

Применение синхротронного излучения для исследования механизма увеличения выхода ионов щелочных металлов при электронно-стимулированной десорбции

© В.Н. Агеев, Н.Д. Потехина, И.И. Пронин, С.М. Соловьев, Д.В. Вялых*, С.Л. Молодцов**,**

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

* Институт физики твердого тела Дрезденского технического университета,
01309 Дрезден, Германия

** Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: Soloviev@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2005 г.)

Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней с использованием синхротронного излучения ($h\nu = 140$ eV) применена для изучения изменения зарядового состояния ионов Si^+ в пленках кремния, осажденных на поверхность грани $\text{W}(100)$, после термического отжига подложки. Исследования проводились с целью проверки механизма резкого увеличения выхода ионов Na^+ при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) из слоя натрия, адсорбированного на поверхности $\text{Si}/\text{W}(100)$, после ее высокотемпературного отжига. Изучена эволюция спектров $\text{W}4f_{7/2}$ и $\text{Si}2p$ и спектров валентной зоны при двух степенях покрытия кремнием (1 и 3 ML) грани $\text{W}(100)$ в температурном интервале $300 < T < 2200$ K. Показано, что отжиг 1 ML Si на $\text{W}(100)$ приводит к образованию ковалентной связи W-Si , что может ослабить связь Si-Na и привести к увеличению равновесного расстояния X_0 , а следовательно, и к росту выхода ЭСД ионов Na^+ . Изменение фотоэлектронных спектров при отжиге 3 ML Si отличается от результатов отжига 1 ML направлением переноса заряда, что согласуется с противоположным воздействием отжига 3 ML Si/W на выход ионов Na^+ при ЭСД.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-02-17523) и Российско-германской лаборатории в центре BESSY II.

PACS: 68.43.-h, 68.43.Rs

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) широко используется для анализа и модификации адсорбционных слоев и напыленных пленок. Являясь поверхностно-чувствительным, этот метод позволяет получать информацию о физических процессах в самых верхних слоях адсорбата. Однако детали сложного процесса возбуждения адсорбционной связи, предшествующего выходу в вакуум положительных ионов при облучении поверхности электронами, остаются до конца невыясненными. Согласно модели ЭСД, предложенной в работе [1], выход ионов Na^+ из слоя натрия, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого пленкой кремния, происходит в результате кулоновского отталкивания иона Na^+ от положительного иона кремния, образовавшегося в результате внутриатомных или межатомных Оже-процессов. Эта модель хорошо объясняла многие экспериментально наблюдаемые закономерности, кроме обнаруженного в работе [1] очень сильного эффекта, заключающегося в резком увеличении выхода ионов Na^+ в результате высокотемпературного отжига поверхности вольфрама с адсорбированной монослойной пленкой кремния. Выход ионов сильно зависел от количества предварительно адсорбированного кремния. Так, при покрытиях Si в 1 ML выход Na^+ увеличивался почти в 20 раз, а при количестве около 3 ML, наоборот,

уменьшался после прогрева. Предположение авторов, что причина увеличения выхода после отжига монослоя заключается в увеличении отталкивательного взаимодействия между ионами Na^+ и Si^+ в результате изменения зарядового состояния ионов Si^+ и Na^+ при термической перестройке монослоя кремния во время отжига, требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Одним из методов, позволяющих получить информацию о зарядовом состоянии атомов верхних слоев подложки, является метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) остовных уровней [2]. Цель настоящей работы состоит в использовании этого метода для получения детальной информации об изменении зарядового состояния адатомов Si и атомов верхнего слоя поверхности вольфрама, а также для возможной реконструкции поверхности при высокотемпературном отжиге.

1. Методика измерений

Измерения проводились на российско-германском канале вывода синхротронного излучения накопительного центра BESSY в Берлине. Энергия фотоэлектронов анализировалась 150 mm полусферическим анализатором с

разрешением 100 meV. Энергия фотонов изменялась в пределах 75–600 eV. Большинство спектров измерялось при энергии фотонов 140 eV, угол падения фотонов составлял $\sim 30^\circ$ по отношению к нормали к поверхности образца, и анализ энергетического распределения фотоэлектронов производился под углом, близким к нормали. Спектрометр калибровался по дублету золота $Au4f$, значения максимумов которого принимались равными $Au4f_{5/2} = 87.6$ eV и $Au4f_{7/2} = 83.96$ eV [3].

В качестве образца использовался монокристалл W(100), изготовленный, ориентированный и предварительно очищенный от примесей и углерода в лаборатории университета г. Дрездена, предоставленный немецкой стороной для совместных исследований. После получения вакуума в измерительной камере образец был прогрет в кислороде при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Pa в течение 20 min, а затем очищен короткими вспышками при температуре до ~ 2300 K. Чистота полученной поверхности контролировалась по обзорным фотоэлектронным спектрам, зарегистрированным при энергии фотонов 580 eV, а ее структура — по картинам дифракции медленных электронов (ДМЭ). Кроме того, о чистоте поверхности кристалла можно было судить по форме фотоэлектронной линии $W4f$, поверхностная мода которой сильно изменяется при наличии на поверхности даже незначительных посторонних примесей и адсорбции остаточных газов [4]. Давление остаточных газов в измерительной камере установки при проведении измерений не превышало $5 \cdot 10^{-9}$ Pa. Кремний напылялся на поверхность из штапиков размером $1 \times 1 \times 20$ mm, нагреваемых прямым пропусканием постоянного электрического тока. Количество напыленного кремния определялось по времени напыления при известном потоке кремния на поверхность. Источник кремния предварительно калибровался в лаборатории Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН с использованием ОЭС и кварцевых весов. Температура кристалла при отжиге измерялась радиационным пирометром марки RayMA2SCCF фирмы Raytex.

Эксперимент проводился следующим образом. Сначала на очищенную поверхность W напылялся при комнатной температуре кремний. Затем образец с кремнием на поверхности подвергался температурному отжигу. Время отжига составляло 2 min для температур в интервале 300–1500 K, 1 min для температур, больших 1700 K и 30 s для температур, больших 2000 K. В процессе отжига давление остаточных газов не превышало 10^{-8} Pa. После каждого отжига записывались спектры линий $Si2p$, $W4f$, спектр валентной зоны и обзорный спектр в интервале энергий 20–140 eV.

