

## Механизм формирования и электронные свойства тонкопленочной системы Yb–Si(100)

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Institut für Festkörperphysik, Fachrichtung Physik Technische Universität Dresden,  
D-01062 Dresden, Germany

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

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2005 г.  
В окончательной редакции 23 января 2006 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с применением синхротронного излучения, электронной Оже-спектроскопии, контактной разности потенциалов и дифракции медленных электронов в широкой области покрытий при различных температурах исследованы процессы формирования и свойства тонкопленочной системы Yb–Si(100). Установлено, что формирование системы Yb–Si(100), полученной методом твердофазной эпитаксии, происходит по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова. Показано, что при субмонослойных покрытиях образуются в основном двумерные (2D) структуры  $2 \times 3$  и  $2 \times 6$ , а при более высоких степенях покрытия — трехмерная пленка силицида Yb. Получены данные о морфологии и фазовом составе пленки силицида, электронном состоянии атомов Si и валентности атомов Yb в силициде и 2D-структурах, а также об атомном строении этих структур. Установлен компонентный состав Si 2*p*-спектров при различных покрытиях. Выявлена взаимосвязь формы этих спектров, полученных для многослойных пленок силицида Yb, с фазовым составом последних.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт № 02.434.11.2027), Санкт-Петербургского научного центра РАН (инициативный проект № 2.3) и Российско-германской лаборатории на синхротроне BESSY II (Берлин, Германия).

PACS: 68.35.Dv, 81.15.Np

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию поверхностных структур, создаваемых на кремниевых подложках путем нанесения сверхтонких (в том числе субмонослойных) пленок редкоземельных металлов (РЗМ) [1]. Это внимание обусловлено, в частности, двумя обстоятельствами. Во-первых, в системах РЗМ–Si при сравнительно невысокой температуре ( $\sim 600$  К) возможен эпитаксиальный рост пленок дисилицидов РЗМ, которые перспективны с практической точки зрения. Во-вторых, при осаждении РЗМ на Si наблюдается спонтанное образование одномерных (1D) атомных цепочек, являющихся по своим свойствам уникальными квантовыми объектами [2]. В настоящее время в литературе имеется большой массив данных для структур, индуцированных атомами РЗМ на кремниевой подложке с ориентацией поверхности (111) (см., например, [1,3]). Для этих систем в широких областях температур и покрытий были исследованы механизмы формирования, изучены атомная и электронная структуры, определена валентность металла в силицидной и адсорбированной фазах и т.д. В то же время аналогичных данных для пленочных структур, сформированных на других поверхностях Si и в первую очередь на наиболее важной с технологической точки зрения грани (100), значительно меньше.

Одной из наиболее привлекательных пленочных структур РЗМ–Si(100) является система Yb–Si(100). В этой системе благодаря сравнительно низкой химиче-

ской активности иттербия по сравнению с другими РЗМ взаимное перемешивание между атомами металла и кремния, сопровождающееся образованием пленки силицида Yb, инициируется при сравнительно высоких субмонослойных покрытиях. Так, по данным, полученным с помощью термодесорбционной спектроскопии (ТДС) [4], рост силицида Yb на Si(100) начинается при покрытии  $\sim 0.5$  монослоя (ML). Поэтому в отличие от других систем РЗМ–Si(100), в которых процесс силицидообразования начинается при самых малых покрытиях, в системе Yb–Si(100) на ранней стадии ее формирования происходит преимущественно рост адсорбционных 2D-структур. Такими структурами являются, в частности, реконструкции  $2 \times 3$  и  $2 \times 6$  [4,5]. Однако их атомная геометрия и электронные свойства до сих пор остаются в значительной степени неизученными.

В настоящей работе исследованы начальные стадии формирования тонкопленочной системы Yb–Si(100), полученной методом твердофазной эпитаксии при 800 К (далее прогретая система). Для более детального понимания механизма формирования этой системы были исследованы также свойства границы раздела Yb–Si(100), сформированной при комнатной температуре без последующего прогрева кремния (далее непрогретая система). Для обеих систем эксперименты проводились в широкой области покрытий (от 0 до 33 ML) методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) высокого разрешения с использованием синхротронного излучения, электрон-

ной Оже-спектроскопии (ЭОС), контактной разности потенциалов (КРП) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Впервые представлены результаты, необходимые для понимания механизма формирования границы раздела Yb–Si(100) и эволюции ее электронных свойств и атомной структуры по мере увеличения толщины осаждаемой пленки РЗМ.

## 1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в двух различных сверхвысоковакуумных установках. Одна из них была снабжена электронным Оже-спектрометром 09ИОС-3, системой измерения работы выхода с помощью методики КРП, оптикой ДМЭ и статическим масс-спектрометром, позволяющим регистрировать термодесорбционные спектры. Базовое давление в вакуумной системе этой установки было ниже  $7 \cdot 10^{-11}$  Торр. Фотоэмиссионные измерения проводились в другой установке на канале выхода синхротронного излучения Российско-германской лаборатории на синхротроне BESSY II (Берлин, Германия). Она была оборудована фотоэлектронным спектрометром с энергоанализатором CLAM4. Полное энергетическое разрешение в фотоэмиссионных экспериментах составляло  $\sim 150$  meV. Угол падения пучка фотонов на исследуемый образец был равен  $67^\circ$  относительно нормали к поверхности мишени. Энергоанализатор регистрировал электроны, вылетающие по нормали к поверхности образца. Регистрировались спектры основного  $2p$ -уровня Si при энергии фотонов  $h\nu = 130$  eV, а также спектры валентной зоны и  $4f$ -уровня Yb при  $h\nu = 108$  eV. Остаточный вакуум в камере фотоэлектронного спектрометра был не хуже  $1 \cdot 10^{-10}$  Торр.

