

## Начальные стадии формирования границы раздела Yb–Si(111)

© Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев

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

(Поступила в Редакцию 1 августа 1996 г.)

Методами термодесорбционной спектроскопии, модуляции потока и дифракции медленных электронов изучены начальные стадии формирования границы раздела Yb–Si(111). В широком интервале покрытий исследована структура адсорбированных пленок и пленок силицида иттербия, а также кинетика десорбции атомов Yb. Для субмонослойных структур  $3 \times 2$ ,  $5 \times 1$  и  $2 \times 1$  измерены энергии активации десорбции атомов Yb. Для силицида иттербия определены интервал температур, в котором происходит его разложение, и энергия активации этого процесса. Показано, что формирование межфазовой границы Yb–Si(111) происходит по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова.

В ряде случаев пленки силицидов, образующиеся на границе раздела редкоземельный металл (РЗМ)–кремний, обладают свойствами, которые делают их перспективными для использования в больших интегральных схемах [1,2]. Поэтому исследование пленочных систем РЗМ–Si представляет интерес с точки зрения выяснения природы физико-химических процессов, протекающих при их формировании. Одной из таких пленочных систем является система Yb–Si.

К настоящему времени имеется несколько работ [3–10], в которых были проведены исследования пленок иттербия, нанесенных на поверхность Si(111). В них были получены сведения о структуре и электронных свойствах таких пленок. Однако до сих пор отсутствуют данные об энергии связи атомов иттербия с поверхностью кремния, не изучены кинетика адсорбции и десорбции и кинетика образования и разложения силицидов. В настоящей работе сделана попытка восполнить этот пробел.

### 1. Методика эксперимента

Эксперименты были выполнены в сверхвысоковакуумной установке, в которой были реализованы следующие методики: электронная оже-спектроскопия (ЭОС), дифракция медленных электронов (ДМЭ), термодесорбционная спектроскопия (ТДС), модуляция атомного пучка (МАП).

В методе ТДС регистрируются зависимости скорости десорбции  $-dN/dt$  (или потока десорбции  $\nu$ ) атомов с поверхности подложки от ее температуры. Скорость десорбции описывается уравнением

$$-dN/dt = N^n C \exp(-E_d/kT), \quad (1)$$

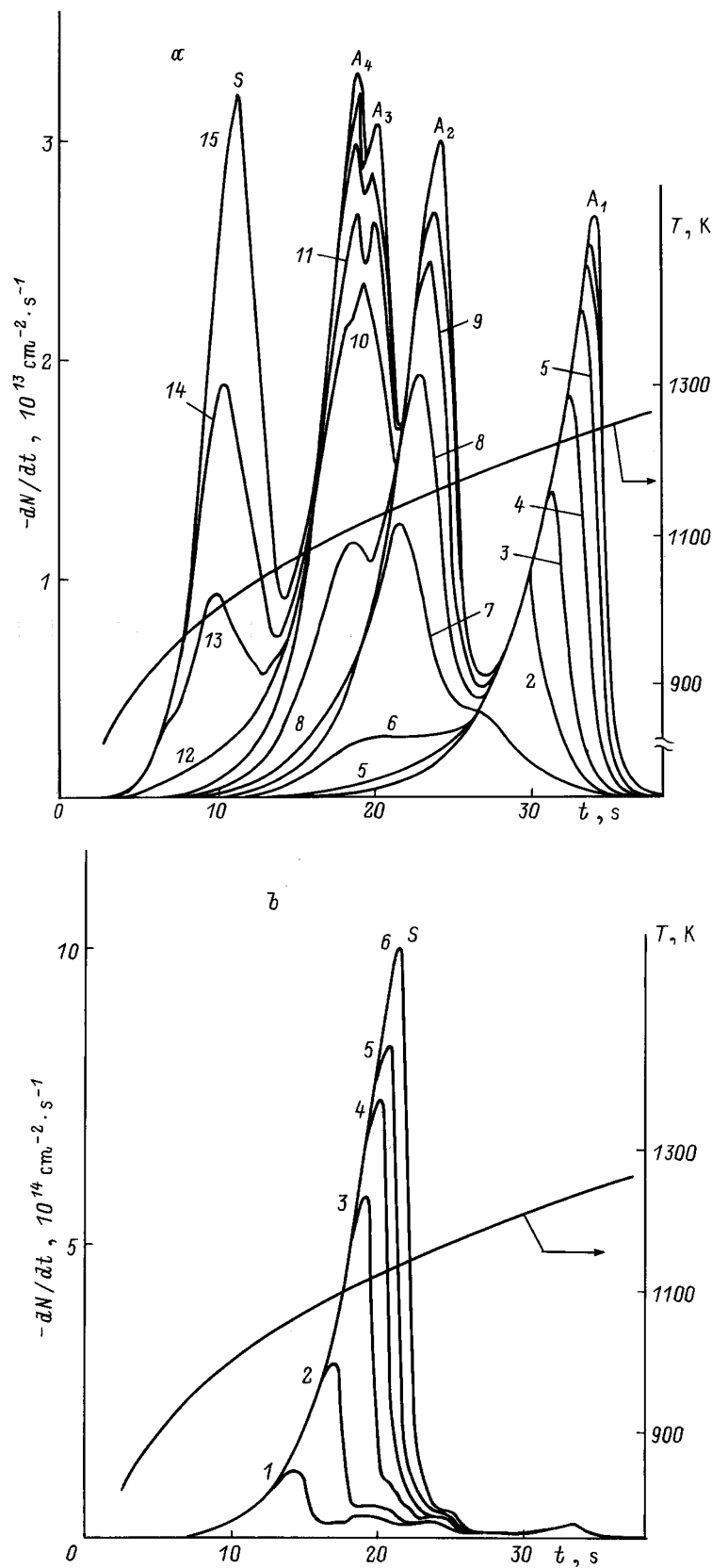
где  $N$  — концентрация адатомов,  $n$  — порядок десорбционной кинетики,  $C$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_d$  — энергия активации десорбции. Температура подложки в наших опытах калибровалась по току накала, термодесорбционные (ТД) спектры записывались в координатах  $(-dN/dt) - t$ , где  $t$  — время.

