

Формирование и магнитные свойства интерфейса кремний–кобальт

© М.В. Гомоюнова¹, Г.С. Гребенюк¹, И.И. Пронин¹, С.М. Соловьев¹, О.Ю. Вилков², Д.В. Вялых²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany

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

(Поступила в Редакцию 5 июля 2012 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения исследовано формирование интерфейса Si/Co и его магнитные свойства. Эксперименты проведены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-10}$ Torr) в диапазоне толщин покрытия до 2 nm. Обнаружено, что на начальной стадии нанесения кремния на поверхность поликристаллического кобальта, находящуюся при комнатной температуре, образуются сверхтонкие слои силицидов Co_3Si , Co_2Si , CoSi и CoSi_2 . Три последние фазы являются немагнитными, и их формирование приводит к быстрому затуханию эффекта магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии Co 3*p*-электронов. При дозах напыления, превышающих ~ 0.4 nm Si, на поверхности образца растет пленка аморфного кремния. Установлено, что межфазовая граница Si/Co стабильна в интервале температур до $\sim 250^\circ\text{C}$, а дальнейший нагрев образца стимулирует уход аморфного кремния с поверхности образца и процессы силицидообразования.

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

1. Введение

В последние годы в связи с быстрым развитием спинтроники резко повысился интерес к многослойным магнитным структурам $(\text{Co/Si})_n$ [1–3]. Основные характеристики создаваемых на основе этих структур приборов сильно зависят от качества интерфейсов Co/Si и Si/Co, и в частности от резкости межфазовых границ и их магнитных свойств. Исследованию диффузионных процессов и химических реакций, протекающих в области интерфейса Co/Si, уделялось много внимания, и системы Co/Si(100) и Co/Si(111) достаточно подробно изучены [4–15]. Показано, что нанесение кобальта на поверхность обеих граней монокристаллического кремния при комнатной температуре приводит к образованию сверхтонкого интерфейсного слоя силицида кобальта, на котором растет островковая пленка твердого раствора кремния в кобальте. После ее коалесценции при покрытии 0.6–0.7 nm Si формируется пленка чистого металла. В то же время фазовый состав и строение интерфейса Si/Co до сих пор остаются неизученными. В настоящей работе мы впервые исследовали закономерности образования межфазовой границы Si/Co и ее магнитные свойства в условиях нанесения кремния на поликристаллические пленки кобальта, находящиеся при комнатной температуре. Кроме того, изучены термостимулированные реакции, протекающие при отжиге нанесенных на кобальт слоев кремния.

2. Техника эксперимента

Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-10}$ Torr). Кремний на поверхность ко-

бальта наносился со скоростью 0.03 nm/min. Диапазон толщин покрытия составлял 0.03–2 nm. В качестве подложек использовались мелкозернистые пленки поликристаллического кобальта толщиной около 3 nm, сформированные на поверхности монокристаллов Si(111) 7×7 . Отсутствие поверхностных загрязнений контролировалось методом фотоэлектронной спектроскопии. Фазовый состав формируемого интерфейса определялся на основе анализа спектров фотовозбужденных валентных и остовных (Si 2*p*- и Co 3*p*-) электронов, которые обладают высокой чувствительностью к химическому состоянию атомов и их локальному окружению [16]. Энергия фотонов при снятии этих спектров обычно составляла 135 eV, а энергетическое разрешение спектрометра (с учетом монохроматора) — 100 meV. Для получения информации о термической стабильности исследуемого интерфейса была проведена серия пятиминутных отжигов образца при температурах до 600°C .

Изучение магнитных свойств интерфейса проводилось *in situ* с помощью поверхностно-чувствительного метода магнитного линейного дихроизма (МЛД) в фотоэмиссии Co 3*p*-электронов [17–19]. Эффект состоит в том, что при регистрации спектров в узком телесном угле вдоль нормали к поверхности образца энергетическое положение и форма линии Fe 3*p* и Co 3*p* оказываются зависящими от направления намагниченности пленки металла в плоскости поверхности образца.

