

Начальные стадии формирования границы раздела Sm–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 26 мая 1997 г.)

Методами термодесорбционной спектроскопии, модуляции атомного пучка и дифракции медленных электронов изучены начальные стадии формирования границы раздела Sm–Si(111). В широком интервале покрытий и температур исследована структура адсорбированных пленок и пленок силицида самария, а также кинетика десорбции атомов Sm. Измерена энергия активации десорбции из термически наиболее "устойчивой" субмонослойной структуры 3×2 , а также энергия связи с подложкой изолированного атома самария. Для силицида определены температуры начала его разложения и энергия активации этого процесса. Показано, что формирование интерфейса Sm–Si(111) происходит по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова.

Тонкие пленки силицидов, образующиеся при напылении редкоземельных металлов (РЗМ) на поверхность кремния, обладают целым рядом особых физико-химических свойств (например, высокой термической стабильностью, металлической проводимостью), которые делают такие пленки перспективными с точки зрения использования их в микро- и нанoeлектронике [1–3]. Поэтому изучение процессов, протекающих на различных этапах формирования силицидов РЗМ, представляет значительный научный и практический интерес.

К настоящему времени основное внимание при исследовании пленочных структур РЗМ–кремний и, в частности, самарий–кремний было уделено электронным свойствам силицидов, образующихся на поверхности подложки при ее контакте с материалом адсорбата [4,5]. Однако до сих пор неясны механизмы формирования границ раздела подобного типа, а также роль адсорбированной фазы в этом процессе. Исследование кинетики адсорбции и десорбции атомов Eu [6] и Yb [7,8], кинетики образования и термического разложения их силицидов на поверхности Si(111) позволило нам ответить на часть этих вопросов. Данная работа посвящена системе Sm–Si(111).

1. Методика эксперимента

Эксперименты были выполнены в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением ниже $1 \cdot 10^{-10}$ Торр, описанной ранее [6,8]. В качестве подложек использовались легированные фосфором образцы кремния *n*-типа, вырезанные параллельно грани (111) и имеющие удельное сопротивление $1 - 10 \Omega \cdot \text{см}$. Подложки в форме тонких лент размером $40 \times 2 \times 0.3 \text{ мм}$ готовились по методике Шираки [9]. Нагрев производился пропусканием постоянного тока через образец. Чистота и структура поверхности контролировались с помощью методов электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Все наблюдения дифракционных картин проводились при комнатной температуре.

Нанесение адсорбата (Sm) на поверхность подложки производилось из испарителя [6]. Во время напыления

давление в камере было не хуже $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Интенсивность потока из испарителя ν_0 калибровалась по известным термодесорбционным (ТД) спектрам системы Sm–W(100) [10]. За величину монослойного покрытия ($\theta = 1$) была принята поверхностная концентрация самария $N_{\text{ML}} = 7.84 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, при которой один атом осаждаемого материала приходится на один поверхностный атом подложки в структуре Si(111) 1×1 .

В данной работе приводятся результаты, полученные с помощью методов термодесорбционной спектроскопии (ТДС), модуляции атомного пучка (МАП) и ДМЭ. ТД-спектры регистрировались в координатах $\nu - I_s$, где ν — величина потока десорбции атомов Sm, измеряемая с помощью масс-спектрометра [6], а I_s — ток через образец. Повышение тока нагрева производилось по линейному во времени закону $I_s(t) = I_0 + \beta t$ ($I_0, \beta = \text{const}$). Для определения температуры подложки T использовался оптический пирометр. Второй метод — МПА — был подробно описан ранее [6,8].

При анализе экспериментальных данных, полученных с помощью первых двух методик, предполагалось, что интенсивность потока ν описывается кинетическим уравнением вида

$$\nu = CN^n \exp(-E_d/kT), \quad (1)$$

где C — предэкспоненциальный множитель, N — концентрация атомов адсорбата, n — порядок десорбции, E_d — энергия ее активации. Последняя величина определялась по наклону прямой, построенной в координатах $\lg \nu = f(1/T)$ (график Аррениуса), а предэкспонента C — по известным значениям ν , N^n , E_d и T из уравнения (1). Другие детали эксперимента можно найти в [6,8].

2. Экспериментальные результаты

Как уже отмечалось, на поверхности кремния при адсорбции атомов РЗМ возможно образование силицидов. При нагревании подложки с ее поверхности могут испаряться либо молекулы силицидов, либо продукты их полного или частичного разложения. С помощью предварительных опытов, проведенных в широком интервале

