

Взаимодействие кремния с поверхностью (0001) слоев La и Gd

© А.Ю. Григорьев, О.В. Крупин, Д.В. Вялых, Ю.С. Дедков, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, В.К. Адамчук

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shikin@paloma.spbu.ru
adamchuk@paloma.spbu.ru
prudnikg@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2000 г.)

Изучалась система, состоящая из слоя Si на поверхности редкоземельных металлов, обратная по отношению к широко исследуемой системе — редкоземельный металл на кремнии. В работе методами оже-электронной спектроскопии в комбинации с послойным травлением системы ионами аргона и с помощью фотоэлектронной спектроскопии исследовано взаимодействие кремния с поверхностью (0001) монокристаллических слоев трехвалентных металлов La и Gd, выращенных на поверхности W(110). Было установлено, что кремний взаимодействует с поверхностью La(0001) и Gd(0001) уже при комнатной температуре с образованием силицида, однако взаимного перемешивания атомов кремния и подложки при этом не происходит. При прогреве систем Si/La(0001) и Si/Gd(0001) при температуре 400° диффузии кремния в объем металлической подложки или на межфазовую границу PЗМ/W(110) не происходит.

Работа выполнена в рамках программы "Поверхностные атомные структуры" (проект 2.1.99) и гранта РФФИ-ННИО № 96-02-00045G.

В последние годы значительное внимание уделялось изучению физико-химических процессов в системах редкоземельный металл–кремний [1]. Интерес к этим системам определяется возможностью их технологического использования и фундаментальными задачами исследования процессов формирования и свойств межфазовой границы (МФГ) металл–полупроводник. Большинство работ по изучению систем редкоземельный металл–Si было посвящено процессам адсорбции металла и эпитаксиального роста силицидов редкоземельных металлов (PЗМ) на поверхности монокристаллической кремниевой подложки [1–5]. В последнее время в связи с возрастающим интересом к слоистым системам появился ряд работ, посвященных формированию тонких слоев полупроводников, в частности кремния, на поверхности металлов [6,7]. В работе [8] были исследованы особенности электронной и кристаллической структур систем, сформированных в процессе напыления тонких слоев кремния на поверхность монокристаллических слоев Gd(0001) и Dy(0001) с последующим прогревом. В результате исследований было показано, что сформированные системы могут быть описаны как монокристаллические слои Gd и Dy с островками силицидов этих металлов, расположенными на поверхности соответствующих металлических слоев и занимающими малую часть площади поверхности системы.

В данной работе исследовались системы, сформированные в результате напыления слоев Si толщиной от 3 до 50 Å на поверхность (0001) монокристаллических слоев Gd и La при комнатной температуре и последующего прогрева, методами оже-электронной спектроскопии в комбинации с послойным ионным травлением и фотоэлектронной спектроскопией. В качестве объектов исследования были выбраны системы Si/Gd(0001) и Si/La(0001), поскольку первая уже исследовалась и

могла являться отправной точкой в настоящем эксперименте, а вторая система интересна для сравнения систем Si/Gd и Si/Dy с системами, где в качестве подложки для абсорбции кремния используется легкий трехвалентный PЗМ. Задачей работы было изучение процессов взаимодействия кремния с поверхностью (0001) монокристаллических слоев La и Gd при напылении кремния на их поверхность и последующем прогреве систем. В результате проведенных исследований было установлено, что напыляемый кремний химически реагирует с образованием силицида с поверхностями Gd(0001) и La(0001) при комнатной температуре, причем взаимной диффузии атомов кремния и металла при этом не происходит. С увеличением толщины кремний формирует на поверхности сплошной слой, закрывающий поверхность металла и силицид, образовавшийся на межфазной границе. При прогреве сформированных систем Si/Gd(0001) и Si/La(0001) при температуре 400°С диффузии кремния в объем La и Gd или на межфазную границу PЗМ/W(110) не происходит.

