

Особенности формирования пленок иттербия на поверхности Si(111) при комнатной температуре

© Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев

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

E-mail: M. Kuzmin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2007 г.)

С помощью методов контактной разности потенциалов, электронной Оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов и термодесорбционной спектроскопии исследованы процессы, сопровождающие формирование пленок иттербия на поверхности Si(111) при комнатной температуре. Показано, что растущие пленки металла однородны по толщине и что растворение атомов Si в них практически отсутствует. Установлено, что ограниченная диффузия атомов кремниевой подложки в металлическую пленку Yb может происходить только при облучении поверхности первичными пучками высокоэнергетических электронов, применяемых в методе электронной Оже-спектроскопии. На основании полученных результатов сделан вывод, что наблюдавшиеся нами ранее размерные осцилляции работы выхода в тонкопленочных структурах Yb–Si(111) не могут быть обусловлены растворением атомов кремния в осаждаемой пленке иттербия.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского научного центра РАН.

PACS: 73.30.+y, 73.21.-b, 68.55.-a

В настоящее время проявляется значительный интерес к изучению размерных зависимостей свойств твердых тел. Так, в частности, в литературе содержится большое число работ, посвященных исследованию изменения объемных свойств кристаллов при уменьшении их размера. В то же время аналогичные исследования поверхностных свойств твердых тел до сих пор практически отсутствуют. Между тем такие исследования крайне важны с технологической точки зрения, так как при современной миниатюризации электронных приборов поверхность играет все более значимую роль.

Недавно в работе [1] нами было показано, что электронные свойства (в частности, работа выхода) пленок иттербия, нанесенных на кремниевую подложку Si(111)7 × 7 при комнатной температуре, немонотонно зависят от степени покрытия θ поверхности атомами металла, причем осциллирующий характер размерной зависимости работы выхода наблюдается в довольно широкой области толщин пленок (от 0 до 10 монослоев (ML)). Для объяснения природы этих осцилляций было высказано несколько предположений [1]. Согласно одному из них, немонотонные изменения работы выхода в тонкопленочной системе Yb–Si(111) могут быть обусловлены растворенными в пленке металла атомами кремния, поступающими в нее из подложки. Это предположение, однако, подробно проработано не было. Результаты же более ранних работ, в которых исследовалось формирование пленочных структур Yb–Si(111) при комнатной температуре и, в частности, диффузия атомов кремния в пленку иттербия [2–7], носят весьма противоречивый характер и поэтому не дают возможности подтвердить или опровергнуть указанное выше предположение, а также выяснить до конца механизм формирования этих структур.

В настоящей работе была поставлена задача определить, растворяются ли атомы кремния в пленке иттербия на разных стадиях формирования границы раздела Yb–Si(111) при комнатной температуре (300 K) и, если это растворение происходит, то чем оно стимулируется. Другой важной целью было выяснение возможной роли растворения в процессах формирования данной системы вообще и в немонотонных изменениях работы выхода пленок иттербия в частности. Для получения ответов на поставленные выше вопросы в работе был впервые апробирован способ влияния на величину растворения путем предварительного (т.е. до осаждения иттербия) напыления аморфной пленки атомов кремния на поверхность Si(111)7 × 7 (далее такие подложки будут обозначаться Si(111)- α). Этот способ основан на том, что для подложек Si(111)- α , поверхность которых неупорядочена, активационный барьер для диффузии атомов кремния в осаждаемые на них металлические пленки может быть существенно ниже, чем для Si(111)7 × 7.

1. Методика эксперимента

В работе были использованы методы контактной разности потенциалов (КРП), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС), которые были реализованы в описанной ранее сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $6 \cdot 10^{-11}$ Torr [8,9]. Кремниевые образцы были *n*-типа с удельным сопротивлением 1 и $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 K в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1450–1500 K. Нагрев производился

прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты поверхности исследуемых образцов производился с помощью ЭОС, а их поверхностная структура исследовалась с помощью ДМЭ. Работа выхода измерялась с помощью метода КРП.

