

Влияние температуры и степени покрытия на взаимодействие самария с поверхностью кремния Si(111)

© Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев

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

(Поступила в Редакцию 27 марта 1998 г.)

Изучено взаимодействие атомов Sm с поверхностью Si(111). Исследования проводились методами дифракции медленных электронов, электронной Оже-спектроскопии и контактной разности потенциалов в широкой области температур кремния (от комнатной до 1140 К), при которых самарий наносился на поверхность образцов. Интервал покрытий охватывал значения от 0 до 55 монослоев. Показано, что форма низкоэнергетического Оже-спектра самария зависит от степени покрытия, а ее изменение коррелирует с изменением валентности атомов Sm. Установлено, что при осаждении самария на кремний при комнатной температуре упорядоченные структуры не образуются и что на начальных этапах этого процесса происходит частичное перемешивание атомов металла и полупроводника. Когда самарий наносится на подогретый кремний (900 и 1140 К), то вначале образуется адсорбированная пленка (переходный слой), структура которой определяется степенью покрытия и температурой, а затем на переходном слое начинают расти трехмерные кристаллиты силицидов. Их форма зависит от температуры подложки. Этой зависимостью обусловлена связь между температурой и покрытием, при котором происходит коалесценция кристаллитов.

В предыдущих наших публикациях описаны результаты исследований механизмов формирования границ раздела Eu-Si(111) [1] и Yb-Si(111) [2,3] и их физико-химических свойств. Эти исследования показали, что дальнейший прогресс в понимании характера процессов, протекающих на поверхности Si(111) при нанесении на нее атомов редкоземельного металла (РЗМ), может быть достигнут, в частности, путем изучения взаимодействия с кремнием других редкоземельных элементов. Первым нашим шагом в этом направлении было исследование формирования границы раздела Sm-Si(111). Часть полученных при этом результатов описана в [4]. Вторая часть будет изложена в настоящей работе. Различие между этими двумя работами обусловлено в первую очередь применявшимися в них экспериментальными методами. В [4] были использованы дифракция медленных электронов (ДМЭ), термодесорбционная спектроскопия, метод модуляции атомного пучка и масс-спектрометрические методы (МСМ). В настоящей работе будут описаны результаты, полученные с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), ДМЭ, метода измерения контактной разности потенциалов (КРП) и МСМ. Эти методы были реализованы нами в той же экспериментальной установке, что и методы, использованные в работе [4]. Оже-спектры регистрировались в дифференцированном виде. В качестве подложек использовались легированные фосфором образцы кремния *n*-типа, вырезанные параллельно грани (111) и имеющие удельное сопротивление 1–10 $\Omega \cdot \text{см}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методика проведения опытов в настоящей работе отличалась от общепринятой. Обычно металл наносится на кристалл кремния, находящийся при комнатной

температуре. После этого подложка прогревается до заданной температуры, а затем уже при комнатной температуре производятся необходимые измерения. В настоящей работе самарий наносился на образцы, нагретые до определенной температуры (в дальнейшем при указании условий опытов будем приводить ее значение). Измерения же проводились при комнатной температуре. Такая методика была применена по двум причинам. Во-первых, при напылении РЗМ на подогретый кристалл образуются более упорядоченные пленки силицидов [5]. Во-вторых, при проведении экспериментов по нашей методике могут реализовываться еще не изученные механизмы формирования границ раздела РЗМ-Si(111).

Нами были выбраны две температуры: 900 и 1140 К. Выбор первой из них был обусловлен тем, что при температурах, близких к этому значению, в области покрытий $0.5 \leq \theta \leq 25$ наблюдается структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. При $\theta > 25$ ее сменяет структура (1×1) . Если же использовать традиционную методику проведения опытов, то структура (1×1) будет наблюдаться при всех $\theta \geq 2$.

Вторая температура 1140 К — это максимальная температура, при которой испарение Sm с поверхности еще не происходит. Для нее в интервале покрытий $0.35 \leq \theta \leq 45$ видны только рефлексы структуры (5×1) . Такая же структура наблюдается и в том случае, если сначала нанести самарий на кристалл, находящийся при $T = 700\text{--}900$ К, а затем температуру поднять до 1140 К. Однако в этом случае ее рефлексы будут очень слабыми.

Приведенные результаты структурных исследований послужили основой для разработки программы настоящей работы. Эта программа включала в себя, во-первых, исследование зависимости формы Оже-линий самария от количества его атомов, нанесенных на поверхность кремния. Основанием для постановки такого исследования послужили результаты, полученные в работах [6,7].

