

Взаимодействие атомов кобальта с окисленной поверхностью Si(100)2×1

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

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

* Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik, Technische Universität Dresden,
D-01062 Dresden, Germany

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

(Поступила в Редакцию 17 января 2005 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней с использованием синхротронного излучения изучены начальные стадии окисления поверхности Si(100)2×1 и взаимодействие с ней атомов кобальта. Исследование выполнено в области покрытий кобальта до 8 ML. Компьютерное моделирование спектров фотовозбужденных электронов позволило выявить эффект проникновения атомов Co под окисный слой кремния, который наблюдается даже при комнатной температуре. Показано, что этот процесс приводит к исчезновению интерфейсных фаз кремния на границе окисный слой/кремний и появлению более сложной фазы с участием атомов Co, O и Si. После завершения ее формирования в области межфазовой границы образуется твердый раствор Co-Si.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17651) и двусторонней программы „Российско-германская лаборатория на BESSY“.

Формирование и исследование нанометровых объектов на поверхности твердого тела (кластеров, тонких пленок и др.), обладающих необычными свойствами, представляют фундаментальный научный интерес и важны для развития наноэлектроники. Серьезное внимание исследователей привлекают нанообъекты, сформированные из кобальта и его соединений, которые могут обладать аномальными магнитными свойствами и характеризоваться атомно-резкой межфазовой границей с подложкой. К ним, в частности, относятся сверхтонкие слои дисилицида кобальта на поверхности Si(100)2×1, которые широко используются в качестве омических и барьерных контактов в полупроводниковой электронике. Однако имеющиеся в литературе сведения о начальных стадиях их формирования достаточно противоречивы. Например, авторы работы [1] утверждают, что при комнатной температуре кобальт растет на кремнии в виде эпитаксиальной пленки. В то же время, согласно [2], атомы кобальта, поступающие на поверхность, сразу же вступают в химическое взаимодействие с кремнием, образуя силициды кобальта. Отмеченные различия, по-видимому, обусловлены тем, что взаимодействие атомов Co с кремнием зависит от многих трудно контролируемых факторов, которые усложняют воспроизводимое получение достаточно совершенных слоев CoSi₂ на грани (100) кремния.

Существенное влияние на процесс твердофазной эпитаксии дисилицида кобальта оказывает присутствие кислорода на поверхности кристалла. Так, например, тонкий слой окисла может приводить к улучшению морфологических свойств формируемых силицидных пленок [3–5]. Однако механизм данного эффекта в указанных работах установлен не был. Недавно мы получили экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу того,

что кобальт, наносимый на окисленную поверхность кремния, не остается на ней, а проникает в область межфазовой границы SiO_x/Si [6]. Поэтому улучшение качества формируемых слоев CoSi₂ может быть обусловлено протеканием твердофазной реакции под окисным слоем, который пространственно ограничивает область протекания реакции и затрудняет крупномасштабные атомные перестройки. Однако эти выводы были сделаны на основе лишь качественного анализа полученных фотоэлектронных спектров.

В настоящей работе с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней при использовании синхротронного излучения [7] мы более детально исследовали взаимодействие атомов кобальта с окисленной поверхностью Si(100)2×1 и провели компьютерное моделирование измеренных Si 2*p*-спектров. Результаты моделирования показали, что атомы кобальта действительно проникают под окисный слой при комнатной температуре. Применение этого мощного метода позволило создать целостную картину атомных процессов, протекающих в данной системе при нанесении кобальта. Подробно изучены и ранние стадии окисления кремния, что важно с более общих позиций, поскольку структуры SiO₂/Si широко используются в современной твердотельной электронике и данная проблема продолжает активно обсуждаться в литературе [8–12].

