

12,13

## Адсорбция атомов кремния на поверхность системы Au/W(110)

© Д.А. Пудиков, Е.В. Жижин, А.А. Вишнякова, О.Ю. Вилков, Г.Г. Владимирова

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gelbry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2017 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией исследована возможность формирования упорядоченной структуры, схожей с силицидом, на поверхности Au/W(110). Показано, что добавление атомов кремния приводит к заметному искажению электронной структуры исходной подложки и сформированная электронная структура не соотносится с силицидом. При этом конфигурация рефлексов на картине дифракции медленных электронов свидетельствует об образовании упорядоченных двумерных кремниевых структур с большим числом разнонаправленных доменов.

Исследования проводились на оборудовании Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка СПбГУ.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45246.092

### 1. Введение

Тенденции развития современной наноэлектроники по-прежнему определяют устройства на основе кремния. На протяжении нескольких десятилетий основная из них была направлена на масштабирование полупроводниковых устройств с повышением рабочих характеристик и снижением энергопотребления микросхем. При таком подходе не теряет свою актуальность разработка и создание новых наноструктур. Наиболее перспективным материалом, призванным заменить кремний в микросхемах, считается графен вследствие его выдающихся физико-химических свойств, которые обусловлены конической электронной структурой в окрестности точки Дирака на уровне Ферми [1–4]. Одним из ключевых препятствий на пути массового внедрения графена в наноэлектронику является отсутствие высокоэффективных и экономически выгодных методов синтеза при низких температурах [5,6], а также ограниченность в выборе подложек. В связи с этим одним из приоритетных направлений является нахождение нового графеноподобного двумерного материала для более широкого класса подложек. Кремниевым подобием графена считается силицен [7,8]. Расчеты на основе теории функционала плотности показали, что атомы кремния могут формировать упорядоченную двумерную гексагональную корругированную структуру [9,10], которая, так же как и графен, может иметь широкий спектр применений в наноэлектронике. Например, полевой транзистор [11], электрод для литий-ионных аккумуляторов [7]. Кроме того, силицен может быть синтезирован и преобразован с использованием базовых технологий полупроводниковой индустрии, тем самым упрощая процесс интеграции в существующую электронику.

В работах по эпитаксиальному росту кремния на подложках ZrB<sub>2</sub> [12], Ag(110) [13], Ir(111) [14], Pt(111) [15]

были исследованы упорядоченные структуры кремния, схожие с силицидом. И лишь недавно в работе [16] была наглядно продемонстрирована электронная и кристаллическая структура силицена на поверхности Ag(111).

Настоящая работа посвящена изучению возможности формирования упорядоченной структуры, схожей с силицидом, на поверхности Au/W(110). С одной стороны, в работе [17] показана возможность низкотемпературной миграции кремния на поверхности W(100) с образованием поверхностного силицида вольфрама WSi. С другой стороны, система Au/W(110) является хорошо упорядоченной и исследованной [18–20]. Стоит ожидать, что взаимодействие монослоя (ML) золота и вольфрама уменьшит вероятность образования сплава Si–Au и в то же самое время будет обеспечиваться условие для миграции атомов кремния на поверхности золота за счет остаточного влияния подложки вольфрама, приводя к образованию упорядоченной структуры на основе кремния.

### 2. Экспериментальные детали

Исследования проводились на аналитическом модуле фотоэлектронной спектроскопии научно-исследовательской платформы Нанолаб Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Электронная структура измерялась методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Информация о кристаллической структуре была получена с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ). Измерения проводились при комнатной температуре. Базовое давление в камере во время эксперимента не превышало  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Атомарно-чистая поверхность монокристалла W(110) была получена за счет проведения серии чередующихся прогревов в атмосфере кислорода (парциальное давление  $O_2 \sim 5 \cdot 10^{-8}$  mbar, 1250°C, 20 min) и кратковременных высокотемпературных отжигов (1650–1800°C, 20 sec) в сверхвысоком вакууме [17–19]. На подготовленную подложку W(110) осаждался 1 ML золота (2.3 Å) с последующим прогревом (300°C, 20 min). На сформированную систему Au/W(110) осаждался слой кремния (~ 2 ML или 2.7 Å) с последующим прогревом (350°C, 20 min) для формирования упорядоченной структуры. Напыления проводились при комнатной температуре.