Для намагничивания пленок мы использовали пару катушек Гельмгольца, помещенных внутри вакуумной камеры, которые позволяли создавать магнитное поле напряженностью 10^3 Oe. Спектры Co 3*p*-электронов измерялись в режиме остаточной намагниченности для двух противоположных направлений магнитного поля, ориентированных вдоль поверхности образца.

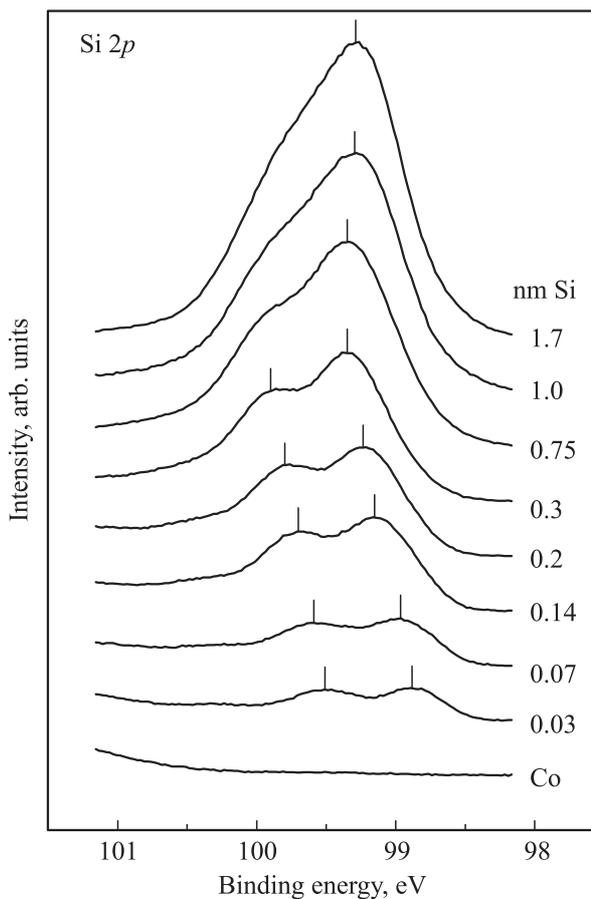


Рис. 1. Спектры фотовозбужденных Si 2*p*-электронов для чистой и покрытой кремнием поверхности кобальта. $h\nu = 135$ eV.

