

11;12

Взаимодействие атомов кобальта с окисленной поверхностью Si(111)7 × 7

© М.В. Гомоюнова, Т.Е. Войстрик, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2008 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения (100 meV) с использованием синхротронного излучения изучено взаимодействие атомов кобальта с поверхностью Si(111)7 × 7, окисленной *in situ* в атмосфере кислорода при давлении 10^{-5} Па (экспозиция 20 Лэнгмюр) и температуре 500°C. Показано, что такая обработка поверхности приводит к образованию окисной пленки сложного состава, занимающей примерно 80% поверхности подложки и имеющей толщину ~ 6 Å. Обнаружено, что при комнатной температуре в области покрытий до 6 монослоев, атомы кобальта не адсорбируются на сформированном окисном слое, а мигрируют к пятнам чистой поверхности кремния. На этих участках сначала образуется тонкий слой дисилицида кобальта, а затем на нем растет твердый раствор Co–Si. Часть атомов кобальта проникает под окисный слой, образуя на границе SiO_x–Si трехкомпонентную интерфейсную фазу Co–Si–O, а также метастабильный дисилицид кобальта со структурой типа CsCl.

PACS: 68.37.-d, 79.60.-i

Введение

Изучение системы Co–SiO_x–Si представляет большой научный и практический интерес, в частности, в связи с формированием тонких пленок дисилицида кобальта на поверхности монокристаллического кремния, которые широко используются в качестве омических и барьерных контактов в современной твердотельной электронике, базирующейся на кремниевой технологии. В работах [1–4] было показано, что проведение твердофазной эпитаксии на окисленной поверхности Si(100)2 × 1 способствует формированию более совершенных эпитаксиальных пленок CoSi₂. Механизм протекающих процессов был раскрыт в работах [5–7], в которых было обнаружено, что при нанесении атомов кобальта на поверхность Si(100)2 × 1, окисленную *in situ*, атомы металла проникают под окисный слой уже при комнатной температуре. Результатом этого эффекта является образование на границе раздела между окисным слоем и кремнием трехкомпонентной интерфейсной фазы Co–Si–O и последующее формирование под ней слоя твердого раствора Co–Si. Таким образом, термостимулированная реакция твердофазного синтеза Co–Si₂ оказывается локализованной под слоем SiO_x, который затрудняет атомные перестройки в подложке и способствует улучшению морфологии образующихся пленок дисилицида кобальта.

Целью настоящей работы было выяснить, насколько общим является обнаруженный эффект и способны ли атомы кобальта проникать под окисный слой, сформированный *in situ* на другой реконструированной поверхности кремния — Si(111)7 × 7. Следует отметить, что структура окисного слоя и строение межфазовой границы SiO_x/Si существенно различаются для разных граней

кремния [8]. Влияние указанных параметров на характер взаимодействия атомов металла с поверхностью окисленного кремния до сих пор остается неизученным. Одним из наиболее информативных методов исследования физико-химических процессов, протекающих на поверхности твердого тела, является фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения. Этот метод, позволяющий надежно идентифицировать различные интерфейсные фазы [9,10], использовался и в настоящей работе.

1. Техника эксперимента

Измерения проводились на Российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY (г. Берлин). Полное энергетическое разрешение использовавшегося сверхвысоковакуумного фотоэлектронного спектрометра, включая монохроматор и анализатор, составляло ~ 100 meV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Измерения проводились при энергии фотонов $h\nu = 130$ eV, которая соответствует области наибольшей поверхностной чувствительности при возбуждении остовных уровней Si 2*p*. Образцы кремния изготавливались из монокристаллических кремниевых пластин КЭФ-1. Разориентация их поверхности относительно грани (111) не превышала 0.1°. Перед загрузкой в камеру спектрометра образцы подвергались химической обработке по методу Шираки. В сверхвысоком вакууме они кратковременно прогревались до температуры 1200°C и медленно остывали со скоростью ~ 50 °C/min. Такая процедура обеспечивала получение реконструированной поверхности

Si(111)7 × 7, свободной от углеродных и кислородных загрязнений. Элементарный состав поверхности исследуемых образцов контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии.

