

07;11;12

## Формирование сверхтонких магнитных пленок кобальта на поверхности Si(111)7×7

© М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, 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 12 ноября 2010 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и магнитного линейного дихроизма исследованы фазовый состав, электронное строение и магнитные свойства сверхтонких пленок кобальта (толщиной до 20 Å), формирующихся при напылении металла на поверхность кремния Si(111)7×7, находящуюся при комнатной температуре. Показано, что с увеличением покрытия на поверхности кремния последовательно образуются интерфейсный силицид кобальта и островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте. Рост металлической пленки кобальта начинается после нанесения  $\sim 7$  Å Co. Обнаружено, что ферромагнитное упорядочение системы, характеризующее намагниченностью вдоль поверхности образца, наступает после напыления  $\sim 6$  Å Co на стадии формирования твердого раствора Co–Si.

### Введение

Низкоразмерные структуры, образующиеся при нанесении тонких пленок кобальта на поверхность монокристаллического кремния, изучаются уже более двух десятилетий [1–10]. При этом основное внимание исследователей сначала привлекали проблема силицидообразования на поверхности кремния и технология получения эпитаксиальных пленок дисилицида кобальта с атомно-резкой межфазовой границей, находящихся широкое применение в современной твердотельной электронике. В последние годы в связи с бурным развитием спинтроники, повысился интерес к магнитным свойствам сверхтонких слоев кобальта. Однако проведение таких исследований является достаточно сложной задачей, требующей измерений *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума, и в литературе имеется лишь несколько соответствующих публикаций [11–14]. В работах [11,12], выполненных методом магнитооптического эффекта Керра, была определена размерная зависимость намагниченности сверхтонких пленок кобальта, формирующихся на чистой поверхности Si(111)7×7, а также покрытой тонким буферным слоем CoSi<sub>2</sub>. При этом в диапазоне покрытий, не превышавших 2.8 монослоя кобальта, был обнаружен „мертвый“ магнитный слой, который, по мнению авторов, являлся сплавом Co–Si. В последующих публикациях [13,14], выполненных методом сканирующей туннельной микроскопии, было продемонстрировано влияние морфологии поверхности пленок кобальта на их магнитные свойства, а также предложена новая трактовка „мертвого“ магнитного слоя как состоящего из CoSi<sub>2</sub>. Однако непосредственного анализа химического фазового состава формирующихся слоев в данных работах не проводилось, и влияние этого фактора на магнитные свойства пленок осталось невыясненным.

Цель настоящей работы — восполнить этот пробел. В ней впервые изучены *in situ* начальные стадии роста

пленки кобальта на грани Si(111)7×7 при одновременном анализе их фазового состава, электронной структуры и магнитных свойств.

### 1. Техника эксперимента

Основными методами исследования являлись фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и магнитный линейный дихроизм (МЛД) в эмиссии основных 3*p*-электронов Co. Эксперименты проводились в Российско-Германской лаборатории на синхротроне BESSY в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-10}$  mbar). Энергия фотонов менялась в диапазоне от 110 до 600 eV. Использовался спектрометр с 200-миллиметровым полусферическим анализатором, энергетическое разрешение которого (с учетом монохроматора) составляло 100 meV. Информацию об элементном и фазовом составе исследуемых объектов получали из анализа спектров остовных электронов различных химических элементов. При этом чувствительные к химическому состоянию атомов кремния спектры 2*p*-электронов Si подвергали компьютерному разложению на составляющие. Источником сведений об электронной структуре поверхности служили спектры фотовозбужденных валентных электронов. Атомная структура поверхности контролировалась методом дифракции медленных электронов.