В методе МАП на поверхность подложки, находящейся при некоторой постоянной, достаточно высокой температуре  $T_0$ , направляется поток атомов адсорбата  $\nu_0$  и измеряется поток атомов  $\nu$ , десорбирующихся с поверхности в процессе роста пленки. Обычно такие зависимости регистрируются в координатах  $\nu - N$ , где  $N$  — концентрация адсорбата.

В качестве подложки были использованы образцы кремния  $n$ -типа, легированные фосфором и имевшие сопротивление  $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$ . Подложки в форме тонких лент размером  $40 \times 2 \times 0.3 \text{ mm}$  обрабатывались по методу Ширази [11], что позволило получать чистые, хорошо упорядоченные поверхности Si(111)  $7 \times 7$ . Чистота и стабильность структуры поверхности образцов кремния контролировались с помощью ЭОС и ДМЭ. Для величины монослойного покрытия Yb на поверхности Si(111) было использовано значение  $N = 7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , которое в настоящее время является общепринятым. Описание других деталей эксперимента можно найти в [12].

### 2. Результаты измерений

1) ДМЭ. Все наблюдения дифракционных картин велись при комнатной температуре. Использовались два способа нанесения слоя на чистую поверхность Si(111)  $7 \times 7$ . В первом из них адсорбированный слой осаждался на подложку при комнатной температуре, после чего кристалл прогревался при  $T = 800 \text{ K}$  в течение 3 min. Во втором случае адсорбат наносился на подложку, поддерживаемую при  $T = 800 \text{ K}$ . Оба способа привели к одним и тем же результатам и позволили получить серию дифракционных картин, сменяющих друг друга в процессе нанесения адсорбата:  $3 \times 1$  с полосами половинного порядка,  $5 \times 1$  и  $2 \times 1$ . Максимальная яркость рефлексов первых двух дифракционных картин наблюдалась при степенях покрытия  $\Theta$ , равных 0.15 и 0.27 монослоя соответственно. Появление же структуры  $2 \times 1$  было зафиксировано при  $\Theta = 0.43$ . Дальнейшее увеличение концентрации адатомов приводило к тому,



**Рис. 1.** Термодесорбционные спектры системы Yb-Si(111) при различных начальных концентрациях  $N_0$  адсорбата.  $N_0$  ( $\text{cm}^{-2}$ ): а) 1 —  $0.22 \cdot 10^{14}$ , 2 —  $0.43 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $0.65 \cdot 10^{14}$ , 4 —  $0.87 \cdot 10^{14}$ , 5 —  $1.08 \cdot 10^{14}$ , 6 —  $1.30 \cdot 10^{14}$ , 7 —  $1.73 \cdot 10^{14}$ , 8 —  $2.16 \cdot 10^{14}$ , 9 —  $2.60 \cdot 10^{14}$ , 10 —  $3.25 \cdot 10^{14}$ , 11 —  $3.47 \cdot 10^{14}$ , 12 —  $3.68 \cdot 10^{14}$ , 13 —  $4.12 \cdot 10^{14}$ , 14 —  $4.55 \cdot 10^{14}$ , 15 —  $4.98 \cdot 10^{14}$ ; б) 1 —  $0.86 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $1.72 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $2.58 \cdot 10^{15}$ , 4 —  $3.44 \cdot 10^{15}$ , 5 —  $4.30 \cdot 10^{15}$ , 6 —  $5.16 \cdot 10^{15}$ .