2. Результаты измерений

2.1. Адсорбция 1 ML кремния. На рис. 1 представлены спектры основного уровня вольфрама $W4f_{7/2}$ для дозы кремния на поверхности 1 ML в зависимости

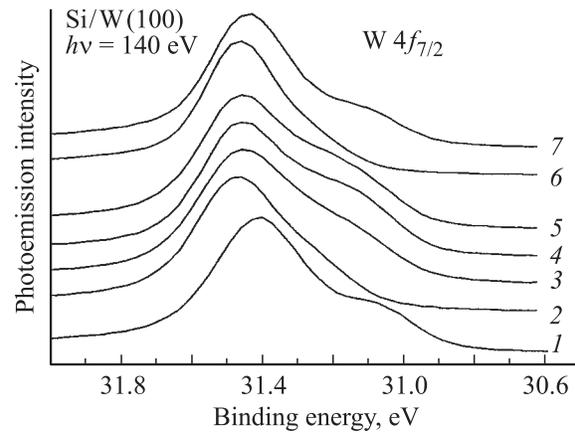


Рис. 1. Фотоэлектронные $4f_{7/2}$ -спектры W(100). 1 — чистая поверхность W(100), 2 — 1 ML кремния на поверхности W(100) ($1 \text{ ML} = 1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$), 3–7 — после отжига поверхности W(100) с 1 ML кремния при температурах 1000 (3), 1200 (4), 1500 (5), 1800 (6) и 2200 K (7). Энергия фотонов $h\nu = 140$ eV.

от энергии связи. Все спектры получены при энергии фотонов 140 eV. Линия $W4f_{7/2}$ для чистой поверхности вольфрама(100) имеет максимум при энергии фотоэлектронов 31.4 eV и четкую особенность при энергии 31.08 eV, подтверждающую чистоту исходной поверхности [4]. Напыление кремния на поверхность приводит к существенным изменениям в форме линии $W4f$: пропадает особенность при 31.08 eV и наблюдается небольшой сдвиг спектра в сторону увеличения энергии связи на ~ 0.08 eV, что свидетельствует о ковалентном взаимодействии атомов W с адатомами Si.

При прогреве поверхности при температурах $100 < T < 1500$ K на спектре снова возникает перегиб, однако его положение сдвинуто в сторону больших энергий связи относительно первоначального, наблюдаемого при $T = 300$ K. Эта особенность вновь пропадает при прогревах поверхности при $T = 1800$ K, когда начинается разрушение слоя и десорбция кремния с поверхности [5], но в отличие от спектра, полученного для непрогретого слоя кремния, спектральная линия становится заметно уже. Поверхность возвращается к исходной для чистого вольфрама при прогревах до температур свыше 2200 K.

Пользуясь разложением спектральных линий $W4f$ на моды с помощью функций Doniach–Sunjic [6], из линии $W4f$ можно выделить несколько мод. На рис. 2, а–с представлены результаты выполненного разложения для чистой поверхности W(100), вольфрама с пленкой кремния и вольфрама с пленкой кремния после прогрева до 1500 K соответственно. Из рис. 2, а видно, что кроме основной линии $W4f_{7/2}$ в спектре чистой поверхности имеются еще моды $S1$ и $S2$. В работе [4] приводится аргументация в пользу того, что на грани W(100) обе моды $S1$ и $S2$ являются чисто поверхностными. Причем $S1$ относится к нереконструированной части

поверхности W(100), а S2 возникает из атомов поверхности, испытавших реконструкцию и имеющих большее число ближайших соседей, находящихся в контакте, что происходит вследствие смещения атомов W относительно друг друга в плоскости поверхности с образованием зигзагообразных рядов вдоль направления [111]. В работах [4,7] на основании изменения соотношений между модами S1, S2 и B для линии W4f_{7/2} авторы смогли описать ход реконструкции поверхности, вызванной адсорбцией H₂ и O₂ на гранях (100) и (111) вольфрама.

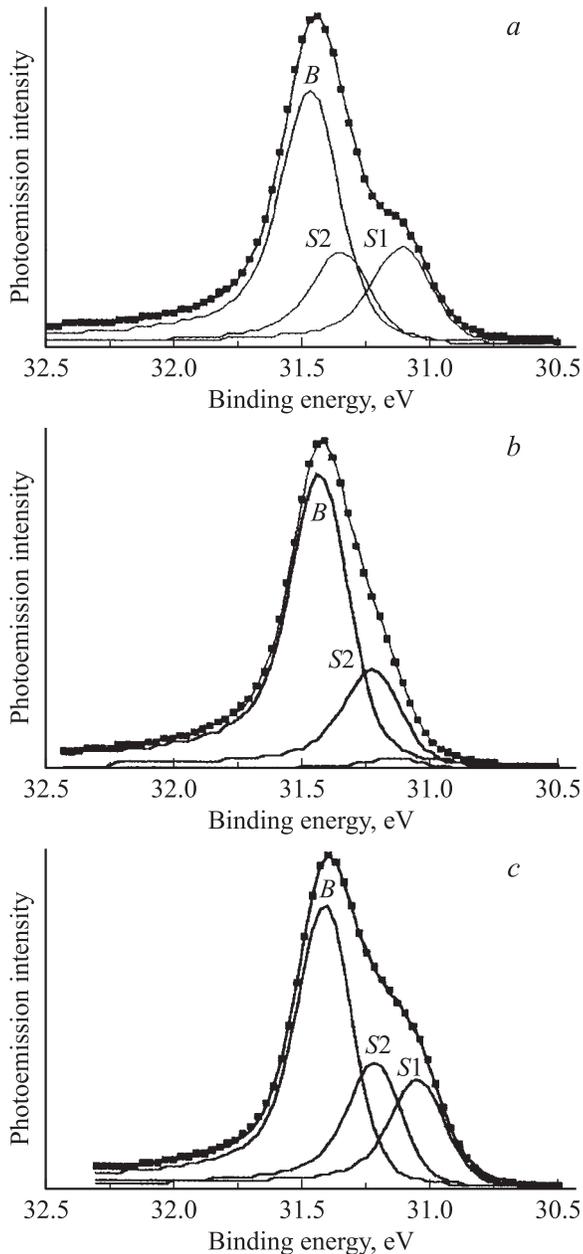


Рис. 2. Фотоэлектронные 4f_{7/2}-спектры W(100) и результат их разложения на моды с помощью функций Doniach–Sunjic. *a* — чистая поверхность W(100), *b* — поверхность W(100) с нанесенной пленкой кремния в 1 ML, *c* — поверхность W(100) с кремнием после отжига при температуре 1500 K. *B* — объемная мода, *S1* и *S2* — поверхностные моды.