1. Техника эксперимента

Измерения проводились на российско-германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY II (г. Берлин). Использовался сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр, полное энергетическое разрешение которого, включая монохроматор

и анализатор, составляло 130 meV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности. Основные измерения проводились при энергии фотонов $h\nu = 130$ eV, которая соответствует области наибольшей поверхностной чувствительности при возбуждении основных уровней Si 2*p*. Исследованные образцы кремния изготовлялись из монокристаллических кремниевых пластинок КЭФ-1. Ориентация их поверхности относительно грани (100) была менее 0.1° . Перед загрузкой в камеру спектрометра образцы подвергались химической обработке по методу Ширази [13]. Далее они кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°C и медленно остывали со скоростью, не превышавшей $\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$. Такая процедура обеспечивала получение реконструированной поверхности Si(100) 2×1 , свободной от углеродных и кислородных загрязнений. Элементный состав поверхности исследуемых образцов контролировался методом фотоэлектронной спектроскопии.

Окисление поверхности монокристаллов кремния проводилось при комнатной температуре путем экспозиции в атмосфере кислорода при давлении $\sim 10^{-5}$ Pa. Экспозиция менялась от единиц до 10^4 L, что соответствовало насыщенному покрытию поверхности кислородом. 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 $6.8 \cdot 10^{14}$ at/cm², что равно концентрации атомов кремния на поверхности подложки. Все измерения фотоэлектронных спектров проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже чем $1.2 \cdot 10^{-8}$ Pa.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Окисление кремния. Типичные Si 2*p*-спектры, полученные для чистой поверхности Si(100) 2×1 и в процессе ее окисления при комнатной температуре, показаны на рис. 1. Приведенные спектры не содержат фона неупруго рассеянных электронов, для исключения которого использовались полиномиальная аппроксимация участков спектра без линий и метод Ширли [14]. Как видно из рис. 1, взаимодействие кислорода с поверхностью Si(100) 2×1 существенно меняет вид спектров. В частности, уменьшается интенсивность дублета $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ чистого кремния и исчезает плечо на правом склоне линии $2p_{3/2}$ (мода верхних атомов димеров подложки [15–18]). Кроме того, заметно увеличивается провал между подуровнями $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ (в области, где находится мода атомов второго слоя реконструированной поверхности). Основные же изменения, наблюдаемые в спектре, связаны с появлением

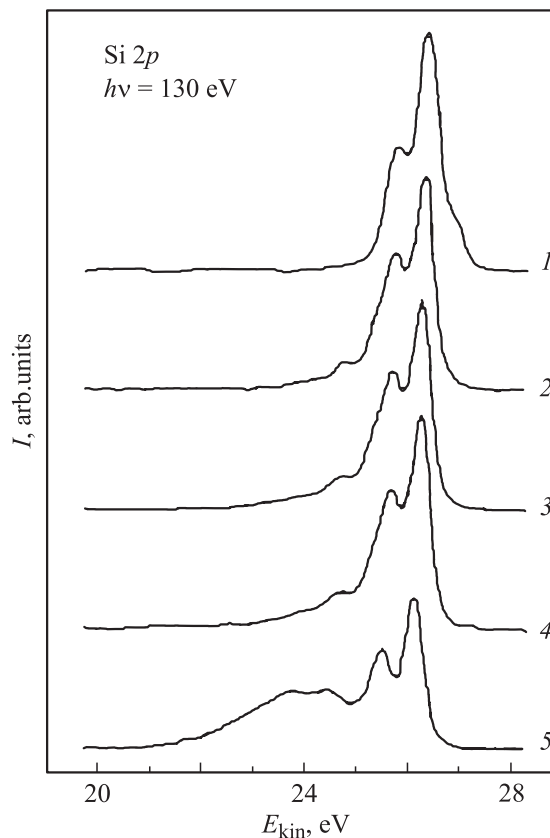


Рис. 1. Спектры 2*p*-фотоэлектронов кремния, измеренные при $h\nu = 130$ eV в процессе окисления поверхности Si(100) 2×1 при комнатной температуре. 1 — исходная поверхность Si(100) 2×1 . Экспозиция образца в атмосфере кислорода, L: 2 — 3, 3 — 15, 4 — 100, 5 — 10^4 .

