

13,12

## Влияние границ раздела „нанопленки иттербия—кремний Si(111)“ на валентность иттербия

© М.А. Митцев, М.В. Кузьмин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 февраля 2016 г.)

Измерены значения работы выхода пленок иттербия нанометровой толщины (от 1 до 16 монослоев). Пленки создавались путем напыления иттербия в сверхвысоком вакууме на кремниевые подложки Si(111)  $7 \times 7$  *n*- и *p*-типа проводимости, имеющие удельное сопротивление от 1 до  $20 \Omega \cdot \text{cm}$ . Показано, что при толщинах пленок, меньших 8 монослоев, работа выхода немонотонно зависит от количества осажденного на поверхность иттербия (осцилляции Фриделя). При толщинах же, превышающих 8 монослоев, работа выхода принимает постоянное значение (3.3 eV), превышающее аналогичное значение для макроскопических образцов (2.6 eV). Указанное различие обусловлено тем, что при формировании границы раздела Yb—Si из-за большой разницы в работах выхода иттербия и кремния (4.63 eV) происходит значительное перетекание электронов из металла в полупроводник. Этот уход электронов из пленок сопровождается снижением *5d*-уровня иттербия ниже уровня Ферми. В результате повышается валентность металла, а вместе с нею растет и работа выхода.

### 1. Введение

Как известно, исследованию контактов металл—полупроводник посвящено огромное количество работ [1,2]. В этих работах проанализированы, в частности, электронные процессы, происходящие при формировании таких контактов. Так, было показано, что эти процессы сопровождаются возникновением контактной разности потенциалов  $\Delta\varphi$ , величина которой равна разности работ выхода полупроводника  $\varphi_s$  и металла  $\varphi_m$ , т.е.  $\Delta\varphi = \varphi_s - \varphi_m$ . Однако до настоящего времени не опубликована ни одна статья, в которой описывались бы результаты исследований влияния границ раздела на валентность металла в том случае, если указанная характеристика последнего может меняться под влиянием внешних воздействий. А между тем, такие контакты могут обладать интересными, доселе неизвестными свойствами.

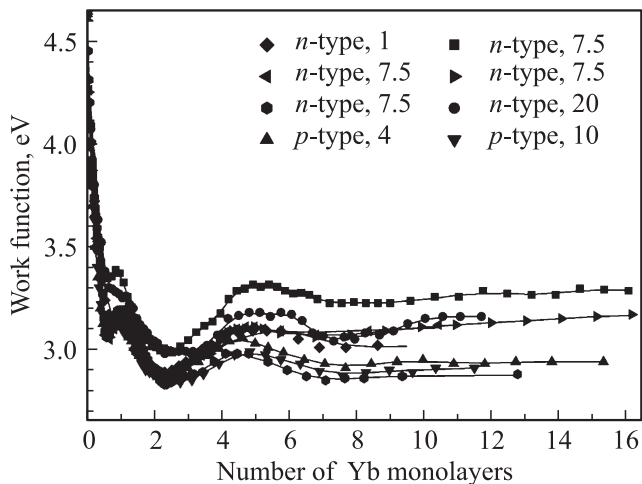
Целью настоящей работы являлось проведение анализа некоторых результатов, полученных в наших предыдущих работах [3,4] для структур вида „пленки иттербия нанометровой толщины — кремниевая монокристаллическая подложка Si(111)“, которые до настоящего времени должного объяснения не получили. Особенностью указанных структур является то, что в них в качестве одного из компонентов двухслойной структуры используется иттербий — редкоземельный металл (РЗМ), валентность  $\nu$  которого при обычных условиях равна  $2+$ , но в некоторых случаях она может стать равной трем или принять дробное значение, заключенное в пределах  $2 < \nu < 3$ . Поэтому можно было надеяться, что указанные особенности иттербия проявятся в свойствах контактов Yb—Si.

### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В экспериментах использовались кремниевые образцы Si(111) *n*-типа, легированные фосфором (удельное сопротивление 1, 7.5 и  $20 \Omega \cdot \text{cm}$ ), и такие же образцы *p*-типа, легированные бором (удельное сопротивление 4 и  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Следует отметить, что при измерениях использовалось несколько кремниевых образцов, имеющих одно и то же удельное сопротивление. Предполагалось, что использование такого значительного количества образцов позволит выявить влияние несовершенств поверхности кремния на результаты измерений.

