

05;06;11;12

Влияние температуры на электронное состояние адсорбированных пленок Eu, нанесенных на поверхность вольфрама и кремния

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

Поступило в Редакцию 9 ноября 2000 г.

Исследованы температурные зависимости работы выхода φ чистых поверхностей вольфрама (текстурированные ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100)) и кремния Si(111), а также температурные зависимости работы выхода этих же поверхностей, покрытых адсорбированными пленками европия. Показано, что обратимые изменения величины φ могут быть значительными и что они являются отражением атомных и электронных процессов, происходящих на поверхности при изменении температуры.

Известно, что одними из наиболее распространенных методов получения гетероэпитаксиальных пленок являются либо осаждение чужеродного вещества на подогретую до необходимой температуры подложку, либо прогрев последней после завершения процесса напыления. Возникает вопрос: как соотносятся между собой свойства (в том числе, электронные и динамические) пленок при повышенных температурах, при которых они создаются, и при комнатных (или даже более низких) температурах, при которых они используются? Можно предполагать, что этот вопрос имеет отношение, в первую очередь, к границам раздела металл–полупроводник и полупроводник–полупроводник. Такое предположение основано на том, что формирование указанных границ зачастую сопровождается реконструкцией поверхности подложек, которая может существенным образом зависеть от температуры.

До настоящего времени каких-либо систематических исследований влияния температуры на электронное состояние адсорбированных пленок практически не было. Имеющиеся публикации [1–5] общей картины не меняют. Поэтому цель настоящей работы состояла в том, чтобы получить ответ на поставленный выше вопрос для некоторых

конкретных систем типа адсорбированная пленка–подложка, т. е. систем, образующихся на самых ранних стадиях формирования границ раздела. В качестве таких систем были выбраны две. Первая из них — это монокристалл кремния с нанесенной на его поверхность (грань (111) со структурой 7×7) адсорбированной пленкой европия. Согласно данным, полученным в нашей предыдущей работе [6], при осаждении и упорядочении (при повышенных температурах) адсорбированной пленки европия поверхность кремния перестраивается, структура 7×7 исчезает и образуется некая реконструкция, в которой атомы металла и верхний слой (или слои) кремния располагаются согласованным образом (самоорганизующаяся система). Эти результаты дают основание предполагать, что состояние такой самоорганизующейся системы будет зависеть от температуры.

В качестве второй системы был выбран вольфрам (текстурированные ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100)) с нанесенной на него адсорбированной пленкой европия. Можно было ожидать, что поверхность вольфрама при адсорбции подвержена перестройке существенно меньше, чем поверхность кремния, и соответственно меньшим будет влияние температуры на ее состояние.

Для проведения исследований были использованы дифракция медленных электронов (ДМЭ), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), термодесорбционная спектроскопия (ТДС) и метод Андерсона для измерения изменений работы выхода (метод измерения контактной разности потенциалов (КРП) по смещению вольт-амперных характеристик электронной пушки). Одним из основных среди них был метод КРП. Он был выбран потому, что с его помощью можно было с высокой точностью (0.01 eV) измерять работу выхода — величину, чрезвычайно чувствительную к электронному состоянию атомов, находящихся на поверхности твердого тела. Степень покрытия определялась как отношение $\theta = N(\text{Eu})/N$, где $N(\text{Eu})$ — концентрация адсорбированных атомов Eu, а N — поверхностная концентрация атомов подложки. Для грани W(100) последняя величина равна $1 \cdot 10^{15}$, а для грани Si(111) — $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Атомы Eu наносились на адсорбенты, подогретые до температур, при которых адсорбированные пленки полностью упорядочиваются. Для вольфрама такими температурами были 1000–1200 К, для кремния — 1000 К. опыты проводились следующим образом. После осаждения пленки европия температура адсорбента снижалась до комнатной (300 К), а затем ступенями повышалась и при каждом ее значении измерялась величина $\Delta\varphi = \varphi(T) - \varphi(300 \text{ К})$,

