

Немонотонные размерные зависимости работы выхода нанопленок иттербия, осаждаемых на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ при комнатной температуре

© 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.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2007 г.)

Изучены зависимости работы выхода нанопленок иттербия от их толщины. Пленки наносились при комнатной температуре на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ кремниевых образцов с различным уровнем легирования и типом проводимости (*n*- и *p*-типа). Показано, что зависимости носят ярко выраженный немонотонный характер, не зависящий от типа используемого кремния. Установлено, что амплитуда немонотонных изменений работы выхода связана с микрошероховатостью поверхности наносимых слоев: более гладким пленкам соответствуют большие амплитуды. Изучены изменения работы выхода пленок, вызываемые наносимыми на их поверхность электроотрицательными атомами Si. Выяснено, что знак изменения зависит от толщины пленок. Такой необычный на первый взгляд факт обусловлен в конечном счете тем, что распределение электронной плотности на границе раздела металлическая пленка–вакуум немонотонно зависит от количества осажденного иттербия. Эта немонотонность является проявлением стоячих волн электронной плотности (осцилляции Фриделя), генерируемых в пленках границей раздела иттербий–кремний.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского научного центра РАН.

PACS: 73.30.+y, 61.14.Hg, 79.20.Fv

В настоящее время уделяется значительное внимание исследованиям изменений объемных свойств твердых тел при уменьшении их размеров. Такое внимание обусловлено в первую очередь потребностями современных нанотехнологий. Значительно меньше исследований посвящено размерным модификациям свойств поверхности твердых тел. А между тем такие модификации могут играть не менее важную роль в современных технологиях, чем размерные изменения свойств объема. Так, например, даже небольшие изменения работы выхода поверхности могут вызвать экспоненциальное увеличение скорости гетерогенных каталитических реакций [1].

В нашей недавней работе [2] были начаты исследования немонотонных размерных зависимостей работы выхода нанопленок иттербия, осаждаемых на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ при комнатной температуре. Было высказано предположение, что указанные немонотонности обусловлены осцилляциями Фриделя (осцилляциями электронной плотности), генерируемыми в пленках границей раздела $\text{Yb-Si}(111)$. Для подтверждения этого предположения было проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретически предсказываемыми немонотонными зависимостями электронной плотности от расстояния до границы раздела. Это сопоставление показало, что имеется согласие в ходе экспериментальных зависимостей работы выхода и изменениями электронной плотности на поверхности пленок при увеличении их толщины.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению структур $\text{Yb-Si}(111)7 \times 7$, создаваемых при комнатной

температуре. Одной из ее задач было изучение размерных изменений работы выхода нанопленок иттербия, которые осаждаются на кремниевые подложки, имеющие различный уровень легирования и тип проводимости (образцы с проводимостью *n*- и *p*-типа). Целью этих экспериментов было установить, зависит ли амплитуда осцилляций работы выхода от положения уровня Ферми в объеме кремния или электронные процессы в объеме металлических пленок и на их границе раздела металл–вакуум будут целиком определяться пиннингом уровня Ферми на поверхности кремния.

Другой задачей работы было изучение возможности тестирования электронного состояния поверхности металлических нанопленок с помощью атомов Si. В принципе, такое тестирование может быть основано на том, что атомы Si имеют значительную электроотрицательность. Поэтому их адсорбция на поверхности пленок иттербия, имеющих малую работу выхода, должна сопровождаться переносом заряда от металла к атомам кремния и соответствующим ему ростом работы выхода. Однако для металлических нанопленок, на электронное состояние поверхности которых оказывают влияние волны электронной плотности, генерируемые границей раздела, изменение работы выхода (включая его знак) при адсорбции может немонотонно зависеть от толщины пленок. Исследование этих немонотонных зависимостей может дать дополнительную информацию о волнах зарядовой плотности в объеме и на поверхности металлических нанопленок.

Наконец, третьей задачей работы было составление полученных в ней результатов с теоретическими и экспериментальными данными для осцилляций работы выхода тонких металлических слоев, обусловленных квантово-размерными эффектами. Цель такого сопоставления: показать, что полученные в нашей предыдущей и настоящей работах результаты нельзя объяснить квантово-размерными эффектами.

