

Взаимодействие тонких слоев кремния с поверхностью (0001) редкоземельных металлов

© А.М. Шикин, А.Ю. Григорьев, Г.В. Прудникова, Д.В. Вялых, С.Л. Молодцов, В.К. Адамчук

Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shikin@snoopy.phys.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 1999 г.)

Методами оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии валентной зоны с угловым разрешением и Si(2*p*) внутреннего уровня, а также дифракции медленных электронов исследованы особенности электронной и кристаллической структуры систем, сформированных в процессе напыления слоев кремния на поверхность монокристаллических пленок Gd (0001) и Dy (0001) с последующим термическим отжигом при температуре $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$. В результате исследований было показано, что сформированные системы могут быть описаны как исходные монокристаллические пленки Gd и Dy с трехмерными островками силицидов этих металлов, расположенными на поверхности соответствующих металлических пленок.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке ГНТП "Поверхностные атомные структуры" (проект № 2.1.99) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-34107).

В настоящее время в литературе имеется большое число работ, посвященных изучению взаимодействия редкоземельных металлов (РЗМ) с поверхностью кремния. Надежно установлено, что напыление РЗМ на поверхность Si (111) с последующим отжигом при температуре $\sim 400\text{--}500^\circ\text{C}$ ведет к интенсивному взаимодействию между Si и РЗМ и эпитаксиальному росту на поверхности упорядоченных слоев дисилицидов редкоземельных металлов со структурой типа AlB_2 и стехиометрией, близкой к $\text{MeSi}_{1.7}$ [1–9]. Эти дисилициды характеризуются слоистой (Si–РЗМ–Si) структурой с гексагональным расположением атомов Si и РЗМ внутри соответствующих слоев [1,5–9]. При этом если атомы редкоземельных металлов формируют центрированные гексагоны (т.е. с атомом в центре гексагона) с постоянной решеткой $\sim 3.8\text{ \AA}$, то расположение атомов кремния внутри соответствующих слоев характеризуется формированием нецентрированных графитоподобных гексагонов с одной дополнительной вакансией в каждом гексагоне [1,2,6–8]. Эти вакансии в свою очередь формируют упорядоченную структуру увеличенных размеров, характеризующуюся дифракционными картинками типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ относительно основной структуры. За счет отмеченных выше вакансий происходит согласование кремниевых гексагонов с соответствующей базовой постоянной кристаллической решетки системы ($\sim 3.8\text{ \AA}$). Именно это и стимулирует формирование эпитаксиальных слоев нестехиометрических дисилицидов редкоземельных металлов на поверхности Si (111) с хорошим согласованием кристаллических структур пленки дисилицида и кремниевой подложки. В настоящей работе проведено исследование процессов взаимодействия между кремнием и редкоземельными металлами (Gd, Dy) в Si/РЗМ системе, полученной напылением кремния на поверхность РЗМ, которую можно назвать "обратной" по отношению к системе, сформированной напылением РЗМ на поверхность кремния.

В работе изучались особенности электронной и кристаллической структур систем, формирующихся при напылении тонких слоев кремния на поверхность (0001) монокристаллических пленок гадолиния (Gd) и диспрозия (Dy), выращенных на поверхности монокристалла вольфрама W (110). Эти редкоземельные металлы характеризуются меньшими по сравнению с эпитаксиальными силицидами в "прямой" системе базовыми постоянными кристаллической структуры: 3.63 \AA для Gd и 3.59 \AA для Dy [10]. С одной стороны, это ведет к отсутствию условия согласования параметров решеток силицидных фаз и РЗМ-подложки. С другой стороны, эти металлы легко формируют силицидоподобные структуры в "прямой" системе, т.е. при напылении РЗМ на поверхность Si (111) с последующим термическим отжигом [3,4,11,12].

Исследования в данной работе проводились методами оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии валентной зоны и Si(2*p*) внутреннего уровня в процессе напыления тонких слоев Si на поверхность (0001) монокристаллических пленок Gd и Dy с последующим термическим отжигом при температуре $\sim 450\text{--}500^\circ\text{C}$. Для анализа кристаллической структуры систем использовался метод дифракции медленных электронов (ДМЭ).

В результате исследований было показано, что системы, сформированные в результате напыления тонких слоев кремния на поверхность (0001) монокристаллических пленок гадолиния и диспрозия с последующим отжигом при температурах $\sim 450\text{--}500^\circ\text{C}$, могут быть описаны как монокристаллические пленки редкоземельных металлов (Gd, Dy) с трехмерными островками силицидов этих РЗМ, расположенными на поверхности системы.

