

УДК 621.385.833

Находкін М.Г., д.ф.-м.н., проф.,
Федорченко М.І., к.ф.-м.н., с.н.с.

Взаємодія Gd і O з поверхнею Si(113)

Методами електронної спектроскопії досліджено зміну електронних властивостей поверхні Si(113) при створенні на ній багатошарової структури окислених атомів Gd. Показано, що по чергову адсорбція атомів Gd та атомарного кисню при кімнатній температурі призводить до зменшення роботи виходу від 4.75 eV для Si(113)-3x2 до ≈ 1.9 eV для багатошарової структури окислених атомів Gd. При відпалі такої структури при 600 °C в умовах надвисокого вакууму робота виходу зменшується до ≈ 1.0 eV. Отримані результати пояснюються створенням шару силікату Gd та утворенням на поверхні дипольного шару O-Gd.

Ключові слова: адсорбція, Gd, O, Si(113), робота виходу, загин зон.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т Глушкова, 4г, e-mail: mif@univ.kiev.ua

Статтю представив д.ф.-м.н. Скришевський В.А.

Дослідження взаємодії рідкоземельних металів (Re) з поверхнями напівпровідників стимулюються можливістю їх застосування у наноелектроніці [1]. Значний інтерес має, наприклад, властивість Gd утворювати нанодоти з унікальними властивостями на поверхнях Si [2], які можна буде використовувати у розробках нових пристроїв. А нанодоти із GdB₆ виявили найнижчу роботу виходу $\phi \approx 1.5$ eV у групі гексаборидів Re корисну для роботи електронних емітерів [3].

Re можуть бути промоутерами окислення поверхонь Si для утворення плівок SiO₂ [4, 5]. Останнім часом досліджують утворення силікату Gd як перспективного матеріалу з діелектричною проникністю набагато більшою ніж у SiO₂ [6].

Адсорбція атомів Gd на поверхні Si(113) [7] викликає зменшення роботи виходу до $\phi \approx 0.8$ eV в основному за рахунок зменшення електронної спорідненості (χ). Але це значення ϕ є нестабільними і збільшується з часом зберігання

Nakhodkin M.G., D.Sc., prof.,
Fedorchenko* M.I., Ph.D.

Gd and O interaction with Si(113) surface

The electronic properties of the Si(113) surface were investigated by methods of electron spectroscopy while creating multi-layered structure of oxidized atoms Gd on Si (113). It is shown that step by step adsorption of Gd atoms and oxygen atoms at room temperature leads to a decrease in the work function from 4.75 eV for Si (113)-3x2 to ≈ 1.9 eV for the multilayer structure of oxidized Gd atoms. The annealing of this structure at 600 °C under ultrahigh vacuum reduces the work function to ≈ 1.0 eV. These results are explained by the creation of Gd silicate layer and the formation of the surface dipole layer O-Gd

Keywords: adsorption, Gd, O, Si(113), work function, band bending

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4g, e-mail: mif@univ.kiev.ua

в надвисокому вакуумі та при прогріві до високих температур.

З досліджень ефективних електронних емітерів, наприклад Si/Cs/O [8], відомо, що їх стабільність досягається дією кисню на систему з низькою ϕ . Але нам не було відомо досліджень ϕ системи Si/Gd/O. Тому ми змінили умови взаємодії Gd з поверхнею Si(113) та ввели кисень для того, щоб впливати на ймовірність поверхневих реакцій й досягти стабільності системи Si/Gd/O з малим значенням ϕ .

Метою роботи було дослідження впливу адсорбції атомів Gd та O на поверхні Si(113) на електронні властивості системи Si/Gd/O та з'ясування можливості отримання поверхні з мінімальною ϕ стабільною під часу зберігання в вакуумі та після відпалу при помірних температурах. Для її досягнення ми поетапно виготовляли та досліджували на поверхні Si(113) багатошарові системи із шарів Gd експонованих в атмосфері атомарного кисню.

Методика експерименту

Дослідження проводились, як і в наших попередніх роботах [6,9,10] у надвисоковакуумній камері з базовим тиском $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ торр, яка була оснащена спеціальними пристроями для вимірювань дифракції повільних електронів, оже-електронної спектроскопії (ОЕС) та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії з енергією квантів у діапазоні $h\nu=7.7-10.2$ еВ.

