

12,13

Влияние хемосорбированных молекул кислорода и монооксида углерода на свойства нанопленочных структур Yb–Si(111)

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2010 г.)

Изучено влияние хемосорбированных молекул O_2 и CO на свойства пленочных структур вида пленка иттербия нанометровой толщины–кремниевая подложка Si(111) и, в частности, на реакции между металлом и кремнием. Показано, что хемосорбция указанных молекул на структурах Yb–Sb(111) сопровождается частичным или полным прекращением роста силицида иттербия и что влияние адсорбатов на реакции на границе раздела металл–кремний зависит от толщины нанослоя иттербия. Так, при толщине пленок 8 монослоев и больших дозах кислорода (360 Ленгмюр) хемосорбированные молекулы полностью блокируют процесс силицидообразования. При больших толщинах пленок иттербия (16 монослоев) и больших дозах кислорода (360 Ленгмюр) или монооксида углерода (480 Ленгмюр) рост силицида происходит, но только, по-видимому, в слоях нанопленок иттербия, ближайших к подложке. Влияние адсорбированных молекул на процесс силицидообразования ослабевает также при уменьшении количества этих молекул на поверхности, т. е. при уменьшении их дозы.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ (раздел 2: наноматериалы).

1. Введение

Предыдущие наши работы [1–4] были посвящены исследованию влияния молекул O_2 и CO , адсорбированных на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины (толщина от 1 до 32 монослоев (ML)), на свойства этих пленок. Эти исследования проводились с целью выяснения возможности разработки методов направленного изменения свойств объектов нанометрового размера. Было показано, что адсорбция указанных молекул сопровождается коренной перестройкой электронной структуры как поверхности, так и приповерхностных слоев пленок. И что очень существенно, толщина последних может быть значительной: по проведенным оценкам 11 и более монослоев. Сразу возникает вопрос: какое влияние указанные перестройки оказывают на свойства границы раздела нанопленка иттербия–подложка и, в частности, на реакции на этой границе.

Целью настоящей работы было изучение влияния хемосорбционных на поверхности нанопленок иттербия молекул кислорода и монооксида углерода на реакции на границе раздела пленка–подложка. В качестве последних использовались, как и в работах [1–4], монокристаллические образцы с ориентацией поверхности Si(111). Ранее такие исследования никем не проводились.

2. Методика эксперимента

В работе исследовались три вида структур: Yb–Si(111), O_2 –Yb–Si(111) и CO –Yb–Si(111). Первая из них создавалась путем напыления *in situ* необходимого количества иттербия на поверхность кремния,

имеющего комнатную температуру. Как было показано в работе [5], при таких условиях перемешивание атомов Yb и Si практически отсутствует, а механизм роста пленок иттербия имеет послойный характер. Все это обеспечивает высокую однородность пленок по толщине и химическому составу.

Две другие структуры формировались путем хемосорбции кислорода или монооксида углерода на поверхность иттербиевых пленок нанометровой толщины, выращенных на кремниевых подложках, т. е. путем хемосорбции газов на структуры Yb–Si(111).

Исследования проводились с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и метода измерения контактной разности потенциалов, который, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi$ чистой поверхности какой-либо подложки ϕ_0 и этой же подложки, покрытой адсорбированными слоями ϕ , т. е. $\Delta\phi = (\phi_0 - \phi)$. Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $4 \cdot 10^{-11}$ Торр.

В качестве подложек в экспериментах использовались кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопротивление $1 \Omega \cdot \text{cm}$). Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 К в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1500–1550 К. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что всегда после указанной тем-

пературной обработки на поверхности кремния Si(111) формируется сверхструктура 7×7 .