Скорость напыления оценивалась по кварцевым микровесам и составляла  $\sim 1 \text{ \AA}/\text{min}$ . Помимо скорости напыления толщина слоя золота контролировалась за счет формирования характерного для 1 ML квантового электронного состояния (КЭС) в валентной зоне [18–21].

Для записи дисперсионных зависимостей в качестве источника излучения использовалась ультрафиолетовая газоразрядная лампа с монохроматором (He II, энергия фотонов 40.8 eV).

### 3. Результаты и обсуждение

Для характеристики кристаллической структуры до и после адсорбции атомов кремния были получены картины ДМЭ (рис. 1). Для исходной поверхности Au/W(110) (рис. 1, *a*) на картине дифракции видны шесть четких рефлексов, расположенных в форме правильного шестиугольника вокруг основного рефлекса. Такая картина соотносится с реконструкцией поверхности  $p(9 \times 9)$  и соответствует однодоменному золоту большой площади, осажденному на подложку вольфрама, и не содержит дополнительных рефлексов от различных загрязнений.

На рис. 1, *b* представлена картина дифракции после адсорбции атомов кремния на Au/W(110) и последующего прогрева. Поверхность системы Si/Au/W(110) по-прежнему хорошо упорядочена, о чем свидетельствуют четкие основные рефлексы гексагона. При этом на поверхности формируется упорядоченная кристалличе-

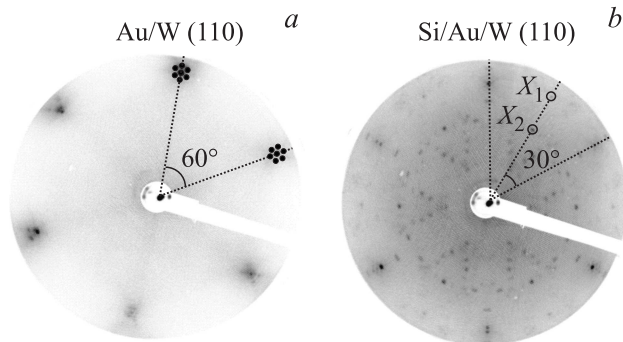


Рис. 1. Картины ДМЭ для систем: (а) — Au/W(110) при  $E_p = 65 \text{ eV}$  и (б) — Si/Au/W(110) при  $E_p = 65 \text{ eV}$ .

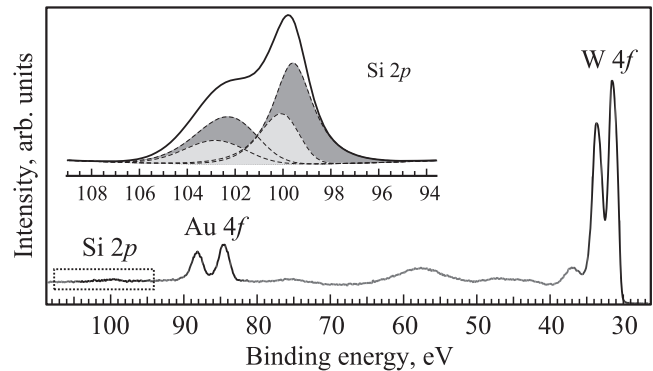


Рис. 2. РФЭС спектры для системы Si/Au/W(110): обзорный и линия Si 2p (на вставке).

ская структура с элементами симметрии шестого порядка. Особое внимание в этой структуре привлекают слабовыраженные рефлексы ( $x_1$  и  $x_2$ ), повернутые на  $30^\circ$  относительно четких рефлексов. Кроме того, между рефлексами  $x_2$  можно выделить слабовыраженные сдвоенные рефлексы. Подобная конфигурация рефлексов свидетельствует об образовании упорядоченных двумерных кремниевых структур на поверхности с большим числом разнонаправленных доменов, подобно реконструкциям  $((4 \times 4), (\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ, (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ)$  силицена на поверхности Ag(111) [16].