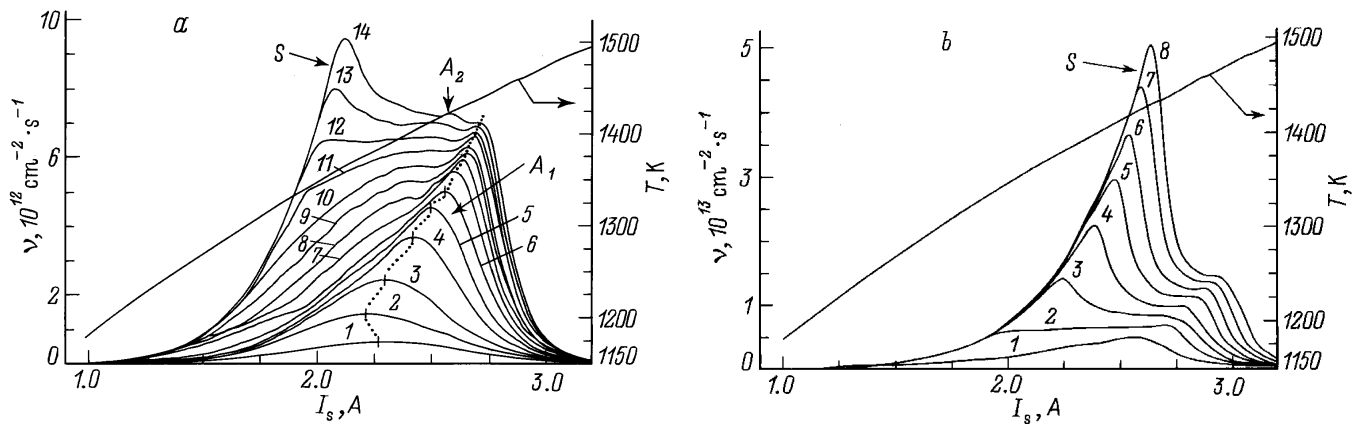


Рис. 1. ТД-спектры, полученные при различных начальных степенях покрытия θ . Скорость нагрева $\beta = 0.03 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$. Пунктирной линией (а) показано движение вершины пика A_1 . Приведена также зависимость $T = f(I_s)$. θ : а) 1 — 0.04, 2 — 0.07, 3 — 0.11, 4 — 0.14, 5 — 0.18, 6 — 0.21, 7 — 0.25, 8 — 0.29, 9 — 0.32, 10 — 0.36, 11 — 0.39, 12 — 0.43, 13 — 0.46, 14 — 0.50; б) 1 — 0.21, 2 — 0.43, 3 — 0.64, 4 — 0.86, 5 — 1.07, 6 — 1.29, 7 — 1.50, 8 — 1.71.

температур и покрытий, было обнаружено, что в процессе нагрева десорбируются только свободные атомы Sm, силициды же полностью разлагаются. Было установлено также, что поверхностная миграция атомов адсорбата на обратную сторону подложки, которая могла бы вносить существенную погрешность в наши измерения [6], либо отсутствует, либо пренебрежимо мала.

1) Термодесорбционная спектроскопия. Перед началом систематических экспериментов были проведены контрольные опыты для выяснения влияния предыстории адсорбционной системы Sm-Si(111) на вид ТД-спектров. Оказалось, что спектры не зависят от того, прогревался или нет адсорбированный слой до начала их регистрации. Структура спектров не менялась и при варьировании скорости нагрева образца β . Это свидетельствует о том, что скорости поверхностных процессов превышали скорость нагрева подложки.

На рис. 1, а показаны ТД-спектры, полученные при различных начальных степенях покрытия поверхности Si(111) атомами Sm. В области покрытий $\theta \leq 0.17$ в спектрах присутствует только один пик A_1 . Положение его вершины на шкале температур меняется при уплотнении адсорбированного слоя немонотонно. Вначале при самых малых покрытиях движение этого максимума, показанное на рис. 1, а пунктирной линией, происходит в область низких температур (спектры 1 и 2). Затем после достижения величины $\theta = 0.06 - 0.07$ пик начинает смещаться в противоположном направлении (спектры 3-6). Скорость десорбции на его низкотемпературном участке зависит от концентрации адсорбированных частиц, но эта зависимость выражена слабо.

При дальнейшем осаждении атомов Sm на подложку структура спектров усложняется: в них формируются два новых пика (A_2 и S), лежащих при более низких, чем пик A_1 , температурах. Последующее напыление адсорбата не приводит к появлению каких-либо дополнительных мак-

симумов (верхний предел наших измерений был равен 17 монослоям). В отличие от ТД-спектров, полученных нами ранее для системы Yb-Si(111) [7,8], все три пика плохо разрешаются, что затрудняет их анализ.

Отчетливое появление в структуре спектров третьего пика S , как видно из рис. 1, а, наблюдается в области $\theta = 0.35 - 0.40$. Рис. 1, б иллюстрирует его рост в области больших покрытий. Можно отметить ряд характерных особенностей, вытекающих из анализа обоих рисунков.

Во-первых, начиная практически с самой ранней стадии формирования, на низкотемпературном участке пика S наблюдается нулевой порядок десорбции ($n = 0$). Это дало нам возможность определить, используя (1), значение энергии активации E_d для десорбции из данного адсорбционного состояния. Пример графика логарифмической зависимости потока ν от обратной температуры $1/T$, с помощью которого производились вычисления, показан на рис. 3 (кривая 10). Энергия активации десорбции $E_d(S)$ составила 4.1 eV.

Во-вторых, монотонное увеличение интенсивности пика S без появления каких-либо дополнительных максимумов в ТД-спектрах указывает на то, что Sm испаряется из неограниченно растущей пленки с неизменными параметрами десорбции. Такая пленка может состоять либо только из атомов Sm (металлическая), либо из атомов самария и кремния (силицид). В пользу второго предположения свидетельствует тот факт, что скорость испарения Sm из металлической пленки, оцененная по давлению его паров при температуре $T = 1220 \text{ K}$, должна превышать более чем на восемь порядков величину потока ν , наблюдавшуюся в экспериментах, а значение $E_d(S) = 4.1 \text{ eV}$ на два электрон-вольта превышает величину энергии сублимации металлического Sm (2.14 eV [11]). Оба факта позволяют считать, что пик S в ТД-спектрах обусловлен испарением атомов адсорбата из слоя силицида.