Кремний испарялся из штабика размером $1 \times 1 \times 30$ mm, который укреплялся параллельно исследуемому образцу и нагревался пропусканием постоянного тока. Скорость осаждения атомов Si составляла ~ 1 ML/min. Ее калибровка осуществлялась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в термодесорбционных спектрах системы Si–W(100) [10]. Для регистрации последних были использованы текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность блоков с ориентацией в направлении [100].

Иттербий испарялся из танталовых ампул, нагреваемых танталовыми спиралями. Скорость осаждения обычно была 0.01 ML/s. Ее определение производилось с помощью метода ТДС по появлению особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [8]. Давление в вакуумной камере во время напыления Si и Yb не превышало $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. За один монослой ($\theta = 1$ ML) атомов Yb на поверхности подложек обоих типов (Si(111) 7×7 и Si(111)- α) была принята величина атомной плотности чистой нереконструированной грани Si(111) 1×1 , равная $7.84 \cdot 10^{14}$ cm $^{-2}$. Все результаты, приведенные далее в статье, были получены для непрогретых пленочных структур.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости работы выхода ϕ пленочных структур Yb–Si(111), полученные при напылении металла на подложку Si(111) 7×7 и на подложку Si(111)- α с предварительно нанесенными аморфными слоями кремния толщиной 0.5, 1 и 5 ML. За величину работы выхода чистой поверхности Si(111) 7×7 было принято значение $\phi = 4.63$ eV (указано стрелкой на рис. 1) [11]. Осаждение кремния на эту поверхность при комнатной температуре приводит к увеличению работы выхода до значения, равного 4.86 ± 0.03 eV (также отмечено стрелкой). Скорее всего, увеличение работы выхода для поверхности Si- α обусловлено уничтожением атомной структуры 7×7 , содержащей верхний слой положительно заряженных адатомов [12]. Отметим, что работа выхода поверхности Si(111)- α близка к аналогичным величинам для реконструкций Si(100) 2×1 и Si(111) 2×1 (4.87 eV [11]), в атомной структуре которых слой положительно заряженных адатомов также отсутствует.

Вид зависимостей $\phi = f(\theta)$, полученных при осаждении Yb на указанные выше подложки Si, свидетельствует о том, что характер изменения работы выхода и абсолютная величина ϕ в области покрытий θ , превыша-

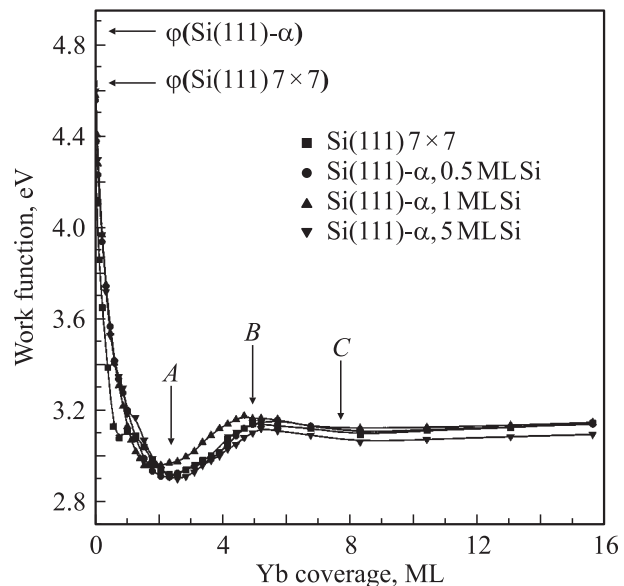


Рис. 1. Размерные зависимости работы выхода ϕ пленок Yb, осажденных на грань (111) Si-кристалла с различной поверхностной структурой.