1. Особенности эксперимента

Исследование процессов взаимодействия кремния с поверхностью (0001) монокристаллических слоев La и Gd, выращенных на поверхности W(110), проводилось методами фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии в процессе напыления тонких слоев Si на поверхность слоев металлов с последующим термическим прогревом и в процессе послойного травления сформированной системы ионами аргона. Эксперименты с помощью фотоэлектронной спектроскопии были проведены на синхротронном накопителе BESSY-1 (г. Берлин) на канале TGM-3 с использованием электронного

анализатора с угловым и энергетическим разрешением типа WSW-ARIES. Общее энергетическое разрешение системы составляло около 150 meV. Фотоэлектронные спектры, представленные в данной работе, были измерены при нормальном к поверхности образца вылете фотоэлектронов при энергии возбуждения 35 eV, что примерно соответствует эмиссии электронов из центра зоны Бриллюэна кристаллов La и Gd. Исследования с помощью оже-электронной спектроскопии и послойное травление образцов ионами аргона проводились в лабораторных условиях, аналогичных тем, которые имели место в экспериментах, проведенных на BESSY-I. Для записи Оже-спектров использовался четырехсеточный электронный анализатор вторичных электронов с задерживающим полем при энергии первичного пучка электронов 1 keV. Послойное травление образцов производилось ионами аргона с кинетической энергией 1 keV при угле падения на образец 60°. Вакуум в обеих экспериментальных установках был лучше чем $1 \cdot 10^{-10}$ Торг и ухудшался до $5 \cdot 10^{-10}$ Торг в процессе напыления пленок металла и кремния. В процессе послойного травления давление аргона составляло $1 \cdot 10^{-6}$ Торг.

Монокристаллические слои La и Gd толщиной около 100 Å с гранью (0001) в плоскости поверхности были приготовлены по стандартной методике на поверхности W(110), обеспечивающей высокое кристаллическое совершенство и чистоту поверхности [9]. Напыление слоев металла производилось из танталового тигля, нагреваемого электронной бомбардировкой, а кремний испарялся с кремниевой пластины (*n*-Si), которая нагревалась прямым пропуском постоянного тока.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены оже-электронные спектры чистой поверхности La(0001) с напыленными на нее при комнатной температуре слоями кремния толщиной 3, 15 и 50 Å и системы 15 Å Si/La(0001), сформированной в результате прогрева при температуре 400°C в течение 5 минут. Характерными особенностями спектров, представленных на рисунке, являются Оже-пики лантана La(*NOO*) (59 eV), La(*NOV*) (78 eV) и кремния Si(*LVV*) (90.5 eV). Адсорбция тонкого слоя Si толщиной 3 Å на поверхность La(0001) приводит к появлению особенности кремния Si(*LVV*) в Оже-спектре системы. Дальнейшее увеличение концентрации кремния на поверхности системы до 15, а затем до 50 Å приводит к увеличению интенсивности Оже-пика кремния, при этом интенсивность пиков, связанных с Оже-переходами в металле, постепенно уменьшается, а при толщине слоя Si 50 Å эти пики не наблюдаются в спектре. Как можно видеть из рисунка, энергетическое положение Оже-пиков как лантана, так и кремния для системы Si/La(0001) на всех исследованных стадиях формирования слабо изменяется и приблизительно соответствует положению этих пиков в чистых массивных кристаллах металла и кремния. Од-