Кремниевые образцы имели  $n$ -тип проводимости (удельное сопротивление  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Перед началом экспериментов образцы сначала прогревались в вакууме при 900 K в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1450–1500 K. Нагрев осуществлялся прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты поверхности подложек проводился с помощью методов ЭОС и ФЭС. Дальний порядок на поверхности Si(100) (т.е. наличие поверхностной реконструкции  $2 \times 1$ ) контролировался с помощью метода ДМЭ. Прогреты тонкопленочные структуры Yb–Si(100) создавались путем напыления иттербия на поверхность кремния, находящегося при комнатной температуре, и последующего прогрева образца при 800 K в течение 3 min. Иттербий испарялся из танталовых ампул, нагреваемых вольфрамовыми спиралями. Скорость осаждения на кремниевый образец составляла в разных экспериментах от 0.01 до 0.08 ML/s. Калибровка потока адсорбата проводилась с помощью метода ТДС по появлению характерных для системы Yb–Si(111)

особенностей в термодесорбционных спектрах [6]. За один монослой ( $\theta = 1$  ML) атомов иттербия принималось покрытие, содержащее  $6.78 \cdot 10^{14}$  at  $\cdot \text{cm}^{-2}$ , что равно концентрации атомов кремния на грани Si(100).

## 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Оже-спектроскопия. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости интенсивности Оже-сигналов Si  $L_{2,3}VV$  (92 eV) и Yb  $NNN$  (180 eV), полученные для прогретой и непрогретой систем Yb–Si(100). Из этого рисунка видно, что для непрогретой системы интенсивность Оже-сигнала Si (кривая 1) монотонно уменьшается, а сигнала Yb (кривая 3) монотонно увеличивается с ростом покрытия. Указанные изменения особенно значительны в области покрытий 0–0.6 ML. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что при таких покрытиях на поверхности формируются, скорее всего, 2D-пленки. Зависимости 1 и 3 выходят на стацио-

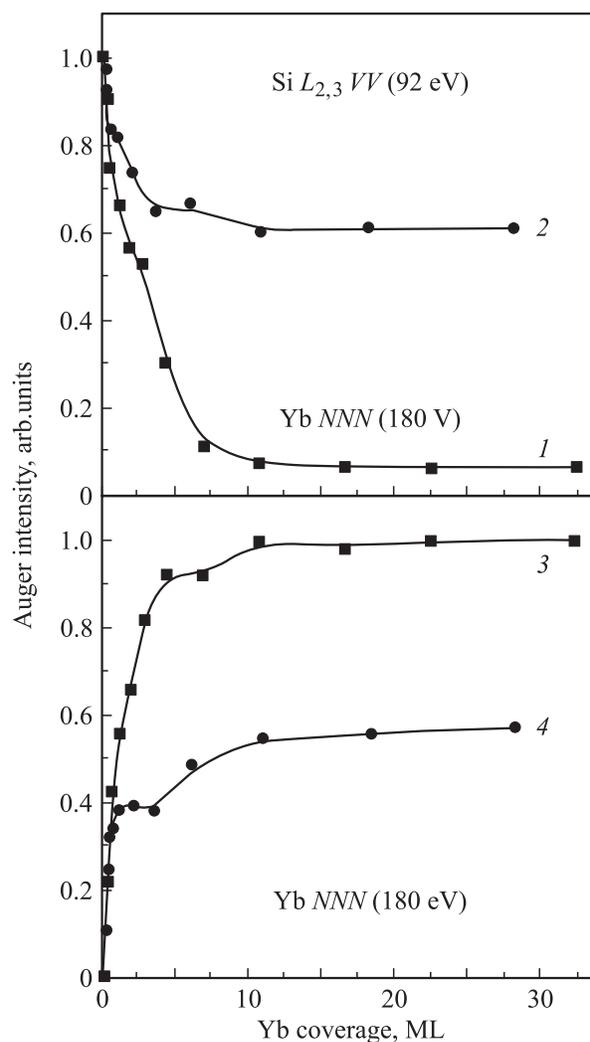


Рис. 1. Концентрационные зависимости интенсивности Оже-сигналов кремния и иттербия для непрогретой (1, 3) и прогретой (2, 4) систем Yb–Si(100).

нарный уровень при  $\sim 10$  ML. Однако Оже-пик подложки полностью не исчезает даже после осаждения 33 ML, а его амплитуда составляет  $\sim 4\text{--}5\%$  от амплитуды Оже-пика Si для чистого образца. Общий вид зависимостей  $I$  и  $Z$  (рис. 1) свидетельствует о том, что при комнатной температуре перемешивание между атомами адсорбата и подложки весьма ограничено и с ростом покрытия на поверхности происходит формирование пленки металлического Yb, что полностью согласуется с результатами работы [7]. Дифракционная картина  $2 \times 1$  от чистой поверхности кремния пропадает уже при  $\theta = 1$  ML. Это означает, что при комнатной температуре растущая пленка сравнительно быстро „экранирует“ поверхность подложки и разрушает поверхностные димеры, характерные для чистой поверхности Si(100)  $2 \times 1$ .

Прогрев системы Yb–Si(100) при 800 K вызывает значительные необратимые изменения вида концентрационных зависимостей Оже-сигналов подложки и металла в области покрытий  $\theta \geq 0.6$  ML (рис. 1). Как видно из этого рисунка, амплитуда пика Yb после прогрева существенно уменьшается (кривая 4), а амплитуда пика Si возрастает (кривая 2), причем при покрытиях  $\theta \geq 10$  ML сигнал от подложки увеличивается примерно на порядок величины относительно аналогичного сигнала для непрогретой системы (кривая 1). Очевидно, что указанная трансформация обусловлена тем, что прогрев при 800 K инициирует разрыв связей атомов Si в подложке и их последующую диффузию в пленку РЗМ с образованием силицидной фазы. Атомы Si экранируют нижележащие атомы металла, ослабляя интенсивность Оже-сигнала Yb. Концентрация атомов Si в пленке силицида значительно превышает аналогичную величину для изолированных атомов кремния, продифундировавших в пленку иттербия при комнатной температуре. По этой причине интенсивность Оже-сигнала Si после прогрева резко возрастает.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что уровни Оже-сигналов Yb и Si для прогретой системы принимают постоянные значения только при покрытиях, превышающих 10 ML. При покрытии 10 ML средняя толщина пленки силицида по грубым оценкам составляет  $\sim 60\text{--}70$  Å. Эти значения существенно выше длин свободного пробега  $\lambda$  Оже-электронов ( $\sim 6$  Å для Si и  $\sim 8$  Å для Yb). Основываясь на приведенных значениях  $\lambda$ , можно было ожидать, что Оже-сигналы будут стабилизироваться при меньших покрытиях. Возможны две причины, благодаря которым указанной стабилизации не происходит: или пленки силицидов очень неоднородны по толщине, и поэтому даже при значительных покрытиях в самых „тонких“ местах они частично проницаемы для Оже-электронов; или пленки достаточно однородны по толщине, но они образованы несколькими фазами с различающимся стехиометрическим составом. В последнем случае Оже-сигналы будут зависеть от покрытия, если фазовый состав меняется по мере удаления от границы раздела пленка–подложка.

