

05;11;12

Формирование интерфейсных фаз силицидов железа на поверхности окисленного кремния в режиме твердофазной эпитаксии

© А.С. Ворончихин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 6 февраля 2007 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения (~ 100 meV) с использованием синхротронного излучения изучены начальные стадии формирования силицидов железа в тройной системе Fe/SiO_x/Si(100) в режиме твердофазной эпитаксии. Измерены и проанализированы спектры остовных электронов, а также электронов валентной зоны, полученные после ряда изохронных отжигов образцов до температуры 750°C. Установлено, что твердофазная реакция между атомами Fe и Si протекает в области межфазовой границы SiO_x/Si, куда атомы металла проникают в процессе их нанесения на поверхность образца при комнатной температуре. Начало силицидообразования обнаружено при температуре 60°C. Показано, что процесс твердофазного синтеза протекает в две стадии, связанные с формированием метастабильной интерфейсной фазы FeSi со структурой типа CsCl и стабильной фазы β -FeSi₂. В процессе отжига происходит также перестройка окисного слоя кремния, проявляющаяся главным образом в усилении окисной фазы Si⁺⁴ и ослабления фазы Si⁺².

PACS: 79.60.Dp

Введение

Проблема формирования сверхтонких пленок железа и силицидов железа на монокристаллическом кремнии, имеющая большое значение для развития спинтроники, опто- и наноэлектроники, давно привлекает пристальное внимание исследователей [1–11]. В последние годы возник интерес к тройным системам, в которых помимо железа и кремния присутствует и кислород [12–17]. Целью исследования этих систем было, во-первых, изучение реакций окисления и восстановления атомов железа и кремния, протекающих в особых условиях на поверхности твердого тела, во-вторых, выявление влияния кислорода на начальные стадии роста тонких пленок силицидов железа.

Окислительно-восстановительные реакции исследовались как при нанесении железа на окисленную поверхность кремния при комнатной температуре [15], так и в ходе отжига образцов при наличии окисной фазы железа (Fe₂O₃) на поверхности чистого [12,17] или окисленного [13] кремния. С позиций термодинамики, атомы кремния должны отбирать кислород у атомов железа. Именно такой тип реакций наблюдался в работах [12,13,17] при отжиге образцов, и это позволило авторам [12] предложить использовать данную реакцию в качестве низкотемпературного безуглеродного способа восстановления железа. Вместе с тем в опытах по нанесению железа на поверхность окисленного кремния, проводимого при комнатной температуре, была обнаружена реакция восстановления атомов кремния (SiO₂ → Si₂O₃) [15]. Хотя этот эффект наиболее сильно проявляется при нанесении железа в виде ионов с

энергией 600 eV, он наблюдался и при термическом напылении железа, и механизм его до сих пор остается неясным.

Процессы силицидообразования в тройных системах исследовались в ходе отжига образцов кремния, на поверхности которых была сформирована пленка Fe₂O₃ [17], а также для окисленных многослойных структур Fe/Si [16]. При этом было показано, что в первом случае формировался дисилицид железа, и его твердофазный синтез начинался при температуре 630°C (после протекания реакции восстановления железа и того, как образовавшаяся пленка SiO₂ „всплыла“ на поверхность образца). В случае многослойных структур поведение системы было иным, и при нагреве образца до 500°C наблюдалось формирование моносилицида железа. Что же касается специфики процесса силицидообразования в более простом случае пленок железа, нанесенных на окисленную поверхность кремния, то таких исследований, насколько нам известно, до сих пор не проводилось. Этот процесс изучался для другого 3d-металла — кобальта [18–21], и в этих работах было показано, что реакция силицидообразования протекает под окисным слоем, который препятствует процессам массопереноса материала подложки в процессе синтеза и тем самым способствует получению более совершенных силицидных пленок. В работе [22] было обнаружено, что атомы кобальта проникают под окисный слой кремния уже при комнатной температуре на стадии нанесения их на поверхность образца. Аналогичный эффект наблюдался и при напылении атомов железа на поверхность окисленного кремния [15,23], однако отжига образцов при этом не проводилось.