На рис. 2 представлен обзорный спектр РФЭС и линия Si 2p для системы Si/Au/W(110). В структуре линии Si 2p можно выделить два спин-орбитальных дублета. Основной вклад в структуру линии вносит дублет с энергией связи 99.6 eV, другой расположен при 102.3 eV. Количественная оценка толщины кремниевой пленки на поверхности системы Au/W(110) дает значение  $\sim 2.4 \text{ ML}$  или 0.38 nm.

Дисперсии для трех высокосимметричных направлений (ГS, ГN, ГH) поверхностной зоны Брюллиэна (ПЗБ) для системы (1 ML)–Au/W(110) показаны на рис. 3. В области 0–1 eV формируются интерфейсные состояния, находящиеся в запрещенной зоне вольфрама ( $k_{\parallel} > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Формирование интерфейсных состояний характерно при покрытии монокристалла W(110) 1 ML благородного металла [18,21]. Данные состояния свидетельствуют о высокой степени кристаллической упорядоченности и отсутствии поверхностных загрязнений подложки и напыляемого металла, а также об определенной толщине напыленной пленки. В электронной структуре также отчетливо проявляются *d*-состояния вольфрама, имеющие в точке Г энергии связи 0.5 и 1 eV и увеличивающиеся по энергии с возрастанием  $k_{\parallel}$ .

На рис. 4 представлены дисперсии электронных состояний системы Au/W(110) (слева) и Si/Au/W(110) (справа) в направлении ГN ПЗБ. Для системы (1 ML)–Au/W(110) характерно наличие КЭС *d*-характера, имеющих в точке Г энергии связи 3.1 и 3.7 eV, а также КЭС *s*, *p*-характера, расположенных при 4.9 eV [21]. После напыления 1 ML кремния картина дисперсии

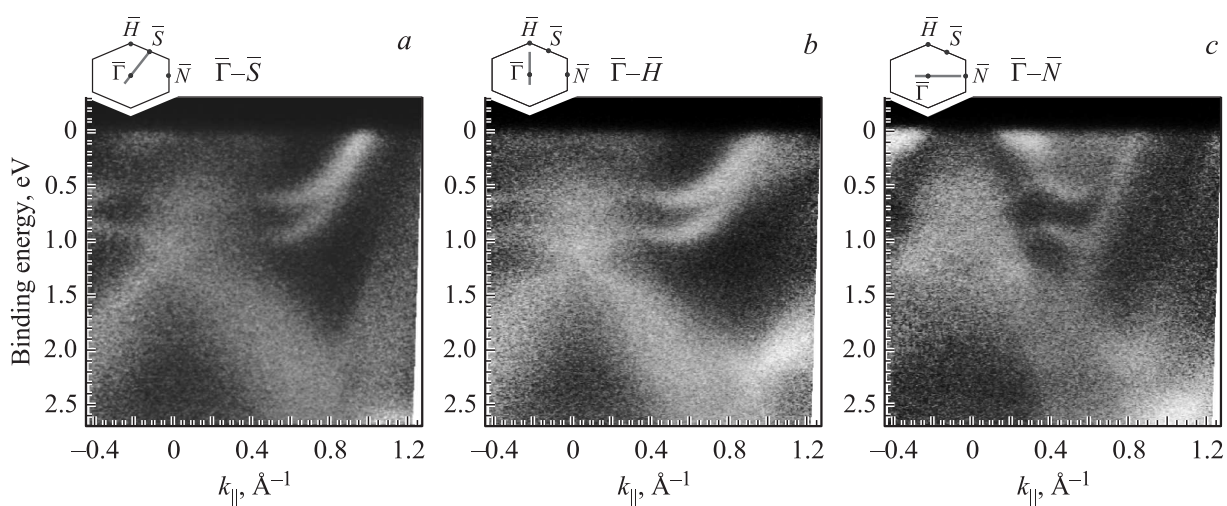


Рис. 3. Электронная структура (1 ML)Au/W(110) в направлениях GS — (a), GN — (b), GH — (c) ПЗБ.

