

Осцилляции Фриделя в нанопленках иттербия, осажденных на поверхность кремния Si(111) 7×7

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

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

E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2006 г.)

Экспериментально обнаружена и исследована немонотонная зависимость работы выхода нанопленок иттербия, осажденных на монокристаллический кремний Si(111), от их толщины. Показано, что такой характер зависимости обусловлен осцилляциями электронной плотности в пленках (осцилляции Фриделя), генерируемых границей раздела иттербий–кремний. Эти осцилляции в свою очередь являются следствием значительного переноса заряда из пленки иттербия, имеющей малую работу выхода, к кремнию.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт № 02.434.11.2027) и Санкт-Петербургского научного центра РАН (инициативный проект № 2.3).

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

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

Настоящая работа посвящена изучению зависимости работы выхода пленок иттербия, осажденных на поверхность кремния Si(111) 7×7 при комнатной температуре, от толщины этих пленок. Выбор системы Yb–Si(111) для исследований обусловлен в основном двумя причинами. Во-первых, при температурах, близких к комнатной, осаждение иттербия на поверхность кремния не приводит к образованию силицидов. Во-вторых, и это самое главное, иттербий имеет очень низкую работу выхода (по некоторым данным [2], 2.6 eV), и поэтому при формировании границы раздела Yb–Si(111) должно происходить значительное перетекание заряда от иттербия к кремнию. Можно ожидать, что такое перетекание будет сопровождаться генерацией в металлических пленках осцилляций Фриделя со значительной амплитудой, способных обусловить немонотонную зависимость работы выхода указанных пленок от их толщины.

1. Методика эксперимента

Исследования проводились с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной спектроскопии (ЭОС), термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и метода измерения изменения контактной разности потенциалов. Все эти методы были реали-

зованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $6 \cdot 10^{-11}$ Торр.

В экспериментах использовались кремниевые образцы *n*-типа размером $40 \times 3 \times 0.3$ mm с удельным сопротивлением $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 K в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1450–1500 K. Нагрев производился прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Дальний порядок на поверхности Si(111) 7×7 (т.е. наличие поверхностной реконструкции 7×7) контролировался с помощью ДМЭ.

Иттербий испарялся из танталовых ампул, нагреваемых танталовыми спиралями. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало $6 \cdot 10^{-10}$ Торр. Скорость осаждения иттербия на кремниевые образцы обычно составляла 0.01 монослоя (ML) в секунду. Калибровка потока адсорбата производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [3]. За один монослой (покрытие $\theta = 1$ ML) атомов Yb на Si(111) номинально была принята величина концентрации адсорбированных атомов $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

2. Результаты и их обсуждение

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

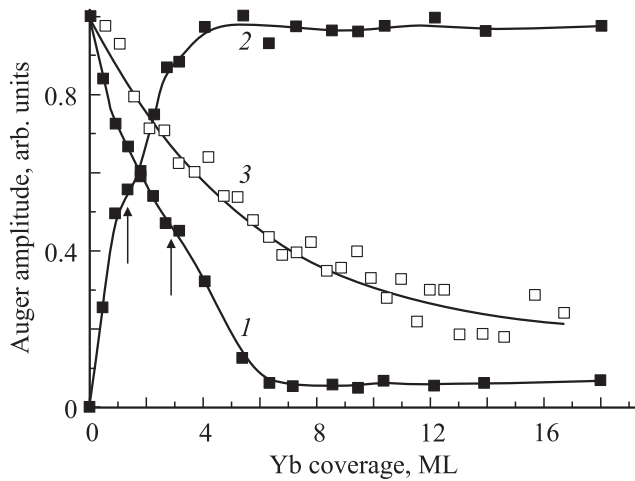


Рис. 1. Зависимости Оже-сигналов кремния (1) и иттербия (2) от количества осажденного металла для совершенной поверхности кремния и зависимость Оже-сигнала кремния для несовершенной поверхности (3).

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

Формирование пленок иттербия сопровождается частичным растворением в них атомов подложки. Такой вывод следует, в частности, из концентрационных зависимостей Оже-сигналов кремния (кривая 1) и иттербия (кривая 2), показанных на рис. 1 (зависимость 3 будет рассмотрена далее). Видно, что на зависимости для кремния при 3 ML наблюдается плечо (отмечено стрелкой), свидетельствующее о замедлении уменьшения Оже-сигнала. Такое же плечо при несколько меньших покрытиях наблюдается и на концентрационной зависимости для иттербия. Оно обусловлено замедлением роста Оже-сигнала иттербия, вызванным экранирующим действием растворенных атомов Si. Обращает на себя внимание тот факт, что Оже-сигнал кремния не становится равным нулю ни при каких покрытиях.

