

## Estudios de homogeneidad y estructura en heteroestructuras Co-Ni/p-Si/Si(100) preparadas por PLD

M. García-Méndez

Programa de Posgrado en Física de Materiales, CICESE,  
A. Postal 2681, Ensenada, BC 22800, México.

G.A. Hirata-Flores, M.H. Farías

Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM,  
A. Postal 2681, Ensenada, BC 22800, México.

F.F. Castellón

Departamento de Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora (DIPM-US),  
Boulevard Luis Encinas y Boulevard Rosales s/n, Apdo. Postal 130, Hermosillo, 83000 Sonora, México.

G. Beamson

Daresbury Laboratory, Warrington,  
Cheshire WA4 4AD, United Kingdom.

Se estudiaron, por medio de XPS y HRTEM, películas de Co-Ni sobre películas de silicio policristalino (Co-Ni/p-Si), ambas depositadas por medio de depósito por láser pulsado (PLD) en sustratos de Si(100). Se prepararon películas de varios grosores del orden de algunos cientos de nanómetros. Las películas fueron tratadas térmicamente en vacío, a 600°C durante 1h. Los perfiles en profundidad XPS muestran que las películas no son homogéneas y contienen más Co que Ni. Las transiciones Co 2p y Ni 2p presentan corrimientos característicos de siliciuro. Se identificaron regiones nanocristalinas que pertenecen a estructuras de CoSi<sub>2</sub>, NiSi y NiSi<sub>2</sub>. Algunas regiones aparecen amorfas. Los granos de CoSi<sub>2</sub> son de tamaño grande, más de 20 nm de diámetro, mientras que los nanocristales de Ni<sub>2</sub>Si y NiSi<sub>2</sub> son del orden de 10 nm.

We studied, by means of XPS and HRTEM, films of Co-Ni on films of polycrystalline silicon (Co-Ni/p-Si) deposited both by means of pulsed laser deposition (PLD) on Si(100) substrates. Films of several thicknesses of the order of few hundred nanometers were prepared. Films were thermally treated in vacuum, at 600°C during 1h. XPS in-depth profiles, show that films are not homogeneous and contain more Co than Ni. The Co 2p and Ni 2p transitions present shifts characteristic of silicide. Nanocrystalline regions belonging to CoSi<sub>2</sub>, NiSi and NiSi<sub>2</sub> structures were identified. Some regions appear amorphous. Grains of CoSi<sub>2</sub> are large in size, more than 20 nm in diameter, while Ni<sub>2</sub>Si and NiSi<sub>2</sub> nanocrystals are of the order of 10 nm.

PACS: 81.15.F, 79.20.D, 85.40.L

Keywords: Siliciuros, ablación láser, metalización, análisis XPS, películas delgadas.

### 1. Introducción

Los metales de transición forman compuestos estables con el silicio, de estequiometría bien definida, mostrando propiedades metálicas o semiconductoras, con valores específicos de resistividad de 15 a 150  $\mu\Omega$ -cm [1,2], además de una alta estabilidad térmica y resistencia a la oxidación [3,4]. Debido a su baja resistividad y alta estabilidad térmica, estos materiales se implementan en dispositivos electrónicos como circuitos integrados, tanto en películas de siliciuros crecidas epitaxialmente como policristalinas [5-8]. La selectividad de la reacción del metal con el silicio es un factor importante a tomar en cuenta para estas aplicaciones tecnológicas, en el sentido de que la película de siliciuro debe conservar su integridad a la temperatura de operación de los circuitos electrónicos [9]. Donde está centrado un mayor interés de aplicación debido a las propiedades de estabilidad química y térmica de los

siliciuros de metales de transición (SMT) es con los que se forman de la reacción entre Co/Si y Ni/Si.

Las estructuras reportadas en la literatura [7, 10] que se forman como resultado de la reacción térmica entre películas de Co y Si o de Ni y Si son: Co<sub>2</sub>Si (350°C), 2CoSi (500°C), 2CoSi + 2Si  $\rightarrow$  2CoSi<sub>2</sub> (> 550°C), Ni<sub>2</sub>Si (250°C), 2NiSi (350°C) y 2NiSi<sub>2</sub> (800°C).

El CoSi<sub>2</sub> y NiSi<sub>2</sub> tienen una estructura tipo fluorita, CaF<sub>2</sub>, una baja resistividad eléctrica y una alta estabilidad química. Los parámetros de red y estructura del CoSi<sub>2</sub> y NiSi<sub>2</sub> son muy similares al silicio ( $a_{Si}=5.43$  Å) con un desacople,  $\Delta$ , con el Si de -1.2 y -0.4 % para CoSi<sub>2</sub> y NiSi<sub>2</sub>, respectivamente [2,9,11]. Cuando una película de Co o Ni de unas cuantas monocapas de espesor (3 a 4) se deposita sobre c-Si es posible formar, incluso a temperatura ambiente, CoSi<sub>2</sub> o NiSi<sub>2</sub> [7,12,13].

La mayoría de los trabajos reportados en la literatura están enfocados, principalmente, al crecimiento epitaxial de

películas de  $\text{CoSi}_2$  y en menor medida de  $\text{NiSi}_2$ , sobre sustratos de  $\text{Si}(100)$  y  $\text{Si}(111)$  [11,13-17].