Скорость осаждения иттербия обычно составляла 1 ML в минуту. Калибровка потока атомов иттербия производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [6]. За 1 ML атомов Yb на Si(111) была принята величина поверхностной концентрации атомов $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

Адсорбция газов на поверхность пленок Yb производилась при их давлении в вакуумной камере, равном $2 \cdot 10^{-7}$ Торр. Напуск газов в вакуумную камеру осуществлялся с помощью системы напуска, которая имела дифференциальную откачку и перед экспериментами подвергалась *in situ* тщательной очистке. Чистота напускаемых газов контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

3. 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 сверхструктуры 7×7 , а затем при 1 ML — рефлексы дифракционной картины 1×1 . Никаких новых дифракционных рефлексов обнаружено не было. Эти результаты свидетельствуют о том, что дальний порядок в пленках иттербия, полученных указанным способом, отсутствует.

Влияние хемосорбированных газов на свойства границы раздела Yb–Si изучалось путем регистрации и сопоставления зависимостей интенсивности Оже-сигналов компонентов структур от температуры прогрева последних. Такой подход к исследованию химических процессов на границе раздела иттербий–кремний основан на уже упоминавшихся экспериментальных данных [5], согласно которым при комнатной температуре силицид на границе раздела Yb–Si(111) не образуется. Поэтому в Оже-спектрах структур Yb–Sb(111), сформированных при комнатной температуре, будут присутствовать интенсивный Оже-пик иттербия и более слабый пик кремния. Величина последнего зависит от толщины металлической пленки и длины свободного пробега Оже-электронов кремния в иттербии. При увеличении толщины пленки Оже-сигнал кремния будет стремиться к нулю вследствие экранировки подложки растущим металлическим нанослоем. Если рассматриваемую структуру прогреть при достаточно высоких температурах, то пленка иттербия трансформируется в силицидную, имеющую состав YbSi_{2-x} ($x = 0.3$ [7]). В образующемся при прогреве дисилициде чередуются двумерные слои металла и кремния. Поэтому очевидно, что при прогреве структуры Yb–Si(111), сформированной при 300 K, до высоких температур Оже-сигнал кремния $I(\text{Si})$ будет

возрастать, а сигнал иттербия $I(\text{Yb})$ — уменьшаться. Существенно, что величина $I(\text{Si})$ для полностью сформированной пленки дисилицида будет меньше аналогичного сигнала $I_0(\text{Si})$ для чистой поверхности кремния. Существенно также и то, что Оже-сигнал $I(\text{Si})$ будет стремиться к значению $I_0(\text{Si})$, когда при достаточно высоких температурах начнется испарение иттербия с поверхности в вакуум. Это испарение будет сопровождаться уменьшением величины $I(\text{Yb})$.

Очевидно, что если какие-либо внешние воздействия будут блокировать образование силицида на границе раздела Yb–Si, то тогда при прогреве структур, сформированных при комнатной температуре, не будут наблюдаться обусловленный образованием силицида рост сигнала $I(\text{Si})$ и соответствующее уменьшение сигнала $I(\text{Yb})$.

Из указанного с очевидностью вытекает, что, регистрируя температурные зависимости Оже-сигналов $I(\text{Si})$ и $I(\text{Yb})$, можно получать информацию о том, происходит ли образование силицида на границе раздела металл–кремний и влияют ли на этот процесс адсорбированные на поверхности нанопленок молекулы.