в нем новых составляющих, характеризующихся положительными энергетическими сдвигами. При этом диапазон, в котором они видны, расширяется с увеличением экспозиции и охватывает интервал около 4 eV. Согласно литературным данным [8–12], эти моды обусловлены окисными фазами кремния с разной валентностью от +1 до +4, определяемой числом атомов кислорода, которые окружают атом кремния и с которыми он взаимодействует. Рассмотренные изменения спектров свидетельствуют о перестройке приповерхностной области кристалла и формировании на его поверхности окисного слоя SiO_x сложного состава.

Для получения более детальной информации о строении этого слоя было проведено компьютерное моделирование полученных спектров. При этом полагалось, что каждый спектр являлся суммой объемного и ряда поверхностных спин-орбитальных дублетов с расщеплением $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -подуровней, равным 608 meV. Отношение интенсивностей линий этих подуровней в соответствии с их заселенностью принималось равным двум. Все моды спектра описывались обычно используемыми для этих целей Voigt-функциями [15]. Последние представляют собой свертки функций Лоренца, учиты-

вающих время жизни дырки на остоном уровне, и распределений Гаусса, описывающих фоновное уширение линий и энергетическое разрешение прибора. При разложении спектра на составляющие варьировались ширины линий, их энергетические положения и интенсивности.

Полученные результаты иллюстрируются данными, относящимися к насыщенному покрытию поверхности кислородом (рис. 2). Как видно из этого рисунка, вклад в спектр вносят объемная мода чистого кремния (*B*), четыре окисные моды (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} и Si^{4+}) и две дополнительные моды (α и β), без учета которых не удавалось достичь достаточно хорошего согласия результатов расчета и эксперимента. Отметим, что аналогичные последним составляющие спектров окисленного кремния были обнаружены и в других работах [9,11,19,20], где они связывались с формированием межфазовой границы SiO_x/Si . Эти моды обусловлены

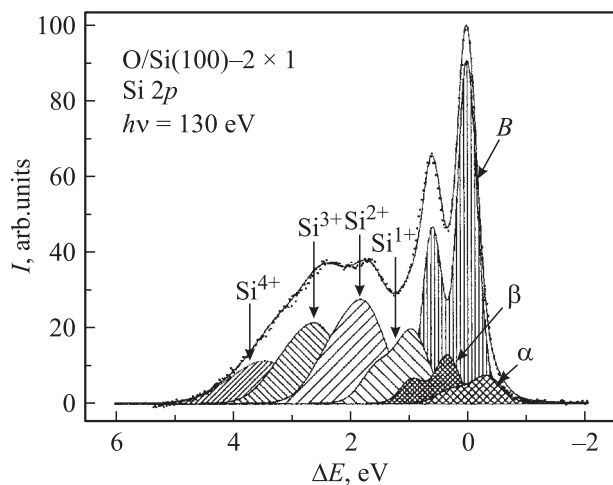


Рис. 2. Результаты компьютерного моделирования Si 2*p*-спектра поверхности Si(100)2×1, насыщенной кислородом при комнатной температуре.

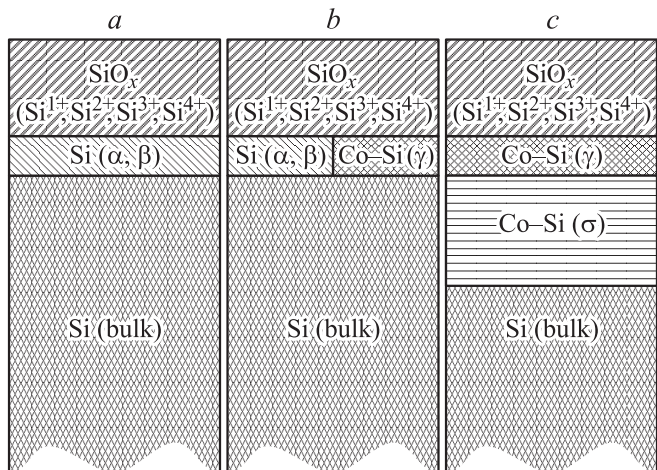


Рис. 3. Схематическое изображение строения приповерхностной области (*a*) окисленного кристалла кремния, на поверхность которого нанесено 2 (*b*) и 8 ML кобальта (*c*).

