

Особенности взаимодействия европия с поверхностью Si(111)

© А.Ю. Григорьев, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, С.А. Горовиков, В.К. Адамчук

Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 4 августа 1997 г.)

С помощью методов Оже-электронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и дифракции медленных электронов были исследованы процессы формирования системы Eu/Si(111) при постепенном увеличении толщины слоя металла от 0.5 до 60 монослоев, напыленного на поверхность кремния при комнатной температуре, и после прогрева при температурах вплоть до 900°C. Показано, что при комнатной температуре рост пленки проходит через три стадии в зависимости от толщины слоя Eu: хемосорбция металла, взаимная диффузия атомов металла и подложки и аккумуляция металла на поверхности системы. После прогрева сверхтонких пленок Eu (около 1 монослоя), напыленных при комнатной температуре, атомы металла упорядоченно располагаются на поверхности кремния, слабо взаимодействуя при этом между собой. После прогрева слоев Eu значительной толщины (свыше 15 монослоев) на поверхности кремния, формируются силициды, структура которых зависит от температуры прогрева системы.

Взаимодействуя с поверхностью кремния, редкоземельные металлы (РЗМ) образуют силициды, которые обладают рядом уникальных физико-химических свойств, среди которых можно назвать необычайно низкий барьер Шоттки (0.3–0.4 eV) на контакте между силицидами РЗМ и поверхностью кремния *n*-типа, хорошую электро- и теплопроводность и довольно низкую температуру формирования [1–3].

Данная работа посвящена изучению особенностей взаимодействия Eu с поверхностью кремния. Eu двухвалентен в обычном состоянии и сохраняет свою двухвалентность при взаимодействии с кремнием, а в химических соединениях обнаруживает поведение, близкое к поведению *s*-металлов. В этом проявляется его отличие от большинства РЗМ. В настоящей работе основное внимание уделяется исследованию электронной и кристаллической структуры систем, состоящих из тонкого слоя Eu на поверхности Si(111) 7 × 7, в зависимости от температуры отжига и толщины слоя металла. Для изучения электронной структуры, формирующихся систем, в работе использовались методы Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭ), а для исследования кристаллической структуры поверхности — метод дифракции медленных электронов (ДМЭ).

1. Особенности эксперимента

Исследования, результаты которых представлены в данной работе, были проведены *in situ* в сверхвысоком вакууме при давлении $(1-2) \cdot 10^{-10}$ Торр. Образец представлял собой пластину размером 7 × 5 × 0.2 mm полированной грани (111) кремния *n*-типа, допированного As с удельным сопротивлением 0.002 Ω · см. Напыление Eu велось путем испарения из кварцевого тигля. Контроль потока испаряемого вещества на поверхность Si осуществлялся при помощи пьезокварцевых весов. Образец прогревался путем прямого пропускания постоянного тока через кремниевую пластину. Температура

прогрева задавалась величиной тока, пропускаемого через образец. Соответствие тока температуре прогрева было установлено в предварительных калибровочных экспериментах при помощи оптического пирометра. Поверхность кремния очищалась кратковременным высокотемпературным отжигом при температуре около 1100°C. Чистота и кристаллическое совершенство поверхности Si(111) 7 × 7 в ходе экспериментов контролировались по Оже-спектрам и ДМЭ.

Для измерения Оже-спектров и спектров ХПЭ применялся четырехсеточный полусферический анализатор электронов с задерживающим полем с энергетическим разрешением 0.25% и нормальным падением электронного пучка на образец. Конструкция анализатора позволяла также наблюдать ДМЭ. Более подробно конструкция анализатора и установки описана в [4]. Приводимые в настоящей работе Оже-спектры снимались в виде dN/dE при энергии первичных электронов 1 keV. Спектры ХПЭ снимались в виде dN/dE при энергии первичных электронов 200 eV и затем, при помощи математической обработки были приведены к виду d^2N/dE^2 .

