

11;12

Фотоэлектронные спектры гетерограниц Yb–Si(100), сформированных при комнатной температуре

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

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

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

Институт физики твердого тела технического университета,

Дрезден, D01062, Германия

E-mail: molodtsov@physik.phy.tu-dresden.de

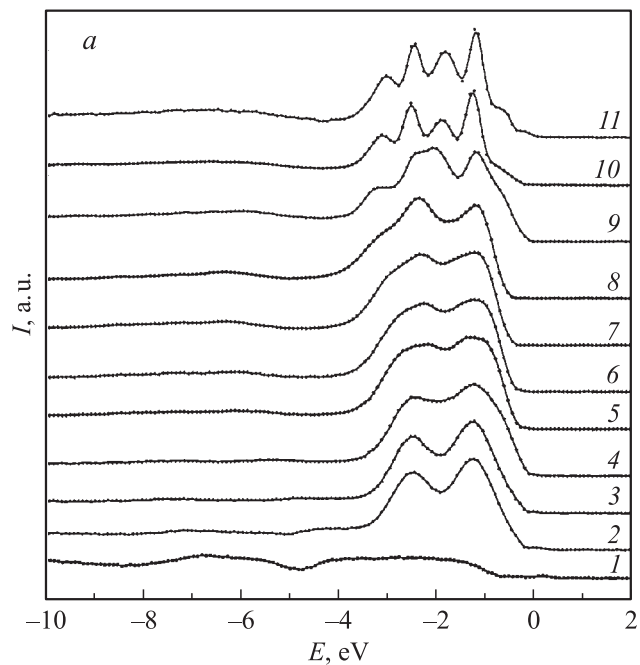
Поступило в Редакцию 12 февраля 2004 г.

Методами фотоэлектронной спектроскопии и дифракции медленных электронов исследованы закономерности формирования границ раздела, образующихся при осаждении иттербия на реконструированную поверхность Si(100) 2×1 при комнатной температуре. Показано, что в субмонослойной области покрытий осаждение иттербия на реконструированную поверхность Si(100) 2×1 при 300 К приводит к разрушению димеров. Этот процесс сопровождается образованием аморфной пленки, в которой перемешаны атомы Yb и Si. При покрытиях $\theta > 1.5$ на поверхности формируется частично упорядоченная пленка металлического иттербия, в которой растворены атомы Si. На всех этапах формирования системы происходит перенос заряда от атомов Yb к атомам Si, вызывающий смещение основного Si $2p$ -уровня. Особенно значителен этот сдвиг (на 1.5 eV) у атомов кремния, растворенных в металлической пленке.

Фотоэлектронная спектроскопия в том ее варианте, когда для возбуждения фотоэлектронов используется синхротронное излучение, является мощным средством исследования поверхности твердого тела. Это обусловлено в конечном счете тем, что электронное состояние атомов, находящихся на поверхности или в приповерхностных слоях, чрезвычайно чувствительно как к их химическому окружению, так и к структуре поверхности и приповерхностных слоев. Поэтому, в принципе, из фотоэлектронных спектров может быть получена информация, касающаяся как механизма формирования границ раздела, так и их физико-химических свойств.

В настоящем сообщении кратко описаны результаты исследования с помощью фотоэлектронной спектроскопии тонкопленочных структур, образующихся на поверхности $\text{Si}(100) 2 \times 1$ при нанесении на нее атомов иттербия. Для части редкоземельных элементов (включая иттербий), валентность которых при взаимодействии с поверхностью кремния часто возрастает от значения $2+$ до некоторого дробного значения $2 + x$ ($x < 1$), система $\text{Yb-Si}(100)$ является модельной. Тонкопленочные структуры создавались при комнатной температуре (300 К). Ранее подобные исследования никем не проводились. Эксперименты были выполнены с помощью фотоэлектронного спектрометра и канала вывода синхротронного излучения Российской-Германской лаборатории, созданной на базе синхротрона BESSY II (Берлин, Германия). Полное энергетическое разрешение фотоэлектронного спектрометра (монокроматор плюс анализатор) составляло 150 meV. Регистрировались фотоэлектронные спектры основного Si $2p$ -уровня, спектры валентной зоны кремния и спектры $4f$ -уровня иттербия. В первом случае энергия фотонов была равна 130 eV. Для регистрации же спектров валентной зоны и $4f$ -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 $1 \Omega \cdot \text{cm}$. 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 $\text{Si}(100) 2 \times 1$. 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 0.01–0.08 монослоя в секунду. За один монослой атомов Yb принималось покрытие, содержащее $6.78 \cdot 10^{14}$ at/cm², что равно концентрации поверхностных атомов кремния на грани $\text{Si}(100)$. Регистрация фотоэлектронных спектров производилась при остаточном давлении в вакуумной камере $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