Энергетические сдвиги ΔE разных мод Si 2*p*-спектров и их полуширины (FWHM) на полувысоте максимумов

Параметр	<i>B</i>	Si^{1+}	Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}	α	β	γ	σ
$\Delta E, eV$	0	0.94	1.73	2.52	3.29	0.35	-0.32	0.38	-0.28
FWHM, eV	0.35	0.60	0.80	0.85	1.08	0.44	0.57	0.55	0.41

атомами кремния, находящимися не в прямом контакте с атомами кислорода, а во второй координационной сфере. Найденные нами значения энергетических сдвигов ΔE всех перечисленных выше мод, а также их полуширин на полувысоте максимумов (FWHM) приведены в таблице; они достаточно хорошо согласуются с литературными данными [8–12].

Строение приповерхностной области окисленного кремния схематически показано на рис. 3, *a*. Толщина окисного слоя *d*, оцененная по затуханию объемной моды чистого кремния, составляет не менее $\sim 3 \text{ \AA}$. Согласно литературным данным, этот слой неоднороден по глубине: фазы с низкой валентностью (Si^{1+} и Si^{2+}) непосредственно контактируют с кристаллом кремния, а фазы Si^{3+} и Si^{4+} локализованы у поверхности окисленного образца [21]. Результаты разложения спектров, полученных нами при меньших экспозициях кристалла в кислороде (3–100 L), подтверждают этот вывод, поскольку на самых ранних стадиях окисления кремния при комнатной температуре моды Si^{3+} и Si^{4+} вообще не обнаруживаются. Заметим, что для высокотемпературного окисления кремния характерна другая динамика изменения спектров. В этом случае соотношение интенсивностей разных окисных мод не меняется в процессе окисления, а наблюдается лишь их линейный рост. Такое поведение объясняется формированием на поверхности кремния окисных пятен, изначально включающих в себя все четыре окисные фазы, и последующим латеральным ростом этих образований с увеличением экспозиции образца в кислороде [19].

Полученные нами результаты свидетельствуют об ином сценарии процесса окисления кремния при комнатной температуре. В нашем случае, как следует из сравнения кривых *I* и *2* на рис. 1, мода верхних атомов димеров кремния, локализованная на низкоэнергетическом склоне $2p_{3/2}$, исчезает на самых ранних стадиях окисления. Отсюда следует, что процесс затрагивает практически всю поверхность кристалла. Это обстоятельство может быть обусловлено тем, что при комнатной температуре миграция атомов кислорода по поверхности затруднена и поверхность образца оказывается более однородной, чем при высокотемпературном окислении.

2.2. Нанесение кобальта на окисленную поверхность Si(100)2×1. Экспериментальные данные, полученные при напылении кобальта на поверхность окисленного кремния, приведены на рис. 4. Видно, что форма линии спектров меняется с увеличением дозы

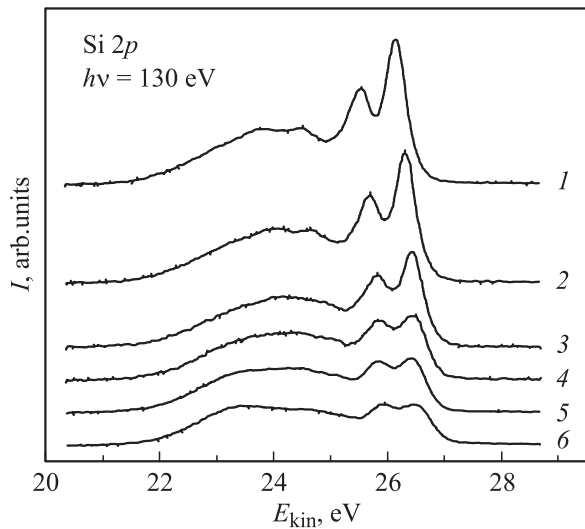


Рис. 4. Спектры $2p$ -фотоэлектронов кремния, измеренные при $h\nu = 130$ eV после нанесения на окисленную поверхность кремния возрастающих доз кобальта. 1 — исходная окисленная поверхность кремния. Доза Co, ML: 2 — 0.7, 3 — 2, 4 — 4, 5 — 6.5, 6 — 8.