У вакуумній камері знаходились іонна гармата для очищення поверхні зразків іонами Ag та системи для нанесення шарів Gd потрібної товщини (d_{Gd}) й для обробки зразків атомарним киснем із заданою експозицією. В камеру напускався молекулярний кисень. Але під час експозиції ($g=p \cdot t$), яка визначалась у ленгмюрах (L) ($1L=10^{-6}$ торр·с), зразки Si розташовувались на відстані ≈ 1 см від розігрітого до $T \approx 1900^\circ\text{C}$ дроту з W, на поверхні якого молекули O_2 дисоціювали на атоми. Фотоелектронні спектри (ФЕС) вимірювались за допомогою сферичного аналізатора гальмівного типу. Робота виходу (ϕ) визначалась із відомого співвідношення $\phi=h\nu-w$, де w – енергетичний інтервал ФЕС (рис.1) від рівня Фермі до низькоенергетичного краю ФЕС [9]. Зразки Si(113) вирізались із кристалу, легovanого атомами фосфору ($\rho \approx 10$ Ом·см), які після хімічної обробки стандартно очищались у вакуумній камері за допомогою декількох циклів бомбардування– відпал.

Результати експериментів та їх інтерпретація.

Зразки виготовлялись поетапним нанесенням *in situ* шарів Gd з $d_{Gd}=4-6$ Å на поверхню Si(113)-3x2 та експозицією у атомарному O. Вибір $d_{Gd}=4-6$ Å обумовлений тим, що згідно літературним даним [5] хімічна взаємодія стає ефективною при $\theta_{Gd} \geq 1$ МШ (моношару). На частково окисленій поверхні Si утворювалась шарувата структура з окислених прошарків Gd. Стабільний зразок мав сумарну товщину шарів Gd $d_{Gd} \approx 22$ Å та був оброблений атомарним O із загальною експозицією $g_0 \approx 90$ L.

На рис.1 наведені типові ФЕС при енергії квантів $h\nu=10.2$ еВ для чистої поверхні Si(113)-3x2 та для різних d_{Gd} та g_0 , виміряні на певних етапах приготування шаруватої системи. Видно, що поверхня Si(113)-3x2 має досить вузький енергетичний інтервал w_a (крива а) тобто значну $\phi_{Si} \approx 4.75$ еВ. ФЕС (крива б) відповідає багатошаровій системі Si/Gd(16Å)/O(60L), яка

отримувалась за 4-ри рази нанесення Gd та експозиції в атомарному O й мала загальну товщину $Gd \approx 4 \times 4 = 16$ Å та загальну експозицію $g_0=4 \times 15L$. В порівнянні зі спектром чистої поверхні Si ФЕС цієї поверхні змінює свою форму.

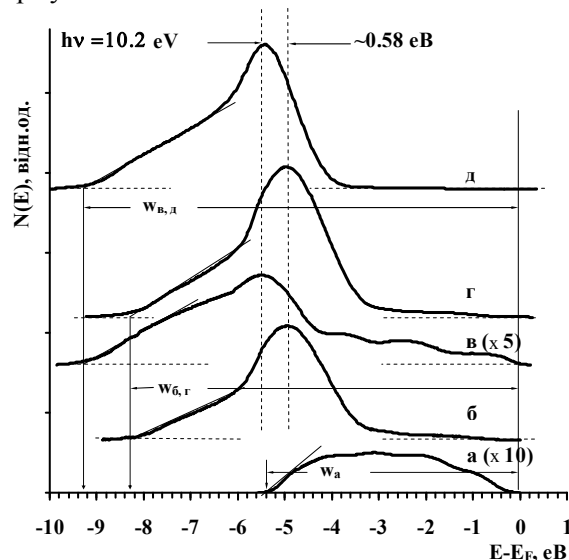


Рис.1 ФЕС ($h\nu=10.2$ еВ) поверхні Si(113) -3x2 при різних d_{Gd} шару атомів Gd та експозицій g_0 в атомарному кисні: **а**– поверхня Si(113)-3x2; **б**– Si/Gd(16Å)/O(60L); **в**– Si/Gd(16Å)/O(60L) +Gd(6Å); **г**– багатошарова система + шар Gd(6Å)/O(15L); **д**– відпал багатошарової системи ($d_{Gd} \approx 22$ Å, 90LO) до 600°C .