Aunque las películas epitaxiales de  $\text{CoSi}_2$  y  $\text{NiSi}_2$  se emplean para fabricación de heteroestructuras Si/Siliciuro/Si, integradas como CMOS (por sus siglas en inglés de, Compound Metal-Oxide Semiconductor) [9,18], los siliciuros de  $\text{CoSi}_2$  y  $\text{NiSi}_2$  crecidos en películas policristalinas tienen, igualmente, una aplicación potencial en tecnología de microcircuitos [5]. Además, se ha encontrado que la reacción de Co y Ni con p-Si es más favorable que en el caso de una reacción entre estos mismos metales con c-Si [5]. Por lo tanto, dadas las implicaciones de tipo tecnológico que conlleva el estudio de estos materiales, es necesario ampliar el conocimiento que actualmente existe para entender en mayor medida el proceso de crecimiento y formación de películas policristalinas de disiliciuros de Co y Ni.

En este trabajo se llevó a cabo un estudio experimental del crecimiento y caracterización de películas policristalinas de siliciuros de Co y Ni. Las películas se depositaron por medio de la técnica de ablación por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) y la formación de siliciuros se promovió sometiendo a tratamiento térmico en vacío al sistema de muestras Co-Ni/p-Si/Si(100).

## 2. Detalles Experimentales

Nuestros depósitos se llevaron a cabo en un sistema de ablación láser LDM-32 fabricado por la compañía RIBER. Este sistema consta de tres cámaras de vacío (introducción, depósito y análisis) construidas de acero inoxidable. El sistema de cámaras cuenta con brazos mecánicos para el transporte *in-situ* de muestras entre cámaras; a su vez, cada cámara está conectada a una bomba de vacío iónica equipada con bomba de sublimación de titanio. La presión base en la cámara de introducción es de  $\sim 1 \times 10^{-8}$  Torr. Las cámaras contienen un calefactor montado en el portamuestras; la temperatura en estos calefactores puede elevarse hasta  $1000^\circ\text{C}$ . Las películas se crecieron en la cámara de depósito a una presión base de  $1 \times 10^{-9}$  Torr.

Esta cámara contiene un portamuestras en el que se pueden montar hasta 4 blancos, lo cual permite el depósito *in-situ* de varios materiales sobre un mismo sustrato sin alterar las condiciones de vacío. La cámara de análisis opera a una presión base de  $1 \times 10^{-10}$  Torr y está equipada con un sistema para análisis XPS-AES, fabricado por CAMECA.

Para evitar la formación de cráteres profundos en el blanco, que se generan por efecto de la irradiación y con el propósito de obtener depósitos uniformes en la dirección axial al sustrato, los blancos se rotan durante el depósito por medio de un motor mecánico. El haz de un láser pulsado de excímero, modelo LEXtra 200, fabricado por Lambda Physik ( $\lambda=248$  nm, duración del pulso  $\tau=30$  ns), entra por la cámara de depósito a través de una ventana de cuarzo, incidiendo en el blanco. El haz de láser se enfoca sobre los blancos por medio de espejos para obtener a incidencia normal una densidad de flujo de energía de  $\sim 4$  J/cm<sup>2</sup>. Las

especies emitidas del blanco se depositan en un sustrato paralelo, localizado a 5 cm de distancia.

Dos blancos, uno de silicio amorfo (a-Si), 99.999% de pureza atómica (producido por la compañía Angstrom Sciences) y otro de una aleación Co-Ni, 50%-50% de concentración atómica (producido por la compañía Target Materials), se colocaron en el portamuestras de la cámara de crecimiento. El material expulsado por estos blancos se depositó sobre sustratos cristalinos de  $\text{Si}(100)$  impurificados con boro (fabricados por Virginia Semiconductors Inc.). Ningún sustrato se sometió a limpieza al momento de colocarlos en la cámara de introducción. La presión base durante el depósito fue de  $3 \times 10^{-8}$  Torr.

Todas las películas se depositaron bajo las siguientes condiciones experimentales: energía por pulso = 400 mJ, fluencia =  $4$  J/cm<sup>2</sup>,  $\tau = 30$  ns,  $\nu = 10$  Hz. El número de pulsos para depositar las películas de Si y Co-Ni fueron  $\sim 10,000$  y  $\sim 9000$ , respectivamente. De manera adicional se depositó una película de Si sobre  $\text{Si}(100)$  y otra de Co-Ni sobre  $\text{Si}(100)$ . Por medio de interferometría óptica se estimó que para las condiciones experimentales de depósito arriba mencionadas, el espesor de la película de silicio excede por el doble al de Co-Ni.

En total, se prepararon tres muestras depositando primeramente una película de silicio sobre el sustrato de silicio cristalino (c-Si), y sobre la película de silicio se depositó una de Co-Ni, para conformar de esta manera el sistema Co-Ni/p-Si/c-Si. En las tres muestras, la película de Si se depositó a  $600^\circ\text{C}$  y la película metálica a temperatura ambiente (TA); posteriormente se sometieron a tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ . Para estas muestras, previo al depósito de la película metálica, la presencia de impurezas en la película de p-Si se monitoreó con AES.

Los espectros XPS se obtuvieron utilizando un espectrómetro Scienta ESCA300 que cuenta con una cámara para introducción de muestras que incluye un cañón de iones de argón VGA21. La muestra se coloca en un monorriel para pasarlo a un manipulador de alta precisión (grados de libertad en XYZ $\theta$ ) instalado en la cámara de análisis del espectrómetro. Las muestras se erosionan en la cámara de preparación con el cañón de iones operado a 5 KeV y a una presión base de gas de argón de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. El tamaño de la mancha del haz de iones es de  $\sim 10$  mm de diámetro y la corriente sobre la muestra de 20  $\mu\text{A}$ . Después de erosionar con argón, las muestras se transfieren al manipulador para su análisis por XPS.