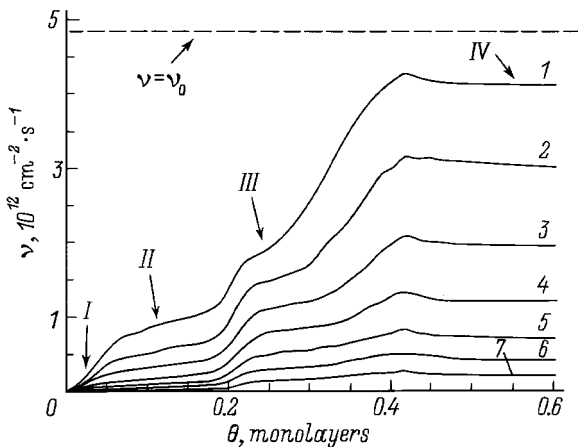


Рис. 2. Изотермические зависимости $\nu = f(\theta)$, полученные в процессе напыления самария на подложку при различных температурах. T (К): 1 — 1315, 2 — 1300, 3 — 1285, 4 — 1270, 5 — 1255, 6 — 1235, 7 — 1215. Величина падающего потока $\nu_0 = 4.83 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2) Метод модуляции атомного пучка. На рис. 2 приведены изотермические зависимости потока десорбции ν от степени покрытия θ , полученные в процессе нанесения материала адсорбата на поверхность образца. Температуры, при которых регистрировались изотермы, были обусловлены термическими свойствами адсорбционной системы и лежали выше температуры фазового перехода $7 \times 7 \leftrightarrow 1 \times 1$ чистой поверхности Si(111) ($T_c = 1100 \text{ K}$ [12]). Отдельный эксперимент показал, что во всем интервале температур ($T = 1215\text{--}1315 \text{ K}$) растворения наносимого на поверхность подложки материала в объеме кремния не происходит.

На всех изотермах можно выделить четыре характерных участка. Участок I наблюдается на самом раннем этапе ($\theta \leq 0.03\text{--}0.04$) осаждения металла на подложку. Он характеризуется почти линейной зависимостью скорости десорбции от концентрации атомов в адсорбированном слое. При понижении температуры образца наклон линейного участка уменьшается, так как растет время жизни адсорбированных атомов. По мере увеличения концентрации самария на кривых появляются новые участки II ($0.08 \leq \theta \leq 0.18$) и III ($0.23 \leq \theta \leq 0.34$), на которых рост потока ν существенно замедляется. Их протяженность увеличивается при понижении температуры. Порядок десорбции при переходе от начального участка I к участку II меняется от $n = 1$ до значения, близкого к $n = 1/2$.

При достижении степени покрытия $\theta = 0.42$ на кривых появляется максимум. Дальнейшее увеличение θ приводит к тому, что поток ν выходит на постоянный уровень (участок IV), который не зависит от концентрации адсорбата (нулевой порядок десорбции). Равновесие между падающим ν_0 и десорбирующимся ν потоками не достигается ни при каких покрытиях (т.е. всегда выполняется соотношение $\nu < \nu_0$). Это означает, что происходит неограниченный рост пленки силицида Sm.

Причины, согласно которым мы связываем участок VI с ростом пленки силицида, а не металлического самария, были указаны в предыдущем пункте настоящего раздела.

Изотермические кривые, приведенные на рис. 2, позволяют проследить концентрационную зависимость энергии активации десорбции атомов Sm. При вычислении значения энергии E_d предполагалось, что десорбция происходит из адсорбционных состояний одного типа и описывается уравнением (1). Семейства кривых $\nu = f(\theta)_{T=\text{const}}$, подобные представленным на рис. 2, перестраивались в зависимости $\lg \nu = f(1/T)_{\theta=\text{const}}$ для ряда значений θ . Примеры таких зависимостей, имеющих вид прямой, представлены на рис. 3 (кривые 1–9). Из их наклона определялась величина E_d для соот-

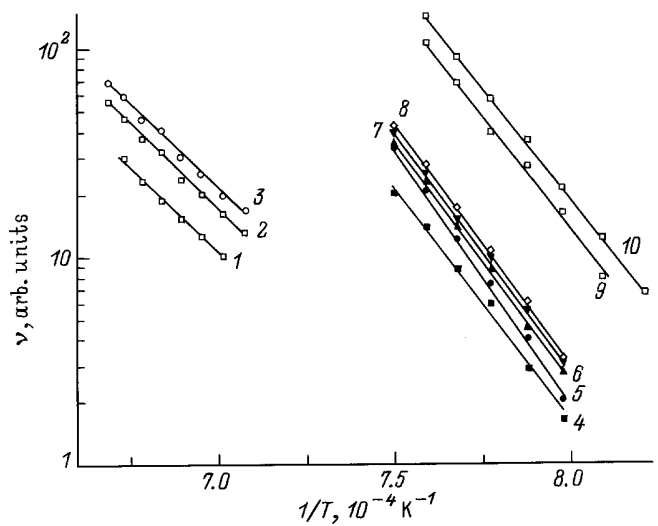


Рис. 3. Графики Аррениуса, полученные с помощью метода МАП при различных значениях θ : 1 — 0.007, 2 — 0.015, 3 — 0.018, 4 — 0.05, 5 — 0.08, 6 — 0.11, 7 — 0.14, 8 — 0.17, 9 — 0.16. Кривая 10 получена с помощью метода ТДС на низкотемпературном участке пика S.

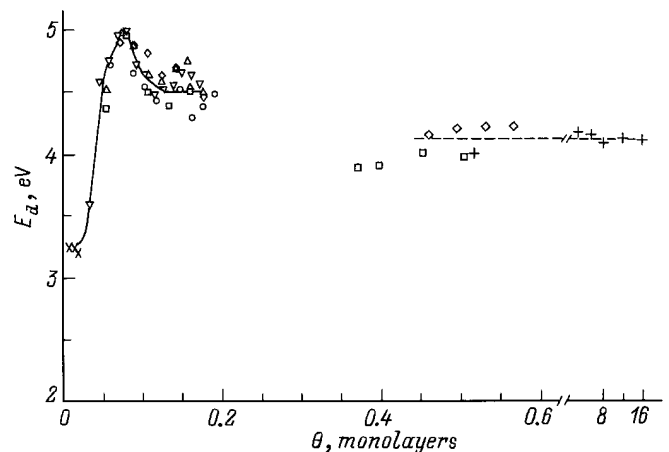


Рис. 4. Зависимость $E_d = f(\theta)$. Символы соответствуют различным сериям измерений, выполненным с помощью метода МАП. Штриховой линией показано значение энергии активации разложения силицида, полученное с помощью метода ТДС.