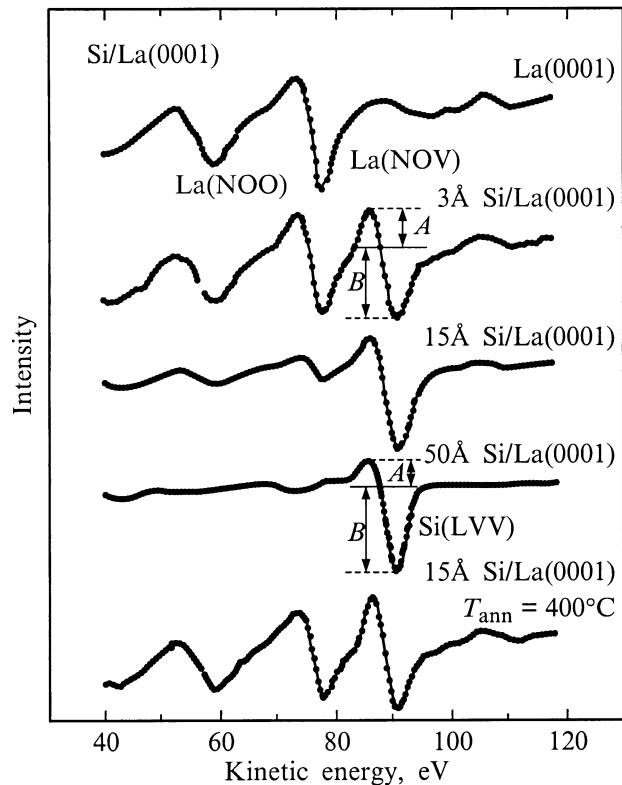


Рис. 1. Изменение структуры оже-электронных спектров в процессе напыления слоев кремния различной толщины (3, 15 и 50 Å) на поверхность монокристаллического слоя La(0001)/W(110) при комнатной температуре и после прогрева системы при температуре 400°C.

нако в форме Оже-пика Si(*LVV*) заметны изменения. Качественной характеристикой формы Оже-пика Si(*LVV*) является соотношение A/B между высотой максимума и глубиной минимума пика по отношению к уровню фона, как это показано на рис. 1. Для слоя Si толщиной 50 Å форма пика соответствует форме, характерной для чистого кристаллического кремния [10]. Форма Оже-пика Si(*LVV*) для тонкого слоя кремния 3 Å отличается от таковой для чистого кристаллического кремния, что выражается в увеличении соотношения A/B . Прогрев системы 15 Å Si/La(0001) при 400°C приводит к росту интенсивности Оже-пиков лантана в спектре до величины, близкой к начальной интенсивности этих пиков до напыления кремния на поверхность металла. Форма Оже-пика кремния существенно изменяется и соотношение A/B для сформированной в результате прогрева системы снова увеличивается по сравнению с чистым кремнием.

Оже-спектры системы Si/Gd(0001) (рис. 2) изменяются таким же образом, как и для системы Si/La(0001). На рисунке представлены Оже-спектры для чистой поверхности Gd(0001), слоев кремния толщиной 3, 12 и 50 Å, напыленных на поверхность Gd(0001) при комнатной температуре, и системы 12 Å Si/Gd(0001), под-