1. Методика эксперимента

Исследования проводились с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и метода измерения контактной разности потенциалов, который, как известно, дает возможность измерять разность работы выхода $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$ чистой поверхности (ϕ_0) какой-либо подложки и работы выхода этой же подложки, покрытой тонкими пленками (ϕ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $6 \cdot 10^{-11}$ Торр, описанной в [3].

В экспериментах использовались кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопротивление 1, 7.5 и 20 $\Omega \cdot \text{cm}$) и *p*-типа (удельное сопротивление 4 и 10 $\Omega \cdot \text{cm}$). Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 К в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1450–1500 К. Нагрев производился прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Иттербий испарялся из танталовых ампул, нагреваемых танталовыми спиралями. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало $6 \cdot 10^{-10}$ Торр. Скорость осаждения иттербия на кремниевые образцы обычно составляла 0.01 монослоя в секунду (ML/s). Калибровка потока адсорбата производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [4]. За один монослой (покрытие $\theta = 1$ ML) атомов Yb на Si(111) была принята величина концентрации адсорбированных атомов $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

2. Результаты и их обсуждение

Напыление иттербия на поверхность кремния производилось, как уже указывалось, при комнатной температуре. Как показали структурные исследования, при таких условиях сначала при 0.1–0.2 ML исчезают рефлексы дифракционной картины 7×7 , а затем при $\theta = 1$ ML — рефлексы картины 1×1 . Никаких новых дифракционных рефлексов обнаружено не было. Эти результаты

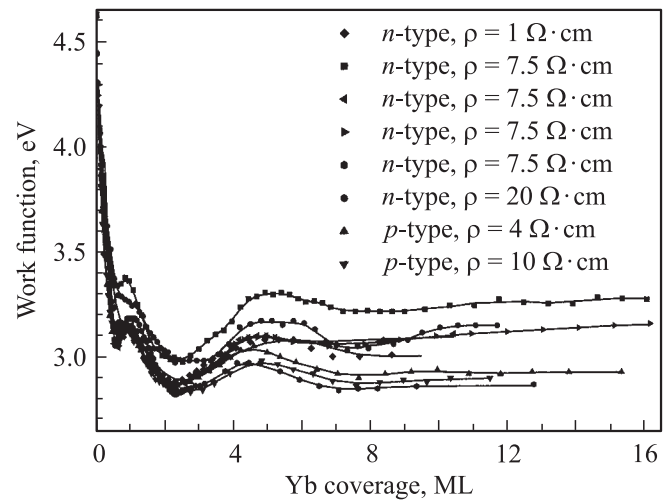


Рис. 1. Размерные зависимости работы выхода пленок иттербия, наносимых на поверхность Si(111) 7×7 кремниевых образцов, имеющих различный уровень легирования и тип проводимости. Удельное сопротивление ρ образцов и тип проводимости указаны на рисунке. Для кремния *n*-типа с $\rho = 7.5 \Omega \cdot \text{cm}$ приведены результаты измерений на нескольких образцах

свидетельствуют о том, что дальний порядок в пленках иттербия, полученных указанным способом, отсутствует. Следовательно, либо пленки являются полностью аморфными, либо в них присутствует только ближний порядок.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости работы выхода для всех перечисленных выше типов образцов. Значения ϕ вычислялись из измеренных методом КРП величин $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$. При этих вычислениях использовалось значение $\phi_0 = 4.63 \text{ eV}$ для Si(111) 7×7 , которое, согласно [5], при всех концентрациях легирующей примеси, меньших 10^{19} cm^{-3} , не зависит от типа примеси и уровня легирования. Видно, что все зависимости имеют ярко выраженный немонотонный характер и что положение максимумов и минимумов на шкале покрытий не зависит от типа используемого кремния. Это свидетельствует о том, что характер приведенных кривых не зависит от уровня легирования и типа легирующей примеси. Амплитуда же осцилляций работы выхода меняется от образца к образцу вне зависимости от типа используемого кремния. Меняется также значение работы выхода на плато приведенных зависимостей (большие толщины пленок). Последнее свидетельствует о том, что микрошероховатость пленок, создаваемых на разных образцах, различна. Учитывая, что более гладким поверхностям соответствует большее значение работы выхода [6] и наоборот, можно проследить связь амплитуды осцилляций работы выхода с шероховатостью пленок. В настоящей работе это было сделано путем сопоставления значений $\phi(\text{pl})$ на плато и амплитуд осцилляции работы выхода. В качестве величины амплитуды осцилляций $\Delta\phi(\text{osc})$ при таком