В настоящей работе осуществлен такой эксперимент и изучены начальные стадии формирования интерфейсных фаз силицидов железа в системе Fe/SiO_x/Si(100). Исследование проведено методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с применением синхротронного излучения. Метод обладает уникальной возможностью анализа электронного строения атомов кремния, локализованных в поверхностном слое твердого тела, и позволяет надежно идентифицировать различные фазы силицидов железа [24].

Методика

Основные эксперименты проводились в Российско-германской лаборатории на синхротроне BESSY (Берлин). Использовался сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр с полным энергетическим разрешением (включая разрешение монохроматора) ~ 100 meV. Регистрировались электроны, вылетающие в конусе с углом раствора $\pm 10^\circ$, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Анализировались спектры Si 2*p* остовных электронов и электронов валентной зоны, измеренные при энергии фотонов $h\nu = 130$ eV, при которой реализуется наибольшая чувствительность 2*p*-спектров Si к состоянию поверхности.

Исследуемые образцы изготавливались из монокристаллических пластинок кремния, легированного фосфором (КЭФ-1). Разориентация их поверхности относительно грани (100) не превышала 0.1° . Перед загрузкой в камеру спектрометра кристаллы подвергались химической обработке по методу Ширази [25]. Далее они кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°C , что обеспечивало получение реконструированной поверхности Si(100) 2×1 , свободной от кислородных и углеродных загрязнений. Элементный состав поверхности образцов контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии. Окисление поверхности кремния проводилось *in situ* при температуре 500°C путем экспозиции образцов в атмосфере кислорода при давлении 10^{-5} Па в течение 100 с. Толщина сформированного окисного слоя составляла 2.5 \AA . Далее на поверхность образцов, поддерживавшихся при комнатной температуре, наносились тонкие пленки железа. Для этого использовался специальный источник, в котором стержень из особо чистого и тщательно обезгаженного железа разогревался с помощью электронной бомбардировки. Скорость напыления металла составляла $\sim 1 \text{ ML/min}$. При этом за один монослой (ML) атомов железа принималось покрытие, содержащее $6.8 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ и равное концентрации атомов кремния на поверхности подложки.

В настоящей работе описаны результаты, полученные для пленки железа толщиной в четыре монослоя. Формирование тонких слоев силицидов железа на поверхности образцов осуществлялось с помощью серии изохронных отжигов, проводившихся при фиксированных тем-

пературах. При этом температура образцов повышалась ступенями до максимального значения 750°C , а длительность отжигов составляла три минуты. Измерения фотоэлектронных спектров проводились в промежутках между циклами прогрева после остывания образцов до температуры $\sim 50^\circ\text{C}$. Вакуум при измерении был не хуже, чем $1.2 \cdot 10^{-8}$ Па.

Результаты и их обсуждение

Типичные 2*p*-спектры Si, полученные после очистки поверхности кремния, ее окисления и нанесения четырех монослоев железа представлены на рис. 1. При их построении из экспериментальных данных был