В настоящей работе изучались температурные зависимости интенсивности Оже-сигналов кремния и иттербия для всех трех структур Yb–Si(111), O_2 –Yb–Si(111) и CO –Yb–Si(111). Для двух последних из них кроме зависимостей от температуры величин $I(\text{Si})$ и $I(\text{Yb})$ прослеживались также аналогичные зависимости сигналов $I(\text{O})$ (структура O_2 –Yb–Si(111)) и сигналов $I(\text{C})$ и $I(\text{O})$ (структура CO –Yb–Si(111)). Для регистрации всех указанных зависимостей использовались Оже-пики Si L_{VV} — 92 eV, Yb — 180 eV, O K_{LL} — 503 eV и C K_{LL} — 273 eV. За величину Оже-пики принималось значение разности его минимума („отрицательного выброса“) и уровня фона в области кинетических энергий, лежащих выше энергии соответствующего Оже-перехода (т.е. амплитуда peak-to-background). Данная величина в отличие от Оже-сигнала, измеряемого как разность минимума и максимума (амплитуда peak-to-peak), позволяет прослеживать температурные зависимости Оже-линий с большей точностью даже в случае изменения их формы. При каждой температуре структура прогревалась в течение 45 с. Оже-спектры регистрировались при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены результаты, полученные для структур Yb–Si(111), у которых толщина пленки иттербия была равна 16 ML. Видно, что Оже-сигнал кремния резко возрастает после прогрева при 400 K. Это свидетельствует о том, что уже при этой температуре происходит интенсивное формирование силицида иттербия. Этот процесс заканчивается при 600 K. Такой вывод следует из того, что в интервале температур 600–1000 K Оже-сигнал кремния остается постоянным. Начинает он расти только при $T > 1000$ K, когда происходит интенсивное испарение иттербия с поверхности. Об этом свидетельствует зависимость от температуры Оже-сигнала иттербия (рис. 1, кривая 2). Описанные

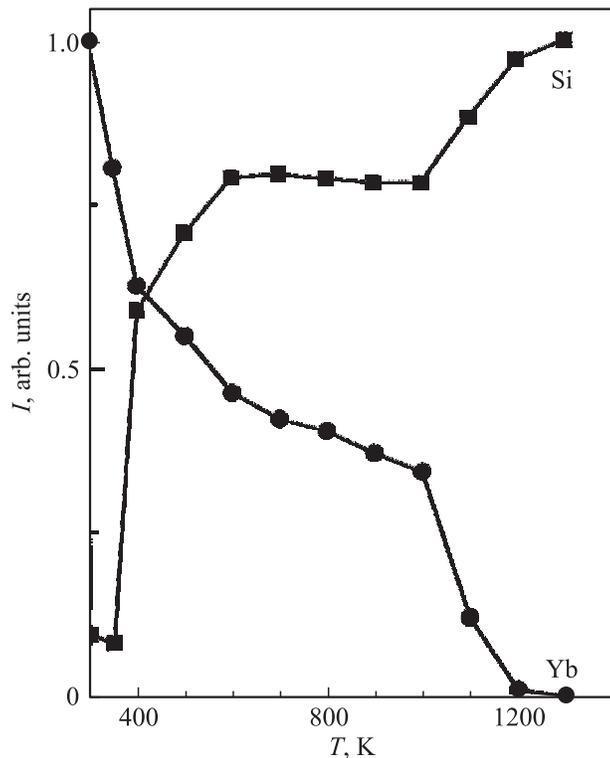


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности I Оже-сигналов кремния и иттербия для структур Yb–Si(111).

результаты в целом согласуются с данными, опубликованными в литературе ранее [7–11]. Однако данные настоящей работы являются наиболее полными.

На рис. 2, *a–c* приведены результаты для структур O_2 –Yb–Si(111), сформированных при двух значениях толщины нанопленок иттербия 8 и 16 ML и двух значениях дозы кислорода 18 и 360 Ленгмюр (L). Наиболее простой вид температурные зависимости имеют для структуры $O_2(360\text{ L})$ –Yb(8 ML)–Si(111) (рис. 2, *a*). Для нее сигнал кремния остается неизменным и равным начальному вплоть до 1000 K. И только при $T > 1000$ K начинается рост, который происходит в основном в интервале 1100–1200 K. В этом же интервале происходит интенсивное испарение с поверхности иттербия и кислорода (рис. 2, *a*). Из этих результатов сразу следует два вывода. Во-первых, кислород, хемосорбированный на поверхности нанопленок иттербия толщиной 8 ML, полностью блокирует процесс силицидообразования. И во-вторых, интенсивное испарение иттербия и кислорода происходит при одних и тех же температурах.