Para el análisis se utilizó el ánodo de Al, con una energía característica  $\text{AlK}\alpha=1486$  eV. Los rayos X emitidos del ánodo se monocroman y se hacen incidir sobre la muestra. El ancho de línea, después de monocromatizar, el haz de rayos X, es de  $\sim 0.26$  eV. El tamaño de la mancha de los rayos X sobre la muestra es una elipse de 6 y 0.5 mm de ejes mayor y menor respectivamente [19]. Los fotoelectrones emitidos se colectan con las lentes electrostáticas y se enfocan a una rejilla de entrada del HMA.

La resolución del HMA está dada como [19]:  $\Delta E_{HMA} = PEW/2R_0$ , donde  $PE$  = energía de paso (eV),  $W$  = apertura de rejilla (mm),  $R_0$  = radio promedio de los hemisferios (300 mm). La convolución del  $\Delta E_{HMA}$  con el ancho de línea de los rayos X (0.26 eV) es la resolución total del espectrómetro.

Para cada muestra se adquirió un espectro en modo normal (0-1325 Ev) y otro en modo de alta resolución en ventanas de energía para el cobalto, níquel, silicio, oxígeno y carbón. Las condiciones de adquisición para los espectros en modo normal fueron 150 eV, energía de paso; 1.9 mm apertura de rejilla (resolución total = 0.55 eV) y 1.0 eV, tamaño de paso. Para el modo de alta resolución las condiciones fueron 150 eV, energía de paso; 0.5 mm, apertura de rejilla (resolución total = 0.32 eV) y 0.05 eV, tamaño de paso. El análisis se llevó a cabo para distintos tiempos de erosión, con el propósito de construir un perfil de concentración para cada muestra. Las muestras se analizaron en la parte central del depósito, lugar donde se ubica el espesor máximo. Finalmente, la profundidad de erosión en cada muestra se calculó considerando un valor estimado en velocidad de erosión para el cañón de iones de ~4 nm/min.

En este trabajo, la topografía de las películas de siliciuros se observó por medio de un microscopio electrónico JEOL JSM-300 equipado con un detector de rayos X de la compañía KeveX para análisis por EDS. Las muestras se colocan dentro de la columna de aceleración de electrones. Se tomaron imágenes de SEM en diversas regiones de la superficie para cada muestra, con su respectivo análisis por EDS. Las imágenes se tomaron a una energía de haz primario de 10 kV y una amplificación de 500x.

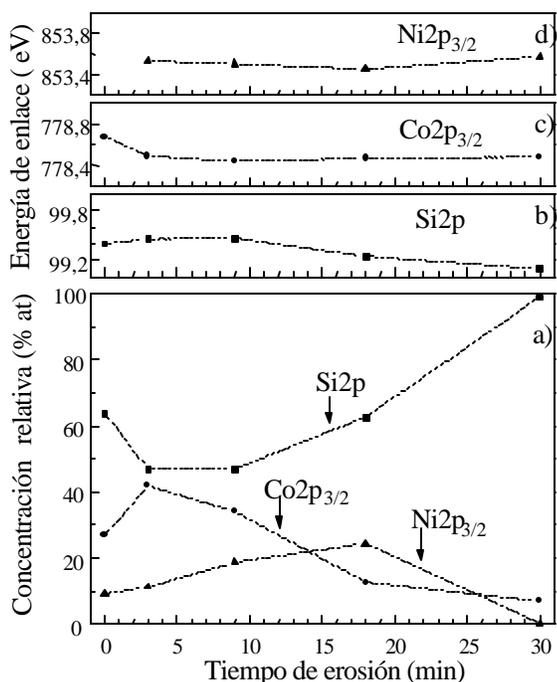


Figura 1. Perfil XPS correspondiente a la muestra 2.

Para los resultados de HRTEM se utilizó un microscopio Jeol JEM-2010. Para altas energías, la variación relativista debe ser tomada en cuenta ya que si no se considera esta corrección, para  $V_0 > 100$  kV se induciría un error mayor del 5% al momento de efectuar mediciones de distancias interplanares. Se pueden obtener imágenes a una resolución punto-punto de 0.19 nm. El haz de electrones penetra a lo largo del eje x, a incidencia normal al plano yz de la muestra. La muestra 1 se preparó en sección transversal para ser analizada por TEM y se analizó con un voltaje de  $V_0 = 200$  kV. Para diversas regiones de la interfaz se tomaron imágenes y patrones de difracción. La constante de cámara utilizada, con la corrección relativista incluida, tiene un valor de  $L = 3.123 \text{ \AA cm}$ . Una porción de muestra, perteneciente a una región del sustrato, sirvió de referencia para verificar el valor de L al obtenerse distancias interplanares para diferentes planos pertenecientes a la estructura de Si.

### 3. Resultados

Los tiempos de tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  para las muestras 1, 2 y 3 fueron, respectivamente, de 60, 30 y 15 minutos. En la figura 1 se presenta el perfil de profundidad en concentración y energía de enlace vs. tiempo de erosión de la muestra 2.

Tabla 1. Energías de enlace (BE) reportadas en la literatura para las transiciones  $2p_{3/2}$  del Si, Co y Ni en su estado elemental.