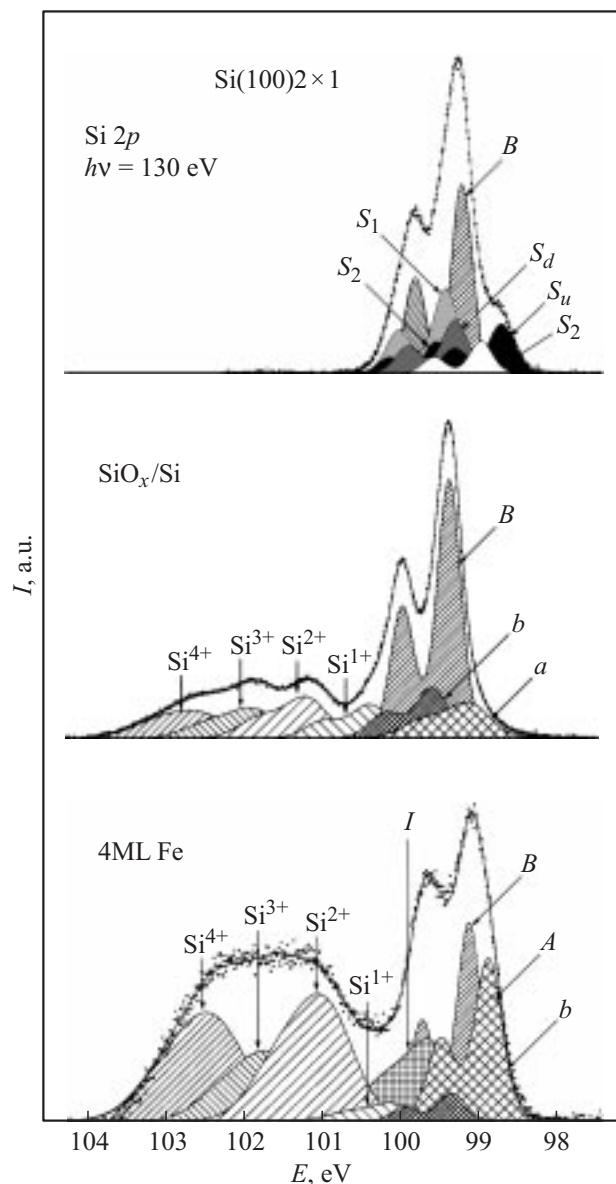


Рис. 1. Экспериментальные 2*p*-спектры Si и результаты их разложения на составляющие, полученные для чистой поверхности Si(100) 2×1 , после ее окисления и нанесения на поверхность образца четырех монослоев железа.

вычтен фон неупруго рассеянных электронов по методу Ширли [26]. Приведенные спектры обладают довольно сложной структурой, обусловленной наличием в них ряда поверхностных мод. Эти моды также показаны на рис. 1. Для их выделения использовалась стандартная процедура разложения спектров на составляющие [24]. Каждая мода анализируемого спектра описывалась спин-орбитальным дублетом с расщеплением $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -подуровней, равны 0.61 eV. Отношение интенсивностей линий этих подуровней в соответствии с их заселенностью принималось равным двум. Формы линий описывались Voigt-функциями, являющимися сверткой функции Лоренца, учитывающей время жизни дырки на остоном уровне, и распределения Гаусса, описывающего фонное уширение спектра и энергетическое разрешение прибора. При разложении спектра на составляющие оптимизировались энергетические сдвиги мод, их ширина и интенсивность.

Как видно из рис. 1, спектр чистой реконструированной поверхности Si(100)2 × 1, в соответствии с данными последних работ [21,27,28], состоит из шести мод, обусловленных атомами объема (B), верхними и нижними атомами димеров (S_u и S_d), атомами второго (S_1) и третьего (S_2 и S'_2) слоя. После окисления в спектре появляются четыре новые моды. Они соответствуют различным валентным состояниям атомов кремния (Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} и Si^{+4}) [29–32]. Кроме них в спектре имеются еще две интерфейсные компоненты (a , b) малой интенсивности. Подобные моды наблюдались и в других работах последних лет [29,31].

Нанесение железа на окисленную поверхность кремния приводит к заметному уменьшению моды B и появлению двух новых составляющих спектра — интенсивной моды A с отрицательным энергетическим сдвигом -0.25 eV и моды I с энергетическим сдвигом 0.5 eV. Это моды, как было показано в [23], возникают вследствие проникновения наносимых на поверхность образца атомов железа под окисный слой. При этом мода I соответствует тройной интерфейсной фазе, в формировании которой участвуют атомы Ge, O и Si, а мода A обусловлена твердым раствором Fe–Si, образующимся под окисным слоем.