При адсорбции водорода [4] доля реконструированной части поверхности W(100) линейно растет до $\Theta_H = 0.2$, когда наблюдается полная реконструкция, мода S1 исчезает, а мода S2 увеличивается за счет S1, в то время как ее энергия связи меняется мало. При $\Theta_H \geq 0.2$ мода S2 постепенно смещается в сторону меньших энергий (S2 \rightarrow S1), что указывает на движение к упорядочению. Возврат к нормальному положению атомов W на грани (100) наблюдается при насыщении поверхности водородом. Однако при этом энергия связи для моды S1 несколько выше, чем для S1 на поверхности чистого вольфрама, вероятно за счет перехода малой доли электронного заряда с W на H. Адсорбция кислорода [7] также приводила к исчезновению моды S1, но в этом случае она сливалась с объемной за счет увеличения энергии связи при адсорбции, а в спектре W4f_{7/2} появлялся новый пик выше $E_b(B)$. Отжиг O/W(100) привел к перестройке поверхности и образованию чередующихся рядов O и W.

В нашем случае, не имея данных прямых наблюдений, можно высказать только некоторые предположения относительно структурных изменений поверхности. Известно, что грань W(100) очень неустойчива по отношению к смещению атомов W вдоль поверхности [8], поэтому при адсорбции и отжиге 1 ML Si/W меняется соотношение между атомами W, ответственными за моды S1 и S2. Сохранение мод S1 и S2 после отжига монослоя Si на W(100) указывает на то, что атомы Si и W мало меняют свое первоначальное положение, лишь несколько смещаясь по горизонтали, не углубляясь во второй слой. Это подтверждается также и результатами работы [9], выполненной методом ОЭС, в которой не наблюдается значительных изменений величины Оже-сигнала кремния и вольфрама при прогреве поверхности от 700 до 1500 K.

Картины ДМЭ, полученные в работе [9], показывают, что при прогреве пленок кремния толщиной 1.5 ML на W(100) образуются два вида доменов структуры (3×1), развернутые относительно друг друга на угол 90° [10]. Реконструкция поверхности при взаимодействии W с кислородом и водородом наблюдалась и в работах [11,12], где были получены такие же картины ДМЭ, как в работе [9] при адсорбции Si на W. Потому можно было бы предположить, что при адсорбции монослоя Si на W(100) исчезновение моды S1 означает расширение на всю поверхность W(100) реконструкции типа зигзаг, а повторное появление моды S1 после отжига — обратное смещение атомов W на части поверхности в регулярные узлы решетки. Однако из рис. 2 следует, что исчезновение моды S1 при адсорбции Si сопровождается большим ростом доли объемной моды B (~ в 1.3 раза), чем доли моды S2 (в 1.1 раза). Значит, не вся поверхность при адсорбции 1 ML Si подвергается реконструкции, но часть атомов вольфрама в регулярных узлах решетки (100) за счет увеличения энергии связи моды S1 вносит вклад в моду B. Вероятно, адсорбция Si на регулярных участках поверхности приводит к переносу электронной

плотности с W на Si, что делает электронную структуру атомов W(S1) на поверхности такой же, как в атомах объема, и вызывает увеличение интенсивности пика B.

Таким образом, при адсорбции Si на W(100) часть атомов W в регулярных узлах решетки теряет долю электронной плотности и увеличивает моду B в спектре, а меньшая часть смещается, увеличивая долю реконструированной поверхности, в которой электронная плотность на атомах W(S2), наоборот, растет. Различие в направлении переноса электронов между атомами W и Si на разных участках поверхности W(100) получило обоснование в работе [8], посвященной теоретическому изучению реконструкции чистой грани W(100). Расчет показал, что для поверхности W(100) выгоднее реконструкция с замыканием „свисающих“ связей и образованием сильных взаимодействий W–W. Это приводит к появлению на поверхности зигзагообразных цепочек с более короткими связями между контактирующими атомами W и увеличению числа ближайших соседей. Малый энергетический барьер между разными структурами приводит к сосуществованию идеальных и реконструированных участков поверхности. Адсорбция может стабилизировать некоторые моды, а повышение температуры снова их разрушает. Вычисление локальной плотности состояний [8] показало, что при реконструкции исчезает большой пик плотности состояний вблизи уровня Ферми E_F для идеальной поверхности W(100) и вместо него появляется „провал“ плотности состояний для реконструированной поверхности. Это согласуется с меньшей энергией связи моды S1 уровня $W4f_{7/2}$ по сравнению с модой S2 из-за большего отрицательного заряда на моде S1 для чистой поверхности. Отсюда становится понятным, почему перенос электронов с атомов W на атомы Si происходит именно на регулярных участках поверхности W(100), а на реконструированной поверхности с „провалом“ электронной плотности вблизи E_F наблюдается небольшое увеличение числа электронов на атомах W(S2). После отжига (рис. 2, c) мода S1 снова появляется, но ее доля в спектре становится меньше, чем доля S2.