В описываемых экспериментах методом контактной разности потенциалов (КРП) измерялась разность работ выхода  $\Delta\varphi$  чистых поверхностей кремниевых образцов  $\varphi_{\text{Si}}$  и работы выхода этих же образцов после того, как на их поверхность было нанесены пленки иттербия нанометровой толщины, т.е.  $\varphi_{\text{Yb}}$ . Для определения абсолютной величины  $\varphi_{\text{Yb}}$  по измеренному значению  $\Delta\varphi$  использовались табличные значения работ выхода чистых кремниевых образцов Si(111). В описываемых экспериментах такие образцы до нанесения на них иттербия всегда имели на поверхности сверхструктуру  $7 \times 7$ . Их работа выхода при не очень высоких уровнях легирования равна  $\varphi_{\text{Si}} = 4.63 \text{ eV}$  [5,6].

На рис. 1 приведены зависимости работы выхода  $\varphi_{\text{Yb}}$  от количества (в монослоях, ML) нанесенного на кремний иттербия  $N(\text{ML})$ . Видно, что при малых количествах иттербия зависимости работы выхода носят осциллирующий характер (осцилляции Фриделя [4]). Отличительной чертой этой части зависимостей является то, что положение их экстремальных точек (максимумов и минимумов) на оси абсцисс не меняется от образца к

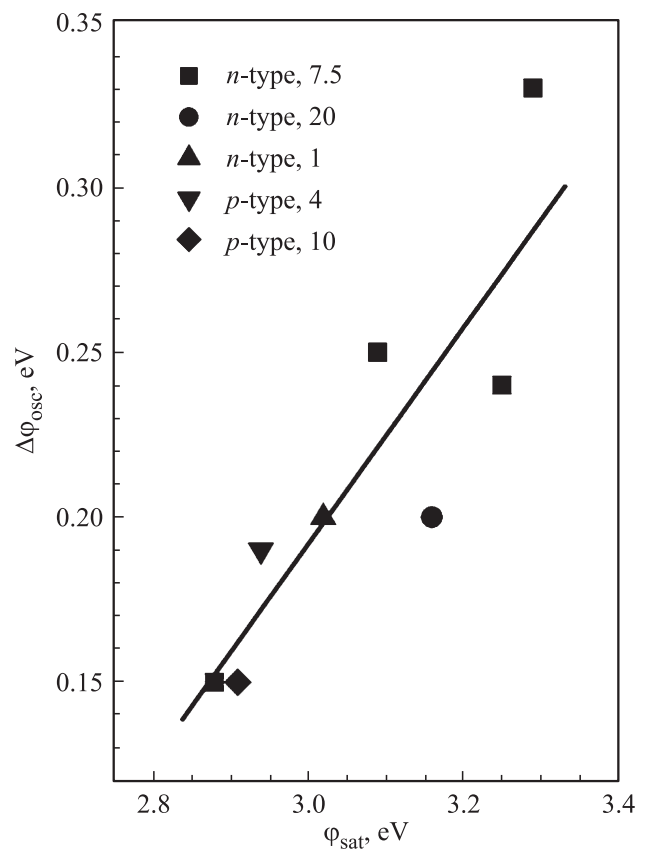


**Рис. 1.** Зависимости работы выхода структур Yb–Si(111) от количества металла, нанесенного на поверхности кремниевых образцов с различным типом проводимости (*n*- либо *p*-тип) и удельным сопротивлением, указанным в  $\Omega \text{ cm}$ .

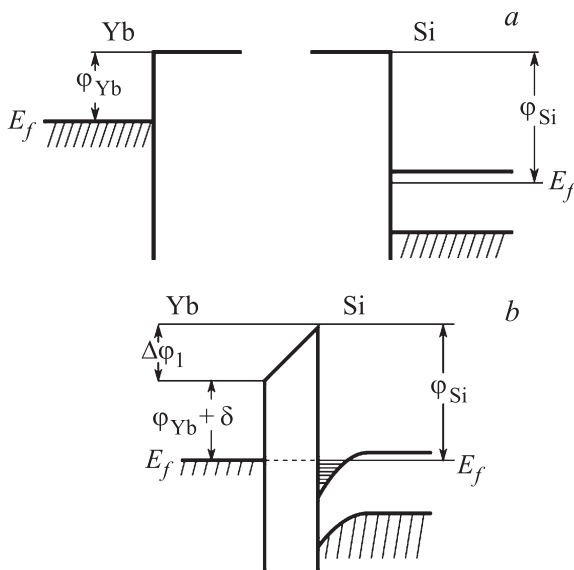
образцу, в то время как значение работы выхода зависит от используемого образца. При количестве осажденного иттербия  $N(\text{ML}) > 8$  все зависимости выходят на плато. Значения работы выхода на этой части зависимостей рис. 1 меняются от образца к образцу. Интервал этих изменений составляет 0.4 eV. Существенно, однако, то, что все значения работы выхода, соответствующие плато, превосходят величину работы выхода иттербия, приводимую в справочниках (2.6 eV [7]).