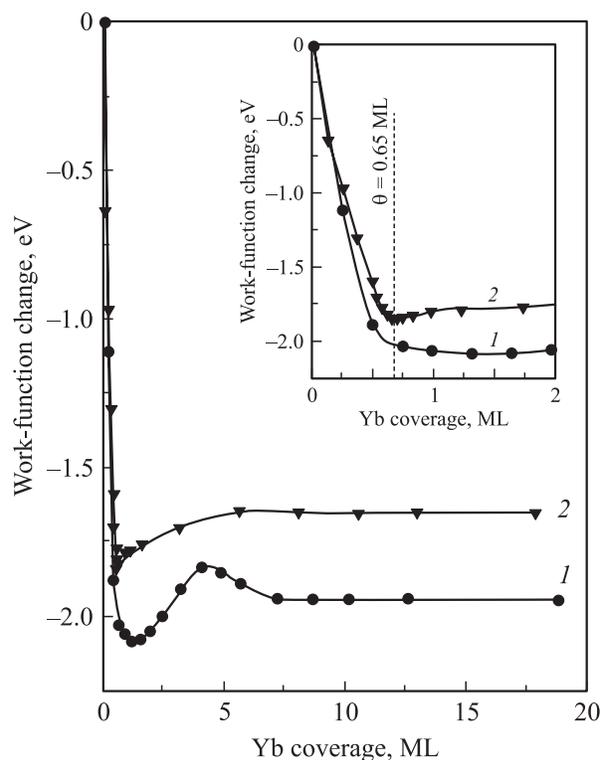


Рис. 2. Концентрационные зависимости изменения работы выхода для непрогретой (1) и прогретой (2) систем. На вставке — те же зависимости в интервале покрытий 0–2 ML.

2.2. Работа выхода. На рис. 2 приведены зависимости величины изменения работы выхода поверхности образца  $\Delta\phi = \phi - \phi_0$  ( $\phi$  — работа выхода поверхности кремния с нанесенной на нее пленкой Yb,  $\phi_0$  — работа выхода чистой поверхности Si(100)) от степени покрытия  $\theta$  для прогретых и непрогретых систем. Эти зависимости имеют ряд характерных особенностей. Для непрогретых систем работа выхода в интервале покрытий 0–0.6 ML очень быстро понижается на 2 eV с ростом количества осажденного металла. Данный факт свидетельствует о том, что на этой стадии формирования системы на поверхности образуется, вероятнее всего, 2D-металлическая пленка, которая вместе с подложкой образует двойной слой, вызывающий значительное понижение работы выхода. При покрытиях, больших 0.6 ML, изменения работы выхода не столь значительны и не носят монотонного характера: минимум наблюдается при 1.5 ML, максимум — при 4.5 ML. Такой характер зависимости может быть обусловлен наличием на поверхности пленки металла адсорбированных атомов кремния, концентрация которых немонотонно зависит от толщины пленки. Постоянное значение работа выхода принимает лишь при покрытиях, больших 7 ML. Это значение близко к работе выхода для трехмерных образцов чистого иттербия. Последнее означает, что при  $\theta > 7$  ML концентрация адсорбированных на поверхности иттербиевой пленки атомов Si незначительна.

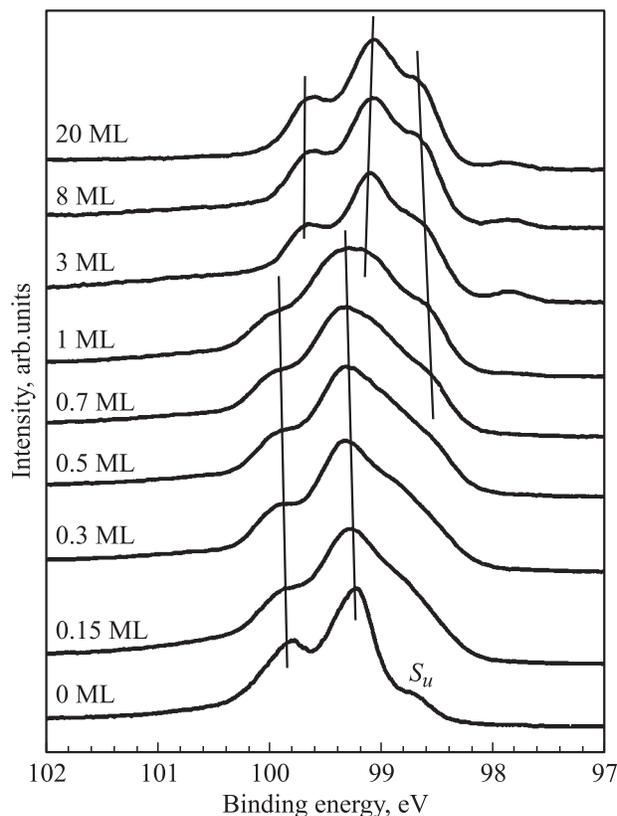
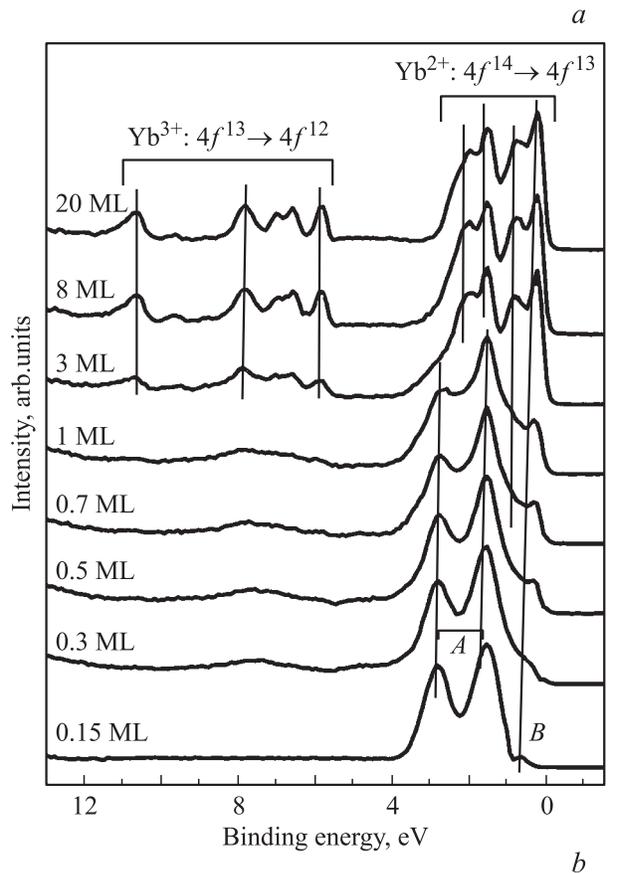
Зависимость величины  $\Delta\phi$  от покрытия для прогретых систем (кривая 2 на рис. 2) в основных чертах близка к аналогичной зависимости для непрогретых систем: быстрое и значительное уменьшение работы выхода при  $\theta < 0.65$  ML и менее значительные ее изменения при больших покрытиях. Но существуют и отличия, характерные как для первой области покрытий, так и для второй. Для первой области покрытий эти отличия демонстрируются на вставке к рис. 2. Они обусловлены тем, что в результате прогрева при 800 K наносимая 2D-пленка упорядочивается путем образования 2D-реконструкций [4].

