

Фотоэлектронные Si 2*p*-спектры сверхтонких слоев CoSi₂, сформированных на поверхности Si(100)2 × 1

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Marina.Gomyunova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2002 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения (~ 140 meV) с использованием синхротронного излучения ($h\nu = 130$ eV) исследован процесс твердофазного синтеза сверхтонких слоев CoSi₂ на поверхности кремния Si(100)2 × 1. Изучена эволюция Si 2*p*-спектров как при нанесении кобальта на поверхность образцов, находящихся при комнатной температуре, так и при последующем их отжиге. Показано, что адсорбция Co на Si(100)2 × 1 сопровождается утратой реконструкции исходной поверхности кремния, но не приводит к формированию стабильной CoSi₂-подобной фазы. При дальнейшем росте количества напыленного кобальта (в диапазоне до шести монослоев) на поверхности кремния с хемосорбированным кобальтом растет несплошная пленка твердого раствора Co–Si. Твердофазная реакция образования CoSi₂ начинается при температуре, близкой к 250°C, а завершается после отжига образцов до температуры ~ 350 °C.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17288), МПНТ (Госконтракт № 40.012.1.1.1152) и Российско-германской лаборатории на BESSY II.

Фотоэлектронные спектры остовных электронов, измеренные с высоким энергетическим разрешением, являются богатым источником информации об электронных состояниях атомов в твердом теле и их структурном окружении. Поэтому фотоэлектронная спектроскопия широко используется для исследования электронного и атомного строения поверхности, а также различных атомных процессов, протекающих в приповерхностной области твердого тела. Весьма перспективным является применение данного метода к исследованию начальных стадий роста дисилицида кобальта на поверхности кремния, пленки которого находят широкое применение в современной твердотельной электронике. Несмотря на то, что формирование межфазовой границы Co/Si(100) изучается уже около двух десятилетий, до настоящего времени нет полной ясности в вопросе об основных этапах твердофазной реакции образования CoSi₂ в данной системе, и мнения разных авторов во многом противоречат друг другу. Например, в [1] утверждается, что при нанесении по крайней мере двух монослоев (ML) кобальта на поверхность Si(100)2 × 1, находящуюся при комнатной температуре, на ней послойно растет металлическая пленка. В то же время, согласно данным работы [2], практически в тех же самых условиях (напыление 2.6 ML Co) происходит активное химическое взаимодействие атомов кобальта с подложкой, сопровождающееся формированием CoSi₂.

Исследование начальных стадий силицидообразования в системе Co/Si(100) методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней проведено лишь в немногих работах [3–5], при этом энергетическое разрешение составляло около 350 meV, когда дублет кремния 2*p*_{1/2}, 2*p*_{3/2}, обычно используемый для получения данных об энергетических сдвигах остовных уровней атомов кремния, почти не разрешался. В настоящей работе описываются результаты эксперимента, прове-

денного с более высоким энергетическим разрешением, что позволило получить новую информацию о механизме рассматриваемого процесса.

1. Техника эксперимента

Исследование проведено на Российско-германском синхротронном канале BESSY II в сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полным энергетическим разрешением (монохроматор плюс анализатор), равным ~ 140 meV. Измерения проводились при энергии фотонов $h\nu = 130$ eV, которая соответствует области наибольшей поверхностной чувствительности при возбуждении остовных уровней Si 2*p*. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности.

Использовались образцы, изготовленные из монокристаллических кремниевых пластин КЭФ-1. Разориентация их поверхности относительно грани (100) была менее 0.1°. Перед загрузкой в камеру фотоэлектронного спектрометра образцы подвергались химической обработке по методу Шираки [6], а затем кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°C. Скорость остывания кристаллов не превышала 50°C/min, что обеспечивало получение реконструированной поверхности Si(100)2 × 1, свободной от углеродных и кислородных загрязнений. Напыление кобальта на поверхность подложки, находившейся при комнатной температуре, осуществлялось из тщательно обезгаженного источника, в котором проволока из особо чистого Co нагревалась электронной бомбардировкой. При этом скорость напыления кобальта равнялась ~ 1 ML/min (1 ML = $6.8 \cdot 10^{14}$ at/cm², что соответствует концентрации атомов кремния на грани (100)). Измерения Si 2*p*-спектров проводились при комнатной температуре в вакууме 1.2×10^{-8} Pa.

