

13,05

Начальные стадии роста и магнитные свойства пленок кобальта на поверхности Si(100)2×1

© И.И. Пронин¹, М.В. Гомоюнова¹, С.М. Соловьев¹, О.Ю. Вилков^{2,3}, Д.В. Вялых³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия³ Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany

E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2010 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии Co 3*p*-электронов исследованы начальные стадии роста пленок кобальта на поверхности Si(100)2×1 и выявлена динамика изменения их фазового состава, электронной структуры и магнитных свойств с ростом покрытия в диапазоне 1–20 Å. Показано, что рост пленки металлического кобальта начинается при покрытии, равном ~ 7 Å. Этому процессу предшествуют стадии формирования интерфейсного силицида кобальта и твердого раствора Co–Si. Обнаружено также, что при дозах напыления, меньших 15 Å, поверхность образца покрыта сегрегированным кремнием. Ферромагнитное упорядочение пленки в плоскости поверхности носит пороговый характер и возникает при дозе напыления, равной ~ 6 Å. Дальнейшее увеличение покрытия в диапазоне 8–16 Å приводит к более медленному возрастанию остаточной намагниченности пленки.

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

1. Введение

Взаимодействию атомов кобальта с поверхностью монокристаллического кремния посвящено достаточно много публикаций, краткий обзор которых можно найти в работах [1–3]. Большинство исследований было нацелено на формирование эпитаксиальных пленок CoSi₂, представляющих большой интерес для развития микроэлектроники. В последние годы актуальной стала проблема изучения магнитных гетероструктур Co/Si, перспективность которых обусловлена возможностью их сочетания со стандартными элементами электронных устройств, создаваемых с помощью кремниевой технологии [4–6]. Разработка новых приборов на этой основе требует детального знания того, как протекает ферромагнитное упорядочение интерфейса Co/Si в процессе его формирования. Однако таких сведений в литературе все еще очень мало. Причина, по-видимому, кроется в том, что из-за высокой реакционной способности интерфейса и окисляемости тонких пленок кобальта на воздухе анализировать их магнитные свойства необходимо *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума. Этим критериям, насколько нам известно, удовлетворяют лишь работы [7–9], в которых изучались сверхтонкие слои кобальта, сформированные только на одной грани кремния — Si(111). В первой из них, выполненной методом поверхностного магнитооптического эффекта Керра, было обнаружено, что на ранней стадии нанесения металла (до 2.1 монослоя Co) на поверхности кремния

образуется „мертвый“ магнитный слой, который по мнению авторов, скорее всего, является раствором Co–Si. В последующих публикациях [8,9] было показано, что пленки кобальта, формирующиеся в диапазоне покрытий 3–9 монослоев (2.4–7.2 Å), являются ферромагнитными, а ось их легкого намагничивания имеет относительно поверхности наклонную ориентацию, которая связана с шероховатостью формирующегося слоя. Следует, однако, заметить, что анализ химического фазового состава формирующихся пленок в данных исследованиях не проводился.

В настоящей работе мы попытались расширить круг исследованных объектов, впервые изучив начальные стадии роста пленок Co на другой важной грани кремния — Si(100). Целью работы было установление взаимосвязи между их фазовым составом, электронной структурой и магнитными свойствами.

2. Техника эксперимента

Эксперименты проводились в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HZB BESSY (Берлин). Пленки кобальта формировались на атомно-чистой поверхности Si(100)2×1 в условиях сверхвысокого вакуума ($6 \cdot 10^{-10}$ mbar). Скорость напыления составляла 0.3 Å/min. Исследуемые образцы изготавливались из пластинок монокристаллического кремния КЭФ-1, разориентация поверхности которых относительно плоскости (001) не превышала 0.2°. Очистка поверхности