ющих 1 ML, практически не зависят от начального состояния поверхности кремниевого кристалла. Как видно на рис. 1, в указанной области покрытий все приведенные на нем зависимости сохраняют свои основные особенности — максимумы и минимумы — наблюдающиеся при одних и тех же значениях на шкале θ . В частности, на всех этих зависимостях наблюдаются глубокий минимум A при $\theta \cong 2.5$ ML, максимум B при $\theta \cong 5$ ML и, наконец, слабый минимум C в области $\theta = 7.5$ –8 ML. Таким образом, работа выхода пленок Yb на грани (111) кремния немонотонно зависит от покрытия не только для упорядоченной поверхности (7×7), что было обнаружено ранее в [1], но и для неупорядоченной поверхности Si(111)- α . В области же покрытий $\theta < 1$ ML зависимости, полученные для подложек Si(111) 7×7 и Si(111)- α , различаются: для первой из них наблюдается еще один локальный минимум работы выхода при $\theta = 0.7$ ML, в то время как для поверхностей Si(111)- α подобного минимума не обнаружено.

Еще одним важным выводом из результатов метода КРП (рис. 1) является то обстоятельство, что в области θ , в которой фактически происходит насыщение зависимостей $\phi = f(\theta)$, работа выхода всех исследованных пленок имеет примерно одинаковую величину $\phi \cong 3.1$ eV. Поскольку величина ϕ связана с элементарным составом и шероховатостью поверхности формируемой пленки [13], указанный факт означает, что для структур, выращенных на Si(111) 7×7 и Si(111)- α , перечисленные выше свойства очень близки. Иными словами, элементарный состав поверхности и однородность по толщине пленок иттербия на Si(111) в области высоких θ не зависят от того, на какой из подложек (Si(111) 7×7

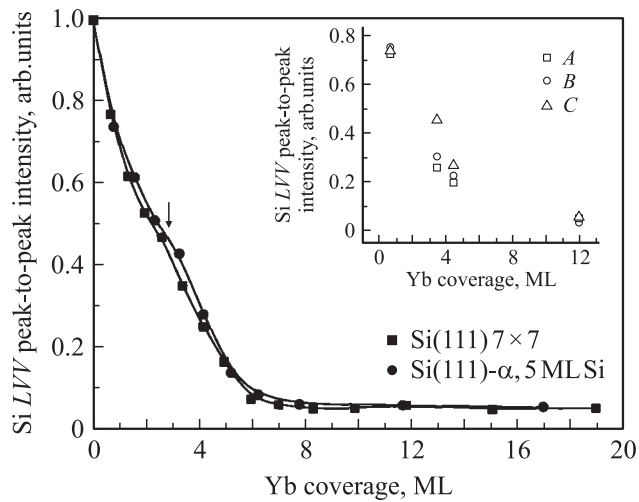


Рис. 2. Зависимость амплитуды Оже-сигнала Si LVV (92 eV) от количества осажденного металла для подложек Si(111)7 × 7 и Si(111)-α с аморфной пленкой толщиной 5 ML. На вставке показаны величины Оже-сигналов, полученные для режимов Оже-пушки A, B и C. Подробности см. в тексте.

или Si(111)-α) производилось их формирование. Так как величина ϕ для таких пленок близка к аналогичной величине для объемных трехмерных образцов Yb, можно предполагать, что поверхности исследованных пленок образованы атомами металла.

Для анализа элементного состава осаждаемой пленки более информативным, чем метод КРП, является метод ЭОС. В настоящей работе с помощью этого метода были прослежены зависимости интенсивности Оже-сигнала кремния от количества нанесенных на подложку атомов Yb. С этой целью для пленок Yb, формирующихся на поверхностях Si(111)7 × 7 и Si(111)-α с аморфным слоем кремния толщиной 5 ML, при различных покрытиях металла регистрировалась амплитуда peak-to-peak Оже-линии подложки Si LVV (кинетическая энергия Оже-электронов 92 eV). Полученные результаты представлены на рис. 2. На нем величины приведенных Оже-сигналов нормированы на значение амплитуды для чистого кристалла Si. Как видно, увеличение степени покрытия θ сопровождается для обеих зависимостей плавным уменьшением интенсивности Оже-линии Si, обусловленным все более возрастающей экранировкой подложки растущей пленкой, причем обе зависимости практически совпадают. Это означает, что механизм формирования и морфология пленок Yb, осажденных на Si(111)7 × 7 и Si(111)-α, очень близки. Кроме того, близость зависимостей рис. 2 свидетельствует о том, что количество атомов кремния, растворенных в осаждаемой пленке металла, не зависит от того, на какую из выбранных в нашем исследовании подложек (Si(111)7 × 7 или Si(111)-α) осаждается металлическая пленка. Иными словами, если растворение действительно происходит, количество продиффундировавших в металлическую пленку атомов Si примерно одинаково