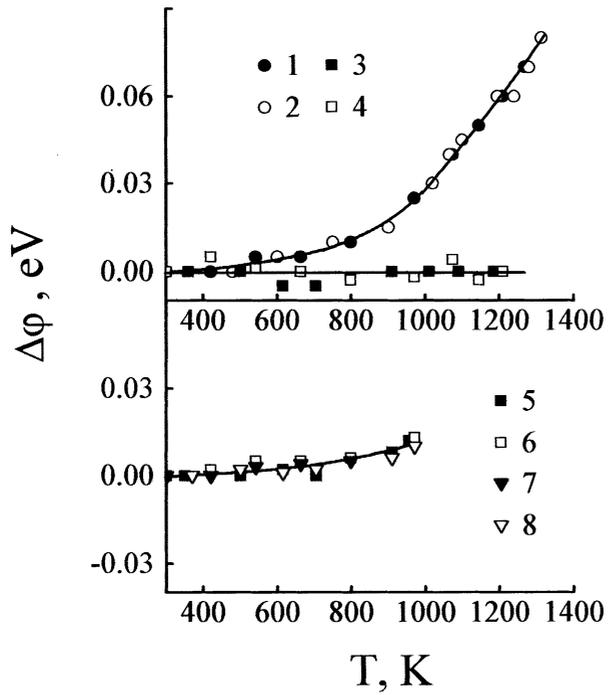


Рис. 1. Температурные зависимости величины $\Delta\varphi$ (см. текст) для тонкопленочных структур Eu-W при различных степенях покрытия поверхности вольфрама атомами европия: 1, 2 — $\theta = 0$; 3, 4 — $\theta = 0.10$; 5, 6 — $\theta = 0.25$; 7, 8 — $\theta = 0.34$. Закрашенными (незакрашенными) экспериментальными точками показаны значения $\Delta\varphi$, полученные при монотонном повышении (понижении) температуры.

где $\varphi(T)$ и $\varphi(300\text{ K})$ — значения работы выхода при температурах T и 300 K соответственно. После этого температура также ступенями снижалась и при выбранных значениях T снова производились измерения величины $\Delta\varphi$. Таких циклов для каждой адсорбционной системы производилось несколько.

На рис. 1 и 2 приведены полученные результаты при разных покрытиях, включая значения $\theta = 0$. Характерной особенностью этих

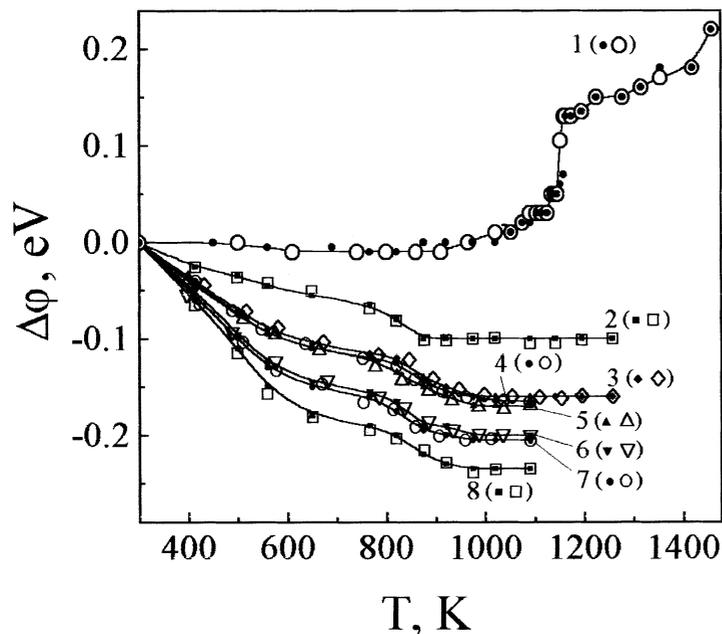


Рис. 2. Зависимости от температуры величин $\Delta\varphi$ (см. текст) для тонкопленочных структур Eu-Si(111) при различных степенях покрытия поверхности кремния атомами европия: 1 — $\theta = 0$; 2 — $\theta = 0.10$; 3 — $\theta = 0.16$; 4 — $\theta = 0.20$; 5 — $\theta = 0.32$; 6 — $\theta = 0.43$; 7 — $\theta = 0.47$; 8 — $\theta = 0.60$. Закрашенными (незакрашенными) экспериментальными точками показаны значения $\Delta\varphi$, полученные при монотонном повышении (понижении) температуры.