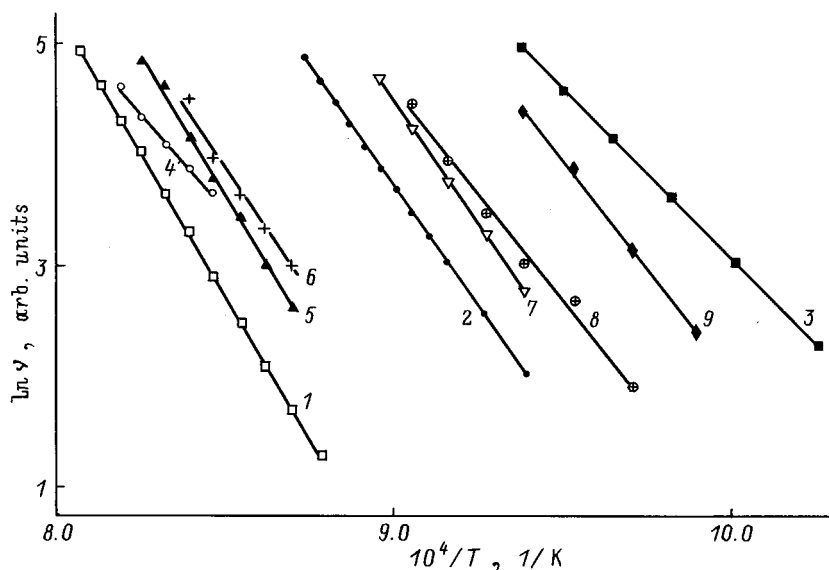


Рис. 2. Зависимости  $\ln \nu = f(1/T)$ . Метод ТДС, низкотемпературные участки пиков: 1 —  $A_1$ , 2 —  $A_2$ , 3 —  $S$ . Метод МАП,  $N$  ( $\text{cm}^{-2}$ ): 4 —  $0.08 \cdot 10^{14}$ , 5 —  $0.52 \cdot 10^{14}$ , 6 —  $1.06 \cdot 10^{14}$ , 7 —  $1.57 \cdot 10^{14}$ , 8 —  $1.85 \cdot 10^{14}$ , 9 —  $2.63 \cdot 10^{14}$ .

что рефлексы этой структуры становились еще более яркими, а хорошее качество дифракционной картины сохранялось даже при  $\Theta = 6.0$ .

Эти наблюдения в основном согласуются с результатами ранее выполненных исследований [8,9]. Отличие состоит лишь в том, что в работе [8] между структурами  $5 \times 1$  и  $2 \times 1$  наблюдалась еще структура  $7 \times 1$ . В этой же работе с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) было показано, что дифракционной картине  $3 \times 1$  с полосами половинного порядка в прямом пространстве соответствует структура  $3 \times 2$ . Отметим также, что поверхность чистой подложки Si(111) имеет структуру  $7 \times 7$  вплоть до  $T = 1100$  К, а при  $T > 1100$  К — структуру  $1 \times 1$  [13].

2) Т Д С. На поверхности кремния при адсорбции атомов иттербия возможно образование силицидов. При нагревании подложки они могут либо испаряться с поверхности, либо разлагаться. Продукты этого разложения также могут удаляться с поверхности. Предварительные опыты, проведенные в широком интервале температур подложки и концентраций атомов Yb, показали, что в процессе нагрева десорбируются только атомы Yb, т. е. силициды иттербия при нагревании разлагаются с образованием свободного иттербия.

Перед началом систематических термодесорбционных измерений были проведены контрольные опыты для выяснения влияния предыстории адсорбционной системы на вид ТД-спектров. Результаты этих опытов показали, что спектры, зарегистрированные без предварительного прогрева образца и после прогрева полностью идентичны. Это свидетельствует о том, что скорости поверхностных процессов превышали скорость нагрева подложки.

На рис. 1, а приведены термодесорбционные спектры, полученные для различных начальных степеней покрытия атомов Yb на поверхности Si. Эти спектры характеризуются последовательным, по мере возрастания  $\Theta$ , появлением пяти десорбционных максимумов. В области покрытий  $\Theta < 0.13$  в спектрах присутствует только один пик  $A_1$ , характерной особенностью которого является независимость скорости десорбции от  $\Theta$  в низкотемпературной его части (нулевой порядок десорбции  $n = 0$ ). В области покрытий  $0.13 < \Theta < 0.27$  в спектрах формируется второй пик  $A_2$ , смещенный относительно первого в область низких температур. Скорость десорбции на его низкотемпературном участке зависит от покрытия, но эта зависимость выражена очень слабо. При покрытиях  $0.27 < \Theta < 0.46$  в спектрах появляются пики  $A_3$  и  $A_4$ , расположенные в области еще более низких температур. Наконец, когда начальная степень покрытия достигает значения  $\Theta = 0.46$ , в спектрах начинает формироваться пятый пик  $S$ . Дальнейшее увеличение концентрации Yb не приводит к появлению дополнительных максимумов, а лишь вызывает возрастание пика  $S$ . Это иллюстрирует рис. 1, б, на котором изображены ТД-спектры в области покрытий  $0.5 < \Theta \leq 6.5$ . Характерной особенностью пика  $S$  является нулевой порядок десорбции на низкотемпературном его участке.