ветствующей степени покрытия. Результаты нескольких серий измерений представлены на рис. 4.

Отличительной чертой данной зависимости является немонотонное изменение значения энергии E_d на самой ранней стадии формирования границы раздела. В интервале покрытий $\theta < 0.17$ ее величина вначале резко возрастает от $E_d = 3.2$ eV, достигая при $\theta = 0.07-0.08$ максимального значения, равного 4.95 eV, затем уменьшается до 4.5 eV. Отсутствие данных в интервале покрытий $0.2 \leq \theta \leq 0.35$ обусловлено нелинейностью в этой области графиков вида $\lg \nu = f(1/T)_{\theta=\text{const}}$. Причины этого обсуждаются далее.

И наконец, после того как на поверхности образуется пленка силицида, энергия активации десорбции из такого слоя становится равной 4.1 eV. Штриховой линией показано значение энергии $E_d(S)$, которое было получено при анализе ТД-пика S.

3) Д и ф р а к ц и я м е д л е н н ы х э л е к т р о н о в. Если адсорбированный слой самария, нанесенный на кремний при комнатной температуре, не прогревался, то рефлексы дифракционной картины (7×7) от чистой поверхности Si(111) постепенно угасали, и уже при степенях покрытия $\theta = 0.1-0.2$ наблюдалась дифракционная картина (1×1) с повышенным фоном.

Существенное изменение в структуре адсорбированного слоя происходило при прогреве подложки. В-первых, отжиг при $T = 750-800$ К приводил к упорядочению пленки, о чем свидетельствовало появление дополнительных рефлексов. Во-вторых, для прогретых пленок была обнаружена последовательная серия дифракционных картин, менявшихся по мере роста концентрации атомов Sm на поверхности. Получить ее можно было двумя различными способами. В первом из них адсорбат, осажденный на образец при комнатной температуре, прогревался в течение 3 min при $T = 900$ К. Во втором адсорбат наносился непосредственно на подложку, поддерживаемую при $T = 900$ К. Оба способа привели к одним и тем же результатам, приведенным в табл. 1. В ней указаны интервалы покрытий $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$, в которых наблюдались соответствующие дифракционные картины. Представленные нами дифракционные результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее другими авторами [13,14].

Для того чтобы сопоставить данные ДМЭ с результатами ТДС и МАП, которые были получены при более высоких, чем 900 К температурах, была проведена дополнительная серия дифракционных наблюдений для адсорбированных слоев, нанесенных на подложку при $T = 1300$ К. Наблюдавшиеся дифракционные картины и соответствующие им интервалы покрытий представлены в табл. 2.

Из анализа двух таблиц видно, что в области покрытий $\theta \leq 0.4$ обе серии дифракционных картин совпадают. В области более высоких концентраций адсорбата появляются различия. Они состоят в том, что для границ раздела, сформированных при $T = 900$ К (табл. 1), наблюдались дифракционные картины (7×1)

Таблица 1. Дифракционные картины и соответствующие им области покрытий $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$ для структур Sm-Si(111), полученных при $T = 900$ К

θ_1	θ_2	Дифракционная картина
0	0.06	(7×7)
0.07	0.09	$(7 \times 7) + (3 \times 1)$
0.12	0.29	(3×1)
0.33		$(3 \times 1) + (5 \times 1)$
0.36	0.39	(5×1)
0.42		$(5 \times 1) + (7 \times 1)$
0.46		(7×1)
0.49		$(7 \times 1) + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
0.52	10	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Таблица 2. Дифракционные картины и соответствующие им области покрытий $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$ для структур Sm-Si(111), полученных при $T = 1300$ К

θ_1	θ_2	Дифракционная картина
0	0.06	(7×7)
0.07	0.10	$(7 \times 7) + (3 \times 1)$
0.12	0.31	(3×1)
0.33		$(3 \times 1) + (5 \times 1)$
0.35	> 15	(5×1)

и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, не обнаруженные для интерфейсов, сформированных при $T = 1300$ К.

Сопоставление дифракционных картин, полученных после прогрева подложки при $T = 800$ К, с данными, полученными с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), для системы Sm-Si(111) было проведено в [13]. Авторы обнаружили, что дифракционным картинам (3×1) , (5×1) и (7×1) соответствуют СТМ-изображения со структурами 3×2 , 5×1 и 7×1 (в дальнейшем мы будем приводить обозначения СТМ-структур без круглых скобок, а названия дифракционных картин заключать в скобки).

3. Обсуждение результатов

Как было обнаружено с помощью методов ТДС и МАП, формирование границы раздела Sm-Si(111) может быть разделено на стадии адсорбции и силицидообразования. На первой из них атомы самария находятся на поверхности в адсорбированном состоянии. Уплотнение такой пленки приводит к тому, что формирование интерфейса переходит ко второму этапу — стадии силицидообразования, — на котором разрыв валентных связей между атомами в подложке способствует образованию химического соединения из атомов Sm и Si.