Для пленок иттербия толщиной 16 ML температурные зависимости Оже-сигналов имеют более сложный вид, особенно для дозы 18 L. Для этой дозы (рис. 2, *b*) можно выделить три температурных интервала, в которых происходит рост Оже-сигнала кремния: 400–600 K (слабый, но четко фиксируемый рост), 900–1100 K (более ярко выраженный рост) и 1100–1200 K (очень быстрый рост). Первый интервал температур в точности совпадает с

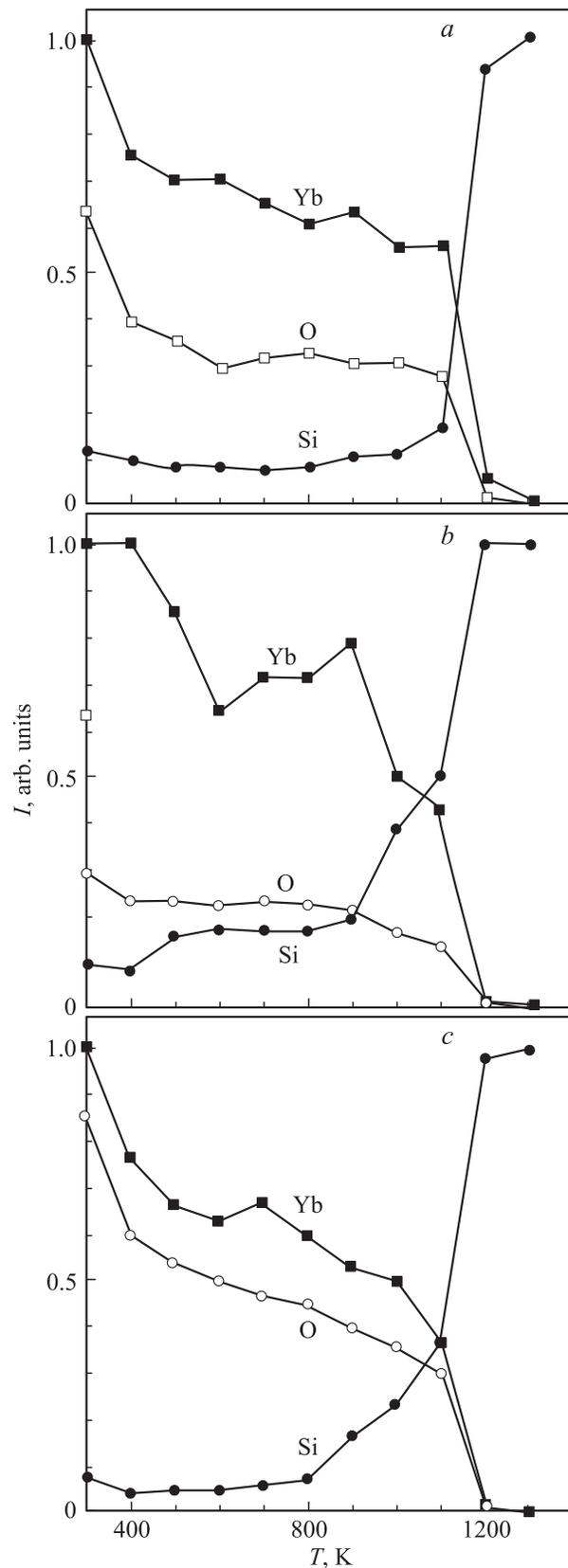


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности I Оже-сигналов кремния, иттербия и кислорода для структур $O_2(360\text{ L})$ –Yb(8 ML)–Si(111) (*a*), $O_2(18\text{ L})$ –Yb(16 ML)–Si(111) (*b*) и $O_2(360\text{ L})$ –Yb(16 ML)–Si(111) (*c*).

