

Электронная структура пленки дисилицида кобальта

© С.И. Курганский, Н.С. Переславцева

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

E-mail: phssd18@main.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2000 г.)

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры пленки дисилицида кобальта. Расчет проводился в рамках пленочного метода линеаризованных присоединенных плоских волн. Совместный анализ полных и локальных парциальных плотностей электронных состояний, фотоэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров различных серий для всех неэквивалентных атомов пленки позволил интерпретировать главные особенности спектральных характеристик этого материала.

Силициды переходных металлов (ПМ) представляют значительный интерес как материалы микроэлектроники. Как правило, они обладают высокой проводимостью и их электронные характеристики стабильны в широком диапазоне температур. Поскольку между размерами элементарных ячеек силицидов некоторых переходных металлов (например, NiSi_2 и CoSi_2) и основного конструкционного материала микроэлектроники кремния существует хорошее соответствие [1], то возникает возможность высококачественного эпитаксиального выращивания пленок силицидов на поверхности кремния и создания гетероструктур. Активное использование силицидов в изобретениях микроэлектроники вызвало необходимость детального изучения электрофизических свойств этих материалов. Применение современных теоретических методов исследования электронной структуры материалов в совокупности с анализом эмпирических данных позволяет наиболее корректно описывать их свойства и характеристики.

В данной работе представлены результаты теоретического расчета спектральных характеристик пленки CoSi_2 , а именно: полные и локальные парциальные плотности электронных состояний, фотоэлектронные и рентгеновские эмиссионные спектры различных серий для всех неэквивалентных атомов. Проведенное сравнение наших данных с различными экспериментами [2–6] дало возможность качественно проанализировать особенности строения валентной зоны дисилицида кобальта. Во многом эта работа использует подходы, реализованные в выполненном ранее исследовании электронного строения пленки NiSi_2 [7], поскольку обе пленки имеют одинаковую кристаллическую структуру типа флюорита с близкими значениями постоянной решетки ($a_0 = 5.362$ и 5.4066 \AA [8,9] для CoSi_2 и NiSi_2 соответственно). Элементарная ячейка рассчитанной пленки дисилицида кобальта состоит из двух элементарных ячеек объемного кристалла плюс два дополнительных поверхностных слоя кремния [7].

1. Метод расчета

Расчет электронной структуры пленки проводился в рамках пленочного метода линеаризованных присоединенных плоских волн, суть которого подробно изложена

в [10], а краткая схема расчета перечисленных выше спектральных характеристик была описана нами в [7].

2. Результаты и их обсуждение

Были рассчитаны локальные парциальные плотности электронных состояний (ЛППЭС) всех неэквивалентных атомов пленки CoSi_2 (дальнейшие обозначения атомов подробно расшифрованы в [7]). На рис. 1 и 2 проведено сравнение ЛППЭС центрального и приповерхностного атомов Co и внутреннего и поверхностного атомов Si. Согласно расчету, ширина валентной зоны CoSi_2 составляет 13.51 eV , что несколько меньше, чем в случае NiSi_2 (13.89 eV) [7]. Это уменьшение ширины валентной зоны может быть объяснено следующим образом. Ширина валентной зоны определяется двумя факторами: расстоянием между атомами и числом валентных электронов. Чем меньше расстояние, тем сильнее взаимодействие между атомами, поскольку увеличивается область перекрытия электронных облаков, и, следовательно, возрастает расщепление уровней. С другой стороны, уменьшение числа валентных электронов приводит к уменьшению заполненной части расщепленных подзон. Как видно из табл. 1, при переходе от NiSi_2 к CoSi_2 происходит уменьшение расстояния между атомами кремния и металла примерно на 0.02 \AA , а число валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку, уменьшается на пять электронов. Конкуренция этих процессов и преобладание второго фактора над первым приводит к уменьшению

Таблица 1. Некоторые кристаллические и энергетические параметры дисилицидов никеля и кобальта

Соединение	$a_0, \text{ \AA}$	$R_{\text{MT}}^1(\text{Si}), \text{ \AA}$	$R_{\text{MT}}^1(\text{Me}), \text{ \AA}$	Число валентных электронов на элементарную ячейку	$\Delta E_V, \text{ eV}$
NiSi_2	5.4066	1.161	1.18	98	13.89
CoSi_2	5.362	1.151	1.17	93	13.51

Примечание. ¹ R_{MT} — радиусы так называемых "muffin-tin"-сфер — неперекрывающихся сфер, окружающих каждый атом пленки.