Transición	Características de la muestra	BE (eV)	Ref.
Si $2p_{3/2}$	Si, p-type	99.0	[20]
	Si (no especificado)	99.3	[20]
	Si, después de erosionar con argón	99.35	[25]
Co $2p_{3/2}$	Si, (100)	99.4	[26]
	Si	99.5	[27]
	Si, (100)	99.7	[20]
	Si, cubierto de óxido nativo	99.8	[25]
	Si, n-type	100.0	[20]
Ni $2p_{3/2}$	Co, cubierto de óxido nativo	778.0	[25]
	Co	778.1	[27]
	Co, después de erosionar con argón	778.26	[25]
	Co	778.3	[20]
Ni $2p_{3/2}$	Ni, cubierto de óxido nativo	852.4	[25]
	Ni, después de erosionar con argón	852.65	[25]
	Ni	852.7	[27]
	Ni	852.7	[20]

**Tabla 2.** Energías de enlace (BE) reportadas en la literatura para las transiciones 2p<sub>3/2</sub> del Si, Co y Ni en diferentes estados de siliciuro.

Tran.	Estr.	Depósito/ Sustrato	Tec. de Dep.	BE (eV)	Ref.
Si 2p <sub>3/2</sub>	CoSi <sub>2</sub>	Co/Si/ Si(100)	K-cell/ MBE	99.4	[28]
	CoSi <sub>2</sub>	Co/Si/ Si(100)	K-cell/ MBE	99.4	[29]
	CoSi <sub>2</sub>	Co/Si/ Si(100)	Resist., magn.	99.4	[30]
	CoSi	Co/Si(100), (111) Co/Si(100), (111)	Resist., magn.	100.0	[30]
Si 2p <sub>3/2</sub>	NiSi	Ni/Si(100)	Resist.	98.75	[31]
	Ni <sub>2</sub> Si	Ni/Si(100)	Resist.	98.85	[31]
	NiSi	Ni/Si(100), (111)	Resist., magn.	99.3	[30]
	Ni <sub>2</sub> Si	Ni/Si(100), (111)	Resist., magn.	99.4	[30]
	NiSi <sub>2</sub>	Ni/Si(100), (111)	Resist., magn.	99.5	[30]
Co 2p <sub>3/2</sub>	CoSi <sub>2</sub>	Co/Si(100), (111)	Resist., magn.	778.7 ±0.2	[28]
	CoSi <sub>2</sub>	Co/Si(100), (111)	Resist., magn.	778.7 ±0.2	[29]
Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni <sub>2</sub> Si	Ni/Si(100)	Resist.	853.0	[31]
	NiSi	Ni/Si(100)	Resist.	853.5	[31]

Las concentraciones atómicas relativas en los perfiles XPS se calcularon a partir del área bajo la curva de las componentes deconvolucionadas de las transiciones de Co2p<sub>1/2</sub>, Ni2p<sub>1/2</sub>, Si2p (incluyendo ambas componentes Si2p<sub>1/2</sub> y Si2p<sub>3/2</sub>) y los factores de sensibilidad, *S*, del equipo Scienta ESCA 300 (*S*<sub>Si</sub>=1, *S*<sub>Co</sub>=12.6, *S*<sub>Ni</sub>=14.6) [19]. Los valores iniciales de las energías de enlace (BE) se obtuvieron de un manual de XPS [20]. En la tabla 1 se incluyen valores de BE reportados en la literatura para las transiciones de Si2p<sub>3/2</sub>, Co2p<sub>1/2</sub> y Ni2p<sub>1/2</sub> en estado elemental, mientras que en la tabla 2, los correspondientes a diferentes estados de siliciuro.

Al momento de erosionar con iones de argón, la expulsión de átomos de la película por ión incidente de argón varía según el elemento que se está removiendo, produciendo el fenómeno de erosión preferencial. Para calcular las concentraciones relativas en los perfiles de profundidad se tomó en cuenta la producción de iones, *Y*, (átomos/ión de argón) del Si, Co y Ni; estos valores se incluyeron en el factor de sensibilidad (*Y*<sub>Si</sub>=1.2, *Y*<sub>Co</sub>=2.0, *Y*<sub>Ni</sub>=2.0) [21]. La concentración de impurezas como son oxígeno y carbón se excluyeron de los perfiles de profundidad, ya que cálculos previos demostraron que la contribución de ambos elementos, posterior a 3 min de erosión, eran inferiores al 3% en concentración atómica.

El perfil de profundidad muestra que Co y Ni no se depositaron sobre el sustrato de eSi en una proporción

50%-50%. En todos los perfiles XPS, la concentración relativa del Co, en general, sobrepasa a la del Ni.

El punto correspondiente a 0 min de erosión exhibe la influencia de la oxidación a nivel superficial, por lo que se excluye del análisis de los perfiles de profundidad. La señal de Si muestra, en todos los perfiles, un incremento de concentración atómica relativa en función de la profundidad de erosión; mientras tanto, las señales de Co y Ni presentan una correspondiente disminución de concentración atómica relativa.

En la muestra 2 (figura 1), la concentración atómica relativa de Si se incrementa gradualmente de ~46% a casi 100% para tiempos de erosión de 3 a 30 min. Para 18 min, la concentración atómica relativa de Ni sobrepasa ligeramente a la de Co, en ese punto exclusivamente.

