

06;11

Взаимодействие кобальта с поверхностью окисленного кремния

© 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
Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik,
Technische Universität Dresden,
D-01062 Dresden, Germany
E-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2004 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения впервые изучены начальные стадии роста CoSi_2 на поверхности $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ с участием кислорода. Исследована эволюция электронной структуры поверхности как в процессе ее окисления, так и последующего нанесения кобальта и отжига образцов. Обнаружено, что атомы кобальта проникают в область межфазовой границы окись кремния–кремний даже при комнатной температуре, и установлена роль этого эффекта в улучшении морфологических характеристик формирующейся эпитаксиальной пленки CoSi_2 .

Тонкие пленки дисилицида кобальта, эпитаксиально выращенные на поверхности монокристаллического кремния, являются важными объектами современной твердотельной электроники. Однако получение совершенных нанометровых пленок CoSi_2 на поверхности $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$, используемой в кремниевой технологии, наталкивается на ряд трудностей, связанных с несплошностью формируемых в процессе твердофазного синтеза пленок и появлением разориентированных с подложкой зерен дисилицида кобальта [1–3]. В работах [4–6] было показано, что структурное совершенство и морфология пленок CoSi_2 могут быть заметно улучшены при предварительном окислении поверхности подложки. Однако предположения, высказанные в работах [4–6] относительно механизма, ответственного за эффект, не согласуются друг с другом. Целью настоящей работы было выяснение роли кислорода в процессе силицидообразования в данной системе. Для этого мы впервые исследовали начальные стадии роста дисилицида кобальта на окис-

ленной поверхности кремния методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней при использовании синхротронного излучения.

Работа выполнена на российско-германском синхротронном канале BESSY II в сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полным энергетическим разрешением ~ 130 meV. Регистрировались Si 2*p* остовные электроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности кристалла. Образцы кремния изготовлялись из монокристаллических пластин КЭФ-1, и разориентация их поверхности относительно грани (100) не превышала 0.1° . Образцы подвергались химической обработке по методу Шираки [7], а далее кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°C и медленно остывали до комнатной температуры. В результате получали поверхность Si(100)-2 \times 1, не содержащую кислородных и углеродных загрязнений. Элементный состав поверхности контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии. Окисление поверхности монокристалла кремния проводилось при комнатной температуре путем экспозиции в атмосфере кислорода при давлении $\sim 10^{-7}$ Торр. Экспозиция составляла 10^4 Ленгмюр. Кобальт наносился на поверхность образца со скоростью ~ 1 ML/min ($1 \text{ ML} = 6.8 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$, что соответствует концентрации атомов кремния на грани (100)). Измерения проводились при комнатной температуре в вакууме $1.2 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Типичные Si 2*p* спектры с вычтенным фоном, полученные для образцов кремния с чистой поверхностью, после их экспозиции в кислороде и последующего нанесения различных количеств кобальта (1.5, 4 и 8 ML) показаны на рис. 1. Из приведенных данных видно, что взаимодействие кислорода с поверхностью Si(100)-2 \times 1 существенно меняет спектр. Так, наряду с уменьшением интенсивности линий чистого кремния исчезает плечо на правом склоне линии $2p_{3/2}$ дублета (мода верхних атомов димеров подложки [8–11]) и увеличивается провал между подуровнями $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ (в области, где находится мода атомов второго слоя реконструированной поверхности). Указанные изменения вызваны перестройкой поверхности кристалла, происходящей при ее окислении. С окислением кремния связано и появление в спектре новых составляющих с положительными энергетическими сдвигами. Эти моды наблюдаются в широком (около 4 eV) диапазоне энергий связи остовных электронов от 100.5 до 104 eV. Согласно литературным данным [12–14], они соответствуют окисным фазам кремния с разной