нанесенного металла; это свидетельствует о взаимодействии атомов кобальта с кремнием. При этом в отличие от описанной выше стадии окисления окисные моды спектра в целом меняются мало, а основные изменения наблюдаются в области линий чистого кремния. Они проявляются, во-первых, в сильном падении интенсивности всего $2p$ -дублета и, во-вторых, в выравнивании интенсивностей максимумов, расположенных в области $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -подуровней. Последний результат особенно четко виден в спектре, измеренном после нанесения 8 ML кобальта (кривая 6 на рис. 4). Такая динамика изменения спектров позволила нам предположить, что наносимые на поверхность образца атомы кобальта не конденсируются на ней, а диффундируют вглубь под окисный слой [6]. Если бы этого не происходило, формирующаяся на поверхности пленка кобальта должна была бы сильно экранировать сигнал окисного слоя, что не наблюдается в эксперименте. Заметим, однако, что слабое уменьшение интенсивности окисных фаз могло бы также иметь место и в случае образования трехмерных островков кобальта. Но в этой ситуации не должна была бы сильно меняться интенсивность объемной моды чистого кремния, которая, как указано выше, наоборот, претерпевает наиболее значительные изменения.

Для проверки правильности вывода о проникновении наносимых атомов кобальта под окисный слой мы детально проанализировали весь массив измеренных спектров, проведя разложение их на составляющие. При этом использовалась та же процедура, что и при моделировании Si $2p$ -спектров окисленного кремния. Полученные результаты иллюстрируются рис. 5, на котором представлены данные для трех возрастающих

доз кобальта (2,4.5 и 8 ML). Видно, что напыление 2 ML кобальта приводит к падению интенсивности объемной моды B кремния, заметному уменьшению межфазовых мод α и β и появлению новой моды γ с положительным энергетическим сдвигом, равным ~ 0.4 eV. Такое изменение мод спектра может быть объяснено лишь тем, что поступающие на поверхность атомы кобальта проникают в область межфазовой границы окисный слой/кремний и модифицируют ее, формируя новую интерфейсную фазу γ , свойства которой уже определяются тремя компонентами — атомами Si, O и Co.

Поскольку нанесение 2 ML кобальта не приводит к полному затуханию мод α и β , новая фаза, формирующаяся в области межфазовой границы, растет островками. Схематически строение приповерхностной области образца на данном этапе процесса показано на рис. 3, б.

При нанесении 4.5 ML кобальта моды α и β уже не наблюдаются, а интенсивность составляющей γ при этом заметно возрастает (рис. 5, б). Этот факт свидетельству-

