

06;11;12

Фотоэлектронная спектроскопия тонкопленочных структур Yb–Si(100), формируемых методом твердофазной эпитаксии при 800 К

© Д.В. Вялых, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, С.Л. Молодцов

Institut für Festkörperphysik Fachrichtung Physik Technische Universität
Dresden D-01062 Dresden

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

E-mail: m.mittsev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 15 марта 2004 г.

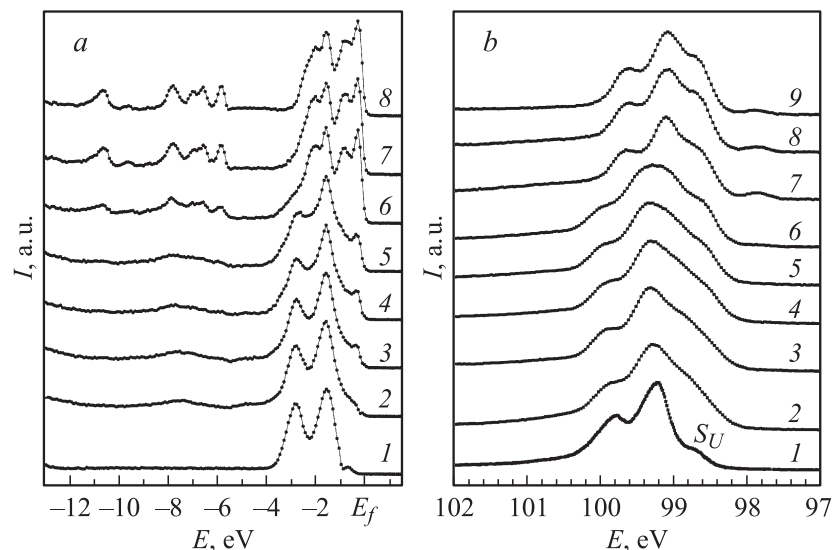
С помощью синхротронного излучения получены фотоэлектронные спектры тонкопленочных структур Yb–Si(100), формируемых методом твердофазной эпитаксии при 800 К. Их анализ показал, что в субмонослойной области покрытий поверхности кремния атомами Yb формирование двумерных упорядоченных структур сопровождается разрушением димеров, существующих на чистой реконструированной поверхности Si(100)2×1. В этой же области покрытий, начиная с самых малых их значений ($\theta = 0.15$), происходит зарождение силицидов. Установлено, что в слоистой структуре силицидов происходит перенос заряда из слоев иттербия в слои, образованные атомами Si. Сделан вывод, что в конечном счете этим переносом обусловлен характерный вид спектра основного Si 2p-уровня силицида, имеющий форму трезубца.

В настоящее время уделяется значительное внимание исследованиям тонкопленочных структур, формируемых путем осаждения редкоземельных металлов на поверхность кремния. Чаще всего такие структуры создаются на поверхности Si(111)7×7. Существенно меньше исследований проведено для реконструированной поверхности Si(100)2×1. Целью работы, результаты которой изложены в настоящем сообщении, являлось изучение механизма роста и электронных свойств тонкопленочных структур, образующихся при осаждении иттербия на поверхность Si(100)2×1. В частности, предстояло выяснить, возрастает ли валентность атомов Yb в процессе образования этих структур от значений 2+ до некоторой дробной величины $2 + x$, где $x < 1$. Иссле-

дования были выполнены с помощью фотоэлектронной спектроскопии в том ее варианте, когда для возбуждения фотоэлектронов используется синхротронное излучение. Ранее подобные исследования никем не проводились.

Тонкопленочные структуры создавались путем сверхвысоковакуумного напыления иттербия на поверхность Si(100)2×1, находящуюся при комнатной температуре, и последующего прогрева образцов при 800 К в течение 3 min. 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 иттербия. В первом случае энергия фотонов была равна 130 eV. Для регистрации же спектров валентной зоны и 4*f*-уровня использовались фотоны с $h\nu = 108$ eV. Контроль состояния поверхности образцов и определение структуры пленок, формирующихся при осаждении иттербия, осуществлялись с помощью дифракции медленных электронов. Кремниевые образцы были *n*-типа с удельным сопротивлением 1 Ω·см. Перед началом экспериментов они прогревались сначала при 900 К в течение двух часов, а затем кратковременно — при 1450 К. Такой режим обработки обеспечивал получение чистой реконструированной поверхности Si(100)2×1. Иттербий напылялся на поверхность кремния из танталовых ячеек Кнудсена. Давление в вакуумной камере спектрометра при нагревом испарителе не превышало $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Скорость напыления составляла, как правило, 0.01–0.08 монослоя в секунду. За один монослой атомов Yb принималось покрытие, содержащее $6.78 \cdot 10^{14}$ atoms/cm², что равно концентрации атомов кремния на грани Si(100). Регистрация фотоэлектронных спектров производилась при остаточном давлении в вакуумной камере $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

