Реактивная эпитаксия дисилицида кобальта на Si(111)

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, Н.С. Фараджев

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

(Поступила в Редакцию 4 июля 2000 г.)

Изучен механизм начальных стадий силицидообразования при нанесении Со в диапазоне 1-10 монослоев на нагретый кристалл Si(111) 7 × 7. При получении структурных данных использовался оригинальный метод дифракции неупруго отраженных электронов средней энергии, отображающий атомное строение поверхностных слоев в реальном пространстве. Элементный состав анализируемой приповерхностной области исследовался методом электронной Оже-спектроскопии. Показано, что в условиях реактивной эпитаксии на Si(111) растет эпитаксиальная пленка CoSi₂(111) *B*-ориентации. При этом на начальных стадиях нанесения кобальта (1-3 монослоя) реализуется островковая мода роста. Элементный состав поверхности пленки CoSi₂(111) толщиной около 30 Å такой же, как у объемного дисилицида кобальта, и она оканчивается триадой монослоев Si-Co-Si.

Работа выполнена в рамках направления "Поверхностные атомные структуры" (проект № 5.10.99).

Кремний является базовым материалом в современной твердотельной микроэлектронике. Широкое применение в ней находят различные микроструктуры, состоящие из сформированных на кремнии силицидов переходных металлов [1]. Около двух десятилетий внимание многих исследователей привлекает система Co/Si(111) [2-12]. Было показано, что на поверхности Si(111) 7 × 7 можно выращивать эпитаксиальные пленки CoSi2 с резкой на атомарном уровне межфазовой границей [13-16]. Эта особенность гетерострутуры CoSi₂/Si(111) превратила ее в модельную систему при анализе границы раздела металл-полупроводник и изучении механизма формирования барьера Шоттки [17]. Существенно также, что пленки CoSi2 обладают высокой проводимостью и термической стабильностью. Указанная совокупность свойств пленок силицидов кобальта на кремнии определила их использование в качестве омических и барьерных контактов в полупроводниковых изделиях.

Известны три основые способа выращивания пленок CoSi₂ в условиях сверхвысокого вакуума. Во-первых, это твердофазная эпитаксия, состоящая в нанесении Со на Si(111) 7 \times 7 при комнатной температуре и последующем отжиге образца при 550-600°С. Во-вторых, реактивная эпитаксия, когда напыление Со осуществляется на поверхность нагретого кристалла кремния и, в третьих, молекулярно-лучевая эпитаксия. Наименьшее внимание при этом уделялось механизму роста пленок CoSi₂ на нагретых подложках. Известные нам данные в значительной мере носят разрозненный характер. Так, согласно [18], существуют две области температур и покрытий, в которых растут либо сплошные однородные пленки CoSi2, либо островковые. Первый случай характерен для более низких температур и покрытий. Однако речь идет о диапазонах температуры и покрытия, превосходящих соответственно 550°С и ~ 15 Å. Что же касается самых ранних стадий роста CoSi2 в области T < 550°C, то имеются указания на послойный рост пленки [8].

Настоящая работа посвящена изучению начальных стадий силицидообразования при реактивной эпитаксии. Исследование проведено с помощью нового структурного метода — дифракции неупруго отраженных электронов средней энергии [19-22]. Формирование таких дифракционных картин основано на эффекте фокусировки электронов, проявляющемся в преимущственном вылете отраженных электронов вдоль плотноупакованных атомных рядов кристалла, что позволяет визуализовать атомное строение приповерхностного слоя кристалла толщиной 1-1.5 nm в реальном пространстве. Эффект фокусировки был открыт в исследованиях дифракции рентгеновских фото- и Оже-электронов [23-25], которая уже нашла применение в изучении структуры силицидных пленок, выращенных в условиях твердофазной [5] и молекулярно-лучевой эпитаксии [26].