На ньому з'являється максимум біля $E-E_F \approx 5$ еВ, збільшується енергетична ширина спектру ($w_b > w_a$) та збільшується квантовий вихід фотоелектронів. Збільшення w_b свідчить, що ϕ цієї поверхні зменшується до значення $\phi \approx 1.9$ еВ. Область ФЕС у діапазоні енергій 4–6 еВ нижче рівня Фермі з максимумом при ≈ 5 еВ, яка відповідає в основному за збільшення квантового виходу, обумовлена O_2p валентними електронами [3, 4].

Після нанесення на таку поверхню додатково ≈ 6 Å Gd (рис.1 в) в ФЕС з'являються електронні стани поблизу рівня Фермі ($5d6s$ електрони), що характерно для металізованих поверхонь. Ширина ФЕС збільшується ($w_b > w_b$), тобто ϕ такої системи зменшується до $\phi_b \approx 1.0$ еВ $< \phi_b$. Незважаючи на зменшення ϕ , значно зменшується і квантовий вихід фотоелектронів. Зменшення ϕ на ≈ 0.9 еВ при напыленні чергового шару атомів Gd на поверхню з окисленими атомами Gd (характерне для кожного циклу

утворення багат шарової системи Si/Gd/O+ Gd) обумовлено як зміною заги ну зон ($\Delta\xi$) поблизу поверхні, так і зміною електронної спорідненості $\Delta\chi$ ($\Delta\phi=\Delta\chi+\Delta\xi$). Так пік O2p ФЕС зсувається від рівня Фермі на ≈ 0.58 eV в той час як низькоенергетичний край ФЕС зміщується на ≈ 0.9 eV. Це обумовлено тим, що при адсорбції атомів Gd на окислений шар атомів Gd відбувається як зміна заги ну зон на $\Delta\xi\approx 0.58$ eV так і зміна електронної спорідненості на $\Delta\chi\approx 0.32$ eV.

Чергове окислення напиленого шару атомів Gd в атомарному кисні (15L) значно змінює ФЕС (крива г на рис.1). Різко зменшується густина електронних станів поблизу рівня Фермі та збільшується інтенсивність піку O2p фотоелектронів, що може бути наслідком окислення металевої фази [4]. Пік O2p електронів зсувається в бік рівня Фермі на $\Delta\xi\approx 0.58$ eV, а ϕ зростає до $\phi\approx 1.9$ eV. Але для такої системи з часом зберігання в надвисокому вакуумі ϕ не була стабільною і поступово зростала.

Прогрів такої шаруватої системи окисленого Gd у надвисокому вакуумі до $T\approx 600^\circ\text{C}$ зсував низькоенергетичний край ФЕС (рис.1.д) у бік від рівня Фермі в порівнянні з кривою г ($\Delta w_{\text{дт}}=w_{\text{д}}-w_{\text{г}}=-0.9$ eV), що обумовлено зменшенням ϕ до величини $\phi\approx 1$ eV. При цьому електронний пік O2p зсувався на $\Delta\xi\approx 0.5$ eV від рівня Фермі внаслідок зміни заги ну зон поблизу поверхні. Отже можна зробити висновок, що зменшення ϕ окисленої системи при прогріві до $T=600^\circ\text{C}$ відбувається внаслідок змін заги ну зон на $\Delta\xi\approx 0.5$ eV та електронної спорідненості на ≈ 0.4 eV.

Було встановлено, що це досить низьке значення $\phi\approx 1$ eV для відпаленої системи виявилось стабільним при зберіганні в надвисокому вакуумі. Навіть якщо через деякий час ϕ такої поверхні збільшувалась на декілька десятих eV, то короточасний відпал системи в надвисокому вакуумі при $400-600^\circ\text{C}$ знову зменшував її до $\phi\approx 1$ eV.