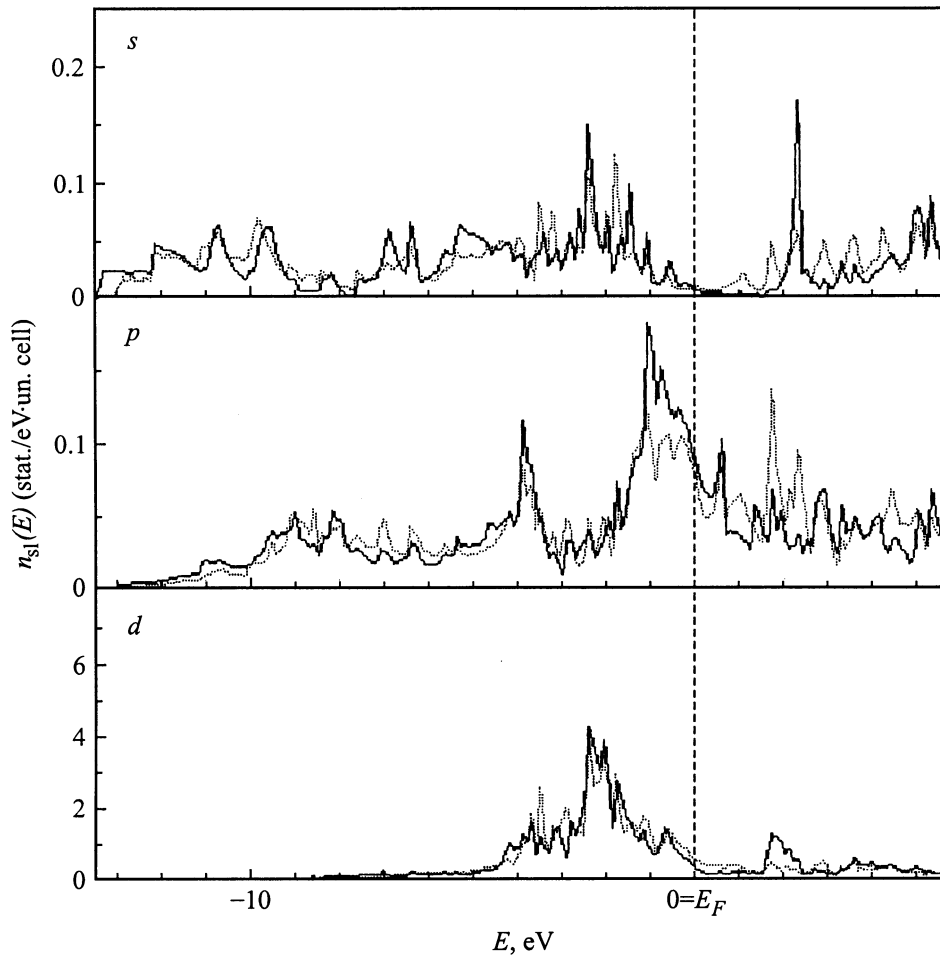


Рис. 1. ЛППЭС атомов Co: сплошной линией обозначены ЛППЭС центрального атома; пунктирной — приповерхностного.

ширины валентной зоны CoSi_2 по сравнению с NiSi_2 примерно на 0.38 eV.

Основной вклад в образование валентной зоны вносят d -состояния Co и s - и p -состояния Si. d -состояния Co локализованы около 2.3 eV ниже уровня Ферми (E_F), а s - и p -состояния Si рассредоточены в двух энергетических областях: 5–11 и 0–1 eV ниже E_F . s - и p -состояния Co распределены по всей валентной зоне, и величина их вклада в полную плотность состояний, как и d -состояний Si, относительно невелика. При приближении к поверхности вследствие уменьшения глубины потенциальной ямы для электронов наблюдается сдвиг состояний к уровню Ферми, что особенно отчетливо видно на рис. 2. Одновременно с этим процессом происходит существенное увеличение плотности s - и p -состояний Si в прифермиевской области и непосредственно на уровне Ферми. Следует отметить, что в целом форма распределения состояний атомов дисилицидов кобальта по валентной зоне имеет тот же характер, что и в случае дисилицида никеля [7].