1. Особенности эксперимента

Фотоэлектронные исследования были проведены в Центре Синхротронного излучения (BESSY I, Берлин) на канале TGM-3 с использованием электронного спек-

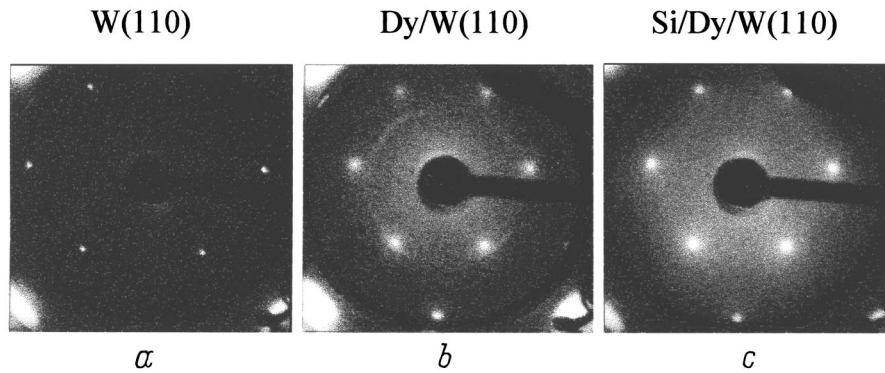


Рис. 1. Картины ДМЭ ($E_p \sim 83$ eV) для чистой поверхности W (110) (a), монокристаллической пленки Dy (0001) на поверхности W (110) (b), системы Si (12 Å)/Dy (0001)/W (110) после отжига при температуре 450–500°C (c).

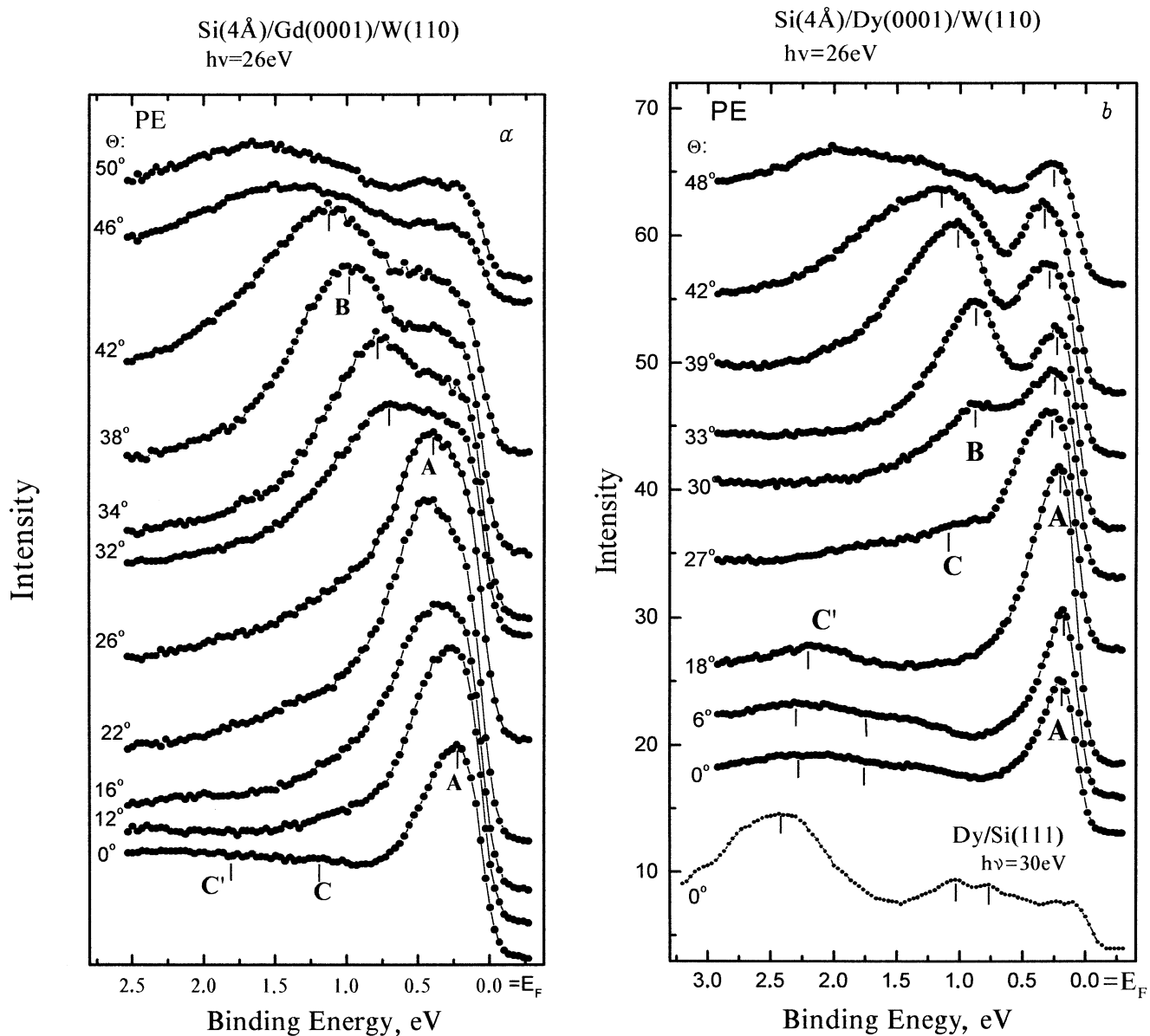


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры валентной зоны для различных полярных углов вылета фотоэлектронов (Θ) для систем Si (4 Å)/Gd (0001)/W (110) (a) и Si (4 Å)/Dy (0001)/W (110) (b) после отжига при температуре 450–500°C. В нижней части рис. 2, b приведен фотоэлектронный спектр для системы Dy/Si(111) после отжига при температуре 400–500°C.