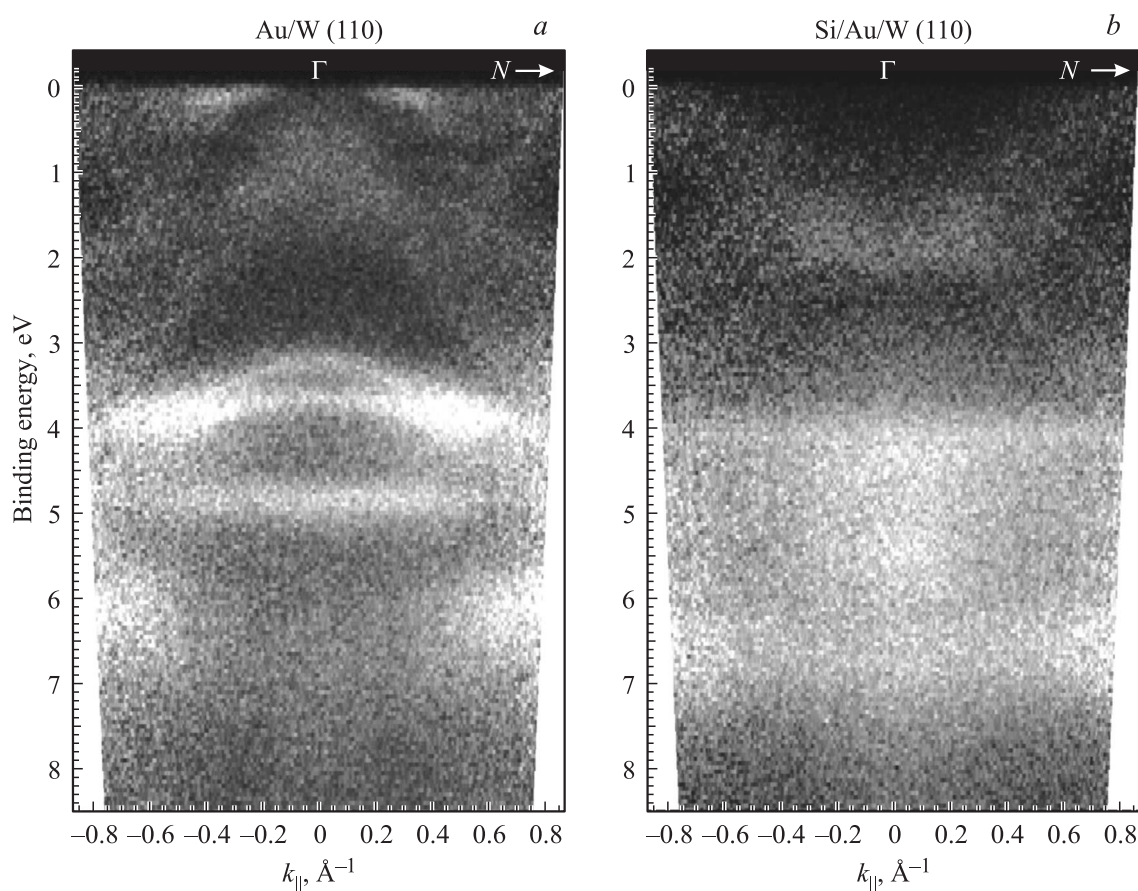


Рис. 4. Электронная структура для систем: Au/W(110) (a) и Si/Au/W(110) — (b) в направлении GN ПЗБ.

электронных состояний сильно изменяется. Заметно уменьшается интенсивность состояний вольфрама в области 0.5–1.5 eV и электронных состояний интерфейса Au–W в области 0–1.5 eV. Полностью изменяется вид КЭС с энергиями 3.0–5.0 eV: в системе Si/Au/W(110) формируются плоские зоны с энергией связи 4.1 и 6.8 eV.