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a* показаны некоторые Оже-спектры системы Eu/Si(111) для разных толщин слоев Eu (1, 7, 15 и 60 монослоев, 1 монослой $\approx 3.8 \text{ \AA}$), напыленного на поверхность Si при комнатной температуре и Оже-спектр чистой поверхности Si(111) 7 × 7 в диапазоне кинетических энергий от 60 до 150 eV. Выбранный диапазон энергий позволяет одновременно наблюдать в спектрах $L_{23}VV$ -пик кремния при энергии около 92 eV и Оже-пики европия: при энергии 82 eV (обусловленный Оже-переходами $N_1N_{45}N_{45}$ и $N_{45}O_{23}O_{23}$), при энергии около 103 eV (обусловленный $N_{45}O_{23}N_{67}$ и $N_{45}O_{23}V$ Оже-переходами) (в дальнейшем *NON*-пик), $N_{45}N_{67}N_{67}$ -Оже-пик с энергией 122 eV и пики с энергиями 129 и 135 eV, которые обусловлены рекомбинацией дырок между 4*d*- и 4*f*-уровнями. В дальнейшем

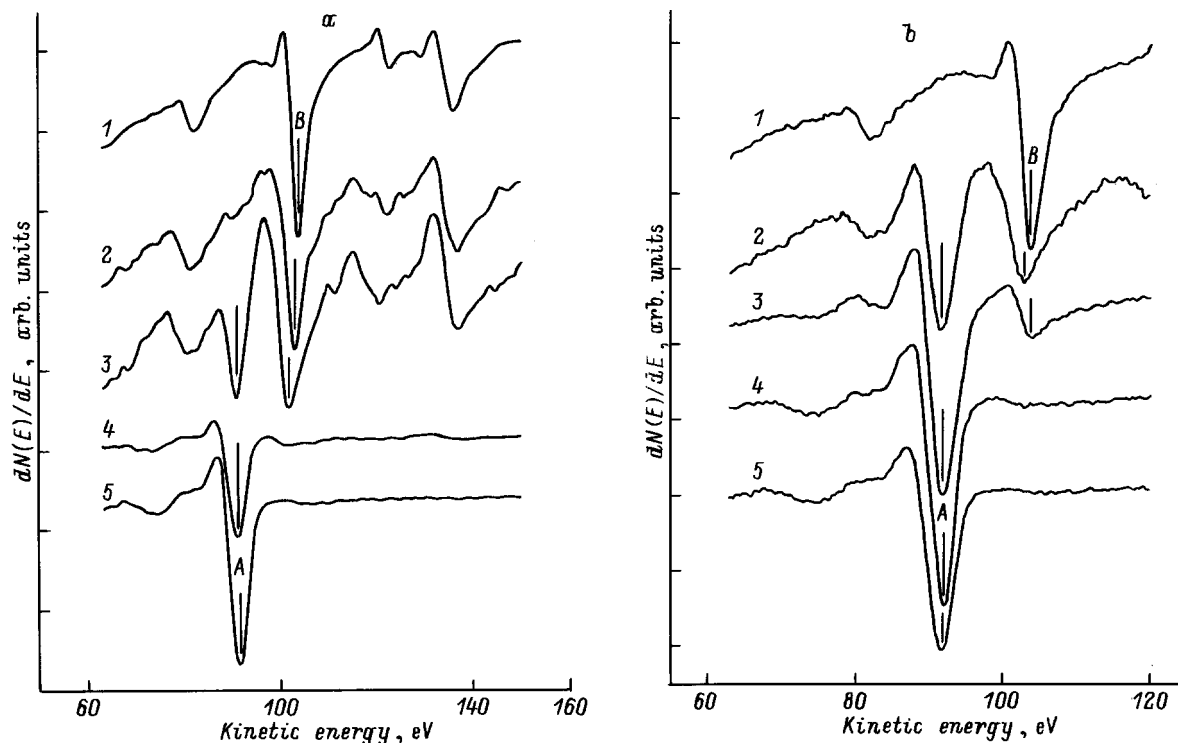


Рис. 1. Оже-спектры системы Eu/Si(111). *a* — для разной толщины слоя Eu, напыленного при комнатной температуре ($E_p = 1$ keV): 1 — 60 монослоев Eu, 2 — 15 монослоев Eu, 3 — 7 монослоев Eu, 4 — 1 монослой Eu, 5 — чистая поверхность Si(111) 7×7 , A — $L_{23}VV$ -пик Si ($E = 91.8$ eV), B — $N_{45}O_{23}N_{67}$ -пик Eu ($E = 103$ eV); *b* — после прогрева при разных температурах слоя Eu различной толщины, напыленного при комнатной температуре ($E_p = 1$ keV): 1 — 60 монослоев Eu без прогрева, 2 — 15 монослоев Eu и прогрев при 400°C , 3 — 15 монослоев Eu и прогрев при 700°C (структура 2×2), 4 — 1 монослой Eu и прогрев при 500°C (структура 3×1), 5 — чистая поверхность Si(111) 7×7 , A — $L_{23}VV$ -пик Si ($E = 91.8$ eV), B — $N_{45}O_{23}N_{67}$ -пик Eu ($E = 103$ eV).

среди пиков европия основное внимание при описании процессов, происходящих в системе Eu/Si(111), будет уделяться *NON*-пику Eu, так как он обладает наибольшей из всех Оже-пиков Eu интенсивностью и несет в себе информацию о валентной зоне. Из сравнения спектров, показанных на рис. 1, *a*, видно, что с ростом толщины слоя Eu амплитуда $N_{45}O_{23}N_{67}$ -пика европия растет, а амплитуда $L_{23}VV$ -пика