Окисление поверхности монокристаллов кремния проводилось при температуре 500°C экспозицией 20 Лэнгмюр (L) кислорода при давлении 10^{-5} Па. Напыление кобальта на поверхность подложки, находившейся при комнатной температуре, осуществлялось из тщательно обезгаженного источника, в котором нагрев испаряемого вещества (стержня из особо чистого кобальта) осуществлялся с помощью электронной бомбардировки. Скорость напыления кобальта составляла ~ 1 ML/min. При этом за один монослой (ML) атомов кобальта принималось покрытие, содержащее $7.8 \cdot 10^{14}$ at/cm², что соответствует концентрации атомов кремния на поверхности Si(111). Все измерения фотоэлектронных спектров проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже $1.2 \cdot 10^{-8}$ Па.

2. Результаты и их обсуждение

Типичные спектры Si 2*p* с вычтенным фоном, измеренные для чистой и окисленной поверхности Si(111)7 × 7, показаны на рис. 1. Здесь же приведены результаты их разложения на составляющие, которые были получены с помощью общепринятой процедуры, описанной, в частности, в [7]. Полагалось, что спектры состоят из объемной и ряда поверхностных мод, каждая из которых описывалась спин-орбитальным дублетом с энергетическим расщеплением 2*p*_{3/2}- и 2*p*_{1/2}-подуровней, равным 608 meV. Отношение интенсивностей линий подуровней принималось равным двум. Все моды спектра описывались Voigt-функциями, представляющими собой свертку функций Лоренца, учитывающих время жизни дырки на основном уровне, и распределений Гаусса, описывающих фоновое уширение линий и энергетическое разрешение прибора. При разложении спектров на составляющие оптимизировались энергетические сдвиги мод, их ширины и интенсивности. Как видно из рис. 1, спектр чистой реконструированной поверхности Si(111)7 × 7, в соответствии с данными [11], состоит из объемной моды *B* с энергией связи 98.65 eV и четырех поверхностных мод, которые соответствуют адатомам (*S*₁, 99.2 eV), rest-атомам (*S*₂, 97.95 eV), атомам пьедестала (*S*₃, 98.9 eV) и атомам димеров (*S*₄, 98.35 eV).

Взаимодействие кислорода с поверхностью Si(111)7 × 7 существенно изменяет вид спектра. Уменьшается интенсивность дублета чистого кремния и углубляется провал между его подуровнями. Основные изменения связаны с появлением новых составляющих, характеризуемых положительными энергетическими сдвигами относительно объемной моды кремния. Диапазон, в котором они видны, охватывает интервал около 4 eV. Согласно литературным данным [12–15], эти моды обусловлены окисными фазами кремния