Фотоэлектронные спектры для линии Si2p приведены на рис. 3. Для удобства интерпретации результатов по оси абсцисс отложено изменение энергии связи по отношению к энергии связи объемной моды чистого монокристалла кремния Si(100), предварительно исследованного в данной установке. Энергия связи для этой моды спектра Si(100) равна 99.3 eV, что соответствует табличным данным [3]. Как следует из рис. 3, при адсорбции кремния правый максимум кривой 1, соответствующий поверхностным атомам кремния, исчезает, а два левых сдвигаются на $\Delta E = -0.4$ eV в сторону уменьшения энергии связи, что хорошо коррелирует со сдвигом максимума линии $W4f$ на рис. 1 в сторону увеличения энергии связи. При прогреве поверхности в интервале температур $700 < T < 1500$ K сдвиг спектра еще более увеличивается, достигая -0.75 eV. Таким образом, согласно общепринятой интерпретации [2], атом

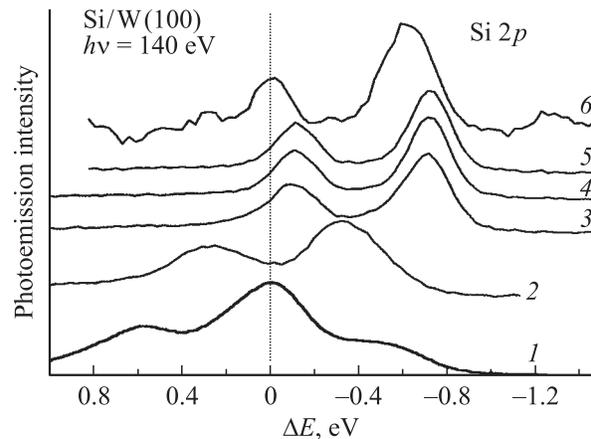


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры Si2p. 1 — чистая поверхность Si(100), 2 — пленка кремния в 1 ML, нанесенная на поверхность W(100), 3–6 — после отжига пленки кремния в 1 ML на W(100) при температурах 1000 (3), 1200 (4), 1500 (5) и 1800 K (6). Энергия фотонов $h\nu = 140$ eV.

кремния в результате термической перестройки поверхности приобретает отрицательный заряд. Причем это состояние поверхности является устойчивым в интервале температур 700–1500 K, что подтверждается также данными работ [5,9]. Только после прогрева поверхности до температуры 1800 K слой начинает разрушаться и заряд медленно перераспределяется между атомами W и Si, что приводит к уменьшению отрицательного смещения спектра.

Следует заметить также, что полуширины линий спектра Si2p существенно уже первоначальных, наблюдаемых до прогрева. Этот факт свидетельствует об увеличении времени жизни дырки на основном уровне атома Si [2], т.е. об увеличении времени Оже-распада первоначального электронного возбуждения дырки $Si^{2+}2p$ при отжиге подложки с монослойным покрытием Si.

Отмеченная в основных спектрах W и Si динамика находит отражение в спектрах валентной зоны. На рис. 4 представлены фотоэлектронные спектры валентной зоны для чистого W(100) (кривая 1), вольфрама с пленкой кремния толщиной 1 ML при $T = 300$ K (кривая 2) и спектры после прогрева поверхности до высоких температур (кривые 3–8). Для чистой поверхности W основная особенность в спектрах наблюдается вблизи кинетической энергии 131 eV. Она является доминирующей во всех спектрах при всех состояниях поверхности и связана с d -зоной вольфрама [13]. В области энергий выше 131 eV вплоть до уровня Ферми электронная плотность чистого вольфрама резко уменьшается. При напылении Si на поверхность W в спектре появляется дополнительная особенность при энергии на ~ 3 eV ниже уровня Ферми (рис. 4), переходящая в интенсивный пик после отжига при $T \geq 1000$ K. Этот пик сохраняется вплоть до температуры 1500 K, уменьшается при $T > 1800$ K и практически исчезает при 2100 K.

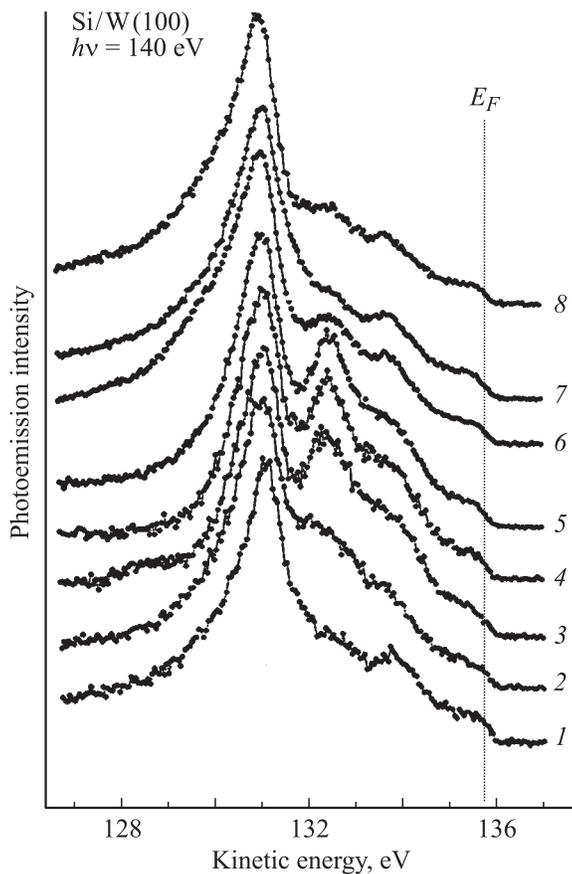


Рис. 4. Фотоэмиссионные спектры валентной зоны. 1 — чистый W(100), 2 — W(100) с 1 ML кремния на поверхности, 3–8 — W(100) с 1 ML кремния на поверхности после отжига до температур 1000 (3), 1200 (4), 1500 (5), 1800 (6), 2100 (7) и 2200 K (8).

Это означает, что при адсорбции возникает взаимодействие W–Si, приводящее к гибридизации связей и увеличению плотности заполненных состояний в валентной зоне [14], которое усиливается при прогреве. Это согласуется с нашими предыдущими выводами об увеличении переноса электрона от W к Si во время прогрева, а также с результатами расчета [14] локальной электронной плотности слоя Si на идеальной поверхности W(100). В работе [14] показано, что для упорядоченного монослоя Si(1×1) электронная плотность сосредоточена в середине связи Si–W и адсорбция повышает плотность состояний валентной зоны для поверхностного слоя W в окрестности -3 eV по отношению к уровню Ферми. При этом в случае 1 ML Si связь образуется посредством взаимодействия орбиталей Si(3s)–W(5d, 6s), а с увеличением числа слоев Si и образованием силицида WSi₂ ковалентная связь усиливается и переходит в комбинацию Si(3p)–W(5d, 6s). Показано также, что длина связи Si–W для монослоя (2.59 Å) меньше, чем в силициде (2.62 Å).