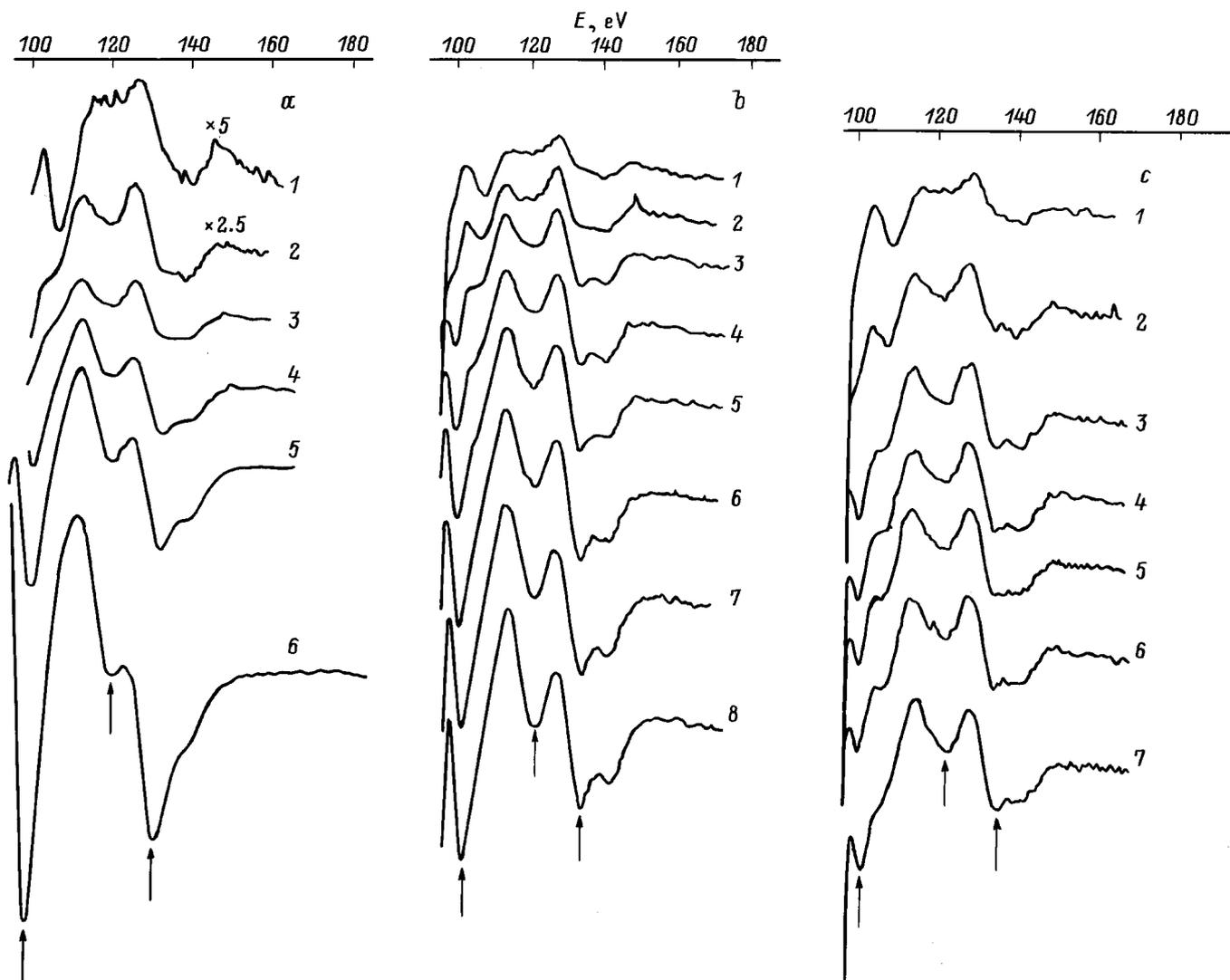


Рис. 1. Низкоэнергетические Оже-спектры самария, включающие в себя $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ (101 eV)-, $N_{4,5}N_{6,7}V$ (121 eV)- и $N_{4,5}VV$ (134 eV)-пики, для различных степеней покрытия. Положение пиков отмечено стрелками. Части *a–c* соответствуют разным температурам кремния, при которых на его поверхность наносился самарий. За $\theta = 1$ принята концентрация атомов самария на поверхности, равная $N = 7.84 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. *a)* $T = 300 \text{ К}$. Значения θ : 1 — 0.13, 2 — 0.40, 3 — 0.67, 4 — 1.47, 5 — 2.95, 6 — 11.0. *b)* $T = 900 \text{ К}$. Значения θ : 1 — 0.13, 2 — 0.27, 3 — 0.40, 4 — 0.54, 5 — 0.67, 6 — 1.07, 7 — 2.68, 8 — 8.04. *c)* $T = 1140 \text{ К}$. Значения θ : 1 — 0.13, 2 — 0.27, 3 — 0.40, 4 — 0.54, 5 — 0.67, 6 — 1.07, 7 — 2.68, 8 — 8.04.

Они свидетельствуют о том, что валентность атомов Sm зависит от степени покрытия θ . Изменение же валентности может в принципе сопровождаться трансформацией Оже-линий самария.

Второй задачей было исследование концентрационных зависимостей величин Оже-пиков Sm и Si для различных температур, при которых Sm наносится на поверхность кремния. Такие данные могут дать информацию о механизме формирования границ раздела и влиянии на него условий опытов. Самарий напылялся на кремний при трех температурах последнего: 300, 900 или 1140 К.

Наконец, третьей задачей было изучение зависимости изменения работы выхода поверхности кремния от количества нанесенных на нее атомов Sm. Данные, получае-

мые в процессе подобных экспериментов, дают информацию об электронном состоянии адсорбированных пленок Sm или об электронном состоянии поверхности пленок силицидов. Как и при изучении концентрационных зависимостей величин Оже-пиков, самарий наносился на кремний, находившийся при трех температурах: 300, 900 или 1140 К.