1. Техника эксперимента

Прибор, с помощью которого проведен эксперимент, подробно описан в [27]. Здесь мы коснемся только основных его элементов. Исследуемый образец облучается пучком электронов с энергией 2 keV. Ток в пучке составляет 10^{-7} A, а его поперечное сечение равно 1.0 mm. Электроны падают на поверхность под скользящим углом, интенсивно рассеиваются в приповерхностном слое образца и частично от него отражаются. Электроны, отраженные с потерями энергии, не превосходящими примерно 10% от первоначальной величины, регистрируются малогабаритным энергоанализатором тормозящего поля с двумя сферическими сетками. Поток прошедших сквозь них электронов усиливается микроканальной пластиной и вызывает свечение люминофора, наблюдаемое через оптическое окно вакуумной камеры. Электронограф обеспечивает сбор электронов в достаточно широком телесном угле, соответствующем конусу с полураствором 57°. При этом имеется возможность наблюдать важную область вблизи нормали к поверхности образца, недоступную для стандартных приборов, используемых в дифракции медленных электронов. Дифракционные картины регистрируются видеокамерой, совмещенной с компьютером. Это позволяет записывать их на жесткий диск со скоростью до 50 кадров в секунду и далее обрабатывать с помощью специальных программных приложений. Указанная скорость регистрации картин позволяет исследовать многие атомные процессы на поверхности в режиме реального времени.

Измерения велись в условиях сверхвысокого вакуума $(10^{-8} \, \text{Pa})$. Образцы кремния, на которые напылялся кобальт, вырезались из монокристаллической пластины КЭФ-1 и имели размер 22 × 14 × 0.25 mm. Точность выведения грани (111) на поверхность кристалла была не хуже 20'. Перед загрузкой в вакуумную камеру кристаллы тщательно очищались по методу Шираки [28]. Затем они подвергались термической обработке в вакууме сначала прогреву в течение получаса при $T = 500^{\circ}$ С, затем ступенчатым кратковременным отжигам при повышающихся температурах (вплоть до 1000°С). Непосредственно перед измерениями образцы кратковременно прогревались при температуре 1200°С, что обеспечивало получение атомно-чистой поверхности кремния с реконструкцией типа Si(111) 7 × 7. При прогревах образца давление в камере не поднималось выше чем до $2 \cdot 10^{-7}$ Ра. Напыление кобальта производилось на кристалл, находящийся при температуре 450°С. Источником кобальта служила проволока диаметром 1 mm, чистота которой составляла 99.99%. Нагрев проволоки осуществлялся с помощью электронной бомбардировки. Кобальт напылялся дозами, составлявшими примерно один монослой атомов, при скорости напыления, равной 0.8 монослоя (ML) в минуту. Исследование проведено в диапазоне покрытий Со до 10 ML. В качестве монослоя атомов Со принимается значение $7.8 \cdot 10^{14}$ at/cm², соответствующее числу атомов Si, приходящихся на 1 cm² грани кремния (111). Контроль чистоты поверхности исходного кристалла и количества нанесенного кобальта проводился методом электронной Оже-спектроскопии. Дифракционные картины измерялись при комнатной температуре после остывания образца.

2. Результаты измерений и их обсуждение

2.1. Динамика изменения дифракционных картин при реактивной эпитаксии. Полученные результаты иллюстрирует рис. 1. На нем показано несколько дифракционных картин, измеренных для исходного кристалла Si(111) 7 \times 7 (рис. 1, *a*) и полученных после нанесения на него определенных доз кобальта (рис. 1, *b*-*e*). Данные представлены в виде двумерных карт распределения интенсивности отражения электронов по полярному и азимутальному углам вылета, построенных в стереографической проекции при



Рис. 1. Дифракционные картины, наблюдавшиеся при нанесении кобальта на поверхность монокристалла кремния, нагретого до температуры 450° С. *a* — исходная картина от грани Si(111) 7 × 7; *b*-*d* — после нанесения одного, двух и трех монослоев Co; *e* — эпитаксиальная пленка CoSi₂(111); *f*,*g* и *h* — результаты моделирования картин *e*, *c* и *d* соответственно.