Нанесение железа на поверхность образца оказывает существенное влияние и на окисный слой, находящийся на поверхности кремния. Как видно из рис. 1, оно приводит к заметному увеличению интенсивности мод Si^{+4} и Si^{+2} и, наоборот, к ослаблению моды Si^{+1} . Учитывая, что атомы кремния, определяющие моду Si^{+1} , находятся в контакте с атомами объема кремния, убывание этой моды, по-видимому, вызвано формированием интерфейсной тройной моды Fe–O–Si.

Обратимся теперь к рассмотрению результатов исследования твердофазного синтеза силицидов железа в ходе ступенчатого отжига образцов. Измеренные на разных стадиях процесса $2p$ -спектры Si показаны на рис. 2. Для лучшего выявления динамики изменения формы линии они нормированы на максимумы кривых. При

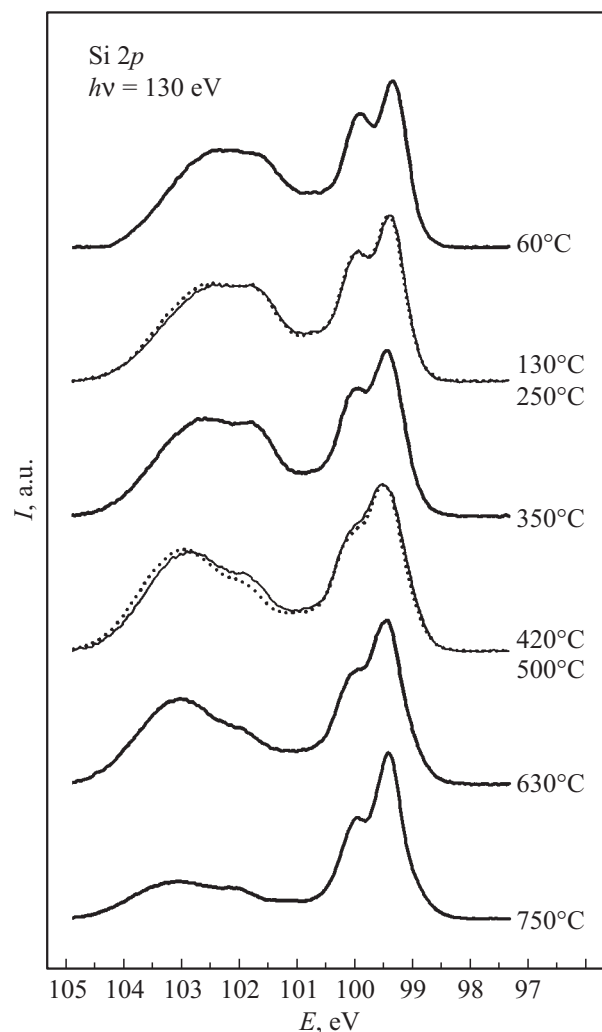


Рис. 2. Si $2p$ -спектры, измеренные после отжига образца до различных температур.

этом спектры, относящиеся к температурам отжига 130 и 250, а также 420 и 500°C, совмещены по вертикали для того, чтобы более наглядно продемонстрировать их сходство. Из совпадения указанных кривых следует, что в данных температурных интервалах состояние приповерхностной области образцов остается практически неизменным.

Результаты компьютерного моделирования приведенных спектров представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, первый же низкотемпературный отжиг образца до температуры 60°C приводит к трансформации значительной части фазы твердого раствора Fe–Si в новую силицидную фазу, характеризующую модой C с положительным энергетическим сдвигом 0.2 eV. Дальнейшее повышение температуры до 130°C увеличивает интенсивность данной моды и уменьшает интенсивность моды A , что свидетельствует о продолжающейся перестройке приповерхностной зоны. Из отмеченного выше совпадения $2p$ -спектров Si, измеренных после отжига до температур 130 и 250°C, следует, что в этом