Большая часть только что описанных результатов, полученных с помощью ЭОС, близка к результатам предыдущих исследований [4,5]. Имеющиеся различия или полученные новые данные будут рассмотрены далее при обсуждении особенностей концентрационной зависимости работы выхода. Эта зависимость представлена на рис. 2 (кривая 1). Видно, что в области покрытий 0–10 ML она имеет осциллирующий характер. Другой ее особенностью является медленный и монотонный рост работы выхода в очень широкой области покрытий 10–33 ML, который прекращается только при $\theta \geq 33$ ML.

Что касается немонотонностей в ходе зависимости 1 рис. 2, то относительно их физической природы можно высказать три предположения. Согласно первому, немонотонные изменения работы выхода могут являться

следствием ограничений движения электронов вдоль координаты, перпендикулярной плоскости пленки. В достаточно тонких пленках эти ограничения возникают из-за наличия границы раздела и поверхности пленки. Они приводят к квантованию состояний валентных электронов вдоль указанной координаты.

Согласно второму предположению, немонотонные изменения работы выхода могут быть обусловлены растворенными атомами Si. Механизм, который мог бы обеспечить такие изменения, в настоящее время не ясен.

Согласно третьему предположению, немонотонный ход работы выхода обусловлен осцилляциями Фриделя (осцилляции электронной плотности), генерируемыми границей раздела металл–кремний. Благодаря им при изменении толщины пленок иттербия концентрация электронов в ее поверхностных слоях будет изменяться немонотонно. В противофазе с этим изменением будет варьироваться и работа выхода, которая, как известно [6,7], уменьшается при увеличении электронной плотности и, наоборот, возрастает при ее уменьшении.

Проверка реалистичности первого предположения была проведена путем сопоставления результатов, полученных в настоящем исследовании, с результатами работы [8]. В этой единственной (насколько это известно авторам настоящего сообщения) опубликованной к настоящему моменту работе по наблюдению осциллирующей работы выхода исследовались пленки Al, напыляемые на поверхность Fe(100). Было показано, что при изменении толщины этих пленок осцилляции наблюдаются и что они обусловлены как раз ограничениями движения электронов вдоль направления, перпендикулярного плоскости пленки. Одной из характерных особенностей полученных результатов является малая амплитуда осцилляций: она не превышает 0.1 eV. Для сравнения можно указать, что в системе Yb–Si(111) (настоящая работа) максимальная амплитуда по меньшей мере в 3 раза больше. Это послужило основанием для заклю-

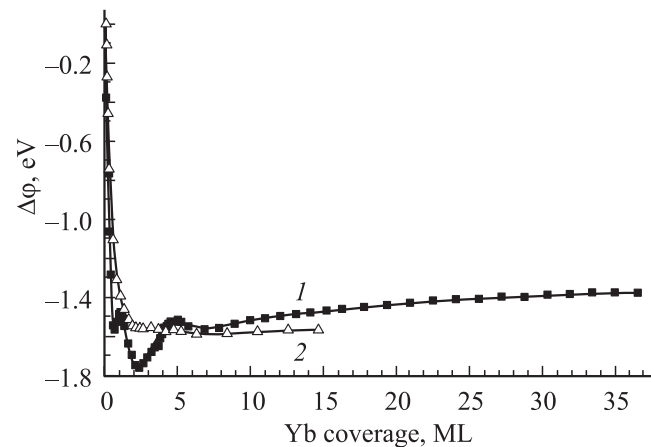


Рис. 2. Зависимость изменения работы выхода $\Delta\phi$ пленок Yb, осажденных на кремний, от их толщины для системы Yb–Si(111) 7×7 . 1 — для совершенных поверхностей кремния, 2 — для поверхности кремния с большим количеством дефектов.

чения о том, что немонотонности в изменении работы выхода пленок Yb, наносимых на поверхность Si(111), обусловлены, скорее всего, не ограничениями движения электронов в этих пленках.

Чтобы подтвердить или, наоборот, опровергнуть второе предположение, необходимо каким-то образом либо подавить растворение атомов Si в пленке иттербия, либо усилить его. В настоящей работе был избран второй вариант как более доступный. Для его реализации были проведены измерения на образцах, имеющих менее совершенную поверхность, чем у образцов, для которых были получены зависимости 1 и 2 (рис. 1) и зависимость 1 (рис. 2). Несовершенство поверхности проявлялось в худшем качестве дифракционных картин. Ухудшение ее состояния происходило после проведения с образцами значительного количества экспериментов. Для таких образцов зависимость Оже-сигнала кремния от покрытия представлена кривой 3 на рис. 1, а соответствующая зависимость для изменения работы выхода показана на рис. 2 (кривая 2). Из приведенных результатов следует, что ухудшение качества поверхности приводит к значительному увеличению концентрации растворенных в металлической пленке атомов кремния и к исчезновению осцилляций на зависимости работы выхода от покрытия. Последнее означает, что природа этих осцилляций не связана с растворенными атомами Si.