1. С т а д и я а д с о р б ц и и. При малых концентрациях адсорбата, которым соответствует начальный участок I на зависимостях $\nu = f(\theta)_{T=\text{const}}$, изображенных на рис. 2, поток атомов самария с поверхности практически линейно возрастает при увеличении

их количества в адсорбированном слое и описывается уравнением десорбции (1) первого порядка ($n = 1$). Это означает, что на поверхности образуется двумерный (2D) газ, состоящий из изолированных атомов адсорбата. Для оценки кинетических параметров десорбции были выбраны минимально возможные значения θ , при которых латеральными взаимодействиями можно пренебречь. Полученная в области $\theta = 0.007$ величина энергии активации десорбции $E_d = 3.2 \text{ eV}$ представляет собой, таким образом, энергию связи изолированного атома Sm с подложкой, а значение предэкспоненты $C \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ является типичным для десорбции атомов 2D-газа [15].

Уплотнение адсорбированной пленки приводит к качественному изменению вида зависимостей $\nu = f(\theta)_{T=\text{const}}$. Это изменение происходит в интервале покрытий $\theta = 0.04\text{--}0.07$ и выражается в том, что на изотермических кривых появляется участок II. Скорость роста потока десорбции $\Delta\nu/\Delta\theta$ на этом участке существенно ниже, чем на предыдущем. Переход от первого участка ко второму означает, что меняется состояние адсорбированной пленки. Чувствительным к такому изменению оказывается также и метод ТДС. При тех же концентрациях адсорбата, для которых отмечено появление участка II на изотермах, в ТД-спектрах происходит смена направления движения вершины пика A_1 (рис. 1, a). После достижения величины $\theta = 0.06\text{--}0.07$ этот пик начинает смещаться в область высоких температур.

Оба факта, указанных выше, свидетельствуют о том, что энергия активации десорбции для атомов самария в новых адсорбционных состояниях выше, чем для атомов двумерного газа. Это отражено на рис. 4, из которого видно, что при уплотнении адсорбированного слоя всего на несколько сотых монослоя значение энергии E_d резко возрастает и при достижении $\theta = 0.07\text{--}0.08$ становится равным 4.95 eV . Полученная величина значительно (на 1.75 eV) превышает энергию связи с подложкой атома Sm, находящегося в состоянии 2D-газа.

Метод ДМЭ позволяет утверждать, что заполнение новых адсорбционных состояний, характеризующихся гораздо более высокими значениями энергии E_d , является следствием структурной перестройки в адсорбированном слое. Об этом свидетельствует появление при $\theta = 0.07$ рефлексов новой дифракционной картины (3×1). Она сохраняется без изменений в широком интервале концентраций адсорбата, а яркость ее рефлексов повышается по мере продвижения в область больших θ , что указывает на то, что геометрическая структура растущей адсорбированной пленки остается неизменной. Рефлексы же дифракционной картины (7×7) от чистой поверхности затухают по мере того, как адсорбированный слой покрывает поверхность подложки, и окончательно пропадают при $\theta = 0.12$.

Основываясь на изложенных результатах, независимо полученных с помощью трех указанных методов, можно предположить, что в системе Sm–Si(111), так же как и

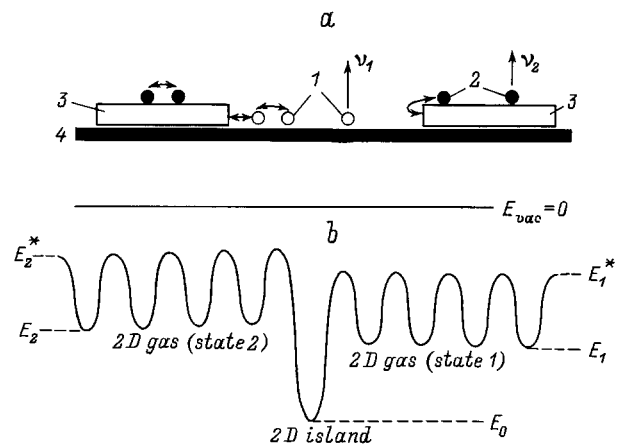


Рис. 5. Схема, поясняющая модель десорбционных процессов в системе "2D-островки плюс адсорбированный газ".

в изученной нами ранее системе Yb–Si(111) [8], структурная перестройка в адсорбированном слое происходит от состояния 2D-газа к состоянию двумерных островков, после чего рост пленки носит доменный характер. Эволюция двумерной структуры, происходящая на границе раздела, сопровождается также сменой порядка десорбции n при переходе от участка I к участку II на изотермах (рис. 2). Отклонения от первого порядка, характерного для десорбции из состояния двумерного газа, появляются в области покрытий $\theta \approx 0.03\text{--}0.04$, что свидетельствует о зарождении уже при данной концентрации адсорбата островковой фазы. Однако в отличие от данных, полученных для системы Yb–Si(111), в которой образование 2D-доменов из атомов адсорбируемого вещества приводит к установлению нулевого порядка десорбции, для системы Sm–Si(111) величина n становится близкой к $1/2$.

Кинетика десорбции определяется как структурой адсорбированного слоя, так и условиями, в которых происходит испарение частиц в вакуум. В работах Керна с соавторами [15,16] были рассмотрены два предельных случая кинетики десорбционных процессов в системе "двумерные островки плюс 2D-газ". В первом из них она имеет нулевой порядок десорбции ($n = 0$), во втором — половинный ($n = 1/2$). На рис. 5, a схематически показан адсорбированный слой, состоящий из двух фаз: 2D-островков 3 и адсорбированного газа, атомы которого могут находиться либо на поверхности подложки 4 (состояние 1), либо на поверхности островка (состояние 2). На рис. 5, b приведена энергетическая диаграмма, которая характеризуется наличием адсорбционных центров с высокой энергией связи E_0 для частиц в островке, а также центров с меньшей энергией связи, равной соответственно E_1 и E_2 , для атомов адсорбированного газа. В такой системе десорбция из островковой фазы, в которой сосредоточено основное количество адсорбата, проходит в два этапа. На первом из них частица переходит в одно из состояний двумерного газа, затем она может покинуть поверхность.

