

11;12

## Утрата реконструкции поверхности кремния при адсорбции кобальта

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль,  
С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2002 г.

Изучена адсорбция кобальта на реконструированной поверхности кремния  $\text{Si}(100)2 \times 1$  при комнатной температуре. Исследования проведены для субмонослойных покрытий методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения ( $\sim 140 \text{ meV}$ ) с использованием синхротронного излучения ( $h\nu = 130 \text{ eV}$ ). Анализ изменений формы линии  $\text{Si } 2p$  спектра, обнаруженных в процессе нанесения кобальта, показал, что адсорбция металла приводит к утрате реконструкции исходной поверхности подложки. Полученные результаты объяснены моделью, согласно которой адатомы, поступающие на поверхность кремния, встраиваются в его верхний монослой, занимая позиции между четырьмя атомами  $\text{Si}$  и образуя ряды, параллельные направлениям  $\langle 110 \rangle$  подложки.

Система  $\text{Co/Si}(100)$  представляет большой научный и практический интерес благодаря возможности формирования эпитаксиальной атомно-резкой межфазовой границы  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  и сочетанию у  $\text{CoSi}_2$  ряда ценных свойств, таких как высокая проводимость, термическая устойчивость и др. Особенно перспективным представляется использование низко-размерных структур  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  в сверхбольших интегральных схемах. Однако до настоящего времени остаются неясными некоторые вопросы, касающиеся самых ранних стадий формирования  $\text{CoSi}_2$  на  $\text{Si}(100)2 \times 1$ . В частности, альтернативный характер носят утверждения авторов относительно того, имеет ли место химическое взаимодействие атомов кобальта первого монослоя с подложкой, приводящее к образованию  $\text{CoSi}_2$ -подобного соединения при комнатной температуре [1–6]. Неоднозначны и мнения авторов относительно мест адсорбции атомов  $\text{Co}$  на поверхности  $\text{Si}(100)2 \times 1$  [6,7].

Эффективным методом изучения атомных процессов, протекающих на поверхности твердого тела, является фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения, исследующая энергии связи основных электронов, которые, как известно, зависят от физико-химического состояния анализируемых атомов [8]. Ранние стадии силицидообразования в системе Co/Si(100) изучались данным методом лишь в немногих работах [1,5,9] и притом с разрешением, не превышавшим  $\sim 350$  meV, когда дублет кремния  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  почти не разрешался. В настоящей работе, посвященной исследованию адсорбционной стадии взаимодействия кобальта с поверхностью Si(100) $2 \times 1$ , описываются результаты эксперимента, проведенного с более высоким энергетическим разрешением, что позволило получить новую информацию о механизме рассматриваемого процесса.

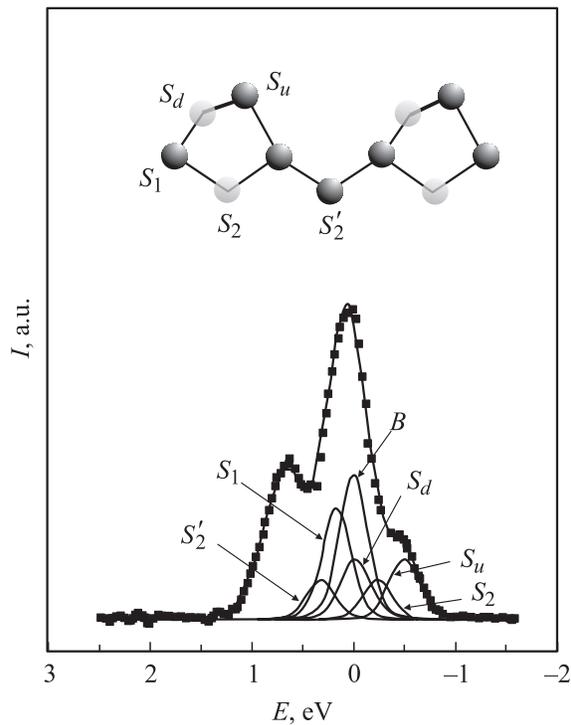
Исследование проведено на Российско-Германском канале синхротронного излучения, недавно введенном в эксплуатацию на накопительном кольце BESSY II. Измерения проводились при энергии фотонов  $h\nu = 130$  eV, которая соответствует области наибольшей поверхностной чувствительности при возбуждении основных уровней Si  $2p$ . При этом суммарное энергетическое разрешение анализатора и монохроматора составляло  $\sim 140$  meV. В работе использовались образцы, изготовленные из монокристаллических кремниевых пластиин КЭФ-1, разориентация поверхности которых относительно грани (100) была менее  $0.1^\circ$ . Перед загрузкой в камеру фотоэлектронного спектрометра они подвергались химической обработке по методу Шираки [10], а затем прогревались в сверхвысоком вакууме. При этом максимальная температура кристалла составляла  $1200^\circ\text{C}$  при выдержке 30 s. Скорость охлаждения образцов не превышала  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ . Такая процедура обеспечивала получение реконструированной поверхности Si(100) $2 \times 1$ , свободной от углеродных и кислородных загрязнений, что подтверждалось наблюдением соответствующей картины ДМЭ и спектрами фотоэлектронов. Напыление кобальта на поверхность подложки осуществлялось с помощью тщательно обезгаженного источника, в котором проволока из особо чистого Co нагревалась электронной бомбардировкой. Длительность экспозиций составляла 30 s, и перед каждой из них источник разогревался в течение 2 min в условиях, когда пучок атомов кобальта не попадал на поверхность кристалла. Скорость напыления металла составляла  $1.2$  ML/min (за один монослой атомов кобальта принималось покрытие, содержащее  $6.8 \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, что равно концентрации атомов