Кремниевые подложки изготавливались из пластин монокристаллического кремния КЭФ-1, разориентация поверхности которых относительно низкоиндексной плоскости (111) составляла  $\sim 0.1^\circ$ . Очистка поверхности образцов проводилась стандартным способом: сначала химической обработкой *ex situ*, а затем высокотемпературным прогревом в глубоком вакууме [15]. Она обеспечивала получение атомно-чистой поверхности кремния, характеризующейся четкой дифракционной

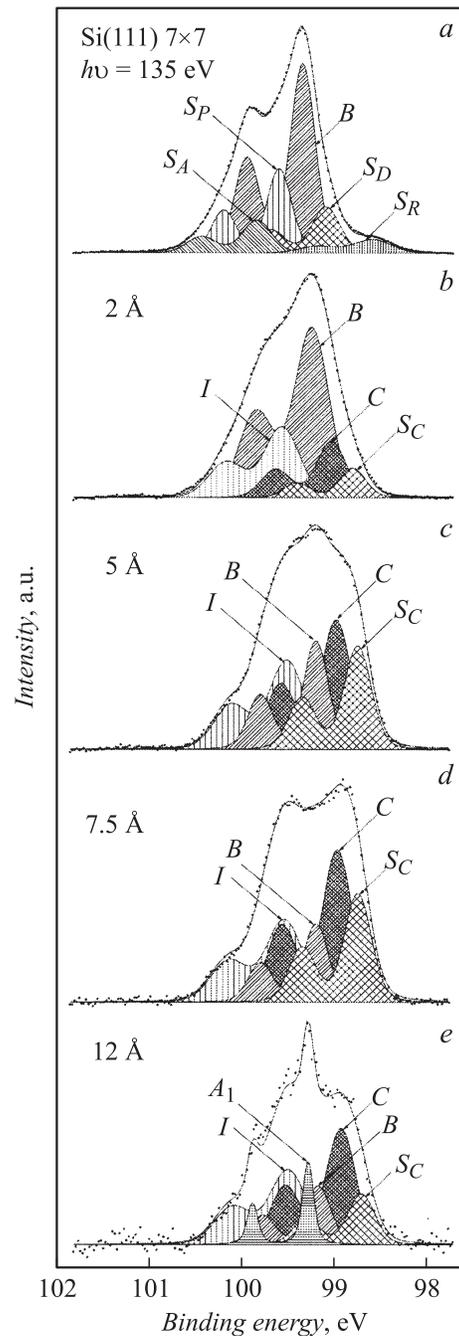
картинной типа Si(111)7×7. Пленки кобальта на поверхность подложек наносились при комнатной температуре с помощью тщательно обезгаженного источника, в котором стержень из особо чистого испаряемого металла нагревался электронной бомбардировкой. При этом скорость напыления, как правило, составляла 0.3 Å/min.

Магнитные свойства формируемых пленок исследовались *in situ* с помощью поверхностно-чувствительного метода, основанного на эффекте магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии 3*p*-электронов Co. Данный эффект состоит в том, что энергетическое положение и форма линии спектра, измеряемого в узком телесном угле вдоль нормали к поверхности образца, зависят от направления намагниченности пленки [16–19]. Намагничивание образцов осуществлялось с помощью пары катушек Гельмгольца, которые были расположены внутри вакуумной камеры. При пропускании через них импульсов тока возникало магнитное поле, ориентированное вдоль поверхности образца. Его напряженность составляла 10<sup>3</sup> мОе. В каждом эксперименте спектры 3*p*-электронов Co измерялись в режиме остаточной намагниченности для двух противоположных ориентаций магнитного поля.

## 2. Результаты и их обсуждение

Типичные спектры 2*p*-электронов Si, характеризующие рост пленки кобальта на поверхности Si(111)7×7, приведены на рис. 1. Для удобства сопоставления данных из измеренных спектров был вычтен фон неупруго рассеянных электронов и полученные кривые нормированы на максимумы их интенсивности. Здесь же представлены и результаты разложения спектров на элементарные составляющие, которые были получены с помощью стандартной процедуры, описанной, например, в работе [20].