Во второй области покрытий сначала происходит монотонный рост (относительно минимума) работы выхода, а затем при  $\theta > 6$  ML она принимает постоянное значение. Наличие минимума свидетельствует о том, что работа выхода силицида превышает работу выхода 2D-реконструкций, формирующихся при 0.65 ML.

Следует отметить, что работа выхода пленок силицидов, формирующихся в системе Yb–Si(100), не очень значительно отличается от работы выхода трехмерных образцов металлического Yb. Это отличие составляет (рис. 2) всего  $\sim 0.2$ – $0.3$  eV. В то же время работа выхода пленок силицида заметно ниже аналогичных величин для чистой поверхности Si(100) (на 1.65 eV) и пленок силицида, образующихся, как показано в работе [8], при осаждении атомов Yb на поверхность Si(111) (на 0.85 eV). Отмеченные факты означают, что поверхность пленок силицидов, формирующихся в системе Yb–Si(100), образована в основном атомами иттербия.

Таким образом, данные ЭОС и КРП дают возможность сделать вывод, что в прогретых системах Yb–Si(100) в области субмонослойных покрытий  $\theta < 0.6$  ML происходит в основном формирование адсорбционных 2D-структур, а при покрытиях  $\theta > 0.6$  ML начинается рост пленки силицида Yb. Очевидно, что такой механизм формирования включает в себя две стадии: рост адсорбированного 2D-слоя и рост 3D-островков силицида Yb с последующей их коалесценцией. Следует отметить, что значение  $\theta = 0.6$  ML, при котором по данным двух рассмотренных методов начинается рост силицида, довольно хорошо согласуется с аналогичным значением  $\theta = 0.5$  ML, полученным в работе [4] методом ТДС.

**2.3. ФЭС.** Спектры  $4f$ -уровня Yb. Более детальная информация об электронных свойствах границы раздела Yb–Si(100) может быть получена из анализа результатов ФЭС. На рис. 3, *a* представлены спектры  $4f$ -уровня Yb для прогретых систем Yb–Si(100), сформированных при различных дозах осаждаемого металла. Для их регистрации величина  $h\nu$  выбиралась равной 108 eV, что примерно соответствует наибольшему сечению фотоионизации  $4f$ -уровня атома Yb [9]. Анализ формы  $4f$ -пигов, наблюдающихся в этих спектрах, дает возможность проследить эволюцию электронного и химического состояния атомов Yb по мере увеличения их концентрации на поверхности подложки. Из рис. 3, *a*



**Рис. 3.** Фотоэлектронные спектры валентной зоны и  $4f$ -уровня Yb (*a*), а также  $2p$ -уровня Si (*b*), полученные при различных покрытиях. Энергия фотонов  $h\nu$ , eV: *a* — 108, *b* — 130.

следует, что при малых покрытиях основной особенностью  $4f$ -спектров является дублет  $A$  с энергиями связи 1.6 и 2.9 eV. Этот дублет обусловлен двухвалентными атомами Yb, находящимися в 2D-адсорбционных структурах на поверхности Si. Кроме указанного дублета в спектрах уже при малых покрытиях ( $\theta = 0.15$  ML) начинает развиваться пик  $B$  с меньшей энергией связи, интенсивность которого возрастает с увеличением значения  $\theta$ . Этот рост является наиболее существенным, как видно из рис. 3, *a*, в области покрытий  $\theta > 1$  ML, что дает основание считать, что пик  $B$  обусловлен атомами Yb в силициде. Энергетическое положение этого пика соответствует двухвалентному состоянию атомов иттербия.