2.2. Адсорбция 3 ML кремния. Первоначальной концентрации кремния на поверхности W(100), равной

3 ML, вполне достаточно для формирования в приповерхностной области подложки силицидных фаз вольфрама [5,9]. Поэтому при таком количестве кремния следует ожидать существенных отличий фотоэлектронных спектров от спектров, полученных для 1 ML Si/W(100). Экспериментальные результаты этих исследований для спектральной линии W4f_{7/2} представлены на рис. 5. При напылении 3 ML кремния, как и в случае 1 ML, в спектре появляется особенность при энергии связи электронов ~ 31.08 eV, которая уменьшается при прогреве поверхности от 800 до 950 K и становится почти незаметной при 1500 K.

В отличие от этого при адсорбции 1 ML Si особенность при 31.08 eV пропадала, но после отжига возникала вновь и сохранялась вплоть до $T = 1500$ K. Исчезновение этой особенности при адсорбции 1 ML Si было обусловлено исчезновением моды S1, связанной с регулярной частью грани W(100). Из сравнения рис. 1 и 5 видно, что при покрытии в 3 ML с образованием силицида вольфрама соотношение между модами S1 и S2 для спектра W4f_{7/2} оказывается иным, чем для 1 ML Si: с большей долей нереконструированной части поверхности, связанной с модой S1 и особенностью при 31.08 eV. Максимум при 31.4 eV для чистого вольфрама одинаково смещается при адсорбции 1 и 3 ML в сторону больших энергий. Однако при отжиге 1 ML Si вплоть до начала разрушения слоя при 1800 K он практически не смещается, а при отжиге 3 ML при $T > 1500$ K (рис. 5) обнаруживает слабое смещение в сторону уменьшения энергии связи, что можно интерпретировать как обратный перенос электрона от Si к W при отжиге 3 ML.

Более существенные различия при напылении 1 и 3 ML наблюдаются в фотоэлектронных спектрах Si2p. На рис. 6 показаны спектры Si2p в зависимости от изменения энергии связи относительно объемной моды ли-

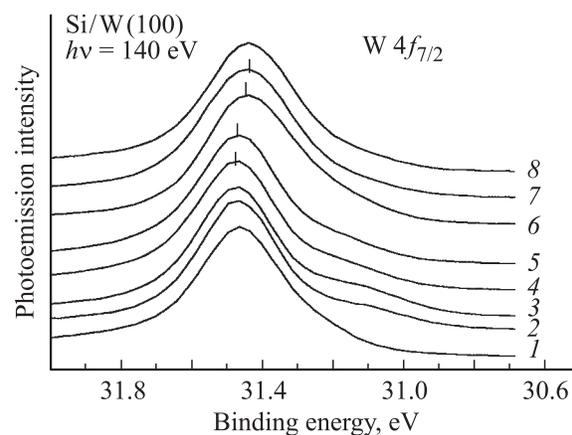


Рис. 5. Фотоэлектронные 4f_{7/2}-спектры для поверхности W(100) с нанесенной пленкой кремния. 1 — 1 ML Si (1 ML = $1 \cdot 10^{15}$ at/cm²), 2 — W(100) с нанесенной пленкой кремния в 3 ML, 3–8 — W(100) с 3 ML кремния после отжига при температурах 800 (3), 950 (4), 1200 (5), 1500 (6), 1700 (7) и 1900 K (8). Энергия фотонов $h\nu = 140$ eV.

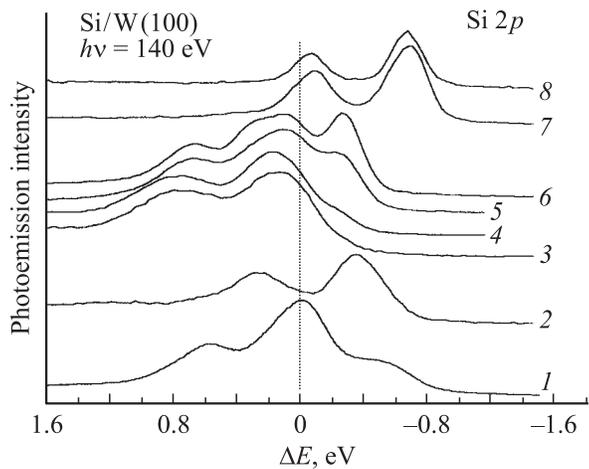


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Si2*p*. 1 — Si(100), 2 — пленка кремния в 1 ML, нанесенная на поверхность W(100), 3 — пленка кремния в 3 ML, нанесенная на поверхность W(100), 4–8 — пленка кремния в 3 ML, на W(100) после прогрева до температур 800 (4), 950 (5), 1200 (6), 1500 (7) и 1700 К (8). Энергия фотонов $h\nu = 140$ eV.

нии Si2*p*, положение максимума которой для Si(100) составляет 99.3 eV. Спектр Si2*p* после напыления 3 ML Si сильно уширен и сдвинут на $\Delta E = +0.5$ eV относительно спектра для 1 ML. Сдвиг линии спектра в сторону увеличения энергии связи по отношению к Si(100) свидетельствует о том, что в результате перетекания заряда от адатомов Si к поверхности заряд адатома Si становится менее отрицательным, чем при покрытии в 1 ML (а может быть, и положительным).