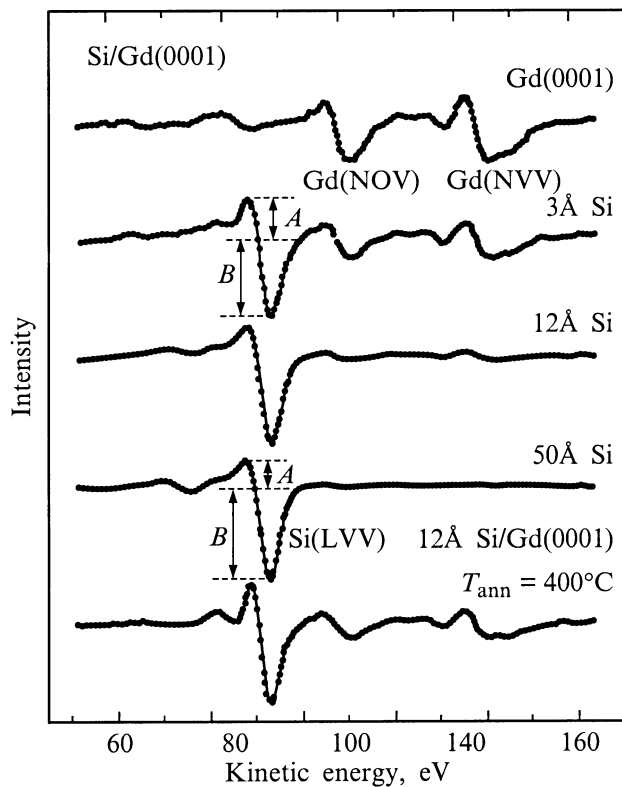


Рис. 2. Изменение структуры оже-электронных спектров в процессе напыления слоев кремния различной толщины (3, 12 и 50 Å) на поверхность монокристаллического слоя Gd(0001)/W(110) при комнатной температуре и после прогрева при температуре 400°C.

вергнутой прогреву при температуре 400°C. Для системы Si/Gd(0001) характерными являются Оже-пики гадолиния, расположенные при кинетических энергиях 111 (Gd(NOV)) и 141 eV (Gd(NVV)), и кремния Si(LVV) при 92 eV. Как и для системы Si/La(0001), напыление кремния на поверхность Si/Gd(0001) приводит к увеличению интенсивности Оже-пика кремния и постепенному уменьшению интенсивности Оже-пигов металла. В результате адсорбции толстого слоя Si формируется система, Оже-спектр которой подобен спектру чистого кремния. Прогрев системы 12 Å Si/Gd(0001) при 400°C приводит к увеличению интенсивности Оже-пигов Gd и изменению формы Оже-пика кремния. Как и в случае системы Si/La(0001), измененная по сравнению с массивным кремнием форма Оже-пика Si(LVV) наблюдается для системы, сформированной в результате адсорбции тонкого слоя Si толщиной 3 Å на поверхность Gd(0001) при комнатной температуре.

На рис. 3 представлены фотоэмиссионные спектры, записанные при нормальном к поверхности образца угле вылета фотоэлектронов, для чистой поверхности Gd(0001), после напыления слоя Si толщиной 50 Å на поверхность металла и системы 50 Å Si/Gd(0001), подвергнутой прогреву при температуре 500°C в те-

чение 5 минут. Характерными особенностями спектра для чистой поверхности Gd(0001) являются пики, соответствующие фотоэмиссии из поверхностных состояний вблизи уровня Ферми, *d*-состояний валентной зоны при энергии связи около 1.2 eV и 4*f*-состояний металла при 8.3 eV. Эмиссия вблизи 6 eV отражает незначительную примесь кислорода на поверхности металла. Как видно из рисунка, напыление слоя Si толщиной 50 Å на поверхность Gd(0001) приводит к тому, что особенности, соответствующие поверхностным состояниям и валентной зоне Gd, в спектре системы практически полностью закрываются, а интенсивность 4*f*-пика металла существенно уменьшается (примерно в 4 раза). В то же время при энергии связи около 2 eV появляется новая широкая особенность. Прогрев сформированной системы при температуре 500°C приводит к восстановлению спектральных особенностей, характерных для чистой поверхности Gd(0001). Интенсивность фотоэмиссии 4*f*-электронов при этом увеличивается до величины, близкой к интенсивности фотоэмиссии 4*f*-электронов Gd для чистой поверхности Gd(0001). В результате фо-