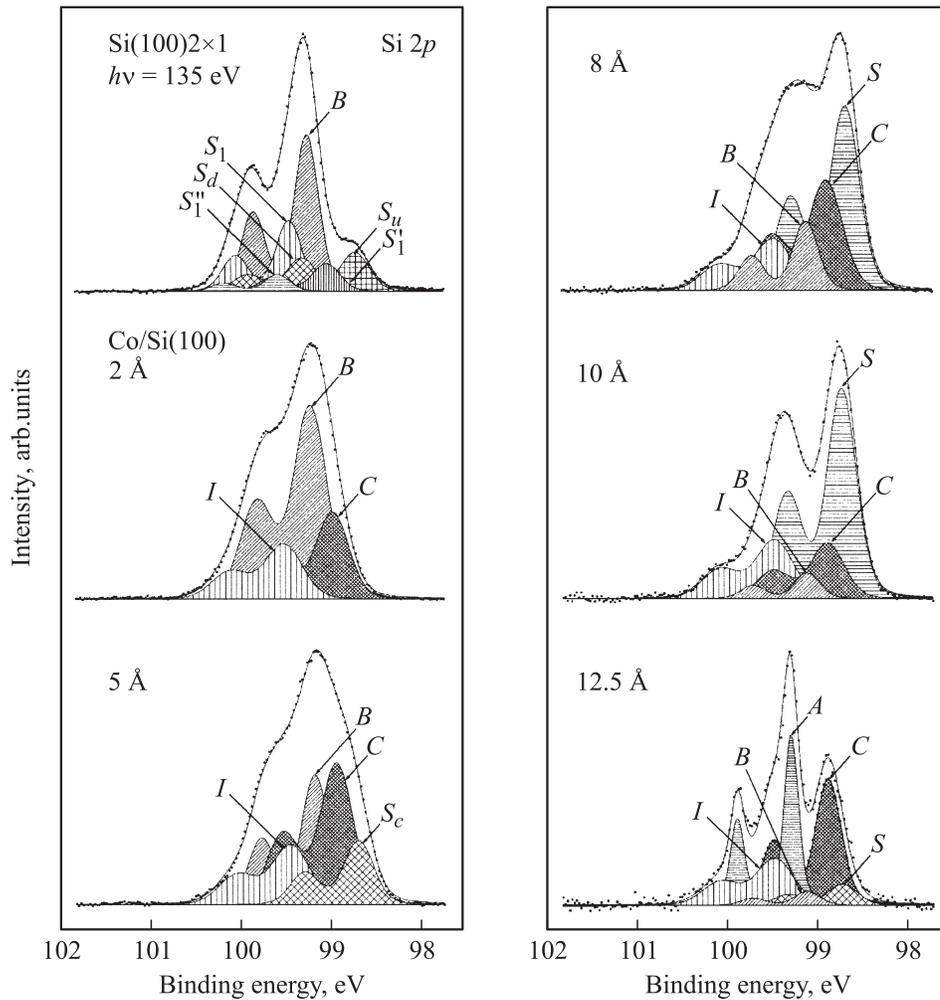


Рис. 1. Спектры $2p$ -электронов кремния, измеренные для разных доз напыления кобальта на поверхность $\text{Si}(100)2\times 1$ при комнатной температуре. Различной штриховкой обозначены моды спектров, полученные в результате их разложения на составляющие.

образцов проводилась стандартным способом — обработкой *ex situ* по методу Ширази с последующим отжигом в сверхвысоком вакууме [2]. Атомная структура поверхности контролировалась методом дифракции медленных электронов.

Основным методом анализа электронного строения поверхностных слоев являлась фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения. Энергия фотонов обычно составляла 135 eV, а энергетическое разрешение спектрометра (с учетом монохроматора) — 100 meV. Фазовый состав формирующихся пленок определялся на основе анализа спектров валентных и основных Si $2p$ -электронов, обладающих высокой чувствительностью к химическому состоянию атомов кремния и их локальному окружению [10].