Электронная структура системы в направлении GH ПЗБ до и после напыления кремния представлена на рис. 5. Система Au/W(110) имеет характерную дисперсию электронных состояний: видны *d*-состояния вольфрама и интерфейсные состояния данной системы, о чем уже было сказано выше.



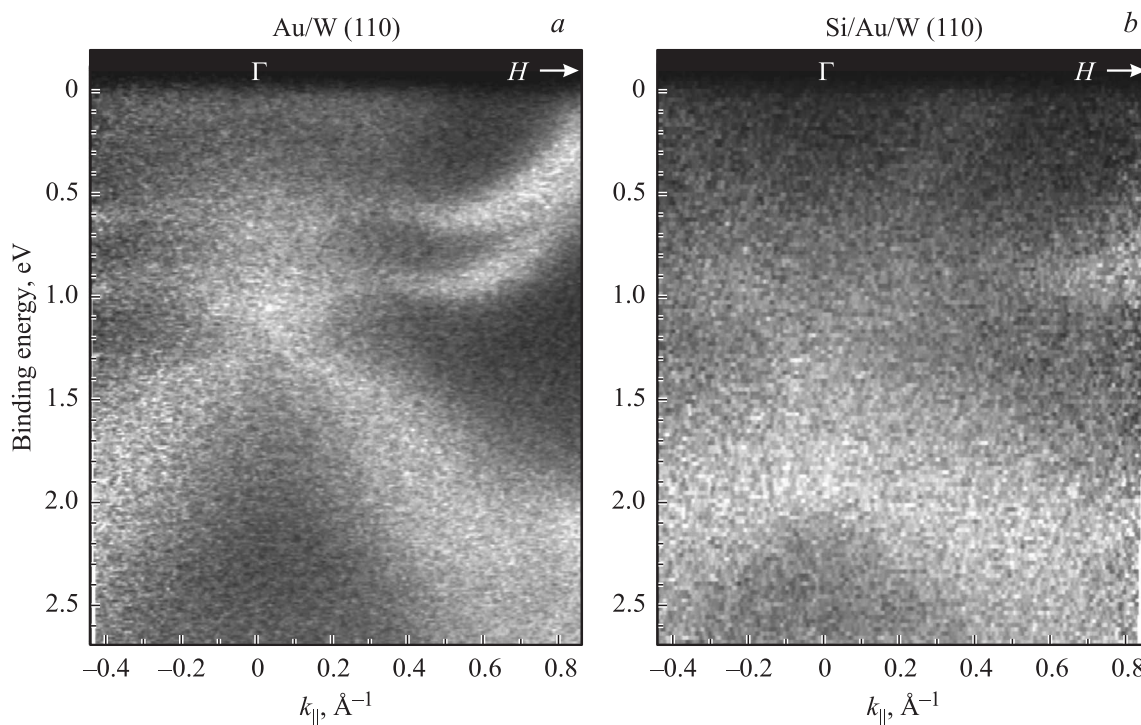


Рис. 5. Электронная структура для систем: Au/W(110) — (a) и Si/Au/W(110) — (b) в направлении ГН ПЗБ.

Адсорбция атомов кремния приводит к формированию общего состояния с  $5d$ -состоянием золота с энергией  $\sim 1.0$  eV, которое также локализовано в области запрещенной зоны исходной вольфрамовой подложки, т. е. при  $k_{\parallel} > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ . В области точки  $\Gamma$  электронная структура схожа с электронной структурой вольфрама [20]. Пролетивается параболическое состояние с вершиной в точке  $\Gamma$  при энергии 0.7 eV, ветви которого пересекают уровень Ферми на  $k_{\parallel} \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ . При этом наблюдается формирование плоской зоны с энергией связи  $\sim 2.1$  eV.

Таким образом, добавление атомов кремния приводит к смешиванию электронных состояний с золотом в валентной зоне без формирования уникальных особенностей электронных состояний, в том числе характерных для силицена [8,16].