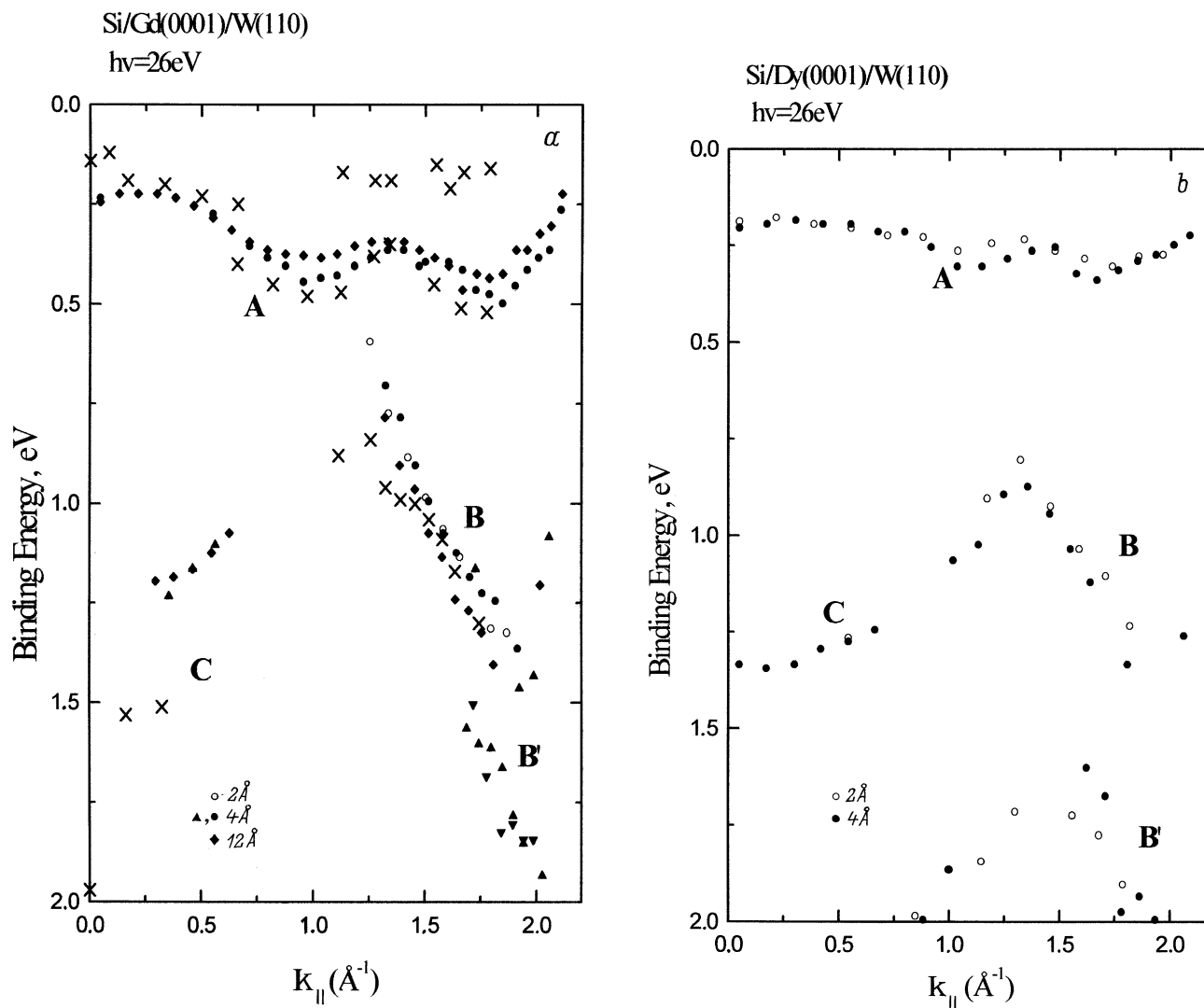


Рис. 3. Дисперсионные зависимости основных особенностей в валентной зоне в направлении Γ – M – Γ поверхностной зоны Бриллюэна редкоземельных металлов для систем Si/Gd(0001)/W(110) (a) и Si/Dy(0001)/W(110) (b) после отжига при температуре 450–500°C. Различные символы соответствуют различной толщине напыленных слоев Si. На рис. 3, a для сравнения крестами показаны дисперсионные зависимости основных электронных состояний для чистой пленки Gd(0001)/W(110).

тронметра с угловым разрешением типа WSW-ARIES, снабженного дифрактометром для снятия картин ДМЭ. Общее энергетическое разрешение системы во время эксперимента было не хуже 0.2 eV. Были измерены фотоэлектронные спектры валентной зоны и Si ($2p$) внутреннего уровня в процессе напыления тонких пленок кремния различной толщины на поверхность (0001) монокристаллических пленок гадолиния и диспрозия с последующим прогревом систем до температур 450–500°C. Энергия квантов возбуждающего излучения выбиралась с целью уменьшения вклада в спектры $4f$ и $5d$ состояний РЗМ при измерении фотоэлектронных спектров валентной зоны и составляла 26 eV. Фотоэлектронные Si ($2p$) спектры измерялись при энергии падающего излучения 130 eV, что обеспечивало максимально возможную поверхностную чувствительность эксперимента. Измерение оже-электронных спектров систем Si/РЗМ в про-

цессе напыления Si и термического отжига систем производилось при помощи 4-сеточного энергоанализатора задерживающего типа с энергией первичных электронов $\sim 1\text{keV}$.