Как видно из рисунка, исходный спектр чистой поверхности кремния состоит из объемной моды *B* и четырех поверхностных составляющих, обусловленных реконструкцией поверхности подложки. В соответствии с литературными данными, этими составляющими являются моды адатомов (*S<sub>A</sub>*), „rest“ атомов (*S<sub>R</sub>*), атомов пьедестала (*S<sub>P</sub>*) и димеров (*S<sub>D</sub>*) [21,22]. Нанесение 2 Å Co приводит к исчезновению всех поверхностных мод в Si-2*p*-спектре, что свидетельствует о том, что на данной стадии роста пленки на подложке уже не остаются оголенных участков кремния, обладающих реконструированной поверхностью. Вместе с тем в спектре появляются три новые моды — *I*, *C* и *S<sub>C</sub>* с энергиями связи, равными соответственно 99.54, 98.96 и 98.72 eV. Мода *C*, согласно данным работ [2,5,9], соответствует атому кремния, растворенным в кобальте, а мода *S<sub>C</sub>* является ее поверхностной составляющей. Что касается моды *I*, то она обусловлена интерфейсным силицидом CoSi, возникающим при взаимодействии атомов Co с кремнием на самой ранней стадии нанесения металла. На этом слое интерфейсного силицида и растет пленка твердого раствора Co–Si при последующем напылении



**Рис. 1.** Спектры фотовозбужденных 2*p*-электронов Si, измеренные для чистой (а) и покрытой кобальтом поверхности Si(111)7×7 (b–e), а также результаты разложения спектров на составляющие. Толщина покрытия указана на рисунках.

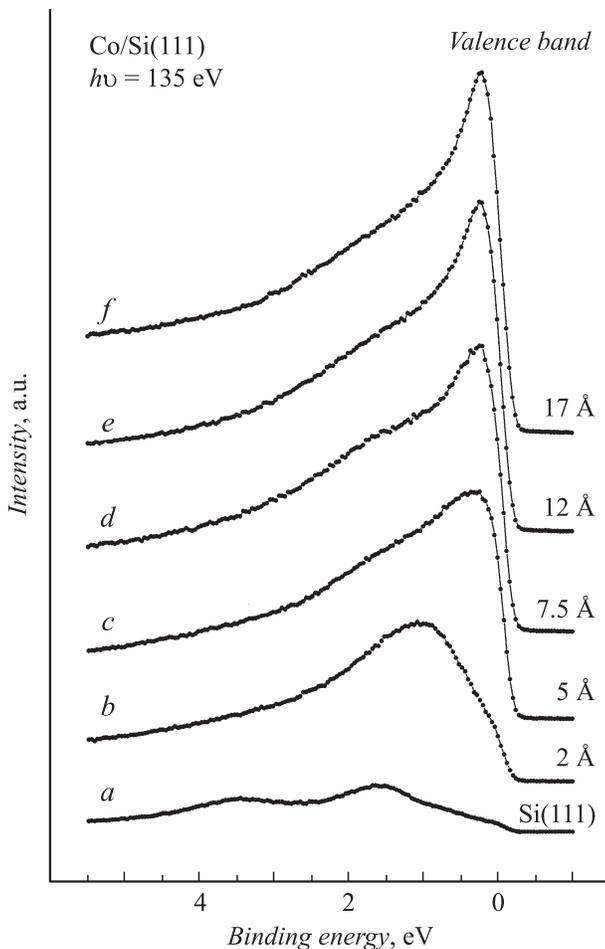
металла. При этом слабое изменение интенсивности моды *I* по сравнению с компонентной *C* свидетельствует об островковом механизме роста пленки твердого раствора.