2. Результаты измерений и их обсуждение

2.1. Напыление кобальта на Si(100)2×1. Мы проследили за эволюцией Si 2*p*-спектра на обоих этапах твердофазной эпитаксии дисилицида кобальта: при нанесении Co на кремниевую подложку при комнатной температуре и в процессе протекания твердофазной реакции при последующем отжиге образцов. В качестве иллюстрации данных, полученных на первой стадии, на рис. 1 изображены Si 2*p*-спектры, измеренные для чистой поверхности Si(100)2×1 и после нанесения на нее трех возрастающих доз кобальта. Из приведенных кривых видно, что нанесение кобальта при увеличении степени покрытия заметно модифицирует спектр подложки. Вместо двугорбой кривой со ступенькой на правом склоне возникает более широкий максимум с почти плоской вершиной. При этом также уменьшается общая интенсивность эмиссии 2*p*-электронов кремния.

Измеренные спектры с помощью компьютерного моделирования разложены на отдельные составляющие, отличающиеся энергией связи остовных электронов. Ее отсчитывают от энергии объемной моды чистого кремния, считая, что отрицательные сдвиги имеют остовные электроны, энергии связи которых меньше, чем у электронов атомов объема. Для описания всех мод спектра использовались функции Voigt [7], обычно применяемые в спектроскопии для решения подобных задач. Последние представляют собой свертки функций Лоренца, которые учитывают время жизни дырки на остовном уровне, и распределений Гаусса, описывающих фоновное уширение линий и энергетическое разрешение прибора. В процессе разложения спектра на составляющие варьировались ширины линий, их энергетические положения и интенсивности. Наилучшее согласие расчетов с экспериментом достигнуто в случае, когда полуширины функций Лоренца равнялись 70 meV, а гауссовых распределений — 300 meV. При этом расщепление дублета 2*p* было фиксировано и составляло 608 meV, а отношение интенсивностей 2*p*_{3/2} и 2*p*_{1/2} составляющих дублета принято равным двум.

Результаты, полученные для образцов с чистой поверхностью, иллюстрируются рис. 1, *a*. Представленный спектр реконструированной поверхности Si(100)2×1 является достаточно сложным и, по последним данным [8], состоит из объемной моды и пяти поверхностных составляющих. Нанесение атомов адсорбата на поверхность кремния должно влиять в первую очередь на самый верхний слой атомов подложки, состоящий из асимметричных димеров, с которыми связаны поверхностные моды спектра *S_u* и *S_d*. Поэтому для того, чтобы наиболее наглядно продемонстрировать изменения спектров, вызванные адсорбцией кобальта, в представленном на рис. 1, *a* разложении показаны отмеченные выше моды *S_u* и *S_d*, а также компонента *B₁*, являющаяся суммой всех остальных мод спектра (объемной и связанных с атомами Si, находящимися в первом и втором слоях

