

11;12

Электронная структура и элементный состав тонких пленок, формирующихся при осаждении европия на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре

© А.Ю. Варыхалов, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

BESSY, Albert-Einstein-Str. 15, D-12489, Berlin, Germany
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: m.mittsev@mail.ioffe.ru

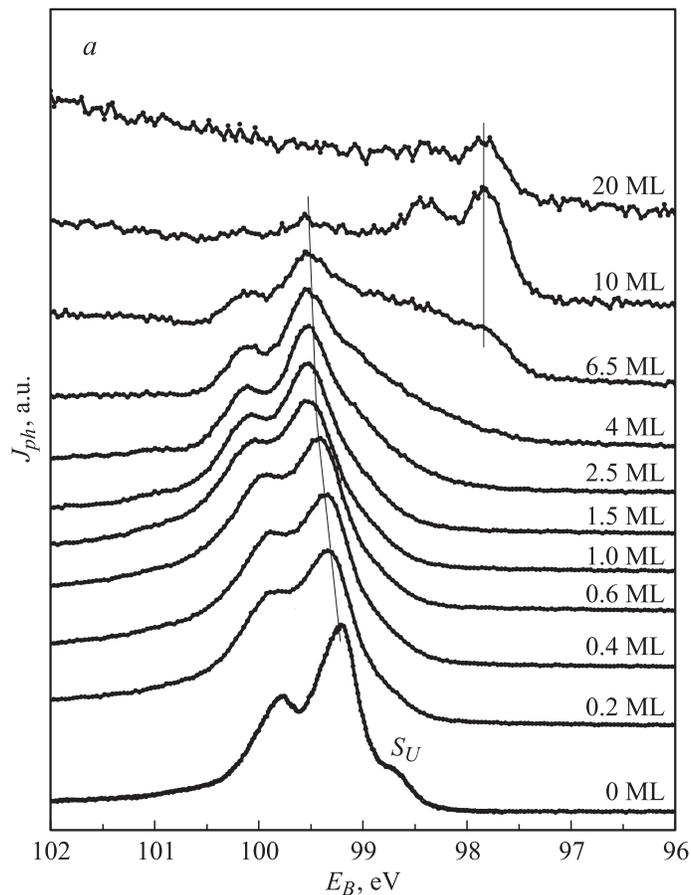
Поступило в Редакцию 13 июля 2004 г.

С помощью синхротронного излучения получены фотоэлектронные спектры тонкопленочных структур Eu–Si(100), формируемых путем осаждения европия на поверхность кремния при комнатной температуре. Анализ этих спектров показал, что нанесение уже небольших количеств металла ($\theta = 0.2$ монослоя) приводит к разрушению асимметричных димеров, исходно существовавших на реконструированной поверхности Si(100)2×1. Данные, полученные с помощью фотоэлектронной спектроскопии, совместно с данными структурных исследований показали также, что напыление европия сопровождается образованием неупорядоченных металлических пленок, в которых растворены атомы Si. Концентрация последних убывает по мере удаления от границы раздела кремний–европий. Фотоэлектронные спектры остоного 2*p*-уровня растворенных атомов смещены относительно аналогичных спектров для чистой поверхности кремния в область меньших энергий связи. Это смещение обусловлено перетеканием заряда от электроположительных атомов Eu к электроотрицательным атомам Si.