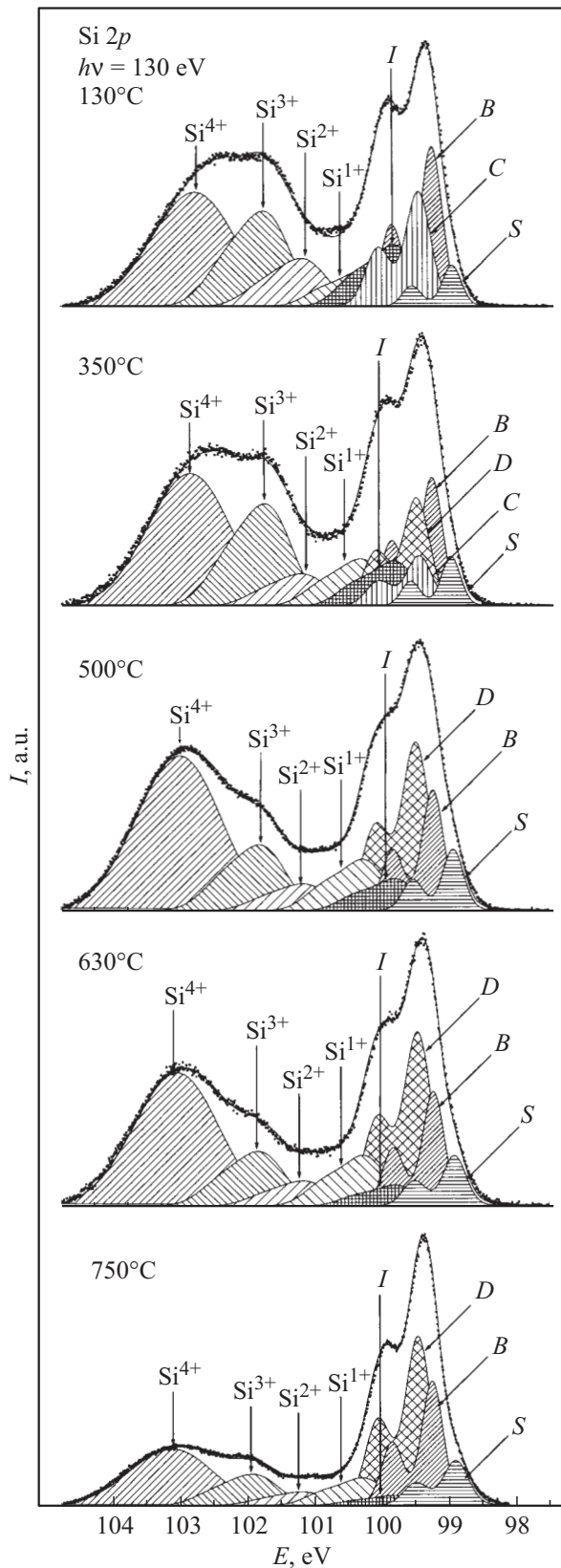


Рис. 3. Результаты разложения на составляющие спектров, показанных на рис. 2.

температурном интервале фазовый состав анализируемой области не меняется и он определяется главным образом силицидом железа, характеризуемым модой *S*. Следующая стадия изменения спектров обнаруживается после достижения температуры 350°C, когда появляется новая мода *D* с энергетическим сдвигом ~ 0.25 eV, а интенсивность моды *C* заметно уменьшается. Она полностью исчезает из спектра после отжига образцов до температуры 420°C. При этом мода *D* становится доминирующей в данной части спектра. Такая структура спектров сохраняется и при последующих повышении температуры до 630°C.

Отжиг образцов приводит также к постепенному ослаблению интерфейсной моды *I*, интенсивность которой уменьшается примерно в четыре раза при повышении температуры до 630°. Во всем этом температурном интервале в спектре наблюдаются и незначительные моды с отрицательным энергетическим сдвигом. Однако если в исходных спектрах это была мода твердого раствора Fe-Si, и она имела значительную интенсивность, то по мере его распада в процессе отжига и трансформации в силицид данная мода постепенно смещается интерфейсной модой *S* силицидов железа. Существенные изменения при прогреве образцов претерпевают и моды окислов кремния.