Полученные при выполнении изложенной программы результаты приведены на рис. 1–5. Рассмотрим их последовательно.

1) Форма Оже-спектров самария (рис. 1). Для комнатной температуры форма низкоэнергетической части Оже-спектра самария, включающей в себя $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ (101 eV)-, $N_{4,5}N_{6,7}V$ (121 eV)-, и

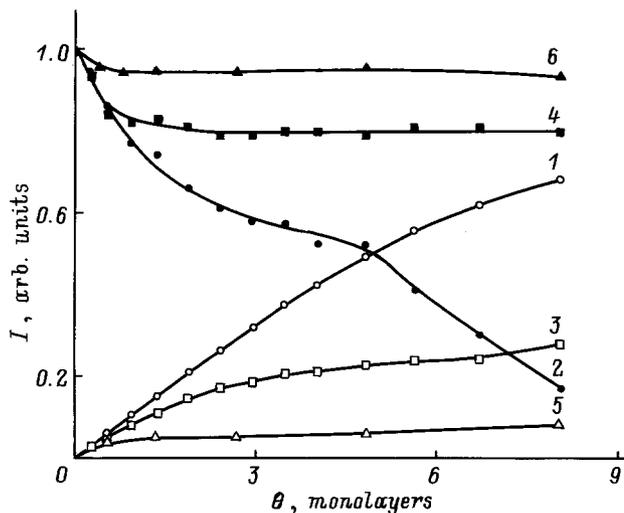


Рис. 2. Зависимости амплитуд Оже-пиков $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ (энергия 816 eV) (1, 3, 5) Sm и L_3VV (энергия 92 eV) Si (2, 4, 6) от количества атомов самария, нанесенных на поверхность кремния (интервал покрытий $0 < \theta \leq 8$). Напыление самария производилось при температурах (К): 1, 2 — 300, 3, 4 — 900, 5, 6 — 1140.

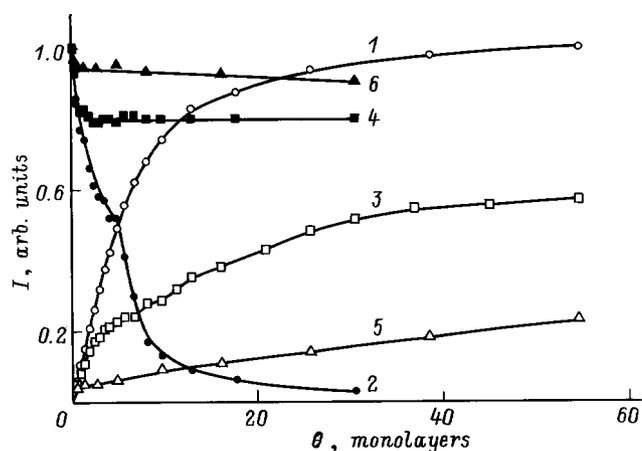


Рис. 3. Зависимости амплитуд Оже-пиков $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ (энергия 816 eV) Sm (1, 3, 5) и L_3VV (энергия 92 eV) Si (2, 4, 6) от количества атомов самария, нанесенных на поверхность кремния (интервал покрытий $0 < \theta \leq 55$). Осаждение самария производилось при температурах кремния (К): 1, 2 — 300, 3, 4 — 900, 5, 6 — 1140.

$N_{4,5}VV$ (134 eV)-пики, зависит от степени покрытия (рис. 1, а). Изменение формы начинается уже при субмонослойных покрытиях. Продолжается оно и при $\theta > 1$ до тех пор, пока наконец при $\theta = 11$ рассматриваемая часть спектра не приобретает вид, свойственный для трехмерных образцов самария. После этого дальнейшее увеличение степени покрытия не приводит к изменению ее формы.

Отмеченные факты легко объяснить, если учесть результаты исследования валентности самария [6,7]. Согласно этим результатам, валентность атомов Sm, ад-

сорбированных на грани $Si(111)7 \times 7$ при комнатной температуре, в интервале покрытий $0 < \theta < 1$ возрастает от 2+ к большим значениям по мере увеличения их поверхностной концентрации. Этот рост становится еще более значительным в области $1 < \theta < 2$. При $\theta > 2$ спектры поглощения мягких рентгеновских лучей, с помощью которых определялась валентность, практически полностью совпадают с аналогичными спектрами для объемного металлического самария [7]. Если учесть, что в объеме металла самарий трехвалентен, то указанное совпадение означает, что при $\theta = 2$ его атомы, нанесенные на кремний, в основном трехвалентны.

Из сказанного следует, что отмеченное выше изменение формы низкоэнергетической части Оже-спектра обусловлено, по-видимому, увеличением валентности атомов Sm от значения 2+ при малых степенях покрытия

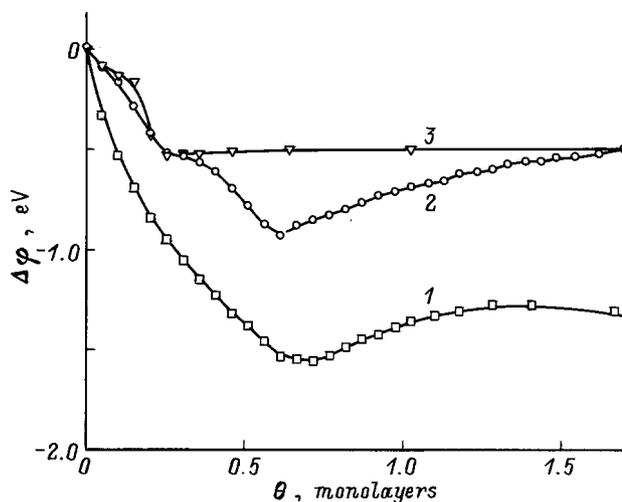


Рис. 4. Зависимость работы выхода от степени покрытия (интервал покрытий $0 < \theta \leq 1.7$) для различных температур, при которых самарий наносился на поверхность кремния. T (К): 1 — 300, 2 — 900, 3 — 1140.