Изучение магнитных свойств пленок проводилось *in situ* с помощью поверхностно-чувствительного метода магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии Co $3p$ -электронов [11–14]. Эффект состоит в том,

что при регистрации электронов в узком телесном угле вдоль нормали к поверхности образца энергетическое положение и форма Co $3p$ -линии оказываются зависящими от направления намагниченности пленки металла в плоскости поверхности. Для намагничивания образцов мы использовали две катушки Гельмгольца, помещенные внутрь вакуумной камеры. Пропусканием через них импульсов тока создавалось магнитное поле напряженностью 10^3 Oe, достаточное для насыщения намагниченности образцов. В каждом из опытов спектры Co $3p$ -электронов измерялись в режиме остаточной намагниченности для двух противоположных ориентаций магнитного поля. Эксперименты проводились при комнатной температуре в вакууме 10^{-10} mbar.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Формирование пленок кобальта на кремнии. Исходный спектр основных Si $2p$ -элект-

ронов поверхности Si(100)2×1 и типичные спектры, измеренные после нанесения на нее возрастающих доз кобальта, показаны на рис. 1. Для наглядности представления данных спектры приведены с вычтенным фоном и нормированы на максимумы интенсивности. На этом же рисунке показаны и результаты компьютерного разложения измеренных спектров на составляющие, которые были получены с помощью стандартной процедуры, описанной в работе [15].

Исходный спектр чистого кремния, как известно, состоит из объемной составляющей B и ряда поверхностных мод, обусловленной реконструкцией поверхности Si(100)2×1. Это моды верхних и нижних атомов димеров (S_u и S_d), атомов первого слоя (S_1) и атомов второго слоя (S'_1 и S''_1) [16,17]. Представленные на рис. 1 результаты разложения измеренного спектра на перечисленные моды хорошо согласуются с литературными данными.

Нанесение на поверхность подложки 2 Å кобальта приводит, как видно из рисунка, к исчезновению поверхностных мод, что свидетельствует об утрате поверхностью кремния ее реконструкции. Вместо этих мод возникают две новые составляющие — I и C , характеризующиеся соответственно положительным (0.2 eV) и отрицательным (−0.4 eV) энергетическими сдвигами относительно моды B . Мода C согласно имеющимся литературным данным соответствует твердому раствору кремния в кобальте [2,18,19], а мода I — интерфейсному силициду, возникающему вследствие химического взаимодействия атомов металла с кремниевой подложкой [20]. Этот силицид, как показано в работе [3], имеет состав CoSi, и его образование авторы объясняют диффузией атомов Co в поверхностные слои кремния. Более быстрый рост интенсивности моды C по сравнению с модой I , наблюдаемый при дальнейшем нанесении кобальта (5 Å), свидетельствует о том, что слой твердого раствора кобальта в кремнии образуется на интерфейсном силициде CoSi.

Усиление моды C в спектре Si 2*p*-электронов сопровождается появлением и ростом новой составляющей S , которая характеризуется отрицательным относительно моды C энергетическим сдвигом −0.4 eV. Такая величина сдвига типична для поверхностных компонент, сопутствующих объемным модам в спектрах твердых растворов и силицидов [10,20]. Поэтому компоненту S можно отождествить с поверхностной модой твердого раствора Co–Si, которая обусловлена атомами кремния, находящимися в его верхнем слое, либо атомами Si, сегрегированными на поверхности.

Абсолютная интенсивность моды C увеличивается в диапазоне покрытий до 6.5 Å и уменьшается при дальнейшем нанесении кобальта. Падение пика кремния объясняется формированием на поверхности образца пленки чистого кобальта, экранирующего эмиссию Si 2*p*-электронов из пленки раствора Co–Si. Однако одновременно с уменьшением интенсивности моды C происходит заметное усиление моды S , которая становится доминирующей в спектрах, соответствующих

покрытиям 8 и 10 Å Co. Это указывает на сегрегацию кремния на поверхности самой растущей пленки кобальта. Эффект избыточного накопления кремния на поверхности металлов, а также их силицидов наблюдается в ряде работ и был объяснен меньшей величиной поверхностной энергии кремния по сравнению с металлом [21,22].