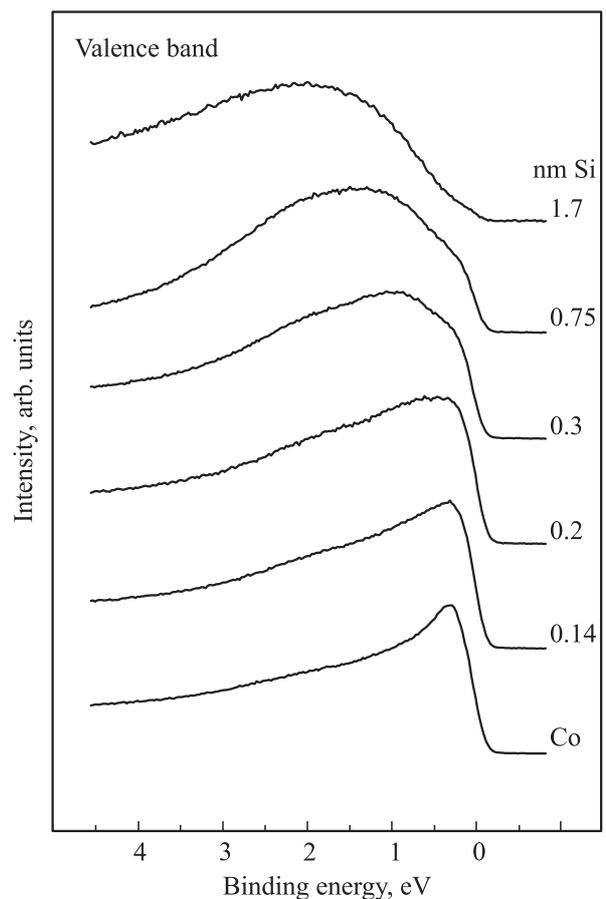


Рис. 2. Спектры валентных электронов, измеренные для чистой и покрытой кремнием поверхности кобальта. $h\nu = 135$ eV.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Формирование интерфейса кремний–кобальт при комнатной температуре подложки. Типичные спектры Si 2*p*-электронов, измеренные после нанесения возрастающих доз кремния на поверхность кобальта, показаны на рис. 1. Из него видно, что уже после напыления 0.03 nm кремния начинает четко проявляться дублетная линия Si 2*p*_{1/2,3/2}, характеризующаяся спин-орбитальным расщеплением 0.6 eV. При этом величина энергии связи Si 2*p*_{3/2}-электронов, равная 98.85 eV, не соответствует атомам Si чистого кремния, а близка к значению, характерному для силицида Co₃Si [20]. По мере роста покрытия интенсивность линии кремния возрастает, и она сдвигается к большим энергиям связи, достигая при покрытии 0.34 nm значения 99.33 eV, свойственного дисилициду кобальта. Начиная с покрытий, равных примерно 0.4 nm, сдвиг спектра прекращается и наблюдается его уширение, в результате которого дублет перестает разрешаться, образуя широкий максимум, типичный для пленки аморфного кремния [21]. В пользу формирования такой пленки на поверхности образца свидетельствует и характерная

форма спектра валентной зоны, наблюдаемая после нанесения 1.7 nm Si (см. рис. 2).

Данные о фазовом составе интерфейса, образующегося до начала роста пленки аморфного кремния, были получены с помощью стандартной процедуры разложения Si 2*p*-спектров на составляющие [22]. Полученные результаты демонстрирует рис. 3. Обращает на себя внимание то, что даже при малых покрытиях исследуемая система является многофазной. Начиная с покрытия 0.14 nm, анализируемые спектры состоят из четырех компонент (*A*, *B*, *C*, *D*), энергии связи которых практически совпадают с соответствующими значениями для силицидов кобальта разного состава (Co₃Si, Co₂Si, CoSi и CoSi₂), приведенными в работе [20], что указывает на формирование данных фаз в области интерфейса. Заметим, что согласно диаграмме состояния кремний–кобальт, первый из указанных выше силицидов (Co₃Si) термодинамически равновесен только в узком температурном интервале выше 2000°C [23]. Поэтому при комнатной температуре он находится в метастабильном состоянии. Остальные три фазы являются стабильными силицидами кобальта.

Следует также подчеркнуть, что результаты разложения спектров, полученных для субмонослойной области

