

Транспленочная пассивация границы раздела кремний–нанопленки иттербия хемосорбированными на их поверхности молекулами CO и O₂

© М.А. Митцев, М.В. Кузьмин, Н.М. Блащенко

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

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 9 февраля 2017 г.)

Обнаружена и исследована пассивация границы раздела кремний–пленки иттербия нанометровой толщины молекулами CO и O₂, хемосорбированными на противоположной стороне пленок. Установлен механизм транспленочного торможения силицидообразования. Он обусловлен кулоновским взаимодействием между локализованными электронами, формирующими донорно-акцепторную связь молекул с пленками, и электронами проводимости (6s-зона) иттербия. Это взаимодействие повышает энергию систем слой хемосорбированных молекул–пленки иттербия. При заданном количестве хемосорбированных молекул это повышение будет больше в случае более тонких пленок. Такая связь с толщиной пленок и обуславливает в конечном счете отсутствие химического взаимодействия между кремнием и иттербием в случае, когда на поверхности нанопленок последнего хемосорбированы молекулы CO и O₂.

Работа (за исключением части, посвященной работе выхода, рис. 5) выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“ (проект № 1.1.8.6).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44766.31

1. Введение

В наших предыдущих работах (см., например, [1]) было показано, что адсорбция молекул CO и O₂ на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины (не более 12 nm) сопровождается валентным переходом Yb²⁺ → Yb³⁺. Естественно было предположить, что этот переход будет сопровождаться изменением физико-химических свойств нанопленок иттербия. Для подтверждения (или, наоборот, опровержения) этого предположения было проведено сравнительное исследование химического взаимодействия нанопленок иттербия с кремниевыми подложками, на которых эти пленки выращивались, до и после валентного перехода, т.е. до и после адсорбции указанных молекул. Иначе говоря, было проведено исследование того, как адсорбированные на поверхности нанопленок иттербия молекулы влияют на свойства границы раздела Yb–кремниевые подложки Si(111). Часть результатов этого исследования была описана в [2]. Детальный же их анализ приведен в настоящей работе. Для того чтобы упростить изложение, сначала описаны основные экспериментальные результаты, полученные в нашей работе [2] (в ней же описаны методы и условия получения этих результатов), а затем проведен их анализ.

2. Экспериментальные результаты

Влияние хемосорбированных газов на свойства границы раздела Yb–Si изучалось путем регистрации и со-

поставления зависимостей интенсивности Оже-сигналов компонентов структур от температуры их прогрева. Такой подход к исследованию химических процессов на границе раздела иттербий–кремний основан на экспериментальных данных, полученных нами в более ранних работах. Так, согласно данным [3], при комнатной температуре (RT) силицид на границе раздела Yb–Si(111) не образуется. Поэтому в Оже-спектрах структур Yb–Si(111), сформированных при RT, присутствуют 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 стремится к нулю вследствие экранировки подложки металлическим нанослоем. Если рассматриваемую структуру прогреть при достаточно высоких температурах, то пленка иттербия трансформируется в силицидную, имеющую состав YbSi_{2-x} (см., например, обзор [4]). В образующемся при прогреве дисилициде чередуются двумерные слои металла и кремния. Поэтому очевидно, что при прогреве структур Yb–Si(111), сформированных при RT, 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 при прогреве структур, сформированных при RT, не будут наблюдаться обусловленные образованием силицида рост сигнала $I(\text{Si})$ и уменьшение сигнала $I(\text{Yb})$.

Из указанного следует, 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 работе [2] изучались температурные зависимости Оже-сигналов кремния и иттербия для трех структур: $\text{Yb-Si}(111)$, $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ и $\text{CO-Yb-Si}(111)$. Для двух последних кроме зависимостей от температуры величин $I(\text{Si})$ и $I(\text{Yb})$ прослеживались также аналогичные зависимости сигналов $I(\text{O})$ (структуры $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$) и сигналов $I(\text{C})$ и $I(\text{O})$ (структуры $\text{CO-Yb-Si}(111)$). 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). При каждой температуре структуры прогревались в течение 45 с.