кремния постепенно падает. Пик кремния (91.5 eV) уже при покрытиях в 1 монослой сдвигается примерно на 0.6 eV в сторону меньших кинетических энергий и остается при этой энергии в ходе дальнейшего напыления европия. Пик Eu (≈ 103 eV) постепенно сдвигается в сторону увеличения кинетической энергии с ростом толщины напыленного слоя. Относительное изменение амплитуды $L_{23}VV$ -пика Si (рис. 2, *a*) и $N_{45}O_{23}N_{67}$ -пика Eu (рис. 2, *b*) с увеличением толщины слоя металла позволяет проследить за изменением интенсивности отдельных Оже-пиков более подробно. Амплитуда Оже-пиков измерялась по величине изменения интенсивности между низко- и высокоэнергетическим экстремумами соответствующих пиков Оже-спектра в виде dN/dE . За 100% интенсивности взята амплитуда чистой поверхности кремния (для рис. 2, *a*) и амплитуда *NON*-пика Eu при толщине слоя металла 15 монослоев

на поверхности Si (для рис. 2, *b*). Из рисунков видно, что ход зависимостей амплитуд рассматриваемых Оже-пиков от толщины слоя Eu неравномерен. Наиболее резкие изменения происходят при толщинах слоя металла до двух монослоев.

На рис. 3, *a* представлены спектры ХПЭ в форме $d^2N(E)/dE^2$ для системы Eu/Si(111) при толщине слоя металла 4 и 30 монослоев, нанесенного при комнатной температуре, и для чистой поверхности Si. Характерными особенностями этих спектров являются пики потерь на возбуждение плазменных колебаний в кремнии и в европии (около 17.7 и 9 eV соответственно) и пики потерь на возбуждение с *5p*-уровня Eu (≈ 25 eV). Из этого рисунка видно, что уже при $\theta = 4$ монослоя Eu спектр ХПЭ претерпевает существенные изменения. Пик плазменных потерь кремния (17.7 eV) практически исчезает на фоне особенностей, связанных с потерями в металле (потери на возбуждение электронов с *5p*-уровня европия и плазменные потери в европии при 8 eV), и новой особенности при 12.5 eV. При толщине 30 монослоев Eu в спектре ХПЭ значительно увеличиваются интенсивность пика плазменных колебаний европия и потери на возбуждение электронов с *5p*-уровня европия, причем последний сдвигается приблизительно на 0.5 eV