Для ТД-пиков  $A_1$ ,  $A_2$  и  $S$  (в предположении  $n = 0$ ) были построены зависимости  $\ln \nu = f(1/T)$ , приведенные на рис. 2 (прямые 1–3). По наклону экспериментальных прямых и величине отсечки на оси Y были определены значения энергии активации десорбции  $E_d$  и предэкспоненциального множителя  $C$ . Эти значения оказались равными;

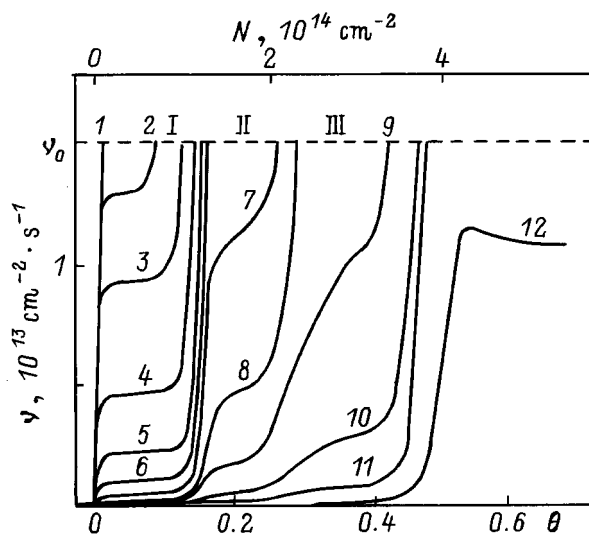


Рис. 3. Изотермические зависимости десорбирующегося потока атомов Yb от их концентрации на поверхности Si(111).  $\nu_0 = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_0$ (K): 1 — 1220, 2 — 1210, 3 — 1200, 4 — 1180, 5 — 1160, 6 — 1140, 7 — 1115, 8 — 1090, 9 — 1065, 10 — 1030, 11 — 995, 12 — 950.

$E_d(A_1) = 4.4 \text{ eV}$  и  $C(A_1) = 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_d(A_2) = 3.7 \text{ eV}$  и  $C(A_2) = 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_d(S) = 2.9 \text{ eV}$  и  $C(S) = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Монотонное увеличение пика  $S$  и отсутствие новых особенностей в ТД-спектрах при  $\Theta > 0.5$  свидетельствуют о том, что Yb испаряется либо из металлической пленки, либо из пленки силицида. В пользу второго предположения говорит тот факт, что скорость испарения металлического Yb, оцененная по давлению его паров при температуре регистрации пика  $S$  ( $\approx 1000 \text{ K}$ ), должна была бы быть в  $10^7$  раз выше скорости десорбции, наблюдавшейся в наших экспериментах. Кроме того, значение  $E_d = 2.9 \text{ eV}$ , полученное для состояния, соответствующего пику  $S$ , более чем на электрон-вольт превышает величину теплоты сублимации металлического Yb (1.7 eV) [14]. Оба факта позволяют считать, что пик  $S$  в ТД-спектрах обусловлен испарением атомов Yb из пленки силицида.

3) М А П. На рис. 3 приведены изотермические зависимости потока десорбирующихся атомов иттербия от концентрации адсорбата. При низких покрытиях и высоких температурах (кривая 1) эти зависимости имеют линейный характер, что свидетельствует о первом порядке кинетики десорбции. При более низких температурах и больших покрытиях на экспериментальных кривых 2–6 появляется участок I, на котором скорость десорбции практически не меняется при увеличении покрытия (нулевой порядок десорбции). Протяженность этого участка увеличивается с понижением температуры.

При дальнейшем снижении температуры на десорбционных кривых 7–11 появляются участки II и III, на которых рост скорости десорбции от  $\Theta$  существенно замедляется, хотя и не выходит на плато, как это име-

ет место в первом случае. Протяженность участков II и III также увеличивается с уменьшением температуры. Порядок десорбции для них может быть оценен как дробный с показателем  $0 < n < 1/2$ . Наконец, при самой низкой температуре (кривая 12 на рис. 3) равновесия между падающим и десорбирующимся потоками не достигается ни при каких покрытиях (всегда выполняется соотношение  $\nu < \nu_0$ ). Это означает, что происходит неограниченный рост пленки силицида иттербия. Отличительной особенностью этой изотермической кривой является также наличие небольшого максимума в области  $\Theta \approx 0.54$ .

Изотермические зависимости, приведенные на рис. 3, дают возможность определить величину энергии активации десорбции атомов Yb с поверхности Si(111) для различных  $\Theta$ . При определении энергий делались два предположения. Во-первых, предполагалось, что скорость десорбции атомов Yb может быть описана уравнением (1). Во-вторых, считалось, что состояние поверхности подложки с нанесенной на нее пленкой Yb зависит от концентрации адсорбата, но практически не зависит от температуры при  $N = \text{const}$ . Более подробно обоснование этих упрощений рассмотрено в [12].

Для получения значений энергии  $E_d$  семейства кривых  $\nu = f(\Theta)_{T=\text{const}}$ , подобные представленным на рис. 3, перестраивались в зависимости  $\ln \nu = f(1/T)_{\Theta=\text{const}}$  для ряда значений  $\Theta$ . Примеры таких зависимостей показаны на рис. 2 (прямые 4–9). Из наклона прямых определялась величина  $E_d$  для соответствующего покрытия. Полученные данные представлены на рис. 4. Здесь будет уместно указать на существенное изменение кинетических параметров десорбции атомов Yb при переходе от первого порядка десорбции к нулевому (прямые 4, 5 на рис. 2). Для случая первого порядка десорбции  $E_d = 2.9 \text{ eV}$ ,  $C \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$  (прямая 4), для нулевого порядка  $E_d = 4.4 \text{ eV}$ ,  $C \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ .

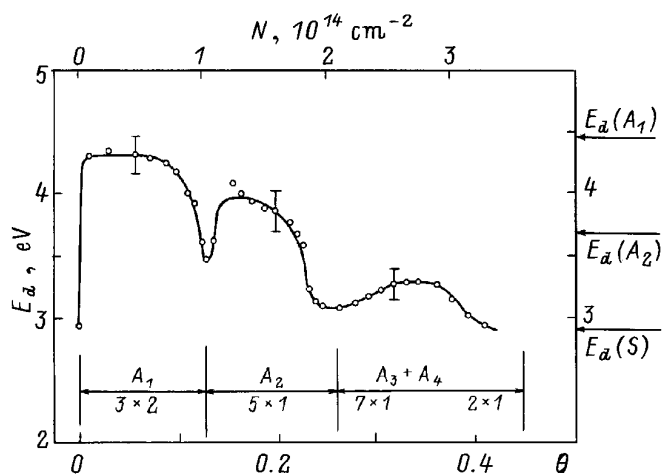
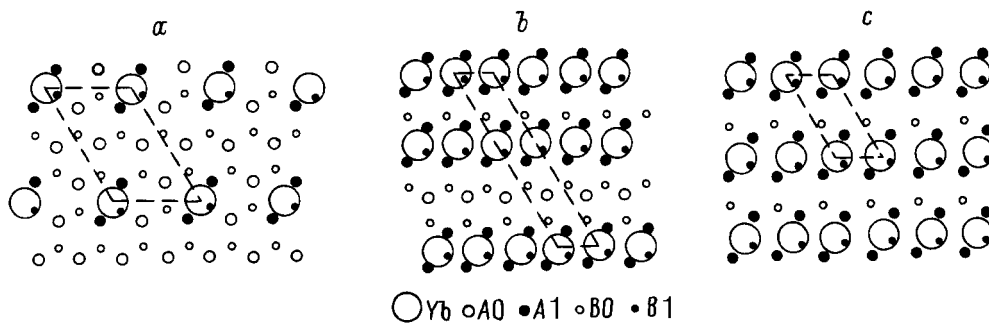


Рис. 4. Зависимость энергии активации десорбции  $E_d$  атомов Yb от покрытия.



**Рис. 5.** Атомные модели субмонослойных структур атомов Yb на Si(111). а)  $3 \times 2$ , б)  $5 \times 1$ , в)  $2 \times 1$ . A0, A1 — атомы Si в верхнем слое подложки, не связанные с Yb и связанные с одним атомом Yb соответственно, B0, B1 — атомы Si во втором слое подложки.

На рис. 4 стрелками на оси  $Y$  отмечены также значения  $E_d$ , определенные по ТД-спектрам. Видно, что результаты, полученные двумя методами, согласуются между собой в пределах погрешности измерений.

### 3. Обсуждение результатов

1) А д с о р б ц и о н н а я с т а д и я .  
 а) Структура субмонослойных пленок Yb на Si(111).  
 На рис. 4 приведено сопоставление результатов, полученных методами ТДС, МАП и ДМЭ. На этом рисунке кроме зависимости  $E_d = f(\Theta)$  обозначены также границы интервала покрытий  $\Delta\Theta$ , в которых существуют ТД-пики  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3 + A_4$ . Эти диапазоны равны соответственно  $0.01 < \Delta\Theta_1 < 0.13$ ,  $0.13 < \Delta\Theta_2 < 0.27$  и  $0.27 < \Delta\Theta_3 < 0.46$ . Указанные области покрытий хорошо совпадают с теми интервалами  $\Delta\Theta$ , в пределах которых наблюдаются особенности I, II и III на изотермах десорбции (рис. 3). Из этого следует, что и ТД-спектры, и особенности изотерм являются отображением одних и тех же состояний, в которых адатомы Yb находятся на поверхности Si(111) в различных областях  $\Theta$  при высоких температурах. Можно предположить, что и при высоких температурах в рассмотренных интервалах  $\Delta\Theta$  адатомы Yb образуют субмонослойные покрытия определенной структуры.

Информация о характере и параметрах этих структур может быть получена путем сопоставления результатов высокотемпературных измерений, выполненных с помощью методов ТДС и МАП, с одной стороны, и структурных исследований с помощью ДМЭ — с другой. Такое сопоставление проведено на рис. 4. Из него следует, что областям  $\Delta\Theta$ , указанным выше, в методе ДМЭ соответствуют вполне определенные дифракционные картины, сохраняющиеся во всем интервале  $\Delta\Theta_i$ . Это свидетельствует о том, что формирование субмонослойных пленок носит островковый (доменный) характер. Структура доменов за-

висит от величины покрытия  $\Theta$ , и эта зависимость носит пороговый характер. Дифракционные картины  $2D$ -доменов Yb на Si(111), зафиксированные нами, хорошо согласуются с дифракционными картинками, наблюдавшимися в [8]. Авторы [8] предложили атомные модели структур Yb на поверхности кремния, показанные на рис. 5. На основе анализа картин СТМ и фотоэлектронных спектров они выбрали центры типа мостик как наиболее предпочтительные места для адсорбции атомов Yb на поверхности Si(111)  $1 \times 1$ . В структуре  $3 \times 2$  (интервал покрытий  $\Delta\Theta_1$ ) (рис. 5, а) атомы Yb, адсорбируясь в этих центрах, оказываются связанными с двумя атомами Si и образуют ряды с расстоянием между атомами Yb в ряду, равным  $2a$ , и расстоянием между рядами, равным  $3a$ , где  $a = 3.84 \text{ \AA}$ . Остальные четыре атома Si, находящиеся в элементарной поверхностной ячейке и не связанные с Yb, имеют по одной свободной связи. Далее такие атомы будут обозначаться Si\*.