результатов является их качественное изменение при переходе от $\theta = 0$ к $\theta > 0$. Поэтому рассмотрим отдельно температурные зависимости для $\theta = 0$ и для $\theta > 0$.

Для вольфрама при $\theta = 0$ наблюдается слабое монотонное увеличение работы выхода при росте температуры. В настоящее время, по-видимому, нет однозначного объяснения этого увеличения. Более интересные результаты были получены для кремния. Для него работа выхода незначительно уменьшается при повышении температуры

от 300 до 800 К. Этот результат полностью согласуется с данными, полученными в работе [7]. Однако автор этой работы ограничился измерениями только в интервале 300–800 К. В настоящей же работе измерения были проведены в области температур 300–1460 К. При этом выяснилось, что при $T > 1000$ К происходит обратимое, значительное по величине, носящее скачкообразный характер увеличение работы выхода. Значительная часть этого увеличения происходит в области температур 1050–1150 К. Как известно (например, [8]), как раз в этой области происходит фазовый переход, при котором структура 7×7 переходит в высокотемпературную структуру 1×1 . Отмеченное совпадение свидетельствует о том, что изменение структуры поверхности кремния сопровождается изменением электронного состояния образующих ее атомов Si.

Результаты, полученные для двух адсорбционных систем при $\theta > 0$, кардинально отличаются друг от друга. Так, для системы Eu–W работа выхода в интервале $300 \leq T \leq 1210$ К либо совсем не зависит от температуры, либо эта зависимость выражена очень слабо. Эти результаты находятся в противоречии с выводами теоретической работы [9], в которой исследовалось влияние температуры на величину дипольных моментов адсорбированных атомов. Согласно этой работе, дипольные моменты должны увеличиваться с ростом температуры. Очевидно, что в случае, когда диполи ориентированы положительным концом в вакуум, как в случае системы Eu–W [10], такая тенденция будет обуславливать понижение работы выхода при увеличении температуры. Расхождение между экспериментом и теорией вызвано, возможно, упрощающим предположением, использованным в теоретической работе. Согласно этому предположению, положение валентного уровня адатома не меняется при изменении длины адсорбционной связи.

Для границы раздела Eu–Si (111) рост температуры сопровождается значительным обратимым уменьшением работы выхода. Его величина возрастает при увеличении степени покрытия, но характер кривых $\Delta\varphi = f(T)$ от θ практически не зависит. Последнее свидетельствует о том, что при всех степенях покрытия уменьшение работы выхода обусловлено одними и теми же процессами. Для того чтобы понять их природу, необходимо иметь информацию о структуре адсорбированных пленок и их элементном составе. В настоящее время такой информации мало. Структурные исследования с помощью ДМЭ дают сведения только о симметрии геометрической структуры пленок. Исследования же с помощью сканирующего туннельного микроскопа для системы Eu–Si (111)