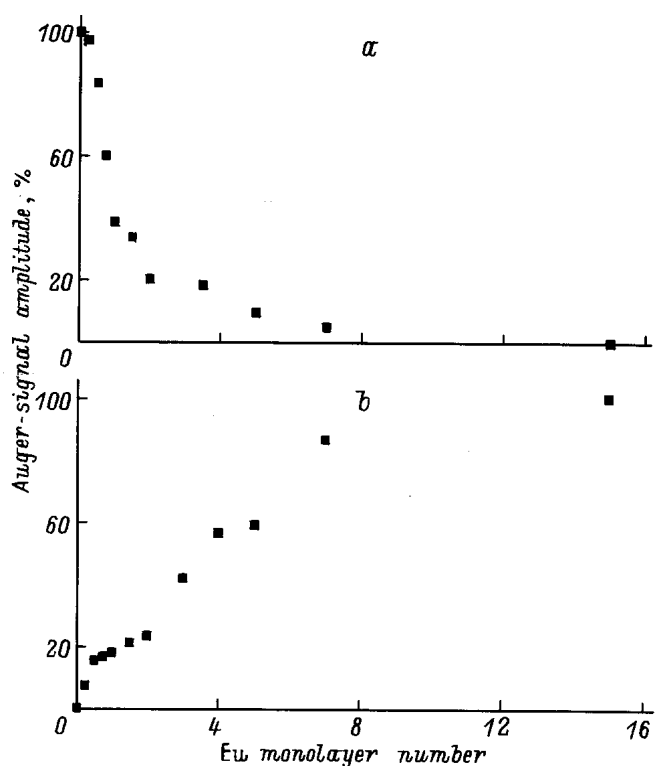


Рис. 2. Относительное изменение амплитуд $L_{23}VV$ -пика Si (a) и $N_{45}O_{23}N_{67}$ -пика Eu (b) при увеличении толщины слоя Eu, напыленного при комнатной температуре.

в сторону меньших энергий связи по сравнению с тонким слоем Eu на поверхности Si.

Исследование системы Eu/Si(111), сформированной в результате прогрева при различных температурах, проводилось для тонких слоев Eu (1–2 монослоя) и для толстых слоев (15 и 60 монослоев), напыленных при комнатной температуре. Было установлено, что нет заметных отличий в геометрической и электронной структуре систем, образующихся после прогрева толстых слоев металла. Прогрев приводит к формированию систем, структура которых зависит от температуры прогрева. На рис. 1, b представлены некоторые наиболее характерные Оже-спектры, полученные после прогрева при разных температурах системы 15 монослоев Eu на поверхности Si(111) 7×7 . Кроме того, на этом рисунке представлен Оже-спектр системы, образованной после прогрева 1 монослоя металла при температуре около 400°C .

Анализ картин ДМЭ позволил установить, что структуры с кристаллически упорядоченной поверхностью образуются лишь при достаточно больших температурах прогрева системы (свыше 600°C). Было установлено, что системам, сформированным при температурах прогрева 700 и 800°C , отвечает упорядоченная структура поверхности 2×2 и 3×3 относительно кремния соответственно. В случае структуры 2×2 стехиометрию соединения удалось приближенно оценить как $\text{EuSi}_{2.2}$. Оценка была сде-

лана на основании сопоставления амплитуд Оже-пиков кремния и европия в полученных Оже-спектрах.

На рис. 3, b показаны спектры ХПЭ тех же фаз, что и на рис. 1, b. В этих спектрах доминирует несколько смещенный в сторону меньших энергий связи пик плазменных потерь кремния. Кроме того, в спектре ХПЭ структуры 2×2 хорошо заметна особенность при 13 eV .

В ходе исследования соединений, образованных после прогрева системы Eu/Si(111), было обнаружено, что те из них, которые возникают при относительно низких температурах, являются метастабильными: со временем состав и электронная структура поверхности изменяются. Так, если сразу после прогрева (при $T \approx 400^\circ\text{C}$) на поверхности регистрируется значительное количество кремния, как можно видеть из рис. 1, b, то уже через 12 h наблюдения системы при комнатной температуре $L_{23}VV$ -пик кремния в Оже-спектре практически не виден. Повторный прогрев при той же температуре и при более высоких (вплоть до 500°C) не приводит к изменениям в спектре, что свидетельствует об устойчивости образованной системы.