Усиление в спектре кремния моды *C* и *S<sub>C</sub>* происходит в диапазоне покрытий до примерно 7 Å Co. При больших дозах напыления они ослабевают из-за начала роста пленки металлического кобальта. О формировании этой

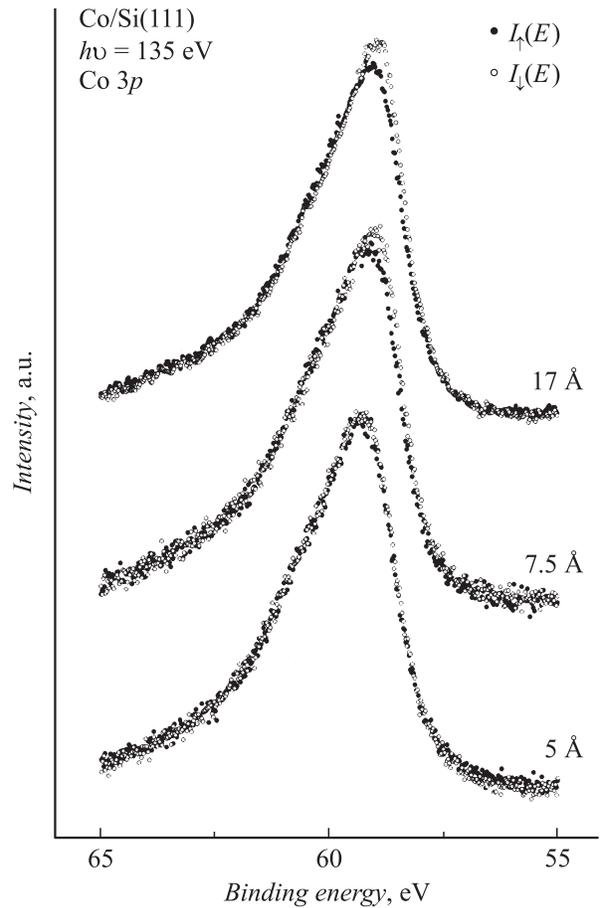
пленки также свидетельствуют характерные изменения спектров валентных электронов, показанных на рис. 2. При покрытиях, больших  $7.5 \text{ \AA}$  Co, они приобретают вид, типичный для образцов массивного кобальта. При этом в случае достаточно высоких покрытий ( $12.5 \text{ \AA}$  и более) в Si- $2p$ -спектре обнаруживается новая мода  $A_1$  с энергией связи, равной  $99.31 \text{ eV}$ , и аномально малой полушириной ( $0.15 \text{ eV}$ ). По аналогии с результатами работы [23] ее можно трактовать как моду, обусловленную адатомами кремния, локализованными на поверхности пленки кобальта.

Таким образом, нанесение атомов кобальта на поверхность Si(111) $7 \times 7$  при комнатной температуре сначала приводит к образованию тонкого слоя интерфейсного силицида CoSi, затем к росту островковой пленки твердого раствора кремния в кобальте и, наконец, к формированию металлической пленки кобальта, покрытой адсорбированными атомами Si.

Рассмотрим теперь результаты исследования магнитных свойств выращенных слоев. Типичные  $3p$ -спектры пленок Co разной толщины, измеренные после намагничивания образца в двух противоположных направлениях, приведены на рис. 3. Видно, что при малых дозах



**Рис. 2.** Спектры валентных электронов, измеренные для чистой (a) и покрытой кобальтом (b-f) поверхности Si(111) $7 \times 7$ . Толщина покрытия указана на рисунках.



**Рис. 3.** Спектры  $3p$ -электронов Co, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности образца, покрытого пленками кобальта различной толщины.

напыления и, в частности, при покрытии, равном  $5 \text{ \AA}$ , спектры  $I_{\uparrow}(E)$  и  $I_{\downarrow}(E)$  фактически совпадают. Это говорит об отсутствии эффекта МЛД, а следовательно и об отсутствии остаточной намагниченности пленок вдоль поверхности образца.

Эффект МЛД обнаруживается лишь при больших покрытиях. Он проявляется в том, что спектры  $I_{\downarrow}(E)$ , имеют более острый пик, чем спектры  $I_{\uparrow}(E)$ , и этот пик смещен в область больших энергий связи. Эта особенность спектров видна на рис. 3 для покрытий  $7.5$  и  $17 \text{ \AA}$ . Поэтому пленки, соответствующие данным покрытиям, являются ферромагнитными.