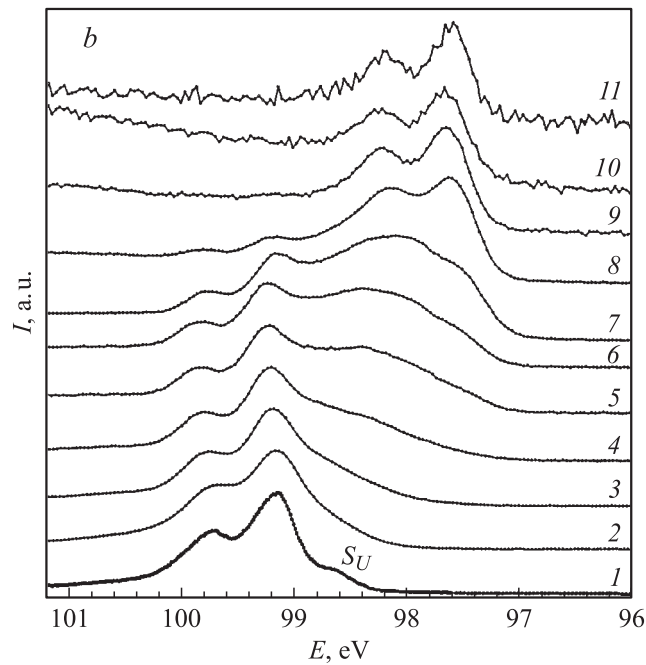
На рисунке, a и b приведены фотоэлектронные спектры, полученные для системы $\text{Yb-Si}(100)$. Каждый спектр нормирован на высоту максимального пика. Из рисунка, a следует, что напыление даже небольшого количества атомов Yb (спектр для $\theta = 0.15$) приводит к ослаблению особенностей валентной зоны и к появлению двух новых



Нормированные фотозлектронные спектры валентной зоны кремния и $4f$ -уровня иттербия (*a*) и основного $2p$ -уровня кремния (*b*) для системы $\text{Yb-Si}(100)$. Степень покрытия θ : 1 — 0, 2 — 0.15, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 0.7, 6 — 0.85, 7 — 1.0, 8 — 1.5, 9 — 3, 10 — 8, 11 — 20. Энергия фотонов $h\nu = 108$ eV (*a*) и 130 eV (*b*).

достаточно хорошо разрешенных пиков, обусловленных двухвалентными атомами Yb [1]. В интервале покрытий $0.15 < \theta \leq 1.5$ увеличение дозы осаждаемого металла приводит к исчезновению сигналов от валентной зоны и уширению пиков иттербия. Уширение пиков может быть следствием того, что атомы Yb занимают различные положения в формирующихся структурах. Такая ситуация может реализоваться, например, тогда, когда эти структуры неупорядочены.

При $\theta > 1.5$ спектры усложняются, увеличивается число видимых компонент в них, и при $\theta > 3$ они становятся такими же, как и спектры для толстых металлических пленок иттербия, осажденных на



Продолжение рисунка.

Та подложку [1]. Это свидетельствует о том, что на поверхности Si(100) при достаточно больших дозах формируется пленка металлического иттербия. Такой вывод подтверждается спектрами $2p$ -уровня кремния, приведенными на рисунке, *b*. Самый нижний из них получен для чистой поверхности кремния. Такая форма спектра, как было показано в целом ряде работ (например, [2,3]), является результирующей сигналов от атомов Si, находящихся на поверхности кристалла кремния, в приповерхностных его слоях и в объеме. Всего по последним данным [3] в формировании спектра $2p$ -уровня участвуют шесть компонент. Две из них обусловлены поверхностными димерами. Такие димеры, как известно, формируются в результате реконструкции типа 2×1 грани Si (100). В результате сложения всех шести компонент результирующий спектр имеет два пика с энергиями связи 99.2 и 99.8 eV и особен-

ность S_U (см. рисунок, b), лежащую в области меньших энергий связи. Эта особенность обусловлена димерами [4,5]. Ее форма зависит от совершенства поверхности кристалла и энергетического разрешения спектрометра.

Из спектров, приведенных на рисунке, b , следует, что напыление уже небольшого количества атомов Yb (спектр для $\theta = 0.15$) сопровождается ослаблением особенности S_U . Это означает, что атомы металла разрушают димеры. При дальнейшем увеличении степени покрытия вместо особенности S_U начинает (при $\theta \approx 0.3$) формироваться сначала длинный склон, который простирается в область малых энергий связи, а затем очень широкий пик, который при $\theta = 1$ является доминирующим в спектре. Этот пик с увеличением дозы осаждаемого металла смещается в сторону меньших энергий связи. При $\theta \geq 1.5$ вместо одного широкого появляются два узких, достаточно хорошо разрешенных пика, расстояние между которыми на шкале энергий равно аналогичной величине для чистой поверхности кремния, но которые смещены в область малых энергий связи на очень большую величину (1.5 eV).

Рассмотренную достаточно сложную картину эволюции спектров $2p$ -уровня кремния можно с уверенностью интерпретировать, если предположить, что при формировании системы $\text{Yb-Si}(100)$ происходят следующие процессы:

- а) перемешивание атомов Si и Yb на границе раздела;
- б) растворение атомов Si в металлической пленке иттербия;
- в) перенос заряда от электроположительных атомов Yb к электроотрицательным атомам Si и связанное с ним ослабление связи электронов, заселяющих $2p$ -уровень кремния.