Авторами работ [15,16] сделано одно очень важное упрощение: атомы двумерного газа, находящиеся в двух различных адсорбционных состояниях, имеют одинаковые энергетические параметры десорбции, т.е. $E_1 = E_2$ и $E_1^* = E_2^* = E^*$. В рамках такого предположения при выполнении условия, что средняя диффузионная длина X_s частиц газа намного превышает среднее расстояние между островками $\rho^{-1/2}$ (где ρ — их плотность), кинетика десорбции имеет нулевой порядок. В этом случае измеряемая энергия активации десорбции равна E_0 . В другом предельном случае $X_s < \rho^{-1/2}$ десорбция имеет половинный порядок, а энергия ее активации уменьшается на величину E^* .

Однако в действительности параметры десорбции атомов $2D$ -газа из состояний 1 и 2 могут в значительной степени отличаться, так как подложка и островок имеют совершенно разные поверхности. Очевидно, что в таких условиях поток десорбции ν складывается из двух слагаемых: ν_1 и ν_2 . Первое из них определяется свойствами поверхности подложки, а второе — свойствами поверхности домена. Если а) кинетика десорбции через состояние 1 имеет нулевой порядок, а через состояние 2 — половинный и б) концентрация атомов газа пренебрежимо мала по сравнению с общей концентрацией адсорбата N , то поток может быть записан в виде

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 = (1 - \alpha)C_0 \exp(-E_0/kT) + \alpha C_2 N^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0 - E_2^*}{kT}\right), \quad (2)$$

где C_0 и C_2 — предэкспоненциальные множители, α — относительная площадь поверхности, покрытой островковой фазой. При $\alpha \ll 1$ вторым слагаемым, описывающим десорбцию через состояние 2, можно пренебречь. Тогда скорость десорбции имеет нулевой порядок, а измеряемая энергия ее активации равна энергии удаления в вакуум атома из домена E_0 . Наоборот, при заполнении поверхности островками первое слагаемое становится пренебрежимо малым, и порядок десорбции близок к $n = 1/2$. В этом случае величина энергии активации процесса десорбции равна $E_d = E_0 - E_2^*$ (рис. 5).

Изложенное выше позволяет качественно объяснить ход концентрационной зависимости $E_d = f(\theta)$. В рамках такого рассмотрения величина максимума $E_d = 4.95$ eV, полученная на ранней стадии образования островков (т.е. когда их общая площадь мала), наиболее близка к значению энергии удаления атома из домена E_0 . По мере заполнения поверхности подложки островковой фазой (оно завершается, как свидетельствуют данные ТДС и МАП, после достижения $\theta = 0.17$) энергия активации десорбции падает до величины 4.5 eV. Следовательно, энергия E_2^* равна 0.45 eV.

Согласно данным метода ДМЭ (табл. 1 и 2), при концентрации адсорбата, соответствующей заполнению островковой фазы, наблюдается дифракционная картина (3×1). Исследования, выполненные в работе [13], показали, что этой дифракционной картине соответствует СТМ-изображение со структурой 3×2 . Максимальная

степень заполнения такой поверхностной сверхрешетки также равна $\theta = 0.17$. Поэтому можно предположить, что и при высоких температурах в области покрытий до $\theta = 0.17$ домены островкового слоя имеют структуру 3×2 .

На основе анализа СТМ-изображений и фотоэлектронных спектров авторы работы [13] предложили атомную модель структуры Sm-Si(111) 3×2 . Они выбрали адсорбционные центры типа "мостик" как наиболее предпочтительные места для адсорбции атомов Sm на поверхности Si(111) 1×1 . Атомы Sm, адсорбируясь в этих центрах и имея валентность 2, оказываются связанными с двумя атомами кремния и образуют ряды с расстоянием между атомами Sm в ряду, равным $2a$, и расстоянием между рядами равным $3a$, где $a = 3.84$ Å — параметр решетки поверхности Si(111) 1×1 . Остальные четыре атома кремния (Si*), находящиеся в элементарной поверхностной ячейке 3×2 и не связанные с самарием, имеют по одной оборванной связи. Атомная модель структуры Sm-Si(111) 3×2 показана на рис. 6, а.

Полученные в нашей работе данные позволяют высказать предположение о том, что атомы Si* играют решающую роль в процессе роста энергии активации десорбции E_d при образовании домена 3×2 из атомов двумерного газа. Если предположить, что энергия удаления в вакуум атома самария, локализованного в таком домене, равна 4.95 eV, то встраивание в него сопровождается увеличением величины E_d на 1.75 eV. Однако расстояние между соседними атомами самария в островке слишком велико (около 8 Å) для того, чтобы прямое латеральное взаимодействие вносило заметный вклад в эту величину. Возрастание энергии E_d может происходить за счет образования пары димеров Si* — Si* на поверхности подложки. Один из вариантов такого процесса показан на рис. 6, а. Перераспределение зарядов между атомами Si* и обусловленное этим увеличение взаимодействия между ними должны привести к дополнительному понижению энергии системы и повышению E_d .

Предположение об образовании димеров хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии в работе [13]. Авторы этой работы обнаружили, что в структуре 3×2 отсутствуют оборванные связи (поверхность имеет полупроводниковый характер).