Изучение поверхности Yb-Si(111)  $3 \times 2$  с помощью ФЭС позволило авторам [8] сделать еще одно важное заключение: поверхностная структура  $3 \times 2$  является полупроводниковой, т. е. на поверхности отсутствуют атомы кремния с ненасыщенными связями. Отсюда следует, что адсорбция атомов Yb приводит к взаимодействию атомов Si\* друг с другом. При этом предположительно происходит передача заряда от одного атома Si\* к другому, они становятся разноименно заряженными и образуют димеры Si<sub>2</sub>. Для доменов со структурой  $3 \times 2$  в элементарной поверхностной ячейке возможно образование двух таких димеров.

Область покрытий  $\Delta\Theta_2$  характеризуется появлением новой структуры  $5 \times 1$  с более плотной упаковкой атомов Yb (рис. 5, б). Для этой структуры характерно образование двух расположенных рядом цепочек атомов Yb. Между двумя соседними двойными цепочками атомов Yb находится один ряд атомов Si\* со свободной связью [9]. В этой структуре на элементарную поверхностную ячейку приходится всего лишь один атом Si\*.

В интервале покрытия  $\Delta\Theta_3$  в ТД-спектрах наблюдались два плохо разрешимых пика  $A_3$  и  $A_4$ . Мы предположили, что они могут быть связаны с существованием двух 2D-доменов с различными структурами, но близкими параметрами десорбции. В работе [8] для системы Yb-Si(111) примерно в этой же области покрытий с помощью ДМЭ наблюдались картины  $7 \times 1$  и  $2 \times 1$  при комнатных температурах. В наших опытах мы фиксировали лишь структуру  $2 \times 1$ , тем не менее представляется разумным связать пик  $A_3$  с образованием доменов  $7 \times 1$ , а пик  $A_4$ , наблюдавшийся при больших  $\Theta$ , — с образованием доменов более плотной структуры  $2 \times 1$ . Для структуры  $7 \times 1$  число атомов Si\* на элементарную ячейку должно быть еще меньше, чем для случая  $5 \times 1$ . Структура  $2 \times 1$  соответствует наиболее плотноупакованному слою Yb на Si(111), и в ней отсутствуют атомы кремния, не связанные с атомами Yb (рис. 5, с).

б) *Кинетика десорбции при субмонослойных покрытиях Yb на Si(111)*. Как следует из данных МАП, при высоких температурах подложки ( $T \approx 1200$  К) и малых покрытиях ( $\Theta \approx 0.01$ ) кинетика десорбции имеет первый порядок. Это означает, что на поверхности подложки образуется двумерный газ, состоящий из свободных, не взаимодействующих друг с другом, адатомов иттербия. Тогда энергия  $E_d = 2.9$  eV представляет собой энергию связи одиночного атома Yb с подложкой Si(111).

Небольшое понижение температуры и увеличение покрытия приводит к качественному изменению кинетики десорбции: первый порядок десорбции меняется на нулевой. При переходе от  $n = 1$  к 0 предэкспонента  $C$  в уравнении (1) увеличивается более чем на четыре порядка, что означает повышение степени локализации атомов иттербия. Кроме того, резко возрастает энергия десорбции (от 2.9 до 4.4 eV). Естественно предположить, что указанные изменения обусловлены образованием двумерных островков, находящихся в равновесии с двумерным газом [15]. Для начала образования островковой фазы требуется, по-видимому, достижение локальной критической концентрации атомов Yb (возникновение зародыша). В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что с ростом температуры концентрация, при которой происходит переход к нулевому порядку десорбции (кривые 1–6 на рис. 3) повышается. Это можно объяснить увеличением вероятности распада такого зародыша с ростом температуры.

Описание кинетики десорбционных процессов в системе "2D-островки плюс двумерный газ" было сделано в модели, предложенной Керном и др. [16]. По этой модели порядок десорбции определяется соотношением диффузионной длины  $X_S$  адатома на поверхности подложки и среднего расстояния между островками  $\delta$ , которое зависит от плотности островков  $\rho$  (см<sup>-2</sup>), а именно  $\delta \sim 1/\sqrt{\rho}$ . При малых концентрациях адсорбата, когда выполняется соотношение

$X_S \gg 1/\sqrt{\rho}$ , процесс десорбции может быть описан уравнением (1) при  $n = 0$ . При этом предэкспоненциальный множитель  $C_0 = (kT/h)(f^*/f_0)a^{-2}$  определяется соотношением статсумм конечного  $f^*$  (активированный комплекс) и начального  $f_0$  (в кластере) состояний атома Yb и параметром решетки  $a$ . Энергия активации десорбции  $E_0$  складывается из энергий взаимодействия адатома с подложкой и латеральных взаимодействий адатомов в островке.