В целом процесс твердофазного синтеза силицидов железа в тройной системе протекает по схеме, наблюдавшейся ранее при изучении системы Fe/Si. В обоих случаях твердофазная реакция между атомами Fe и Si начинается при температуре около 60°C. Заметим, что это существенно ниже температуры 250°C, при которой процесс синтеза силицидов обнаруживался в случае другого 3*d*-металла — кобальта [21,33], что свидетельствует о большей реакционной способности межфазной границы Fe/Si по сравнению с границей Co/Si. Так же как и в двойной системе Fe/Si, в тройной наблюдается трансформация одних силицидных фаз в другие. Однако если в двойной системе при примерно такой же дозе напыленного железа формируются три фазы силицидов железа, то в данном случае наблюдаются лишь две. Ценную информацию, необходимую для идентификации этих фаз несут спектры валентной зоны, измеренные после отжига образца. Соответствующие данные приведены на рис. 4. Обращает на себя внимание, что и для валентных электронов наблюдается почти полное совпадение спектров в диапазоне температур отжига 130–250 и 420–500°C. Это подтверждает сделанный выше вывод о постоянстве фазового состава анализируемой приповерхностной области образца в данных температурных интервалах.

Для определения природы силицидов, формирующихся на этих стадиях синтеза, сравнивались наиболее характерные спектры валентной зоны со стандартными спектрами силицидов железа, полученными при отжиге тонких пленок Fe, нанесенных на чистую поверхность Si(100)2 × 1. Такое сопоставление приведено на рис. 5. Как видно из рисунка, спектры, измеренные для первой

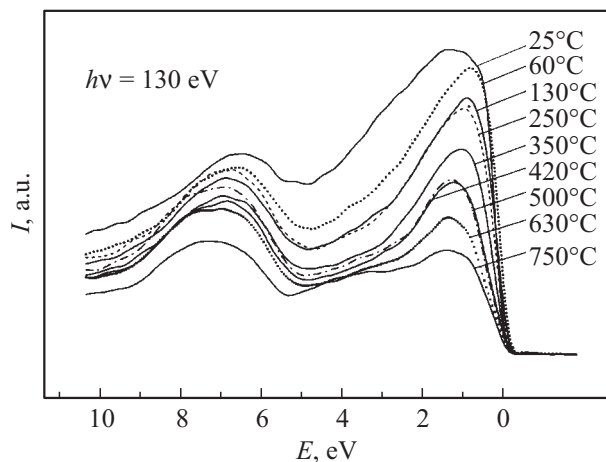


Рис. 4. Спектры валентной зоны, измеренные после отжигов образца до различных температур.

