



Caracterización de películas delgadas metálicas por medio de xps y cálculo de densidad de estados

MANUEL GARCÍA MÉNDEZ*

Los siliciuros de metales de transición (SMT) son materiales con propiedades muy útiles y promisorias para una gran variedad de aplicaciones en la tecnología electrónica actual. Tienen una gran estabilidad cristalina y electrónica en altas temperaturas,¹ por lo que son muy apropiados para su implementación en heteroestructuras SMT/silicio en tecnología de circuitos compuestos óxido-metal (CMOS: por sus siglas en inglés: «Compound Metal Oxide Semiconductors»),^{2,3} aplicaciones para nanoalambres,⁴ o en tecnología de puntas emisoras para su implementación en pantallas planas,⁵ por citar algunas aplicaciones. Para efectos de mejorar el desempeño de estos materiales en aplicaciones tecnológicas, la investigación básica acerca de las propiedades electrónicas de los SMT es tema de primordial interés en el campo de la Física de superficies.

En trabajos previos, se han reportado análisis experimentales y teóricos para siliciuros de Co y Ni.⁶ El propósito principal de esta investigación es obtener más información teórica acerca de la naturaleza de los enlaces formados entre el metal de transición y el silicio.

Detalles experimentales y computacionales

Los depósitos se llevaron a cabo en un sistema de

ablación láser LDM-32, fabricado por la compañía Riber. 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 Si (100) y Si (111) impurificados con boro (fabricados por Virginia Semiconductors Inc.). La presión base durante el depósito fue de 3×10^{-8} Torr. Todas las películas se depositaron bajo las siguientes condiciones experimentales: energía por pulso = 400 mJ, fluencia = 4 J/cm^2 , $t=30 \text{ ns}$, $n=10 \text{ Hz}$. El número de pulsos “n” para depositar las películas de Si y Co-Ni fueron $n=10,000$ y $n=9000$, respectivamente. De manera adicional se depositó una película de Si sobre Si (100), y otra de Co-Ni sobre Si (100). En total se prepararon seis 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 cinco de las

* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. UANL. División de Posgrado. Manuel L. Barragán S/N, Edif. de Posgrado, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. 66450, México. mgarcia@fcfm.uanl.mx

muestras (1, 2, 3, 6 y 7), la película de Si se depositó a 600°C, y la película metálica a temperatura ambiente (TA); posteriormente se sometieron a tratamientos térmicos (600°C para las muestras 1, 2, 3 y 7; 650°C para la muestra 6); para estas muestras, previo al depósito de la película metálica, la presencia de impurezas en la película de p-Si se monitoreó por medio de espectroscopia Auger.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrómetro Scienta ESCA300. Los detalles experimentales del equipo se pueden consultar en un trabajo previo.³ Para cada muestra se adquirió un espectro en modo normal (0-1325 eV, resolución total=0.55 eV), y otro en modo de alta resolución (resolución total=0.32 eV). El análisis se hizo en distintos tiempos de erosión: 0, 3, 9, 18 y 30 segundos, con el propósito de construir un perfil de concentración para cada muestra. En este reporte se mostrarán los resultados experimentales obtenidos para la muestra 3.

Los cálculos se llevaron a cabo por medio del método de enlace fuerte (*tight binding method*)⁷ dentro del contexto de Huckel extendido, utilizando el programa de cómputo YAeHMOP⁸ para orbitales "*f*".⁹ Detalles de la formulación matemática se describen en otras fuentes.¹⁰ Los parámetros necesarios para el cálculo de la interacción se obtuvieron de S. Álvarez.¹¹ CoSi₂ y NiSi₂ tienen una estructura tipo fluorita. Ambos siliciuros pertenecen al grupo espacial Fm3m, No. 225, con una constante de red, a₀, de 5.364 y 5.416 Å para CoSi₂ y NiSi₂, respectivamente. Los átomos de Co (Ni) están localizados en la posición 4a, y los átomos de Si en la posición 8c.¹² La estructura de bandas para el CoSi₂ y NiSi₂ se calculó utilizando 28,000 puntos para cada caso, monitoreando la primera zona de Brillouin (FBZ).