Монокристаллические пленки гадолиния и диспрозия выращивались на поверхности (110) монокристалла вольфрама по стандартной технологии [13,14] путем напыления этих металлов с толщиной ~ 150 – 200\AA и последующим отжигом при температуре ~ 400 – 500°C . Сформированные пленки имели гексагональную структуру, характерную для (0001) поверхностей РЗМ. Сравнительные дифракционные картины для чистой поверхности W(110) и монокристаллической пленки диспрозия, выращенной на поверхности W(110), представлены на рис. 1, a и b соответственно. Картины ДМЭ для монокристаллической пленки гадолиния имели аналогичный характер. Напыление кремния на поверхность пленок

РЗМ производилось путем термического распыления пластины кремния, нагреваемой прямым пропусканием через нее электрического тока. Толщина напыляемых слоев Si и РЗМ определялась по уходу частоты кварцевого резонатора, размещенного внутри исследовательской камеры в эквивалентных с образцом условиях. Базовое давление в исследовательской камере в процессе эксперимента было не выше, чем $1 \cdot 10^{-10}$ Торр. После напыления кремния системы Si/Gd (0001) и Si/Dy (0001) подвергались температурному отжигу при температурах 450–500°C. В результате такой обработки для обеих систем имело место восстановление картин ДМЭ с гексагональной структурой, характерной для первоначальных поверхностей монокристаллических пленок гадолиния и диспрозия. На рис. 1, *c* приведена типичная картина ДМЭ для системы Si/Dy (0001), наблюдавшаяся после отжига системы при температуре 450–500°C. Аналогичные картины наблюдались и для системы Si/Gd (0001).

2. Экспериментальные результаты и дискуссия

На рис. 2, *a* и *b* приведены некоторые фотоэлектронные спектры валентной зоны вблизи уровня Ферми для систем Si (4 Å)/Gd (0001) и Si (4 Å)/Dy (0001) после отжига при температурах 450–500°C для различных углов вылета фотоэлектронов. (Для более высоких толщин предварительно напыленных слоев Si (до 12 Å) после термического отжига спектры имеют аналогичный характер). Для обеих систем фотоэлектронные спектры были измерены в направлении Γ – M – Γ поверхностной зоны Бриллюэна РЗМ. Как видно из рис. 2, *a* и *b*, измеренные фотоэлектронные спектры для полярных углов ниже 30° относительно нормали к поверхности для обеих систем характеризуются интенсивной особенностью (*A*) в области энергий связи вблизи уровня Ферми (0–0.5 eV). По мере увеличения полярного угла структура спектров изменяется. Особенность (*A*) сначала сдвигается в сторону увеличения энергии связи, а при полярных углах более 30° расщепляется на две (*A* и *B*), одна из которых (*B*) резко диспергирует в сторону больших энергий связи. Структура (*A*) вблизи уровня Ферми имеет более комплексный характер. Однако и здесь можно выделить особенности, диспергирующие с изменением полярного угла и с максимальным значением энергии связи при полярных углах $\sim 25^\circ$ и 50° . Более подробно описанные выше изменения энергии связи основных групп электронов (особенностей) в валентной зоне систем Si/Gd (0001) и Si/Dy (0001) после прогрева представлены на рис. 3, *a* и *b* на дисперсионных зависимостях $E(k_{\parallel})$, которые были получены из анализа фотоэмиссионных спектров с использованием стандартного соотношения

$$k_{\parallel} \sim 0.51 \sqrt{E_{kin}} \sin \Theta,$$

где k_{\parallel} — параллельная составляющая квазиимпульса в зоне Бриллюэна, E_{kin} — кинетическая энергия фотоэлектронов, Θ — полярный угол вылета фотоэлектронов относительно нормали к поверхности.