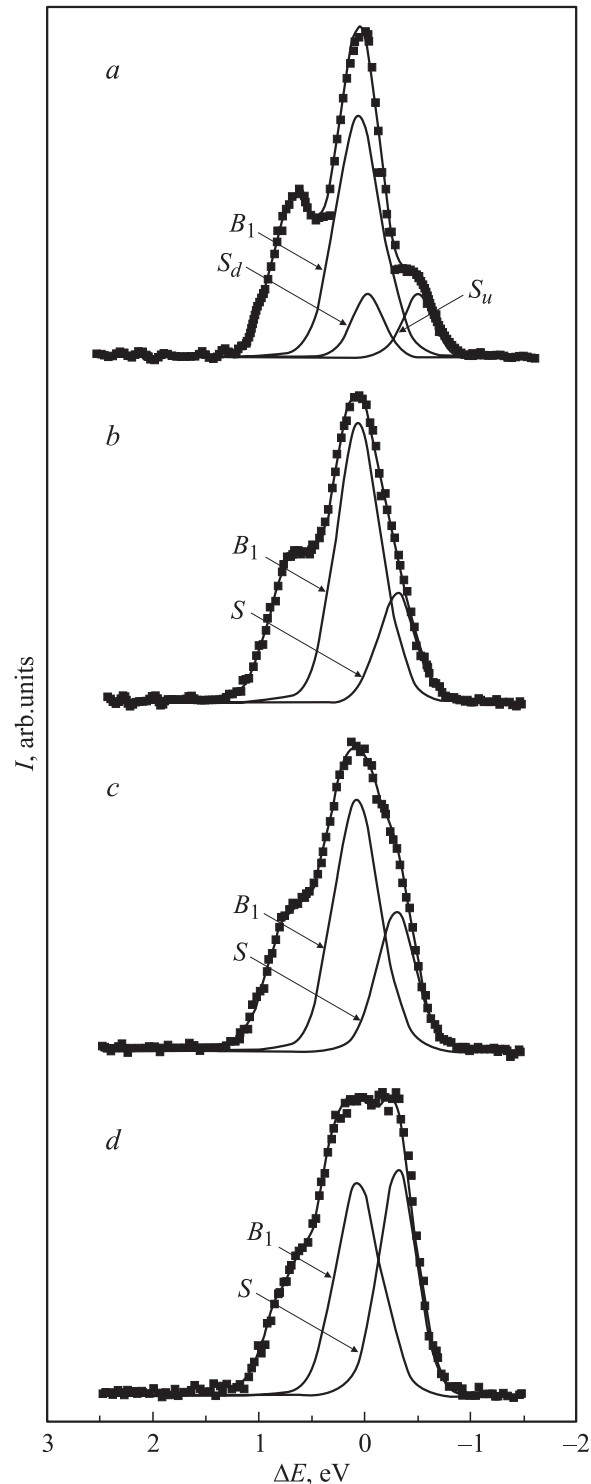


Рис. 1. Фотоэлектронные 2*p*-спектры поверхности Si(100)2×1, измеренные при $h\nu = 130$ eV, и результат их разложения на составляющие. *a* — чистая поверхность; дозы напыленного Co: *b* — 1.2, *c* — 2.5, *d* — 6 ML. Моды спектра: *B₁* — объемная мода, объединенная с частью поверхностных мод, *S_u* и *S_d* — моды верхнего и нижнего атомов асимметричных димеров, *S* — мода твердого раствора Co-Si.

под димерами). Кроме того, для большей ясности на рисунке изображены только кривые для 3p_{3/2}-компоненты Si 2p дублета.

Результаты разложения Si 2p-спектров, полученных после нанесения на подложку возрастающих доз кобальта, приведены на рис. 1, b-d. В этих спектрах нет мод S_u и S_d и вместе с тем обнаружена новая мода S, связанная с присутствием адсорбата на образце. Отсутствие в спектре компонент асимметричного димера означает, что адсорбция кобальта сопровождается атомной перестройкой поверхности кремния, при которой исходная поверхность утрачивает свою реконструкцию. Что же касается мест адсорбции, то, согласно недавним теоретическим расчетам энергий связи атомов Co с поверхностью Si(100)2×1 [9], энергетически наиболее выгодными для атомов Co являются посадочные места с наибольшим числом межатомных связей. Исходя из этих данных, мы полагаем, что атомы кобальта локализуются в верхнем слое нереконструированной поверхности Si(100) между четырьмя атомами Si, образуя семь межатомных связей с подложкой. В пользу такого заключения свидетельствуют и данные работы [10], полученные методом протяженной тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения (EXAFS). Сохранение дифракционной картины типа (2×1) в области субмонослойных покрытий говорит в пользу того, что хемосорбированные атомы Co выстраиваются в ряды, подобные рядам димеров на поверхности Si(100)2×1. Более подробно стадия адсорбции кобальта на Si(100)2×1 исследована нами в [11].

С увеличением дозы нанесенного кобальта, как видно из рис. 1, относительная интенсивность моды B₁ кремния убывает, а новой моды S возрастает. Ее положение практически не меняется с ростом дозы Co, составляя -300 meV, и попадает в диапазон сдвигов для атомов Si в твердом растворе Co-Si, полученных в [3,4,12] при нанесении Co на кремний при комнатной температуре. Мы также отождествляем эту моду с атомами Si, находящимися в растворе Co-Si. Появление отрицательного знака у сдвига, возможно, связано с усилением внеатомной релаксации, обусловленной присутствующими в твердом растворе Co-Si валентными 3d-электронами атомов кобальта.

На первый взгляд, вызывает удивление близость интенсивностей объемной составляющей чистого кремния и компоненты кремния, находящегося в твердом растворе Si-Co при нанесении 6 ML Co, когда, казалось бы, слой образовавшегося раствора Co-Si должен в значительной мере экранировать кристалл кремния. Заметим, что аномально большая интенсивность моды чистого кремния, даже превосходящая интенсивность составляющей твердого раствора Co-Si, наблюдалась также в [4] после нанесения на Si(100)2×1 пяти монослоев кобальта при комнатной температуре кристалла. Объяснение этих результатов мы видим в том, что растущая пленка твердого раствора Co-Si на подложке Si(100) с хемосорбированным субмонослойным (0.5 ML) покрытием Co