Исследования систем, образующихся после прогрева 1 монослоя европия на поверхности кремния, показали, что на ней образуется ряд упорядоченных структур. При прогреве при $T \approx 400^\circ\text{C}$ на поверхности наблюдается структура 5×1 , при более высоких температурах (около 500°C) — 3×1 , при $T > 700^\circ\text{C}$ — 1×1 , которая по мере увеличения температуры прогрева постепенно трансформируется в сверхструктуру 7×7 , характерную для чистой поверхности Si. Подобные структуры не наблюдались в процессе прогрева толстых слоев металла. Оже-спектр фазы 3×1 показан на рис. 1, b, а спектр ХПЭ — на рис. 3, b вместе со спектрами систем, сформированных в результате прогрева толстого слоя Eu на поверхности Si.

3. Обсуждение результатов

Механизмы роста пленки Eu на поверхности Si можно проанализировать, рассматривая зависимости амплитуды наиболее характерных Оже-пиков Eu и Si от толщины слоя металла, которые представлены на рис. 2, a и b. Как можно видеть, зависимости, изображенные на этих рисунках, имеют неравномерный ход. Видно, что зависимости изменяют свой наклон при толщине около двух монослоев. Такое поведение указывает на то, что механизмы роста пленки Eu различны для разных толщин слоя металла. В области малых толщин ход кривых в целом соответствует однородному равномерному росту пленки Eu на поверхности Si(111). Взаимодействие атомов Eu с подложкой начинается уже при субмонослойных покрытиях, о чем свидетельствует тот факт, что $L_{23}VV$ -пик кремния сдвигается при этих толщинах в сторону меньших кинетических энергий (рис. 1, a), и представляется наиболее вероятным, что этот сдвиг связан с переносом электрического заряда от атомов Eu к Si. Это согласуется с заключениями работы [5].