На основе рассмотрения первых двух предположений можно сделать вывод, что немонотонные изменения работы выхода, наблюдающиеся для системы Yb-Si(111), обусловлены, скорее всего, осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела металл-полупроводник. Это предположение дает возможность объяснить значительную амплитуду немонотонных изменений работы выхода. Действительно, из-за большой разницы работ выхода кремния и иттербия (максимальное абсолютное значение $|\Delta\phi|$ на кривой 1 рис. 2 равно примерно 1.8 eV) происходит значительный перенос заряда от пленки к подложке. В результате такого переноса в металлической пленке в области границы раздела иттербий-кремний будет образовываться слой положительного заряда со значительной плотностью. Этот слой и может быть ответственен за генерацию осцилляций Фриделя, имеющих значительную амплитуду.

Предположение об осцилляциях Фриделя подтверждается сопоставлением экспериментальных данных настоящей работы с результатами теоретических рассмотрений. Согласно последним [9–11], зависимость электронной плотности n в металлической пленке от расстояния z до границы раздела описывается приближенной формулой

$$n/n_0 = 1 + 3[\cos(u) - \sin(u)/u]/u^2, \quad (1)$$

где $u = 2k_F z$, k_F — волновой вектор, соответствующий уровню Ферми. График функции (1) приведен на рис. 3.

Уравнение (1) и график, приведенный на рис. 3, дают возможность находить значения n/n_0 для различных величин $z = md$ (d — расстояние между соседними

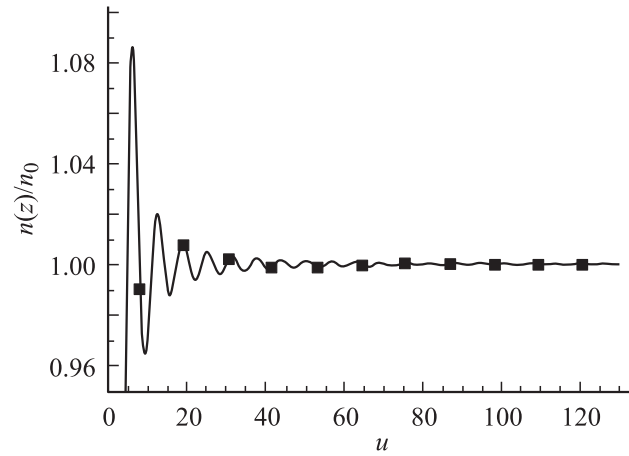


Рис. 3. Графический вид зависимости (1).

слоями в пленке, m — число слоев), если известен волновой вектор k_F и если пленка растет послойно. В настоящей работе при определении отношения электронных концентраций n/n_0 использовались значения k_F , полученные в работах [12,13] путем достаточно строгих расчетов. Из этих работ следует, что волновой вектор k равен k_F в точках K и W зоны Бриллюэна иттербия. Для этих двух величин с помощью (1) и производились расчеты отношения концентраций n/n_0 для разных z . Полученные результаты сопоставлялись с экспериментальными зависимостями $\Delta\phi$ от толщины нанопленок иттербия. При расчетах и сопоставлениях учитывалось, что расстояние d_1 между первым слоем пленки иттербия и поверхностью подложки может отличаться (и, скорее всего, отличается) от расстояния d . Наиболее удовлетворительное согласие между экспериментом и расчетами было получено для значения волнового вектора $k_F = 1.28 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ в точке W зоны Бриллюэна. Для него полученная расчетная зависимость $n/n_0 = f(z)$, наилучшим образом согласующаяся с экспериментом, приведена на рис. 4 (кривая 2), а на рис. 3 на графике зависимости (1) проставлены отношения концентраций n/n_0 (темные квадраты), соответствующие этой зависимости. Значения параметров N_0 (концентрация атомов Yb в монослое), d и d_1 , при которых было получено наилучшее согласие, равны $7.36 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 4.4 и 3.1 Å соответственно. Эти параметры имеют вполне разумные величины. Так, концентрация N_0 только на 11% превышает концентрацию атомов Yb на одной из наиболее плотноупакованных граней кристалла иттербия Yb(100): $N_0(100) = 6.65 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Величина d_1 практически равна значению суммы радиусов атомов Si и Yb: $r(\text{Si}) + r(\text{Yb}) = 3.11 \text{ Å}$ [14,15], а величина d только на 12% превышает значение диаметра атомов Yb, равного 3.88 Å [15]. Если в расчетах использовать значения вектора $k_F = 1.21 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ в точке K зоны Бриллюэна, согласие между расчетами и экспериментом будет несколько хуже. Однако и в этом случае расхождение между сравниваемыми величинами будет не слишком большим. Так, например, различие