Resultados y discusión

En la figura 1 se incluyen los espectros XPS en el modo de alta resolución de la muestra 3 a diferentes tiempos de erosión para el silicio, donde se puede observar el corrimiento en energía de enlace. Los espectros al nivel del núcleo se ajustaron por medio de la combinación de una función Gaussiana-Lorentziana. Las concentraciones atómi-

cas se calcularon a partir del área bajo la curva de las transiciones de Co2p_{3/2}, Ni2p_{3/2}, y Si2p, C 1s y O 1s para los espectros XPS de alta resolución de sus respectivos elementos.

En la tabla I se incluyen las concentraciones atómicas con la energía de enlace de la muestra bajo estudio.

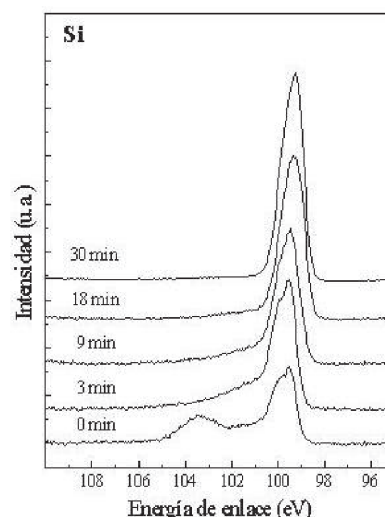


Fig. 1. Espectros XPS alta resolución a distintos tiempos de erosión para la ventana de Si, correspondientes a la muestra 3.

Tabla I. Valores de energía de enlace con su concentración atómica respectiva en función del tiempo de erosión, para la muestra 3.

Tiempo de erosión (min.)	Si2p		Co2p _{3/2}		Ni2p _{3/2}	
	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica (%)
0	99.5	55	778.4	31	853.5	12
3	99.5	45	778.5	39	853.5	15
9	99.4	54	778.5	23	853.5	21
18	99.2	76	778.5	10	853.5	13
30	99.2	96	778.8	1	853.8	2

En la figura 2 se despliega un espectro XPS en modo normal en el nivel de valencia, para diferentes tiempos de erosión. Los espectros se muestran en gráficas de intensidad (unidades arbitrarias) vs. energía de enlace (eV), donde 0 eV es la energía de enlace a nivel de Fermi. Debido al bajo conteo, no fue posible obtener alguna información significativa arriba del nivel de Fermi.

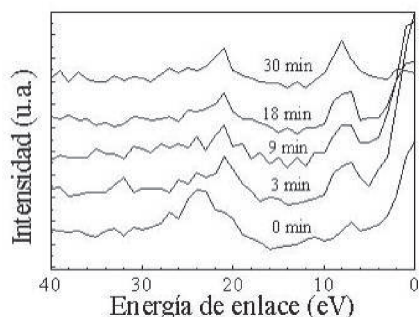


Fig. 2. Espectros XPS en modo normal a nivel de valencia como función del tiempo de erosión, para la muestra 3. Los espectros se despliegan en intensidad (unidades arbitrarias) vs. energía de enlace (eV), donde 0 eV es la energía de enlace en el nivel de Fermi.

En la figura 1 y en la tabla I se observa que cuando la concentración de Si se incrementa, de valores arriba del 45% hasta cerca del 100%, la BE presenta corrimientos hacia valores cada vez menores (99.5 a 99.2 eV). Además, mientras más cercana se vuelve la BE del silicio a su estado elemental (99.2 eV), la transición de Co3s baja en altura. También, mientras que la concentración de Si se incrementa, sucede lo opuesto para las concentraciones de Co y Ni. Para estos dos metales, su BE permanece por arriba de su valor elemental de 778.3 y 852.8 eV, respectivamente.

En las figuras 1 y 2 se pueden comparar los cambios en el nivel de valencia con los cambios respectivos a nivel de núcleo. A nivel de valencia se detecta una intensidad característica en una ventana de 0-5 eV, la cual se desvanece conforme se avanza en tiempo de erosión. Por el contrario, una intensidad característica detectada en una ventana de 5-10 eV se incrementa conforme se avanza en tiempo de erosión. Para 30 min. de erosión no se detecta señal alguna Co, y Ni, y la señal de Si corresponde a estado elemental.