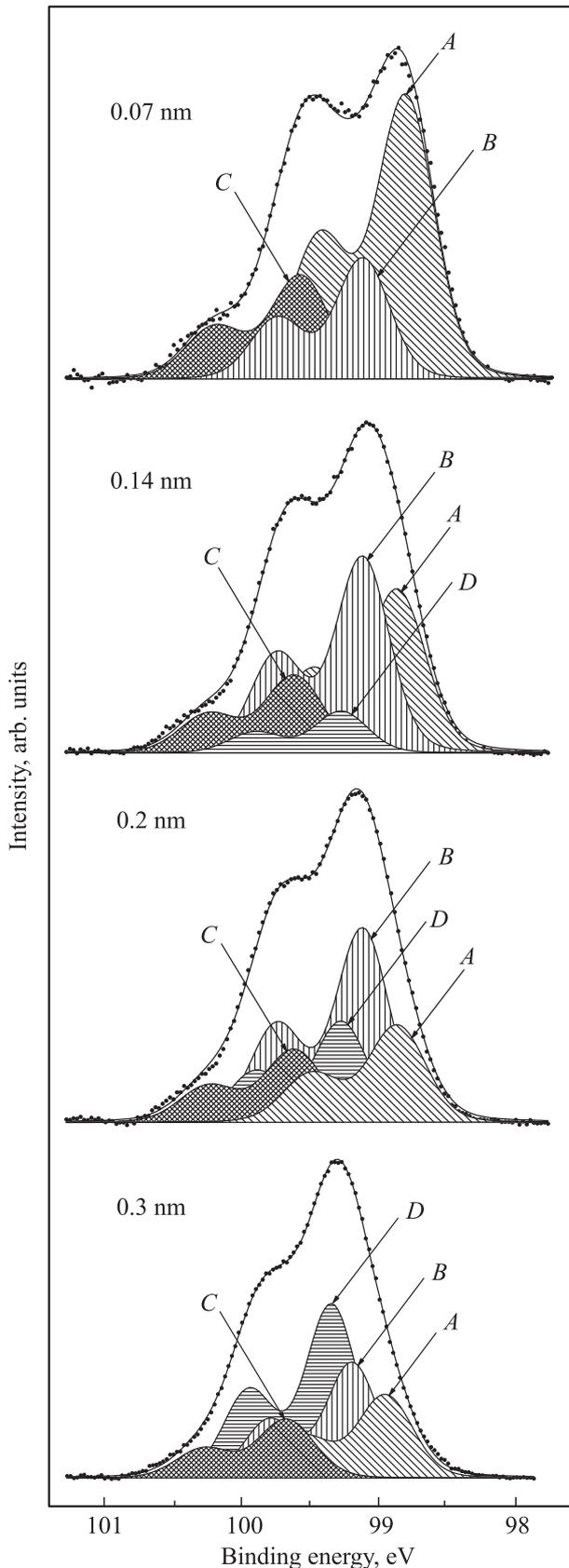


Рис. 3. Результаты разложения Si 2*p*-спектров на составляющие. Различной штриховкой обозначены моды спектров, соответствующие разным интерфейсным силицидам.

Эффективные толщины (в nm) слоев четырех силицидов кобальта и пленки аморфного кремния, образующихся на поверхности кобальта при разных дозах напыления кремния

Доза напыления Si, nm	Co ₃ Si	Co ₂ Si	CoSi	CoSi ₂	α-Si
0.07	0.18	0.04	0.02	0	0
0.14	0.29	0.14	0.03	0.01	0
0.2	0.33	0.22	0.04	0.04	0
0.34	0.72	0.22	0.05	0.09	0
0.47	0.72	0.22	0.05	0.09	0.14
0.74	0.72	0.22	0.05	0.09	0.41
1.01	0.72	0.22	0.05	0.09	0.68
1.42	0.72	0.22	0.05	0.09	1.08
1.69	0.72	0.22	0.05	0.09	1.35

покрытий, не содержат компонент с аномально малой шириной линии (~ 150 meV), характерной для адсорбированных атомов кремния [14,15]. Это свидетельствует о том, что атомы Si, адсорбированные на поверхности кобальта, не остаются на ней, а проникают в приповерхностную область образца, где взаимодействуют с атомами Co, формируя интерфейс сложного состава. Для получения информации о локализации разных фаз силицидов кобальта в области интерфейса были построены зависимости интенсивности всех компонент Si 2*p*-спектров от дозы нанесения кремния и проведено их компьютерное моделирование. Оно базировалось на слоистой модели строения интерфейса и предположении об экспоненциальном затухании сигнала от уже залеганной фазы с увеличением глубины ее залегания. При этом полагалось, что с пленкой кобальта контактирует слой Co₃Si, а содержание металла в последующих слоях силицидов убывает по направлению к поверхности. Определенные таким способом эффективные толщины слоев силицидов кобальта, образующихся на разных стадиях нанесения кремния, приведены в таблице. Из нее видно, что при всех покрытиях основной вклад в формирование интерфейса дает фаза Co₃Si. В диапазоне покрытий от 0.07 до 0.5 nm Si эффективная толщина этого слоя возрастает от 0.18 до 0.72 nm. Слои остальных силицидов кобальта оказываются существенно более тонкими. При дозе напыления около 0.4 nm Si, когда суммарная толщина интерфейса достигает примерно 1.1 nm, рост силицидных фаз прекращается, и на поверхности образца, как уже отмечалось, начинает расти пленка аморфного кремния. Это обстоятельство, по видимому, объясняется тем, что сформированный интерфейс является диффузионным барьером для дальнейшего проникновения атомов кремния в глубь образца. Таким образом, вследствие диффузии атомов кремния в кобальт формируется интерфейс сложного состава, включающий четыре силицида кобальта.