до сих пор не проведены. В настоящей работе отмеченный пробел в экспериментальных данных был частично восполнен с помощью методов ЭОС и КРП. С помощью первого из них было показано, что Оже-сигнал кремния при осаждении европия при 300 К существенно уменьшается. Это свидетельствует о том, что при указанных условиях кремний экранируется атомами Eu. Однако если подложку прогреть до высоких температур (900–1000 К), то сигнал кремния заметно возрастает, хотя и не достигнет значений, которые были зарегистрированы для чистой поверхности адсорбента. В то же время Оже-сигнал европия останется неизменным. Это свидетельствует о том, что при прогреве формируется монослойная пленка, образованная атомами Eu и Si. К аналогичному выводу приводят результаты, полученные с помощью метода КРП. Так, было показано, что осаждение на поверхность кремния атомов Eu при 300 К сопровождается значительным уменьшением работы выхода. При $\theta = 0.5$ это уменьшение составляет 1.6 eV. Эти данные свидетельствуют о том, что на адсорбированных атомах Eu локализован положительный заряд и что их адсорбционной связи с подложкой можно сопоставить значительный дипольный момент. Однако если подложку вместе с нанесенными на ее поверхность атомами Eu прогреть до 900–1000 К, то работа выхода φ , измеренная при комнатной температуре, возрастет. Так, при $\theta = 0.5$ величина φ возрастает на 0.86 eV, в результате чего ее абсолютное значение становится равным 3.9 eV. Такая достаточно большая величина не свойственна поверхностям, покрытым адсорбированными пленками таких электроположительных адсорбатов, каковыми являются редкоземельные элементы (РЗЭ). Однако указанное значение φ нельзя объяснить и тем, что на поверхности кремния сформировалась структура, образованная слоем атомов Si и лежащим под ним слоем атомов РЗЭ. Скорее всего, в этом случае работа выхода превышала бы значение 3.9 eV. Этот вывод основан на том, что в такой структуре атомы Si, как более электроотрицательные, чем атомы Eu, были бы заряжены отрицательно, а атомы металла — положительно. Такой двойной электрический слой должен обеспечивать более высокое значение работы выхода. Аналогичные выводы можно сделать и для других значений степени покрытия, при которых образование силицида еще не происходит ($\theta \leq 0.6$).

Общий вывод, который следует из данных ЭОС и КРП, состоит в том, что при прогреве происходит перемешивание атомов Eu и Si. В результате такого перемешивания при комнатной температуре формируется адсорбированный моноатомный слой, состоящий из атомов Eu и Si.

Влияние такого гетерогенного слоя на работу выхода может зависеть от температуры. Эта зависимость будет обусловлена изменением амплитуд перпендикулярных и параллельных поверхности колебаний адатомов при изменении температуры. Характер же влияния на работу выхода указанных колебаний различен. Рассмотрим это подробнее.

Среднеквадратичная амплитуда перпендикулярных поверхности колебаний, согласно уже упоминавшейся работе [9], в случае гармонического приближения для высоких температур ($T > \theta_D$, θ_D — температура Дебая) имеет вид

$$u_{\perp}^2 = \frac{3}{4} \cdot \frac{k_B T}{k}. \quad (1)$$

В (1) k_B — постоянная Больцмана, k — силовая постоянная для связи адатом–подложка, равная $k = E/a^2$, где E — энергия, необходимая для удаления адатома с поверхности в вакуум, a — длина адсорбционной связи. Величина E для адатомов Eu определена в нашей работе [6]. Величина же E для адатомов Si неизвестна. Однако она больше аналогичной величины для атомов Eu. Это следует, например, из того факта, что при тех температурах, при которых атомы Eu десорбируются с поверхности, испарение атомов Si еще не происходит. Длина адсорбционной связи для атомов обоих сортов одинакова, так как они находятся в одной и той же плоскости. Поэтому можно полагать, что амплитуда u_{\perp}^2 для атомов Si меньше, чем для атомов Eu. При низких температурах различие в амплитудах будет небольшим. Однако при повышении температуры оно будет возрастать. Так как колеблющиеся атомы большую часть времени находятся вблизи конечных (поворотных) точек [11], где их скорость равна нулю, то указанное различие в амплитудах приведет к тому, что поверхность системы адсорбат–подложка будет образована двумя подслоями: верхний из них — это положительно заряженные атомы Eu, нижний — отрицательно заряженные атомы Si. Эти два подслоя создадут двойной электрический слой, понижающий работу выхода. Очевидно, что это понижение будет тем больше, чем больше величина θ и чем больше расстояние l между подслоями. Приближенно величина l с помощью (1) может быть записана в виде

$$l = u_{\perp}(Eu) - u_{\perp}(Si) = \frac{(3k_B T)^{1/2}}{2} \cdot [k^{-1/2}(Eu) - k^{-1/2}(Si)]. \quad (2)$$

Из (2) следует, что падение потенциала в двойном слое при неизменных зарядах на образующих его адатомах будет возрастать, а работа выхода

соответственно уменьшаться пропорционально величине $T^{1/2}$. Таким образом, из проведенного рассмотрения следует, что рост амплитуды перпендикулярных поверхности колебаний должен сопровождаться уменьшением работы выхода.