кремния на поверхности подложки). Измерения проводились при комнатной температуре в вакууме  $1.2 \cdot 10^{-8}$  Па.

Данные, полученные нами для образцов кремния с чистой поверхностью, иллюстрируются рис. 1, на котором показан типичный Si 2*p*-спектр с вычтенным фоном и результаты его компьютерного моделирования. Прежде чем перейти к анализу представленных данных, отметим, что из-за обрыва трансляционной симметрии на границе кристалла с вакуумом атомы поверхностного слоя находятся в особом положении по сравнению с объемом. Это приводит к сдвигу энергий связи остовных электронов и к появлению новых поверхностных компонент в наблюдаемом спектре [8]. В случае реконструированной поверхности, когда количество атомов, находящихся в неэквивалентных позициях, увеличивается, число таких компонент возрастает и происходит дальнейшее усложнение спектра. Реконструкция поверхности кремния типа  $2 \times 1$  заключается, как известно, в формировании рядов асимметричных димеров (схематически показанных в верхней части рис. 1), которые ориентированы вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  подложки [11].

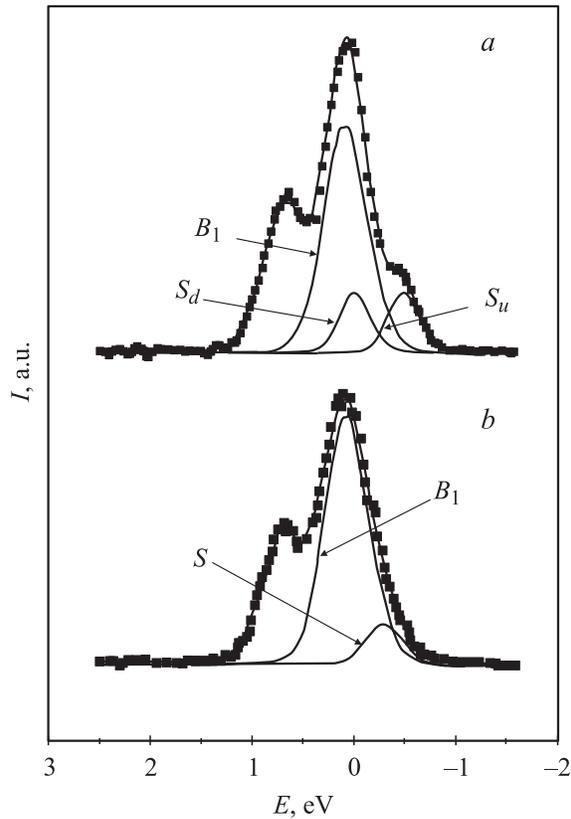
Проблему интерпретации Si 2*p*-спектра рассматриваемой поверхности активно изучают уже более десяти лет. К настоящему времени разработаны две близкие, хотя и несколько различающиеся между собой модели. В основополагающей работе [12] было показано, что наряду с объемной модой (*B*) имеется четыре поверхностные составляющие. Происхождение двух из них ( $S_u$  и  $S_d$ ), характеризуемых отрицательным и положительным энергетическими сдвигами, связывается с верхними и нижними атомами асимметричных димеров. Третья компонента ( $S_1$ ) с положительным сдвигом приписывается атомам первого монослоя, находящегося непосредственно под рядами димеров. Наконец, четвертая мода  $S_2$ , имеющая отрицательный сдвиг, связывается с атомами второго, более глубокого слоя. Согласно второй модели [13], мода  $S_d$  лежит вблизи объемной компоненты в отрицательной области сдвигов, а составляющая  $S_2$  расщеплена на две и приписывается атомам второго слоя, которые различаются между собой тем, что над одними из них имеются атомы димеров ( $S_2$ ), а над другими ( $S'_2$ ) их нет.