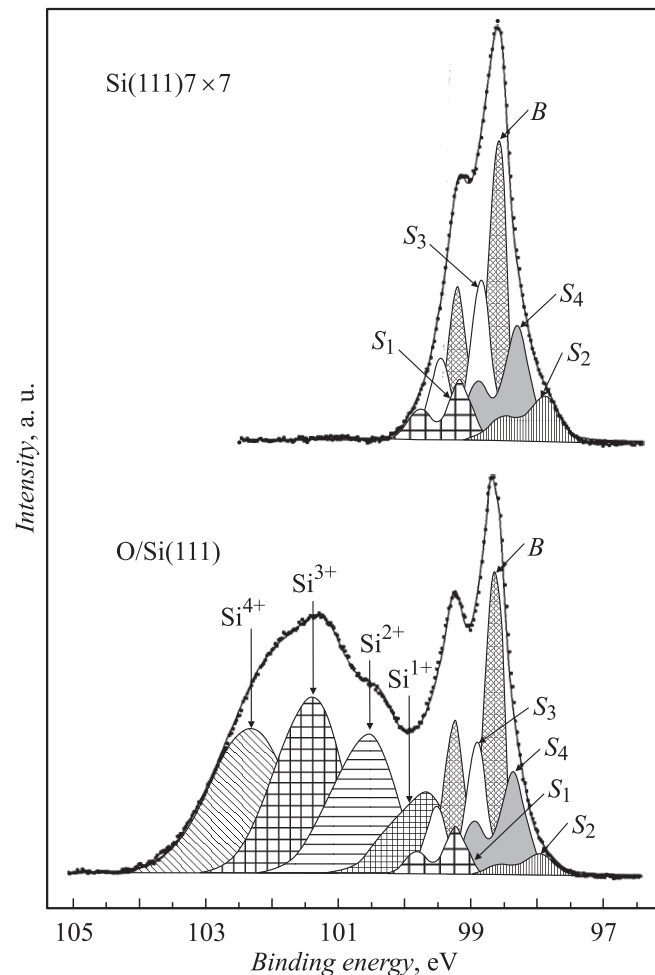


Рис. 1. Спектры Si 2*p*, измеренные при $h\nu = 130$ eV, для чистой и окисленной поверхности Si(111)7 × 7, и результаты их разложения на составляющие.

с разной валентностью от +1 до +4, определяемой числом атомов кислорода, которые окружают атом кремния и с которыми он взаимодействует. Результаты разложения спектра Si 2*p* окисленного кремния на составляющие, представленные на рис. 1, показывают присутствие всех четырех окисных мод (Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ и Si⁴⁺), что свидетельствует о формировании окисного слоя SiO_x сложного состава. Значения энергетических сдвигов окисных мод, полученные из результатов анализа спектра Si 2*p*, достаточно хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [12–15].

В спектре окисленного кремния помимо рассмотренных мод, соответствующих сформированному слою SiO_x, имеются также моды, обусловленные реконструкцией исходной поверхности кремния. Хотя интенсивность данных составляющих заметно уменьшается в процессе окисления, само наличие этих особенностей свидетельствует о гетерогенности поверхности образца и сохранении на ней пятен чистого кремния, обладающих реконструкцией поверхности типа 7 × 7. Степень

затухания разных поверхностных мод кремния оказалась, однако, различной. Наиболее сильно уменьшилась интенсивность моды *rest*-атомов, которая снизилась более чем в три раза. Заметно ослабла также мода адатомов, а моды димеров и атомов пьедестала испытали менее значительные изменения. Эти отличия объясняются тем, что при окислении кремния возникают новые интерфейсные моды, соответствующие атомам кремния, локализованным на межфазовой границе SiO_x -Si. Такие моды, ранее наблюдавшиеся при окислении поверхности Si(100) 2×1 [7,15,16], характеризуются относительно небольшими энергетическими сдвигами (относительно объемной моды кремния), лежащими в диапазонах — 0.32–5 и 0.25–0.42 eV. Моды S_2 и S_3 реконструированной поверхности Si(111) 7×7 попадают именно в эти интервалы, что и приводит к отмеченному выше завывшению их интенсивности. Что же касается моды *rest*-атомов, то она не перекрывается ни с какими составляющими спектра, и поэтому анализ изменений ее интенсивности может быть использован для определения доли поверхности подложки, которая не покрыта пленкой SiO_x . Как показывает соответствующая оценка, эта доля составляет около 20% площади поверхности образца. Наконец, средняя толщина сформированного слоя SiO_x может быть определена по затуханию объемной моды чистого кремния, и ее величина в нашем случае составляет примерно 6 Å.

Таким образом, окисление поверхности Si(111) 7×7 при повышенной температуре кристалла (500°C) и давлении 10^{-5} Pa (экспозиция 20 L) приводит, в отличие от поверхности Si(100) 2×1 , где в аналогичных условиях образуется сплошная пленка окисла, к формированию гетерогенной поверхности. На ней образуется островковая пленка SiO_x сложного состава, занимающая около 80% поверхности подложки.