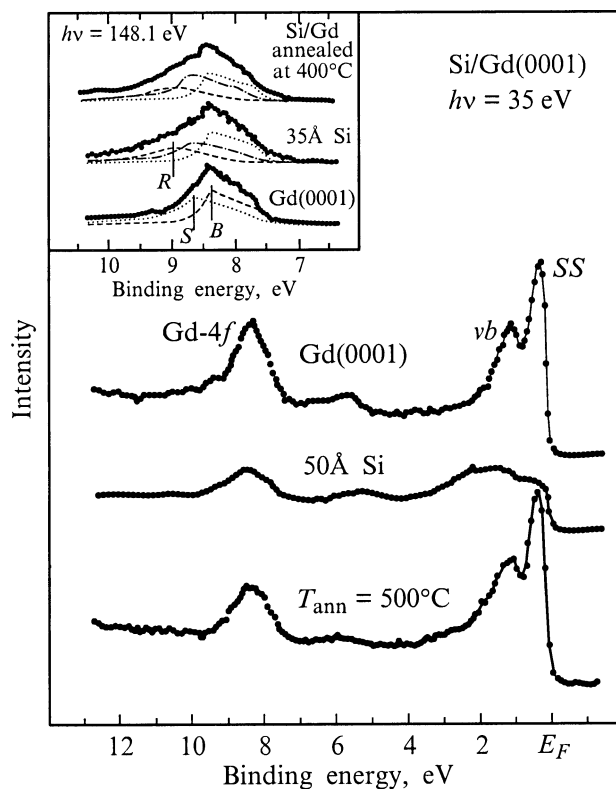


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры валентной зоны и 4*f*-электронов Gd для чистого слоя Gd(0001)/W(110) и для системы 50 Å Si/Gd(0001)/W(110), сформированной при комнатной температуре и после прогрева при температуре 500°C. На вставке представлены фотоэмиссионные спектры 4*f*-электронов Gd, записанные при энергии фотовозбуждения $h\nu = 148.1$ eV, что соответствует энергии резонансного возбуждения перехода 4*d*–4*f* в металле, для чистой поверхности Gd(0001) и системы 35 Å Si/Gd(0001), сформированной при комнатной температуре и после прогрева при температуре 400°C.

тоэмиссионный спектр системы 50 \AA Si/Gd(0001) после прогрева подобен спектру чистой поверхности Gd(0001) до напыления на нее кремния.

На вставке к рис. 3 представлены фотоэмиссионные спектры области $4f$ -электронных состояний Gd, записанные при резонансной энергии возбуждения 148.1 eV . Спектры показаны для чистой поверхности Gd(0001), слоя Si толщиной 35 \AA , напыленного на поверхность Gd(0001) при комнатной температуре, и системы 35 \AA Si/Gd(0001), подвергнутой температурному прогреву при 400°C . Проведенный анализ результатов позволил выделить в спектрах несколько различных компонент, соответствующих эмиссии $4f$ -электронов различных групп атомов. Спектр чистой поверхности Gd(0001) состоит из компоненты B , соответствующей фотоэмиссии из атомов объема, и компоненты S , соответствующей фотоэмиссии из атомов, локализованных на поверхности Gd. Как можно видеть из рисунка, адсорбция 35 \AA Si приводит к уменьшению интенсивности поверхностной компоненты S относительно общей интенсивности эмиссии $4f$ -состояний и к появлению новой компоненты $4f$ -эмиссии R . Прогрев системы ведет к увеличению интенсивности поверхностной и уменьшению интенсивности новой компоненты.

3. Обсуждение

Из анализа рис. 1 и 2 видно, что напыление тонкого слоя Si толщиной 3 \AA на поверхность La(0001) и Gd(0001) при комнатной температуре ведет к появлению Оже-пика кремния Si(LVV) в спектрах систем, при этом форма этого пика отличается от формы пика в Оже-спектре чистого монокристаллического кремния [10]. Поскольку Si(LVV) Оже-пик является индикатором химического состояния атомов Si, то форма пика, отличная от формы, характерной для спектра чистого массивного кремния, указывает на измененное химическое состояние атомов кремния в рассматриваемых системах по сравнению с массивным кремнием. Это означает, что кремний при комнатной температуре вступает в химическую реакцию с атомами РЗМ на поверхности La(0001) и Gd(0001). Это подтверждается также появлением новой реактивной компоненты R в спектре фотоэмиссии $4f$ -электронов Gd для системы, сформированной в результате напыления при комнатной температуре слоя кремния толщиной 35 \AA на поверхность Gd(0001) (вставка к рис. 3).