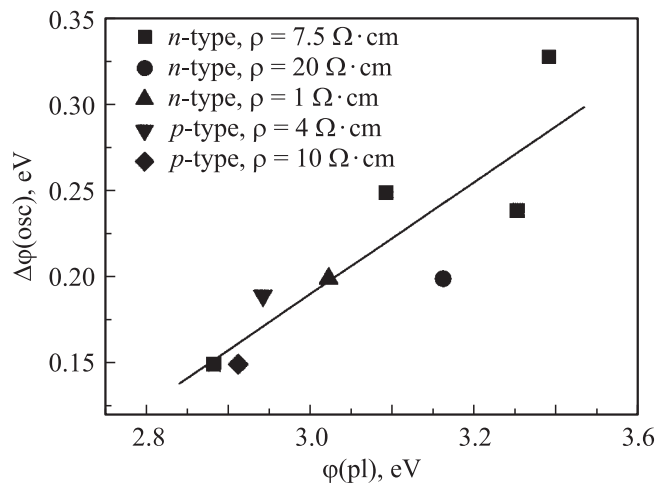


Рис. 2. Зависимость амплитуды осцилляций $\Delta\phi(\text{osc})$ (см. текст) работы выхода от значений работы выхода $\phi(\text{pl})$ на плато зависимостей рис. 1 (большие толщины пленок). Удельное сопротивление ρ образцов и тип проводимости указаны на рисунке.

сопоставлении использовалась разность работ выхода в максимуме зависимостей рис. 1 при покрытии 5 ML и глубоком минимуме при 2.5 ML. Результаты сопоставления приведены на рис. 2. Видно, что существует четкая прямая связь между значениями $\Delta\phi(\text{osc})$ и $\phi(\text{pl})$. Это свидетельствует о том, что при уменьшении микрорoughности поверхности пленок амплитуда осцилляций работы выхода значительно (в несколько раз) возрастает. Причем такая связь не зависит от типа используемого кремния. Отмеченные особенности легко могут быть объяснены, если допустить, что немонотонный ход работы выхода обусловлен осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела металл-кремний. Именно в этом случае амплитуда осцилляций работы выхода будет тем больше, чем более однородной по толщине является пленка. Для дальнейшего подтверждения этих выводов были проведены эксперименты, в которых изучалось влияние атомов Si на работу выхода пленок иттербия. Как уже указывалось во Введении к настоящей статье, при наличии волн электронной плотности характер влияния адсорбированных атомов Si на работу выхода нанопленок может, в принципе, меняться при изменении их толщины. Кремний напылялся на пленки, имеющие три характерные толщины: 2.5 ML (эта толщина соответствует самому глубокому минимуму зависимостей рис. 1), 5.0 ML (максимум) и 7.4 ML (мелкий минимум). Эти эксперименты были выполнены на образцах, изготовленных из кремния КЭФ-1. На рис. 3 приведены полученные результаты. Из этого рисунка следует, что существует качественное различие в ходе зависимости работы выхода пленок иттербия от количества напыленного кремния в минимумах и максимуме зависимостей рис. 1. В первом случае величина ϕ растет, в то время как во втором — уменьшается. При объяснении этих необычных на первый взгляд результатов необходимо учитывать,

что работа выхода металла определяется положением уровня Ферми в объеме и двойным (или дипольным) слоем, который образован верхним слоем положительно заряженных ионов металла и электронами, смещенными относительно указанных ионов в сторону вакуума. Для перемещения электронов через двойной слой необходимо совершить определенную работу, которая входит как составная часть в величину ϕ . Результаты, приведенные на рис. 3 (так же как и на рис. 1), могут быть логично объяснены, если предположить, что осцилляции электронной плотности немонотонно влияют на мощность дипольного слоя. Это может иметь место тогда, когда в одних случаях они смещают электронное облако в сторону кристаллической решетки, а в других — в сторону вакуума. Очевидно, что в первом случае работа выхода будет меньше, чем во втором.