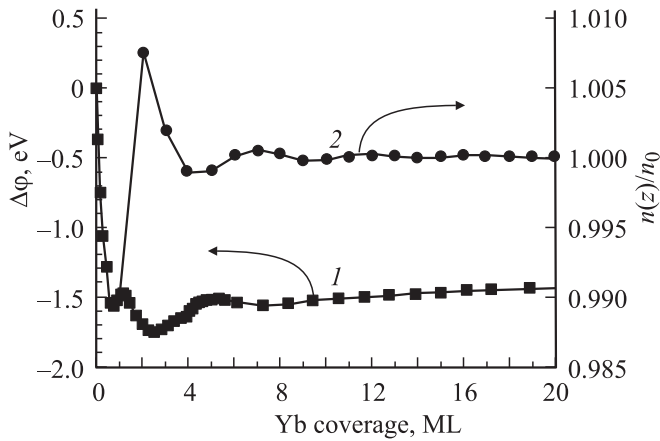


Рис. 4. Сравнение экспериментальной зависимости величины $\Delta\varphi$ от количества осажденного на поверхность металла (1) и рассчитанной зависимости отношения электронных плотностей $n(z)/n_0$ от количества m осажденных на поверхность кремния слоев иттербия (2).

между величиной d и диаметром атомов Yb составляет 18%. Из приведенного сравнения ряда величин, использованных в расчетах, с табличными данными следует, что при разумном значении параметров N_0 , d_1 и d удастся достичь достаточно хорошего согласия между экспериментом и предсказаниями теории. Это дает основание сделать вывод о том, что наблюдаемый в области покрытий 0–10 ML (ориентировочная область толщин 0–40 Å) немонотонный ход зависимости работы выхода от толщины осаждаемых на поверхность кремния пленок иттербия обусловлен осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела Yb–Si(111). При покрытиях, больших 10 ML, наблюдается заметное различие между теорией и экспериментом. В то время как теория для этой области покрытий предсказывает практически постоянное значение электронной плотности, экспериментальное значение работы выхода монотонно, хотя и не очень значительно, возрастает вплоть до покрытия 33 ML. Скорее всего, этот рост обусловлен размерным понижением уровня Ферми пленки при увеличении ее толщины [11].

Таким образом, в настоящей работе в области покрытий 0–10 ML экспериментально обнаружена и исследована немонотонная зависимость работы выхода неупорядоченных нанопленок иттербия, осаждаемых на монокристаллический кремний, от их толщины. Показано, что эта немонотонность обусловлена осцилляциями Фриделя (осцилляции электронной плотности в пленках), генерируемыми границей раздела Yb–Si(111). Эти осцилляции в свою очередь являются следствием значительного переноса заряда от иттербия, имеющего малую работу выхода, к кремнию.

Авторы выражают благодарность Н.Д. Потехиной за помощь, оказанную ею на стадии обсуждения полученных результатов.

Список литературы

- [1] H.-R. Tang, W.-W. Wang, K. N. Fan, Chem. Phys. Lett. **355**, 410 (2002).
- [2] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наукова думка. Киев (1981), 338 с.
- [3] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТГ **39**, 256 (1997).
- [4] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1942 (1991).
- [5] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТГ **39**, 1672 (1997).
- [6] J.R. Smith. Phys. Rev. **181**, 522 (1969).
- [7] N.D. Lang. Sol. Stat. Commun. **7**, 1047 (1969).
- [8] J.J. Paggel, C.M. Wei, M.Y. Chou, D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang. Phys. Rev. B **66**, 233 403 (2002).
- [9] A. Modinos. Phys. Rev. B **6**, 801 (1972).
- [10] D.M. Newns. J. Chem. Phys. **50**, 4572 (1969).
- [11] Z. Zhang, Q. Niu, C.-K. Shih. Phys. Rev. Lett. **80**, 5381 (1998).
- [12] G. Johansen, A.R. Mackintosh. Solid State Commun. **8**, 121 (1970).
- [13] Y. Kubo. J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 383 (1987).
- [14] Свойства элементов. Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). Т. 1. 599 с.
- [15] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. МГУ, М. (1989). 247 с.