

06;11

Энергия связи $2p$ -электронов кремния и $3p$ -электронов кобальта в силицидах кобальта

© М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин

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

Поступило в Редакцию 6 июня 2011 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения впервые определены энергии связи $Si\ 2p$ - и $Co\ 3p$ -электронов для всех четырех стабильных силицидов кобальта — Co_3Si , Co_2Si , $CoSi$ и $CoSi_2$. Силициды формировались в идентичных экспериментальных условиях на трех основных гранях кремния ($Si(100)$, $Si(110)$, $Si(111)$) с помощью метода твердофазной эпитаксии.

При взаимодействии атомов кобальта с поверхностью кремния может возникать целый ряд силицидов (Co_3Si , Co_2Si , $CoSi$ и $CoSi_2$), перспективных для использования в твердотельной электронике и спинтронике [1]. Одним из основных методов идентификации формирующихся цилиндрических фаз является фотоэлектронная спектроскопия, и в частности анализ энергий связи основных $Si\ 2p$ - и $Co\ 3p$ -электронов. Однако значения этих параметров, приводимые в литературе для одних и тех же силицидов, сильно различаются между собой. Так, например, в случае $CoSi_2$ энергия связи $2p$ -электронов кремния, согласно работе [2], равна 98.85 eV. В то же время в работе [3] для нее приводится значение 99.50 eV, а в статье [4] — 99.10 eV. Видно, что разброс данных составляет 0.65 eV, что по порядку величины соответствует различию энергий связи в пределах всего семейства силицидов кобальта. Следует также отметить, что в большинстве работ приводятся результаты, полученные лишь для одного-двух силицидов кобальта, сформированных на какой-либо одной грани монокристаллического кремния. Таким образом, имеющиеся литературные данные неоднозначны и носят довольно разрозненный характер.

В данной работе определены энергии связи Si 2*p*- и Co 3*p*-электронов для всех стабильных фаз силицидов кобальта. Они получены в идентичных экспериментальных условиях на основе систематического исследования твердофазных реакций силицидообразования, проведенного для трех основных граней кремния — Si(100), Si(111) и Si(110).

Работа выполнена методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения (100 meV) с применением синхротронного излучения. Энергия фотонов составляла 135 eV. Формирование силицидных фаз на атомно-чистой поверхности монокристаллического кремния проводилось в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-8} Pa) методом твердофазной эпитаксии. Пленки кобальта толщиной до 2 nm наносились на поверхность подложек при комнатной температуре со скоростью 0.03 nm/min. Далее проводились изохронные отжиги образцов до различных температур, постепенно повышавшихся до 600°C.

Результаты исследования начальных стадий роста пленок кобальта на реконструированных поверхностях Si(100) 2×1 и Si(111) 7×7 описаны в недавних работах [5,6]. В них показано, что в обоих случаях процесс начинается с формирования тонкого слоя силицида кобальта, на котором растет островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте. С ростом толщины пленки концентрация кремния в растворе убывает и, начиная с покрытий, равных 0.7–0.8 nm, на поверхности образца образуется пленка металла, частично покрытая сегрегированным кремнием. Как установлено в данной работе, сходным образом процесс протекает и на грани Si(110) 16×2 . В этом случае формируются те же фазы, что и на гранях Si(100) и Si(111), а полное затухание линии Si 2*p* в фотоэлектронном спектре также происходит при нанесении пленки кобальта толщиной около 2 nm.

Последующий отжиг образцов до температуры 260–320°C, стимулировавший твердофазные реакции силицидообразования, во всех случаях вновь приводил к появлению линии Si 2*p* в спектре. Однако ее форма отличалась от наблюдавшейся на начальных стадиях нанесения пленок Co и была специфичной для каждой поверхности кремния. Динамика дальнейшего изменения формы линии Si 2*p*-спектра с повышением температуры отжига иллюстрируется рис. 1, на котором представлены данные для системы Co/Si(110), соответствующие температурам 400 и 500°C. Здесь же показаны и результаты разложения спектров на составляющие, которое проводилось с помощью стандартной процедуры, описанной в [5,6]. Видно, что характерный вид