3.2. Магнитные свойства интерфейса. Обратимся теперь к результатам исследования магнитных свойств формирующегося интерфейса. Как уже отме-

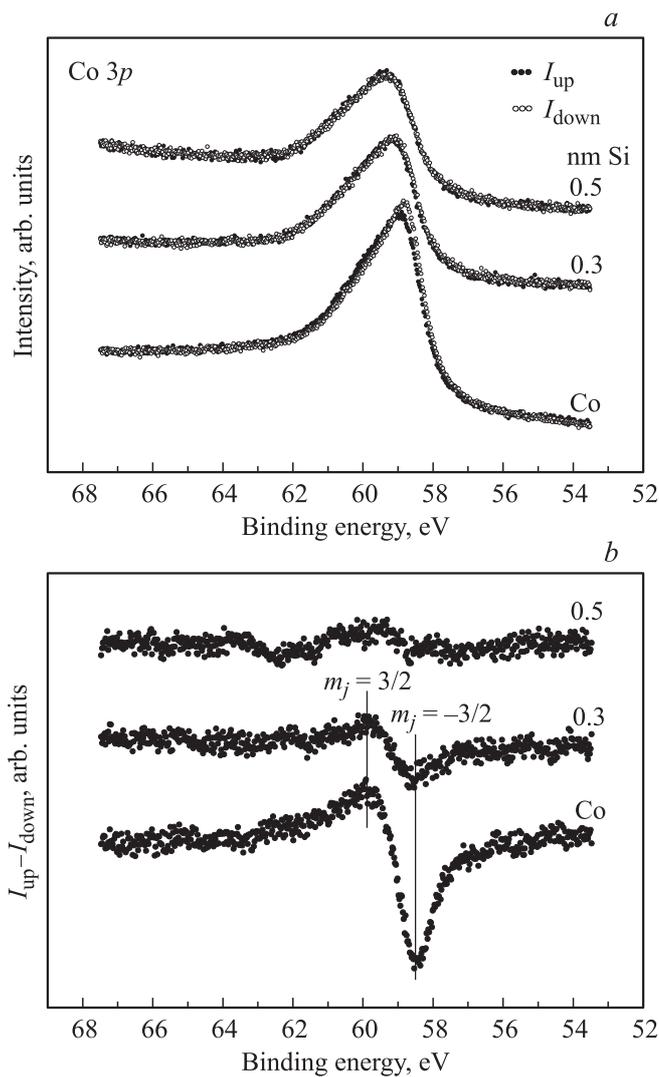


Рис. 4. Спектры Co 3*p*-электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности чистого и покрытого кремнием образца (а), а также соответствующие им разностные кривые (б).

чалося, они анализировались методом МЛД в фотоэмиссии Co 3*p*-электронов. Экспериментальные данные, полученные для исходной пленки чистого кобальта, а также после нанесения на нее 0.3 и 0.5 nm Si, иллюстрируются рис. 4. При этом на рис. 4а показаны спектры для образца, намагниченного в двух противоположных направлениях („up“ и „down“), а на рис. 4б для лучшего выявления их различий — разностные спектры $I_{up} - I_{down}$. Максимумы и минимумы разностных спектров соответствуют подуровням $m_j = \pm 3/2$ мультиплета Co 3*p*, на которые он расщепляется обменным взаимодействием [24]. Из рисунка видно, что различия спектров $I_{up}(E)$ и $I_{down}(E)$ уменьшаются с увеличением дозы напыления кремния.