В настоящее время уделяется значительное внимание исследованиям тонкопленочных структур, формируемых путем осаждения редкоземельных металлов на поверхность кремния. Целью настоящей работы было изучение электронных свойств и определение элементного состава тонкопленочных структур, формирующихся при осаждении европия на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре (300 К). Особенностью европия, выделяющей его среди ряда редкоземельных элементов, является то, что в металлическом состоянии он является двухвалентным. Кроме того, европий является химически очень актив-

ным элементом. И то и другое может влиять на механизм роста и свойства пленок, формирующихся при напылении европия на исследуемую поверхность при комнатной температуре, при которой силициды, скорее всего, не образуются. Ранее подобные исследования никем не проводились. Эксперименты были выполнены с помощью фотоэлектронного спектрометра и канала вывода синхротронного излучения Российско-Германской лаборатории, созданной на базе синхротрона BESSY II (Берлин, Германия). Полное энергетическое разрешение экспериментального оборудования составляло 150 meV. Регистрировались фотоэлектронные спектры остоного Si 2*p*-уровня, спектры валентной зоны кремния и спектры 4*f*-уровня европия. Энергия фотонов была равна 130 eV. Контроль состояния поверхности кристаллов кремния и определение структуры пленок, формирующихся при осаждении европия, осуществлялись с помощью дифракции медленных электронов. Кремниевые образцы были *n*-типа с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{см}$. Перед началом экспериментов они прогревались сначала при 900 K в течение 2 h, а затем кратковременно при 1450 K. Такой режим обеспечивал получение чистой реконструированной поверхности Si(100) 2×1 . Давление в вакуумной камере спектрометра во время напыления европия не превышало $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Скорость напыления составляла, как правило, 0.013 монослоя в секунду. За один монослой атомов европия принималось покрытие, содержащее $6.78 \cdot 10^{14}$ atoms $\cdot \text{см}^{-2}$, что равно концентрации атомов Si на грани Si(100). Регистрация фотоэлектронных спектров производилась при давлении $3 \cdot 10^{-10}$ mbar.

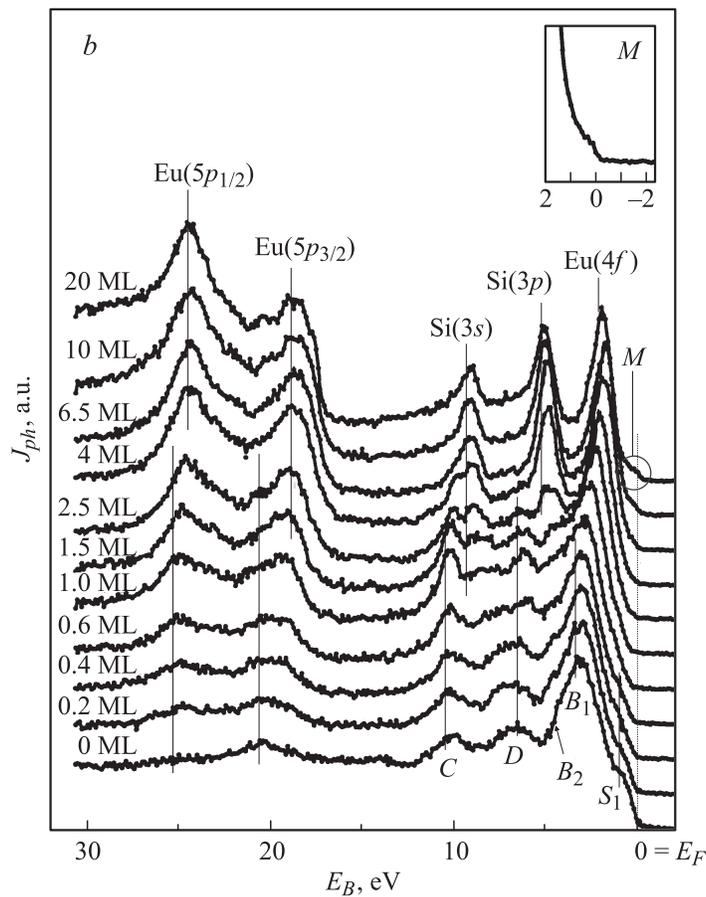
На рисунке, *a* и *b* приведены полученные фотоэлектронные спектры. Каждый спектр нормирован на высоту максимального пика. Из рисунка, *a* следует, что напыление даже небольшого количества атомов Eu (спектр для покрытия $\theta = 0.2$) приводит к ослаблению особенности S_U , обусловленной асимметричными поверхностным димерами [1,2]. Это означает, что атомы металла разрушают димеры. При дальнейшем увеличении степени покрытия вместо особенности S_U начинает формироваться длинный склон, который при $\theta = 6.5$ трансформируется в четко выраженную протяженную ступеньку. При $\theta = 10$ пики от чистой поверхности кремния практически исчезают, а ступенька трансформируется в два узких максимума, смещенных относительно максимумов чистой поверхности в сторону меньших энергий связи E_B на 1.39 eV. Расстояние между максимумами равно аналогичной величине для чистой поверхности кремния. Рассмотренную картину эволюции спектров