При достижении покрытия 12.5 Å, как видно из рис. 1, происходит еще одна трансформация спектра. В нем почти исчезает мода S сегрегированного кремния и вновь усиливается мода C . Однако при этом она становится существенно более узкой. Если раньше ее полуширина составляла ~400 meV, то в данном случае она равна 300 meV, что свидетельствует об изменении состояния атомов кремния в данной фазе. Кроме того, в спектре появляется новая мода A с энергетическим сдвигом 0.17 eV относительно моды B и аномально малой полушириной, равной 150 meV, которую в соответствии с результатами работы [21] можно рассматривать, как обусловленную адатомами кремния, находящимися на поверхности пленки кобальта. Наличие этих атомов согласуется с выводом о почти полном исчезновении фазы сегрегированного кремния, которое может происходить из-за проникновения атомов Si в поверхностные слои пленки кобальта и сопровождаться образованием богатой кобальтом силицидной фазы.

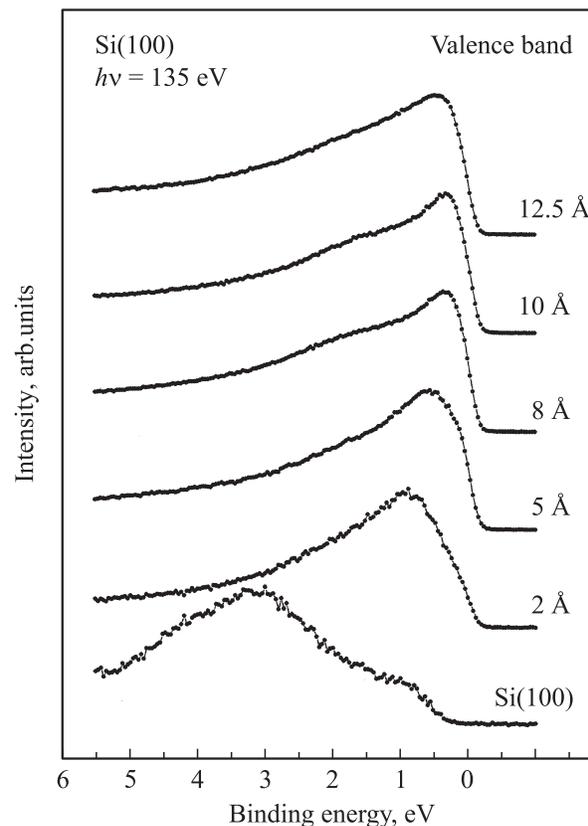


Рис. 2. Спектры валентных электронов, полученные для разных доз напыления кобальта на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре.