Иным будет влияние колебаний, параллельных поверхности. Очевидно, что эти колебания должны приводить к разориентации диполей $\text{Eu}^+ - \text{Si}^-$, образующих двойной электрический слой, а следовательно к уменьшению их составляющих, нормальных к поверхности, которые определяют работу выхода. Однако при низких температурах, при которых атомы Eu и Si лежат в одной плоскости, амплитуда u_{\parallel} может быть в несколько раз меньше амплитуды u_{\perp} , поскольку она будет ограничена наличием в адсорбированной пленке близко расположенных ближайших соседей [12]. Поэтому в области низких температур изменение работы выхода будет определяться в основном изменением амплитуды u_{\perp} . Однако по мере расслоения адсорбированной пленки и соответствующего увеличения расстояния между ближайшими соседями в каждом подслое будет происходить опережающий рост амплитуды u_{\parallel} . По мере этого роста уменьшение работы выхода будет все более и более сдерживаться разориентацией диполей. Не исключено, что при некоторых температурах изменение работы выхода прекратится совсем.

Сопоставление выводов, вытекающих из проведенного рассмотрения с экспериментальными результатами для адсорбционной системы $\text{Eu-Si}(111)$, показывает, что предложенная модель дает возможность качественно объяснить характер влияния температуры на работу выхода при разных степенях покрытия θ . В частности, из модели следует, что при всех покрытиях общий вид зависимости $\Delta\varphi = f(T)$ должен быть одним и тем же, что с ростом величины θ интервалы изменения работы выхода при увеличении температуры должны возрастать и что при достаточно высоких температурах изменения работы выхода могут прекратиться. Как следует из рис. 2, эти выводы качественно согласуются с данными экспериментов. Для получения же количественного согласия необходимо знать закономерности, связывающие величину амплитуды колебаний u_{\parallel} с расстоянием между ближайшими соседями в адсорбированном слое. В настоящее время такая информация практически отсутствует. Количественное сопоставление потребует, возможно, также учета ангармоничности колебаний адатомов, особенно при высоких температурах. В целом же приведенные в настоящем сообщении экспериментальные данные и их обсуждение показывают,

что исследования температурных зависимостей работы выхода дают возможность получать информацию об электронных и динамических свойствах адсорбированных слоев.

Работа выполнена в рамках государственной программы Минпромнауки "Поверхностные атомные структуры" (проект № 2.5.99).

Список литературы

- [1] *Городецкий Д.А., Мельник Ю.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1971. Т. 35. № 5. С. 1064–1069.
- [2] *Kramer H.M., Bauer E.* // Surf. Sci. 1980. V. 92. N 1. P. 53–70.
- [3] *Kolaczkiwicz J., Bauer E.* // Surf. Sci. 1985. V. 160. N 1. P. 1–11.
- [4] *Голубев О.Л., Судакова Т.И., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 67–72.
- [5] *Конторович Е.Л., Судакова Т.И., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 10. С. 69–73.
- [6] *Крачино Т.В., Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 3. С. 553–563.
- [7] *Backmann R.* // Phys. Kondens. Materie. 1968. V. 8. P. 31.
- [8] *Mönch W.* Semiconductor surfaces and interfaces. // Springer-Verlag Series in Surface Science. V. 22. Berlin-Heidelberg, 1993. 366 p.
- [9] *Davydov S.Yu.* // Surf. Sci. 1996. V. 364. P. 477–480.
- [10] *Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 1980. Т. 22. № 6. С. 1701–1706.
- [11] *Шифф Л.* Квантовая механика. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1959. 423 с.
- [12] *Вудраф Д., Делмар Т.* // Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.