Экспериментальные данные, полученные при нанесении кобальта на окисленную поверхность кремния, иллюстрируются рис. 2. Приведенные спектры Si 2*p* нормированы на поток фотонов и поэтому непосредственно демонстрируют изменение интенсивности линий с увеличением дозы нанесенного металла. При это, как и в случае системы Co-SiO_x-Si(100), окисные моды остаются практически неизменными. Заметное уменьшение их интенсивности наблюдается лишь в случае, когда доза напыления достигает 8 ML. Основные изменения спектров наблюдаются в области линии чистого кремния, и это свидетельствует о химическом взаимодействии атомов кобальта с кремнием. С увеличением дозы нанесенного металла, во-первых, происходит заметное изменение формы линии, и, во-вторых, уменьшается ее интенсивность по сравнению с линиями окисленного кремния. Такая динамика изменения спектров, и, в частности отсутствие затухания линий SiO_x , объясняется тем, что падающие на окисленную часть поверхности образца атомы кобальта не адсорбируются на ней, а мигрируют к участкам чистой подложки, где и происходит их взаимодействие с кремнием.

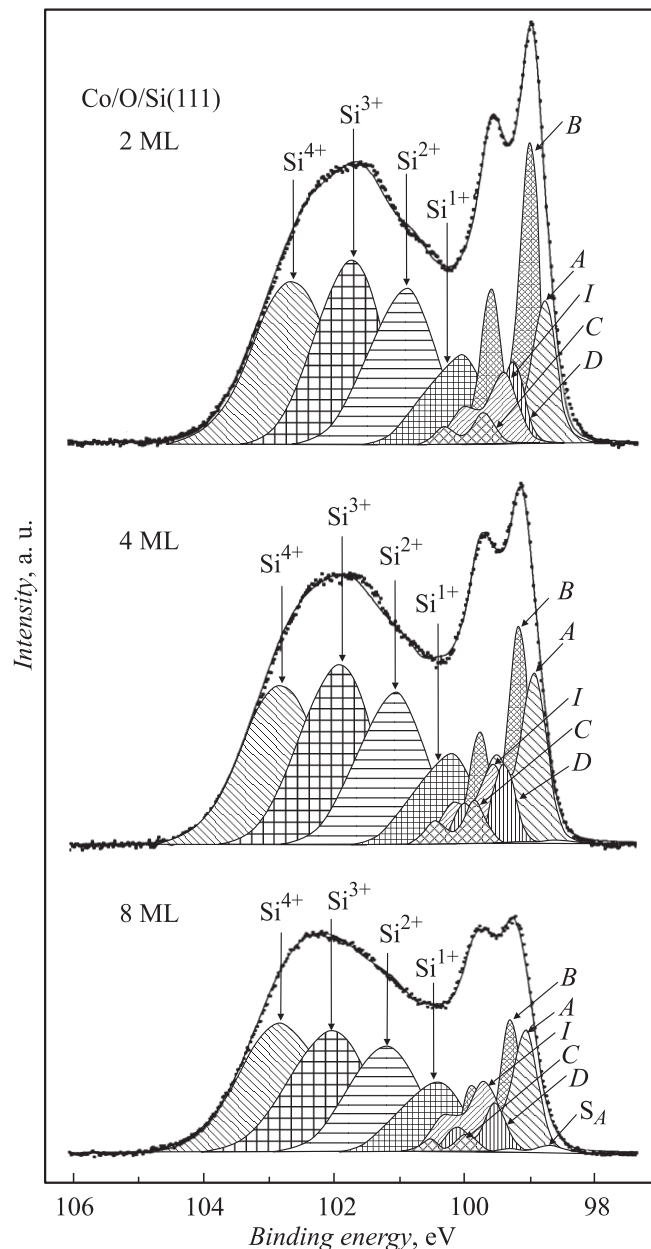


Рис. 2. Спектры Si 2*p*, измеренные при $h\nu = 130$ eV, для окисленной поверхности Si(111) 7×7 , на которую при комнатной температуре были нанесены возрастающие дозы кобальта, представлены результаты их разложения на составляющие.

Для более детального анализа протекающих процессов было проведено разложение спектров Si 2*p* на составляющие, результаты которого также представлены на рис. 2. Из сравнения данных рис. 1 и 2 хорошо видно, что нанесение 2 ML кобальта приводит к существенному изменению состава спектра, из которого исчезают все поверхностные моды реконструированной поверхности кремния. Что касается объемной моды *B*, то ее интенсивность заметно уменьшается, и это характерно также для последующих стадий нанесения металла. Кроме того, в спектре появляются четыре новые составляющие.