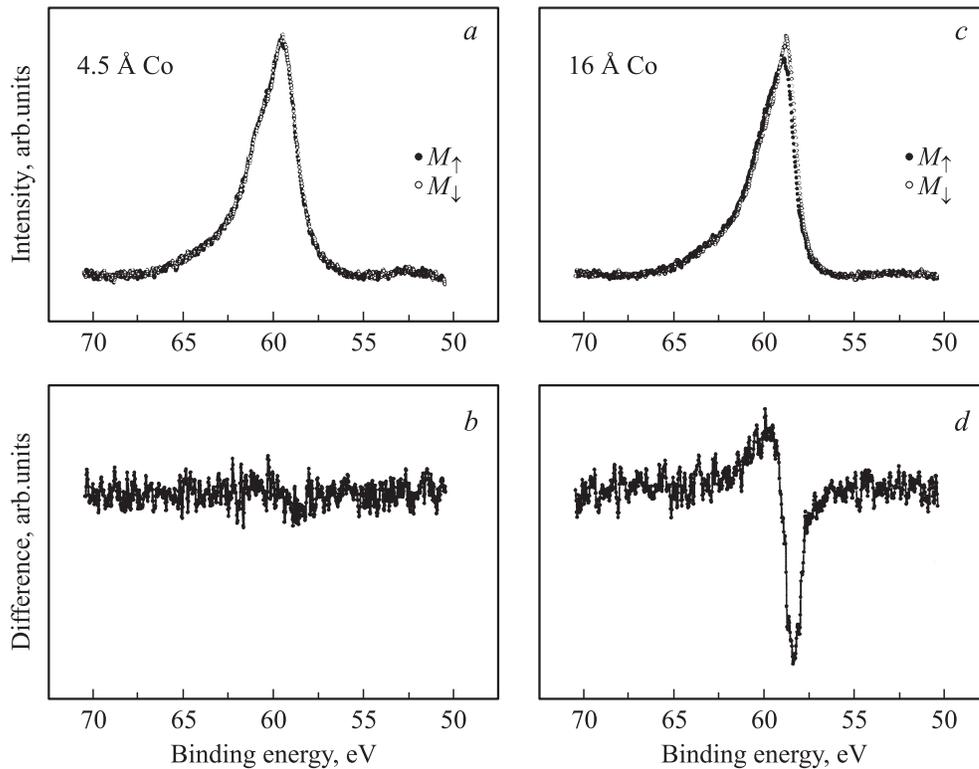


Рис. 3. Спектры $3p$ -электронов кобальта, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности образца, на поверхность которого нанесено 4.5 (a) и 16 Å (c) кобальта. b и d — разностные спектры.

Обратимся теперь к спектрам валентных электронов (рис. 2). Видно, что они также чувствительны к напылению кобальта. Нанесение пленки с эффективной толщиной 2 Å приводит к появлению пика в области энергий связи около 1 eV. При последующем увеличении дозы напыления его интенсивность возрастает, а энергия связи уменьшается, и при покрытиях, равных 8 – 10 Å Co, спектр приобретает вид, типичный для образцов массивного кобальта. Таким образом, динамика изменения спектров валентной зоны подтверждает результаты, полученные на основе анализа Si $2p$ -спектров.

3.2. Магнитные свойства пленок кобальта на кремнии. Рассмотрим теперь результаты исследования магнитных свойств пленок, формирующихся на поверхности Si(100) 2×1 при комнатной температуре (рис. 3). На рис. 3, a показаны два Co $3p$ -спектра, измеренные после нанесения на поверхность кремния 4.5 Å кобальта. Они были получены в условиях, когда образец намагничивался в двух диаметрально противоположных направлениях (M_{\uparrow} и M_{\downarrow}), лежащих в плоскости его поверхности. Видно, что спектры $I_{\uparrow}(E)$ и $I_{\downarrow}(E)$ практически совпадают. Для выявления их различий была построена разностная кривая $I_{\uparrow}(E) - I_{\downarrow}(E)$, показанная на рис. 3, b. Однако и она с точностью до шумов равна нулю во всем приведенном диапазоне энергий, что свидетельствует об отсутствии эффекта магнитного линейного дихроизма. Эффект обнаруживается в области больших покрытий. Его иллюстрируют

данные рис. 3, c, полученные после напыления 16 Å кобальта. Видно, что спектр $I_{\downarrow}(E)$, соответствующий M_{\downarrow} , характеризуется более острым пиком, смещенным в область меньших энергий связи, чем спектр $I_{\uparrow}(E)$ образца, намагниченного в противоположном направлении. При этом в разностной кривой (рис. 3, d) появляются четкие максимум и минимум, которые соответствуют подуровням мультиплетта с магнитными квантовыми числами $m_j = \pm 3/2$ [12].

Магнитную асимметрию спектров обычно оценивают величиной $S(E)$, определяемой по формуле: $S(E) = [I_{\uparrow}(E) - I_{\downarrow}(E)] / [I_{\uparrow}(E) + I_{\downarrow}(E)]$. Нормировка разностной кривой на сумму интенсивностей линий превращает S в безразмерную величину и делает ее не зависящей от содержания кобальта в анализируемой приповерхностной области образца. Количественной же характеристикой эффекта магнитного линейного дихроизма в целом служит амплитуда магнитной асимметрии A , определяемая следующей формулой: $A = \{ \max[S(E)] - \min[S(E)] \} \cdot 100\%$. Эта величина является непосредственной мерой ферромагнитного упорядочения поверхности и определяется ее остаточной намагниченностью [13].