Por otra parte, el enlace químico principal de los siliciuros 3d está formado básicamente de una interacción covalente, resultado de la hibridación de orbitales 3p de silicio y orbitales d del metal de transición (*d-TM*).¹⁴ En un experimento de fotoemisión, el enlace covalente de ese estado se detecta en función de un incremento o decremento en el conteo de electrones “d” a nivel de valencia,

esto acompañado de corrimientos en energía de enlace (BE) a nivel del núcleo.^{2,15,16} Para la muestra bajo estudio, conforme se avanza en tiempo de erosión, se detectó un corrimiento en BE en las transiciones $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ para el cobalto y el níquel, correspondiente a estado siliciuro. A su vez, el valor en BE de la transición Si2p presenta corrimientos químicos de estado siliciuro a estado elemental.

El incremento en la intensidad característica en la ventana de 5-10 eV se atribuye a un incremento en el conteo de electrones “s”. La intensidad característica en la ventana de 5-10 eV también se puede explicar en términos de la detección del conteo de electrones “s” provenientes de la señal de silicio elemental. Por otra parte, la intensidad característica en una ventana de 0-5 eV se puede explicar en términos de la detección en el conteo de electrones “d”, los cuales provienen de los orbitales hibridados del Si, Co y Ni. En los espectros XPS, tanto a nivel de núcleo como de valencia, no se descartan que se presenten contribuciones provenientes de otras fases cristalográficas, esto es, de estequiometría diferente a $TMSi_2$.

En figura 3(a)-(b) se incluye la estructura de bandas para el $CoSi_2$ y $NiSi_2$. Nótese la indicación específica de la banda de valencia (VB) y de la banda de conducción (CB); el nivel de Fermi ($E_F=0$) se señala en la figura por medio de una línea punteada. La característica más importante en los diagramas de dispersión para ambos siliciuros es que el nivel de Fermi aparece corrido hacia arriba

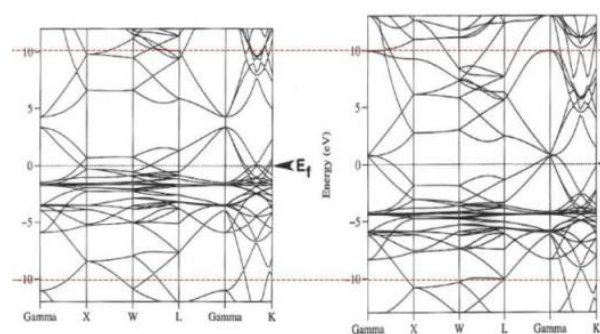


Fig. 3. (a)(b) Cálculos de estructura de bandas para $CoSi_2$ y $NiSi_2$. La energía de Fermi ($E_F=0$) se indica por la línea punteada.

para el NiSi_2 , comparándose con el CoSi_2 . Este comportamiento se puede entender en la base de un incremento en el conteo de electrones “d”, 13,14, debido a que los 72 electrones de valencia por celda unitaria contribuyen a la formación de bandas para NiSi_2 , comparado con los 62 electrones por celda unitaria para el CoSi_2 . Analizando las bandas de energía en la vecindad de E_F para CoSi_2 y NiSi_2 , y del número de bandas que cruzan el nivel de Fermi, se podría obtener una interpretación errónea si se basa solamente en este concepto, debido al hecho de que para NiSi_2 son más de dos bandas las que contribuyen, mientras que para CoSi_2 la contribución es de una sola banda. En su lugar, estos resultados se deben complementar con lo obtenido en DOS para cada compuesto. Hay que notar que en CoSi_2 hay una contribución mayor a la DOS total que para el NiSi_2 , en donde el E_F está localizado en un valle y su contribución es casi des-

preciable. De esta comparación, es obvio que el CoSi_2 es más metálico que el NiSi_2 .

La densidad de estados total y proyectada (PDOS) para CoSi_2 se describe en la figura 4 (a)-(f) para Co (orbitales d , p y s) y Si (orbitales p y s). En la figura 5 (a)-(f) se describe la PDOS para NiSi_2 . La línea punteada horizontal indica el nivel de Fermi E_F . Se ha proyectado separadamente cada orbital de cada átomo para efectos de encontrar las contribuciones atribuidas de cada átomo a la DOS total en un rango específico de energía.