Низькоенергетичний край ФЕС завжди мав досить плавний затяжний хід, що ймовірно пов'язано з утворенням плямистої острівцевої структури з різним значенням ϕ , на ймовірність утворення якої для системи Si(111)/SiO₂/Gd є дані в літературі [6].

Одночасно з вимірами ФЕС проводились дослідження за допомогою Оже спектроскопії. На рис.2 наведені оже спектри поверхні Si(113) з шаром атомів Gd(4Å) (крива а), та після її

окислення і утворення багат шарової системи.

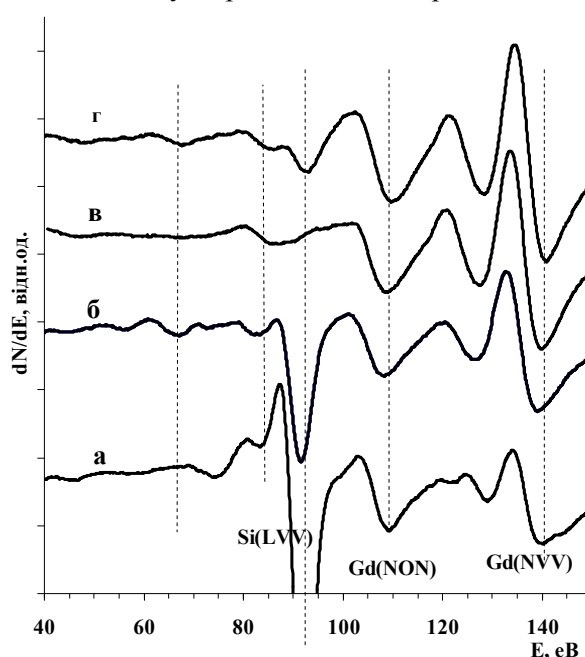


Рис.4 Оже спектри поверхні Si(113) з напиленими та окисленими атомами Gd: а– Si(113)/Gd(4Å); б– Si(113)/Gd(4Å)/O15L; в– Si(113)/Gd(22Å)/O(90L); г– Si(113)/Gd(22Å)/O(90L)+T=600°C.

Видно, що при окисненні тонкого шару Gd (рис.4.б) змінюється форма Gd(NVV) лінії в районі 120 eV, зменшуються інтенсивності Si(LVV) лінії в районі 92 eV та з'являються нові оже лінії окисленого Si в районі 64–68 eV. Це вказує на окислення півки Gd та Si підкладки. В ОЕС від багат шарової системи атомів окисленого Gd (рис.4.в) Si(LVV) лінії та лінії окисленого Si в районі 64–68 eV практично не видно. Залишаються лише лінії окисленого Gd в районі 100 – 140 eV та лінія в районі 85 eV, які можуть належати окисленому кремнію або силіциду Gd [11]. Після прогріву багат шарової системи до $T\approx 600^\circ\text{C}$ в ОЕС знову з'являється лінія окисленого Si в районі 68 eV та лінія неокисленого Si в районі 92 eV (рис.4.г). По аналогії з [5,6] можна вважати, що багат шарова система є потрійною сполукою силікатом Si-Gd-O.

Експерименти дозволяють запропонувати робочу модель багат шарової системи на Si(113) з досить низькою та стабільною з часом і температурою роботою виходу. При експозиції в атмосфері атомарного кисню першого шару Gd (≈ 4 Å) на поверхні Si(113) відбувається окислення як Si підкладки, так і атомів Gd. На це вказує поява в ОЕС (рис.2.б) окисних ліній Si

(68eV та 84 eV) та трансформація піку Gd(NVV) в діапазоні 120–140 eV. Після декількох циклів нанесення атомів Gd та їх експозиції в атмосфері атомарного O утворюється багат шарова система Si(113)/Gd($\approx 22\text{\AA}$)/O(90 L) з $\phi \approx 1.9$ eV. ОЕС цієї системи практично не містить ліній окисленого та чистого Si (крива рис.2.в). Його особливість при ≈ 85 eV може бути обумовлена силіцидом Gd. Після відпалу такої системи до $T \approx 600^\circ\text{C}$ в ОЕС (рис.4.г) знову з'являються лінії окисленого та чистого Si внаслідок утворення на поверхні Si силікату Gd. Цей силікат є стабільним з часом та температурою та має досить низьку стабільну $\phi \approx 1.0$ eV. Як нанесення на окислену багат шарову поверхню нового шару Gd, так і прогрів окисленої поверхні багат шарової системи зменшує ϕ через зменшення електронної спорідненості χ та зміну загину зон ξ біля поверхні. Можна припустити, що в кожному з цих випадків за зменшення роботи виходу відповідають атоми Gd, які створюють дипольний шар біля поверхні (O–Gd) та модифікують поверхневі стани, що й викликає зміни електронної спорідненості та загину зон поблизу поверхні.