Размерная зависимость величины A , представленная как функция эффективной толщины слоя нанесенного кобальта, изображена на рис. 4. Видно, что ферромагнитное упорядочение пленки носит пороговый характер и возникает при дозе напыления, равной ~ 6 Å. Как

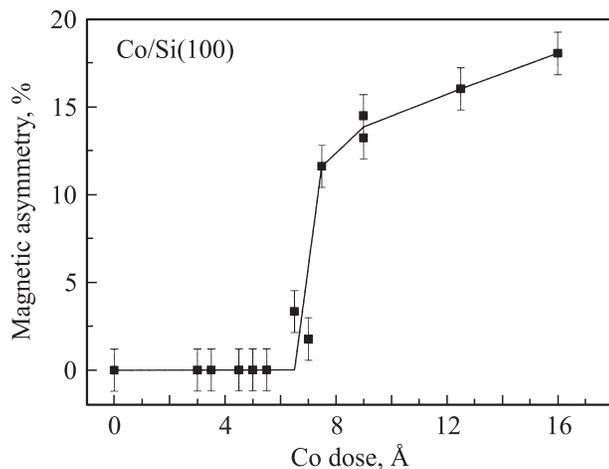


Рис. 4. Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от дозы напыления кобальта на поверхность Si(100)2×1.

следует из описанных выше результатов, оно наступает на стадии формирования на поверхности образца слоя твердого раствора кремния в кобальте. Поэтому мы полагаем, что данная фаза в отличие от интерфейсного силицида CoSi не является ответственной за образование „мертвого“ магнитного слоя на поверхности образца. Отсутствие же ферромагнитных свойств пленки при дозах напыления менее 6 Å Co может быть обусловлено островковым механизмом ее роста. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты работы [9], в которой показано, что при таких покрытиях на поверхности кремния формируются кластеры, средний диаметр которых составляет примерно 50 Å. Между тем известно, что ансамбли столь малых частиц на немагнитных подложках часто демонстрируют суперпарамагнитное поведение, а появление ферромагнитных свойств коррелирует с порогом перколяции пленок, наблюдаемым при покрытиях порядка нескольких Å [23,24]. Следует также отметить, что найденное нами значение порога ферромагнитного упорядочения пленки кобальта несколько превышает аналогичную величину, приведенную в работах [8,9] для пленок, сформированных на поверхности Si(111), но согласуется с данными, полученными для системы Fe/Si(100) [25,26]. Отмеченные различия могут быть обусловлены влиянием топографии поверхности пленок, весьма чувствительной к изменению условий их роста.

Из рис. 4 также видно, что увеличение покрытия в диапазоне 8–16 Å сопровождается дальнейшим возрастанием амплитуды магнитной асимметрии, хотя скорость ее роста значительно ниже, чем в непосредственной близости от порога ферромагнитного упорядочения пленки. Отмеченное увеличение величины A , по-видимому, связано с сращением пленки металлического кобальта на поверхности образца, происходящим в этом же интервале покрытий. При этом увеличению остаточной намагниченности пленки может также способствовать

постепенное уменьшение количества кремния, сегрегированного на поверхности образца.

4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить ряд корреляций в изменениях фазового состава и магнитных свойств сверхтонких пленок, формирующихся на поверхности Si(100)2×1 при нанесении кобальта. Обнаружено, в частности, что при малых покрытиях на поверхности кремния последовательно образуется интерфейсный силицид CoSi и твердый раствор Co–Si. Этот раствор сначала не обладает остаточной намагниченностью в плоскости поверхности, но при дозах напыления, превышающих 6 Å, становится ферромагнитным. Показано, что рост пленки металлического кобальта, которая характеризуется более высокой остаточной намагниченностью, чем слой твердого раствора Co–Si, наливается при покрытии, равном ~ 7 Å. Установлено также, что в диапазоне покрытий до ~ 15 Å поверхность пленки кобальта покрыта тонким слоем сегрегированного кремния.