Kurganskii *et al.*¹⁵ compararon espectros de fotoemisión experimentales con la estructura electrónica teórica para CoSi_2 . Ellos encontraron que los estados “ d ” del Co y los estados “ s ” y “ p ” del Si son los que principalmente contribuyen a la formación de la banda de valencia, donde los estados “ d ” del Co se localizan alrededor de 2.3 eV debajo de E_F , y los estados “ s ” y “ p ” del silicio se localizan en dos rangos de energía: 5 a 11 eV y 0-1 eV debajo de E_F . Para estos siliciuros, además reportan que los estados “ s ” y “ p ” del Co se distribuyen en toda la banda de valencia. Simultáneamente, la densidad de los estados “ s ” y “ p ” del Si se incrementa notoriamente cerca del E_F , e inmediatamente después de E_F . De la misma manera, Kim *et al.*¹⁷ obtuvieron espectros de fotoemisión en la banda de valencia para CoSi_2 con una energía de excitación del haz incidente de $h\nu=20$ eV. Asimismo, observaron una contribución de estados “ d ” del Co para a una ventana en energía de enlace de 0.2 eV debajo de E_F .

De todas las características para CoSi_2 y NiSi_2 reportadas previamente,⁶ se ha añadido información al realizar análisis de cada PDOS en un rango de energía específico para cada compuesto bajo investigación. Los resultados obtenidos para CoSi_2 son los siguientes: los estados “ d ” del Co se localizan a ~ 2.5 eV debajo de E_F , mientras los estados “ p ” del Co se localizan a la mitad de E_F . Aún más, los estados “ s ” y “ p ” del Si se localizan en dos rangos de energía: 5.0 a 10.0 eV y de 4.0 a -10.9 eV para estados “ p ” del Si; de 12.0 a 2.0 eV y de 2.0 a -12 eV para estados “ s ”. Es de notar que estos valores presentan una gran concordancia con los valores reportados por Kim *et al.*¹⁷ y Kurganskii *et al.*¹⁸ Éstos últimos reportaron espectros experimentales

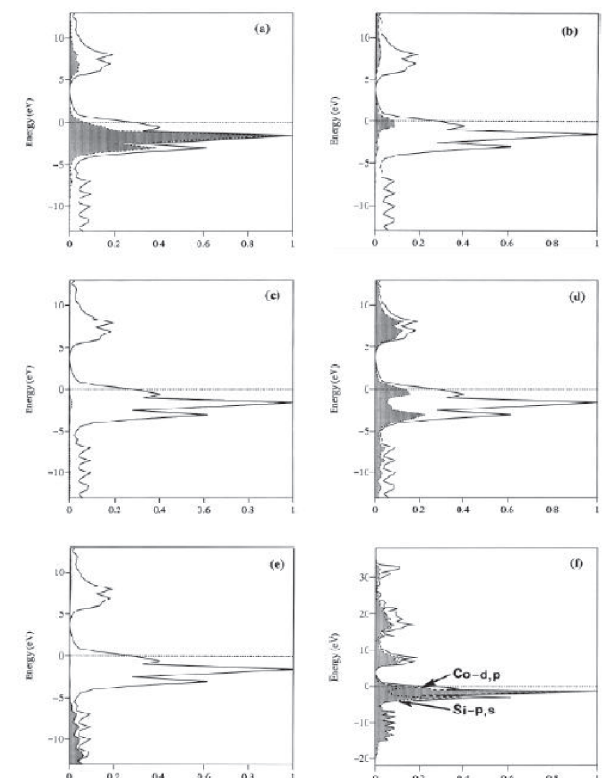


Fig. 4. (a)-(e) Densidad de estados total y proyectada para Co y Si. Las líneas punteadas y rasgadas remarcan la contribución a la DOS total de cada átomo. (f) Contribución de cada orbital de Co y Si a la banda hibridizada.

de fotoemisión y cálculos teóricos para NiSi_2 , en los cuales encuentran que el pico principal de DOS, para estados “d” se localizan a -3.2 eV debajo de E_F y los estados “s” del Si, aparecen concentrados en dos regiones energéticas, esto es, de 6 a 12 eV y de 0 a 2 eV debajo de E_F . Los resultados obtenidos para NiSi_2 son: los estados “d” del Ni se distribuyen en una banda localizada entre 1.5 y 6.5 eV debajo de E_F , mientras que los estados “p” del Ni se localizan a 3.0 eV debajo de E_F ; los estados “s” del Si se localizan entre -13.0 y -24.0 eV. El corrimiento en energía obtenido, cuando se compara con los valores experimentales reportados por Kurganskii *et al.*,¹⁸ se atribuye al método utilizado.