Для количественной оценки эффекта МЛД обычно используют амплитуду магнитной асимметрии *A*, опре-

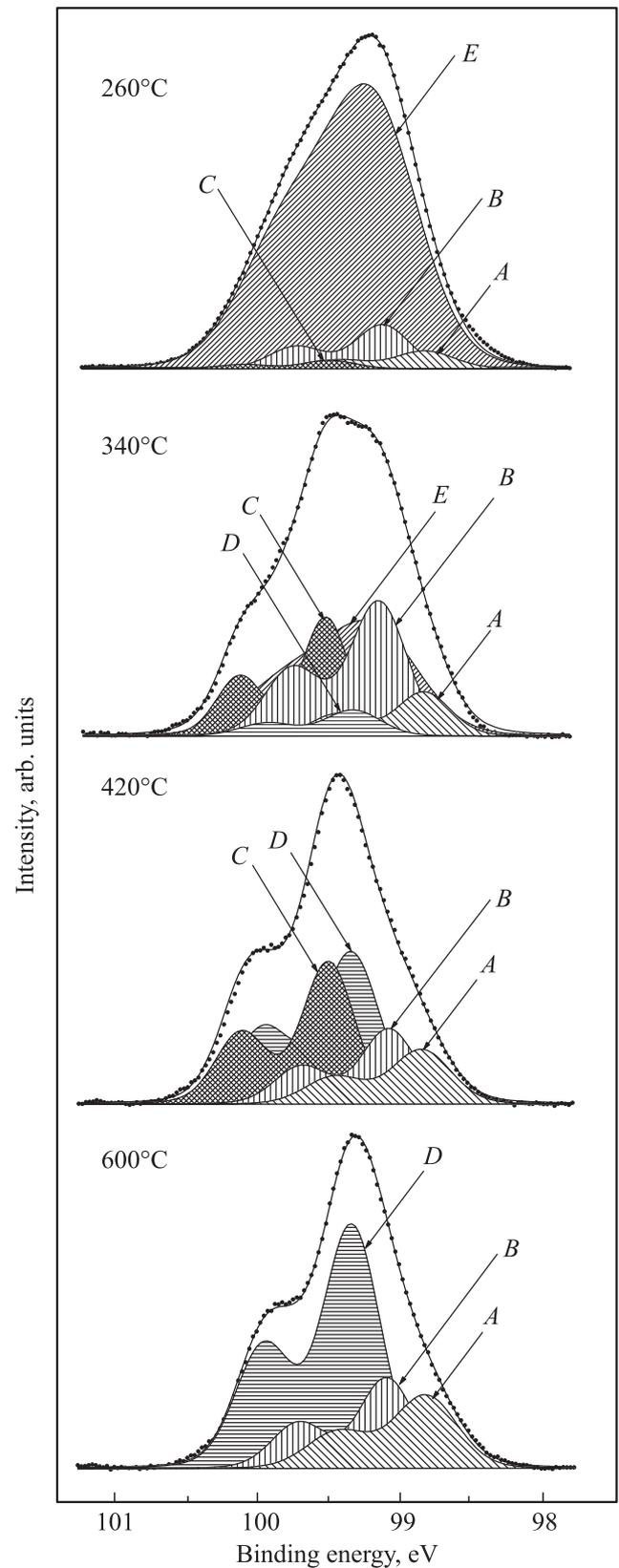


Рис. 5. Спектры 2*p*-электронов кремния, измеренные после отжига образца, покрытого 2 nm Si, и результаты их разложения на составляющие.