Для количественной оценки эффекта МЛД обычно используют магнитную асимметрию  $S(E)$ , определяемую следующей формулой [18]:

$$S(E) = \frac{I_{\uparrow}(E) - I_{\downarrow}(E)}{I_{\uparrow}(E) + I_{\downarrow}(E)}.$$

Отметим, что нормировка разностного спектра на сумму интенсивностей линий делает величину  $S$  безразмерной и не зависящей от содержания кобальта в анализируемой приповерхностной области. Непосредственной мерой остаточной намагниченности пленки является

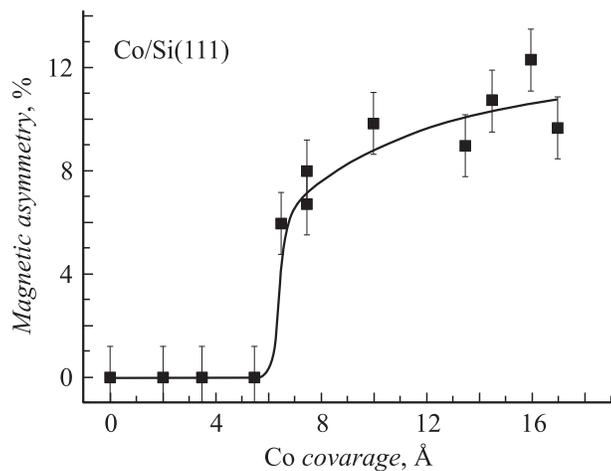


Рис. 4. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления кобальта на поверхность Si(111)7×7.

амплитуда магнитной асимметрии ( $A$ ), определяемая исходя из максимума и минимума зависимости  $S(E)$ :  $A = S(E)_{\max} - S(E)_{\min}$ .

Размерная зависимость величины  $A$ , полученная нами из всей совокупности измеренных спектров, показана на рис. 4. Из нее видно, что магнитное упорядочение пленок кобальта на кремнии носит пороговый характер и возникает при дозе напыления, равной примерно 6 Å. Следует отметить, что при данном покрытии на поверхности образца формируется островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте и, следовательно, именно эта фаза ответственна за появление ферромагнитных свойств рассматриваемой системы.

Отсутствие ферромагнитных пленок при покрытиях меньше 6 Å может быть обусловлено островковым механизмом их роста. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты работы [14], в которой показано, что при таких покрытиях на поверхности кремния формируются кластеры, средний диаметр которых составляет менее 5 nm. Между тем известно, что ансамбли столь малых частиц на немагнитных подложках обычно находятся в суперпарамагнитном состоянии, а появление ферромагнитных свойств коррелирует с порогом перколяции частиц на стадии образования сплошной пленки [24]. Именно такой переход недавно был обнаружен в сверхтонких слоях железа, наносимых на поверхность кремния, покрытую буферным слоем  $\text{CoSi}_2$  толщиной 0.8 nm [25]. Он наблюдался при покрытии, равном 4.5 монослоя. При этом средний размер островков железа составлял  $\sim 3.5$  nm, что довольно близко к соответствующим параметрам рассматриваемой нами системы.

Возвращаясь к рис. 4, следует обратить внимание на дальнейший (более медленный) рост амплитуды магнитной асимметрии, наблюдающейся при увеличении покрытия в области за порогом ферромагнитного упорядочения системы. Как видно из рисунка, величина  $A$  при этом возрастает от  $\sim 7\%$  при покрытии 7.5 Å,