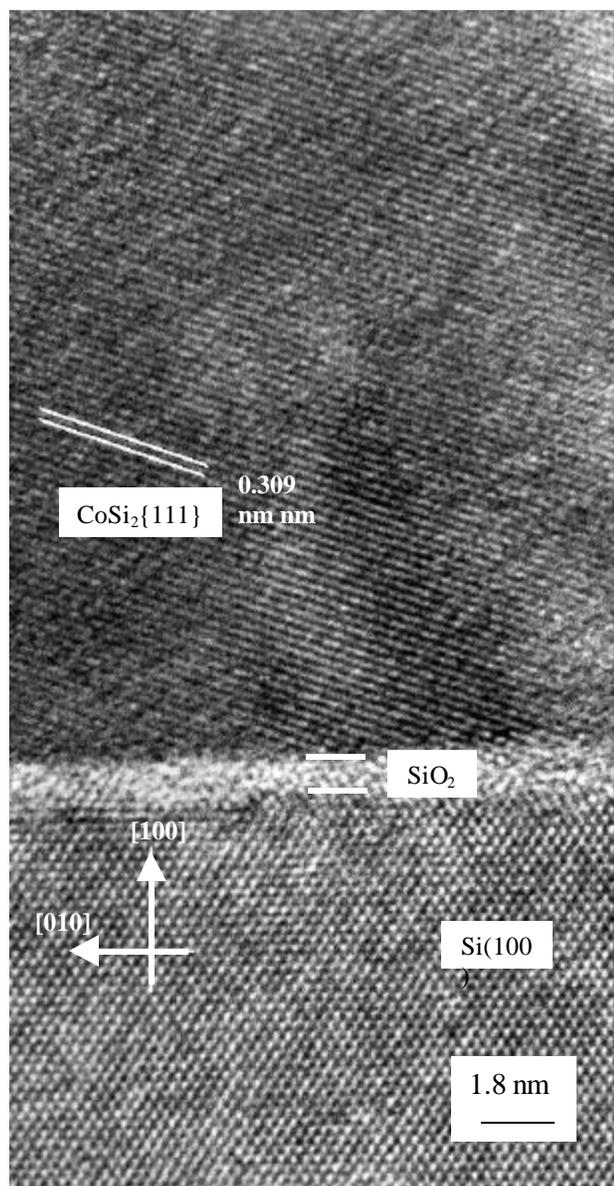
Los valores en BE reportados en la tabla 1 para el Si elemental se expanden en un rango de 99.0-100.0 eV, mientras que en la tabla 2, los valores de BE para el Si en estado siliciuro están en un rango de 98.75-100.0 eV. Como se puede observar de ambas tablas, aparte de la notable dispersión en los valores reportados, existe un notorio traslape entre la BE del Si elemental con algunos valores correspondientes a Si en estado siliciuro. Para el Co elemental, tabla 1, los valores en BE se expanden en un rango de 778.0-778.3 eV y los correspondientes a Co en estado siliciuro, tabla 2, en un rango de 778.5-778.9 eV, con una razonable separación entre ambos grupos de valores. En el caso del Ni elemental, tabla 1, los valores en BE se ubican en un rango de 852.4-852.7 eV y los correspondientes a Ni en estado siliciuro, tabla 2, en 853.0-853.5 eV, siendo clara la diferencia entre ambos estados químicos.

En el perfil obtenido para la muestra 1 (no presentado aquí), la BE del Si permanece en un valor constante de ~99.4 eV en un intervalo de erosión de 3 a 30 min. Este valor en BE puede corresponder tanto a Si en estado elemental, como a Si en estado siliciuro. Para este mismo intervalo de erosión, el valor en BE del Co y Ni se mantiene en el rango de siliciuro.

En la muestra 2 (figura 1), la BE del Si se recorre hacia valores decrecientes característicos de Si elemental (ver tabla 1), a la vez que su valor en concentración atómica relativa se incrementa de ~50% a casi 100% en un intervalo de tiempo de erosión de 3-30 min. Conforme la concentración atómica relativa del Si aumenta y la del Co y Ni disminuyen, la BE de estos dos últimos metales permanecen en valores por arriba de 778.3 y 852.8 eV, respectivamente, característicos de siliciuros. Una tendencia similar (no presentada aquí) tanto en concentración como en BE para el Si, Co y Ni aparece de la misma manera para la muestra 3.

Se tomaron espectros de EDS en diversas regiones. Todos los espectros mostraron que la composición en las películas está formada por Si, Co y Ni.

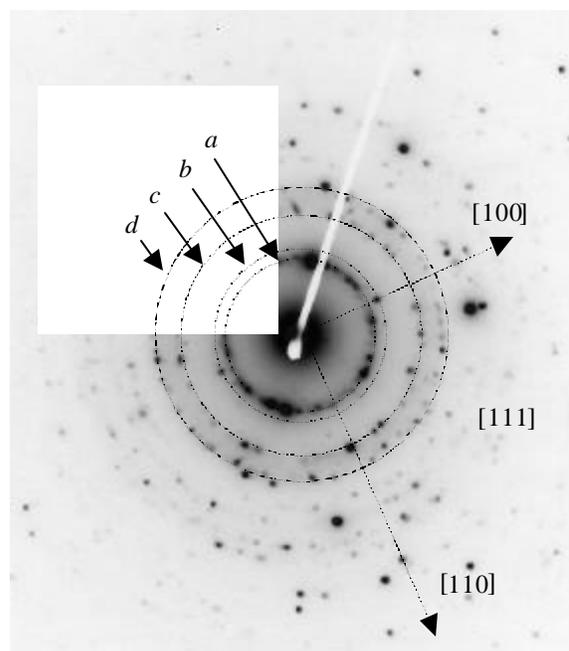
En la figura 2 se presenta un imagen de alta resolución perteneciente a una región que incluye a la interfaz siliciuro/Si(100) tomada en un eje de zona [001] de la muestra 1.