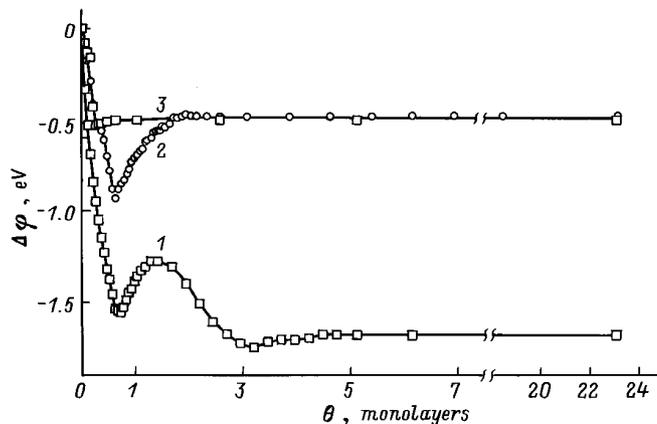


Рис. 5. Зависимость работы выхода от степени покрытия (интервал покрытий $0 < \theta \leq 23$) для различных температур, при которых самарий наносился на поверхность кремния. T (К): 1 — 300, 2 — 900, 3 — 1140.

до значения, близкого к $3+$, при больших θ и что, следовательно, эта форма может служить индикатором валентного состояния самария.

Для 900 К изменение низкоэнергетического Оже-спектра самария при увеличении степени покрытия примерно такое же, как и для комнатной температуры (рис. 1, *b*). Оно свидетельствует, в частности, о том, что атомы Sm в силициде, образующемся при повышенной температуре, имеют валентность $3+$.

Качественно иная картина наблюдается для температуры 1140 К. В этом случае рост степени покрытия в интервале $\theta \leq 8$ сопровождается лишь незначительным изменением формы рассматриваемого участка Оже-спектра (рис. 1, *c*). На этом основании, казалось бы, можно сделать вывод о том, что в пленке силицида, формирование которой начинается при $\theta = 0.4$, валентность самария близка к двум. Однако анализ концентрационных зависимостей величины Оже-пиков показал, что постоянство формы Оже-спектров для пленок силицида, полученных при 1140 К, обусловлено другими причинами. Они будут рассмотрены в следующем разделе.

2) Зависимости интенсивности Оже-пиков от количества атомов самария, нанесенных на поверхность кремния. В случае кремния регистрация таких зависимостей осуществлялась для L_3VV -Оже пика Si, имеющего энергию 92 eV. Для самария мы были вынуждены использовать малоинтенсивную высокоэнергетическую $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ (816 eV)-Оже-линию. Это было связано с тем, что наиболее интенсивная $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ (101 eV)-линия самария частично перекрывается с Оже-спектром кремния и поэтому непригодна для количественных измерений. Другие менее интенсивные $N_{4,5}N_{6,7}V$ (121 eV)- и $N_{4,5}VV$ (134 eV)-Оже-пики самария расположены, как уже отмечалось в предыдущем разделе, в низкоэнергетической области, в которой спектр меняет свою форму при увеличении степени покрытия. Поэтому они также непригодны для регистрации концентрационных зависимостей. Форма же $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ -пика с энергией 816 eV остается постоянной во всем исследованном интервале покрытий.

Концентрационные зависимости, полученные нами при $T = 300$ К (кривые 1 и 2 на рис. 2, 3), полностью согласуются с аналогичными результатами работы [8]. Они показывают, что в интервале покрытий $\theta < 8$ происходит перемещение атомов Sm и Si. При $\theta > 8$ на поверхности растет пленка металлического самария. Эти результаты вместе с данными, приведенными в предыдущем разделе, показывают, что самарий находится в основном в трехвалентном состоянии как на стадии перемещения самария и кремния, так и после его прекращения.

Концентрационные зависимости интенсивности Оже-сигналов в тех случаях, когда самарий наносится на нагретые образцы, имеют ряд существенных особенностей. Во-первых, наблюдается значительное различие в ходе кривых (рис. 2, 3) для кремния и самария. Так, для кремния эти зависимости достигают насыщения уже

при небольших покрытиях: $\theta = 2$, когда $T = 900$ К, и $\theta = 0.8$, когда $T = 1140$ К. Аналогичные зависимости для самария, строго говоря, не имеют насыщения ни при каких степенях покрытия. Однако если величина Оже-сигнала самария для 1140 К линейно возрастает с увеличением концентрации при всех $\theta > 10$ (кривая 5 на рис. 3), то для 900 К Оже-сигнал кремния имеет тенденцию к насыщению при покрытиях $\theta > 37$ (кривая 3 на рис. 3). Во-вторых, величины Оже-сигналов зависят от температуры. Так, величины Оже-пика самария для 900 К значительно превосходит аналогичную величину для 1140 К. В случае кремния наблюдается обратное соотношение интенсивностей пиков.