Авторы провели расчет фотоэлектронных спектров пленки CoSi_2 для различных значений энергии возбуждения $\hbar\omega$ и на рис. 3 сравнили их с известными экспе-

риментальными данными [2]. Главный максимум этих спектров соответствует d -состояниям Co, что становится очевидным при совместном анализе рис. 1–3. Положение этого пика при различных величинах возбуждения указано в табл. 2. С увеличением энергии возбуждения от 25 до 120 eV происходит его удаление от уровня Ферми с 2.11 до 2.2 eV. При малых энергиях возбуждения (до 50 eV) в фотоэлектронных спектрах можно выделить небольшие "наплывы" в области 0–1.25, 3.2–4.5 и 6–8 eV ниже E_F , которые обусловлены преимущественно s - и p -состояниями Si. С увеличением энергии возбуждения эти особенности становятся менее интенсивными, поскольку сечение фотоионизации для d -состояний Co с ростом энергии возбуждения растет

Таблица 2. Положение главного пика фотоэлектронных спектров пленки дисилицида кобальта (eV)

$\hbar\omega$	25	35	70	120
Наш расчет	2.11	2.16	2.16	2.20
[2]	1.30	1.30	1.40	1.40

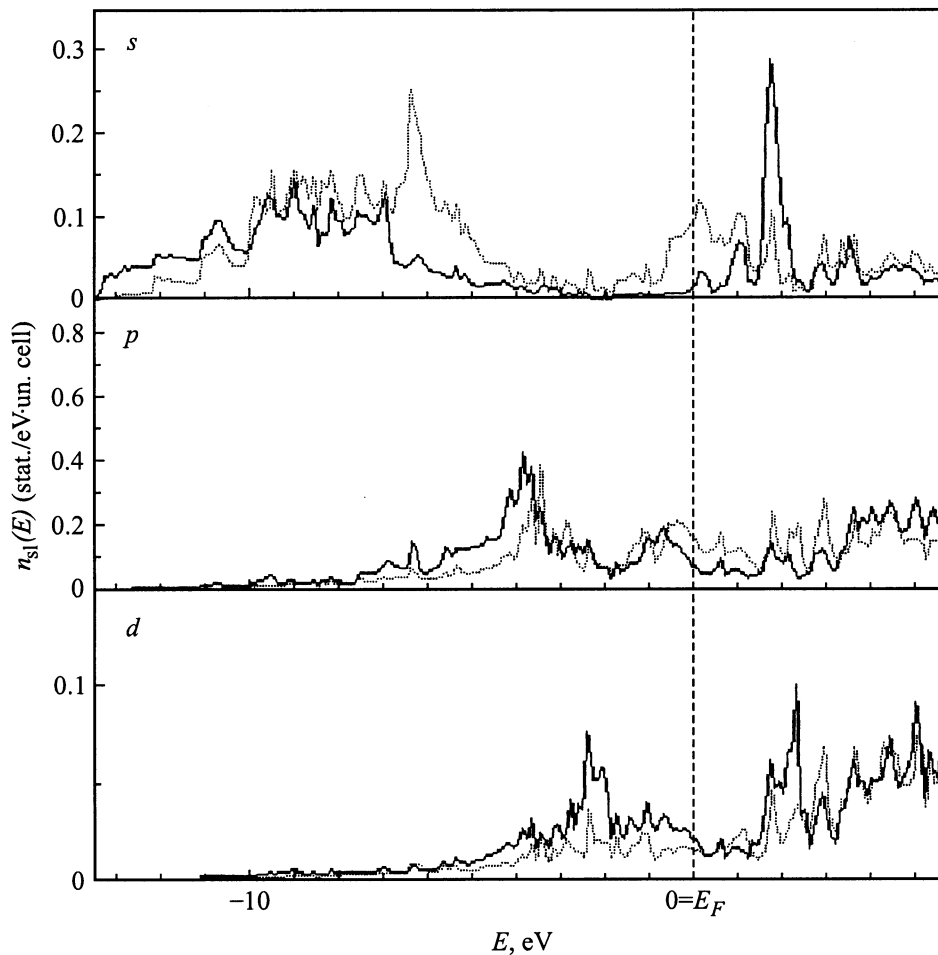


Рис. 2. ЛППЭС атомов Si: сплошной линией обозначены ЛППЭС внутреннего атома; пунктирной — приповерхностного.