**Figura 2.** Sección transversal de la muestra 1 en una zona de interfaz siliciuro/Si(100). La región identificada como CoSi<sub>2</sub> se extiende hasta una altura de ~20 nm a partir de la capa de SiO<sub>2</sub>.

En esta imagen se puede apreciar una región identificada como CoSi<sub>2</sub>, la capa de óxido nativo del sustrato y una región cristalina perteneciente al sustrato.

En la figura 3 se presenta un patrón de difracción de la muestra 1, del cual se indexaron diferentes planos cristalográficos pertenecientes a CoSi<sub>2</sub>. Como la distancia interplanar entre planos de Si(111), CoSi<sub>2</sub>(111) y NiSi<sub>2</sub>(111) es muy similar entre ellos (3.12, 3.09 y 3.11 Å, respectivamente), el círculo *a* puede contener planos de difracción pertenecientes a estos tres materiales. Los círculos indexados *b*, *c* y *d* se identificaron como planos de CoSi<sub>2</sub>{200}, CoSi<sub>2</sub>{220} y CoSi<sub>2</sub>{311} con distancias interplanares de 2.62, 1.89 y 1.61 Å, respectivamente. Perpendicular a los anillos, se marcan las direcciones de las familias de planos.



**Figura 3.** Patrón de difracción de la muestra 1. El círculo *a* contiene a la familia de planos de Si{111}, CoSi<sub>2</sub>{111} y NiSi<sub>2</sub>{111}. Los círculos *b*, *c* y *d* pertenecen a la familia de planos CoSi<sub>2</sub>{200}, CoSi<sub>2</sub>{220} y CoSi<sub>2</sub>{311}, respectivamente.

De la figura 3 se observa que el ángulo entre direcciones CoSi<sub>2</sub>{111}/CoSi<sub>2</sub>{200} y CoSi<sub>2</sub>{110}/CoSi<sub>2</sub>{111} es de 54.7° y 35.2°, respectivamente, como corresponde a la estructura tipo fluorita del CoSi<sub>2</sub>. Del patrón de difracción, conformado por puntos contenidos en anillos concéntricos, se infiere la naturaleza policristalina de la película de siliciuro, muy diferente al arreglo geométrico de puntos encontrado para el sustrato.

En otras imágenes obtenidas (no presentadas aquí) de sección transversal de la misma muestra 1 se identificaron microestructuras de siliciuros de Ni. Se observan estructuras de Ni<sub>2</sub>Si y NiSi<sub>2</sub>, presentando ángulos entre planos Ni<sub>2</sub>Si(010)/Ni<sub>2</sub>Si(100) y NiSi<sub>2</sub>(200)/NiSi<sub>2</sub>(111) de 60° y 54.7°, respectivamente. También, se obtuvieron patrones de difracción, de los cuales se indexaron microestructuras de siliciuros de Ni correspondientes a planos de Ni<sub>2</sub>Si{100} con una distancia interplanar de 3.28 Å y de planos de NiSi<sub>2</sub>{111}.

#### 4. Discusión

La variedad de valores en la BE del silicio que existen en la literatura (ver tablas 1 y 2) no nos permite utilizarlos como una referencia para clasificar, de manera directa, su estado químico, ya sea elemental o en forma de siliciuro. Sin embargo, dadas las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico empleado en nuestras muestras, podemos emplear algunos de los espectros obtenidos para distinguir entre silicio cuando está en estado elemental y aquel en forma de siliciuro (por ejemplo: Ni<sub>2</sub>Si, NiSi<sub>2</sub> y CoSi<sub>2</sub>).

En los perfiles de profundidad, donde la concentración atómica relativa de Si es muy cercana al 100%, la BE registra valores de 99.2-99.3 eV; dadas las condiciones de concentración atómica, asumimos que en esta región de los perfiles, la señal de silicio debe corresponder a estado elemental. Para el resto de las regiones donde la concentración atómica relativa de Co y Ni se mantiene en valores mayores al 10%, el Si se mantiene en estado siliciuro, aunque su valor en BE y la forma de la transición no se diferencia en forma alguna a la presentada por este mismo material en estado elemental.

En las regiones de los perfiles de profundidad donde la concentración atómica de Si llega a valores cercanos a 100%, todavía se logran detectar señales de Co y Ni, donde la BE para estos dos últimos metales registra valores correspondientes a estado siliciuro. Esto se debe a que en estas zonas, el Co y Ni tienen silicio estequiométricamente disponible para reaccionar y formar siliciuros. Por esta razón, asumimos que los valores en BE del Co y Ni que se registraron a lo largo de los perfiles de profundidad, siempre corresponden a estado siliciuro, dadas las condiciones de estequiometría, temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

De las micrografías y patrones de difracción de TEM obtenidos para la muestra 1, se identificaron algunas regiones cristalinas pertenecientes a estructuras de  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  y  $\text{NiSi}_2$ , donde la estructura de  $\text{CoSi}_2$  crece en forma de granos de 20 nm de diámetro, justo sobre la capa de  $\text{SiO}_2$  de la interfaz  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ; las estructuras de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  y  $\text{NiSi}_2$  aparecen lejos de la interfaz  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , creciendo en la forma de granos de 10 nm de diámetro.

En la literatura existen reportes de crecimiento secuencial o simultáneo de estructuras de siliciuros. Hasta el momento, no hay un consenso de las condiciones que deben prevalecer para inducir un tipo de crecimiento secuencial o simultáneo de microestructuras de siliciuros.