Чтобы правильно интерпретировать полученные зависимости, необходимо сопоставить их с данными проведенных нами структурных исследований (эти данные были кратко перечислены выше) и с результатами, которые были получены как в нашей предыдущей работе [4], так и в работах других авторов, посвященных изучению системы Sm-Si(111). Согласно этим результатам, формирование пленочной структуры Sm-Si(111) происходит по механизму, близкому к механизму Странского-Крастанова. Его суть сводится к следующему. При малых покрытиях на поверхности кремния образуется адсорбированная пленка самария, реконструирующая поверхность образца (Такая пленка вместе с реконструированной поверхностью подложки далее будет называться реконструкцией или переходным слоем). Подобных реконструкций может быть несколько. На одной из них происходит рост 3D-кристаллитов силицида самария. Очевидно, что описанная структура пленочной системы должна найти свое отражение в результатах, получаемых методами ЭОС и ДМЭ. Так, величина Оже-пика самария I для области покрытий, в которой коалесценция кристаллитов силицида еще не произошла, приближенно может быть записана в виде

$$I = I_1 + I_2 = xI_{10} + (1 - x)I_{20}, \quad (1)$$

где I_1 — величина Оже-сигнала той доли x переходного слоя, которая не закрыта кристаллитами, I_2 — величина Оже-сигнала от кристаллитов, I_{10} и I_{20} — те же величины для единицы площади поверхности. Уравнение (1) предполагает, что высота h кристаллитов больше длины свободного пробега λ Оже-электронов, и поэтому та часть переходного слоя, которая находится под кристаллитами, не вносит вклада в величину I_1 . Несмотря на свою приближенность, выражение (1) может быть использовано для качественного анализа экспериментальных результатов. В частности, из него сразу следует, что при увеличении степени покрытия величина I будет уменьшаться, если $I_{10} > I_{20}$, и возрастать, когда $I_{20} > I_{10}$. По-видимому, последний случай наиболее вероятен, так как толщина переходного слоя меньше длины свободного пробега Оже-электронов, в то время как высота h может превышать эту величину. Результаты, полученные в настоящей работе для системы Sm-Si(111) (рис. 2 и 3), указывают на то, что для нее $I_{20} > I_{10}$. Очевидно,

что значение величины x , входящей в уравнение (1), зависит от формы кристаллитов: чем больше отношение $k = h/s$ (s — площадь основания кристаллитов), тем больше при заданной степени покрытия она будет, и наоборот.

При достаточно больших степенях покрытия, когда произойдет слияние кристаллитов, будет справедливо $x = 0$. При этих значениях θ , являющихся функцией параметра k , Оже-сигнал I от количества нанесенных на поверхность атомов металла уже не зависит. Его величина будет равна $I = I_{20}$. Аналогичное качественное рассмотрение можно провести и для величины Оже-пика кремния.

Дифракционная картина ДМЭ для переходного слоя, на котором расположены изолированные 3D-островки силицида, будет являться суперпозицией двух картин: слоя и островков. Когда произойдет слияние последних, то первая из этих картин исчезнет и останется только вторая. Яркость ее рефлексов при покрытиях, при которых коалесценция еще не произошла, будет зависеть от формы кристаллитов и от того, насколько согласовано их расположение на поверхности. Так, например, если кристаллиты имеют форму длинных тонких усов, ориентированных перпендикулярно поверхности образца, то, скорее всего, интенсивность рефлексов от силицида будет очень низкой.

Рассмотренные представления дают возможность провести анализ результатов, полученных в этой работе с помощью ЭОС (рис. 1–3) и ДМЭ для двух температур: 900 и 1140 К. Для первой из них дифракционная картина реконструкции ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, на которой растет пленка силицида, начинает исчезать при $\theta \cong 25$, и при $\theta > 30$ наблюдается только дифракционная картина (1 × 1). Примерно при этих же покрытиях концентрационная зависимость $I(\text{Sm}) = f(\theta)$ асимптотически приближается к насыщению. Эти факты означают, что слияние 3D-кристаллитов силицида происходит при покрытиях, превышающих значение $\theta = 25$, и что силицид имеет структуру (1 × 1).