быстрее, чем для s - и p -состояний атомов Si, а значит и вклад от d -состояний Co будет существенно больше. Следует заметить, что, хотя в целом форма рассчитанных нами и экспериментальных фотоэлектронных спектров совпадает, существует значительное расхождение в определении положения главного пика спектров CoSi_2 . Этот максимум, отражающий преимущественно d -состояния Co, сдвинут в рассчитанных спектрах примерно на 0.8 eV в сторону больших энергий связи относительно положения, соответствующего эксперименту [2]. Поскольку те же самые d -состояния Co отражены в рентгеновском $M_{2,3}$ -спектре, мы сопоставили наши расчеты этого спектра (см. далее) с экспериментальными результатами работы [3]. Согласно [3], главной особенностью $M_{2,3}$ -спектра Co соответствует энергия связи порядка 2.4 eV ниже E_F , что хорошо согласуется с нашими данными (2.3 eV). Существенное расхождение в определении положения главного максимума d -зоны Co в экспериментах [2] и [3] может быть связано с неточным определением положения уровня Ферми или различием методик получения спектров и разницей в технологиях изготовления силицидов.

На рис. 4, 5 проведено сопоставление рассчитанных рентгеновских эмиссионных спектров различных серий для всех атомов пленки дисилицида кобальта с экспериментальными спектрами [3–6].

$L_{2,3}$ -спектры атомов Si (рис. 4) согласно дипольным правилам отбора отражают распределение s - и d -состояний Si по валентной зоне. Как следует из расчета, максимумы при энергиях ~ 7 –10 и 0.5 eV ниже E_F обусловлены s -состояниями, а пик вблизи 2.3 eV — d -состояниями. Относительная интенсивность последнего невелика, поскольку матричный элемент вероятности перехода для s -состояний примерно на порядок больше, чем для d -состояний. Таким образом, $L_{2,3}$ -спектры Si обусловлены в основном s -состояниями. При сравнении этих спектров с соответствующими s -ЛППЭС Si было обнаружено, что интенсивность ближнего к уровню Ферми максимума относительно главной особенности в области ~ 7 –10 eV в рентгеновском спектре больше, чем для соответствующих s -парциальных ПЭС. Это связано с монотонным ростом матричного элемента вероятности перехода при увеличении энергии связи, вследствие чего происходит более сильное проявление