Pelleg *et al.* [22] crecieron siliciuros de cobalto a  $650^\circ\text{C}$  durante 25 s, produciéndose la coexistencia simultánea de  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  y  $\text{CoSi}_2$ ; cuando este sistema se somete a tratamientos térmicos a tiempos de 50 s, el  $\text{Co}_2\text{Si}$  desaparece, permaneciendo las estructuras de  $\text{CoSi}$  y  $\text{CoSi}_2$ , donde el  $\text{CoSi}_2$  tiende a ser la estructura dominante. Zalkind *et al.* [23] reportan la coexistencia de  $\text{Co}_2\text{Si}$  y  $\text{CoSi}$  precediendo a la formación de  $\text{CoSi}_2$ , la cual es la única estructura presente a  $600^\circ\text{C}$ . En un experimento similar, Comrie y Newmann [8] detectan la existencia única de  $\text{CoSi}_2$  a  $650^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, Tung *et al.* [13] reportan un crecimiento secuencial a  $450^\circ\text{C}$  de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  y finalmente  $\text{NiSi}_2$ . En el trabajo de D'Heurle [24] se encontró que en la reacción de pocas monocapas de Ni sobre un sustrato limpio de  $\text{Si}(100)$  se obtiene  $\text{NiSi}_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , valor por abajo de la temperatura de formación del  $\text{NiSi}_2$ , mencionada en la introducción de este trabajo. Un punto de convergencia en estos trabajos radica en el hecho de que al tener una reacción de Co o Ni con Si, el sistema tiende a llegar a un estado tal que se favorezca (considerando una estequiometría adecuada) la formación total de disiliciuros.

Las microestructuras observadas en la muestra 1 concuerdan con las reportadas por los autores arriba mencionados. En nuestro caso particular, se detectó la presencia simultánea de siliciuros de Co y Ni, donde el  $\text{NiSi}_2$  creció a  $600^\circ\text{C}$ , por abajo de la temperatura reportada por Clevenger *et al.* [10]. Otras regiones de la muestra 1 no presentan un aparente arreglo cristalino; aunque el tratamiento térmico (temperatura y tiempo de calentamiento) fue suficiente para generar granos de  $\text{CoSi}_2$  y  $\text{NiSi}_2$  como microestructuras dominantes, las películas de p-Si y Co-Ni se depositaron en una razón estequiométrica más cercana a M:Si que a  $\text{M}_2\text{Si}_2$ ; además, la capa de óxido de silicio actúa como barrera de difusión evitando la movilidad del metal hacia el sustrato.

A ciertas profundidades de la muestra 1, la concentración de Co sobrepasa a la de Si. Para estas regiones se observa que la BE para el Co está cerca de un valor que puede corresponder a estado metálico según la referencia [20]. Es posible que dada la cantidad de metal, en estas zonas existan, predominantemente, nanoestructuras ricas en metal, tales  $\text{Co}_2\text{Si}$ , no identificables bajo las condiciones experimentales utilizadas. Las tendencias en concentración y BE de la muestra 1 arriba mencionadas, también se cumplen para el resto de las muestras (tomando en cuenta las diferencias en espesor erosionado).

En este punto, es necesario elaborar un modelo que permita visualizar el mecanismo que tuvo lugar durante la formación de las diferentes estructuras de siliciuros observadas después del tratamiento térmico, caracterizados por medio de XPS (en la forma de corrimientos químicos en BE) y HRTEM (en la forma de imágenes y patrones de difracción).

La explicación de este mecanismo se ajusta en términos de difusión y formación de estructuras como función de la temperatura. Durante las primeras etapas del tratamiento térmico, se forma  $\text{Ni}_2\text{Si}$  a  $250^\circ\text{C}$  y  $\text{NiSi}$  y  $\text{Co}_2\text{Si}$ , ambos ortorrómbicos, a  $350^\circ\text{C}$  mediante la difusión de Ni y Co hacia la película de Si. A  $500^\circ\text{C}$ , la posterior difusión de átomos de Co y Ni hacia capas profundas de la película de p-Si permite la formación de  $\text{CoSi}$  cúbico, coexistiendo con las microestructuras de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  y  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Al llegar a  $550^\circ\text{C}$ , se empieza a formar  $\text{CoSi}_2$ . De esta manera, al final del tratamiento a  $600^\circ\text{C}$  durante una hora se tiene la coexistencia de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{Si}$  y  $\text{CoSi}_2$  con la fase adicional  $\text{NiSi}_2$  que se formó en alguna etapa del tratamiento.

En la región de la película de Si, cerca de la superficie del sustrato, la alta disponibilidad inicial de Si hace más favorable la existencia de disiliciuros como el tipo de estructura dominante, mientras que en la región de la película más alejada del sustrato permanecen estructuras de siliciuros más ricos en metal. En concordancia, en las primeras regiones, los espectros XPS registran una respectiva BE para Co y Ni situadas en valores ligeramente mayores que en las segundas. Esta descripción parece aplicarse a todas las muestras, considerando inclusive diferencias en espesor y que una de ellas se trató térmicamente a  $650^\circ\text{C}$ .

## Conclusiones

Del estudio de XPS y HRTEM realizado en películas de Co-Ni/p-Si depositadas por medio de PLD en sustratos de Si(100) y Si(111) y tratados térmicamente para promover la formación de siliciuros se obtienen las siguientes conclusiones:

La película metálica depositada por PLD a partir de un blanco de Co-Ni, 50%-50%, contiene más Co que Ni. Las transiciones de  $\text{Co}2p_{3/2}$  y  $\text{Ni}2p_{3/2}$  presentan corrimientos en energía de enlace característicos de siliciuros en sus rangos respectivos de 778.3-778.7 y 853.2-853.7 eV, mientras que la transición de  $\text{Si}2p_{3/2}$  aparece en un rango de 99.2-99.5 eV. La capa de óxido de silicio actúa como una barrera de difusión que suprime la movilidad del metal hacia el sustrato de silicio.