Три из них (C , I и D) имеют положительные энергетические сдвиги относительно моды B , равные соответственно 0.67, 0.4 и 0.24 eV. Четвертая составляющая (A) характеризуется отрицательным сдвигом — 0.24 eV.

Дальнейшее напыление кобальта не приводит к качественным изменениям спектров. В них появляется лишь слабая мода S_A с большим отрицательным энергетическим сдвигом (−0.63 eV). Мало изменяются и интенсивности мод. Лишь на последней стадии (8 ML Co) заметно ослабевают моды чистого и окисленного кремния, что, очевидно, обусловлено формированием металлической пленки кобальта на поверхности образца, в том числе и на поверхности окисного слоя.

Займемся теперь идентификацией обнаруженных мод. При этом будем опираться на результаты исследования системы Co/Si(111), а также данные по энергиям связи электронов Si 2*p* в силицидах кобальта. В работах [17,18] показано, что при нанесении атомов Co на поверхность Si(111)7 × 7 сначала на ней формируется слой стабильного дисилицида кобальта, на котором в дальнейшем растет пленка твердого раствора Co–Si. Энергетические сдвиги электронов Si 2*p* в CoSi₂ и Co–Si имеют значения, лежащие в интервалах 0.2–0.3 eV и −(0.24–0.36) eV [7,17–24]. Поскольку моды D и A попадают именно в эти диапазоны энергий, можно считать, что и в нашем случае на поверхности пятен чистого кремния формируются сначала стабильный дисилицид кобальта (мода D), а затем твердый раствор кобальта в кремнии (A). При этом высокую интенсивность компоненты A , почти достигающей своего насыщения после напыления 2 ML Co, можно объяснить тем, что в формировании твердого раствора Co–Si участвуют также атомы кобальта, уходящие с поверхности окисного слоя. Если учесть, что пятна чистого кремния занимают около 20% площади поверхности образца, то фактическая степень покрытия в этих областях подложки может достигать 10 ML. При этом атомы кремния раствора Co–Si, локализованные на поверхности образца, находятся в особом состоянии, и им соответствуют поверхностная мода S_A с энергетическим сдвигом относительно мода A , равным — 0.37 eV.

Однако не все атомы Co, поступающие на поверхность кремния, участвуют в формировании рассмотренных фаз. В пользу такого вывода свидетельствует присутствие в спектре моды I , которая по всем основным параметрам (энергия связи, полуширина и интенсивность) совпадает с интерфейсной модой, обнаруженной нами ранее при исследовании системы Co–SiO_x–Si(100). Поэтому полагаем, что и в данном случае атомы кобальта диффундируют под окисный слой, что приводит к образованию на межфазовой границе SiO–Si(111) трехкомпонентной интерфейсной фазы Co–Si–O.

Что же касается моды C , имеющей наибольший энергетический сдвиг (0.67 eV) из всех мод, то такая энергия связи наблюдалась лишь для метастабильной фазы дисилицида кобальта со структурой типа CsCl [23]. Поэтому только этой фазе и может соответствовать

данная мода. В системе Co/Si(111) метастабильный дисилицид кобальта возникает в условиях совместного нанесения атомов Co и Si на поверхность кремния и не формируется при нанесении атомов Co на поверхность чистого кремния. Из этого можно сделать вывод, что данная фаза, как и рассмотренная выше фаза Co–Si–O, образуется под окисным слоем.