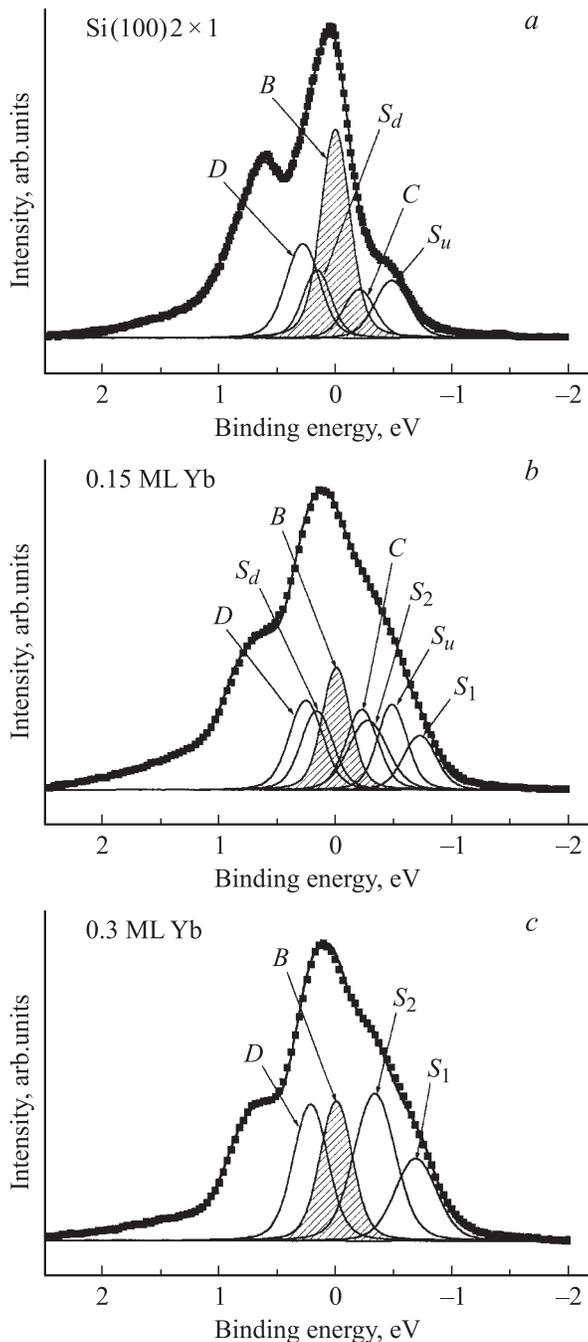
При покрытиях  $\theta > 3$  ML, когда изменения формы спектров  $4f$ -уровня Yb прекращаются, в спектрах наблюдаются по крайней мере два дублета. По-видимому, они обусловлены атомами Yb, находящимися на поверхности и в объеме пленки силицида. Наличие же пика  $B$  уже при  $\theta = 0.15$  ML свидетельствует о том, что зарождение силицидной фазы начинается при самых малых концентрациях Yb на поверхности.

Другим выводом, который можно сделать на основе анализа спектров  $4f$ -уровня Yb, является наличие особенностей в области энергий связи 6–12 eV. Как видно из рис. 3, *a*, пики, лежащие в указанном интервале, имеют малую интенсивность при  $\theta \leq 1$  ML и заметно возрастают в области покрытий  $\theta \geq 3$  ML. Поскольку данные особенности обусловлены трехвалентными атомами Yb [10], можно утверждать, что средняя валентность  $\nu$  иттербия в пленке силицида на Si(100) имеет дробную величину. Ее значение, как следует из анализа интенсивности сигналов от двух- и трехвалентных атомов, лежит в пределах  $2 < \nu < 2.5$ . Аналогичная величина валентности атомов иттербия в силициде ( $\nu = 2.37$ ) наблюдалась также в системе Yb–Si(111) [10]. Кроме того, одновременный согласованный рост интенсивностей указанных сигналов двух- и трехвалентных атомов Yb показывает, что дробная валентность является гомогенной и, следовательно, атомы Yb в силицидной пленке занимают эквивалентные положения.

2.4. ФЭС. Спектры  $2p$ -уровня Si. На рис. 3, *b* приведены спектры остоного уровня Si  $2p$  для прогретой системы Yb–Si(100). Качественный анализ вида этих спектров показывает, что осаждение самых малых доз атомов Yb на Si(100)  $2 \times 1$  приводит к заметным изменениям формы  $2p$ -линии Si. Так, особенность  $S_u$ , наблюдаемая в спектре чистой поверхности и обусловленная верхними атомами асимметричных (buckled) димеров Si–Si [11], при  $\theta = 0.15$  ML трансформируется в протяженный склон с очень слабо выраженной структурой. Наличие такого склона свидетельствует о том, что в спектрах появляются новые компоненты, обусловленные эмиссией с  $2p$ -уровня атомов Si, встроенных в различные индуцированные Yb поверхностные структуры (2D-реконструкции нескольких типов и трехмерные зародыши силицидов). С ростом покрытия на указанном

склоне появляется ступенька, а также происходит уширение основного максимума, что связано с постепенным переходом от спектра чистой поверхности к спектрам силицида. Отметим также, что спектры для 3, 8 и 20 ML имеют практически идентичный вид, характерный для толстых пленок силицида Yb.

Количественный анализ  $2p$ -спектров проводился путем их разложения на компоненты, обусловленные эмиссией из атомов Si с различным электронным окружением и зарядовым состоянием и, следовательно, с различными энергиями связи электронов, заселяющих  $2p$ -уровень. Компьютерное моделирование проводилось методом наименьших квадратов с использованием модельных функций Voigt, представляющих собой свертку функций Лоренца и Гаусса. Величина спин-орбитального расщепления дублета, образованного подуровнями Si  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ , предполагалась фиксированной (0.602 eV). Соотношение интенсивностей  $2p_{3/2}$ - и  $2p_{1/2}$ -пигов (branching ratio) также было фиксированным (2:1). Вначале проводился анализ спектра чистой поверхности. Результаты разложения такого спектра служили тестом для принятой в настоящей работе методики количественного анализа результатов ФЭС, так как разложение  $2p$ -спектра чистой поверхности Si(100)  $2 \times 1$  на составляющие его компоненты достаточно подробно описано в литературе (см., например, [11–13], а также ссылки в обзоре [14]). Наилучшая воспроизводимость спектра чистой поверхности была получена при использовании одной объемной ( $B$ ) и четырех поверхностных компонент с различными энергетическими сдвигами относительно компоненты  $B$ :  $-0.48$  eV ( $S_u$ ),  $+0.16$  eV ( $S_d$ ),  $+0.28$  eV ( $D$ ) и  $-0.20$  eV ( $C$ ). Это проиллюстрировано на рис. 4, *a*, на котором экспериментальные точки показаны темными квадратами, а результирующий модельный спектр, представляющий собой сумму дублетов объемной и поверхностных компонент, — сплошной линией. Для простоты на этом рисунке вместо полных дублетов, обусловленных эмиссией с  $2p_{1/2}$ - и  $2p_{3/2}$ -подуровней атомов Si, приведены только пики, соответствующие подуровню  $2p_{3/2}$  (обозначены  $B$ ,  $S_u$ ,  $S_d$ ,  $D$  и  $C$ ). Лоренцовское уширение линий, обусловленное конечностью времени жизни дырки на остоном уровне, полагалось для всех пиков равным 85 meV. Гауссова ширина варьировалась и оказалась равной 250 meV для компоненты  $B$  и  $300 \pm 20$  meV для поверхностных компонент. Очевидно, что полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [11], согласно которым указанные пики обусловлены эмиссией из верхних ( $S_u$ ) и нижних ( $S_d$ ) атомов асимметричных поверхностных димеров Si–Si, атомов второго слоя ( $D$ ) и половины атомов третьего слоя ( $C$ ). Кроме указанных компонент для получения более хорошего согласия между модельными и экспериментальными спектрами чистой поверхности в области больших энергий связи (высокоэнергетический „хвост“ спектра) также использовались два пика с гауссовой формой линии, имеющие малую интенсивность (на рис. 4 не показаны). Такие пики