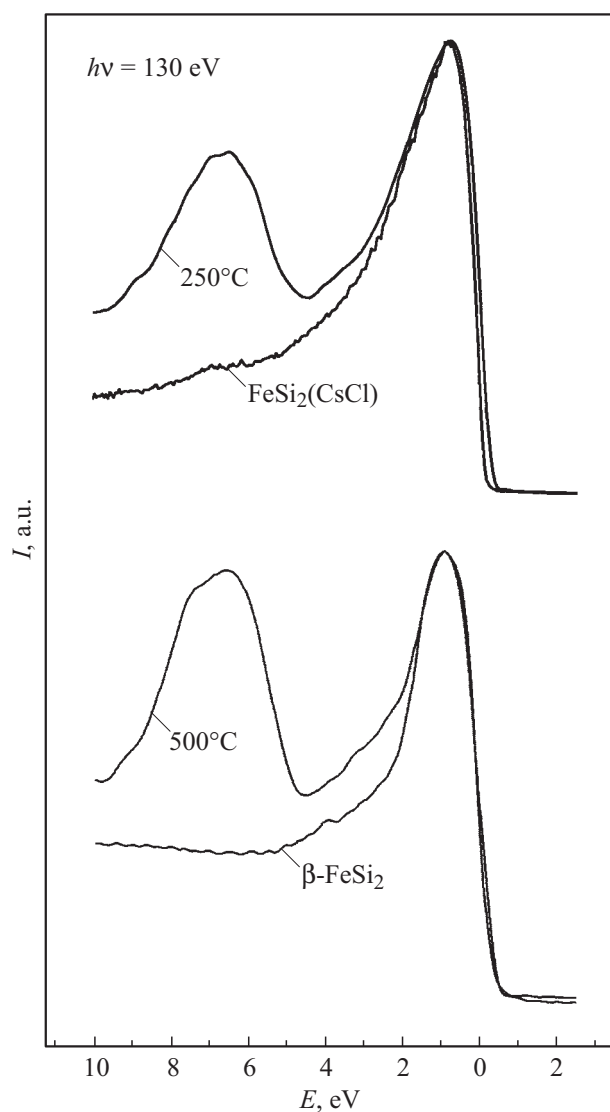


Рис. 5. Сопоставление спектров валентной зоны, измеренных после отжигов образца до температуры 250 и 500°C, со спектрами метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl и дисилицида β -FeSi₂ соответственно.

силицидной фазы ($T = 250^\circ\text{C}$) и для метастабильного силицида FeSi со структурой типа CsCl, обнаруживают практически полное совпадение положения и формы основного пика кривых, наблюдаемого при энергии ~ 1 eV. Что же касается сильного максимума в области энергий ~ 6.5 eV, отсутствующего у метастабильного силицида, то он обусловлен главным образом вкладом $2p$ -состояний кислорода, находящегося в окисной пленке на поверхности образца в случае тройной системы. Таким образом, силицидную фазу, характеризующую модой C (см. рис. 3), можно отождествить с метастабильным силицидом FeSi со структурой типа CsCl. Следует отметить, что формирование этого соединения вместо стабильной фазы ϵ -FeSi, по-видимому, обусловлено лучшим согласованием его кристаллической решетки с решеткой кремния (различие постоянных решеток составляет 2.4% по сравнению с 6.4% в случае ϵ -FeSi).

Спектры, показанные в нижней части рис. 5, относятся к сформированной высокотемпературной силицидной фазе, полученной отжигом образца до температуры 500°C , и дисилициду β -FeSi₂. Они также обнаруживают практически полное совпадение формы линии основного максимума спектров, наблюдаемого вблизи уровня Ферми. Данное обстоятельство позволяет полагать, что рассматриваемая силицидная фаза является дисилицидом β -FeSi₂.

Наконец, рассмотрим кратко вопрос о влиянии отжига образца на фазовый состав окисного слоя. Как видно из сравнения данных рис. 1 и 3, с ростом температуры до 630° происходит значительное уменьшение интенсивности моды Si^{+2} и усиление мод Si^{+4} и Si^{+1} . Поведение моды Si^{+3} демонстрирует более сложный характер: до температуры 350°C она усиливается, а затем ослабляется. Следует отметить, что значительное усиление моды Si^{+4} наблюдалось и при отжиге монокристаллов кремния, окисленных при комнатной и более низких температурах [29,30]. Поэтому присутствие в рассматриваемой системе атомов железа, по-видимому, не оказывает существенного влияния на этот эффект. Что касается моды Si^{+1} , то ее возрастание в процессе отжига, вероятно, обусловлено распадом тройной интерфейсной фазы Fe–O–Si, возникшей при нанесении железа на образец. На этой стадии, как уже отмечалось выше, наблюдалось, наоборот, уменьшение интенсивности моды Si^{+1} . Дальнейшее повышение температуры отжига (до 750°C), как видно из рис. 3, приводит к заметному уменьшению интенсивности всех окисных мод кремния, что свидетельствует о начале разрушения окисного слоя, присутствующего на поверхности образца.