Висновки

Поетапна адсорбція атомів Gd та атомів O на поверхні Si(113) дозволяє отримувати шаруваті системи із окислених атомів Gd. Відпал такої системи при $T \approx 600^\circ\text{C}$ утворює досить стабільний та мабуть острівцевий силікат Gd. Його поверхня має малу роботу виходу $\phi \approx 1.0$ eV, яка майже не змінюється при перебуванні зразка у надвисокому вакуумі, а при незначних змінах відновлюється відпалом при температурах до $T \approx 600^\circ\text{C}$. За зменшення ϕ відповідають атоми Gd, які створюють дипольний шар біля поверхні (O–Gd)

Список використаних джерел

1. A.M. Shikin, A.Yu. Grigoriev, G.V. Prudnikova, D. V. Vyalikh S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk The interaction of thin layers of silicon surface (0001) of rare earth metals // Solid State Physics -2000.-42, №5.- P.942-949 (in Russian).
2. J.L. McChesney, A. Kirakosian, R. Bennowitz, J.N. Crain, J.-L. Lin and F J Himpsel Gd disilicide nanowires attached to Si(111) steps // Nanotechnology-2002-13.- P.545-550
3. Zhanq H., Zhanq Q, Zhao G, Tang J., Zhou O., Qin L.C. Single-Crystalline GdB₆ Nanowire Field Emitters // J. Am. Chem. Soc.-2005.-127.-P.13120-1.
4. W. A. Henle, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer R. Cimino'W. Braun S. Witzel Reactions at the Gd-Si(111)7X7 interface: Promotion of Si oxidation // Phys. Rev. - 1990.-B42-P.11073-11078
5. R. Hofmann and W. A. Henle H. Ofner, M. Cx. Ramsey, and F. P. Netzer W. Braun K. Horn Physical and chemical effects at rare-earth-metal-SiO₂ —Si structures// Phys. Rev. -1993.-B47-P.10407-10414
6. H.D.B. Gottlob, A. Stefani, M. Schmidt Gd silicate: A High-k Dielectric Compatible with High Temperature Annealing // J. Vac. Sci. Technol. B, 27(1), pp. 258-261, Jan./Feb. 2009
7. Nakhodkin M.G., Fedorchenko M.I. Formation of the Gd/Si(113) interface // Visn., Ser. Fiz.-Mat. Nayky, Ky"iv Univ. im. Tarasa Shevchenka. - 2012. - N 4. - P.261-264. (in Ukrainian).
8. R.L.Bell. Negative Electron Affinity Devices. Oxford: Clarendon Press, 1973)
9. Nakhodkin M.G., Fedorchenko M.I. The work function dependence of Si(100)-2x1 surface on Bi coverage degree Visn., Ser. Fiz.-Mat. Nayky, Ky"iv Univ. im. Tarasa Shevchenka. - 2004. - N 4. - P. 373-378. (in Ukrainian).
10. Nakhodkin M.G., Fedorchenko M.I. Adsorption of Sb atoms on the Si (113) surface // Visn., Ser. Fiz.-Mat. Nayky, Ky"iv Univ. im. Tarasa Shevchenka. - 2012. - N 3. - P. 323-332. (in Ukrainian).
11. Massimo Sancrotti, A. Iandelli, G. L. Olcese, and A. Palenzona Si-derived states in Gd silicides via Si Lz 3 VV Auger line-shape spectroscopy //Phys. Rev.B-1991.-44.- P.3328-3321

Надійшла до редколегії 20.09.13