Una característica muy importante a considerar para ambos compuestos es que muestran hibridación de algunos de sus orbitales con Si. Estas características se indican en la figura 4(f) para CoSi_2 y figura 5(f) para NiSi_2 . Para CoSi_2 la hibridación se forma por estados “d” y “p” del Co con estados

“s” y “p” del Si. Es de notarse que una parte pequeña de esta banda hibridada cruza el nivel de Fermi. A pesar de todo, esta banda hibridada conforma una contribución importante a la DOS total. Para NiSi_2 la hibridación se forma por estados “d” y “p” del Ni con estados “p” del Si. Es de notarse que en este caso (el NiSi_2) la banda hibridada se localiza aún más abajo del nivel de Fermi y su contribución a la DOS es menor. El hecho de que la banda hibridada se localice más abajo en este compuesto es lo que le confiere diferentes propiedades electrónicas al CoSi_2 . Este resultado contradice, en alguna medida, los resultados reportados actualmente respecto a la contribución total a la DOS cercana al E_F para estos compuestos.

Conclusiones

Los corrimientos químicos en energía de enlace de las transiciones $\text{Co}2p_{3/2}$ y $\text{Ni}2p_{3/2}$ en los espectros XPS muestran evidencia del enlace covalente, resultado de la hibridación de orbitales, así como del proceso de silidización que tuvo lugar en las muestras. El cálculo de bandas de energía indica que tanto el CoSi_2 como el NiSi_2 son compuestos metálicos, donde el CoSi_2 es más metálico que el NiSi_2 . La hibridación es más fuerte para el caso del CoSi_2 que para el NiSi_2 .

La pregunta final a formular podría ser: ¿qué información se puede obtener de estos materiales, con base en las propiedades electrónicas, con el propósito de aplicarlos en tecnología de circuitos?

Por ejemplo, el enlace covalente le puede proporcionar al CoSi_2 más estabilidad estructural. Sin embargo, los electrones extra de conducción a nivel valencia del NiSi_2 lo harían más eficiente para un transporte de electrones en circuitos de compuerta-barrera. Por otra parte, por su mayor estabilidad estructural, el CoSi_2 puede ser, probablemente, un candidato más propicio para aplicaciones en nanoalambres.

Agradecimientos

El autor agradece al Dr. D. Homero Galván Martínez sus gestiones para obtener el tiempo de cómputo en la supercomputadora *Berenice*. Este traba-

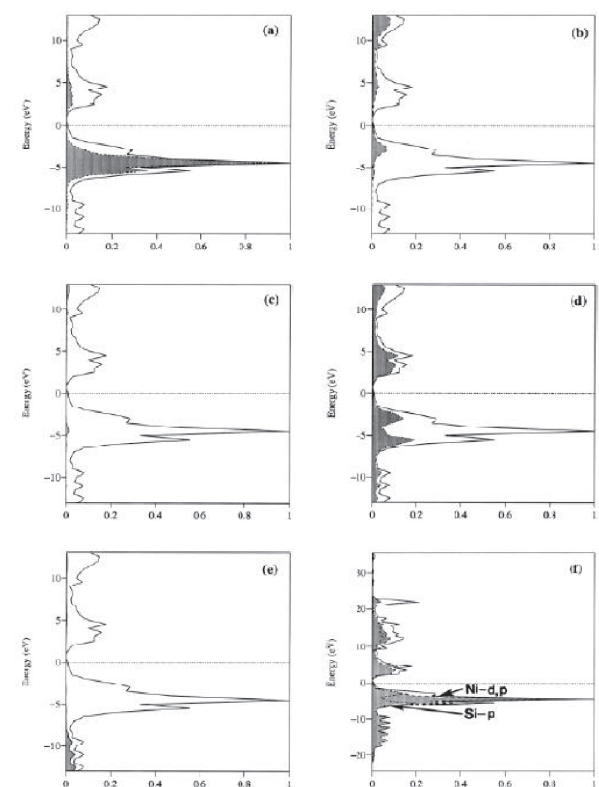


Fig. 5. (a)-(e) Densidad de estados total y proyectada para Ni y Si. Las líneas punteadas y rasgadas remarcen la contribución a la DOS total de cada átomo. (f) Contribución de cada orbital de Co y Si a la banda hibridada.

jo fue parcialmente financiado por Paicyt-UANL (proyecto clave CA845-04 y CA1034-05) y Conacyt (clave CO2-43707).