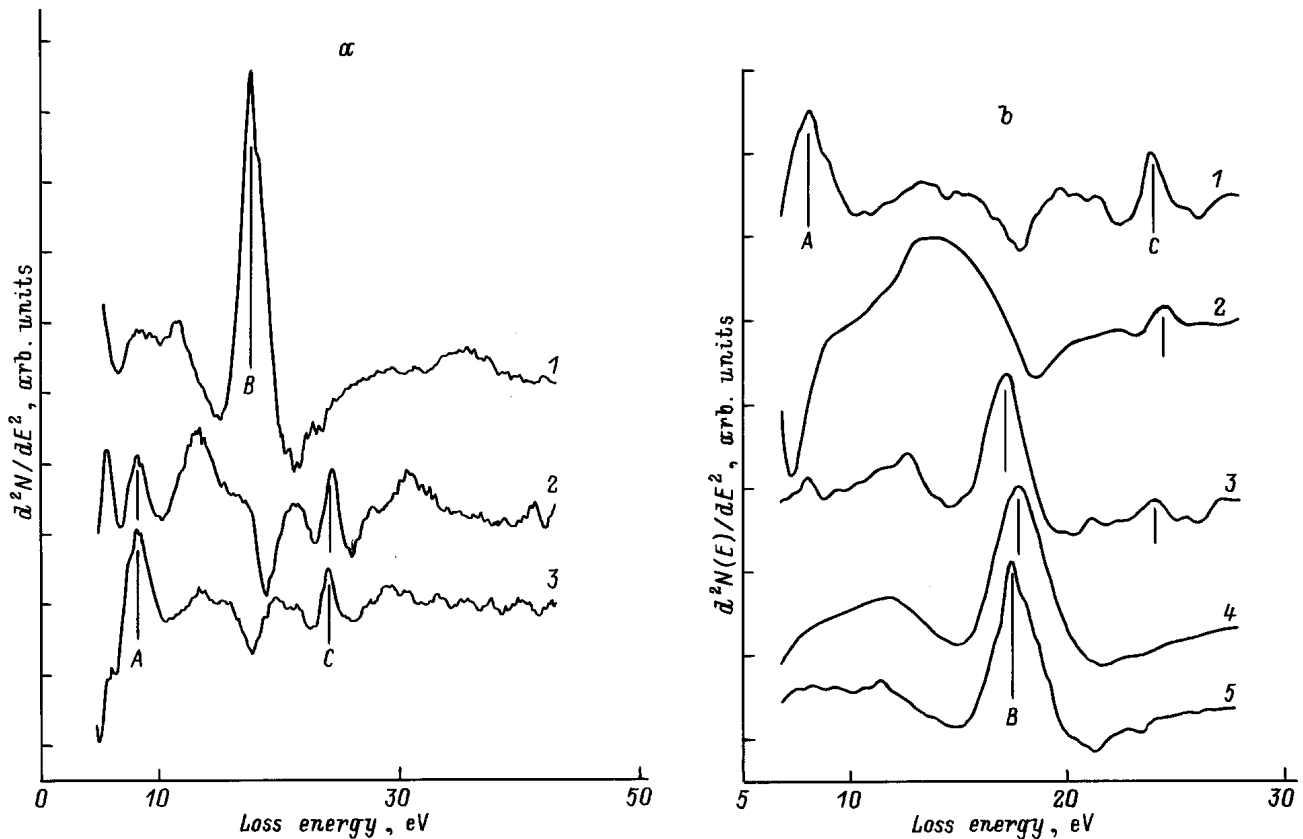


Рис. 3. Спектры ХПЭ системы Eu/Si(111). *a* — для разной толщины слоя Eu, напыленного при комнатной температуре ($E_p = 200$ eV): 1 — чистая поверхность Si(111) 7×7 , 2 — 4 монослоя Eu, 3 — 30 монослоев Eu, A — пик плазменных потерь Eu ($\hbar\omega = 8.1$ eV), B — пик объемных плазменных потерь Si ($\hbar\omega = 17.6$ eV), C — пик потерь на возбуждение 5*p*-уровня Eu ($E = 24.5$ eV); *b* — после прогрева при разных температурах слоя Eu различной толщины, напыленного при комнатной температуре ($E_p = 200$ eV): 1 — 30 монослоев Eu без прогрева, 2 — 15 монослоев Eu и прогрев при 400°C, 3 — 15 монослоев Eu и прогрев при 700°C (структура 2×2), 4 — 1 монослой Eu и прогрев при 500°C (структура 3×1), 5 — чистая поверхность Si(111) 7×7 , A — пик плазменных потерь Eu ($\hbar\omega = 8.1$ eV), B — пик объемных плазменных потерь Si ($\hbar\omega = 17.6$ eV), C — пик потерь на возбуждение 5*p*-уровня Eu ($E = 24.5$ eV).

Как видно из рис. 2, при увеличении толщины Eu свыше двух монослоев темп спада амплитуды Оже-пика кремния и темп роста амплитуды Оже-пика европия заметно уменьшаются, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия с подложкой. Такое поведение при толщине слоя Eu $\theta > 2$ может соответствовать один из двух механизмов роста: механизм роста по Странскому–Крастанову, когда на однородном слое адсорбата образуются трехмерные кластеры, или механизм интердиффузии, когда, начиная с некоторой толщины слоя адсорбата, атомы подложки перемешиваются с атомами адсорбата, что сопровождается разрушением связей между атомами в верхних слоях подложки. В рассматриваемом случае даже при толщине слоя Eu свыше 10 монослоев в Оже-спектре был хорошо заметен $L_{23}VV$ -пик кремния, при этом пик плазменных колебаний кремния исчезает из спектра ХПЭ уже при толщине слоя Eu 4 монослоя (рис. 3, *a*), что указывает на разрушение энергетических зон, образуемых атомами кремния, вследствие разрушения химических связей Si–Si. Это

свидетельствует в пользу второго механизма — механизма интердиффузии.

Как видно из рис. 2, *a*, при толщине слоя Eu 7–10 монослоев $L_{23}VV$ -пик кремния практически исчезает из спектров. Начиная с этих толщин, при дальнейшем напылении на поверхность идет аккумуляция Eu, и структура поверхности приобретает черты металлической фазы европия, о чем свидетельствует то, что спектр системы, сформировавшейся после напыления на поверхность Si толстого слоя европия (рис. 1, *a*), совпадает с Оже-спектром металлической фазы Eu [6].