На рисунке, *a* и *b* приведены спектры Yb 4*f*- и Si 2*p*-уровней, каждый из которых нормирован на высоту максимального пика. Эти спектры обладают целым рядом особенностей. Так, в спектрах Yb 4*f*-уровня, в отличие от спектров для системы Yb–Si(111) [1], уже при малых покрытиях (спектр для $\theta = 0.15$) начинают формироваться не два, а три пика. Два наиболее интенсивных из них обусловлены в основном двухвалентными атомами Yb, образующими двумерные



Нормированные фотозлектронные спектры $4f$ -уровня иттербия (a) и основного $2p$ -уровня кремния (b) для системы $\text{Yb-Si}(100)$, сформированной методом твердофазной эпитаксии при 800 K . a — степени покрытия θ : 1 — 0.15, 2 — 0.3, 3 — 0.5, 4 — 0.7, 5 — 1, 6 — 3, 7 — 8, 8 — 20. b — степени покрытия θ : 1 — 0, 2 — 0.15, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 0.7, 6 — 1, 7 — 3, 8 — 8, 9 — 20. Энергия фотонов $h\nu = 108\text{ eV}$ (a) и 130 eV (b). Обозначения: I — интенсивность, E — энергия связи, E_f — энергия Ферми.

реконструкции [2]. Природа третьего пика с энергией связи $E = 0.8\text{ eV}$ будет обсуждена позднее. Второй особенностью спектров $\text{Yb } 4f$ -уровня является то, что они претерпевают существенные изменения при переходе из области покрытий $\theta < 1$ в область $\theta > 1$, в которой на поверхности формируется пленка силицидов [2]. Однако эти изменения не затрагивают пика с энергией связи $E = 0.8\text{ eV}$. Более того, наиболее заметный его рост при увеличении дозы осажденного металла наблюдается в области покрытий, в которой происходят отмеченные изменения в спектрах, т.е. при $\theta > 1$. Наконец, третьей особенностью спектров $\text{Yb } 4f$ -уровня является наличие в области энергий связи $6\text{--}12\text{ eV}$ пиков, которые при $\theta < 1$ имеют малую амплитуду, но которые

заметно возрастают в области покрытий $\theta > 1$. Эти пики обусловлены трехвалентными атомами Yb [3,4].

Рассмотренная эволюция спектров дает возможность сделать ряд выводов, касающихся прогретой до высоких температур системы Yb–Si(100) на разных стадиях ее формирования. Так, наличие пиков в области энергий связи 6–12 eV указывает на то, что в формирующихся на поверхности Si(100) пленках силицидов атомы Yb имеют дробную валентность ν . Соотношение площадей двух- и трехвалентных пиков показывает, что ее величина заключена в пределах $2 < \nu < 2.5$. Кроме того, одновременный согласованный рост этих площадей показывает, что дробная валентность является гомогенной и что, следовательно, атомы Yb в силицидной пленке занимают эквивалентные положения.

Второй существенный вывод, вытекающий из анализа спектров рисунка, *a*, состоит в том, что зарождение силицида на грани (100) кремния начинается уже при самых малых исследованных покрытиях. Об этом свидетельствует пик с $E = 0.8$ eV, который присутствует в спектрах при всех покрытиях. Об этом же свидетельствуют пики трехвалентного иттербия, которые проявляются в спектрах уже при $\theta = 0.3$. Сказанное означает, что система Yb–Si(100) качественно отличается от системы Yb–Si(111). На грани (111) кремния рост силицида начинается только при $\theta > 0.5$, когда заканчивается формирование наиболее плотной, согласованной с подложкой, двумерной реконструкции 2×1 [5,6].

Из анализа спектров рисунка, *a* следует также, что при покрытиях $\theta > 3$ их вид меняется незначительно. Это свидетельствует о том, что при покрытии $\theta = 3$ силицидная пленка является практически сплошной и что, следовательно, подложка в формировании спектров участия уже не принимает. Такие же выводы следуют и из спектров Si 2*p*-уровня, приведенных на рисунке, *b*. Действительно, эти спектры для $\theta = 3$ и $\theta = 20$ практически ничем не отличаются друг от друга. При малых же покрытиях их эволюция происходит следующим образом. Сначала при самых малых дозах осажденного металла особенность S_U , которая присуща спектрам для чистой поверхности Si(100) и которая обусловлена димерами [7,8], трансформируется в протяженный склон с очень слабо выраженной структурой. Такая трансформация свидетельствует о том, что уже при малых покрытиях происходит разрушение димеров. Большая же протяженность склона является следствием того, что образующие их атомы Si (а возможно, и атомы кремния приповерхностных слоев) встраиваются в различные структу-

ры, формирующиеся на поверхности подложки при осаждении на нее атомов Yb. Такими структурами являются двумерные реконструкции нескольких типов [2] и трехмерные зародыши силицидов. Очевидно, что энергия связи электронов, заселяющих Si $2p$ -уровень, в разных структурах будет различной. С ростом покрытия на склоне появляется ступенька. Вместе с ее формированием происходит уширение центрального пика. Наиболее ярко это уширение проявляется при $\theta = 1$. При $\theta > 1$ центральный пик сужается, а весь спектр смещается в сторону низких энергий связи. Описанная трансформация спектров обусловлена постепенным переходом от спектров чистой поверхности кремния к спектрам силицида. Последние принимают, как уже отмечалось, окончательный вид при $\theta = 3$.