для подложек с различной степенью упорядоченности исходной поверхности. Эти важные для настоящей работы выводы находятся в согласии с аналогичными выводами из результатов, полученных с помощью метода КРП (рис. 1). Таким образом, использование подложек Si-α, для которых, как можно было ожидать, активационный барьер для диффузии атомов Si в растущую пленку металла ниже, чем Si(111)7 × 7, фактически не приводит к более интенсивному растворению кремния в пленке Yb.

Анализ зависимостей Оже-сигнала кремния, представленных на рис. 2, позволяет сделать также ряд других важных заключений. Так, необходимо отметить, что на обеих зависимостях присутствуют следующие характерные особенности: 1) слабо выраженное плечо в области покрытий $\theta \cong 2-4$ ML (показано стрелкой); 2) остаточный Оже-сигнал от атомов Si в широкой области покрытий, начиная с $\theta = 8$ ML. Обращает на себя внимание, что этот сигнал не исчезает даже при самых высоких из исследованных в настоящей работе покрытиях (19 ML), а его величина (~ 0.05) остается неизменной при $\theta \geq 8$ ML. При объяснении этих особенностей следует учитывать, что средняя длина свободного пробега Оже-электронов с энергией 92 eV составляет, по данным [14], не более 6–7 Å, что на порядок меньше, чем средняя толщина пленки при $\theta = 19$ ML (~ 76 Å). Поэтому наличие остаточного Оже-сигнала может свидетельствовать о том, что либо пленка содержит продиффундировавшие в нее атомы Si, которые дают вклад в остаточный Оже-сигнал, либо она имеет островковый характер, а остаточный Оже-сигнал обусловлен подложкой. Так как величина Оже-пика остается постоянной во всем интервале покрытий от 8 до 19 ML (т.е. при увеличении толщины пленки более чем в 2 раза), второе из этих предположений представляется маловероятным. Следовательно, можно предполагать, что остаточный Оже-сигнал обусловлен растворенными атомами Si, которые сегрегируют в приповерхностной области растущей пленки. В пользу этого вывода свидетельствует также наличие плеча на зависимостях рис. 2, которое обусловлено началом диффузии атомов из подложки в пленку. Подобные особенности (плечо и наличие остаточного сигнала) наблюдались также и в более ранних исследованиях, выполненных с помощью ЭОС [5,7]. Таким образом, все изложенное выше дает основание утверждать, что пленка Yb содержит некоторое количество продиффундировавших в нее из подложки атомов Si.

Для того чтобы более глубоко понять причины, вызывающие перемешивание на границе раздела Yb–Si(111) и, как следствие этого, появление плеча на размерных Оже-зависимостях (рис. 2), мы выполнили дополнительный эксперимент с помощью ЭОС и провели сравнительный анализ полученных экспериментальных данных и ранее опубликованных результатов других авторов. В основе этого эксперимента лежали два предположения. Согласно им, перемешивание в системе Yb–Si(111)

может происходить в результате: а) локального разогрева образца, который обусловлен падающим первичным пучком электронов в методе ЭОС; в) электронно-стимулированных процессов, происходящих при взаимодействии этого пучка с поверхностью.