В результате проведенного анализа можно заключить, что в ходе формирования при комнатной температуре система Eu/Si(111) проходит три основные стадии: 1) до двух монослоев происходит однородное распределение Eu по поверхности кремния, причем химическое взаимодействие между атомами Eu и подложкой начинает проявляться уже на этой стадии формирования; 2) при толщине слоя Eu свыше двух монослоев начинаются разрушение связей между атомами кремния в приповерх-

ностных слоях подложки и интердиффузия атомов европия и кремния; 3) при толщинах свыше 7–10 монослоев европий начинает аккумулироваться на поверхности кремния.

Прогрев системы — толстый слой Eu на поверхности Si — при достаточно высоких температурах приводит к формированию на поверхности соединений с упорядоченной структурой. Анализ картин ДМЭ показал, что при $T \approx 700^\circ\text{C}$ на поверхности возникает структура 2×2 , а при $T \approx 800^\circ\text{C}$ — структура 3×3 . Как видно из рис. 3, *b*, спектр ХПЭ фазы со структурой поверхности 2×2 характеризуется хорошо заметным сдвигом пика плазменных колебаний кремния и особенностью в районе 13 eV. Это свидетельствует о взаимодействии атомов Eu с атомами подложки и установлении между ними химических связей. Оже-спектр этой фазы (рис. 1, *a*) дает возможность судить о характере связи. Как видно из этого рисунка, Оже-пик кремния не меняет своего энергетического положения относительно спектра чистой подложки, т. е. можно считать, что положение этого пика возвращается к исходному значению (как было отмечено ранее, его энергия изменилась в ходе роста пленки при комнатной температуре). Из этого можно сделать вывод о том, что заметного переноса заряда между атомами Si и Eu в рассматриваемых системах, полученных после прогрева, нет. Отсюда следует, что связь между атомами в этой системе, по всей вероятности, носит преимущественно ковалентный характер. Основываясь на этих фактах, можно считать, что полученные структуры 2×2 и 3×3 с большой долей достоверности характеризуют эпитаксиальные силициды. Для структуры 2×2 состав соединения оказалось возможным описать приближенной формулой $\text{EuSi}_{2.2}$, что хорошо соответствует составу силицида, приведенному в работах [5,7].

Прогрев при $T \approx 400^\circ\text{C}$ толстого слоя Eu, напыленного на поверхность Si (111) при комнатной температуре, приводит к образованию системы с высокой концентрацией атомов Si на поверхности (рис. 1, *b*), характеризующейся отсутствием картины ДМЭ. Выдержка такой системы при комнатной температуре приводит со временем к уменьшению концентрации Si на поверхности вплоть до полного его исчезновения спустя 12 h, о чем свидетельствует отсутствие Оже-сигнала Si в спектрах. После этого при прогреве системы при температурах до $T \approx 500^\circ\text{C}$ заметных изменений в спектрах системы не наблюдается.

По-видимому, в процессе прогрева при $T \approx 400^\circ\text{C}$ толстого слоя Eu, напыленного на поверхность Si (111), атомы Si диффундируют сквозь слой Eu к поверхности. Однако условия на поверхности невыгодны для образования прочных химических связей между атомами Si и Eu, поэтому со временем избыток Si уходит и связывается у межфазовой границы между европием и кремнием, где формируется слой, препятствующий дальнейшей диффузии атомов Si к поверхности при последующих прогревах.