Дальнейшее напыление слоя кремния ведет к тому, что в Оже-спектрах систем Si/La и Si/Gd Оже-пики металлической подложки ослабевают и при толщине слоя кремния 50 \AA исчезают полностью. Особенности, связанные с валентной зоной и поверхностным состоянием металла, перекрываются в фотоэмиссионном спектре системы новой широкой особенностью (рис. 3). В соответствии с работами по исследованию электронных состояний валентной зоны Si эту особенность, фиксируемую

в фотоэмиссионном спектре системы 50 \AA Si/Gd(0001), можно связать с формированием sp^3 -гибридизированных связей между атомами кремния [11]. Из этого можно сделать вывод о том, что напыление достаточно толстого слоя кремния (50 \AA) на поверхность РЗМ при комнатной температуре приводит к формированию сплошного слоя кремния со свойствами объемного Si, который закрывает поверхность металла и слой силицида, сформировавшийся на межфазной границе.

Формирование сплошного слоя кремния на поверхности системы, полученной в результате напыления слоя кремния толщиной 50 \AA на поверхность La(0001) и Gd(0001) при комнатной температуре, позволяет сделать заключение о том, что в рассматриваемой системе при комнатной температуре не происходит взаимной диффузии атомов напыленного слоя кремния и металлической подложки, которая затрагивала бы значительную часть напыленного кремния. Можно предположить, что высокая стабильность монокристаллической поверхности La(0001) и Gd(0001) или слоя силицида, сформировавшегося на ней при комнатной температуре создают барьер для взаимной диффузии атомов кремния и металла. Поэтому возникает вопрос, может ли такой барьер быть преодолен, например, в результате прогрева системы при высокой температуре, что приведет, как можно надеяться, к взаимной диффузии атомов кремния и подложки.

Как можно видеть из Оже-спектров систем 15 \AA Si/La(0001) и 12 \AA Si/Gd(0001), подвергнутых прогреву при температуре 400°C , прогрев ведет к увеличению интенсивности Оже-пиков металла в спектрах относительно интенсивности пика кремния (рис. 1, 2). При этом форма Оже-пика Si(LVV) изменяется и становится подобна форме, наблюдавшейся для эпитаксиальных силицидов РЗМ на поверхности монокристаллического кремния [10]. То, что энергетическое положение Оже-пиков практически не изменяется для системы после прогрева по сравнению с их положением для чистой поверхности металла и для массивного слоя кремния, указывает на ковалентный характер химического взаимодействия с незначительным переносом заряда между атомами, что характерно для химических связей в силицидах РЗМ. Прогрев даже более толстого слоя Si толщиной 50 \AA , напыленного на поверхность Gd(0001) при комнатной температуре, приводит к системе, фотоэмиссионный спектр электронных состояний валентной зоны которой подобен спектру чистой поверхности Gd(0001), хотя присутствие кремния на поверхности проявляется в наличии реактивной компоненты фотоэмиссии $4f$ -электронов металла (вставка на рис. 3). Это означает, что система состоит из значительных по площади участков чистой поверхности металла и силицида металла, который занимает меньшую часть площади поверхности системы, о чем свидетельствует то, что силицид не вносит большого вклада в фотоэмиссионные спектры валентной зоны системы, подвергнутой прогреву. Если предположить,

что при прогреве атомы кремния образуют силицид, который скапливается на поверхности системы в виде островков, то трудно объяснить, почему силицид, сформировавшийся из слоя кремния толщиной 50 Å, слабо проявляется в фотоэмиссионных спектрах валентной зоны системы. Можно предположить, что большая часть кремния уходит с поверхности в результате прогрева системы. Одна из возможностей этого — диффузия кремния в объем металлической подложки или на межфазовую границу PЗМ/W(110).