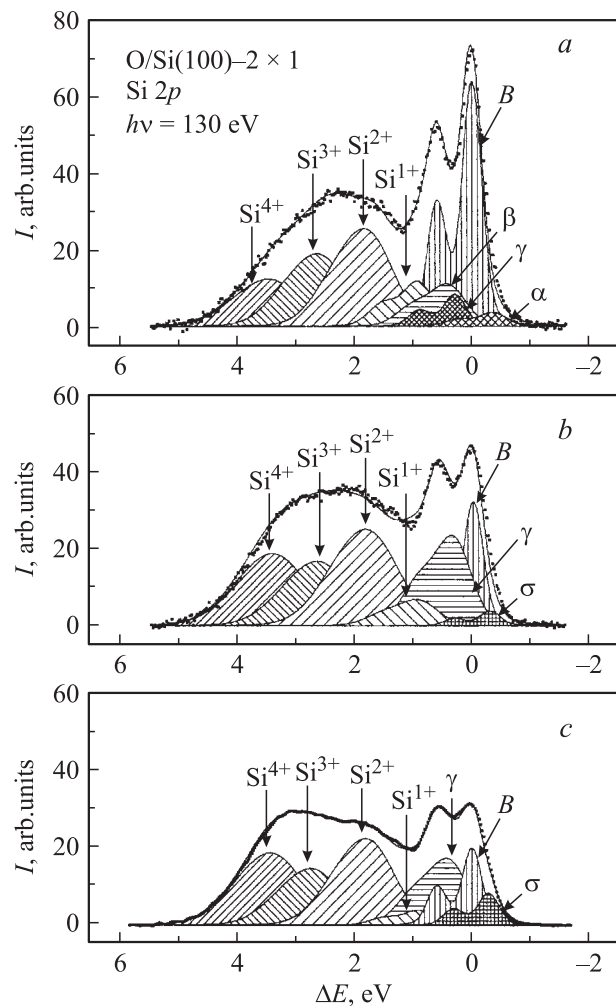


Рис. 5. Результаты компьютерного моделирования Si $2p$ -спектра окисленной поверхности Si(100) 2×1 , на которую были нанесены возрастающие дозы кобальта. Доза Co, ML: а — 2, б — 4.5, с — 8.

ет о том, что новая межфазовая граница в данной тройной системе уже сформировалась. Кроме того, возникает еще одна новая мода σ с отрицательным энергетическим сдвигом ~ 0.3 eV, который соответствует сдвигу моды твердого раствора Co–Si [22–26]. Известно, что пленка твердого раствора Co–Si формируется при напылении кобальта на чистую поверхность Si(100)2×1 [22–26]. С ростом ее толщины концентрация атомов кремния у поверхности убывает, и при дозах, превышающих 6–7 ML, уже образуется пленка чистого металла. Обнаружение в нашем случае моды σ с таким сдвигом позволяет утверждать, что после образования нового промежуточного слоя, характеризуемого модой γ , под ним также начинает формироваться твердый раствор Co–Si. Это согласуется с дальнейшим ростом интенсивности моды σ при увеличении дозы напыленного кобальта. Как видно из рис. 5, с, мода σ действительно заметно возрастает после напыления 8 ML кобальта. Что же касается моды γ , то ее интенсивность при этом меняется мало. Схематически строение приповерхностной области после напыления 8 ML кобальта показано на рис. 3, с. Подчеркнем, что лишь использование процедуры разложения спектров на составляющие позволило нам выявить стадию формирования твердого раствора Co–Si под окисным слоем.

Нанесение кобальта приводит и к некоторому изменению интенсивностей окисных мод. Как видно из рис. 5, наиболее заметно эти изменения выражены у моды Si¹⁺, интенсивность которой с ростом дозы напыленного кобальта уменьшается. Поскольку атомы кремния, ответственные за данную моду, непосредственно контактируют с кристаллом кремния, возможно, что в связь Si–O встраивается проникающий под окисный слой атом кобальта, формируя блок O–Co–Si, входящий в состав новой межфазовой границы. Заметно также небольшое увеличение интенсивности моды Si⁴⁺, свидетельствующее о незначительном изменении и самого верхнего слоя окисной пленки.

Накопление атомов кобальта в области межфазовой границы SiO_x/Si, по-видимому, обусловлено тем, что им энергетически более выгодно находиться под окисным слоем. При этом, однако, возникает вопрос о том, каким путем атомы Co проникают под него. Нам представляется наиболее вероятным связать этот процесс с нарушениями сплошности окисного слоя (pinholes). В этом случае адсорбированный атом сначала мигрирует по поверхности окисла, доходит до дефекта и через него попадает под слой. Отметим, что отсутствие в 2*p*-спектре окисленной поверхности кремния моды верхних атомов димеров, характерной для реконструированной поверхности Si(100)2×1, казалось бы, свидетельствует об образовании на поверхности кристалла сплошного окисного слоя. Однако такой вывод можно сделать только в пределах чувствительности метода. С учетом того же, что данная мода невелика, эта чувствительность оказывается невысокой. Полагая энергию активации миграции равной 0.6–0.8 eV, можно оценить число миграционных скачков,

совершаемых атомом за секунду [27]. Поскольку оно составляет более 100, при наличии лишь одного дефекта на 100 атомов поверхности адатом Co вполне может достигнуть его за 1 s и затем проникнуть под тонкий окисный слой.