использовании нелинейной шкалы серых оттенков. Светлые области в этом случае обозначают максимумы угловых распределений, а черные, наоборот, — минимумы. Центр картины соответствует вылету электронов вдоль нормали к поверхности, а линия окружности вылету их при полярном угле, равном 57°. Заметим, что дифракционные картины, снимаемые при средней энергии, подобные приведенным на рисунке, часто называют Кикучи-картинами. Как видно из рис. 1, а, Кикучикартина от подложки обладает трехкратной симметрией, свойственной грани (111) кремния. Самые яркие максимумы наблюдаются при ориентациях вылетающих электронов вдоль наиболее плотноупакованных кристаллографических направлений (110) кремния, расположенных симметрично относительно центра картины при полярных углах $\theta = 35^{\circ}$. Также хорошо видны и максимумы вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. На рис. 1, *a* они обозначены кружками. Обращают на себя внимание и протяженные полосы повышенной интенсивности (Кикучи-полосы), расположенные вдоль проекций самых плотноупакованных атомных плоскостей {110} кремния. Таким образом, приведенная картина действительно отображает в реальном пространстве взаимное положение атомов в приповерхностном слое образца. Толщина этого слоя равна средней глубине выхода регистрируемых электронов, которая при энергии 2 keV составляет примерно 1.5 nm. Более подробный анализ формирования Кикучи-картин кремния содержится в [29].

Нанесение уже первого монослоя кобальта (рис. 1, b) заметно изменяет картину. Это проявляется прежде всего в ослаблении отмеченных выше самых сильных пиков (110) подложки, а также в видоизменении тонкой дифракционной структуры вокруг этих направлений. Несколько усиливаются и максимумы в центральной части изображения. При напылении второго (рис. 1, *c*) и третьего (рис. 1, d) монослоев кобальта эта трансформация картины усиливается. Также появляются достаточно интенсивные максимумы при полярных углах $\theta = 35^{\circ}$, расположенных по азимуту между пиками подложки. При больших покрытиях кобальта изменения картины становятся менее заметными и практически прекращаются после напыления пяти-шести монослоев кобальта. Результаты, полученные для этого стационарного состояния системы, показаны на рис. 1, е. Заметим, что примерно в этом же диапазоне покрытий перестает изменяться отношение Оже-сигналов Co(MMV) и Si(LVV), свидетельствуя о постоянстве и элементного состава в зондируемом приповерхностном слое.

2.2 Эпитаксиальная пленка $CoSi_2(111)$. Приведенная на рис. 1, *е* картина демонстрирует четкую дифракционную структуру, однозначно показывая, что сформированный силицидный слой является упорядоченным. Сама же картина, как следует из сопоставления ее с данными рис 1, *a*, во многом сходна с наблюдаемой для кремния, но развернута относительно нее по азимуту на 180°. Как известно, при нанесении кобальта на кристалл Si(111), нагретый до ~ 450°C, растет пленка дисилицида кобальта CoSi₂(111) [8].

Отмеченное сходство дифракционных картин Si(111) и CoSi₂(111) легко пояснить, обратившись к их кристаллическим структурам. Оба вещества кристаллизуются

551



Рис. 2. Схематическое изображение сечений элементарных ячеек Si (*a*) и CoSi₂ (*b*) плоскостью (110).



Рис. 3. Схематическое изображение основных максимумов фокусировки, возникающих при движении электронов вдоль атомных плоскостей (110) кремния (*a*) и дисилицида кобальта (*b*).

в кубической сингонии: кремний имеет структуру типа алмаза, а CoSi₂ — структуру типа флюорита. Несоответствие постоянных решеток составляет всего 1.2% $(a_1 = 5.356, a_2 = 5.428 \text{ Å})$. Тем не менее различия указанных структурных типов, хорошо видные в плоскостях (110) (рис. 2), усложняют структуру атомных цепочек CoSi₂, в частности вдоль направлений (110), и изменяют в них концентрацию атомов. Однако ориентации наиболее плотноупакованных направлений и плоскостей в обоих кристаллах совпадают (направления (110) и плоскости {110}). Следовательно, наиболее сильные максимумы картин должны наблюдаться при одних и тех же углах вылета отраженных электронов. Это иллюстрирует рис. 3, на котором схематически показаны взаимные ориентации основных максимумов фокусировки, возникающих при движении электронов вдоль плоскостей {110}. Именно эти пики, как видно из рис. 1, а и 1, е, и доминируют в наблюдаемых дифракционных картинах. Поэтому рассматриваемые картины

оказываются очень сходными, а их различия определяются разной относительной интенсивностью максимумов фокусировки.