Список литературы

- [1] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, Th. Fauster. Phys. Rev. B **49**, 7535 (1994).
- [2] M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, N.R. Gall, S.L. Molodtsov, D.V. Vyalikh. Surf. Sci. **578**, 174 (2005).
- [3] S.P. Dash, D. Goll, H.D. Carstanjen. Appl. Phys. Lett. **90**, 132 109 (2007).
- [4] C. Quirós, J.I. Martín, L. Zárate, M. Vélez, J.M. Alameda. Phys. Rev. B **71**, 024 423 (2005).
- [5] N. Yaacoub, Ch. Meny, C. Ulhaq-Bouillet, M. Acosta, P. Panissod. Phys. Rev. B **75**, 174 402 (2007).
- [6] S.M. Vaividares, C. Quirós, A. Mirone, J.-M. Tonnerre, S. Stanesco, P. Bencok, Y. Souche, L. Zárate, J.I. Martín, M. Vélez, N.B. Brookes, J.M. Alameda. Phys. Rev. B **78**, 064 406 (2008).
- [7] J.S. Tsay, C.S. Yang, Y. Liou, Y.D. Yao. J. Appl. Phys. **85**, 4967 (1999).
- [8] J.S. Tsay, Y.D. Yao, K.S. Wang, W.C. Cheng, C.S. Yang. J. Appl. Phys. **91**, 8766 (2002).
- [9] H.W. Chang, J.S. Tsay, Y.C. Hung, F.T. Yuan, W.Y. Chan, W.B. Su, C.S. Chang, Y.D. Yao. J. Appl. Phys. **101**, 09D124 (2007).
- [10] M.V. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ **74**, 10, 1 (2004).
- [11] Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker. Phys. Rev. Lett. **70**, 3479 (1993).
- [12] F. Sirotti, G. Rossi. Phys. Rev. B **49**, 15 682 (1994).
- [13] N. Janke-Gilman, M. Hochstasser, R.F. Willis. Phys. Rev. B **70**, 184 439 (2004).
- [14] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, Д.В. Вялых, Ю.С. Дедков, С.Л. Молодцов. ФТТ **50**, 533 (2008).
- [15] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, Д.Е. Малыгин, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. ФТТ **47**, 1901 (2005).
- [16] T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, J.-F. Wen, L.-C. Tien, J. Hwang, C.-P. Cheng, G.K. Wertheim. Surf. Sci. **514**, 327 (2002).

- [17] H. Koh, J.W. Kim, W.H. Choi, H.W. Yeom. *Phys. Rev. B* **67**, 073 306 (2003).
- [18] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, Th. Fauster. *Surf. Sci.* **307**, 264 (1994).
- [19] G. Rangelov, Th. Fauster. *Surf. Sci.* **365**, 403 (1996).
- [20] M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronichikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **601**, 5069 (2007).
- [21] F. Sirotti, M. De Santis, X. Jin, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 11 134 (1994).
- [22] J. Avila, A. Mascaraque, C. Teederescu, E.G. Michel, M.C. Acerisio. *Surf. Sci.* **377–379**, 856 (1997).
- [23] C. Martinez Boubeta, C. Clavero, J.M. Garcia-Martin, G. Armelles, A. Cebollada, L.I. Balcells, J.L. Menendez, F. Pairo, A. Cornet, M.F. Toney. *Phys. Rev. B* **71**, 014 407 (2005).
- [24] P. Torelly, S. Benedetti, P. Luches, L. Gragnaniello, J. Fujii, S. Valeri. *Phys. Rev. B* **79**, 035 408 (2009).
- [25] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, S.L. Molodtsov. *J. Appl. Phys.* **104**, 104 914 (2008).
- [26] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, S.L. Molodtsov. *J. Appl. Phys. A* **94**, 467 (2009).