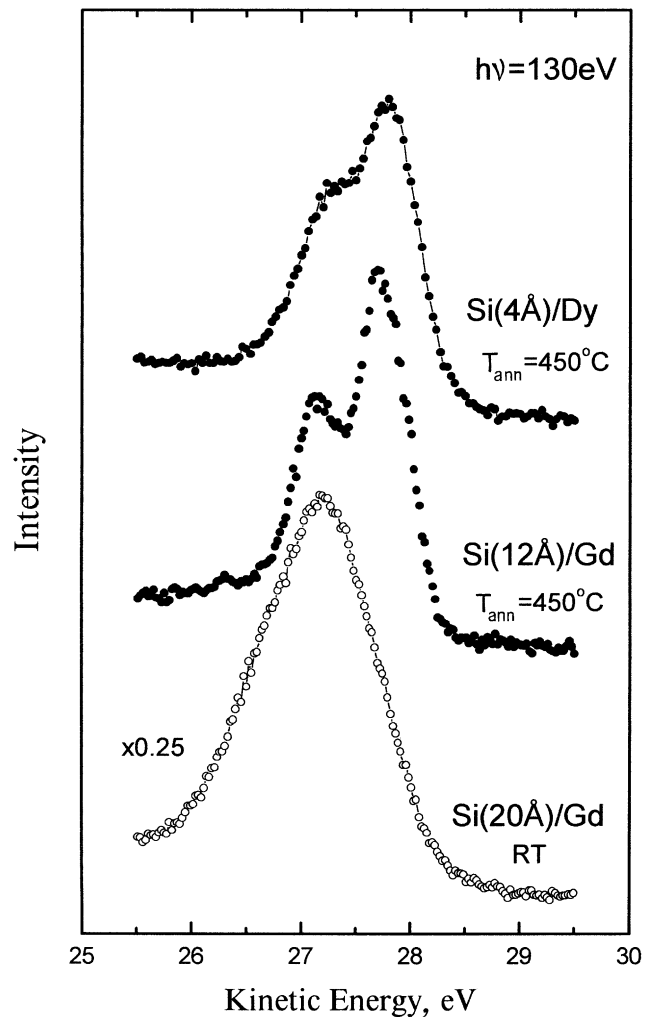


Рис. 4. Структура фотоэлектронных спектров Si(2*p*) внутреннего уровня для систем Si(4 Å)/Gd(0001)/W(110) после отжига при температуре 450°C. В нижней части рисунка представлен Si(2*p*) фотоэлектронный спектр, полученный непосредственно после напыления 20 Å Si на поверхность Gd(0001).

Особенности, соответствующие различным толщинам предварительно напыленных слоев кремния (2, 4 и 12 Å), представлены на рис. 3, *a* и *b* различными символами. На рис. 3, *a* для сравнения крестиками представлены соответствующие дисперсионные зависимости для исходной монокристаллической пленки Gd(0001), измеренные в данной работе также при $h\nu = 26$ eV.

На рис. 2, *b* для сравнения приведен фотоэлектронный спектр для эпитаксиального дисилицида Dy, сформированного в "прямой" системе при напылении Dy на поверхность Si(111) с последующим отжигом при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Представленный спектр характеризуется ярко выраженной силицидоподобной структурой с основными особенностями при энергиях связи 0.8, 1.1 и в районе 2.5 eV, что подобно структуре валентной зоны для дисилицидов других РЗМ, включая Gd [3–8]. Из сравнения со спектром силицида диспрозия видно, что