В другом предельном случае, когда выполняется соотношение  $X_S < 1/\sqrt{\rho}$ , скорость десорбции адатомов описывается уравнением (1) при  $n = 1/2$ , т. е.  $\nu \sim N^{1/2}$ . При этом предэкспонента  $C_{1/2} = (2\pi\rho^{1/2})C_0$  зависит от плотности островков  $\rho$ , а энергия десорбции уменьшается на величину  $E^*$ , равную энергии удаления с поверхности одиночного локализованного атома Yb в вакуум.

В промежуточном случае, когда  $X_S \sim 1/\sqrt{\rho}$ , скорость десорбции будет зависеть от  $N$ , но эта зависимость будет более слабой, чем в предыдущем случае.

В интервале покрытий  $\Delta\Theta_1$  кинетика десорбции имеет нулевой порядок, т. е. она может быть описана моделью Керна для первого предельного случая ( $X_S \gg 1/\sqrt{\rho}$ ). Для интервалов  $\Delta\Theta_2$  и  $\Delta\Theta_3$  имеет место отступление от нулевого порядка, наиболее явно выраженное для диапазона  $\Delta\Theta_3$ . Скорее всего, в этих областях покрытий кинетика процесса десорбции соответствует промежуточному случаю модели Керна ( $X_S \sim 1/\sqrt{\rho}$ ). Таким образом, согласие экспериментальных результатов (методы ТДС и МАП) с моделью Керна подтверждает высказанное выше предположение об островковом характере роста пленок Yb на Si(111) при высоких температурах. Ранее вывод об островковом росте пленок Yb при низких температурах был сделан нами на основе данных ДМЭ. Следовательно, можно утверждать, что во всей области субмонослойных покрытий и в интервале температур от комнатной до  $T \sim 1200$  К адсорбированные пленки Yb образуют на поверхности Si(111) 2D-структуры.

Обращает на себя внимание тот факт, что при переходе от интервала покрытий  $\Delta\Theta_1$  к интервалу  $\Delta\Theta_2$  и от  $\Delta\Theta_2$  к  $\Delta\Theta_3$  величина  $E_d$  (рис. 4) проходит через минимум. Это можно связать с тем, что вблизи конца каждого из этих интервалов поверхность подложки покрыта моноатомной пленкой иттербия, обладающей соответствующей структурой. Адсорбирующиеся в этих условиях атомы оказываются на поверхности моноатомного слоя в слабо связанном состоянии, что приводит к падению  $E_d$ . Однако при дальнейшем увеличении концентрации в начале следующего интервала покрытий начинается зарождение и формирование доменов большей плотности, сопровождающееся ростом измеряемой величины  $E_d$ .

Как уже упоминалось, при переходе от фазы двумерного газа к островковой фазе наблюдается воз-

растание энергии  $E_d$  от 2.9 до 4.4 eV. Такое большое увеличение энергии не может быть объяснено одними лишь латеральными взаимодействиями между атомами Yb, так как расстояния между ними слишком велики для того, чтобы обусловить возрастание  $E_d$  на 1.5 eV. Нам кажется возможным связать это увеличение с образованием на поверхности подложки димеров Si<sub>2</sub>. Перераспределение зарядов между атомами Si\* и обусловленное этим увеличение взаимодействия между ними должны приводить к уменьшению свободной энергии системы и соответствующему возрастанию величины  $E_d$ . Наши результаты дают возможность оценить величину энергии связи Si\*–Si\*. Для структуры 3 × 2 увеличение энергии  $E_d$  составляет 1.5 eV, что соответствует образованию двух димеров. Следовательно, величина энергии связи Si\*–Si\* должна составлять 0.75 eV. Наши результаты дают также возможность оценить величину заряда, возникающего при образовании димера Si<sub>2</sub>. В предположении, что взаимодействие между атомами Si\*–Si\* определяется только электростатическими силами и что энергия взаимодействия равна 0.75 eV, этот заряд при расстоянии 3.84 Å (рис. 5) оказался равным 0.45 заряда электрона. Это значение является верхним пределом, так как при учете обменных взаимодействий величина заряда может оказаться меньше.

Пользуясь проведенными оценками, можно определить величину  $E_d$  для более плотных, чем 3 × 2, доменов. В домене 5 × 1 на одну элементарную поверхностную ячейку приходится один атом Si\*, т. е. половина димера. Тогда для этой структуры энергия  $E_d$  должна иметь величину 2.9 eV (энергия удаления с поверхности подложки одиночного атома Yb) + 0.375 eV ≈ 3.3 eV. В домене 2 × 1 димеры Si<sub>2</sub> отсутствуют и энергия  $E_d$  в этом случае не должна отличаться от 2.9 eV. Сопоставление результатов оценки с экспериментальными значениями  $E_d$  (рис. 4) показывает неплохое их согласие.