Совершенно другая картина вырисовывается для температуры 1140 К. В этом случае рост пленки силицида происходит на реконструкции (5 × 1). Ее дифракционная картина не исчезает даже при $\theta = 45$. Это может означать, что либо силицид имеет структуру (5 × 1), либо коалесценция 3D-островков силицида еще не произошла. В пользу второго предположения свидетельствует тот факт, что величина Оже-пика самария не имеет тенденции к насыщению во всем исследованном интервале покрытий (рис. 3). Из сказанного ясно, что полученные с помощью ДМЭ и ЭОС экспериментальные данные не дают ответа на вопрос о структуре пленок силицида, образующихся при 1140 К. Его удалось получить путем исследования концентрационных зависимостей работы выхода (см. раздел 3). Эти исследования показали, что, скорее всего, силициды, образующиеся при 900 и 1140 К, имеют одну и ту же структуру (1 × 1). На первый взгляд такой вывод противоречит данным измерений

интенсивности Оже-сигналов (рис. 1, 3). Действительно, согласно последним, при равных степенях покрытия величина Оже-пика Sm для 1140 К всегда значительно меньше аналогичного значения для 900 К. Однако эти различия в сигналах могут быть следствием не только изменения стехиометрии силицидов, происходящего при повышении температуры. Они могут быть обусловлены также тем, что величина отношения $k = h/s$ для кристаллитов, образующихся при 900 и 1140 К, разная. Так, если $k(1140 \text{ К}) > k(900 \text{ К})$, то тогда и будет наблюдаться указанное выше различие в Оже-сигналах. Такой вывод следует из того, что при одном и том же покрытии площадь, занимаемая кристаллитами, уменьшится при переходе от $T = 900$ к 1140 К, а величина x в формуле (1) возрастет. Если при этом $I_{20} > I_{10}$, как у системы Sm–Si(111), то указанные изменения приведут к уменьшению сигнала I . Это уменьшение будет, однако, не единственным следствием изменения формы 3D-кристаллитов. Рост отношения $k = h/s$ при переходе от 900 к 1140 К должен сопровождаться также увеличением степени покрытия, при которой начинается коалесценция кристаллитов. Этот вывод находится в полном согласии с концентрационными зависимостями Оже-сигналов (рис. 2, 3).

Таким образом, представления и подходы, использованные в настоящем разделе, дают возможность объяснить все приведенные в нем результаты. Более того, они помогают понять и некоторые результаты раздела 1. В частности, с их помощью можно легко объяснить, почему низкоэнергетический Оже-спектр самария трансформируется при увеличении степени покрытия, если РЗМ осаждают на кристалл, находящийся при 900 К, и очень мало меняется, если $T = 1140 \text{ К}$ (рис. 1). Такая разница в характере спектров обусловлена тем, что в интервале покрытий $\theta \leq 8$ (рис. 1) из-за различия в форме 3D-кристаллитов величина I_2 в (1) сопоставима с величиной I_1 для $T = 900 \text{ К}$ и $I_2 \ll I_1$ для 1140 К. Последнее означает, что из-за своеобразия формы кристаллитов Оже-сигнал для 1140 К почти полностью обусловлен Оже-электронами из переходного слоя, имеющего структуру (5 × 1). В таком слое, как уже указывалось, атомы Sm двухвалентны.

3) Зависимость работы выхода от количества атомов самария на поверхности кремния. Вид этих зависимостей (рис. 4, 5) меняется с увеличением температуры, при которой самарий наносится на поверхность кремния. Эти изменения отражают связь механизма формирования границы раздела с температурой. Поэтому анализ полученных результатов может дать дополнительные данные, необходимые для понимания этого механизма.

Общий вид зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$ для $T = 300 \text{ К}$ сходен с аналогичными зависимостями, наблюдавшимися в случаях, когда на поверхность металлов и некоторых полупроводников осаждались атомы электроположительных адсорбатов. При покрытиях, меньших того значения, при котором наблюдается минимум, аб-

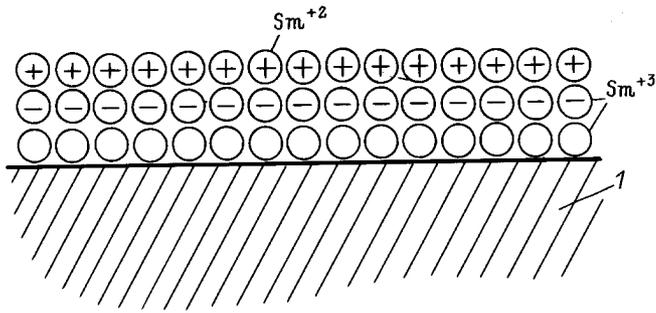


Рис. 6. Схема двойного электрического слоя, образующегося в адсорбированной пленке самария. 1 — подложка.

солютное значение величины $\Delta\varphi$ монотонно, без каких-либо особенностей, возрастает. Эта монотонность может указывать на то, что при температуре 300 К система адсорбат–подложка находится в некотором метастабильном состоянии. Такой вывод подтверждается сопоставлением результатов для этой температуры с аналогичными данными, полученными нами в тех случаях, когда самарий (кривые 2 и 3 на рис. 4) и иттербий [3] наносились на нагретый кремний. Для повышенных температур зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$ имеют целый ряд особенностей в виде ступенек, точек перегиба и изломов, положение которых на шкале концентраций зачастую коррелирует со структурными переходами в промежуточном слое и которые, следовательно, отражают эти переходы.