Что же касается разворота Кикучи-картины CoSi₂(111) по азимуту на 180° относительно картины для кремния, он объясняется тем, что, согласно [30], для изучаемой системы энергетически более выгодна межфазовая граница именно с такой эпитаксиальной ориентацией дисилицида кобальта. Ее принято называть В-ориентацией в отличие от А-ориентации, совпадающей с таковой для подложки. Ориентация растущего дисилицида по [31] определяется центрами его зарождения в пределах элементарной ячейки реконструированной поверхности кремния. Если эти центры локализованы на ее дефектных половинах, формируется CoSi₂(111) с В-ориентацией, а в ином случае — с А-ориентацией. Как показано в [32], при нанесении атомов Со на кристалл кремния, находящийся при комнатной температуре, они адсорбируются и внедряются под верхний слой атомов кремния в пределах всей ячейки 7 × 7. И действительно, в этих условиях обнаруживаются домены CoSi₂(111) как с А-, так и с В-ориентацией. Если же атомы Со напылять на нагретый кристалл в условиях, близких к термодинамическому равновесию, они мигрируют по поверхности и остаются на дефектных частях ячейки, что и объясняет рост CoSi₂(111) В-ориентации в этих условиях.

Таким образом, при нанесении более ~ 5 монослоев кобальта на нагретый до ~450°С кристалл Si(111) на нем формируется сплошная эпитаксиальная пленка CoSi₂(111) В-ориентации. Измеренное для нее соотношение низкоэнергетических Оже-сигналов $Co(M_{2,3}VV)$ и Si (LVV) равно 0.18-0.20, что примыкает к диапазону значений 0.2-0.3, приводимых в литературе для фазы CoSi₂-С [33-35]. Установлено, что элементный состав поверхностных слоев этой фазы совпадает с таковым для объемного CoSi₂(111) и оканчивается триадой монослоев Si-Co-Si [33,36]. Заметим, что при отжиге пленок Со до более высоких температур (550-600°C) поверхность обогащается кремнием, покрываясь двумя допонительными монослоями Si [33-35]. В отличие от нее поверхность пленки с элементным составом, совпадающим с объемным силицидом, называют обогащенной кобальтом. Дифракционная картина CoSi₂(111) с такой поверхностью, полученная численным моделированием в рамках кластерной модели однократного рассеяния плоских электронных волн [19] для В-ориентации пленки, показана на рис. 1, f. Она обнаруживает достаточно хорошее согласие с экспериментом, подтверждая правильность приведенной выше интерпретации картины рис. 1, е.

2.3. Мода роста $CoSi_2(111)$ на начальной стадии его формирования. Анализ промежуточных дифракционных картин, полученных в процессе формирования рассмотренной Кикучи-картины при увеличении доз напыленного кобальта (рис. 1, *b*-*d*), позволяет получить информацию о механизме роста силицидных пленок на самых начальных стадиях процесса. Детальное



Рис. 4. Зависимости R_1 -фактора от параметра α , характеризующего статистический вес подложки в дифракционных картинах, наблюдавшихся после нанесения двух (*a*) и трех (*b*) монослоев кобальта.

сопоставление этих картин с картинами чистого кремния (рис. 1, a) и дисилицида кобальта (рис. 1, e) показывает, что в промежуточных картинах содержатся элементы картин от обоих кристаллов. Это позволяет предположить, что они являются их суперпозицией. Для проверки такого предположения рассматриваемые Кикучикартины были смоделированы из картин, измеренных для кремния (рис. 1, a) и дисилицида кобальта (рис. 1, e). Расчет интенсивности $I_t(\theta, \varphi)$ каждой точки картины проводился по формуле

$$I_t(\theta,\varphi) = \alpha I_A(\theta,\varphi) + (1-\alpha) I_B(\theta,\varphi), \qquad (1)$$

где $I_A(\theta, \varphi)$ и $I_B(\theta, \varphi)$ — значения интенсивностей, измеренных в точках дифракционных картин (рис. 1, *a* и *e*) с угловыми координатами (θ, φ), а α — варьируемый параметр, определяющий статистический вес поверхности подложки, не занятой кристаллитами CoSi₂(111).