**Рис. 4.** Разложение Si  $2p$ -спектров для чистой поверхности Si(100)  $2 \times 1$  (a) и прогретых систем Yb–Si(100) при 0.15 (b) и 0.3 ML (c). На горизонтальных осях энергия связи отсчитывается относительно положения объемной компоненты  $B$ .

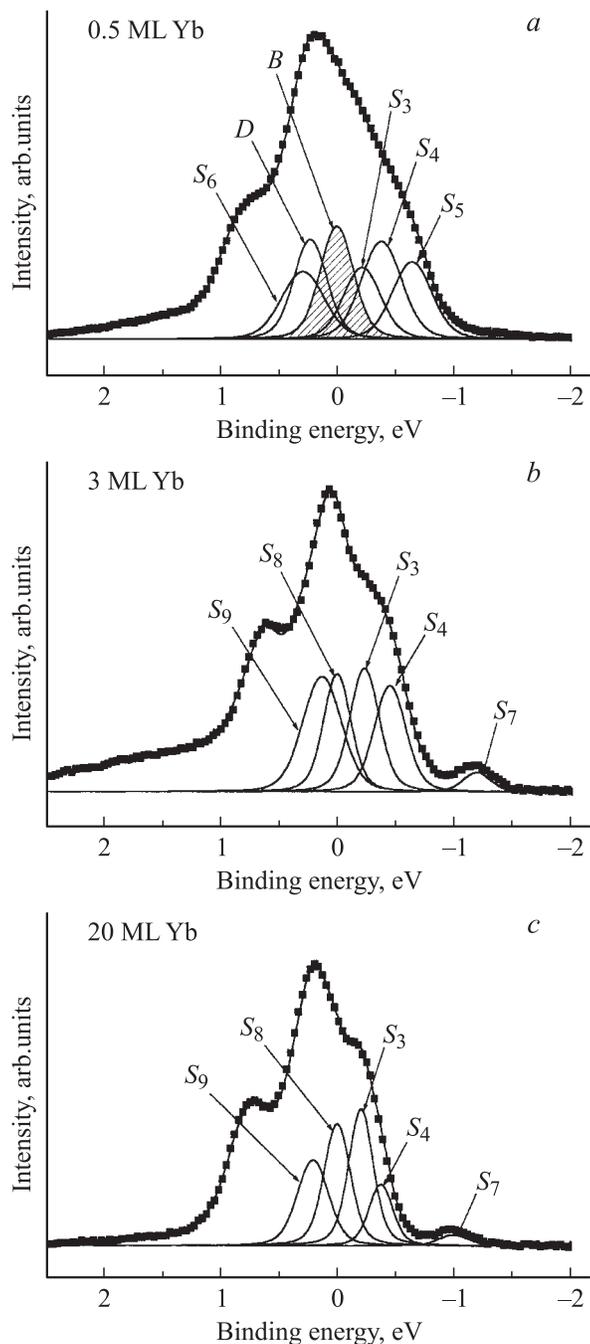
были идентифицированы ранее при разложении спектра чистой поверхности Si(100) в работе [15]; там же обсуждалась их природа. В настоящей работе рассмотрение этих особенностей проводиться не будет.

Осаждение малых количеств Yb на чистую поверхность Si приводит к заметному изменению спектрального состава  $2p$ -линии. На рис. 4, b приведены результаты разложения спектра для 0.15 ML. В этом спектре кроме

компонент  $B$ ,  $S_u$ ,  $S_d$ ,  $D$  и  $C$  появляются две новые компоненты  $S_1$  и  $S_2$ , смещенные в область меньших энергий связи относительно  $B$  на 0.72 и 0.27 eV соответственно. Эти результаты дают основание предполагать, что на поверхности при данной концентрации Yb сосуществуют островки чистой поверхности со структурой  $2 \times 1$  и островки 2D-реконструкции, индуцированной Yb. По данным ДМЭ [4,5], такая реконструкция имеет структуру  $2 \times 3$ . Можно предполагать, что компоненты  $S_1$  и  $S_2$  обусловлены поверхностными атомами Si, участвующими в образовании этой реконструкции. Поскольку пики  $S_1$  и  $S_2$  имеют отрицательные величины энергетических сдвигов, естественно ожидать, что атомы кремния, обуславливающие  $S_1$  и  $S_2$ , образуют адсорбционные связи с иттербием и заряжены отрицательно вследствие переноса на них заряда с атомов металла. Наличие двух различных положений для таких атомов Si может отражать то, что атомы Yb занимают неэквивалентные положения в структуре  $2 \times 3$ . Этот вывод хорошо подтверждается ранее полученными с помощью метода СТМ результатами, согласно которым на СТМ-изображениях, зарегистрированных в режиме незаполненных состояний, наблюдаются два выступа, имеющие различную топографическую высоту [4,5].