Изменения в спектре Si2*p* на рис. 6 наблюдаются сразу после достижения температур прогрева 800 К и завершаются при температуре 1500 К. При $T_{\text{ann}} = 800$ К спектр немного сдвинут в сторону увеличения энергии связи, а в окрестности $\Delta E = -0.2$ eV появляется особенность, которая при дальнейшем прогревании до 950–1200 К смещается ($\Delta E = -0.3$ eV), увеличиваясь по интенсивности и превращаясь при 1200 К в дополнительный пик справа от основного. Прогрев при $T = 1500$ К полностью меняет вид спектра Si2*p*, сдвигая его вправо до $\Delta E = -0.7$ eV и ликвидируя дополнительный пик, возникающий после прогрева до 1200 К. Эта динамика изменения спектра, вероятно, связана с обнаруженным в работах [5,9] сложным чередованием силицидных фаз вольфрама от богатых фаз к фазам с меньшим содержанием кремния в области температур 800–1500 К.

Сложные фазовые переходы в этой области температур приводят к сильным структурным изменениям приповерхностной области подложки, при которых меняется взаимное расположение атомов W и Si, число их координационных соседей, и как следствие всего этого зарядовое состояние атомов Si. Однако при всех изменениях в слое атомы кремния всегда присутствуют на поверхности [5]. После распада силицидов при

температурах $T > 1400$ –1500 К на поверхности остается небольшое количество адатомов кремния в состоянии, идентичном состоянию адатомов при высокотемпературном прогреве пленок Si толщиной 1 ML. Это подтверждается сходством наблюдаемых спектров Si2*p* для 1 и 3 ML кремния после прогревов поверхности до $T = 1700$ –1800 К.

Значительные изменения при прогреве поверхности с 3 ML кремния наблюдаются также и в валентной зоне (рис. 7). Как видно из рисунков, доминирующей, как и в случае 1 ML Si, является особенность, связанная с *d*-зоной вольфрама при энергии ~ 131 eV. Кроме того, при напылении 3 ML кремния и слабом прогреве в спектрах присутствует особенность при энергии на 7 eV ниже уровня Ферми, соответствующая кинетической энергии электронов 129 eV, не наблюдавшаяся в спектрах для 1 ML кремния и исчезающая при прогреве выше 950 К. Эту особенность, характерную для силицидов переходных металлов, связывают с состояниями Si*p* и их гибридизацией с *d*-электронами [13]. Пик при энергии 132.5 eV наблюдается только при прогревах поверхности свыше 1500 К. При $T > 1700$ К спектры валентных зон для 1 и 3 ML Si становятся сходными (рис. 4 и 7).

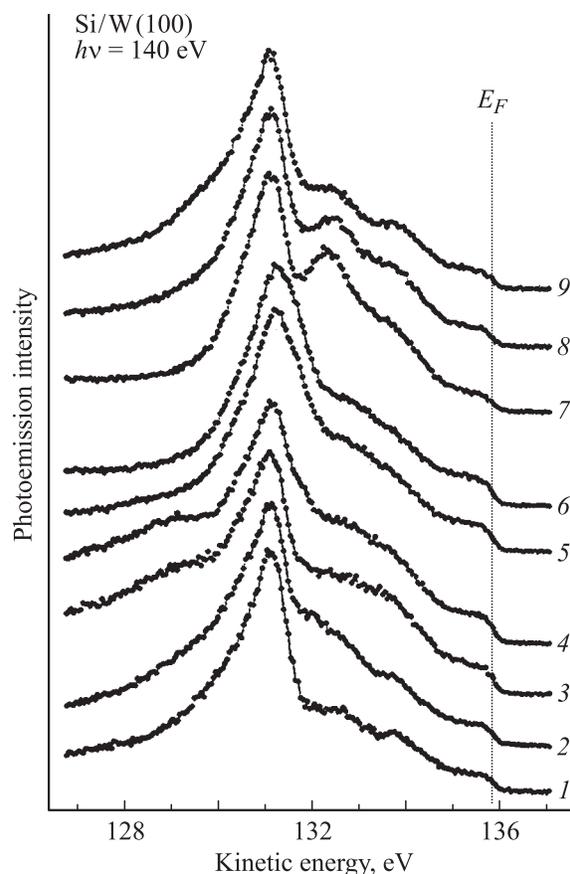


Рис. 7. Фотоэмиссионные спектры валентной зоны. 1 — чистый W(100), 2 — W(100) с 1 ML кремния на поверхности, 3 — W(100) с 3 ML кремния на поверхности, 4–9 — W(100) с 3 ML кремния на поверхности после прогрева до температур 800 (4), 950 (5), 1200 (6), 1500 (7), 1700 (8) и 1900 К (8).

3. Обсуждение результатов

Подытожим результаты применения метода ФЭС остовных уровней для сравнительного исследования электронной плотности монослойной и толстой (3 ML) пленок кремния на поверхности W(100) и ее изменений при отжиге обеих пленок. Опираясь на полученные результаты, проанализируем причины различного изменения выхода ионов Na^+ при ЭСД из адсорбированных слоев Na, нанесенных на поверхность обеих пленок, после их отжига в температурном интервале $1200 < T < 1500$ К.

Одновременное изучение спектров остовных уровней $W4f_{7/2}$, $Si2p$ и спектров валентной зоны приводит к выводу, что при малых покрытиях ($\Theta \leq 1$ ML) адатомы кремния на поверхности вольфрама приобретают отрицательный заряд. Уменьшение энергии связи $Si2p$ на $\Delta E \sim -0.32$ eV (рис. 3) и использование эмпирического соотношения $\Delta E/\Delta q = 2.2$ eV/electron из работы [15] позволяют оценить величину Δq перетекающего на Si заряда: $\Delta q = 0.15e$. Это согласуется со сдвигом главного пика при 31.4 eV спектра $W4f_{7/2}$ (рис. 1) на 0.05 eV и исчезновением правого плеча спектра (мода $S1$) (рис. 2) при адсорбции Si, что означает перенос электронной плотности с W на Si при адсорбции 1 ML Si.