Наконец, заметим, что конденсация атомов кремния на поверхности окисного слоя, наблюдаемая после нанесения 8 ML Co, приводит также к заметной перестройке самого слоя SiO_x. Это видно, например, из того, что при 4 ML Co наиболее интенсивной особенностью в данной части спектра является мода Si⁺³, а в последнем спектре (8 ML Co) доминирует мода Si⁺⁴. Как известно, слой SiO_x неоднороден по глубине, и фазы Si⁺⁴ и Si⁺³ локализованы на его поверхности [25]. Поэтому именно они оказываются наиболее чувствительными к адсорбции атомов кобальта.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что окисленная поверхность Si(111)7 × 7 гетерогенна и содержит участки подложки, не покрытые окисным слоем. Вследствие этого система Co–SiO_x–Si(111) является более сложной, чем система Co–SiO_x–Si(100), где в аналогичных условиях образуется сплошная окисная пленка. На оголенных участках окисленной поверхности Si(111) взаимодействие атомов кобальта с кремнием протекает так же, как и в двухкомпонентной системе Co–Si(111). Сначала формируется сверхтонкий слой стабильного дисилицида кобальта со структурой CaF₂, на котором растет пленка твердого раствора кремния в кобальте, а далее — пленка чистого кобальта. В то же время на поверхности самого окисного слоя атомы кобальта, так же как и в случае системы Co–SiO_x–Si(100) не адсорбируются, а мигрируют по ней, достигая участков чистой подложки. Отсюда уже атомы Co проникают под окисный слой. Результатом этого процесса является формирование под слоем трехкомпонентной интерфейсной фазы Co–Si–O и метастабильного дисилицида кобальта с CsCl-структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01009) и двусторонней программы „Российско-германская лаборатория на BESSY“.

Список литературы

- [1] Tung T.R. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. N 24. P. 3461–3463.
- [2] Tung T.R. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. P. I. 3B. P. 1650–1653.
- [3] Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H. et al. // Surf. Sci. 1999. Vol. 438. P. 116–122.

- [4] *Takahashi F., Irie T., Shi J.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 169–170. P. 315–319.
- [5] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Гааль Н.Р.* // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 17–24.
- [6] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е.* и др. // *ФТТ.* 2006. Т. 47. С. 1901–1906ю
- [7] *Gomyunova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E.* et al. // *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600. P. 2449–2456.
- [8] *Westphal C., Dreiner S., Schurmann M.* et al. // *Surf. Rev. Lett.* 2002. Vol. 9. N 2. P. 735–740.
- [9] *Egelhoff W.F., jr.* // *Surf. Science Reports.* 1987. Vol. 6. P. 253–415.
- [10] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // *ЖТФ.* 2004.Т. 74. вып. 10. С. 1–34.
- [11] *Uhrberg R.I.G., Kaurila T., Chao Y.-C.* // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. N 4. P. R1730–1733.
- [12] *Himpel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 5. N 9. P. 6084–6096.
- [13] *Sieger M.T., Luh D.A., Miller T.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. N 13. P. 2758–2761.
- [14] *Nishimura T., Hoshino Y., Namba H.* et al. // *Surf. Sci.* 2000. Vol. 461. N 1–3. P. 146–154.
- [15] *Yeom H.W., Uhrberg R.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 39. N 7. P. 4460–4463.
- [16] *Hoshimo H., Nishimura T., Nakada T.* et al. // *Surf. Sci.* 2000. Vol. 488. P. 249–255.
- [17] *Boscherini F., Joyce J.J., Ruckman M.W.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35. N 9. P. 4216–4220.
- [18] *Flammini R., Wiame F., Belkhou R.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 233. P. 411–418.
- [19] *Gallego J.M., Miranda R., Molodtsev S.* et al. // *Surf. Sci.* 1990. Vol. 239. N 3. P. 203–212.
- [20] *Rangelov G., Augustin P., Stober J.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. N 11. P. 7535–7542.
- [21] *Rabgelov G., Fauster Th.* // *Surf. Sci.* 1996. Vol. 365. N 2. P. 403–410.
- [22] *Rangelov G., Augustin P., Stober J.* et al. // *Surf. Sci.* 1994. Vol. 307–309. P. 264–268.
- [23] *Pirri C., Hong S., Tuilier M.H., Wenzel P., Gewinner G.* // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. N 3. P. 1368–1376.
- [24] *Gomyunova M.V., Pronin I.I., Gall N.R.* // *Surf. Sci.* 2005. Vol. 578. P. 176–182.
- [25] *Luh D.A., Miller T.-C.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 79. N 16. P. 3014–3017.