Анализируя полученный спектр (рис. 1), мы опирались на вторую из описанных выше моделей его формирования. Все моды спектра описывались Voigt функциями [13], обычно используемыми для этих целей. Последние представляют собой свертки функций Лоренца, учитывающих время жизни дырки на остоном уровне, и распределений



**Рис. 1.** Фотоэлектронный  $2p$ -спектр поверхности  $\text{Si}(100)2 \times 1$ , измеренный при  $h\nu = 130 \text{ eV}$ , и результат его разложения на объемную ( $B$ ) и поверхностные составляющие, интерпретация которых схематически показана в верхней части рисунка.

Гаусса, описывающих фоновное уширение линий и энергетическое разрешение прибора. При разложении спектра на составляющие варьировались ширины линий, их энергетические положения и интенсивности. Наилучшее согласие расчетов с экспериментом было достигнуто в случае, когда полуширины функций Лоренца составляли  $70 \text{ meV}$ , а Гауссовых распределений —  $300 \text{ meV}$ . При этом расщепление дублета  $2p$  считалось фиксированным и принималось равным  $608 \text{ meV}$ , а отношение интенсивностей  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  составляющих равнялось



**Рис. 2.** Фотоэлектронные  $2p$ -спектры чистой поверхности кремния (*a*) и покрытой  $0.6 \text{ ML Co}$  (*b*), а также результат их разложения на составляющие. Для наглядности представления данных моды  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S'_2$  и  $B$  (см. рис. 1) объединены в составляющую  $B_1$ .

двум. Полученные результаты представлены на рис. 1, где показаны относительные интенсивности поверхностных  $2p_{3/2}$  мод спектра, а также суммарная кривая, которая достаточно хорошо воспроизводит результаты измерений. Найденные значения энергетических сдвигов поверхностных компонент спектра относительно его объемной моды

равны:  $-510 \text{ meV}$  ( $S_u$ ),  $-240 \text{ meV}$  ( $S'_2$ ),  $90 \text{ meV}$  ( $S_d$ ),  $180 \text{ meV}$  ( $S_1$ ),  $330 \text{ meV}$  ( $S_2$ ). Они находятся в удовлетворительном согласии с результатами работы [13], что подтверждает правильность рассмотренной модели.

Данные, характеризующие адсорбцию кобальта на поверхности кремния при комнатной температуре, иллюстрируются рис. 2, где Si 2*p*-спектр, измеренный после нанесения 0.6 ML Co, сопоставлен со спектром чистой подложки. Обращает на себя внимание сильное изменение формы линии в области правого склона кривой, где исчезает ступенька, характерная для реконструированной поверхности Si(100)2 × 1. Для анализа обнаруженных изменений новый спектр был также разложен на объемную и поверхностные составляющие. Результат компьютерного моделирования показан на рис. 2. Видно, что отмеченный выше эффект объясняется исчезновением поверхностных составляющих  $S_u$  и  $S_d$ , связанных с асимметричными димерами исходной реконструированной поверхности, и появлением новой моды  $S$  с энергетическим сдвигом  $-290 \text{ meV}$  относительно объемной моды.

Отсутствие в спектре компонент асимметричного димера означает, что адсорбция кобальта приводит к атомной перестройке поверхности кремния. Предположение о том, что в ходе этого процесса асимметричные димеры просто трансформируются в симметричные, подобно тому, как это имеет место, например, при адсорбции щелочных металлов на поверхности Si(100)2 × 1 [14], не выдерживает критики. В таком случае интенсивность новой моды должна была бы соответствовать монослою атомов кремния, но этого не наблюдается на эксперименте, поскольку она оказывается существенно более слабой. Объяснить полученные результаты можно лишь, сделав вывод об утрате исходной реконструкции поверхности подложки в процессе адсорбции кобальта. Следует подчеркнуть, что в пользу такого заключения свидетельствуют и данные работы [4], полученные методом протяженной тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения (EXAFS). Что же касается мест адсорбции, то, согласно недавним теоретическим расчетам энергий атомов Co с атомами Si [7], энергетически наиболее выгодными на поверхности Si(100)2 × 1, оказываются посадочные места с наибольшим числом межатомных связей. Эта тенденция обусловлена высокой валентностью атомов кобальта. Поэтому в согласии с [4] мы полагаем, что атомы кобальта локализуются в верхнем слое нереконструированной поверхности Si(100) между четырьмя атомами Si. При этом они

образуют семь межатомных связей с подложкой. В первую координационную сферу атомов Co входят два атома кремния, находящиеся во втором от поверхности слое, которые участвуют в образовании мостиковых связей. Вторую координационную сферу составляют пять атомов кремния. Четыре из них окружают адатом и находятся в верхнем моноатомном слое. По-видимому, именно при взаимодействии этих атомов с кобальтом и происходит замыкание оборванных связей подложки. Пятый атом Si расположен непосредственно под адатомом в третьем приповерхностном слое.