интервалом, в котором для структур Yb–Si(111) начинается и заканчивается процесс силицидообразования. Это означает, что при указанных температурах происходит формирование силицида. Но этот процесс носит частичный характер, поскольку сигнал кремния возрастает незначительно. Это может быть следствием, например, того, что силицид образуется только в слоях пленки иттербия, ближайших к подложке. Очевидно, что Оже-сигнал этих слоев будет ослаблен экранирующим действием лежащих выше слоев иттербия.

Во втором интервале температур (900–1100 К) рост Оже-сигнала кремния более выражен. Учитывая, что при этом на поверхности присутствует иттербий (его сигнал не становится равным нулю), можно сделать вывод, что и при 900–1100 К происходит формирование силицида.

Наконец, рост Оже-сигнала кремния в интервале 1100–1200 К связан с испарением с поверхности иттербия (рис. 2, *b*).

Из рассмотренных результатов следует, что при толщине пленок иттербия 16 ML и дозе кислорода 18 L хемосорбированные молекулы O₂ затрудняют формирование силицида, но не блокируют этот процесс полностью. Из этих результатов следует также, что для того, чтобы преодолеть тормозящее действие кислорода, нужны более высокие температуры.

Температурные зависимости интенсивности Оже-сигналов кремния, иттербия и кислорода для структуры O₂(360 L)–Yb(16 ML)–Si(111) (рис. 2, *c*) имеют несколько более простой, чем для структуры O₂(18 L)–Yb(16 ML)–Si(111), вид. Так, Оже-сигнал кремния до 800 К остается практически неизменным. Это свидетельствует о том, что в указанном интервале температур формирование силицида не происходит. Рост сигнала кремния с различной скоростью наблюдается в двух температурных интервалах: 800–1100 и 1100–1200 К. Эти интервалы в точности совпадают с аналогичными интервалами для предыдущей системы. Этот факт, а также одинаковый характер температурных зависимостей в двух случаях, дают основания считать, что все высказанные ранее предположения относительно процессов на поверхности справедливы и для рассматриваемой структуры O₂(360 L)–Yb(16 ML)–Si(111). Это означает, что в первом температурном интервале (800–1100 К) зависимости обусловлены ростом силицида. Во втором же случае происходит интенсивное испарение иттербия с поверхности (рис. 2, *c*).

На рис. 3 приведены результаты для структуры CO(480 L)–Yb(16 ML)–Si(111). Сравнение этих результатов с данными для структуры O₂(360 L)–Yb(16 ML)–Si(111) показывают, что температурные зависимости Оже-сигналов кремния и иттербия на рис. 3 полностью совпадают с аналогичными зависимостями, приведенными на рис. 2, *c*. Из этого следует, что характер процессов на границе раздела для двух систем одинаков.

Однако температурные зависимости Оже-сигналов кислорода и углерода для структуры CO(480 L)–

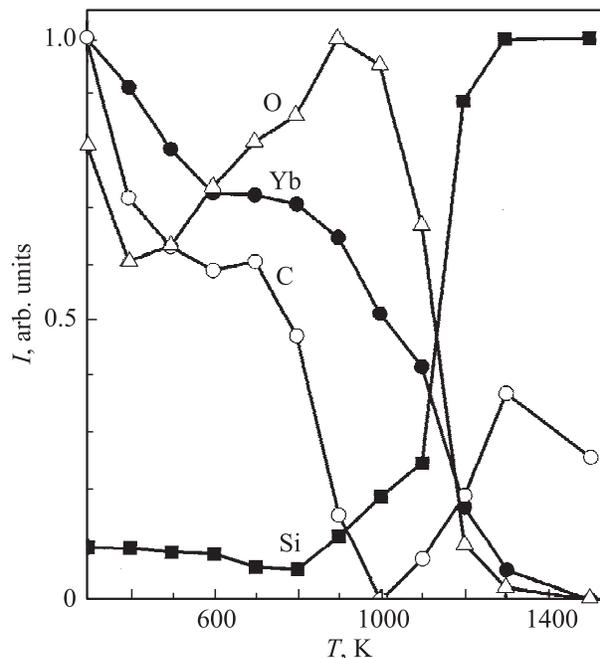


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности I Оже-сигналов кремния, иттербия, кислорода и углерода для структуры CO(480 L)–Yb(16 ML)–Si(111).