Наши результаты дают возможность оценить энергию связи димера Si* — Si*. Упрочнение связи при образовании домена 3×2 составило 1.75 eV. В элементарной ячейке такого домена на один атом самария приходится два кремниевых димера. Следовательно, энергия, требующаяся на разрыв каждого из них, должна составлять 0.85 eV. Аналогичная величина, оцененная для структуры Yb-Si(111) 3×2 , равна 0.75 eV [8].

Оценка энергии E_d в интервале покрытий $0.2 < \theta < 0.35$ (участок III на изотермах, рис. 2) не проводилась, так как графики Аррениуса при данных концентрациях адсорбата нелинейны. Это может быть следствием того, что десорбция происходит

одновременно из нескольких адсорбционных состояний, а ее скорость определяется суммой скоростей десорбции из каждого состояния. Наличие же на изотермах участка III, подобного участку II, свидетельствует о доменном характере роста адсорбированной пленки. Что касается ее структуры, то, по мнению авторов работы [13], после заполнения доменного слоя 3×2 происходит формирование более плотной пленки со структурой 5×1 . Последняя была исследована с помощью метода СТМ. На основании полученных данных предложена атомная модель, согласно которой атомы Sm, так же как и в структуре 3×2 , занимают адсорбционные центры типа "мостик" на поверхности Si(111) 1×1 . Они образуют линейные цепочки с периодом a , которые попеременно разделены расстоянием $2a$ и $3a$. Модель изображена на рис. 6, *с*.

Согласно данным метода ДМЭ, полученным в нашей работе, дифракционная картина (5×1), соответствующая

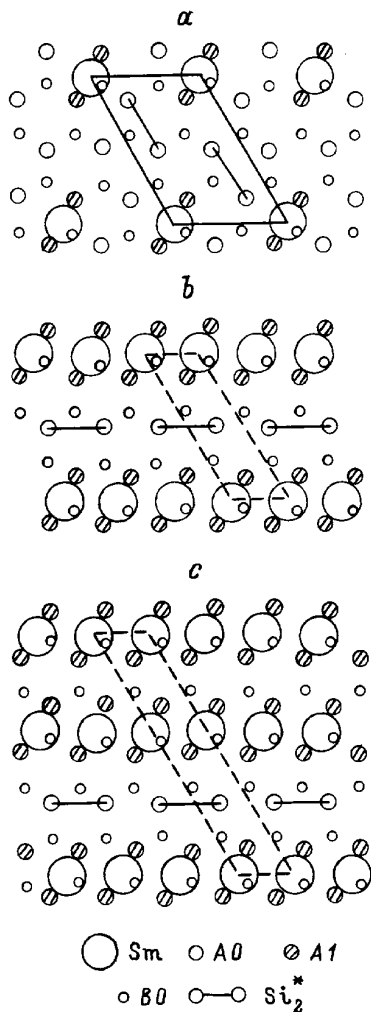


Рис. 6. Атомные модели элементарных ячеек субмонослойных структур Sm–Si(111). *a* — 3×2 , *b* — 3×1 , *с* — 5×1 . A0, A1 — атомы Si первого слоя подложки, не связанные с Sm и связанные с одним атомом Sm соответственно, B0 — атомы Si второго слоя подложки, Si₂* — два атома кремния, образующие димер.

структуре 5×1 , появляется только после достижения величины $\theta = 0.33$. При меньших концентрациях наблюдается картина (3×1). Максимальная степень покрытия, при которой она видна, равна $\theta = 0.33$. Такое количество адсорбированных атомов соответствует наиболее плотному заполнению структуры 3×1 . Несмотря на то, что подобная структура не была обнаружена с помощью метода СТМ [13], мы предполагаем, что в интервале покрытий $0.17 < \theta < 0.33$ происходит формирование адсорбированного слоя со структурой доменов 3×1 , а после достижения величины $\theta = 0.33$ — со структурой 5×1 . Таким образом, при $\theta > 0.17$ на поверхности существуют домены различного типа. Нелинейность графиков Аррениуса отражает тот факт, что десорбция атомов самария происходит из разных адсорбционных состояний, соответствующих доменам с различной структурой.

Введение нами новой структуры 3×1 для объяснения результатов оказывается логичным, если учесть, что она является переходной в процессе эволюции адсорбированного слоя от структуры 3×2 к 5×1 . На рис. 6, *б* предложена атомная модель решетки такого слоя. Согласно этой модели, атомы Sm, занимая адсорбционные центры типа "мостик", составляют ряды, разделенные между собой, так же как и в структуре 3×2 , расстоянием $3a$. Расстояние между соседними атомами в ряду равно a , как в и случае структуры 5×1 .

Образование доменов 3×1 и 5×1 , по-видимому, также сопровождается перестройкой поверхности подложки и формированием димеров Si*–Si*. От концентрации таких димеров зависит величина энергии активации десорбции E_d из трех указанных структур (3×2 , 3×1 и 5×1).

2) С и л и ц и д о б р а з о в а н и е. Как видно из рис. 1, *а* и *б*, формирование пленки, состоящей из атомов материала адсорбата и подложки — силицида самария, — начинается при высоких температурах в области покрытий $\theta \leq 0.4$. Кинетика десорбции Sm из такого слоя имеет нулевой порядок уже при малых покрытиях, не превышающих монослоя, а на изотермах (рис. 2) в области покрытий $\theta = 0.42$ появляется максимум. Оба факта позволяют говорить об островковом характере роста. Особенность в виде максимума обусловлена существованием активационного барьера для процесса роста пленки силицида и может быть объяснена в рамках теории гетерогенного зародышеобразования [17,18]. 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 результаты позволяют судить о размерности островков силицида. Неограниченный рост ТД-ника *S* (рис. 1) без появления новых особенностей, а также наличие участка IV изотерм (рис. 2), на котором отсутствуют дополнительные максимумы, дает

основание считать, что кристаллиты, формирующиеся на границе раздела, трехмерные.