Отжиг поверхности с 1 ML Si возвращает моду $S1$ в спектр $W4f_{7/2}$ и немного сдвигает главный максимум в сторону уменьшения энергии связи, что означает небольшой рост электронной плотности на W при отжиге. Однако одновременно отжиг приводит и к сдвигу спектра $Si2p$ (рис. 3) при $T \geq 1000$ К в сторону уменьшения энергии связи еще на ~ -0.4 eV, увеличивая перетекающий на Si заряд до $\Delta q_{Si} = 0.34e$. Изменение заряда атома Si при его адсорбции на W(100) и прогреве подтверждается также увеличением работы выхода на ~ 0.2 eV при адсорбции и еще на 0.2 eV при прогреве поверхности до 1300 К [5]. Указанные изменения происходят при температурах в интервале $1000 < T < 1500$ К, где и наблюдается резкое увеличение выхода ионов Na^+ при 1 ML Si [1]. Таким образом, имеются все основания утверждать, что кремний при прогреве приобретает отрицательный заряд. Изменения спектров $W4f_{7/2}$ и $Si2p$ при отжиге приводят к выводу, что рост электронной плотности на Si (рис. 3) сопровождается также небольшим ее увеличением и на W (рис. 1).

Обратимся к спектру валентной зоны (рис. 4). Отжиг 1 ML Si приводит к появлению добавочного максимума в окрестности -3.5 eV ниже энергии Ферми. Появление этого максимума ($E_{kin} = 132.5$ eV), скорее всего, указывает на образование сильной ковалентной связи W–Si, что согласуется с результатами расчета локальной электронной плотности для регулярного монослоя кремния на W(100) [14]. Отличие состоит только в том, что в [14] связь W–Si с энергией ~ -3 eV появлялась в результате адсорбции, а в настоящей работе монослой строится

отчасти на реконструированной поверхности W(100), на которой образуются более сильные и короткие связи между атомами W вблизи поверхности. Поэтому для образования новых ковалентных связей W–Si на всей поверхности, возможно, и требуется отжиг, ослабляющий связи W–W в реконструированной части поверхности. Тогда одновременный рост электронной плотности на атомах W и Si при отжиге объясняется образованием сильной ковалентной связи W–Si. Небольшая энергия активации перестройки монослоя Si на W(100), полученная в работе [1] и равная $\Delta E \approx 0.3$ eV, также указывает на образование ковалентной связи между W и Si. Заметное сужение линий спектра $Si2p$ при отжиге (рис. 3) означает рост времени жизни первоначального возбужденного состояния с дыркой $Si2p$, т.е. замедление ее нейтрализации после отжига 1 ML. Возможно, что те же причины приведут и к замедлению при отжиге нейтрализации двух дырок в валентной зоне, образованных в Si в результате внутриатомной Оже-нейтрализации $2p$ -дырки Na^+ . Это будет означать рост времени релаксации на Si^{2+} в результате отжига монослоя Si.

Сдвиг главного пика $W4f_{7/2}$ (рис. 5) при адсорбции 3 ML Si оказывается таким же, как при адсорбции 1 ML Si. Отличие состоит лишь в том, что интенсивность правого плеча, связанного с модой $S1$, слегка увеличивается. В спектре валентной зоны (кривая 3 на рис. 7) при этом также увеличивается интенсивность особенности на правом плече при $E_{kin} \geq 132.5$ eV, что на 2.5 eV ниже уровня Ферми. Резкий максимум при $E_{kin} = 132.5$ eV, наблюдаемый для 1 ML при $T \geq 1000$ К (рис. 4), здесь появляется лишь при $T \geq 1500$ К (кривая 7 на рис. 7). Но главные изменения по сравнению с адсорбцией 1 ML Si наблюдаются в спектре $Si2p$ (рис. 6). Здесь происходит сдвиг спектра на 0.6 eV в сторону больших энергий связи в отличие от адсорбции 1 ML Si на рис. 3, а также расширение спектра, свидетельствующее о наличии нескольких адсорбционных мест Si на вольфраме при 3 ML Si, имеющих различное число координационных связей. Усиление энергии связи $Si2p$ означает увеличение положительного потенциала на Si при адсорбции 3 ML Si. По оценке [15] сдвиг спектра на 0.6 eV означает потерю электронной плотности атома Si $\sim 0.14e$ при $T \leq 950$ К. Все эти изменения спектра $Si2p$ для 3 ML Si на W (рис. 6) качественно отличаются от изменений спектра при адсорбции и прогреве 1 ML Si (рис. 4) и соответствуют уменьшению отрицательного заряда на Si при адсорбции и прогреве 3 ML Si в интервале 800–950 К.

Образующийся в результате прогрева поверхности с 3 ML Si силицид вольфрама WSi_2 [5] имеет работу выхода $e\phi = 4.04$ eV, что значительно ниже работы выхода W(100), которая равна 4.6–4.8 eV [16]. Эти факты свидетельствуют о положительном заряде Si на поверхности при адсорбции 3 ML Si (в отличие от случая 1 ML Si). В результате выполненного нами анализа ФЭС пленок кремния толщиной в 1 и 3 ML на W(100) видно, что

электронные свойства этих систем и их изменения при высокотемпературном отжиге существенно различаются и приводят к противоположным по знаку изменениям электронной плотности.

Рассмотрим, как полученные нами результаты помогают объяснить найденные в работе [1] изменения выхода ЭСД ионов Na^+ из адслоя Na, нанесенного на пленки кремния на W(100), после отжига подложки Si/W(100).

Из наших результатов следует, что отжиг 1 ML Si/W(100) способствует образованию сильной ковалентной связи W–Si и росту электронной плотности одновременно на Si и W, что сопровождается увеличением работы выхода поверхности [5]. Эти изменения, происходящие на поверхности после отжига 1 ML Si, должны сказаться и на связи адатома Na с поверхностью Si/W(100).

Исходя из принципа сохранения полного порядка связей [17], согласно которому усиление одной из связей атома с окружением или образование новой связи ослабляет другие связи этого атома, можно предполагать, что усиление ковалентных связей W–Si при отжиге сделает связь адатома Na с такой поверхностью более слабой, чем она была до отжига. Это может привести к увеличению равновесного расстояния Na–Si после прогрева, а рост работы выхода при отжиге 1 ML Si способствует росту положительного заряда на адатоме Na.