Yb(16 ML)–Si(111) имеют более сложный вид, чем для структуры O₂(360 L)–Yb(16 ML)–Si(111). Частично природа этого различия стала ясна после того, как была проанализирована форма Оже-спектров кислорода и углерода. Этот анализ показал, что форма Оже-спектров кислорода для структур CO–Yb–Si(111) и O₂–Yb–Si(111) одинакова и не зависит от температуры, до которой структура прогревалась. В то же время форма Оже-спектра углерода меняется при увеличении температуры прогрева. Это изменение происходит в области температур 900–1000 К. На рис. 4 приведены Оже-спектры углерода для $T < 900$ К и $T > 900$ К. Для $T > 900$ К эта форма совпадает с формой Оже-спектра углерода в карбиде кремния [12]. Это свидетельствует о том, что при многократном прогреве структуры CO–Yb–Si(111) происходит разложение монооксида углерода. Высвобождающийся при этом углерод вступает в реакцию с подложкой. Разложение монооксида углерода идет довольно медленно. Такой вывод следует из того, что после процедуры последовательных прогревов, которая использовалась для получения зависимостей, показанных на рис. 3, на поверхности, как уже отмечалось, фиксируется остаточный углерод, который остается даже после прогревов до самых высоких температур, допустимых для кремниевой подложки. Однако, если сформировать структуру CO–Yb–Si(111) при комнатной температуре, а затем быстро (в течение 10–15 с) нагреть до самых высоких температур, то углерода на поверхности не будет. Этот факт является, кроме того, еще одним свидетельством

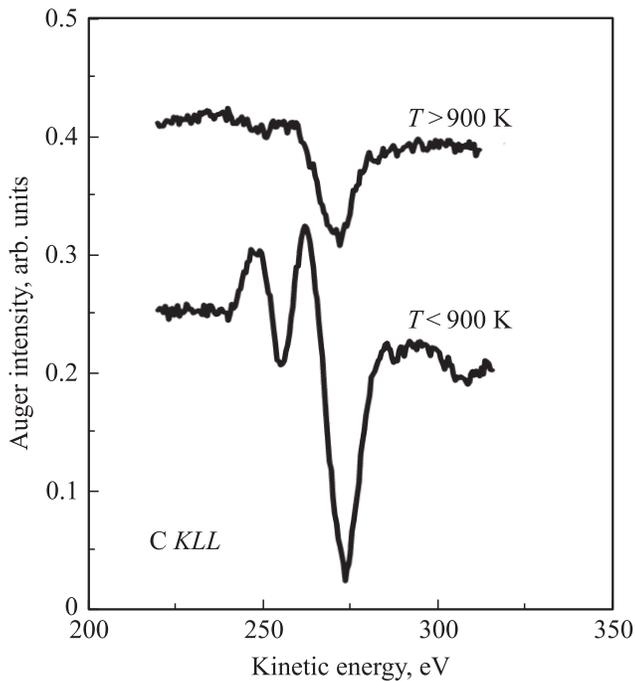


Рис. 4. Форма Оже-спектров углерода *KLL* (273 eV) в структурах C(480L)–Yb(16ML)–Si(111) после их прогрева до температур $T < 900$ K и $T > 900$ K.

того, что при комнатной температуре молекулы CO на поверхности нанопленок иттербия не диссоциируют на углерод и кислород. Другие доказательства отсутствия диссоциации при 300 K рассмотрены в нашей работе [2].