деляемую следующей формулой [25]:

$$A = [S(E)_{\max} - S(E)_{\min}] \cdot 100\%,$$

где $S(E) = [I_{\text{up}}(E) - I_{\text{down}}(E)] / [I_{\text{up}}(E) + I_{\text{down}}(E)]$. Величина A для пленки чистого кобальта составляет $13 \pm 2\%$. Нанесение на поверхность образца 0.14 nm Si снижает ее до 9% , а напыление 0.3 nm Si — до 6% . Обнаруженное уменьшение амплитуды магнитной асимметрии с ростом покрытия вызвано описанным выше формированием на магнитной фазе Co_3Si , непосредственно контактирующей с кобальтом, немагнитных силицидов кобальта Co_2Si , CoSi и CoSi_2 . Возрастание дозы напыления до 0.5 nm Si приводит к падению величины A до нуля. Это свидетельствует об исчезновении эффекта МЛД и, следовательно, об отсутствии ферромагнитных фаз в анализируемом приповерхностном слое.

С помощью описанной выше модели строения интерфейса и предположения об экспоненциальном затухании сигнала $\text{Co } 3p$ с глубиной была проведена оценка амплитуд магнитной асимметрии для разных покрытий. При этом для исходной поверхности кобальта величина A полагалась равной 13% , а для фазы Co_3Si , в соответствии с данными работы [15], — 9% . Полученные значения A , в частности, 8.7% для дозы 0.14 nm Si и 6.6% для 0.3 nm Si , вполне удовлетворительно согласуются с приведенными выше экспериментальными данными.

3.3. Термическая стабильность интерфейса. Обратимся теперь к результатам, полученным при отжиге образца, на поверхность которого было нанесено 2 nm Si . Температура, при которой были обнаружены изменения спектров, свидетельствующие о начале протекания термостимулированных процессов, оказалась равной примерно 250°C . Данные, иллюстрирующие динамику изменения спектров $\text{Si } 2p$ -электронов с дальнейшим увеличением температуры, представлены на рис. 5. На нем также приведены результаты разложения спектров на составляющие. Из рисунка прежде всего видно, что с ростом температуры уменьшается вклад в спектр неразрешенного спин-орбитального дублета (мода E), характерного для пленки аморфного кремния, и, наоборот, усиливается роль мод $A-D$ силицидов кобальта. Компонента аморфного кремния полностью исчезает из спектра после отжига до температуры 420°C , при этом спектр оказывается состоящим только из мод силицидов кобальта. Однако соотношение интенсивностей разных мод заметно отличается от наблюдавшегося в момент начала роста пленки аморфного кремния (спектр при 0.3 nm Si на рис. 3), и продолжает меняться при дальнейшем повышении температуры отжига. Эти результаты свидетельствуют об уходе кремния с поверхности вглубь образца и заметной перестройке интерфейса при отжиге.

Для получения информации об эволюции интерфейса, стимулированной прогревом, были определены температурные зависимости интенсивности всех компонент $\text{Si } 2p$ -спектров и проведено их моделирование с варьированием толщин слоев всех силицидов кобальта.

В результате было показано, что дисилицид кобальта (мода D), образующийся на поверхности образца после исчезновения пленки аморфного Si , продолжает формироваться и при дальнейшем повышении температуры. Эффективная толщина этого слоя достигает $\sim 0.2 \text{ nm}$ при температуре 600°C . Для моносилицида кобальта (мода C) наблюдается более сложная температурная зависимость. Толщина соответствующего слоя сначала увеличивается с ростом температуры до 0.2 nm при 380°C , а затем уменьшается вплоть до нуля при 600°C . Остальные силицидные фазы (Co_3Si и Co_2Si) существенных изменений при этом не претерпевают. Таким образом, в диапазоне температур $380-600^\circ\text{C}$ количество атомов Si , локализованных в приповерхностной области образца толщиной около 1.5 nm , практически не меняется и соответствует покрытию 0.5 nm Si .