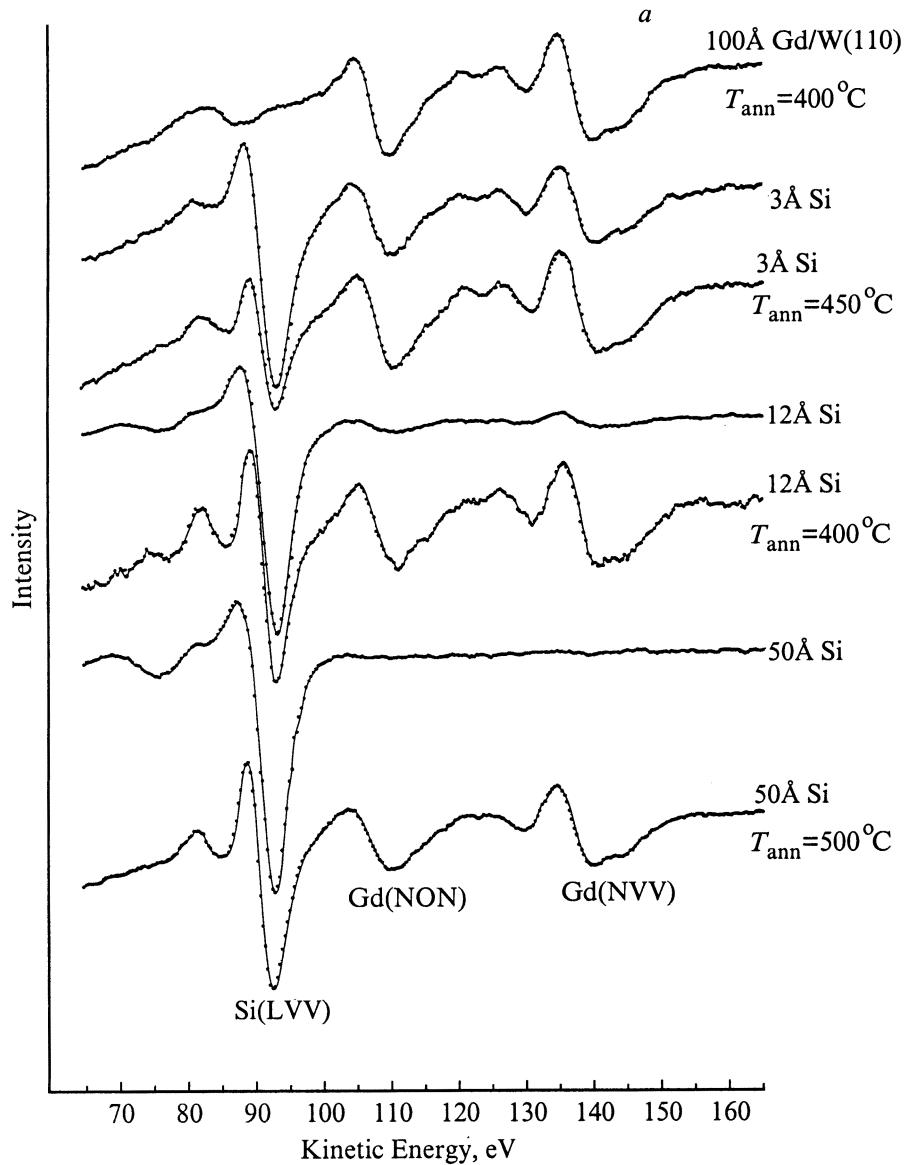


Рис. 5. Изменение структуры оже-электронных спектров в процессе напыления слоев кремния различной толщины (3, 12 и 50 Å) на поверхность монокристаллических пленок Gd (0001)/W (110) (a) и Dy (0001)/W (110) (b) при комнатной температуре и после отжига при температуре 450–500°C.

для системы Si/Dy (0001) явно выраженных особенностей, характерных для эпитаксиальных объемных фаз дисилицидов РЗМ в спектрах не наблюдается. Можно различить только очень слабые особенности в области энергий связи 2–2.5 eV и 1–1.5 eV (C и C'), отмеченные на рисунке соответствующими черточками.

Представленные на рис. 2, a и b фотоэлектронные спектры для систем Si/Gd и Si/Dy скорее подобны спектрам валентной зоны, характерным для исходных монокристаллических пленок Gd (0001) и Dy (0001). Из сравнения с дисперсионными зависимостями для чистой поверхности Gd (0001) явно виден аналогичный характер основных особенностей электронной структуры для пленки Gd (0001) и системы Si/Gd (0001) после прогрева. В первую очередь это справедливо для особен-

ности (B), резко диспергирующей в сторону увеличения энергии связи для полярных углов $\Theta > 25\text{--}30^\circ$ ($k_{\parallel} > 1\text{--}1.2 \text{ \AA}^{-1}$). Характер изменения и величины энергий связи основных особенностей (A и B) в валентной зоне исходной пленки Gd (0001) и системы Si/Gd (0001) после прогрева системы практически совпадают.

Представленные изменения фотоэлектронных спектров и энергии связи основных особенностей (A, B и C) в валентной зоне для систем Si/Gd и Si/Dy также аналогичны результатам теоретических и экспериментальных работ, представленных в литературе для поверхности Gd (0001) и Dy (0001) в $\Gamma\text{--}M\text{--}\Gamma$ направлении [13–17], что подтверждает сделанное выше предположение о сохранении основных особенностей фотоэлектронных

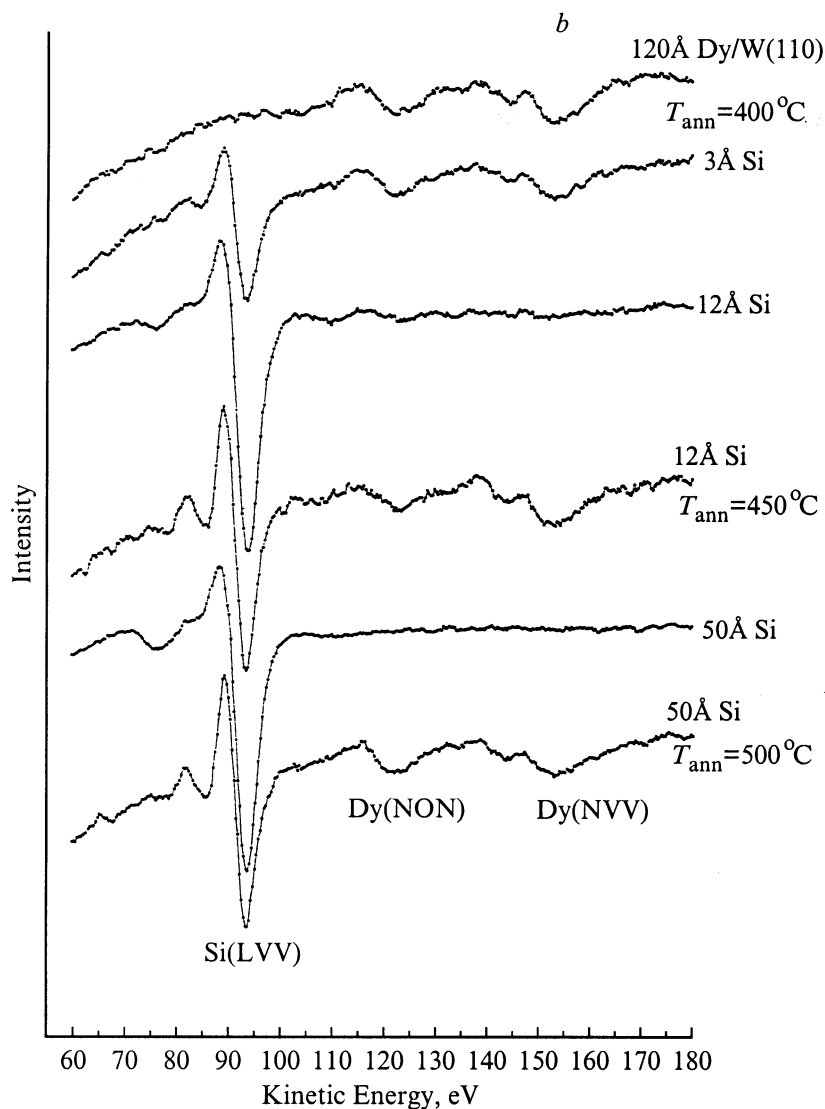


Рис. 5 (продолжение).