В настоящее время нет каких-либо данных, касающихся структуры метастабильного состояния, о котором только что говорилось. Несмотря на это, можно высказать некоторые предположения относительно природы минимума на зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$. Эти предположения основаны на определениях концентрации атомов Sm на поверхности, соответствующей минимуму, и на результатах исследования валентного состояния атомов самария в уже упоминавшейся работе [7]. Значение концентрации в минимуме ($\theta = 0.73$) равно $5.64 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Среднее расстояние между атомами в такой адсорбированной пленке равно 4.2 \AA . Столь небольшое значение расстояния дает возможность предположить, что при $\theta > \theta_{\min}$ происходит металлизация адсорбированной пленки, в результате чего (как и в случаях металлопленочных систем) работа выхода после минимума начинает расти. Однако с помощью представлений о металлизации нельзя объяснить, почему этот рост при покрытии $\theta_{\max} = 1.5$ прекращается и работа выхода начинает снова уменьшаться. Для того чтобы понять эту особенность зависимости работы выхода, необходимо привлечь дополнительные данные, касающиеся влияния поверхностной концентрации атомов самария на состояние их электронной оболочки. Такие данные могут быть получены из работ [6,7,9]. В последней из них прослеживались концентрационные зависимости работы выхода и валентности атомов самария для ад-

сорбционной системы Sm–W(100). Для нее зависимость $\varphi = f(\theta)$ при $T = 300 \text{ К}$ имеет такой же вид, как и для системы Sm–Si(111). В [9] было установлено, что начало уменьшения работы выхода после достижения максимума при $\theta > 2$ совпадает с появлением в рентгеновских фотоэлектронных спектрах компоненты, соответствующей двухвалентным атомам Sm. Такая корреляция означает, что указанное уменьшение работы выхода обусловлено двухвалентными атомами самария, локализованными в верхнем монослое адсорбированной пленки. Его механизм легко себе представить, если предположить, что их электроотрицательность меньше аналогичной величины для трехвалентных атомов. В этом случае атомы Sm^{2+} , находящиеся в верхнем монослое адсорбированной пленки, будут заряжены положительно, в то время как атомы Sm^{3+} , локализованные в нижележащем слое, — отрицательно (рис. 6). Образованный таким образом двойной электрический слой и вызовет понижение работы выхода.

Корреляция, аналогичная рассмотренной, существует и между ходом концентрационной зависимости работы выхода, полученной в настоящей работе для системы Sm–Si(111), и изменением валентности атомов Sm, адсорбированных на Si(111), которое наблюдалось в работах [6,7] (см. раздел 1). Она дает возможность описать влияние валентности атомов Sm на концентрационную зависимость работы выхода следующим образом. При малых покрытиях рост количества атомов Sm сопровождается увеличением их средней валентности и значительным понижением работы выхода. Первое из них сдерживает изменение работы выхода, т.е. если бы переход $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ отсутствовал, то уменьшение величины φ было бы еще большим. При $\theta = 0.73$ работа выхода достигает минимума, а дальше начинает расти. Этот рост, как уже указывалось, может быть обусловлен металлизацией пленки. Такая пленка по мере увеличения количества атомов Sm на поверхности будет все более уподобляться трехмерным образцам самария, на поверхности которых, как известно [10], имеются двухвалентные состояния. Последнее означает, что при некоторой степени покрытия в двух верхних монослоях пленки начинает формироваться двойной электрический слой (рис. 6), и тогда повышение работы выхода должно смениться ее понижением. Последнее действительно наблюдается в интервале покрытий $1.5 < \theta < 3$ (кривая 1 на рис. 4). По данным уже упоминавшейся в разделе 1 работы [7], это примерно тот же самый интервал, в котором происходит наиболее интенсивная эволюция спектров поглощения мягких рентгеновских лучей пленки самария, в результате которой они становятся идентичными спектрам его трехмерных образцов. Отмеченное совпадение дает возможность считать, что двойной электрический слой на поверхности пленки самария начинает формироваться при степени покрытия $\theta = 1.5$. Таким образом, процесс металлизации вначале вызывает рост работы выхода, а затем при появлении в верхнем монослое пленки атомов Sm^{2+} — ее уменьшение. Следует отметить, что модель, приведенная на

рис. 6, дает возможность не только правильно описать концентрационные зависимости работы выхода систем Sm–W(100) и Sm–Si(111), но и объяснить, почему самарий среди всех РЗМ обладает одной из самых низких работ выхода.

Зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$ для 900 и 1140 К значительно отличаются от аналогичной зависимости для комнатной температуры. Различаются они и между собой. Отличие от концентрационной зависимости для комнатной температуры носит прежде всего ярко выраженный количественный характер. Так, при $\theta > 3$ оно достигает значений 1.2 eV. Второе отличие состоит в том, что если самарий наносится на подогретый кристалл, то в области $\theta < 0.5$ на зависимостях $\varphi = f(\theta)$ видны четко выраженные особенности, которые отражают структурные изменения в переходном слое.

