поверхности, когда делокализованные электроны проводимости начинают экранировать Si–Si связи, ослабляя их и тем самым способствуя перемешиванию элементов системы. В нашем случае, однако, металлизация наступает заметно раньше, чем обнаруживается процесс силицидообразования, и в этом отношении наши результаты согласуются с данными работы [5]. В ней, как уже было отмечено во вступительной части статьи, начало силицидообразования было зарегистрировано только после напыления четырех монослоев железа. При этом следует также иметь в

виду, что в [5] монослой определен как плотность атомов железа на грани Fe(100) и соответственно равен $1.21 \cdot 10^{15}$ at/cm². Поэтому наши результаты достаточно хорошо согласуются с данными работы [5]. Видимо, при таких количествах напыленного железа неупорядоченному твердому раствору Fe–Si энергетически оказывается выгоднее перейти в более упорядоченное состояние с определенной локальной стехиометрией.

Следует также отметить, что при формировании силицида Fe₃Si сдвига моды σ не обнаружено. Это может быть, во-первых, обусловлено тем, что моды Si 2*p*-твердого раствора Fe–Si и силицида Fe₃Si близки друг к другу. Надежных реперных данных об энергетическом сдвиге данной силицидной моды, насколько нам известно, в литературе нет. Во-вторых, полученный результат может быть связан с разными глубинами анализа в случае остовных и валентных электронов. Действительно, глубины выхода валентных электронов существенно больше таковых для остовных Si 2*p*-электронов. Процесс же, связанный с атомной перестройкой образовавшейся моды твердого раствора Fe–Si в силицид Fe₃Si, по видимому, начинается с интерфейса. Поэтому не исключено, что указанная выше модификация приповерхностной зоны твердого раствора не охватила еще всю эту зону и остовные 2*p*-электроны, обладающие малыми глубинами выхода, ее еще практически „не чувствуют“, в то время как вклад этой модифицированной области в эмиссию валентных электронов оказывается уже преобладающим.

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения согласуются с выводом авторов [5] о том, что силицид Fe₃Si при нанесении атомов железа на поверхность Si(100)2×1 начинает формироваться только после достижения определенной критической дозы железа, составляющей пять-шесть монослоев. Однако реакционная способность межфазовой границы Fe/Si проявляется в области меньших покрытий железа, когда начинает формироваться твердый раствор Fe–Si. Полученный для него отрицательный энергетический сдвиг Si 2*p*-моды составляет –0.32 eV и, согласно литературным данным, находится в диапазоне значений, определенных для твердого раствора Co–Si. Однако поскольку в случае кобальта при комнатной температуре силициды на поверхности Si(100)2×1 не образуются, реакционная способность межфазовой границы Fe/Si выше, чем интерфейса Co/Si.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17651) и двусторонней программы „Российско-германская лаборатория на BESSY“.

Список литературы

- [1] *Michel E.G.* // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 117/118. P. 294–302.
- [2] *Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G.* et al. // Surf. Sci. 1991. Vol. 251/252. P. 59–63.
- [3] *Gallego J.M., Miranda R.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 3. P. 1377–1383.
- [4] *Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G.* et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. N 24. P. 14 042–14 051.
- [5] *Kläsger R.K., Carbone C., Everhardt W.* et al. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. N 17. P. 10 801–10 808.
- [6] *Bertoncini P., Wetzel P., Berling D.* et al. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 60. N 15. P. 11 123–11 130.
- [7] *Konuma K., Vrijmoeth J., Zagwijn P.M.* et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 1104–1109.
- [8] *Hasegama M., Kobayeshi N., Hayashi N.* et al. // Surf. Sci. 1996. Vol. 357–358. P. 931–936.
- [9] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1.
- [10] *Gallego J.M., Garcia J.M., Alvarez J.* et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 20. P. 13 339–13 344.
- [11] *Ishizaka A., Shiraki Y.* // J. Electrochim. Soc. 1986. Vol. 133. N 4. P. 666.
- [12] *Landemark E., Karlsson C.J., Chao Y.-C.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69. N 10. P. 1588–1591.
- [13] *Himpel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A.* et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 9. P. 6084–6096.
- [14] *Wertheim G.K., Riffe D.M., Rowe J.E.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. N 1. P. 120–123.
- [15] *Meyrheim H.I., Dobler U., Puschnann A.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. N 11. P. 5738–5744.
- [16] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р.* и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Вып. 12. С. 25–32.
- [17] *Gallego J.M., Miranda R., Molodtsov S.* et al. // Surf. Sci. 1990. Vol. 239. P. 203–212.
- [18] *Rangelov J.M., Augustin P., Stober J.* et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 11. P. 7535–7542.
- [19] *Boscherini F., Joyce J.J., Ruckman M.W.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 9. P. 4216–4220.
- [20] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1519–1522.
- [21] *Egert B., Panzner G.* // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 4. P. 2091–2101.
- [22] *Hiraki A.* // Surf. Sci. Rep. 1984. Vol. 3. P. 357–397.