до  $\sim 11\%$  при 17 Å. Этот эффект обусловлен ростом пленки кобальта на поверхности образца, которая постепенно замещает в анализируемом приповерхностном слое пленку твердого раствора, характеризующую меньшей остаточной намагниченностью.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе обнаружены определенные корреляции в изменениях фазового состава и магнитных свойств сверхтонких пленок, формирующихся при нанесении кобальта на поверхность Si(111)7×7. Показано, в частности, что ферромагнитное упорядочение системы носит пороговый характер и наступает при дозе Co, составляющей  $\sim 6$  Å. Оно, по-видимому, происходит на стадии перколяции островковой пленки твердого раствора кремния в кобальте, которая при меньших дозах напыления находилась в суперпарамагнитном состоянии. Рост пленки металлического кобальта, наблюдаемый при покрытиях более 7 Å Co, приводит к дальнейшему более медленному увеличению остаточной намагниченности анализируемого приповерхностного слоя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-02-00632) и Российско-германской лаборатории в HZB BESSY.

## Список литературы

- [1] Derrien J. // Surf. Sci. 1986. Vol. 168. P. 171–183.
- [2] Boscherini F., Joyce J.J., Ruckman M.W., Weaver J.H. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 9. P. 4216–4221.
- [3] Gallego J.M., Miranda R., Molodtsov S., Laubschat C., Kaindl G. // Surf. Sci. 1990. Vol. 239. P. 203–212.
- [4] Bulle-Lieuwma C.W.T., van Ommen A.H., Hornstra J., Aussems C.N.A.M. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. N 5. P. 2211–2224.
- [5] Tangelov G., Aufustin P., Stober P.J., Fauster Th. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 11. P. 7535–7542.
- [6] Pirri C., Ho S. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. N 10. P. 114407.
- [7] Takahashi F., Irie T., Shi J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. Vol. 169–170. P. 315–319.
- [8] Gomoyunova M.V., Pronin I.I., Gall N.R., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. // Surf. Sci. 2005. Vol. 578. P. 174–182.
- [9] Pan J.S., Kiu R.S., Zhang Z. et al. // Surf. Sci. 2006. Vol. 600. P. 1308–1318.
- [10] Dash S.P., Goll D., Carstanjen H.D. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 132109–132111.
- [11] Tsay J.S., Yang C.S., Liou Y., Yao Y.D. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 8. P. 4967–4969.
- [12] Tsay J.S., Yao Y.D., Wang K.C., Cheng W.C., Yang C.S. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 8766–8770.
- [13] Tsay J.S., Fu T.Y., Lin M.H., Yang C.S., Yao Y.D. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 102506 (3).
- [14] Chang H.W., Tsay J.S., Hung Y.C., Yuan F.T., Chan W.Y., Su W.B., Chang C.S., Yao Y.D. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 09D124 (3).

- [15] *Pronin I.I., Gomoynova M.V., Malygin D.E., Vyalikh D.V., Dedkov Yu.S., Molodtsov S.L.* // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 104914.
- [16] *Roth Ch., Hillebrecht F.U., Rose J.B., Kisker E.* // Phys. Rev. Lett. 193. Vol. 70. N 22. P. 3479–3486.
- [17] *Sirotti F., Rossi G.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 22. P. 15 682–15 687.
- [18] *Janke-Gilman N., Hochstrasser M., Willis R.F.* // Phys. Rev. B. Vol. 70. P. 184439.
- [19] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Вялых Д.В., Дедков Ю.С., Молодцов С.Л.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып.3. С. 533–536.
- [20] *Gomoynova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E., Voronchihin A.S., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L.* // Surf. Sci. 2007. Vol. 601. P. 5069–5076.
- [21] *Karlsson C.J., Landemark E., Chao Y.-C. et al.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 8. P. 5767–5770.
- [22] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1–34.
- [23] *Sirotti F., DeSantis M., Jin X., Rossi G.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 16. P. 11 134–11 143.
- [24] *Shiratsuchi Y., Yamamoto M., Bader S.D.* // Progr. Sur. Sci. 2007. Vol. 82. P. 121-160.
- [25] *Garreau G., Hajjar S., Bubendorff J.L., Pirri C., Berling D., Mehdaoui A., Stephan R., Wetzel P., Zabrocki S., Gewinner G., Boukari S., Beaurepaire E.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 094–430.