Переходя от адсорбции одиночных атомов Co к случаю больших субмонослойных покрытий, необходимо учесть, что у каждого атома нереконструированной поверхности Si(100) имеется по две оборванные связи. Следует ожидать, что насыщение этих связей при взаимодействии с адатомами будет наиболее эффективным, если атомы кобальта адсорбируются на поверхности либо в шахматном порядке, либо образуют ряды атомов, подобные рядам димеров на поверхности Si(100) $2 \times 1$ . При этом вторая модель представляется нам более вероятной, так как в ее пользу свидетельствует сохранение дифракционной картины типа  $(2 \times 1)$  в области субмонослойных покрытий (а по данным [4] и при больших покрытиях вплоть до 2.5 ML). В этом случае насыщающее покрытие кобальта равно 0.5 монослоя и тот факт, что при нанесении 0.6 ML Co вся поверхность кристалла утрачивает реконструкцию, говорит в пользу описанной выше картины адсорбции.

Обратимся теперь к интерпретации новой моды Si 2*p*-спектра, возникающей при адсорбции кобальта. Прежде всего, отметим, что малая интенсивность этой линии свидетельствует в пользу ее соответствия атомам кремния второго слоя, с которыми адатомы Co и образуют наиболее короткие мостиковые связи. Указанные атомы Si заэкранированы атомами верхнего слоя, а также встроенными в него атомами адсорбата, также играющими существенную роль в ослаблении рассматриваемой моды. Что же касается отрицательного знака ее энергетического сдвига, то, согласно [9], такой сдвиг характерен для так называемого adamantane дисилицида [15], образующегося при заполнении тетраэдрических полостей в кристаллической решетке кремния атомами кобальта, а рассмотренные выше посадочные места адатомов как раз соответствуют положению атомов Co на поверхности такого силицида.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что при комнатной температуре нанесение на поверхность

Si(100) $2 \times 1$  приводит к утрате ее реконструкции. Это обусловлено тем, что адсорбированные атомы Со встраиваются в верхний монослой атомов кремния, занимая положения с четырехкратной симметрией между атомами подложки и группируясь в ряды, параллельные направлениям  $\langle 110 \rangle$  поверхности Si(100).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-02-17288), МПНТ (Госконтракт № 40.012.1.1.1152) и Российско-Германской лаборатории на BESSY II.

## Список литературы

- [1] *Gallero J.M., Miranda R., Molodtsov S. et al. // Surf. Sci. 1990. V. 239. P. 203–212.*
- [2] *Starke U., Weiss W., Rangelov G. et al. // Surf. Sci. 1996. V. 352. P. 89–93.*
- [3] *Weiss W., Starke U., Heinz K. et al. // Surf. Sci. 1996. V. 347. P. 117–127.*
- [4] *Meyrheim H.L., Döbler U., Puschmann A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 11. P. 5738–5744.*
- [5] *Rangelov G., Augustin P., Stober J. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. N 11. P. 7535–7542.*
- [6] *Cho W.S., Kim J.Y., Park N.G. et al. // Surf. Sci. 2000. V. 453. L 309–L 314.*
- [7] *Horsfield A.P., Kenny S.D., Fujitany H. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 245 332 (6).*
- [8] *Egelhoff J.W.F. // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 6. P. 253.*
- [9] *Rangelov G., Fauster Th. // Surf. Sci. 1996. V. 365. P. 403–410.*
- [10] *Ishizaka A., Shiraki Y. // J. Electrochim. Soc. 1986. V. 133. N 4. P. 666–670.*
- [11] *Yang W.S., Jona F., Marcus P.M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 2049–2059.*
- [12] *Landemark E., Karlsson C.J., Chao Y.-C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. N 10. P. 1588–1591.*
- [13] *Pi T.-W., Ouyang C.-P., Wen J.-F. et al. // Surf. Sci. 2002. V. 514. P. 327–331.*
- [14] *Chao Y.-C., Johansson L.S.O., Karlsson C.J. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 4. P. 2579–2586.*
- [15] *Lambrech W.R.L., Christensen N.E., Blöchl P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 5. P. 2493–2503.*