На состоянии двойного слоя, а следовательно, и на величину работы выхода могут оказывать влияние, как известно, адсорбированные атомы. Знак и величина изменений работы выхода, вызываемых этими атомами, зависит от знака и величины заряда, локализуемого на адсорбированных частицах при их взаимодействии с поверхностью, а также от равновесного расстояния между ними и подложкой. Если атомы при адсорбции приобретают отрицательный заряд, то, скорее всего, это будет происходить за счет электронов двойного слоя. В этом случае влияние адатомов на мощность двойного слоя, а следовательно, и на работу выхода может быть двояким. Так, если расстояние между адатомами и поверхностью больше, чем расстояние между разноименными зарядами в двойном слое, существующем на чистой поверхности, то переход электронов из этого слоя на адатомы будет сопровождаться ростом работы выхода. В противоположном случае эффект будет обрат-

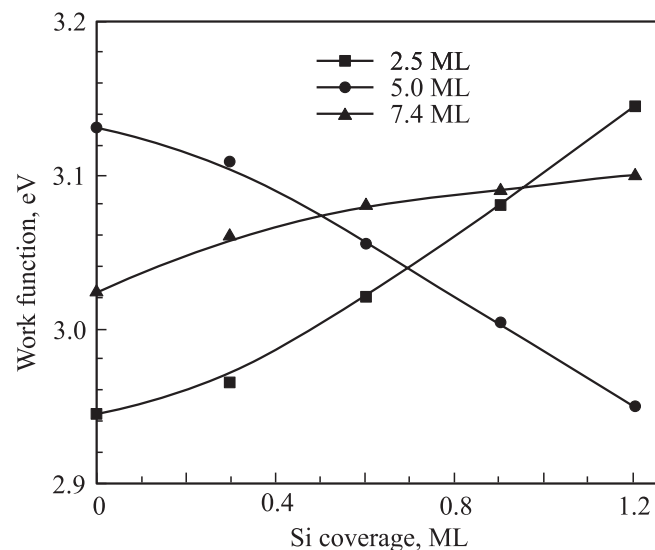


Рис. 3. Зависимости работы выхода пленок иттербия от количества напыленных на их поверхность атомов Si для покрытий металла 2.5 ML (глубокий минимум на рис. 1), 5 ML (максимум) и 7.4 ML (мелкий минимум).

ным. Из сказанного следует важный, ранее никем не делавшийся, вывод: отрицательно заряженные адатомы могут, в принципе, не только повышать работу выхода, но и понижать ее. Этот вывод дает возможность легко объяснить результаты, полученные в настоящей работе при изучении влияния адсорбированных атомов Si на работу выхода пленок иттербия различной толщины. Действительно, как уже было отмечено, минимумы на размерных зависимостях работы выхода этих пленок обусловлены тем, что электронное облако поверхностного дипольного слоя благодаря осцилляциям Фриделя смещено в сторону кристаллической решетки. Это смещение может быть столь значительным, что расстояние между отрицательно заряженными адатомами Si и поверхностью окажется больше аналогичного расстояния для центра электронного облака. В этом случае осаждение кремния на пленку должно сопровождаться ростом работы выхода, как это и происходит в случае исследованной в настоящей работе системы при 2.5 и 7.4 ML.

В максимуме размерных зависимостей работы выхода при 5.0 ML картина иная. При указанном покрытии центр электронного облака смещен осцилляциями Фриделя в сторону вакуума настолько, что его расстояние до поверхности становится больше аналогичного расстояния для адатомов Si. Ясно, что в этом случае напыление кремния на иттербиевую пленку должно сопровождаться уменьшением работы выхода, как это в действительности и происходит.

Очевидно, что проведенное рассмотрение экспериментальных результатов и выяснение их физического смысла показали: немонотонные размерные изменения работы выхода пленок иттербия действительно обусловлены осцилляциями электронной плотности, генерируемыми границей раздела металл–кремний. Кроме того, исследование адсорбции атомов Si показали, что смещение электронной плотности в сторону поверхности или от поверхности, вызываемые осцилляциями Фриделя, в принципе, способны обусловить изменения адсорбционных, каталитических и других свойств поверхности. И что самое главное, целенаправленное достижение этих свойств может осуществляться путем изменения толщины нанопленок.