Чтобы выяснить, происходит ли диффузия атомов Si в объем металла или на межфазовую границу PЗМ/W(110) в результате прогрева системы, были проведены эксперименты по послойному травлению прогретых систем 12 Å Si/Gd(0001) и 15 Å Si/La(0001) ионами аргона Ar⁺. После травления каждого очередного слоя производилась запись оже-электронных спектров. В результате проведенного анализа были построены зависимости интенсивности Оже-пиков Si(LVV), La(NOV) и Gd(NV) от глубины стравленного слоя, которые представлены на рис. 4, а для системы Si/La(0001) и рис. 4, б — для Si/Gd(0001). Эти зависимости отражают распределение концентраций кремния и металла по глубине системы.

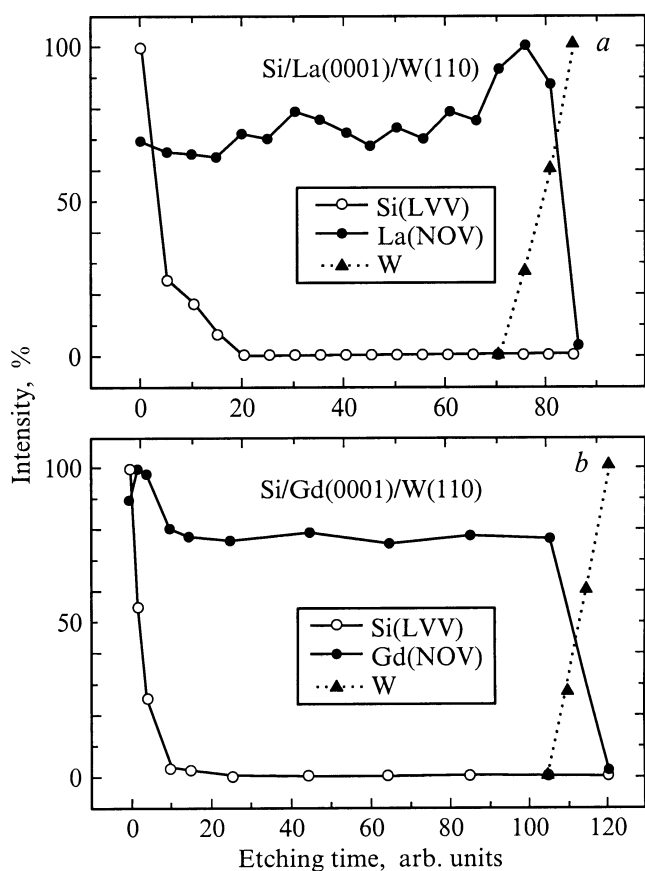


Рис. 4. Относительное изменение амплитуд Оже-пиков Si(L₂₃VV), La(N₄₅O₂₃V₆₇) и Gd(N₄₅O₂₃V₆₇) в процессе послойного травления систем 15 Å Si/La(0001)/W(110) (а) и 12 Å Si/Gd(0001)/W(110) (б), предварительно подвергнутых прогреву при температуре 400°C.

Из рисунка видно, что по мере увеличения толщины стравленного слоя интенсивность Оже-пика кремния и соответственно концентрация атомов кремния на поверхности системы уменьшаются. По мере травления для обеих систем Si/La и Si/Gd концентрация кремния уменьшается практически до нуля, и больше Оже-сигнал кремния не появляется вплоть до окончания травления, когда в Оже-спектрах остается только сигнал от подложки вольфрама. Интенсивность Оже-сигнала от атомов La и Gd испытывает изменения в начале и в конце травления, т.е. на межфазных границах Si/PЗМ и PЗМ/W(110), что объясняется влиянием структуры межфазных границ. В целом интенсивность Оже-сигнала металла изменяется в системе слабо с изменением толщины стравленного слоя, уменьшаясь до нуля в конце травления, когда появляется Оже-сигнал от подложки вольфрама.