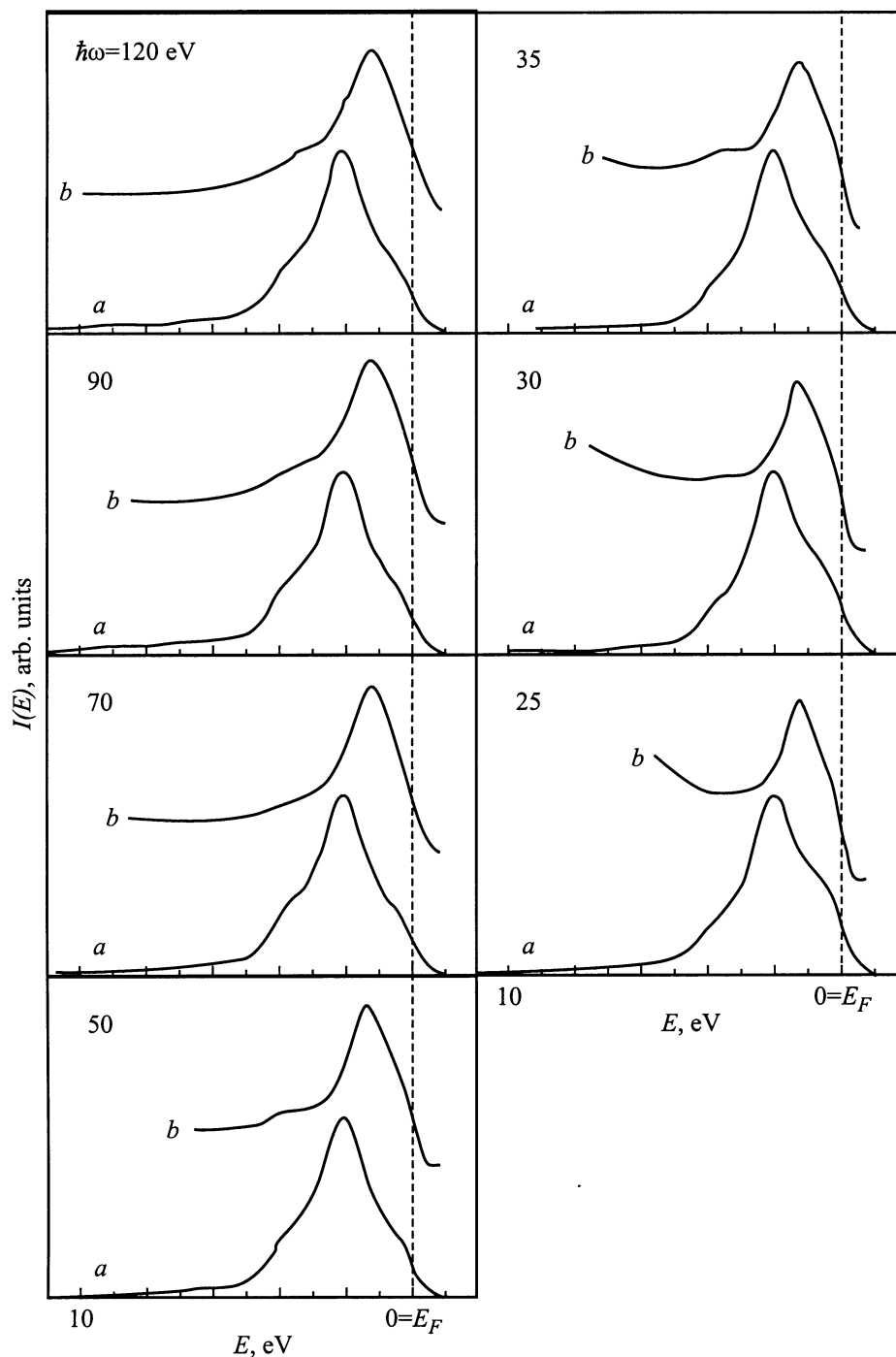


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры пленки CoSi_2 для различных значений энергии падающего кванта $\hbar\omega$: *a* — настоящий расчет; *b* — эксперимент [2].

ние особенностей эмиссионного спектра вблизи уровня Ферми.

Для $\text{Si-L}_{2,3}$ -спектров пленки характерна трансформация максимума при энергии ~ 0.5 eV. Как следует из расчета (рис. 4), по мере приближения к поверхности относительная интенсивность этого пика возрастает. Данный эффект в еще большей степени присутствует и в случае пленок дисилицида никеля, исследованных нами ранее. Природа этого явления связана с перетеканием заряда от

атомов кремния к атомам металла и подробно объяснена в [7]. Меньшая относительная интенсивность и ширина этого пика в спектрах пленки CoSi_2 по сравнению с NiSi_2 связана с уменьшением вклада от кобальта на один электрон по сравнению с никелем, что приводит к сдвигу уровня Ферми вниз по шкале энергий. Смещение уровня Ферми в свою очередь вызывает уменьшение числа заполненных *s*-состояний кремния под уровнем Ферми (рис. 2) и соответственно уменьшение ширины линии и