Следует отметить, что форма Оже-спектров углерода, зафиксированная в настоящей работе при $T < 900$ K, в других публикациях нам не встречалась. Согласно данным настоящей работы, эта форма соответствует углероду, который входит в состав молекул CO, хемосорбированных на поверхности структур вида нанопленка иттербия–кремний Si(111).

При комплексном рассмотрении результатов настоящей работы возникает вопрос, касающийся механизма блокирования процесса силицидообразования адсорбированными молекулами O₂ и CO. Этот механизм может быть объяснен достаточно логично на основе результатов [1–4]. Согласно этим работам, при хемосорбции молекул O₂ и CO на поверхности нанопленок иттербия его *5d*-уровень опускается ниже уровня Ферми и частично заполняется. Этот процесс в свою очередь стимулирует переход $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$. Результатом указанной электронной перестройки должно быть увеличение энергии связи между атомами Yb. Такой вывод основан на сравнении теплот сублимации металлов, зонная структура которых содержит неполностью заполненный *d*-уровень, и металлов, у которых такого уровня нет. Первые из этих металлов обладают значительно большей теплотой сублимации, чем вторые. Это хорошо видно на примере ряда лантаноидов. В этом ряду два двухвалентных металла европий и иттербий, не имеющие в валентной

зоне *d*-электронов, обладают существенно меньшими теплотами сублимации, чем остальные члены ряда.

Увеличение энергии связи в пленках иттербия при адсорбции на их поверхности молекул газов следует также и из того факта, что трехвалентные атомы Yb имеют примерно на 10% меньший радиус, чем двухвалентные [13,14]. Очевидно поэтому, что адсорбция молекул CO и O₂ на поверхности нанопленок иттербия будет сопровождаться не только увеличением валентности образующих их атомов, но и уменьшением расстояния между ними. Все это, безусловно, должно приводить к упрочнению связей в нанослоях.

Упрочнение связи между атомами иттербия в результате трансформации его в *d*-металл может привести к тому, что образование силицида станет энергетически невыгодным процессом. Это предположение станет еще более справедливым, если вспомнить, что валентность иттербия в силициде близка к 2. Очевидно, что при таких условиях и будет наблюдаться блокирование процесса силицидообразования, стимулированное в конечном счете хемосорбированными молекулами O₂ и CO.

4. Заключение

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что наличие на поверхности нанопленок иттербия хемосорбированных молекул кислорода или монооксида углерода частично или полностью препятствует образованию силицида на границе раздела Yb–Si(111). Так, при толщине пленок иттербия 8ML и больших дозах кислорода силицид не образуется совсем. При толщине же пленок иттербия 16ML и больших дозах кислорода или монооксида углерода частичное образование силицида все-таки происходит. Это свидетельствует о том, что при больших толщинах пленок иттербия воздействие хемосорбированных молекул на границу раздела металл–кремний ослабевает. Это ослабление становится еще большим, если уменьшить количество этих молекул на поверхности, т.е. уменьшить дозу адсорбата.

Торможение процесса силицидообразования является следствием коренной перестройки электронной структуры нанопленок иттербия, стимулированной адсорбированными молекулами O₂ и CO.

Список литературы

- [1] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **51**, 795 (2009).
- [2] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [3] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 1202 (2010).
- [4] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 569 (2011).
- [5] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 168 (2008).
- [6] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [7] F.P. Netzer. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 991 (1995).

- [8] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1942 (1991).
- [9] R. Hofmann, W.A. Henle, F.P. Netzer, M. Neuber. *Phys. Rev. B* **46**, 3857 (1992).
- [10] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 1672 (1997).
- [11] T.V. Krachino, M.V. Kuzmin, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. *Phys. Low-Dim. Struct.* **9/10**, 95 (1999).
- [12] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ. под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М. (1987). 598 с.
- [13] Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, Г.И. Терехов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. *Письма в ЖЭТФ* **50**, 15 (1989).
- [14] K. Sumiyama, K. Yanai, K. Suzuki, E. Ivanov, H. Yamauchi. *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 255 (1995).