Нормированные фотоэлектронные спектры основного $2p$ -уровня кремния (a) и валентной зоны кремния и $4f$ -уровня европия (b) для системы $\text{Eu-Si}(100)$. Энергия фотонов $h\nu = 130 \text{ eV}$. Значения покрытий приведены в монослоях (ML).

$2p$ -уровня кремния можно достаточно уверенно интерпретировать, если предположить:

- a) силициды при 300 К не образуются;
- b) атомы Si диффундируют в растущую металлическую пленку;



(Продолжение рисунка).

с) происходит перетекание заряда от электроположительных атомов Eu к взаимодействующим с ними электроотрицательным атомам Si, которое сопровождается ослаблением связи электронов, заселяющих $2p$ -уровень кремния.

Основываясь на этих предположениях, формирование в спектрах бесструктурного склона, а затем также бесструктурной ступени разумно

объяснить тем, что в соответствующих им областях покрытий регистрируются сигналы не только от атомов кремния, находящихся в кристаллической решетке, но и от тех атомов Si, которые взаимодействуют с европием на границе раздела между подложкой и металлической пленкой и в объеме последней. Очевидно, что из-за переноса заряда сигналы от атомов Si, находящихся на границе раздела и в объеме пленки, будут смещены относительно сигналов для чистой поверхности кремния в область меньших энергий связи. Так как состояние атомов Si на границе раздела отличается от их состояния в объеме пленки, то указанное смещение для этих групп атомов будет различным. Кроме того, смещение может быть различным и в пределах одной группы. Это будет, например, тогда, когда пленка Eu неупорядочена. Если количество различных состояний, в которых могут находиться атомы Si, будет достаточно велико, а максимальный разброс смещений превысит величину спин-орбитального расщепления для Si 2*p*-уровня (0.6 eV), то тогда в фотоэлектронном спектре должна наблюдаться бесструктурная особенность в виде склона или ступени, смещенная относительно максимумов для чистой поверхности в область меньших энергий связи.

Структурные исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что при 300 К осаждение европия на поверхность Si(100)2×1 при всех покрытиях приводит к образованию пленок, в которых отсутствует, по крайней мере, дальний порядок. Поэтому можно предполагать, что для них справедливы приведенные выше рассуждения. Полученные в работе фотоэлектронные спектры Si 2*p*-уровня дают возможность качественно оценить, как изменяется спектр состояний растворенных атомов Si по толщине пленок. Это можно сделать путем сравнения (см. рисунок, *a*) спектров для малых и больших покрытий. При больших покрытиях ($\theta = 10$ и 20) в них присутствуют (в отличие от спектров при малых θ) только два достаточно хорошо разрешенных максимума, обусловленных растворенными атомами. Такой характер спектров свидетельствует о том, что при указанных толщинах пленок регистрируются сигналы от атомов Si, находящихся в примерно эквивалентных положениях. Так как при $\theta = 10$ и 20 сигналы от границы раздела и прилегающих к ней слоев пленки либо совсем не дают вклада в результирующий спектр, либо этот вклад мал, то можно сделать вывод, что наиболее широкий спектр состояний атомов Si реализуется на границе раздела и в тех слоях пленки, которые наиболее близко

прилегают к этой границе. В слоях же пленки, достаточно удаленных от границы раздела, растворенные атомы Si занимают более или менее эквивалентные положения.