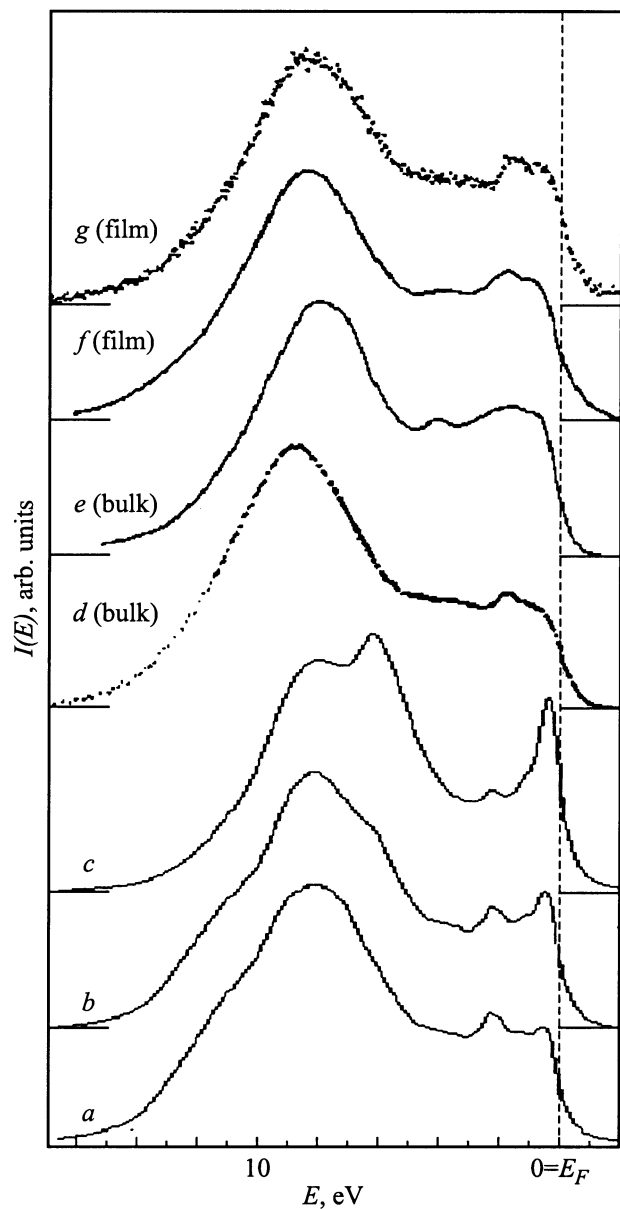


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные $L_{1,2}$ -спектры Si: *a, b, c* — рассчитанные спектры атомов внутреннего, промежуточного и поверхностного слоев пленки; *d, e* и *f, g* — эксперименты [6], [4] и [5] для объемного и пленочного образцов соответственно.

интенсивности $L_{2,3}$ -спектра Si в этой области. Но, как видно из рис. 4, этот пик в экспериментальных спектрах пленки CoSi_2 [4–6] оказывается менее интенсивным, чем в расчете. Это объясняется большим содержанием сверхстехиометрического кремния в рассчитанных пленках по сравнению с реальными. Другими словами, в рассчитанной пленке ширина заполненных частей энергетических зон больше, чем в реальных пленках.

На рис. 5 изображены рассчитанные рентгеновские эмиссионные спектры всех серий пленки CoSi_2 . В соответствии с дипольными правилами отбора приведенные

на этом рисунке Si- K_β - и L_1 -спектры отражают распределение p -состояний кремния в валентной зоне. Различия в форме этих спектров обусловлены главным образом уменьшением ширины основного $2s$ -уровня (1.8 eV [11]) по сравнению с шириной $1s$ -уровня (2.5 eV [11]). Вследствие этого L_1 -спектр Si немного уже, чем K_β -спектр с более ярко выраженными особенностями. Характерная двугорбая структура этих спектров объясняется проявлением $d-s$, p -резонанса [12]. Согласно нашему расчету, d -состояния ПМ, взаимодействуя с s - и p -состояниями Si, расщепляют их на две компоненты с минимумом в области локализации d -состояний ПМ, как видно из рис. 1, 2.