Распределение концентрации атомов Si и металла по объему систем Si/La(0001) и Si/Gd(0001) показывает, что Si присутствует только на поверхности систем и на межфазной границе PЗМ/W(110), но не в объеме металла. Из этого можно сделать вывод о том, что прогрев систем Si/La(0001) и Si/Gd(0001) не приводит к диффузии атомов кремния в объем металлической подложки или на ее МФГ с вольфрамом. Таким образом, можно предположить, что в результате прогрева систем Si/La(0001) и Si/Gd(0001) кремний и силицид, сформировавшийся на МФГ напыленного слоя кремния и поверхности металлической подложки, диффундируют по поверхности монокристаллического слоя металла, скапливаясь на дефектах поверхности типа разрывов металлического слоя или на границе образца, что может послужить предметом для последующих исследований системы Si/PЗМ.

На основании представленных результатов исследования систем Si/La(0001) и Si/Gd(0001), проведенных методами фотоэлектронной эмиссии и оже-электронной спектроскопии в комбинации с послойным травлением ионами Ar⁺, можно заключить, что напыление слоя кремния на поверхность Gd(0001) и La(0001) при комнатной температуре приводит к реакции силицидообразования на МФГ Si/PЗМ, однако взаимной диффузии атомов кремния и металла не происходит. Дальнейшее напыление кремния ведет к формированию сплошного слоя кремния на поверхности системы. При прогреве систем Si/La(0001) и Si/Gd(0001) при температуре 400°C атомы кремния не диффундируют в объем подложки или на МФГ PЗМ/W(110). Предполагается, что кремний и силицид, сформировавшийся на МФГ Si/PЗМ при комнатной температуре, в результате прогрева диффундируют по поверхности (0001) монокристалла металла, скапливаясь на дефектах поверхности и границе образца.

Авторы выражают признательность дирекции и сотрудникам Центра Синхротронного излучения BESSY-I Берлин (Германия) за предоставленную возможность проведения фотоэмиссионных экспериментов с использованием синхротронного излучения. Авторы благода-

рят сотрудников Свободного университета г. Берлина профессора Г. Кайндла и О. Вешке за предоставленную возможность использования их научного оборудования для проведения фотоэмиссионных экспериментов и за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Falko P. Netzer. *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 1023 (1995).
- [2] L. Braicovich. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Vol. 5 / Ed. by D.A. King, D.P. Woodruff.* Elsevier, Amsterdam (1988).
- [3] R. Anderson, J.E. Baglin, J.J. Dempsey, W. Hammer, F.M. d'Heurle, C.S. Petersson. *Appl. Phys. Lett.* **35**, 285 (1979).
- [4] K.N. Tu, R.D. Thompson, B.Y. Tsaur. *Appl. Phys. Lett.* **38**, 626 (1981).
- [5] H. Norde, Pires J. deSousa, F.M. Heurle, F. Pesavento, S. Petersson, P.A. Tove. *Appl. Phys. Lett.* **38**, 626 (1981).
- [6] J.A. Martin-Gago, C. Rojas, C. Polop, J.L. Sacedon, E. Roman, A. Goldoni, G. Paolucci. *Phys. Rev.* **B59**, 3070 (1999).
- [7] T. Suzuki, Y. Gotoh. *Thin Solid Films* **330**, 125 (1998).
- [8] А.М. Шикин, А.Ю. Григорьев, Г.В. Прудникова, Д.В. Вялых, С.Л. Молодцов, В.К. Адамчук. *ФТТ* **42**, 942 (2000).
- [9] C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, H. Ott, Z. Hu, Chandan Mazumdar, A.Yu. Grigoriev, G. Kaindl, E. Weschke. *Phys. Rev.* **B60**, 3449 (1999).
- [10] M. Sancrotti, A. Iandelli, G.L. Olcese, A. Palenzona. *Phys. Rev.* **B44**, 3328 (1991).
- [11] G. Le Lay, M. Göthelid, T.M. Grehk, M. Björkquist, U.O. Karlsson, V.Yu. Aristov. *Phys. Rev.* **B50**, 14 277 (1994).