Различие же между зависимостями $\varphi = f(\theta)$, полученными для 900 и 1140 К, выражается в том, что на первой из них наблюдается минимум при $\theta = 0.62$, в то время как на второй такой минимум отсутствует. Природа минимума легко может быть понята, если концентрационные зависимости работы выхода сопоставить с результатами наших структурных исследований, описанными в [4]. Согласно этим исследованиям, при 900 К последовательность реконструкций по мере роста концентрации атомов Sm имеет вид (3×1) , (5×1) , (7×1) и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Причем последняя из них наблюдается в интервале покрытий $0.5 < \theta \leq 25$. Для температуры же 1140 К аналогичная последовательность имеет другой вид: (3×1) и (5×1) ($0.35 < \theta \leq 45$). Из сопоставления приведенных рядов сразу напрашивается вывод о том, что наличие минимума на зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$ для 900 К связано с формированием структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Эта структура, по предположению авторов работы [6], сделанному ими на основании своих экспериментальных данных, состоит из двух слоев. Верхний из них образован двухвалентными атомами Sm, а нижний — атомами Sm^{3+} . С точки зрения представлений, рассмотренных нами (рис. 6) при объяснении природы максимума на зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$ для комнатной температуры, такое двухслойное образование должно приводить к понижению работы выхода. Понижение работы выхода действительно наблюдается именно в области тех субмонослойных покрытий, в которых структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, начинает формироваться. Однако при $\theta = 0.62$ работа выхода достигает минимума, а далее начинается ее рост, который продолжается до $\theta = 2$. При этой степени покрытия работа выхода принимает значение, равное работе выхода толстых пленок силицида (рис. 5). Такой характер зависимости $\varphi = f(\theta)$ при $\theta > \theta_{\min}$ дает возможность утверждать, что увеличение работы выхода после минимума обусловлено ростом на поверхности переходного слоя кристаллитов силицида и что этот рост для $T = 900$ К начинается при $\theta = 0.62$. Из этого следует, что с помощью метода КРП можно довольно точно определять степень покрытия, при которой начинается формирование

пленки силицида. Значимость этого легко оценить, если учесть, что, например, для системы Sm–Si(111) лишь немногие из использованных нами и другими авторами экспериментальных методов позволяют получать такие количественные данные.

Если самарий наносить на кремний, нагретый до 1140 К, то получающаяся при этом зависимость изменения работы выхода от степени покрытия будет существенно отличаться от аналогичной зависимости для 900 К. Это отличие отчетливо проявляется на рис. 4 и 5. Среди характерных особенностей зависимости $\Delta\varphi = f(\theta)$ для 1140 К следует отметить две. Во-первых, работа выхода зависит от количества нанесенного на поверхность самария только в интервале покрытий $0 < \theta \leq 0.26$. Во-вторых, значение работы выхода при $\theta \geq 0.26$ совпадает с аналогичной величиной для толстых пленок силицида, образующегося при осаждении самария на нагретом до 900 К кремнии. Величина $\theta = 0.26$ очень близка к покрытию $\theta = 0.33$, при котором нам удалось зафиксировать начало образования реконструкции (5×1) [4]. Из этого следует, что ее работа выхода совпадает с аналогичной величиной для силицида. Равенство же величин φ для 900 и 1140 К при больших покрытиях дает основание предполагать, что при обеих температурах образуются силициды одинаковой стехиометрии, имеющие структуру (1×1) .

Результаты, приведенные на рис. 4 и 5, дают возможность определить работу выхода пленок металлического самария $\varphi(\text{Sm})$ и пленок силицидов толщиной в несколько десятков монослоев $\varphi(\text{сил})$, а также работу выхода $\varphi(5 \times 1)$ реконструкции (5×1) , если за работу выхода $\text{Si}(111)7 \times 7$ принять $\varphi(\text{Si}) = 4.6$ eV [11]. Получающиеся при этом значения равны $\varphi(\text{Sm}) = 2.9$ eV, $\varphi[\text{сил.}(900 \text{ К})] = \varphi[\text{сил.}(1140 \text{ К})] = \varphi(5 \times 1) = 4.1$ eV.

Обращает на себя внимание довольно большая величина работы выхода силицида. Одно из возможных объяснений этого может быть дано на основе экспериментальных результатов, описанных в разделе 2. Согласно им, Оже-сигнал кремния для толстых пленок силицидов близок к аналогичной величине для подложки при $\theta = 0$. Различие между ними не превышает 20% для $T = 900$ К и 10% для 1140 К. Тогда, учитывая это, а также слоистый характер структуры трехмерных пленок силицидов [12], разумно предположить, что их поверхность образована сеткой атомов кремния. Атомы кремния вместе с никележащими атомами Sm создают двойной электрический слой. В этом слое атомы Si, имеющие большую электроотрицательность, чем атомы Sm, будут заряжены отрицательно, а атомы металла — положительно. Очевидно, что такой поверхностный двойной слой, повышающий работу выхода, может обеспечить большое значение φ силицида.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-16898).

Список литературы

- [1] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТГ **37**, 4, 1030 (1995).
- [2] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТГ **39**, 2, 256 (1997).
- [3] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТГ **39**, 9, 1672 (1997).
- [4] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТГ **40**, 2, 371 (1998).
- [5] F.P. Netzer. J. Phys.: Condens. Matter **7**, 6, 991 (1995).
- [6] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, U.O. Karlsson. Phys. Rev. **B48**, 15, 11 014 (1993).
- [7] O. Sakho, M. Sacchi, F. Sirotti, G. Rossi. Phys. Rev. **B47**, 3797 (1993).
- [8] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. Surf. Sci. **293**, 254 (1993).
- [9] С.Е. Ефимовский, М.В. Логинов, Н.В. Мамро, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **13**, 16 1013 (1987).
- [10] G.K. Wertheim, G. Crecelius. Phys. Rev. Lett. **40**, 12, 813 (1978).
- [11] W. Mönch. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer, Berlin (1993). 366 p.
- [12] G. Rossi. Surf. Sci. Rep. **7**, 1/2, 1 (1987).