спектров, характерных для исходных монокристаллических пленок Gd (0001) и Dy (0001) и после напыления на них тонких слоев кремния с последующим отжигом при температуре 450–500°C.

На рис. 4 представлены фотоэлектронные спектры Si(2*p*) внутреннего уровня, измеренные для систем Si(12 Å)/Gd(0001) и Si(4 Å)/Dy(0001) после отжига при температуре ~ 450–500°C. Здесь же для сравнения приведен фотоэлектронный спектр для слоя кремния толщиной ~ 20 Å, напыленного на поверхность пленки Gd и измеренного непосредственно после напыления кремния при комнатной температуре. Из анализа спектров можно выделить следующее. Если спектр до прогрева системы характеризуется одиночным широким пиком с максимумом в области кинетических энергий ~ 27.2 eV, то отжиг системы приводит к формированию ярко выраженного Si(2*p*) дублета и сдвигу всего спектра в сторону больших кинетических энергий (и, следовательно, в сторону меньших энергий связи). После про-

грева системы Si/Dy формируется аналогичный Si(2*p*) дублет при тех же энергетических положениях пиков в дублете (один пик в районе 27.3 eV, другой расположен при энергиях ~ 27.8 eV). Энергетическое положение пиков в дублете не зависит от толщины предварительно напыленного слоя кремния. В то же время энергетическое положение максимума Si(2*p*) пика до прогрева системы зависит от толщины предварительно напыленного Si и меняется в пределах от 27.5 и 26.8 eV для исследуемых в работе толщин (от 2 до 20 и 50 Å). После отжига системы Si/Gd и Si/Dy интенсивность Si(2*p*) пика существенно уменьшается.

На рис. 5, *a* и *b* представлены изменения структуры оже-спектров кремния и редкоземельных металлов (Gd, Dy) при напылении различных толщин кремния на поверхность Gd(0001) и Dy(0001) — (3, 12 и 15 Å) и отжига систем Si/PЗМ с различной толщиной напыленного кремния при температуре 450–500°C. Из анализа спектров видно, что форма оже-пика Si(LVV)

до прогрева и после существенным образом различаются. Если до прогрева (особенно для 50 Å напыленного кремния) оже-спектр Si (*L_{VV}*) имеет структуру, близкую к структуре, характерной для чистого невзаимодействующего кремния, то после прогрева Si (*L_{VV}*) оже-пик имеет структуру, наблюдающуюся в прямых системах при образовании объемных фаз силицидов редкоземельных металлов [12,18], и, в частности, для силицида Gd [12].

Таким образом, анализ Si (*2p*) фотоэлектронных спектров и Si (*L_{VV}*) оже-электронных спектров систем Si/Gd и Si/Dy свидетельствует о присутствии кремния на поверхности РЗМ пленок после напыления кремния и после их прогрева, несмотря на то что валентная зона характеризуется в основном особенностями, характерными для РЗМ-пленок. Энергетическое положение наблюдаемого Si (*2p*) дублета и его структура подобны особенностям Si (*2p*) спектров, наблюдающихся для силицидов редкоземельных металлов [3–6]. Si (*L_{VV}*) оже-электронные спектры после отжига систем Si/Gd и Si/Dy также имеют структуру, характерную для силицидов (РЗМ), наблюдаемых в прямых системах. Все это вместе свидетельствует о силицидо-подобном характере взаимодействия поверхностного кремния с нижележащей пленкой РЗМ и формировании соответствующих силицидов Gd и Dy на поверхности систем.

Мы предполагаем, что весь набор наблюдаемых особенностей фотоэлектронных и оже-спектров можно объяснить тем, что при отжиге систем Si/РЗМ при температуре 450–500°C происходит интенсивное взаимодействие напыленного кремния с частью поверхностных атомов в пленке РЗМ с формированием силицидоподобных связей между Si и РЗМ. Сформированный силицид не образует равномерного покрытия и аккумулируется в виде трехмерных островков на поверхности исходных пленок РЗМ. Это может быть связано с тем, что, с одной стороны, сформированный силицид является химически насыщенной фазой и химически не связан с поверхностью РЗМ пленки. С другой стороны, существенная разница в постоянных кристаллической решетки между силицидом и металлом не позволяет сформировать эпитаксиальные фазы силицидов на поверхности РЗМ. Образованные островки силицидов РЗМ занимают небольшую часть поверхности (по-видимому, формируясь в основном вблизи скоплений дефектов исходных пленок РЗМ) и поэтому не оказывают существенного влияния на фотоэлектронные спектры и картины ДМЭ. В результате этого ФЭ спектры и картины ДМЭ имеют, в основном, структуру и симметрию, подобную наблюдаемым для исходных пленок РЗМ. Сформированные трехмерные островки силицидов проявляются в спектрах валентной зоны в виде слабых особенностей при энергиях связи 1–1.5 eV и 2–2.5 eV (рис. 2), а также в виде ярко выраженного силицидоподобного дублета в фотоэлектронных спектрах Si (*2p*) уровня и модифицированного Si (*L_{VV}*) оже-пика в оже-спектрах сформированных систем. Эксперименты по послойному стравливанию ионами аргона сформированных Si/Gd и