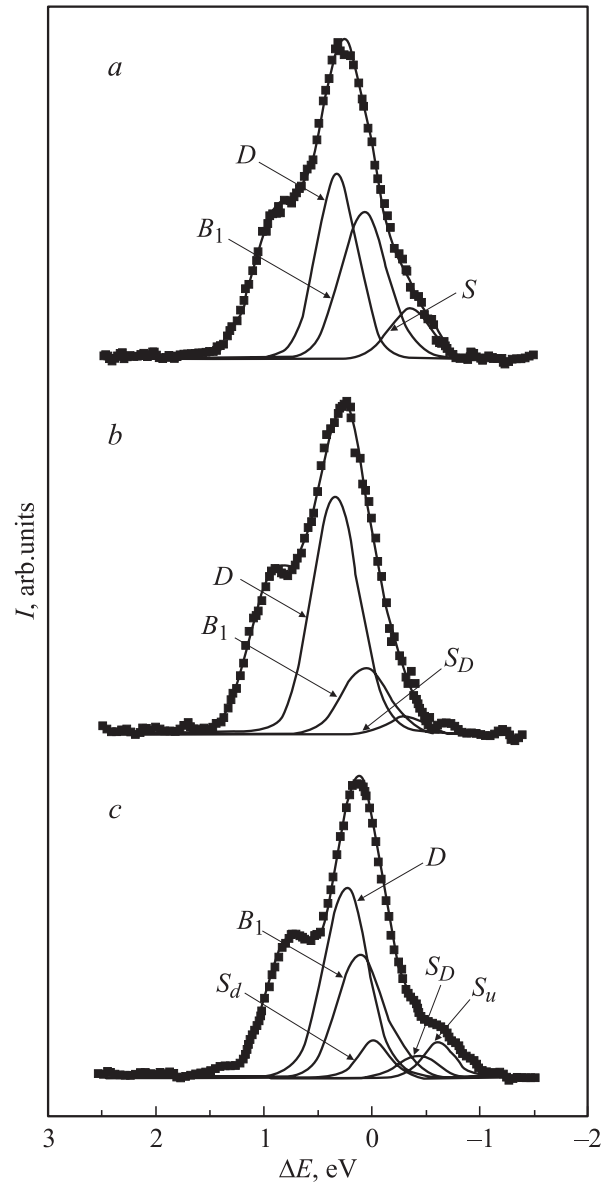


Рис. 2. Фотозлектронные 2p-спектры кристалла Si(100) с нанесенной пленкой кобальта после отжига и результат их разложения на составляющие. Температура отжига: a — 280°, b — 350°, c — 600°C. Моды спектра: B₁ — объемная мода чистого Si, объединенная с частью поверхностных мод, S_u и S_d — моды верхнего и нижнего атомов асимметричных димеров, S — мода твердого раствора Co-Si, D и S_D — объемная и поверхностная моды CoSi₂.

не является сплошной и часть ее поверхности остается открытой. Учитывая, однако, соотношение интенсивностей рассматриваемых мод и концентрацию атомов Si в твердом растворе, которая не может быть большой, следует сделать вывод, что площадь открытых участков не слишком велика.

2.2. Отжиг образцов с нанесенными пленками кобальта. Обратимся к результатам, полученным на втором этапе твердофазной эпитаксии, когда

образцы, на поверхность которых нанесено шесть ML Co, подвергались отжигу. Отжиг осуществлялся путем кратковременных прогревов (~ 2 min) кристалла при ступенчатом повышении температуры. Измерения спектров выполнялись в промежутках между отжигами при комнатной температуре. Изменения в спектрах, свидетельствующие о начале твердофазной реакции Co с Si, были обнаружены только после отжига образцов до температуры $\sim 250^\circ\text{C}$ и усиливались с дальнейшим ее повышением. Зарегистрированные в этом цикле измерения Si $2p$ -спектры, полученные после отжига кристалла при возрастающих температурах, показаны на рис. 2. Динамика изменения спектров в значительной мере напоминает их эволюцию, наблюдавшуюся при напылении кобальта, однако протекающую в обратном порядке. Широкий с почти плоской вершиной максимум постепенно становится двугорбым, и на его правом склоне вновь появляется ступенька, в результате чего он становится схожим со спектром чистой подложки.

Приведенные кривые, так же как и спектры, полученные на первой стадии процесса, разложены на составляющие; результат этой процедуры представлен на рис. 2. Как видно из рисунка, изменения Si $2p$ -спектра, вызванные отжигом образцов при температуре $\sim 280^\circ\text{C}$, обусловлены, во-первых, уменьшением обеих его составляющих (при основном спаде, претерпеваемым модой S твердого раствора Co-Si) и, во-вторых, появлением новой моды D в области положительных сдвигов $\Delta E = 300$ meV.