Resumen

Por medio de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS por sus siglas en inglés: "X-ray Photoelectron Spectroscopy") se estudiaron las propiedades electrónicas de siliciuros de Co y Ni, así como con cálculos teóricos de densidad de estados y estructura de bandas. Los cálculos se llevaron a cabo para CoSi_2 y NiSi_2 . De los cálculos realizados se obtiene que la hibridación de orbitales es más fuerte en el caso del siliciuro de Co que para el siliciuro de Ni. Los corrimientos químicos en energía de enlace de las transiciones $\text{Co}2p_{3/2}$ y $\text{Ni}2p_{3/2}$, en los espectros XPS, muestran evidencia del enlace covalente, resultado de la hibridación de orbitales.

Palabras clave: Densidad de estados, Estructura de bandas, XPS, Siliciuros de metales de transición.

Abstract

The electronic properties of Co and Ni silicides were studied by means of X-ray Photoelectron Spectroscopy, together with theoretical calculations of Density of States and band structures. Calculations were carried out for CoSi_2 and NiSi_2 . From calculations it was found that orbital hybridization is stronger in Co-silicide than in Ni-silicide. Chemical shifts in binding energy for the $\text{Co}2p_{3/2}$ and $\text{Ni}2p_{3/2}$ XPS transitions provide evidence of the covalent binding as a result of the hybridation of orbitals.

Key words: DOS, XPS, Transition metal silicides.

Referencias

1. S.I. Kurganskii, N.S. Pereslavl'tseva, *Phys. Solid State* 44 (2002) 705.
2. C. Detavernier, T.R.L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, K. Maex, *Thin Solid Films* 384 (2001) 243.
3. P. Luches, A. Rota, S. Valeri, I. I. Pronin, D. A. Valdaistev, N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, *Surf. Sci.* 511 (2002) 303.
4. Y. Chen, A. Douglas, A. Ohlberg, R. S. Williams, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3213.
5. B.W. Han, H. S. Lee, B.T. Ahn, *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 45.
6. M. García-Méndez, M. H. Farías, D. H. Galván-Martínez, A. Posada-Amarillas, and G. Beamson, *Surf. Sci.* 532-535, 952 (2003).
7. M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6093.
8. G. A. Landrum, The YAeHMOP package is freely available on www at <http://overlap.chem.Cornell.edu:8080/yaehmop.html>.
9. Orbitals are included in the calculations as version 3.0x, using W.V. Glassey's routine, in press.
10. D. H. Galván, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 805.
11. S. Álvarez. Tables of Parameters for Extended Huckel Calculations, Universitat de Barcelona, March 1993.
12. P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic data for Intermetallic Phases*, Vols. 2 and 4.
13. J. Derrien, Electronic band structure in TM silicides, in: *Properties of Metal Silicides*, Vol. 14, 1st edn, eds. K. Maex and M. van Rossum (Inspec Data Review Ser., Inspec, London, 1995), pp. 155-163.
14. S. Hara and I. Ohdomari, *Phys. Rev. B* 38, 7554 (1988).
15. S. I. Kurganskii, N. S. Pereslavl'tseva, *Phys. Solid State* 42 (2000) 1542.
16. W. R. L. Lambrecht, N. E. Christensen, and P. Blöchl, *Phys. Rev. B* 36, 2493 (1987).
17. B. Kim, K. J. Kim, and T. H. Hang, *Appl. Surf. Sci.* 152, 44 (1994).
18. S. I. Kurganskii and N. S. Pereslavl'tseva, *phys. stat. sol. (b)* 218, 431 (2000).

Recibido: 16 de febrero de 2006
Aprobado: 24 de marzo de 2006