Очевидно, что в обоих случаях размерные зависимости, зарегистрированные с помощью ЭОС, будут иметь искаженный вид, приводящий к ложным выводам о растворении атомов Si в пленке металла. Для выяснения справедливости этих предположений необходимо было определить, как интенсивность I_p первичного пучка, а также его энергия E_p влияют на величину амплитуды Оже-сигнала Si. С этой целью в настоящей работе для пленок Yb на Si(111) 7×7 с различными покрытиями осаждаемого металла ($\theta = 1, 3.5, 4.5$ и 12 ML) регистрировалась величина Оже-сигнала кремния при различных значениях энергии пучка и его интенсивности (см. вставку к рис. 2). На этой вставке приведены величины амплитуд Оже-линий, полученных при $E_p = 1$ keV и $I_p = 0.07 \mu A$ (режим A, экспериментальные точки обозначены квадратами), $E_p = 1$ keV и $I_p = 0.5 \mu A$ (режим B, кружки) и $E_p = 5$ keV и $I_p = 2 \mu A$ (режим C, треугольники). Как видно из этих результатов, в области θ , в которой наблюдается плечо на Оже-зависимостях, амплитуда сигнала зависит от параметров падающего пучка: она возрастает при увеличении значений E_p и I_p , что непосредственно указывает на необходимость учета влияния первичных электронов в методе ЭОС на получаемые результаты. При больших же и меньших покрытиях (12 и 1 ML соответственно) такой зависимости не наблюдается. Все это позволяет утверждать, что плечо на зависимостях рис. 2 обусловлено первичным электронным пучком. Такой вывод подтверждается также тем, что изменения Оже-сигнала при переходе от режима A к B и от B к C являются необратимыми. Все сказанное означает, что сравнение результатов, полученных с помощью ЭОС (рис. 2) и КПП (рис. 1), строго говоря, некорректно.

Для дальнейшей проверки этого вывода был сопоставлен вид концентрационной зависимости Оже-сигнала, зарегистрированной методом ЭОС (рис. 2), с аналогичными экспериментальными данными, полученными с помощью какого-либо другого метода, в котором поверхность образца не подвергается облучению высокоэнергетическим пучком электронов. Подходящие для такого сравнения данные содержатся в работе [2], выполненной с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) с применением синхротронного излучения. В ней для системы Yb-Si(111) при комнатной температуре и при различных толщинах пленки металла были зарегистрированы спектры 2p-уровня кремния в интервале энергии фотонов $118 \leq h\nu \leq 150$ eV. Концентрационная зависимость интенсивности Si 2p-линии из [2] вместе с аналогичной зависимостью интенсивности Оже-линии Si, полученной в настоящей работе при использовании режима Оже-пушки A, приведена на рис. 3. Видно, что интенсивность Si2p-линии, во-первых, более

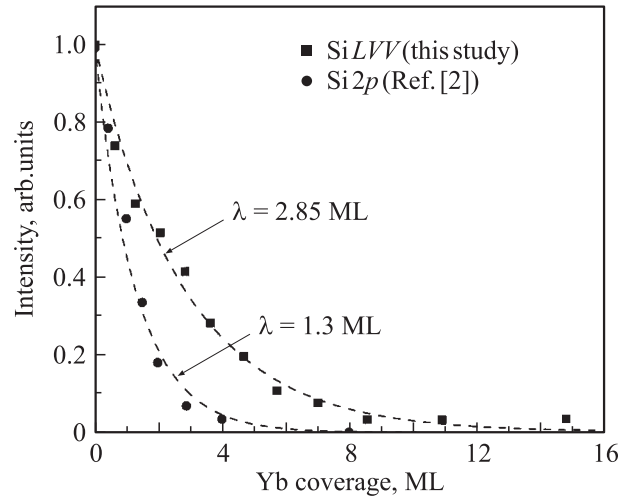


Рис. 3. Концентрационные зависимости амплитуд Оже-сигнала Si LVV и фотоэлектронной Si 2p-линии, полученные для системы Yb-Si(111) 7×7 в настоящей работе с помощью ЭОС и в работе [2] с помощью ФЭС соответственно. Штриховыми линиями показаны расчетные зависимости, полученные с помощью формулы (1) для различных значений глубины выхода электронов λ .