Из спектров рисунка, *a* следует, что сигналы от растворенных атомов Si ослабевают с увеличением толщины пленки. Это свидетельствует о том, что концентрация этих атомов уменьшается по мере удаления от границы раздела европий–кремний.

Выводы, вытекающие из анализа спектров основного $2p$ -уровня кремния, в целом, подтверждаются спектрами валентной зоны и спектрами $4f$ -уровня европия. Эти спектры приведены на рисунке, *b*. Спектр для чистой поверхности кремния совпадает с аналогичным спектром, зарегистрированным в работе [3] при такой же энергии фотонов. Осаждение уже первых доз европия приводит к исчезновению особенности S_1 (обозначения особенностей в спектрах для чистой поверхности кремния взяты из только что упомянутой работы), обусловленной поверхностными димерами. В интервале $1 < \theta < 6.5$ увеличение покрытия сопровождается смещением основного максимума B_1 в область меньших значений E_B . При $\theta \geq 6.5$ этот максимум соответствует энергии связи $E_B = 2.1 \text{ eV}$. Это значение совпадает с аналогичной величиной, полученной в работах [4–7] для металлического европия. Кроме того, участок спектра рисунка, *b* в интервале энергий связи $0–4 \text{ eV}$ при указанных покрытиях по форме совпадает со спектрами, полученными в этих работах. Это совпадение относится, в частности, к особенности (в большем масштабе она показана на врезке рисунка, *b*), пересекающей уровень Ферми. Эта особенность свидетельствует о том, что только при $\theta \geq 6.5$ на уровне Ферми появляются занятые электронные состояния. Перечисленные факты свидетельствуют, во-первых, о том, что фотоэлектронные спектры рисунка, *b* при $\theta \geq 6.5$ в области $0 < E_B < 4 \text{ eV}$ являются спектрами E_u $4f$ -уровня, т.е. что в указанной области покрытий сигнал $4f$ -уровня европия превосходит сигнал от кремния. А во-вторых, полученные результаты означают, что наносимая пленка приобретает металлический характер только при $\theta \geq 6.5$.

Эволюция спектров, приведенных на рисунке, *b*, при увеличении толщины наносимой пленки происходит и в областях энергий связи $4–11$ и $15–30 \text{ eV}$. В первой из этих областей при $\theta \geq 4$ сначала растут с покрытием, а затем медленно уменьшаются два максимума с энергиями связи 5.1 и 9.1 eV . Работа выхода пленок европия, осажденных при

300 К, равна 2.9 eV, поэтому значения этих энергий относительно уровня вакуума равны 8.1 и 12.1 eV. Они близки к энергиям связи электронов, заселяющих 3*p*- и 3*s*-уровни свободных атомов Si (соответственно 8.15 и 13.46 eV [8]). Этот факт, а также характер зависимости амплитуд рассматриваемых максимумов от степени покрытия дают основание предполагать, что своим происхождением они обязаны фотоионизации 3*p*- и 3*s*-уровней атомов Si, растворенных в пленках европия, и что силицидная фаза не образуется. Различие же в энергиях связи электронов, заселяющих 3*p*- и 3*s*-уровни растворенных и свободных атомов Si обусловлено перетеканием заряда от атомов Eu к атомам Si, происходящим в пленках.