4. Заключение

В работе показано, что закономерности формирования интерфейсов кремний-кобальт и кобальт-кремний существенно различаются. При комнатной температуре нанесение кобальта на кремний приводит к образованию сверхтонкого слоя интерфейсного силицида кобальта, покрывающегося при дальнейшем напылении Si сначала твердым раствором Co-Si , а затем — пленкой кобальта. В случае же исследованной в настоящей работе обратной системы в тех же условиях формируется интерфейс, состоящий из четырех силицидов кобальта (Co_3Si , Co_2Si , CoSi и CoSi_2). Лишь первая из этих фаз, наиболее богатая металлом и непосредственно контактирующая с кобальтом, является магнитной, и поэтому нанесение на поверхность кобальта кремния приводит к быстрой деградации ферромагнитных свойств интерфейса.

Рост пленки кремния на поверхности кобальта начинается после нанесения 0.4 nm Si . Пленка находится в аморфном состоянии и стабильна в диапазоне температур до $\sim 250^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к исчезновению пленки и протеканию реакций силицидообразования в области интерфейса.

Список литературы

- [1] C. Quirós, J.I. Martín, L. Zárate, M. Vélez, J.M. Alameda. Phys. Rev. B **71**, 024 423 (2005).
- [2] N. Yaacoub, Ch. Meny, C. Ulhaq-Bouillet, M. Acosta, P. Panissod. Phys. Rev. B **75**, 174 402 (2007).
- [3] S.M. Valvidares, 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).
- [4] C. Pirri, J.C. Peruchetti, G. Gewinner, J. Derrien. Phys. Rev. B **29**, 3391 (1984).
- [5] F. Hellmann, R.T. Tung. Phys. Rev. B **37**, 10 786 (1988).
- [6] J.M. Gallego, R. Miranda, S. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl. Surf. Sci. **239**, 203 (1990).

- [7] H.L. Meyerheim, U. Döbler, A. Puschmann. *Phys. Rev. B* **44**, 5738 (1991).
- [8] C. Pirri, S. Hong, M.H. Tuilier, P. Wetzel, G. Gewinner, R. Cortes. *Phys. Rev. B* **53**, 1368 (1996).
- [9] W.S. Cho, J.Y. Kim, N.G. Park, I.W. Lyo, K. Jeong, S.S. Kim, D.S. Choi, C.N. Whang, K.H. Chae. *Surf. Sci.* **453**, L309 (2000).
- [10] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. *ФТТ* **45**, 1519 (2003).
- [11] M.V. Gomonova, I.I. Pronin, N.R. Gall, D.N. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **578**, 174 (2005).
- [12] J.S. Pan, R.S. Liu, Z. Zhang, S.W. Poon, W.J. Ong, E.S. Tok. *Surf. Sci.* **600**, 1308 (2006).
- [13] S.P. Dash, D. Goll, H.D. Carstanjen. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132 109 (2007).
- [14] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, С.М. Соловьев, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых. *ФТТ*, **53**, 573 (2011).
- [15] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. *ЖТФ* **81**, 6, 120 (2011).
- [16] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. *ЖТФ* **74**, 10, 1 (2004).
- [17] Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.V. Rose, E. Kisker. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3479 (1993).
- [18] F. Sirotti, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 15 682 (1994).
- [19] N. Janke-Gilman, M. Hochstasser, R.F. Willis. *Phys. Rev. B* **70**, 184 439 (2004).
- [20] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. *Письма в ЖТФ* **37**, 23, 76 (2011).
- [21] R.A. Riedel, M. Turowski, G. Margorintonto, P. Perfetti, C. Quaresima. *J. Appl. Phys.* **55**, 3195 (1984).
- [22] M.V. Gomonova, I.I. Pronin, D.E. Malygin, N.R. Gall, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **600**, 2449 (2006).
- [23] Б. Хансен, В. Андерко. *Структуры двойных сплавов. Т. 1. Металлургия, М.* (1965). 478 с.
- [24] F. Sirotti, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 15 682 (1994).
- [25] J. Bansmann, I. Lu, K.H. Meiwes-Broer, T. Schlatholter, J. Braun. *Phys. Rev. B* **60**, 13 860 (1999).