Представляется необходимым (как это было отмечено во Введении) более детально, чем это было сделано в нашей предыдущей работе [2], сопоставить полученные нами экспериментальные данные с результатами теоретических и экспериментальных исследований размерных изменений работы выхода, обусловленных квантово-размерными эффектами [7–12]. Все известные нам теоретические расчеты выполнены для свободных, не находящихся на подложках, тонких пленках [7–11]. Основные выводы, которые следуют из этих расчетов, сводятся к следующему:

- а) работа выхода при увеличении толщины пленки меняется немонотонно;
- б) период осцилляций мало меняется при увеличении количества слоев в пленках;

с) заметные осцилляции предсказываются для сравнительно толстых пленок (вплоть до 16 ML);

д) амплитуда осцилляций уменьшается достаточно медленно при увеличении количества слоев в нанопленках.

Примерно такие же выводы можно сделать и при анализе единственной (насколько это известно авторам статьи) экспериментальной работы [12], в которой изучались пленки Ag на подложке Fe(100). В этой работе было найдено, что размерные изменения работы выхода наблюдаются еще при 22 ML. Амплитуда осцилляций при всех толщинах, как правило, не превышает 0.1 eV.

Перечисленные результаты существенно отличаются от данных наших работ. Согласно последним:

а) период осцилляций возрастает при увеличении покрытия;

б) осцилляции затухают быстрее, чем при квантово-размерном эффекте: они наблюдаются в области покрытий, меньших 10 ML;

с) амплитуда осцилляций может быть значительной (до 0.45 eV).

Проведенное сравнение дает возможность подтвердить вывод, сделанный в нашей предыдущей работе [2]: немонотонные размерные изменения работы выхода, наблюдающиеся для системы Yb–Si(111), являются проявлением осцилляций Фриделя, генерируемых границей раздела иттербий–кремний. Достаточно большая амплитуда немонотонных изменений работы выхода обусловлена значительной мощностью двойного слоя, образующегося на границе раздела при переносе заряда от иттербия к кремнию.

Таким образом, в настоящей работе изучены размерные немонотонные зависимости работы выхода нанопленок иттербия, осаждаемых при комнатной температуре на поверхность Si(111) 7×7 кремниевых образцов, имеющих различный уровень легирования и тип проводимости (*n*- и *p*-тип). Показано, что на разных образцах характер зависимостей одинаков. Установлено, что амплитуда немонотонных изменений работы выхода зависит от микрошероховатости поверхности наносимых слоев: более гладким пленкам соответствуют большие амплитуды. Изучено влияние наносимых на поверхность пленок иттербия атомов Si на работу выхода. Выяснено, что знак изменения работы выхода ϕ зависит от толщины пленок. Так, при толщинах, соответствующих минимумам зависимостей работы выхода (2.5 и 7.4 ML), величина ϕ при напылении кремния возрастает, в то время как в максимуме (5 ML) зависимостей — уменьшается. Столь необычный характер влияния электроотрицательных атомов Si на работу выхода вызван в конечном счете тем, что распределение электронной плотности на границе раздела металлическая пленка–вакуум немонотонно зависит от количества осажденного иттербия. Эта немонотонность является проявлением стоячих волн электронной плотности (осцилляции Фриделя), генерируемых в пленках границей раздела иттербий–кремний.

Список литературы

- [1] H.-R. Tang, W.-W. Wang, K.-N. Fan. Chem. Phys. Lett. **355**, 410 (2002).
- [2] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).
- [3] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТТ **37**, 1030 (1995).
- [4] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [5] Handbook on semiconductors. V. 2. Optical properties of semiconductors / Ed. M. Balkanski. Elsevier. North-Holland, Amsterdam (1994). 857 p.
- [6] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности / Пер. с англ. Мир, М. (1989). 568 с.
- [7] F.K. Schulte. Surf. Sci. **55**, 427 (1976).
- [8] P.J. Feibelman. Phys. Rev. B **27**, 1991 (1983).
- [9] P.J. Feibelman, D.R. Heman. Phys. Rev. B **29**, 6463 (1986).
- [10] J.C. Doettger. Phys. Rev. B **53**, 13 133 (1996).
- [11] A. Kieina, J. Peisert, P. Scharoch. Surf. Sci. **432**, 54 (1999).
- [12] J.J. Pagel, C.M. Wei, M.Y. Chou, D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang. Phys. Rev. B **66**, 233 403 (2002).