Оптимальное значение α можно найти, минимизируя различия расчетной $I_t(\theta, \varphi)$ и измеренной $I_e(\theta, \varphi)$ картин. Обычно их оценивают с помощью факторов надежности. При этом чаще всего используются R_1 - и R_2 -факторы, определяемые следующими соотношениями:

$$R_{1} = \frac{\sum_{\theta,\varphi} \left| I_{e}(\theta,\varphi) - I_{t}(\theta,\varphi) \right|}{\sum_{\theta,\varphi} \left| I_{e}(\theta,\varphi) \right|},$$
$$R_{2} = \frac{\sum_{\theta,\varphi} \left[I_{e}(\theta,\varphi) - I_{t}(\theta,\varphi) \right]^{2}}{\sum_{\theta,\varphi} I_{e}^{2}(\theta,\varphi)}.$$
(2)

Здесь $I_e(\theta, \varphi)$ и $I_t(\theta, \varphi)$ — измеренное и расчетное значения интенсивности для одной и той же точки картины. Суммирование ведется по всем ориентациям регистрируемых отраженных электронов. Знаменатели дробей являются нормировочными коэффициентами.

Расчеты по формулам (1), (2) проводились для значений α , менявшихся с шагом 0.02 в интервале от 0 до 1. На основе полученных данных для трех рассматриваемых состояний системы Co/Si (рис. 1, b-d), были построены зависимости $R_1(\alpha)$ и $R_2(\alpha)$. Их иллюстрируют результаты, приведенные на рис. 4 для фактора R_1 для образцов с двумя и тремя монослоями Со. Видно, что эти зависимости обладают достаточно хорошо выраженными минимумами при значениях α , равных соответственно 0.35 и 0.18. Оптимальное значение α для 1 монослоя Со равно 0.60. К таким же результатам приводят и оценки, сделанные с помощью фактора R₂. Расчетные дифракционные картины для двух и трех монослоев Со, соответствующие найденным значениям α , представлены на рис. 1, g, h. Видно, что они очень хорошо согласуются с результатами измерений (рис. 1, *c*, *d*). Приведенные данные в отличие от [7] свидетельствуют о том, что при напылении первых монослоев кобальта формирующаяся пленка занимает только часть площади подложки, которая возрастает при дальнейшем нанесении кобальта. Для трех монослоев Со она составляет уже 82%, вероятно, уже на этой стадии начинается процесс коалесценции островков. После нанесения четвертого и пятого монослоев пленка CoSi2 становится сплошной. Оценка средней толщины растущих островков, основанная на сопоставлении доз напыленного кобальта с соответствующими значениями а, показывает, что на самых ранних стадиях силицидообразования превалирует латеральный рост CoSi₂(111). Так, возрастание количества нанесенного Со от одного до трех монослоев приводит к увеличению средней толщины островков на 50%, тогда как занимаемая ими площадь становится больше в 2 раза. Именно разрастание островков вдоль поверхности подложки и обусловливает образование достаточно совершенных эпитаксиальных пленок CoSi2 в данной системе.

Таким образом, из представленных данных следует, что формирование дисилицида кобальта на поверхности Si(111) 7 × 7 при повышенной температуре начинается с зарождения островков CoSi₂(111)-С и последующего их латерального роста. Коалесценция островков происходит при дозах напыленного кобальта, равных примерно трем монослоям. После нанесения пяти монослоев Со образуется сплошная пленка CoSi₂(111) с эпитаксиальной ориентацией *B*-типа.

Список литературы

- [1] L.J. Chen, K.N. Tu. Mater. Sci. Rep. 7, 53 (1991).
- [2] S. Saitoh, H. Ishiwara, S. Furukawa. Appl. Phys. Lett. **37**, *2*, 203 (1980).
- [3] C. Pirri, J.C. Peruchetti, G. Gewinner, J. Derrien. Phys. Rev. B29, 6, 3391 (1984).
- [4] J. Dirrien. Surf. Sci. 168, 1, 171 (1986).
- [5] S.A. Chambers, S.B. Anderson, H.W. Chen, J.H. Weaver. Phys. Rev. B34, 2, 913 (1986).