Форма спектров Si $2p$ -уровня силицидов свидетельствует о том, что они образованы, по меньшей мере, двумя дублетами. По мнению авторов, наиболее вероятной причиной, обуславливающей такую особенность спектров, является следующая. Силициды иттербия, как известно, имеют структуру, в которой слои атомов металла чередуются со слоями атомов Si [7]. Электроотрицательность атомов Si значительно больше аналогичной величины для атомов Yb, поэтому будет происходить перенос заряда от атомов металла к атомам кремния. Такой перенос должен сопровождаться уменьшением энергии связи электронов, находящихся на Si $2p$ -уровне, а следовательно, и соответствующим ему смещением спектра в область меньших энергий связи относительно спектра для чистой поверхности кремния. Далее, если поверхность пленки силицида образована слоем атомов Yb (на это указывают данные наших измерений работы выхода [2]) и если релаксация этого слоя такова, что образующие его атомы втягиваются внутрь пленки (как это чаще всего и бывает [8]), то расстояние между атомами верхнего слоя пленки и ближайшим к нему слоем атомов Si будет меньше, чем аналогичная величина в объеме пленки. Это приведет к тому, что перетекание заряда на ближайший к поверхности слой атомов Si будет больше, а связь электронов, находящихся на их $2p$ -уровне, будет соответственно меньше, чем для слоев кремния, расположенных в объеме пленки. Если различие между зарядами атомов Si, находящихся в ближайшем к поверхности слое, и в слоях, находящихся в объеме пленки, будет достаточно большим, то тогда сигнал от приповерхностных атомов Si в фотоэлектронных спектрах будет регистрироваться как отдельный пик, смещенный относительно пиков для объемных слоев кремния в

сторону низких энергий связи. По мнению авторов, такое смещение и обуславливает форму спектров силицидов (рисунок, *b*), имеющих форму трезубца.

Основываясь на только что приведенных рассуждениях, можно высказать и более общие соображения относительно формы спектров Si 2*p*-уровня силицидов. Если силициды имеют слоистую структуру, то форма спектров будет зависеть от разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ атомов кремния и металла. Если эта разность велика, то спектры будут иметь форму трезубца. В противоположном случае спектры будут иметь два пика. Первый случай реализуется в системе Yb–Si(100) ($\Delta\chi = 0.8$), исследованной в настоящей работе, в системе Yb–Si(111) [9] и в системе Sm–Si(111) ($\Delta\chi = 0.7$) [10], а второй — в системе Co–Si(100) ($\Delta\chi = 0$) [11,12].

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты показывают, что в субмонослойной области покрытий формирование двумерных упорядоченных структур сопровождается разрушением димеров, существующих на чистой реконструированной поверхности Si(100) 2×1 . В этой же области покрытий, начиная с самых малых их значений ($\theta = 0.15$), происходит зарождение силицидов. Спектры остоного Si 2*p*-уровня силицидов смещены относительно аналогичных спектров чистого кремния в область меньших энергий связи. Это свидетельствует о том, что в слоистой структуре силицидов происходит перенос заряда из слоев иттербия в слои, образованные атомами Si. Сделан вывод, что этим переносом обусловлен характерный вид спектра Si 2*p*-уровня силицида, имеющий форму трезубца.

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

Список литературы

- [1] Wigren C., Andersen J.N., Nyholm R. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 15. P. 11 014–11 019.
- [2] Kuzmin M., Perälä R.E., Laukkanen P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 214. P. 196–207.
- [3] Wigren C., Andersen J.N., Nyholm R. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. V. 9. N 3. P. 1942–1945.

- [4] Hofmann R., Henle W.A., Netzer F.P. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 7. P. 3857–3863.
- [5] Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 19. С. 73–76.
- [6] Крачино Т.В., Кузьмин М.В., Логинов М.В. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 2. С. 256–263.
- [7] Rossi G. // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. N 1/2. P. 1–101.
- [8] Бехтведт А., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. 484 с.
- [9] Braicovich L., Abbati I., Carbone C. et al. // Surf. Sci. 1986. V. 168. N 1–3. P. 193–203.
- [10] Wigren C., Andersen J.N., Nyholm R. et al. // Surf. Sci. 1993. V. 293. N 1. P. 254–259.
- [11] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 12. С. 25–32.
- [12] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 8. С. 1519–1522.