Сходные значения положительных сдвигов Si $2p$ -электронов в литературе приводятся для дисилицида кобальта со стабильной CaF_2 -структурой [4,5,12]. Для CoSi_2 с метастабильной структурой типа CsCl в [13,14] обнаружен положительный сдвиг около 300–350 meV относительно стабильной фазы. Исходя из этих данных, происхождение обнаруженной при отжиге новой составляющей D мы связываем с объемной модой дисилицида кобальта с CaF_2 -структурой, обычно возникающего в ходе твердофазной реакции. Заметим, что положительный знак сдвига данной моды объясняется небольшим избыточным положительным зарядом на атомах Si (по сравнению с чистым Si), наличие которого в стабильной CaF_2 -структуре дисилицида кобальта установлено в [15].

Повышение температуры отжига до 350°C приводит к дальнейшему росту пика D дисилицида кобальта, который начинает доминировать в спектре, и к сильному убыванию моды B_1 чистого кремния. При этом компонента S с отрицательным сдвигом становится совсем малой и несколько меняет свое положение, что говорит в пользу изменения ее природы. Если отсчитывать энергетическое положение этой компоненты от положения объемной моды CoSi_2 то оно оказывается равным примерно -600 meV, что хорошо совпадает со значением для поверхностной моды S_D монокристалла $\text{CoSi}_2(100)$ [16]. Отмеченное согласие свидетельствует об исчезновении фазы твердого раствора и, следовательно, о завершении твердофазной реакции и формировании эпитаксиальной пленки $\text{CoSi}_2(100)$.

Отжиг образца до 600°C по новому модифицирует спектр: уменьшаются компоненты D и S_D дисилицида кобальта, возрастает составляющая подложки B_1 и обнаруживаются ее поверхностные моды S_u и S_d , что свидетельствует о появлении оголенных участков (pinholes) реконструированной поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$.

Таким образом, применение метода фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней, реализованного с более высоким по сравнению с предыдущими работами энергетическим разрешением, позволило обнаружить на первом этапе твердофазного синтеза дисилицида кобальта фазу хемосорбированного кобальта и отсутствие сплошности растущей пленки твердого раствора Co-Si, а на втором этапе процесса — установить температурные интервалы протекания реакции и выявить начальную стадию оголения подложки при отжиге образцов до температуры около 600°C .

Список литературы

- [1] W.S. Cho, J.Y. Kim, N.G. Park, I.W. Lyo, K. Jeong, S.S. Kim, D.S. Choi, S.N. Whang, K.H. Chae. Surf. Sci. **453**, L309 (2000).
- [2] U. Starke, W. Weiss, G.K. Heinz, Th. Fauster, G.R. Castro. Surf. Sci. **352**, 89 (1996).
- [3] J.M. Gallego, R. Miranda, S. Molodtsov, C. Laubshat, G. Kaindl. Surf. Sci. **239**, 203 (1990).
- [4] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, Th. Fauster. Phys. Rev. B **49**, 11, 7535 (1994).
- [5] G. Rangelov, Th. Fauster. Surf. Sci. **365**, 403 (1996).
- [6] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochim. Soc. **133**, 666 (1986).
- [7] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. Lett. **69**, 10, 1588 (1992).
- [8] 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).
- [9] A.P. Horsfield, S.D. Kenny, H. Fujitani. Phys. Rev. B **64**, 245 332 (2001).
- [10] H.L. Meyrheim, U. Döbler, A. Puschmann. Phys. Rev. B **44**, 11, 5738 (1991).
- [11] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. Письма в ЖТФ, **29**, 12, (2003).
- [12] F. Boscherini, J.J. Joyce, M.W. Ruckman, J.H. Weaver. Phys. Rev. B **35**, 9, 4216 (1987).
- [13] C. Pirri, S. Hong, M.H. Tuilier, P. Wetzel, G. Gewinner, R. Cortes. Phys. Rev. B **53**, 3, 1368 (1996).
- [14] K.-j. Kim, T.-H. Kang, K.-w. Kim, H.-j. Shin, B. Kim. Appl. Surf. Sci. **161**, 268 (2000).
- [15] W.R.L. Lambrecht, N.E. Christensen, P. Blöchl. Phys. Rev. B **36**, 5, 2493 (1987).
- [16] R. Leckey, J.D. Riley, R.L. Johnson, L. Ley, B. Ditchek. J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 1, 63 (1988).