В заключение отметим, что в настоящей работе, основываясь на результатах разложения Si 2*p*-спектров на составляющие, мы доказали существование достаточно нетривиального эффекта проникновения адатомов кобальта под тонкий (~ 3 Å) слой SiO_x сложного состава, сформированный на поверхности Si(100)2×1. Эффект наблюдается при комнатной температуре, его результатом являются накопление кобальта в области межфазовой границы SiO_x/Si и исчезновение интерфейсных фаз α и β , существовавших на границе окисного слоя с кремнием. Вместо них возникает новая фаза γ , характеризующая модой спектра с положительным энергетическим сдвигом, в образовании которой участвуют атомы кремния, кобальта, и кислорода. После завершения формирования этой фазы под ней образуется, как и в случае чистого кремния, пленка твердого раствора Co–Si.

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] T.R. Tung. Appl. Phys. Lett. **68**, 24, 3461 (1996).
- [4] T.R. Tung. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, Pt 1, 3B, 1650 (1997).
- [5] Y. Hayashi, M. Yoshinaga, H. Ikeda, S. Zaima, Y. Yasuda. Surf. Sci. **438**, 116 (1999).
- [6] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. Письма в ЖТФ **30**, 20, 17 (2004).
- [7] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ **74**, 10, 1 (2004).
- [8] G. Hollinger, F.J. Himpsel. Phys. Rev. B **28**, 6, 3651 (1983).
- [9] Y. Hoshino, T. Nishimura, T. Nakada, H. Namba, Y. Kido. Surf. Sci. **488**, 249 (2001).
- [10] P. Morgen, T. Jensen, C. Gundlach, L.-B. Taekker, S.V. Hoffman, K. Pedersen. Computational Mater. Sci. **21**, 481 (2001).
- [11] H.W. Yeom, R. Uhrberg. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, Pt. 1, 7B, 4460 (2000).
- [12] A. Mascaraque, C. Ottaviani, M. Caposi, M. Pedio, E.G. Michel. Surf. Sci. **377–379**, 650 (1997).
- [13] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochim. Soc. **133**, 4, 666 (1986).
- [14] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 12, 4709 (1972).
- [15] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. Lett. **69**, 10, 1588 (1992).
- [16] T.-W. Pi, I.-H. Hong, C.-P. Cheng, G.K. Wertheim. J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **107**, 163 (2000).
- [17] H. Koh, J.W. Kim, W.H. Choi, H.W. Yeom. Phys. Rev. B **67**, 7, 073 306 (2003).
- [18] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. Письма в ЖТФ **29**, 12, 25 (2003).

- [19] T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu, G.K. Wertheim. *Surf. Sci.* **478**, L 333 (2001).
- [20] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi. *J. Non-Cryst. Sol.* **280**, 150 (2001).
- [21] J.H. Oh, H.W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriuma, A. Kakizaki. *Phys. Rev. B* **63**, 11, 205 310 (2001).
- [22] F. Boscherini, J.J. Ruckman, J.H. Weaver. *Phys. Rev. B* **35**, 9, 4216 (1987).
- [23] J.M. Gallego, R. Miranda, S. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl. *Surf. Sci.* **239**, 203 (1990).
- [24] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, Th. Fauster. *Phys. Rev. B* **49**, 11, 7535 (1994).
- [25] G. Rangelov, Th. Fauster. *Surf. Sci.* **365**, 403 (1996).
- [26] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. *ФТТ* **45**, 8, 1519 (2003).
- [27] М. Робертс, Ч. Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ*. Мир, М. (1981). С. 306–312.