При дальнейшем росте покрытия поверхностные компоненты  $S_u$  и  $S_d$  исчезают из  $2p$ -спектров при 0.3 ML (рис. 4, c). Это означает, что при данном покрытии адсорбированные атомы Yb разрушают все асимметричные димеры, существовавшие на исходной поверхности Si(100)  $2 \times 1$ , и, следовательно, вся поверхность образца занята структурой  $2 \times 3$ . Из рис. 4 также видно, что переход от  $\theta = 0.15$  к 0.3 ML сопровождается увеличением интенсивности компонент  $S_1$  и  $S_2$ . Это обстоятельство является дополнительным подтверждением ранее сделанного предположения о том, что эти компоненты обусловлены атомами Si, непосредственно взаимодействующими с атомами Yb в структуре  $2 \times 3$ . Соотношение интенсивностей компонент  $S_1$  и  $S_2$  при таком переходе не остается постоянным (оно составляет 4:5 при 0.15 ML и 4:7 при 0.3 ML). По-видимому, это обусловлено тем, что адсорбированная пленка при данных покрытиях не однофазна и может содержать помимо структуры  $2 \times 3$  локальную примесь структуры  $2 \times 4$  [4,5]. Если вклад обеих адсорбционных фаз в пики  $S_1$  и  $S_2$  неодинаков, то перераспределение площадей, занимаемых реконструкциями  $2 \times 3$  и  $2 \times 4$  на поверхности Si, при изменении покрытия от 0.15 к 0.3 ML должно приводить к изменению соотношения интенсивностей компонент  $S_1$  и  $S_2$  в  $2p$ -спектрах.

Необходимо отметить, что в  $2p$ -спектре для  $\theta = 0.3$  ML присутствует компонента  $D$ , которая не исчезает при этом покрытии, несмотря на разрушение асимметричных димеров Si и унижоточение исходной структуры Si  $2 \times 1$  после образования индуцированной Yb реконструкции  $2 \times 3$ . Данный факт означает, что формирование этой реконструкции не оказывает влияния на второй слой атомов кремниевой подложки,



**Рис. 5.** Разложение Si  $2p$ -спектров для прогретых систем Yb–Si(100), полученных при 0.5 (a), 3 (b) и 20 ML (c). На горизонтальных осях энергия связи отсчитывается относительно положения объемной компоненты  $B$  при 0.5 ML.

которые, по-видимому, в образовании адсорбционных связей Yb–Si участия не принимают. Очевидно, что такая картина может быть реализована только в том случае, когда атомы Yb занимают положения над атомами первого (верхнего) слоя кремниевого образца, т.е. когда реконструкция  $2 \times 3$  терминирована атомами металла. Данный вывод очень хорошо согласуется с результатами метода КРП (рис. 2). Согласно этим результатам, работа

выхода чистой поверхности Si значительно понижается при образовании структуры  $2 \times 3$ . Это понижение обусловлено тем, что атомы адсорбата и атомы верхнего слоя подложки образуют дипольный слой, в котором электроположительные атомы металла находятся над электроотрицательными атомами кремния (т.е. такой слой направлен положительным „положусом“ в вакуум).

Дальнейшая эволюция спектральной формы  $2p$ -линии при бльших покрытиях показана на рис. 5. Характерной особенностью, объединяющей показанные на этом рисунке спектры, является наличие в них компонент  $S_3$  и  $S_4$ , которые не наблюдаются при меньших покрытиях. Их энергетические сдвиги равны соответственно  $-0.22$  и  $-0.41$  eV. Комплекс данных, полученных в настоящей работе, дает возможность высказать некоторые предположения, касающиеся природы этих компонент. Так, согласно результатам, полученным методом ЭОС, пленки силицида становятся сплошными при покрытиях, не превышающих 10 ML. Толщина таких пленок значительно (в несколько раз) превышает глубину выхода фотоэлектронов, регистрируемых в проводимых экспериментах (около  $5 \text{ \AA}$  при кинетической энергии  $\sim 30$  eV). Поэтому можно считать, что компоненты  $S_3$  и  $S_4$ , наблюдающиеся в Si  $2p$ -спектрах при всех покрытиях от 0.5 до 20 ML, обусловлены атомами Si, формирующими силицид. Аналогичный вывод напрашивается и при рассмотрении природы моды  $B$  при высоких степенях покрытия: эта мода обусловлена атомами Si в пленке силицида, а не атомами кремния в объеме образца, как это предполагалось для малых покрытий. Поэтому далее во избежание путаницы эта компонента будет обозначаться  $S_8$  (рис. 5, b и c).

При  $\theta = 0.5$  ML (рис. 5, a) кроме рассмотренных компонент  $B$ ,  $S_3$  и  $S_4$  наблюдаются также компонента  $D$ , о которой упоминалось ранее, и две новые компоненты  $S_5$  и  $S_6$ , энергетические сдвиги которых равны соответственно  $-0.65$  и  $+0.29$  eV. Подобный состав спектров обнаружен также и при  $\theta = 0.7$  и 1 ML (разложение этих спектров на рис. 5 не показано). Поскольку при 0.5 ML на поверхности кремния формируется адсорбционная фаза  $2 \times 6$  [4], пики  $S_5$  и  $S_6$  могут быть обусловлены атомами Si в этой структуре. Очевидно, что различие Si  $2p$ -спектров для структур  $2 \times 3$  (рис. 4, c) и  $2 \times 6$  (рис. 5, a) означает, что электронное окружение и зарядовое состояние атомов Si в этих реконструкциях заметно отличаются друг от друга. Общим же для обеих реконструкций является то, что их Si  $2p$ -спектры содержат компоненту  $D$ . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что при формировании реконструкции  $2 \times 6$ , так же как и в случае структуры  $2 \times 3$ , рассмотренном выше, второй слой атомов Si не подвергается перестройке под воздействием адсорбированных атомов Yb. В свою очередь это означает, что поверхность  $2 \times 6$  терминирована атомами металла. В пользу такого вывода свидетельствуют и результаты измерения работы выхода при 0.5 ML (рис. 2).