резко зависит от толщины пленки металла, чем Оже-сигнал кремния. Во-вторых, указанная интенсивность обращается в нуль при 8 ML. Как показал проведенный нами расчет, зависимость, полученная с помощью ФЭС, является экспонентой. Она может быть достаточно точно описана с помощью формулы, которая справедлива для случая послойного (2D) роста пленки на химически неактивной подложке, когда перемешивание между атомами адсорбата и подложки отсутствует [15]:

$$I = \exp\left(-\frac{\theta}{\lambda}\right), \quad (1)$$

где I — нормированная интенсивность сигнала от атомов подложки, λ — глубина выхода регистрируемых фото- или Оже-электронов (в ML). Как видно на рис. 3, наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными ФЭС наблюдается при $\lambda = 1.3$ ML. Если толщину монослоя атомов осаждаемого металла принять равной 3.86 \AA (диаметр атома Yb), то указанное значение λ будет соответствовать длине свободного пробега 5 \AA . Эта величина очень хорошо согласуется с литературными данными [14]. Таким образом, анализ результатов ФЭС показывает, что пленка Yb растет послойно, а перемешивание отсутствует или оно очень незначительно. Эти результаты также означают, что главной причиной появления плеча и остаточного сигнала от продифундировавших в пленку иттербия атомов Si на Оже-зависимостях рис. 2 и 3 является первичный пучок электронов, который стимулирует растворение атомов кремния в пленке. Очевидно, что наличие плеча и остаточного сигнала на Оже-зависимостях приводит

к тому, что эти кривые существенно хуже описываются формулой (1), а значение глубины выхода λ , полученное из их количественного анализа, оказывается завышенным. Так, для сравнения приведем эффективную величину λ , полученную при попытке описать Оже-зависимость на рис. 3 с помощью выражения (1). Ее значение оказалось равным 2.85 ML, что соответствует 11 Å. Эта величина почти в 2 раза выше истинной длины свободного пробега для Оже-электронов с энергией 92 eV (6–7 Å [14]).

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе результатов можно сделать следующие выводы.

1) В системе Yb–Si(111), формирование которой проводится при комнатной температуре, перемешивание практически отсутствует, а пленка металла растет послойно.

2) Размерные осцилляции работы выхода поверхности такой пленки не могут быть обусловлены атомами Si, растворенными в ней.

3) При интерпретации экспериментальных результатов, полученных с помощью метода ЭОС для реакционных тонкопленочных систем металл–полупроводник, подобных системе Yb–Si(111), необходимо учитывать влияние первичного пучка электронов на амплитуду регистрируемых Оже-сигналов. Искажение этих результатов возможно вследствие локального разогрева и/или электронно-стимулированных процессов в области границы раздела, что может приводить к взаимной диффузии атомов подложки и адсорбата и как следствие к ошибочным выводам.

Список литературы

- [1] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).
- [2] G. Rossi, J. Nogami, I. Lindau, L. Braicovich, I. Abbati, U. del Pennino, S. Nannarone. J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 781 (1983).
- [3] I. Chorkendorff, J. Kofoed, J. Onsgaard. Surf. Sci. **152/153**, 749 (1984).
- [4] L. Braicovich, I. Abbati, C. Carbone, J. Nagami, I. Lindau. Surf. Sci. **168**, 193 (1986).
- [5] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1942 (1991).
- [6] R. Hofmann, W.A. Henle, F.P. Netzer, M. Neuber. Phys. Rev. B **46**, 3857 (1992).
- [7] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 1672 (1997).
- [8] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [9] T.V. Krachino, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. Appl. Surf. Sci. **182**, 115 (2001).
- [10] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **5**, 7 (1987).
- [11] Handbook on Semiconductors. V. 2. Optical properties of semiconductors / Ed. M. Balkanski. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1994). 857 p.

- [12] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi. J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985); Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [13] R. Smoluchowski. Phys. Rev. **60**, 661 (1941).
- [14] W. Mönch. Springer-Verlag series in surface science. V. 22. Semiconductor surfaces and interfaces. Berlin–Heidelberg (1993). 366 p.
- [15] R. Kern, G. LeLay, J.J. Metois. Current topic in material science. V. 3. Basic mechanisms in the early stages of epitaxy / Ed. E. Kaldis. North-Holland (1979). P. 131.