Заканчивая рассмотрение области субмонослойных покрытий, следует отметить, что использование методов ТДС и МАП дало возможность получить недоступную другим методам информацию, которая касается высокотемпературных свойств адсорбированных пленок Yb, нанесенных на поверхность Si(111). В частности, исследование кинетики испарения этих пленок, проведенное указанными методами, показало, что при высоких температурах, так же как и при низких, атомы иттербия при их концентрациях, превышающих некоторое значение, образуют двумерные островки. Впервые определена энергия, необходимая для удаления атомов Yb из этих островков в вакуум, и показано, что большое ее значение не может быть объяснено прямым взаимодействием между атомами Yb. Последнее означает, что образование доменов сопровождается перестройкой поверхности кремния, понижающей общую энергию системы.

2) Стадия силицидообразования. Как отмечалось ранее, после заполнения двумерной структуры 2 × 1 начинается рост силицидной фазы. Эта фаза, согласно нашим исследованиям, также имеет структуру 2 × 1, что согласуется с результатами работы [10].

Кинетика десорбции Yb из силицидной фазы уже при  $\Theta \approx 0.5$  имеет нулевой порядок, что позволяет говорить об островковом характере роста силицида. Этот вывод подтверждается также появлением максимума на изотерме десорбции при  $T = 950$  К (кривая 12 на рис. 3) при  $\Theta \approx 0.5$ . Эта особенность обусловлена существованием активационного барьера для процесса роста силицидной фазы. Наличие активационного барьера может быть объяснено на основе теории гетерогенного зародышеобразования [17]. Согласно этой теории, рост тонких пленок на поверхности подложки проходит через стадию возникновения зародыша критического размера, обладающего наибольшей свободной энергией. В этих условиях скорость десорбции адсорбата с поверхности имеет максимальную величину. При достижении зародышем размера больше критического скорость десорбции уменьшается.

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют дать ответ на вопрос о том, какие островки растут в силицидной фазе (двумерные или трехмерные). Неограниченный рост ТД-пика  $S$  (рис. 1) и выход на плато изотерм десорбции при  $\nu < \nu_0$  (рис. 4) дают основание считать, что на границе раздела Yb–Si(111) образуются трехмерные кристаллиты силицида иттербия.

Наши данные дают также возможность понять, почему после завершения формирования адсорбированной пленки Yb растет силицидная фаза, а не металлическая. Это происходит потому, что образование слоя, состоящего из атомов адсорбата и подложки (т. е. силицида иттербия), оказывается энергетически более выгодным, чем рост слоя металла: величина  $E_d = 2.9$  eV для силицида иттербия существенно превышает энергию сублимации металлического Yb, равную 1.7 eV. Величина 2.9 eV фактически является энергией активации разложения силицида, которое начинается при  $T \approx 950$  К.

Таким образом, формирование межфазовой границы Yb–Si(111) происходит по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова [16]. Отличие от классического случая заключается в том, что после образования двумерной пленки Yb на поверхности Si(111) начинается рост 3D-кристаллитов не чистого иттербия, а химического соединения напыляемого материала и подложки — силицида иттербия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-16898).

## Список литературы

- [1] K.N. Tu, R.D. Tompson, B.Y. Tsaur. Appl. Phys. Lett. **38**, 8, 626 (1981).
- [2] V.M. Koleshko, V.F. Belitsky, A.A. Khodin. Vacuum. **36**, 10, 669 (1986).
- [3] I. Chorkendorff, J. Kofoed, J. Onsgaard. Surf. Sci. **152/153**, Pt. 2, 749 (1985).
- [4] L.Braicovich, I. Abbati, C. Carbone, J. Nogami, I. Lindau. Surf. Sci. **168**, 1/3, 193 (1986).
- [5] M. Sancrotti, A. Rizzi, F. Marchetti. Phys. Rev. **B37**, 6, 3120 (1988).
- [6] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlson. J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 3, 1942 (1991).
- [7] R. Hofmann, W.A. Henle, F.P. Netzer. Phys. Rev. **B46**, 7, 3357 (1992).
- [8] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlson, J. Nogami, A.A. Baski, C.F. Quate. Phys. Rev. **B47**, 15, 9663 (1993).
- [9] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, U.O. Karlsson. Phys. Rev. **B48**, 15, 11014 (1993).
- [10] R. Hofmann, F.P. Netzer, A.J. Patchett, S.D. Barrett, F.M. Leibsle. Surf. Sci. **291**, 402 (1993).
- [11] A. Ishizaka, Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. **133**, 4, 666 (1986).
- [12] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТТ **37**, 4, 1030 (1995).
- [13] W. Mönch. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1993). 366 p.
- [14] Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. Металловедение редкоземельных металлов. М. (1975). 271 с.
- [15] В.Н. Агеев. Поверхность **3**, 5, (1984).
- [16] R. Kern, G. Le Lay, J.J. Metois. In: Current Topics in Materials Science / Ed. E. Kaldis. North-Holland Publishing Company (1979). V. 3. P. 131–419.
- [17] Дж.П.Хирс. К.Л.Моазед. В кн.: Физика тонких пленок. М. (1970). Т. 4. С. 123–166.