Si/Dy систем подтверждают сделанные выше предположения о сохранении основного объема пленок РЗМ после взаимодействия с тонкими слоями Si и аккумуляции прореагировавшего кремния на поверхности РЗМ пленок. Эксперименты показали, что кремний (в форме силицида) находится непосредственно на поверхности системы, после стравливания которого остается пленка чистого редкоземельного металла, вплоть до межфазовой границы РЗМ/W (110).

В заключение необходимо отметить, что формирование силицидоподобных связей между напыленным кремнием и РЗМ начинается уже при комнатной температуре. Как видно из рис. 5, *a* и *b*, оже-спектры Si (*L_{VV}*) после напыления ~ 3 Å кремния имеют структуру, близкую к силицидоподобной. Прогрев системы до 450–500°C приводит лишь к интенсификации процесса, что позволяет прореагировать с РЗМ всему напыленному кремнию и сформировать термодинамически стабильную систему.

Таким образом, на основе анализа экспериментальных фотоэлектронных спектров (валентной зоны и Si (*2p*) внутреннего уровня) и оже-электронных спектров исследуемых Si/РЗМ систем, можно сделать вывод о том, что напыление тонких слоев кремния на поверхность монокристаллических пленок Gd (0001) и Dy (0001) с последующим отжигом при температурах 450–500°C приводит к формированию на поверхности РЗМ пленок трехмерных островков силицидов соответствующих РЗМ. После температурной обработки островки силицида занимают небольшую часть поверхности. Свободная от островков поверхность представляет собой монокристаллические поверхности Dy и Gd со структурой валентной зоны и симметрией, подобными наблюдаемым для исходных слоев РЗМ.

Авторы выражают признательность сотрудникам Технического Университета г. Дрездена (группа проф. К. Лаубшата) и С.-Петербургскому Центру коллективного пользования за предоставленную возможность использования их научного оборудования для проведения эксперимента. Особую признательность авторы выражают дирекции и сотрудникам Центра Синхротронного излучения BESSY I Берлин (Германия) за предоставленную возможность проведения фотоэмиссионных экспериментов с использованием синхротронного излучения.

Список литературы

- [1] B. Baptist, S. Ferrer, G. Grenet, N.C. Poon. Phys. Rev. Lett. **64**, 3, 311 (1990).
- [2] G.V. Samsonov, I.M. Vinitskii. Handbook of refractory compound. IFI Plenum Data Company (1980).
- [3] F.P. Netzer. J. Phys.: Condens. Matter. **7**, 991 (1995).
- [4] S. Vandre, T. Kalka, C. Preinesberger, I. Manke, H. Eisele, M. Dähne-Prietsch, R. Meier, E. Weschke, G. Kaindl. Appl. Surf. Sci. **123/124**, 100 (1998).
- [5] J.-Y. Veuillen, L. Magaud, D.B.B. Lollman, T.A. Nguyen Tan. Surf. Sci. **269/270**, 964 (1992).
- [6] J.-Y. Veuillen, D.B.B. Lollman, T.A. Nguyen Tan, L. Magaud. Appl. Surf. Sci. **65/66**, 712 (1993).

- [7] P. Wetzel, C. Pirri, D. Bolmont, G. Gewinner. *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 718 (1993).
- [8] L. Stauffer, A. Mharchi, S. Saintenoy, C. Pirri, P. Wetzel, D. Bolmont, G. Gewinner. *Phys. Rev.* **B52**, 16, 11932 (1995).
- [9] A. Mharchi, L. Stauffer, S. Saintenoy, C. Pirri, P. Wetzel, D. Bolmont, G. Gewinner. *Solid. State Commun.* **97**, 249 (1996).
- [10] S.D. Barret. *Surf. Sci. Reports* **14**, 271 (1992).
- [11] G. Molnar, G. Petö, E. Zsoldos. *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 466 (1993).
- [12] M. Sancrotti, A. Iandelli, G.L. Olcese, A. Palenzona. *Phys. Rev.* **B44**, 3328 (1991).
- [13] G. Kaindl. *J. Alloys and Compounds* **223**, 265 (1995).
- [14] G. Kaindl, A. Höhr, E. Weschke, S. Vandre, C. Schlüßler-Langeheine, C. Laubschat. *Phys. Rev.* **B51**, 12, 7920 (1995).
- [15] R. Wu, C. Li, A.J. Freeman, C.L. Fu. *Phys. Rev.* **B44**, 17, 9400 (1991).
- [16] J.O. Dimmock, A.J. Freeman. *Phys. Rev. Lett.* **13**, 750 (1964).
- [17] S.H. Liu. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Band 1, K.A. Gschneidner jr., L. Eyring. North Holland, Amsterdam (1978).
- [18] W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, K. Horn. *Surf. Sci.* **254**, 182 (1991).