Чтобы понять природу изменений на плато зависимостей работы выхода (рис. 1), был проведен их анализ. Этот анализ состоял в следующем: сравнивались амплитуда осцилляций Фриделя со значениями работы выхода на плато. Смысл анализа состоит в том, что амплитуда немонотонных изменений работы выхода, обусловленных осцилляциями Фриделя, тем больше, чем более однородными по толщине являются пленки иттербия и чем более совершенна их поверхность. Обе указанные характеристики пленок при послойном росте (именно такой механизм реализуется при росте пленок иттербия на поверхности Si(111) при комнатной температуре [8]) определяются совершенством поверхности подложек, на которых пленки выращиваются. Работа выхода также зависит от совершенства поверхности. Так, хорошо известно, что при увеличении плотности ступеней на поверхности работа выхода линейно уменьшается [9]. Из сказанного следует, что между амплитудой осцилляций Фриделя и значением работы выхода на плато должна существовать прямая связь. Такая связь показана на рис. 2. По оси ординат рисунка отложены экспериментальные значения амплитуд осцилляций Фриделя  $\Delta\phi_{\text{osc}}$ . В качестве этой величины использовалась разность максимального значения работы выхода  $\phi_{\text{max}}$  при 5 ML и минимального значения работы  $\phi_{\text{min}}$  при 2.5 ML. По оси абсцисс рисунка отложены

значения работы выхода на плато  $\phi_{\text{sat}}$  для зависимостей рис. 1. Из рис. 2 следует, что точки удовлетворительно ложатся на прямую линию. Это является подтверждением правильности предположений, положенных в основу анализа результатов, приведенных на рис. 1. Это означает, что наиболее близким к истинной работе выхода пленок иттербия является значение, соответствующее большим амплитудам осцилляций Фриделя. Это значение равно 3.3 eV. Оно значительно больше значения работы выхода иттербия, приводимого в справочниках. Указанное различие в работах выхода может быть обусловлено следующим. Когда формируется контакт иттербий–кремний, то из-за большой разницы в работах выхода происходит значительное перетекание электронов из иттербия в кремний. Если пленки иттербия имеют макроскопическую толщину, то указанное перетекание не может существенным образом повлиять на их электронное состояние, поскольку в  $1 \text{ cm}^{-3}$  таких пленок будет содержаться не менее  $10^{22}$  электронов проводимости. Но когда пленка имеет нанометровую толщину, то положение может существенным образом измениться. Так, при толщине пленок 10 ML и количестве атомов Yb в одном монослое, равном  $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , общее число электронов в зоне проводимости составит всего  $N_e = 2 \cdot 7 \cdot 10^{15} = 1.4 \cdot 10^{16}$  элект-



**Рис. 2.** Зависимость амплитуды осцилляций Фриделя от величины работы выхода на плато для кривых, приведенных на рис. 1.



**Рис. 3.** Схема энергетических уровней в иттербии и кремнии. *a* — до установления равновесия между ними (до формирования границы раздела). Для простоты не показан изгиб зон вблизи поверхности кремния. *b* — после установления равновесия (после формирования границы раздела). Показан гипотетический ход зон вблизи границы раздела.