Действительно, эволюция спектров $\text{Si } 2p$ -уровня в области покрытий $\theta < 1.5$ сводится к формированию очень широкого пика, лежащего правее пиков чистого кремния. Последнее свидетельствует о том, что произошел перенос заряда от осаждаемых атомов Yb к атомам Si . Очень же большая ширина пика является следствием того, что обуславливающие его атомы Si находятся на поверхности в различающихся по своей природе состояниях и соответственно с разными зарядами. Это может быть тогда, когда атомы кремния вместе с атомами Yb образуют неупорядоченную или, что то же самое, аморфную двухкомпонентную пленку. Очевидно, что в такой пленке энергия связи электронов, заселяющих $2p$ -уровень атомов кремния, будет меняться при переходе от одного состояния к другому. Если это изменение превысит величину

спин-орбитального расщепления для Si $2p$ -уровня (0.608 eV), то тогда экспериментально регистрируемые спектры будут иметь вместо двух один очень широкий пик.

При $\theta > 1.5$ происходит расщепление широкого пика на два узких. Это означает, что существенно уменьшилось количество типов состояний, в которых находятся атомы Si в растущей пленке. Такое уменьшение является, скорее всего, следствием того, что на поверхности начала формироваться достаточно упорядоченная пленка металлического иттербия, в которой растворены атомы Si.

Изложенные представления частично подтверждаются спектрами $4f$ -уровня иттербия (рис. 1, *a*), а также результатами проведенных нами структурных исследований. Так, на спектрах $4f$ -уровня в интервале покрытий $0.15 < \theta \leq 1.5$ увеличение дозы осажденного металла сопровождается уширением пиков. Это уширение свидетельствует о том, что атомы Yb занимают качественно различающиеся между собой положения в формирующейся пленке. В принципе, часть этих атомов может быть сегрегирована на поверхности металлической пленки. Однако концентрация таких атомов, скорее всего, невелика. Такой вывод можно сделать на основе результатов измерений работы выхода, проведенных в [6]. Согласно этим измерениям, изменения работы выхода при осаждении атомов Yb на Si(100) очень велики: при $\theta > 1$ они превышают 2 eV . Очевидно, что если бы концентрация электроотрицательных атомов Si на поверхности пленки иттербия имела значительную величину, то изменения работы выхода были бы заметно меньшими.

При $\theta > 3$ спектры Yb $4f$ -уровня идентичны спектрам объемного иттербия. Это указывает на то, что на поверхности сформировалась пленка металлического иттербия, в которой реализовался, как минимум, ближний порядок.

Согласно структурным исследованиям, при осаждении иттербия дифракционные рефлексы структуры 2×1 чистой реконструированной поверхности кремния исчезают при $\theta \approx 0.5$, а картина (1×1) , обусловленная решеткой объемных атомов Si, практически уже не наблюдается при $\theta \approx 1$. Эти результаты можно рассматривать как доказательство того, что при покрытиях $\theta \leq 1$ осаждение иттербия сопровождается образованием двухкомпонентной аморфной пленки, в которой перемешаны атомы Yb и Si.

При покрытиях $\theta \geq 3$, при которых, согласно спектрам рис. 1, *a*, формируется пленка металлического иттербия, на экране дифрак-

тометра был зарегистрирован только диффузный фон. Однако этот результат не противоречит сделанному на основании спектров рис. 1, *b* заключению, что при указанных покрытиях формируется более или менее упорядоченная пленка. Эта упорядоченность может носить ограниченный характер. Такой случай реализуется, например, тогда, когда пленка образована разориентированными кристаллитами. Ясно, что в приведенном примере дифракционная картина будет отсутствовать.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты показывают, что в субмонослойной области покрытий осаждение иттербия на реконструированную поверхность Si(100) 2×1 при 300 К приводит к разрушению димеров. Этот процесс сопровождается образованием аморфной пленки, в которой перемешаны атомы Yb и Si. При покрытиях $\theta > 1.5$ на поверхности формируется ограниченно упорядоченная пленка металлического иттербия, в которой растворены атомы Si. На всех этапах формирования системы происходит перенос заряда от атомов Yb к атомам Si, вызывающий смещение основного Si $2p$ -уровня. Особенно значителен этот сдвиг (на 1.5 eV) у атомов кремния, растворенных в металлической пленке.

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

Список литературы

- [1] Hofmann R., Henle W.A., Netzer F.P. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 7. P. 3857–3863.
- [2] Landemark E., Karlsson C.J., Chao Y.-C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. N 10. P. 1588–1591.
- [3] Pi T.-W., Ouyang C.-P., Wen J.-F. et al. // Surf. Sci. 2002. V. 514. P. 327–331.
- [4] Cheng C.-P., Hong I.-H., Pi T.-W. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 7. P. 4066–4071.
- [5] Nakamura K., Yeom H.W., Koh H. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 165332 (7 pages).
- [6] Kuzmin M., Perälä R.E., Laukkanen P., Vaara R.-L., Mittsev M.A., Väyrynen I.J. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 214. P. 196–207.