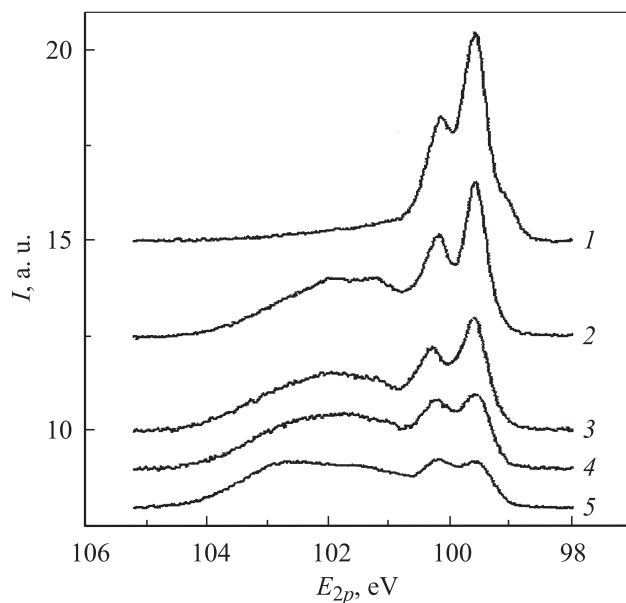


Рис. 1. Спектры $2p$ фотоэлектронов кремния, измеренные при $h\nu = 130$ eV после окисления монокристаллического кремния и последующего нанесения кобальта. 1 — исходная поверхность Si(100)- 2×1 , 2 — окисленная поверхность, 3 — 1.5 ML Co, 4 — 4 ML, 5 — 8 ML.

валентностью от +1 до +4 и свидетельствуют о формировании на поверхности кристалла окисного слоя сложного состава. При этом фазы с низкой валентностью (Si^{+1} и Si^{+2}) непосредственно контактируют с чистым кремнием, а фазы Si^{+3} и Si^{+4} локализованы у поверхности окисленного образца. Отмеченное выше отсутствие в спектре кремния моды верхних атомов димеров, характерной для реконструированной поверхности Si(100)- 2×1 , показывает, что образовавшийся на поверхности кристалла окисный слой в пределах чувствительности метода является сплошным.

Нанесение кобальта на поверхность окисленного кремния также модифицирует спектр. При этом основные изменения претерпевают линии чистого кремния, а окисные моды меняются мало. Можно отметить лишь небольшое уменьшение их интенсивности. Из этого следует, что

наносимые на поверхность образца атомы кобальта не остаются на ней, а проникают под окисный слой. Действительно, если этого бы не происходило, формирующаяся на поверхности образца пленка кобальта должна была бы сильно экранировать сигнал окисного слоя, что не наблюдается. Заметим, что слабое уменьшение интенсивности окисных фаз могло бы иметь место также в случае, если бы наносимые атомы кобальта собирались на поверхности в трехмерные островки. Но в этой ситуации не должна была бы заметным образом меняться форма линии спектра чистого кремния, которая, как указано выше, претерпевает сильные изменения. Все это позволяет сделать вывод о том, что атомы кобальта не образуют на поверхности образца металлической пленки, а проникают под окисный слой и накапливаются в области межфазовой границы окисный слой–кремний.

Что же касается изменений самих линий чистого кремния, то они состоят, во-первых, в сильном падении интенсивности $2p$ дублета и, во-вторых, в выравнивании интенсивности максимумов, соответствующих его $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ подуровням. Последний результат особенно четко виден в спектре, измеренном после нанесения восьми монослоев кобальта. Известно, что при напылении кобальта на чистую поверхность Si(100)- 2×1 на ней формируется пленка твердого раствора Co–Si. С ростом ее толщины концентрация атомов кремния у поверхности убывает и при толщине, превышающей 6–7 ML, уже растет пленка чистого металла. При этом следует подчеркнуть, что мода спектра, соответствующая твердому раствору Co–Si, характеризуется отрицательным энергетическим сдвигом [15–18]. В нашем случае такой моды не наблюдается и, следовательно, в области межфазовой границы окисный слой–кремний фаза твердого раствора не образуется. Формирующаяся же пленка кобальта экранирует сигнал чистого кремния, и поэтому линии $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ затухают с ростом ее толщины. Отмеченное выше выравнивание интенсивностей этих максимумов может быть объяснено наличием в области пика $2p_{1/2}$ „хвоста“ линии окисной фазы Si^{+1} . Действительно, как показывают оценки, основанные на разложении Si $2p$ спектра окисленного кремния на составляющие [13,14,19], вклад моды Si^{+1} в кажущуюся интенсивность пика $2p_{1/2}$ кремния составляет 15–20%. Поэтому для того чтобы интенсивности пиков $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ сравнялись, надо ослабить сигнал чистого кремния лишь в 4–5 раз, для чего количество нанесенного кобальта оказывается вполне достаточным.