При 3 ML (рис. 5, *b*) из 2*p*-спектров исчезают компоненты  $S_5$  и  $S_6$  и появляются две новые:  $S_7$  и  $S_9$ . Исчезновение компонент  $S_5$  и  $S_6$  при этом покрытии коррелирует с отсутствием рефлексов структуры  $2 \times 6$  в картинах ДМЭ. Интенсивность оставшихся компонент  $S_3$ ,  $S_4$  и  $S_8$  при переходе от 0.5 к 3 ML меняется мало. Относительно двух новых компонент  $S_7$  и  $S_9$  по тем же соображениям, которые были высказаны при рассмотрении компонент  $S_3$  и  $S_4$ , можно сделать вывод, что они обусловлены атомами Si в силициде.

При дальнейшем увеличении покрытия (интервал 3–20 ML) компонентный состав 2*p*-спектров не меняется. Вследствие этого и их результирующий вид меняется незначительно.

Таким образом, из проведенного выше рассмотрения следует, что компоненты  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_7$ ,  $S_8$  и  $S_9$  обусловлены атомами Si, участвующими в формировании пленок силицида. Часть этих компонент ( $S_3$  и  $S_4$ ) наблюдается уже при малых покрытиях (0.5 ML), при которых силицидная фаза не может еще рассматриваться как трехмерная силицидная пленка. Пики же  $S_7$  и  $S_9$  появляются при достаточно больших покрытиях (3 ML), а пик  $S_8$  (или *B*) присутствует в спектрах, как уже отмечалось, всегда. Такой характер эволюции спектров дает возможность считать, что интенсивные компоненты  $S_3$  и  $S_4$  обусловлены атомами Si, находящимися под поверхностным слоем атомов Yb, а интенсивные компоненты  $S_8$  и  $S_9$  соответствуют атомам Si, расположенным в объеме силицидной пленки. Наличие в спектрах двух поверхностных ( $S_3$  и  $S_4$ ) и двух объемных ( $S_8$  и  $S_9$ ) компонент означает, что пленки силицида Yb являются двухфазными. При увеличении покрытия амплитуда компонент  $S_3$  и  $S_8$  возрастает, а амплитуда компонент  $S_4$  и  $S_9$  уменьшается. Это может означать, что, во-первых, одной из фаз соответствуют компоненты  $S_3$  и  $S_8$ , в то время как другой фазе могут быть приписаны компоненты  $S_4$  и  $S_9$ . Во-вторых, из характера эволюции спектров при увеличении покрытия следует, что в более толстых пленках преобладает первая фаза. Можно предположить, что именно двухфазный состав пленок обуславливает отсутствие дифракционных рефлексов на картинах ДМЭ, зарегистрированных при высоких степенях покрытия.

Природа малоинтенсивной компоненты  $S_7$ , сдвинутой на значительную величину (1.18 eV) в область меньших энергий связи, в настоящее время неясна. Она может быть обусловлена атомами Si, находящимися в таких дефектах пленки, в которых эти атомы окружены в основном атомами Yb. Такое окружение вызовет значительное перетекание заряда от электроположительных атомов металла к электроотрицательным атомам кремния, которое будет сопровождаться ослаблением энергии связи электронов, заселяющих 2*p*-уровень в атомах Si.

Кроме того, компонента  $S_7$  может быть обусловлена небольшим количеством атомов Si, сегрегированных на поверхности пленки силицида. Энергия связи 2*p*-электронов у таких атомов также может быть

уменьшена перетеканием заряда из нижележащего слоя атомов Yb.

Следует отметить, что малоинтенсивная компонента, подобная компоненте  $S_7$ , наблюдалась при изучении взаимодействия атомов Ba с поверхностью Si(100) [15]. Учитывая подобие свойств систем Ba–Si(100) и Yb–Si(100), естественно предположить, что обе эти особенности имеют одинаковую природу.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что формирование прогретой системы Yb–Si(100) происходит по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова: сначала при субмонослойных покрытиях образуются в основном 2D-структуры (реконструкции), а затем после завершения этого процесса растет 3D-пленка силицида. Однако в отличие от классического механизма Странского–Крастанова частичный рост силицида происходит параллельно с формированием 2D-структур.

Полученные результаты показывают также, что поверхность пленок силицида, формирующихся на Si(100)  $2 \times 1$ , образована в основном атомами Yb. Электронное состояние атомов Si, находящихся под этим слоем, отличается от электронного состояния атомов кремния в объеме. Это отличие обуславливает в конечном счете форму фотоэлектронного спектра основного Si 2*p*-уровня, которая, если не учитывать малоинтенсивную компоненту  $S_7$ , имеет форму трезубца. Пленки силицида Yb являются двухфазными. Соотношение концентраций этих фаз меняется при изменении количества осажденного на поверхность иттербия.

## Список литературы

- [1] F.P. Netzer. *J. Phys.: Cond. Matter* **7** 991 (1995).
- [2] P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger, Y. Baer. *Nature* **402**, 504 (1999).
- [3] C. Bonet, I.M. Scott, D.J. Spence, T.J. Wood, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, S.P. Tear. *Phys. Rev. B* **72**, 165 407 (2005).
- [4] M. Kuzmin, R.E. Perälä, P. Laukkanen, R.-L. Vaara, M.A. Mittsev, I.J. Väyrynen. *Appl. Surf. Sci.* **214**, 196 (2003).
- [5] M.V. Katkov, J. Nogami. *Surf. Sci.* **524**, 129 (2003).
- [6] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 256 (1997).
- [7] Д.В. Вялых, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, С.Л. Молодцов. *Письма в ЖТФ* **30**, 41 (2004).
- [8] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 1672 (1997).
- [9] J.J. Yeh, I. Lindau. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **32**, 1 (1985).
- [10] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1942 (1991).
- [11] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, R.I.G. Uhrberg. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1588 (1992).
- [12] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. *ФТТ* **45**, 1519 (2003).
- [13] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галль, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых. *Письма в ЖТФ* **29**, 25 (2003).
- [14] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. *ЖТФ* **74**, 1 (2004).
- [15] C.-P. Cheng, I.-H. Hong, T.-W. Pi. *Phys. Rev. B* **58**, 4066 (1998).