Рассмотрим, как эти изменения при отжиге могут сказаться на выходе ионов Na^+ при ЭСД из слоя Na, адсорбированного поверх монослоя кремния на W. Согласно предложенной в работах [1,18,19] модели, десорбция ионов Na^+ в этой системе происходит в результате того, что ионизация остовных уровней атомов Si2p или Na(2s, 2p) на поверхности и следующий за ней Оже-процесс нейтрализации остовой дырки приводят к образованию положительно заряженного иона Si^{2+} , выталкивающего связанный с ним ион Na^+ с поверхности. Рост выхода ионов Na^+ с увеличением температуры подложки или после ее отжига связан с ионизацией только адсорбированного иона, а не Si [1]. Образующийся в результате воздействия пучка электронов дважды ионизованный ион Na^{2+} движется от места его возникновения x_0 к поверхности до момента Оже-нейтрализации его остовного уровня Na2p электронами ближайшего атома Si, после чего и возникает кулоновское расталкивание ионов Si^{2+} – Na^+ , действующее за время жизни τ иона Si^{2+} . Если ион Na^+ успевает набрать энергию, достаточную для десорбции, до момента исчезновения добавочного заряда 2+ на кремнии, то он слетает с поверхности. Сильное притяжение к поверхности иона Na^{2+} (за счет сил изображения и ион-дипольного взаимодействия со слоем Si) приводит к тому, что ион Na^{2+} за время движения к поверхности от x_0 до некоторой точки x_2 уже успевает набрать кинетическую энергию, превышающую энергию десорбции Na^+ . Тогда все ионы Na^{2+} , дошедшие до x_2 , десорбируются после Оже-нейтрализации $\text{Na}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ при $x \leq x_2$ независимо от времени релаксации. Доля этих ионов определяется

выражением

$$N_2(x_0, x_2) = N^*(x_0) \exp \left[- \int_{x_0}^{x_2} \frac{P_A(x) dx}{V_2(x_0, x)} \right],$$

где $P_A(x) = P_A^0 \exp(-\alpha x)$ — вероятность Оже-нейтрализации остовного уровня $\text{Na}^{2+}2p$ и перехода $\text{Na}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$, $N^*(x_0)$ — концентрация возбужденных ионов Na^{2+} в точке x_0 , $V_2(x_0, x)$ — скорость движения Na^{2+} к поверхности.

Интеграл в показателе экспоненты можно представить в виде

$$F_2(x_0) = P_A^0 \sqrt{\frac{m}{2}} \exp(-\alpha x_0) \int_{x_0}^{x_2} \frac{\exp[\alpha(x_0 - x)] dx}{\sqrt{U_2(x_0) - U_2(x)}},$$

где m — масса иона, $U_2(x)$ — потенциальная кривая взаимодействия Na^{2+} с поверхностью Si/W(100).

Нами был выполнен полуэмпирический расчет потенциальных кривых взаимодействия ионов Na^+ и Na^{2+} с поверхностью W(100), покрытого монослоем Si, в основном [$U_0(\text{Si}-\text{Na}^+)$] и возбужденных состояниях [$U_1(\text{Si}^{2+}-\text{Na}^+)$, $U_2(\text{Si}-\text{Na}^{2+})$].

С помощью этой модельной системы показано, что ионы Na^{2+} , дошедшие до x_2 , вносят главный вклад в поток ЭСД Na^+ , который растет с увеличением расстояния x_0 от адатомов Na до поверхности, так как интеграл $F_2(x_0)$ уменьшается с увеличением x_0 несколько слабее, чем $\exp(-\alpha x_0)$. Подробности этого расчета будут опубликованы отдельно.

Выше было показано, что отжиг 1 ML Si на W(100) приводит к образованию ковалентной связи W–Si, что может ослабить связь Si–Na и привести к увеличению равновесного расстояния x_0 , а следовательно, и к росту выхода ЭСД ионов Na^+ .

Изменение фотоэлектронных спектров при отжиге 3 ML Si отличается от результатов отжига 1 ML направлением переноса заряда, что согласуется с противоположным воздействием отжига 3 ML Si/W на выход ионов Na^+ при ЭСД, найденным в работе [1].

Таким образом, выдвинутые в [1] предположения о влиянии различных структурных изменений при отжиге тонкой (1 ML) и толстой (> 3 ML) пленок Si на W(100) на выход ЭСД ионов Na^+ из адслоя натрия на поверхности W, покрытого пленкой кремния, подтверждены результатами настоящей работы.

Авторы благодарят М.В. Гомоюнову за проявленный интерес к работе и полезные замечания при прочтении рукописи.

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. ФТТ **33**, 1, 158 (1991).
- [2] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. ЖТФ **74**, 10, 1 (2004).
- [3] J.C. Fuggle, N.Martensson. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **21**, 1, 275 (1980).

- [4] J.F. van der Veen, F.J. Himpsel, D.E. Eastman. *Solid State Commun.* **40**, 57 (1981).
- [5] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность* **5**, 7 (1987).
- [6] S. Doniach, M. Sunjic. *J. Phys. C* **34**, 285 (1970).
- [7] J.F. van der Veen, F.J. Himpsel, D.E. Eastman. *Phys. Rev. B* **25**, 12, 7388 (1982).
- [8] D. Singh, H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **37**, 3999 (1988).
- [9] В.Н. Агеев, М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, С.В. Хорунжий. *Поверхность* **5**, 57 (1988).
- [10] М. Робертс, Ч. Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ*. Мир, М. (1981).
- [11] H.M. Kramer, E. Bauer. *Surf. Sci.* **93**, 407 (1980).
- [12] H.M. Kramer, E. Bauer. *Surf. Sci.* **92**, 53 (1980).
- [13] J.H. Weaver, V.L. Moruzzi, F.A. Schmidt. *Phys. Rev. B* **23**, 6, 2916 (1981).
- [14] S.C. Hong, C.L. Fu, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **37**, 8811 (1988).
- [15] F.J. Himpsel, P. Heimann, T.-C. Chiang, D.E. Eastman. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 13, 1112 (1980).
- [16] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*. Наук. думка, Киев (1981).
- [17] E. Shustorovich. *Adv. Catalys.* **37**, 101 (1990).
- [18] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **32**, 3, 801 (1990).
- [19] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskij. *Surf. Sci.* **194**, 101 (1988).