#### 4. Заключение

Методами УФЭС и РФЭС исследована возможность формирования упорядоченной структуры, схожей с силицидом, на поверхности Au/W(110). Показано, что электронная структура исходной поверхности Au/W(110) хорошо согласуется с результатами многих работ. Адсорбция атомов кремния приводит к заметному искажению электронной структуры исходной подложки. После напыления атомов кремния исчезают интерфейсные состояния в запрещенной зоне вольфрама, а вместо них формируется общее состояние с энергией  $\sim 1.0$  eV, локализованное в области запрещенной зоны исходной вольфрамовой подложки. В электронной структуре так-

же формируются плоские зоны. Таким образом, добавление атомов кремния приводит к обычному смешиванию электронных состояний с золотом в валентной зоне без формирования уникальных особенностей электронных состояний, в том числе характерных для силицена.

В то же самое время картина ДМЭ свидетельствует об образовании упорядоченных двумерных кремниевых структур на поверхности Au/W(110) с большим числом разнонаправленных доменов.

#### Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] M. Batzill. *Surf. Sci. Rep.* **67**(3-4), 83 (2012).
- [3] O.V. Yazyev. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056501 (2010).
- [4] E.V. Zhizhin, A. Varykhalov, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, D.A. Pudikov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, I.I. Klimovskikh, G.G. Vladimirov, O. Rader, A.M. Shikin. *Carbon* **93**, 984 (2015).
- [5] E.V. Zhizhin, D.A. Pudikov, A.G. Rybkin, A.E. Petukhov, Y.M. Zhukov, A.M. Shikin. *Mater. Des.* **104**, 284 (2016).
- [6] Е.В. Жижин, Д.А. Пудиков, А.Г. Рыбкин, П.Г. Ульянов, А.М. Шикин. *ФТТ* **57**, (9), 1839 (2015).
- [7] H. Oughaddou, H. Enriquez, M.R. Tchalala, H. Yildirim, A.J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M.A. Ali, A. Kara. *Prog. Surf. Sci.* **90**, 46 (2015).
- [8] A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonend, L.C. Lew Yan Voone, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou. *Surf. Sci. Rep.* **67**, 1 (2012).
- [9] K. Takeda, K. Shiraishi. *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994).

- [10] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, S. Ciraci. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [11] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, D. Akinwande. *Nature Nanotechnol.* **10**, 227 (2015).
- [12] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [13] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, G. L. Lay. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183102 (2016).
- [14] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H. Gao. *Nano Lett.* **13** (2), 685 (2013).
- [15] M.Švec, P. Hapala, M. Ondráček, P. Merino, M. Blanco-Rey, P. Mutombo, M. Vondraček, Y. Polyak, V. Cháb, J.A. Martín Gago, P. Jelinek. *Phys. Rev. B* **89**, 201412(R) (2014).
- [16] P.M. Sheverdyayeva, S.K. Mahatha, P. Moras, L. Petaccia, G. Fratesi, G. Onida, C. Carbone. *ACS Nano* **11**, 975 (2017).
- [17] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность* **5**, 7 (1987).
- [18] A.M. Shikin, A. Varykhalov, G.V. Prudnikova, D. Usachov, V.K. Adamchuk, Y. Yamada, J.D. Riley, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 057601 (2008).
- [19] A.M. Shikin, O. Rader, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, W. Gudat. *Phys. Rev. B* **65**, 075403 (2002).
- [20] A.M. Shikin, A.A. Rybkina, M.V. Rusinova, I.I. Klimovskikh, A.G. Rybkin, E.V. Zhizhin, E.V. Chulkov, E.E. Krasovskii. *New J. Phys.* **15**, 125014 (2013).
- [21] A.M. Shikin, A.A. Rybkina, A.S. Korshunov, Yu.B. Kudasov, N.V. Frolova, A.G. Rybkin, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, O. Rader. *New J. Phys.* **15**, 095005 (2013).