Наши данные дают также возможность понять, почему на адсорбированной моноатомной пленке самария растет силицидная фаза, а не металлическая. Это происходит потому, что образование слоя, состоящего из атомов материала адсорбата и подложки, оказывается энергетически более выгодным, чем рост металлической пленки: величина $E_d = 4.1 \text{ eV}$ для силицида самария, являющаяся, фактически, энергией активации разложения силицида, почти в 2 раза превышает энергию сублимации чистого Sm, равную 2.14 eV [11]. Более того, энергия разложения силицида, формирующегося на моноатомной адсорбированной пленке со структурой доменов 5×1 , настолько высока, что образование силицидной фазы становится энергетически предпочтительным еще до завершения максимального уплотнения промежуточного адсорбированного слоя. По-видимому, повышенная термическая "устойчивость" пленок силицида Sm (температура разложения которых $T \cong 1200 \text{ K}$), по сравнению с силицидами Eu [6] и Yb [8] обусловлена более высокой химической активностью атомов самария.

Что касается структуры пленки такого силицида, то она, как обнаружено с помощью метода ДМЭ, зависит от температуры подложки. Если материал адсорбата осаждался при $T = 900 \text{ K}$, то во всем интервале θ от 0.5 до 10 монослоев наблюдалась дифракционная картина $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. По-видимому, появление рефлексов $\sqrt{3}$ обусловлено тем, что на поверхности подложки формируется дисилицид самария со стехиометрическим составом SmSi_{2-x} , где $x \approx 0.3$ [14]. При более высоких температурах порядка $T = 1300 \text{ K}$, как указывалось выше (табл. 2), была обнаружена дифракционная картина (5×1) вместо $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Можно предположить, что при данной температуре поверхность островка силицида покрыта слоем атомов самария, обладающих структурой 5×1 , а стехиометрический состав самого силицида — Sm_2Si_5 . Такая поверхностная фаза характеризуется большим процентным содержанием атомов кремния по сравнению с дисилицидом $\text{SmSi}_{1.7}$. Этот результат может быть объяснен тем, что при более высоких температурах повышается подвижность атомов кремния в адсорбированной пленке.

Специальный опыт показал, что структурная перестройка в слое силицида самария носит термически активированный характер. В результате прогрева образца при $T = 1100 \text{ K}$ для пленки с концентрацией самария, соответствующей $\theta = 1$, был обнаружен переход от дифракционной картины $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ к (7×1) . Если этот слой прогревался при $T = 1140 \text{ K}$, то появлялась дифракционная картина (5×1) . Десорбцией адсорбата, как показывают данные метода ТДС (рис. 1, *a* и *b*), при данных температурах можно пренебречь.

Обобщая результаты, полученные в настоящей работе, следует отметить, что граница раздела Sm–Si(111) формируется по механизму, близкому к механизму Странского-Крастанова [19]. Отличие состоит в том, что

3D-островки, образующиеся на моноатомной пленке Sm, состоят из атомов не только материала адсорбата, но и подложки. Рост промежуточного слоя носит также островковый характер. Структура его доменов $(3 \times 2, 3 \times 1, 5 \times 1, 7 \times 1)$ определяется концентрацией адсорбата и температурой формирования. Начало образования силицидной фазы происходит еще до максимально плотного заполнения промежуточного адсорбированного слоя. Структура и стехиометрический состав пленки силицида зависят от температуры подложки, при которой происходило ее образование. Все структурные перестройки в исследованной системе носят термически необратимый характер.

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

Список литературы

- [1] K.N. Tu, R.D. Thompson, B.Y. Tsaur. Appl. Phys. Lett. **38**, 8, 626 (1981).
- [2] R.D. Thompson, K.N. Tu. Thin Solid Films **93**, 265 (1982).
- [3] H. Norde, J. de Sousa Pires, F. d'Heurle, F. Pesavento, S. Petterson, P.A. Tove. Appl. Phys. Lett. **38**, 9, 865 (1981).
- [4] G. Rossi. Surf. Sci. Rep. **7**, 1/2, 1 (1987).
- [5] F.P. Netzer. J. Phys.: Condens. Matter. **7**, 6, 991 (1995).
- [6] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТТ **37**, 4, 1030 (1995).
- [7] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **21**, 19, 73 (1995).
- [8] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 2, 256 (1997).
- [9] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc. **133**, 4, 666 (1986).
- [10] М.В. Логинов, М.А. Митцев, В.А. Плешков. ФТТ **34**, 10, 3125 (1992).
- [11] Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. Металловедение редкоземельных металлов. Наука. М. (1975). 272 с.
- [12] W. Mönch. Springer-Verlag Series in Surface Science. V. 22. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Berlin–Heidelberg (1993). 366 p.
- [13] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, U.O. Karlsson. Phys. Rev. **B48**, 15, 11 014 (1993).
- [14] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. Surf. Sci. **293**, 254 (1993).
- [15] R. Kern, G. Le Lay, J.J. Metois. In: Current Topics in Materials Science. V. 3. Basic mechanisms in the early stages of epitaxy / Ed. E. Kaldis. North-Holland (1979). P. 131–419.
- [16] G. Le Lay, M. Manneville, R. Kern. Surf. Sci. **65**, 1, 261 (1977).
- [17] Дж. Хирс, Г. Паунд. Испарение и конденсация. Металлургия. М. (1966). 196 с.
- [18] Дж. Хирс, К.М. Моazed. В кн.: Физика тонких пленок. Мир. М. (1970). Т. 4. С. 123–166.
- [19] E. Bauer, H. Poppa. Thin Solid Films **12**, 1, 167 (1972).