ронов (множитель 2 учитывает то, что в каждом атоме Yb имеется два  $6s$ -электрона, осуществляющих проводимость в металлическом иттербии). Если при формировании границы раздела иттербий–кремний в последний перетекает заметная доля электронов проводимости (к сожалению, определение этой величины требует проведения достаточно непростых расчетов), то это приведет к существенному ослаблению кулоновского взаимодействия в пленке. Из-за этого ослабления  $5d$ -уровень иттербия может полностью или частично опуститься ниже уровня Ферми, и тогда произойдет валентный переход вида  $2+ \rightarrow v$ , где  $v$  — валентность, имеющая величину  $2 < v \leq 3$ . Но трехвалентные РЗМ имеют работу выхода, превышающую работу выхода двухвалентных европия и иттербия. Поэтому валентный переход вызовет частичный отток электронов из кремния в иттербий, что, в свою очередь, вызовет уменьшение валентности иттербия. В конечном счете, между кремнием и иттербием установится электронное равновесие, при котором валентность иттербия будет иметь, скорее всего, дробное значение  $2 < v < 3$ , а его работа выхода должна превышать работу выхода макроскопических образцов на некоторую величину  $\delta$ . Рис. 3 иллюстрирует два случая: *a* — электронное состояние иттербия и кремния до установления между ними равновесия; *b* — после установления равновесия. Очевидно, что в случае *b* вследствие возмущающего действия границы раздела Yb–Si работа выхода иттербия будет равна  $\phi_{1Yb} = \phi_{Yb} + \delta$ , а контактная

разность потенциалов окажется соответственно равной  $\Delta\phi_1 = \phi_{Si} - \phi_{1Yb} = \phi_{Si} - (\phi_{Yb} + \delta)$ .

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают сделанные выводы. Так, в работе [10] было показано, что валентность иттербия в пленках толщиной 2 и 4 слоя, выращенных на поверхности кремния Si(111) при комнатной температуре, равна 2.11.

Из проведенного рассмотрения следует, что валентность иттербия будет отличаться от величины  $v = 2$  только тогда, когда толщина его пленок будет настолько мала, что количество содержащихся в них электронов проводимости  $N_e$  не очень значительно превышает количество электронов  $n$ , перетекающих из иттербия в кремний. Однако при увеличении толщины пленок величина  $N_e$  будет все больше превышать величину  $n$ , в результате чего влияние перетекания электронов на электронное состояние иттербия будет ослабевать, а величины его валентности и работы выхода будут все больше приближаться к значению, свойственному макроскопическим образцам.

Таким образом, проведенное рассмотрение показало, что пленки иттербия нанометровой толщины могут иметь работу выхода, превышающую работу выхода макроскопических образцов. Это превышение может быть обусловлено частичным перетеканием электронов проводимости из нанопленок в кремний.

### 3. Заключение

Измерены значения работы выхода пленок иттербия нанометровой толщины (от 1 до 16 ML), выращенных на кремниевых подложках Si(111)  $7 \times 7$   $n$ - и  $p$ -типов проводимости и имеющих удельное сопротивление от 1 до 20  $\Omega$  см. Показано, что при толщинах пленок, меньших 8 ML, работа выхода немонотонно зависит от количества осаженного на подложки иттербия (осцилляции Фриделя). При толщинах же, превышающих 8 ML, работа выхода принимает постоянное значение, превышающее аналогичное значение для макроскопических образцов (2.6 eV [7]). Рассмотрена физическая природа этого превышения. Она обусловлена тем, что при формировании границы раздела Yb–Si из-за большой разницы в работах выхода иттербия и кремния (4.63 eV) происходит значительное перетекание электронов из металла в полупроводник. Этот уход электронов из пленок сопровождается частичным или полным снижением  $5d$ -уровня иттербия ниже уровня Ферми. В результате валентность  $v$  металла повышается до значений  $2 < v \leq 3$ , а вместе с нею растет и работа выхода. Вывод о том, что при формировании нанопленок иттербия на поверхности кремния повышается валентность металла, подтверждается экспериментальными данными других авторов.

## Список литературы

- [1] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник / Пер. с англ. Мир, М. (1975). 432 с.
- [2] Э.Х. Родерик. Контакты металл–полупроводник / Пер. с англ. Радио и связь, М. (1982). 209 с.
- [3] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).
- [4] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 355 (2008).
- [5] W. Mönch. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg, N.Y., London, Paris, Tokyo, Hong Kong. Budapest (1993). 366 p.
- [6] Handbook of Semiconductors / Ed. M. Balkanski. North-Holland, Amsterdam (1994). V. 2. 857 p.
- [7] Свойства элементов / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). Ч. 1. 599 с.
- [8] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 168 (2008).
- [9] K. Besocke, B. Krahl-Urban, H. Wagner. Surf. Sci. **68**, 39 (1977).
- [10] G. Rossi, D. Chandessris, P. Rondbin, J. Lecante. Phys. Rev. B **33**, 2926 (1980).