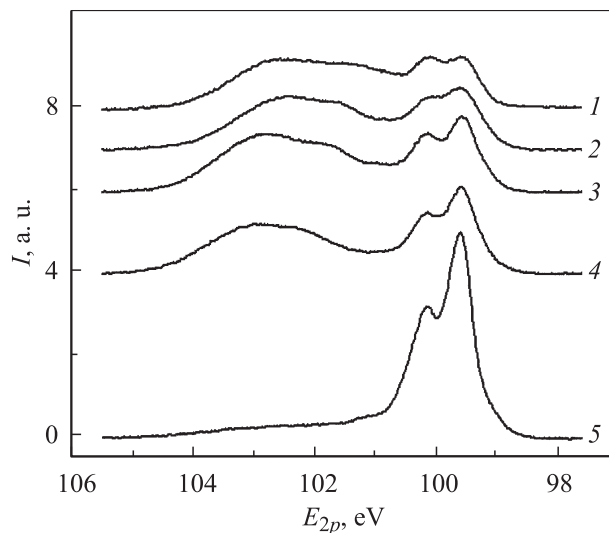


Рис. 2. Спектры $2p$ фотоэлектронов кремния ($h\nu = 130$ eV), измеренные после отжига образца до различных температур. 1 — спектр исходного образца с пленкой кобальта толщиной 8 ML, 2 — после отжига до 250°C , 3 — 400°C , 4 — 750°C , 5 — 850°C .

Обратимся теперь к последнему этапу эксперимента — отжигу образцов, данные для которого представлены на рис. 2. Изменения в спектрах обнаруживаются при достижении температур около 250°C . Они проявляются в изменении соотношения интенсивностей пиков с энергиями связи ~ 99.5 и ~ 100 eV. Интенсивность подуровня $2p_{3/2}$ вновь начинает превышать интенсивность пика $2p_{1/2}$, и при дальнейшем росте температуры отжига этот эффект усиливается. Кроме того, наблюдается некоторое сближение рассматриваемых пиков. Причиной наблюдаемых изменений является уменьшение степени экранирования мода чистого кремния пленкой кобальта, которая постепенно рассасывается в результате протекания твердофазной реакции кобальта с кремнием и формирования в области межфазовой границы дисилицида кобальта. В свою очередь мода дисилицида кобальта, как известно, характеризуется энергией связи, близкой к моде чистого кремния. Величина ее энергетического сдвига положительна и составляет

~ 250 meV [15–18]. Перекрытие мод кремния и дисилицида кобальта и приводит к отмеченному выше сближению энергетических положений рассматриваемых пиков.

Процесс силицидообразования в данной системе охватывает диапазон температуры примерно до 400°C . Дальнейшее ее повышение (до $\sim 750^\circ\text{C}$) хотя и приводит к некоторой трансформации спектра, но не очень существенной. Сопоставление полученных данных с результатами работы [18], в которой исследовалась система Co/Si, позволяет заключить, что температурный интервал протекания реакции твердофазного синтеза CoSi_2 при наличии кислорода оказывается практически тем же, что и в его отсутствие.

Что касается окисных мод кремния, то в диапазоне температур 250 – 750°C их изменения не носят радикального характера. Наблюдается лишь некоторая деформация соответствующей области спектра, обусловленная перераспределением окисных составляющих — усиливаются окисные моды высокой валентности и ослабляются моды низкой валентности. В целом же окисный слой сохраняется на поверхности образца во всей области температур протекания твердофазного синтеза CoSi_2 , и следовательно, реакция силицидообразования протекает под этим слоем. Отсюда можно сделать вывод, что данный слой не может играть роль диффузионного барьера для атомов кобальта в процессе силицидообразования, как это полагалось в работах [1,20].