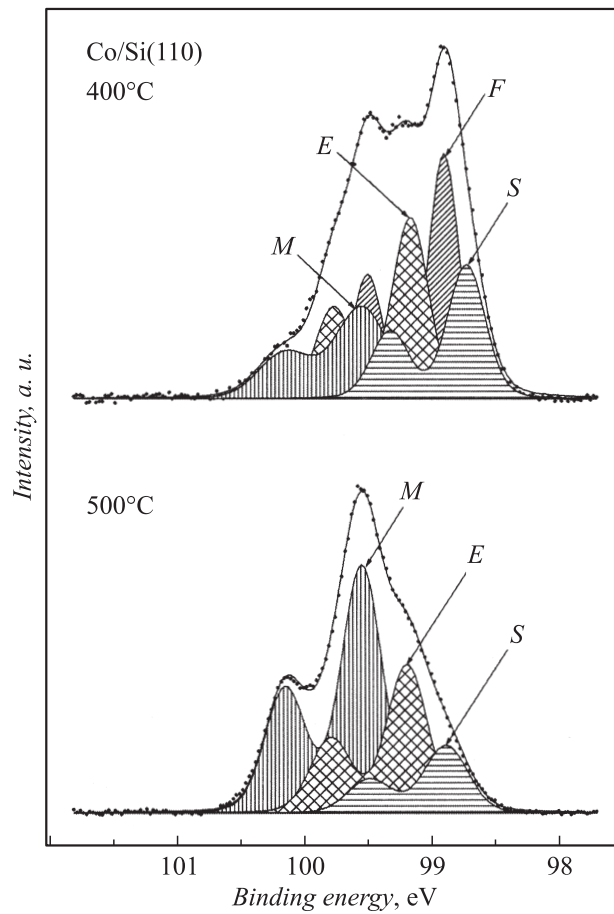


Рис. 1. Спектры фотовозбужденных Si 2*p*-электронов, измеренные после нанесения на поверхность Si(110) пленки кобальта толщиной 1.8 nm и отжига образца до температур 400 и 500°C. Моды *E*, *F* и *M* соответствуют фазам Co₂Si, Co₃Si и CoSi.

спектров обусловлен вкладом нескольких компонент. Это, в частности, моды *M*, *E*, *F* и *S*, которые соответствуют силицидам CoSi, Co₂Si, Co₃Si, а также кремнию, сегрегированному на поверхности образца. Хотя

Таблица 1. Энергия связи $2p_{3/2}$ -электронов кремния (eV) в силицидах кобальта

Подложка	Co ₃ Si	Co ₂ Si	CoSi	CoSi ₂
Si(100)	98.94 ± 0.03	99.15 ± 0.03	99.58 ± 0.03	99.27 ± 0.03
Si(110)	98.96 ± 0.03	99.18 ± 0.03	99.55 ± 0.03	99.24 ± 0.03
Si(111)	98.96 ± 0.04	99.21 ± 0.03	99.57 ± 0.02	99.33 ± 0.02

Таблица 2. Энергии связи $3p$ -электронов кобальта (eV) в силицидах кобальта

Подложка	Co ₃ Si	Co ₂ Si	CoSi	CoSi ₂
Si(100)	59.02 ± 0.03	–	59.89 ± 0.04	60.7 ± 0.05
Si(110)	59.05 ± 0.03	59.20 ± 0.04	59.75 ± 0.04	59.88 ± 0.05
Si(111)	–	59.12 ± 0.04	59.82 ± 0.04	59.97 ± 0.05

сценарии трансформации силицидных фаз и температурные области их существования специфичны для разных граней кремния, во всех случаях нам удалось наблюдать формирование четырех стабильных силицидов кобальта — Co₃Si, Co₂Si, CoSi и CoSi₂. Каждому из этих соединений соответствует своя мода Si $2p$ -спектра, характеризующаяся определенной энергией связи электронов. Значения этих энергий для силицидов кобальта, сформированных на разных реконструированных поверхностях кремния, приведены в табл. 1. Видно, что величины, полученные для разных граней, хорошо согласуются между собой и отличаются друг от друга менее чем на 0.1 eV.

Зависимость энергии связи Si $2p_{3/2}$ -электронов от содержания в силицидах кремния, построенная путем усреднения данных, полученных в опытах с разными гранями кремния, показана на рис. 2, а. Как видно из рисунка, приведенные значения лежат в диапазоне от 98.90 до 95.55 eV. При этом в ряду силицидов Co₃Si → Co₂Si → CoSi энергия связи возрастает, а при переходе к CoSi₂, наоборот, уменьшается.