Заключение

Подводя итоги, отметим, что твердофазный синтез силицидов железа в системе Fe/SiO_x/Si(100), так же как и в аналогичной тройной системе с кобальтом [21], протекает под окисным слоем кремния, куда наносимые

на поверхность образца атомы металла проникают на начальной стадии процесса. Однако термическая реакция между атомами железа и кремния начинается при более низкой температуре (60°C по сравнению с 250°C в случае кобальта), что свидетельствует о более высокой реакционной способности тройной системы с участием железа. Повешение температуры отжига приводит к последовательному формированию двух силицидных фаз — метастабильного моносилцида железа со структурой типа CsCl и стабильного полупроводникового дисилцида $\beta\text{-FeSi}_2$, в то время как в системе Co/SiO_x/Si(100) формировался лишь дисилцид кобальта. Наконец, в обоих случаях синтез силицидов сопровождается перестройкой присутствующего на поверхности образцов слоя SiO_x, разрушение которого начинается в области температур $750\text{--}800^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17651) и Российско-германской лаборатории на BESSY.

Список литературы

- [1] Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. N 24. P. 14 042.
- [2] Le Thanh V., Chevrier J., Derrien J. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 24. P. 15 946.
- [3] Von Kanel H., Onda N., Siringhaus H. et al. // Appl. Surf. Sci. 1993. Vol. 70/71. P. 559.
- [4] Sirotti F., DeSantis M., Jin X. et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 16. P. 11 134.
- [5] Pirri C., Tuilier M.H., Wetzel P. et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 4. P. 2302.
- [6] Klasges R., Carbone C., Eberhardt W. et al. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. N 17. P. 10 801.
- [7] Chrost J., Hinarejos J.J., Segovia P. et al. // Surf. Sci. 1997. Vol. 371. P. 297.
- [8] Bertocini P., Wetzel P., Berling D. et al. // J. of Magn. and Magn. Mat. 2001. Vol. 237. P. 191.
- [9] Hajjar S., Garreau G., Pelletier S. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 532–535. P. 940.
- [10] Dezsi I., Fetzer Cs., Szucs I. et al. // Surf. Sci. 2005. Vol. 599. P. 122.
- [11] Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1898.
- [12] Prabhakaran K., Shafi K.V.P.M., Ulman A. et al. // Surf. Sci. 2002. Vol. 506. P. L250.
- [13] Prabhakaran K., Watanabe Y., Nath K.G. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 545. P. 191.
- [14] Saito T., Yamamoto H., Sasase M. et al. // Thin Solid Films. 2002. Vol. 415. P. 138.
- [15] Garnier M.G., de Los Arcos T., Boudaden J. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 536. P. 130.
- [16] Orłowski B.A., Kowalski B.J., Fronc K. et al. // J. Alloys and Compounds. 2004. Vol. 362. P. 202.
- [17] Ruhrnschopf K., Borgmann D., Wedler G. // Surf. Sci. 1997. Vol. 374. P. 269.
- [18] Tung R.T. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. N 24. P. 3461.
- [19] Tung R.T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. N 3B. P. 1650.
- [20] Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H. et al. // Surf. Sci. 1999. Vol. 438. P. 116.
- [21] Gomoynova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E. et al. // Surf. Sci. 2006. Vol. 600. P. 2449.
- [22] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р. и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 17.
- [23] Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 136.
- [24] Гомоюнова М.В., Пронин И.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1.
- [25] Ishizaka A., Shiraki Y. // J. Electrochim. Soc. 1986. Vol. 133. N 4. P. 666.
- [26] Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. N 12. P. 4709.
- [27] Pi T.-W., Ouyang C.-P., Wen J.-F. et al. // Surf. Sci. 2002. Vol. 514. P. 327.
- [28] Koh H., Kim J.W., Choi W.H. et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. N 7. P. 073 306 (4).
- [29] Yeom H.W., Uhrberg R. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. N 7B. P. 4460.
- [30] Morgen P., Jensen T., Gundlach C. et al. // Comp. Mat. Sci. 2001. Vol. 21. P. 481.
- [31] Hoshino Y., Tishimura T., Nakada T. et al. // Surf. Sci. 2001. Vol. 488. P. 249.
- [32] Pi T.-W., Wen J.-F., Ouyang C.-P. et al. // Surf. Sci. 2001. Vol. 478. P. L333.
- [33] Gomoynova M.V., Pronin I.I., Gall N.R. et al. // Surf. Sci. 2005. Vol. 578. P. 174.