Исчезновение окисных мод кремния обнаруживается после повышения температуры отжига до 850°C . При этом существенно возрастает интенсивность остальной части спектра, которая более не экранируется пленкой окиси кремния, находившейся на поверхности образца. В результате форма линий становится очень схожей с Si 2p спектром эпитаксиальной пленки дисилицида кобальта, сформированной на поверхности кремния без участия кислорода [18]. Основное отличие состоит в отсутствии поверхностной моды верхних атомов димеров кремния, характерной для системы Co/Si и обусловленной частичным оголением поверхности подложки в результате отжига до столь высоких температур. Отсутствие этой моды в нашем случае свидетельствует о лучшей морфологии пленки дисилицида кобальта, сформированной на поверхности окисленного кремния.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу следующего механизма влияния кислорода на процесс силицидообразования в данной системе. Известно, что при твердофазном синтезе CoSi_2 на

поверхности Si(100)-2×1, как правило, возникают зерна дисилицида кобальта, разориентированные с подложкой, например CoSi₂(221) [1, 3]. Их возникновение обусловлено массопереносом материала подложки и ее фасетированием, препятствующим росту эпитаксиальной пленки CoSi₂(100) и ухудшающим ее морфологию [1–3]. Наличие же на поверхности образца окисного слоя пространственно ограничивает область протекания реакции силицидообразования и затрудняет атомные перестройки, связанные с изменением объема. В этом, по-видимому, и состоит положительная роль предварительного окисления поверхности монокристаллического кремния.

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

Список литературы

- [1] *Jimenez J.R., Schowalter L.J., Hsiung L.M.* et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1990. V. 8. N 3. P. 3014–3018.
- [2] *Bulle-Lieuwma C.W.T., van Ommen A.H., Hornstra J.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. N 5. P. 2211–2224.
- [3] *Gomoyunova M.V., Pronin I.I., Valdaitsev D.A.* et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2002. V. 3/4. P. 163–176.
- [4] *Tung T.R.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. N 24. P. 3461–3463.
- [5] *Tung T.R.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. Part 1. N 3B. P. 1650–1654.
- [6] *Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H.* et al. // *Surf. Sci.* 1999. V. 438. P. 116–122.
- [7] *Ishizaka A., Shiraki Y.* // *J. Electrochim. Soc.* 1986. V. 133. N 4. P. 666–670.
- [8] *Landemark E., Karlsson C.J., Chao Y.-C.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. N 10. P. 1588–1591.
- [9] *Pi T.-W., Hong I.-H., Cheng C.-P.* et al. // *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 2000. V. 163–167. P. 327–331.
- [10] *Koh H., Kim J.W., Choi W.H.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. N 7. P. 073306(4).
- [11] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29. № 12. С. 25–32.
- [12] *Hollinger G., Himpfel F.J.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. N. 6. P. 3651–3653.
- [13] *Hoshino Y., Nishimura T., Nakada T.* et al. // *Surf. Sci.* 2001. V. 488. P. 249–255.
- [14] *Morgen P., Jensen T., Gundlach C.* et al. // *Computational Materials Science.* 2001. V. 21. P. 481–487.

- [15] *Gallego J.M., Miranda R., Molodtsov S. et al. // Surf. Sci. 1990. V. 239. P. 203–212.*
- [16] *Rangelov G., Augustin P., Stober J. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. N 11. P. 7535–7542.*
- [17] *Rangelov G., Fauster Th. // Surf. Sci. 1996. V. 365. P. 403–410.*
- [18] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 8. С. 1519–1522.*
- [19] *Yeom H.W., Hamamatsu H., Ohta T. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. N 16. P. R10413–R10416.*
- [20] *Takahashi F., Irie T., Shi J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 169, 170. P. 315–319.*