Медленное затухание максимумов с $E_B = 5.1$ и 9.1 eV при увеличении θ в области больших покрытий предположительно связано с тем, что в металлическом европии длина свободного пробега λ электронов с кинетической энергией $E_k = 130$ eV имеет очень большую величину, превышающую то ее значение, которое следует из универсальной кривой зависимости λ от E_k . Казалось бы, что этот вывод противоречит спектрам Si 2*p*-уровня. Действительно, на этих спектрах при $\theta = 20$, так же как и на спектрах рисунка *b*, присутствуют максимумы, обусловленные растворенными в европии атомами Si. Однако высоты этих максимумов значительно меньше аналогичных величин для максимумов, обусловленных фотоионизацией 2*s*- и 2*p*-уровней кремния, несмотря на то, что сечение этого процесса для 2*p*-уровня примерно в 50 раз превышает аналогичную величину для двух других уровней [9]. Противоречие снимается, если допустить (в отличие от универсальной кривой), что при $E_k = 30$ eV, при которой регистрируются спектры 2*p*-уровня растворенных атомов Si, величина λ значительно меньше аналогичной величины для $E_k = 130$ eV. Это допущение, а также предположение, что при $E_k = 130$ eV величина λ имеет очень большое значение, подтверждается результатами работы [10]. Согласно этой работе, при 130 eV величина λ примерно равна пяти толщинам a поверхностного слоя металлического европия, т.е. $\lambda \cong 20 \text{ \AA}$, если для металлического радиуса европия использовать значение $r = 2.02 \text{ \AA}$ [11]. В то же время при $E_k = 30$ eV величина λ равна $2.5a$, т.е. $\lambda \cong 10 \text{ \AA}$.

В области энергий связи от 15 до 30 eV при $\theta \geq 1$ формируются два пика с энергиями E_B , равными 18.7 и 24.5 eV. Эти величины совпадают с аналогичными величинами, приведенными в работе [12] для 5*p*_{3/2} (18.9 eV) и 5*p*_{1/2} (24.5 eV) уровней в металлическом европии. Это сов-

падение является дополнительным свидетельством того, что при 300 К силицид не образуется, т.е. что при указанных условиях осаждение европия сопровождается образованием металлической пленки.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что осаждение уже небольших количеств ($\theta = 0.2$ монослоя) европия на грань Si(100) 2×1 при комнатной температуре приводит к разрушению асимметричных димеров, исходно существовавших на реконструированной поверхности Si(100) 2×1 . Результаты показывают также, что напыление европия сопровождается образованием неупорядоченных металлических пленок, в которых растворены атомы Si. Концентрация последних убывает по мере удаления от границы раздела кремний–европий. Фотоэлектронные спектры основного $2p$ -уровня растворенных атомов смещены относительно аналогичных спектров для чистой поверхности кремния в область меньших энергий связи. Это смещение обусловлено перетеканием заряда от электроположительных атомов Eu к электроотрицательным атомам Si.

Работа выполнена при поддержке МНПТ (Госконтракт № 40.012.1.1.1152) и Российско-Германской лаборатории на BESSY II (Берлин, Германия).

Список литературы

- [1] Cheng C.-P., Hong I.-H., Pi T.-W. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 7. P. 4066–4071.
- [2] Nakamura K., Yeom H.W., Koh H. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 165332 (7 pages).
- [3] Gallego J.M., Garcia J.M., Alvares J., Miranda R. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 20. P. 13339–13344.
- [4] Kammerer R., Barth J., Gerken F. et al. // Sol. St. Comm. 1982. V. 41. N 5. P. 435–438.
- [5] Gerken F., Flodström A.S., Barth J. et al. // Physica Scripta. 1985. V. 32. N 1. P. 43–57.
- [6] Olson C.G., Wu X., Chen Z. L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. N 6. P. 992–995.
- [7] Wahl R., Schneider W., Molodtsov S.L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. N 3. P. 670.
- [8] Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 432 с.

- [9] *Yen J.J., Lindau I.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. N 1. P. 1–155.
- [10] *Gerken F., Barth J., Kammerer R.* et al. // Surf. Sci. 1982. C. 117. N 1–3. P. 468–474.
- [11] *Свойства элементов (справочник). Ч. I* / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 599 с.
- [12] *Riviere J.C., Netzer F.P., Rosina G.* et al. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1985. V. 36. N 4. P. 331–374.