Наряду с линией Si $2p$ анализировался также спектр Co $3p$ -электронов, представляющий собой неразрешенный дублет линий Co $3p_{3/2}$ и Co $3p_{1/2}$. При напылении кобальта на поверхность кремния и при отжиге образцов форма этой линии менялась незначительно, однако

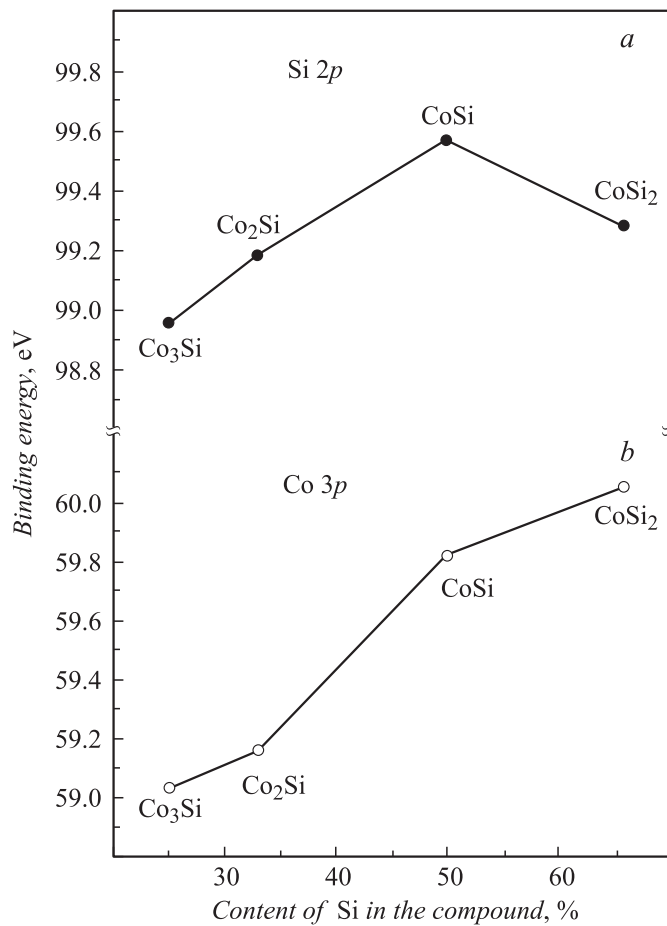


Рис. 2. Зависимости энергий связи Si 2*p*- (а) и Co 3*p*-электронов (b) от содержания кремния в силицидах кобальта.

ее максимум претерпевал существенный энергетический сдвиг, свидетельствующий об изменении энергии связи Co 3*p*-электронов. Величина сдвига достигала 1 eV. Опираясь на результаты анализа фазового состава формирующихся пленок, мы определили энергии связи Co 3*p*-

электронов для всех стабильных силицидов кобальта. Соответствующие данные, полученные для трех граней кремния, представлены в табл. 2. Отсутствие данных для Co_2Si на Si(100) и Co_3Si на Si(111) объясняется тем, что в этих случаях не удалось наблюдать состояния, в которых эти фазы являлись бы доминирующими.

Влияние стехиометрического состава силицида кобальта на энергию связи Co 3p-электронов иллюстрируется рис. 2, b. Видно, что энергия связи возрастает с увеличением содержания кремния во всем ряду силицидов. Одинаковый ход зависимостей энергий связи Si 2p- и Co 3p-электронов в ряду $\text{Co}_3\text{Si} \rightarrow \text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi}$ объясняется тем, что основную роль в ее увеличении играет релаксационный сдвиг, связанный с конечным состоянием возбужденного атома. Различный же знак изменения энергии связи Si 2p- и Co 3p-электронов при переходе от CoSi к CoSi_2 свидетельствует о том, что в этом случае эффект определяется изменением начального состояния атомов кремния и кобальта и связан с передачей некоторого эффективного заряда от атомов Si атомам Co.

Таким образом, в данной работе впервые в идентичных экспериментальных условиях определены энергии связи Si 2p- и Co 3p-электронов для четырех стабильных силицидов кобальта (Co_3Si , Co_2Si , CoSi и CoSi_2), сформированных методом твердофазной эпитаксии на основных реконструированных поверхностях кремния.

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

Список литературы

- [1] *Yaakoub N., Meny C., Ulhaq-Bouillet C., Acosta M., Parissod P.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 174402.
- [2] *Pirri C., Hong S., Tuilier M.H., Wetzel P., Gewinner G., Cories R.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 1368.
- [3] *Rangelov G., Augustin P., Stober J., Fauster Th.* // Phys. Rev. B. V. 49. P. 7535.
- [4] *Pan J.S., Lui R.S., Zhang Z., Poon S.W., Ong W.J.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1308.
- [5] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Соловьев С.М., Вилков О.Ю., Вялых Д.В.* // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 573.
- [6] *Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Пронин И.И.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 120.