Se identificaron algunas regiones nanocristalinas pertenecientes a estructuras de  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  y  $\text{NiSi}_2$ . En esas zonas los granos de  $\text{CoSi}_2$  son del orden de 20 nm de diámetro y de 10 nm de diámetro para las regiones que contienen los granos de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  y  $\text{NiSi}_2$ ; existen otras regiones donde no se observa un aparente arreglo cristalino.

Las tendencias en concentración de Co y Ni como función de la profundidad de erosión concuerdan con un modelo de formación y coexistencia de estructuras de  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  y  $\text{NiSi}$  y la formación subsecuente de  $\text{CoSi}_2$  y  $\text{NiSi}_2$ .

## Agradecimientos

Agradecemos el apoyo técnico de F. Ruiz, G. Soto, I. Radilla, G. Vilchis, M.E. Aparicio, A. Tiznado y C. González. Este trabajo fue apoyado parcialmente por CONACyT y DGAPA-UNAM.

## Referencias

- [1] A.H. Reader, A.H. von Ommen, P.J.W. Meijs, R.A.M. Woltars y D.J. Oostra, Rep. Prog. Phys. **56**, 1397 (1992).
- [2] D.H. Zhu, Y.G. Chen y B.X. Liu, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B. **101**, 394 (1995).
- [3] K. Maex, Semicond. Int. March **95**, 75 (1995).
- [4] M. Ostling y C. Zaring, en: Properties of metal silicides, Vol. **14**, 1a ed., Eds. K. Maex y M. van Rossum. (Inspec. Data Review Series, London, 1995). p. 31.
- [5] J.S. Maa y S.T. Hsu, Mat. Res. Symp. Proc. **402**, 185 (1996).
- [6] J.A. Kittl y Q.Z. Hong, Thin Solid Films **320**, 110 (1998).
- [7] K. Maex, I. De Wolf, D. Howard, A. Steegen y A. Lauwers, 4th Int. Workshop of Stress induced phenomena in metallization, 427 (1998).
- [8] C.M. Comrie y R.T. Newmann, J. Appl. Phys. **79**, 153 (1996).
- [9] S. Mantl, M. Dolle, St. Mesters, P.F.P. Fichtner y H.L. Bay, Appl. Phys. Lett. **67**, 3459 (1995).
- [10] L.A. Clevenger y R.W. Mann, en: Properties of metal silicides, Vol. **14**, 1a ed., Eds. K. Maex y M. van Rossum, (Inspec Data Review Series, London, 1995). p. 61.
- [11] D. Mangelinck, P. Gas, J.M. Gay y B. Pichard, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **402**, 65 (1996).
- [12] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober y Th. Fauster, Surf. Sci. **307**, 264 (1994).
- [13] R.T. Tung, J.M. Gibson y J.M. Poate, Phys. Rev. Lett. **50**, 429 (1983).
- [14] A. Lauwers, K.K. Larsen, M. van Hove, R. Verbeeck, K. Maex y M. van Rossum, J. Appl. Phys. **77**, 2525 (1995).
- [15] A. Vantomme y M.A. Nicolet, J. Appl. Phys. **75**, 3882 (1994).
- [16] H.S. Rhee y B.T. Ahn, Appl. Phys. Lett. **74**, 3176 (1999).
- [17] S. Teichert, M. Falke, H. Giesler, G. Beddies y H.J. Hinneberg, Thin Solid Films **336**, 222 (1988).
- [18] E.C. Jones, N.W. Cheung y D.B. Fraser, J. Electr. Mat. **24**, 863 (1995).
- [19] G. Beamson y D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polimers: the Scienta ESCA300 Database, 1a ed. (John Wiley and Sons, Chichester, 1992).
- [20] J.F. Moulder, W.F. Sticke, P.E. Sobol y K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2a ed. (Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992).
- [21] H.S. Mathieu, en: Surface Analysis: the Principal Techniques, 1a ed., Eds. J.C. Vickerman (John Wiley and Sons, Chichester, 1997). p. 99.
- [22] J. Pelleg, L. Zalkind y B.M. Ditchek, Thin Solid Films **249**, 126 (1994).
- [23] S. Zalkind, J. Pelleg, L. Zevin y B.M. Ditchek, Thin Solid Films **249**, 187 (1994).
- [24] F.M. D'Heurle, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **402**, 3 (1996).
- [25] Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Series: The Elements and Native Oxides, Vol. **I** (XPS International Inc., Kawasaki, 1999).
- [26] S.J. Splinter y N.S. McIntyre, Surf. Interf. An. **26**, 195 (1998).
- [27] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder y G.E. Mullenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1a ed. (Eden Prairie, Minnesota, 1979).
- [28] K. Prabhakaran y T. Ogino, Appl. Surf. Sci. **100**, 518 (1996).
- [29] K. Prabhakaran, K. Sumitomo y T. Ogino, Surf. Sci. **421**, 100 (1999).
- [30] E.D. Domashevskaya y Yu. A. Yurakov, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **96**, 195 (1998).
- [31] P.J. Grunthaner y F.J. Grunthaner, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 680 (1982).