- [6] F. Boschrini, J.J. Joyce, M.W. Ruckincn, J.H. Weaver. Phys. Rev. B35, 9, 4216 (1987).
- [7] D.D. Chambliss, T.N. Rhodin, J.E. Rowe, H. Shigekawa. J. Vac. Sci. Technol. A7, 3, 2449 (1989).
- [8] A. Bensaoula, J.Y. Veuillen, T.T.A. Nguyen. J. Derrien, M. De Crescenzi. Surf. Sci. 241, 3, 425 (1991).
- [9] H. von Kanel. Mater. Sci. Rep. 8, 193 (1992).
- [10] C.W.T. Bulle-Lieuwna. Appl. Surf. Sci. 68, 1, 1 (1993).
- [11] N.I. Plusnin, A.P. Milenin, D.P. Prihodko. PLDS 9/10, 107 (1999).
- [12] Y. Hayashi, M. Yoshinaga, H. Ikeda, S. Zaima, Y. Yasuda. Surf. Sci. 438, 1, 116 (1999).
- [13] C.D. Anterroches. Surf. Sci. 168, 1, 751 (1986).
- [14] R.T. Tung, J.L. Batstone. Appl. Phys. Lett. 52, 19, 1611 (1988).
- [15] J. Derrien, M. De Crescenzi, E. Chainet, C. d'Anterroches, C. Pirri, G. Gewinner, J.C. Peruchetti. Phys. Rev. B36, 12, 6681 (1987).
- [16] H. von Kanel, C. Schwarz, S. Gencalves-Conto. Phys. Rev. Lett. 74, 7, 1163 (1995).
- [17] H. Fujitani, S. Asano. Phys. Rev. B50, 12, 8681 (1994).
- [18] F. Arnaud, d'Avitayas, S. Delage, E. Rosencher, J. Derrien. J. Vac. Sci. Technol. B3, 2, 770 (1985).
- [19] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев. ЖЭТФ 110, 1 (7), 311 (1996).
- [20] N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin. Phys. Low-Dim. Struct. 3/4, 93 (1997).
- [21] M. Erbudak, M. Hochstrasser, E. Wetli, M. Zurkirch. Surf. Rev. Lett. 4, 179 (1997).
- [22] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova. Progr. Surf. Sci. 59, 1–4, 53 (1998).
- [23] W.F. Egelhoff, jr. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 16, 213 (1990).
- [24] S.C. Fadley. In: Synchrotron Radiation Research. Advances in Surface and Interface Science. V. 1.: Techniques / Ed. by R.Z. Bachrach. Plenum Press, N.Y. (1992). Ch. 9. P. 421.
- [25] S.A. Chambers. Surf. Sci. Rep. 16, 6, 261 (1992).
- [26] C. Pirri, S. Hong, M.H. Tuilier, P. Wetzel, G. Gewinner, R. Cortes. Phys. Rev. B50, 3, 1368 (1996).
- [27] И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, М.В. Гомоюнова, Н.С. Фараджев, А.Г. Банщиков. ЖТФ 68, 12, 80 (1998).
- [28] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochim. Soc. 133, 666 (1986).
- [29] И.И. Пронин, Н.С. Фараджев, М.В. Гомоюнова. ФТТ 39, 4, 752 (1997).
- [30] D.R. Haman. Phys. Rev. Lett. 60, 4, 313 (1988).
- [31] G. Rossi, A. Santaniello, P. De Padova, X. Jin, D. Chandesris. Europhys. Lett. 11, 3, 235 (1990).
- [32] P.A. Bennet, D.G. Cahill, M. Copel. Phys. Rev. Lett. 73, 3, 452 (1994).
- [33] F. Hellmann, R.T. Tung. Phys. Rev. B37, 18, 10786 (1988).
- [34] U. Starke, J. Schardt, W. Weiß, G. Rangelov, Th. Fauster, K. Heinz. Surf. Rev. Lett. 5, 1, 139 (1998).
- [35] A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.A. Teys. Phys. Low-Dim. Struct. 3/4, 113 (1997).
- [36] D.D. Chambliss, T.N. Rhodin, J.E. Rowe. Phys. Rev. B45, 3, 1193 (1992).