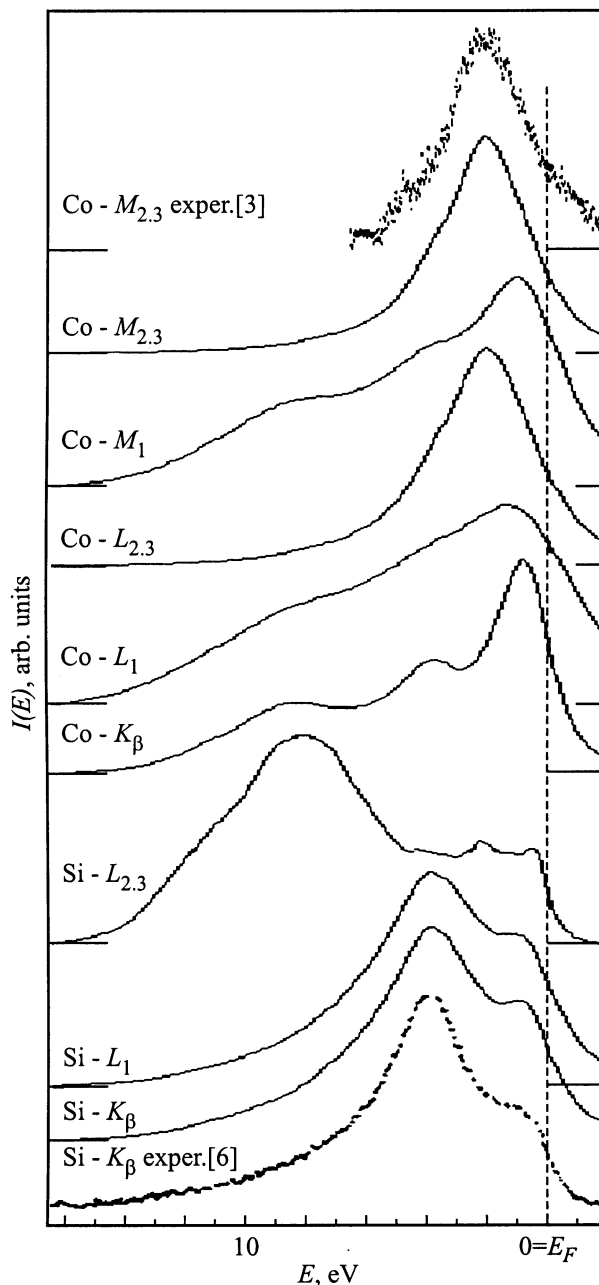


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные спектры различных серий атомов пленки CoSi_2 .

K_{β} -, L_1 - и M_1 -спектры Co также отражают одни и те же p -состояния Co. K_{β} -спектр характеризуют три отчетливо просматривающиеся особенности: в L_1 -спектре средняя особенность практически неразличима, а в M_1 -спектре проявляется вновь, хотя и не так сильно, как в K_{β} -спектре. Это объясняется тем, что ширина Γ остовного уровня, на который происходит переход, меняется немонотонно, а именно: $\Gamma_K = 1.09$, $\Gamma_{L_1} = 4.2$, $\Gamma_{M_1} = 2.6$ eV [11].

Таким образом, в результате выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1) Валентная зона пленок формируется в основном d -состояниями Co, локализованными вблизи 2.3 eV ниже E_F , с примесью s - и p -состояний, распределенных по всей зоне; а также s - и p -состояниями Si, сосредоточенными в двух энергетических областях (5–11 и 0–1 eV ниже E_F) с примесью d -состояний Si. Ширина валентной зоны дисилицида кобальта составляет 13.51 eV. По мере приближения к поверхности происходит сдвиг состояний к уровню Ферми.

2) Форма фотоэлектронных спектров пленки при малых энергиях возбуждения (до 50 eV) обусловлена d -состояниями Co и s - и p -состояниями Si. С увеличением энергии падающего фотона спектры формируются практически только лишь d -состояниями Co.

3) Структура $L_{2,3}$ -спектров Si обусловлена главным образом s -состояниями; d -состояния проявляются в виде небольшого пика при энергии 2.3 eV ниже уровня Ферми. Трансформация максимума при энергии ~ 0.5 eV рентгеновского Si- $L_{2,3}$ -спектра пленки по мере приближения к поверхности связана с перетеканием заряда от атомов кремния к атомам кобальта.

4) Характерная двугорбая структура Si- K_{β} - и L_1 -спектров объясняется проявлением d - s , p -резонанса [12].

Список литературы

- [1] N.E. Christensen. Phys. Rev. **B42**, 11, 7148 (1990).
- [2] J.H. Weaver, A. Franciosi, V.L. Moruzzi. Phys. Rev. **B29**, 6, 3293 (1984).
- [3] J.J. Jia, T.A. Callcott, W.L. O'Brien, Q.Y. Dong, J.-E. Rubensson, D.R. Mueller, D.L. Ederer, J.E. Rowe. Phys. Rev. **B43**, 6, 4863 (1991).
- [4] E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yurakov. J. Electron. Spectroscopy and Related Phenomena **96**, 195 (1998).
- [5] H. Nakamura, M. Iwami, M. Hirai, M. Kusaka, F. Aka, H. Watabe. Phys. Rev. **B41**, 17, 12092 (1990).
- [6] P.J.W. Weijs, H. van Leuken, R.A. de Groot, J.C. Fuggle, S. Reiter, G. Wiech, K.H.J. Buschov. Phys. Rev. **B44**, 15, 8195 (1991).
- [7] Н.С. Переславцева, С.И. Курганский. ФТТ **41**, 11, 2075 (1999).
- [8] Е.И. Гладышевский. Кристаллохимия силицидов и германидов. Металлургия, М. (1971). 296 с.
- [9] П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. Силициды переходных металлов. Металлургия, М. (1972). 574 с.
- [10] H. Krakauer, M. Posternak, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B19**, 4, 1706 (1979).

- [11] М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. Рентгеноспектральный справочник. Наука, М. (1982). 376 с.
- [12] E.P. Domashevskaya, V.A. Terekhov. Phys. Stat. Sol. (b) **105**, 1, 121 (1981).