После прогрева сверхтонкого (1 монослой) слоя Eu еще нет серьезных нарушений в структуре поверхности кремния. В результате прогрева такой системы так же формируются соединения с упорядоченной структурой поверхности. По мере увеличения температуры наблюдались структуры 3×1 и 5×1 . Структура 3×1 образовывалась при температуре около 400°C . Оже-спектр и спектр ХПЭ этой поверхности, характеризующейся структурой 3×1 , представлены на рис. 1, *b* и 3, *b* соответственно. Наиболее характерным отличием этой системы от систем, которые соответствуют объемным эпитаксиальным силицидам, является иная, чем в эпитаксиальных силицидах, кристаллическая структура поверхности и более низкая температура формирования упорядоченной структуры поверхности. Из Оже-спектра видно, что при образовании этой системы нет сдвига $L_{23}VV$ -пика кремния в сторону меньших кинетических энергий, который наблюдался до прогрева системы. Более того, при более тщательном рассмотрении спектра удалось обнаружить сдвиг пика в обратную сторону приблизительно на 0.4 eV, что указывает на отличный от объемных силицидов характер взаимодействия между атомами Eu и Si. Спектр ХПЭ поверхности со структурой 3×1 по форме очень близок к спектру чистой поверхности кремния. Это свидетельствует о том, что поверхность не подвергается разрушающему воздействию со стороны адсорбата. Можно предположить, что в ходе формирования упорядоченных структур после прогрева тонких слоев Eu на поверхности Si (111) не происходит разрушения связей Si–Si в приповерхностных слоях. В отличие от систем, сформированных в результате прогрева толстых слоев Eu, атомы европия после прогрева пленки равномерно распределяются по поверхности кремния, занимая наиболее выгодные положения, при этом между ними и атомами кремния устанавливается прочное химическое взаимодействие с преимущественно ковалентным характером связи и небольшим переносом электронной плотности между атомами Si и Eu.

Таким образом, в настоящей работе были получены следующие основные результаты.

1) В ходе напыления европия на поверхность Si (111) при комнатной температуре процесс взаимодействия атомов Eu с подложкой происходит в три стадии, в зависимости от толщины слоя металла наблюдаются: а) однородный рост пленки на поверхности кремния при концентрации Eu ниже двух монослоев, при этом связи между атомами кремния в верхних слоях не разрушаются; б) перемешивание (интердиффузия) атомов Eu с атомами верхних слоев кремниевой подложки при толщине Eu от 2 до 7 монослоев, которое сопровождается разрушением химических связей в кремнии; в) накопление металла на поверхности (аккумуляция) при толщине свыше 7–10 монослоев и образование сплошного металлического слоя Eu в ходе дальнейшего роста количества напыленного Eu.

2) После прогрева толстого слоя Eu (свыше 15 монослоев) при температурах от 600 до 800°C на поверхности формируются эпитаксиальные силициды европия с различной структурой и стехиометрическим составом в зависимости от температуры прогрева. В частности, наблюдались структуры с геометрией поверхности 2×2 и 3×3 . Характер химического взаимодействия между атомами Eu и Si в этих структурах преимущественно ковалентный.

3) При прогреве толстого слоя Eu при температурах около 400°C образуется метастабильная система, поверхность которой сразу после прогрева обогащена атомами Si. Со временем при комнатной температуре атомы кремния диффундируют в объем системы, стабилизируя межфазовую границу. Повторный прогрев системы спустя значительное время (свыше 12 h) не приводит к повторению эффекта, т.е. система со временем переходит в устойчивое состояние.

4) При прогреве сверхтонких слоев Eu (около 1 монослоя) на поверхности формируются упорядоченные структуры, отличные от структур эпитаксиальных силицидов. Отличия состоят в более низкой температуре формирования упорядоченных структур (около 400°C) и различии кристаллической структуры поверхности (наблюдались поверхностные структуры 3×1 и 5×1). Эти структуры формируются в результате реконструкции поверхности Si(111) под действием равномерно адсорбирующихся на поверхность атомов Eu.

Работа поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (конкурс 1997 г. молодых ученых), РФФИ (грант № 96-03-34107a), РФФИ–ННИО (грант № 96-02-00045G) и ФЦП "Интеграция" (№ 326.42).

Список литературы

- [1] K.N. Tu, R.D. Thompson, B.Y. Tsaur. Appl. Phys. Lett. **38**, 626 (1981).
- [2] H. Norde, Pires J. de Sousa, F.M. d'Heurle, F. Pesavento, S. Petersson, P.A. Tove. Appl. Phys. Lett. **38**, 865 (1981).
- [3] R.D. Thompson, B.Y. Tsaur, K.N. Tu. Appl. Phys. Lett. **38**, 535 (1981).
- [4] А.М. Шикин. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л. (1985).
- [5] W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, K. Horn. Appl. Phys. Lett. **58**, 1605 (1991).
- [6] В.Ш. Иванов и др. Атлас Оже-спектров химических элементов и их соединений. М. (1986).
- [7] G. Rossi. Surf. Sci. Rep. **7**, 1 (1987).