Прежде чем рассматривать конкретные результаты, необходимо сделать одно общее замечание. Зависимость величины Оже-сигналов от температуры может определяться не только тем, что некоторые компоненты структур при нагреве испаряются, но также и тем, что их морфология (например, морфология пленок иттербия) может меняться. Это затрудняет анализ зависимостей. Однако, как показал сравнительный анализ результатов, наиболее простыми, а потому наиболее легко интерпретируемыми являются зависимости от температуры Оже-сигналов кремния. Поэтому при рассмотрении конкретных результатов значительное внимание будет уделено именно этим зависимостям.

На рис. 1 приведены результаты, полученные для структур $\text{Yb-Si}(111)$, у которых толщина пленки иттербия была равна 16 монослоям (ML). Видно, что Оже-сигнал кремния резко возрастает после прогрева при 400 К. Это свидетельствует о том, что уже при этой температуре происходит интенсивное формирование силицида иттербия. Этот процесс заканчивается при 600 К. Такой вывод следует из того, что в интервале температур 600–1000 К Оже-сигнал кремния остается постоянным. Он начинает расти только при $T > 1000$ К, когда происходит интенсивное испарение иттербия с поверхности, о чем свидетельствует зависимость от температуры величины $I(\text{Yb})$ (рис. 1). Описанные результаты в целом согласуются с данными, опубликованными в литературе ранее [4–6]. Однако данные настоящей работы являются наиболее полными.

На рис. 2, а–с приведены температурные зависимости величин Оже-сигналов для структур $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$, сформированных при двух значениях толщины

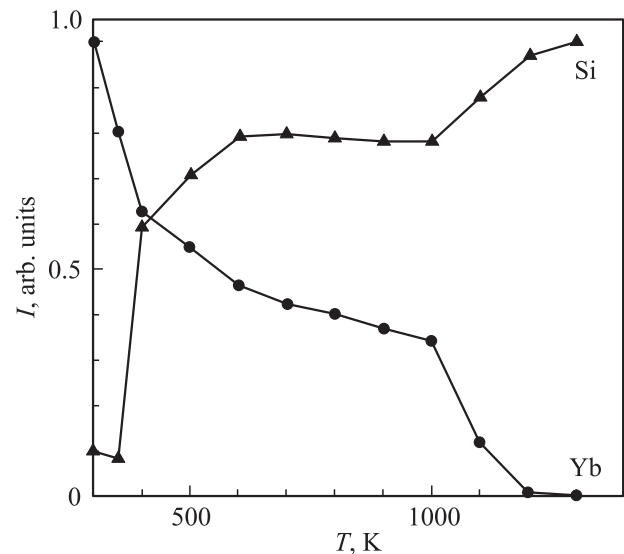


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности I Оже-сигналов кремния и иттербия для структур $\text{Yb-Si}(111)$.

нанопленок иттербия — 8 и 16 ML — и двух значениях дозы кислорода — 18 и 360 Ленгмюр (L), ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Отличие этих доз состоит в том, что при второй из них на поверхности нанопленок заняты практически все сильносвязанные состояния (подробнее в разделе „Анализ результатов“), в которых при данной толщине нанослоя могут находиться молекулы O_2 . При дозе 18 L указанные состояния только частично заполнены молекулами [7]. Наиболее простой вид имеют температурные зависимости для структур $\text{O}_2(360 \text{ L})\text{-Yb}(8 \text{ ML})\text{-Si}(111)$ (рис. 2, а). Для них сигнал кремния остается практически неизменным и равным начальному вплоть до 1000 К. И только при $T > 1000$ К начинается рост, который происходит в основном в интервале 1100–1200 К. В этом же интервале происходит интенсивное испарение с поверхности иттербия и кислорода (рис. 2, а). Из этих результатов следует, что насыщающее адсорбционное покрытие кислорода поверхности пленок иттербия толщиной 8 ML полностью блокирует процесс силицидообразования.

Для пленок иттербия толщиной 16 ML температурные зависимости Оже-сигналов имеют более сложный вид. Для дозы 18 L (рис. 2, б) можно выделить три температурных интервала, в которых происходит рост Оже-сигнала кремния: 400–500 К (слабый, но четко фиксируемый рост), 900–1100 К (более ярко выраженный рост) и 1100–1200 К (очень быстрый рост). В интервале температур 500–900 К величина $I(\text{O})$ остается практически постоянной. Первый интервал температур (400–500 К) близок к интервалу, в котором в случае структур $\text{Yb-Si}(111)$ начинается и заканчивается процесс силицидообразования. Это означает, что при указанных температурах происходит формирование силицида. Этот вывод подтверждается также тем, что

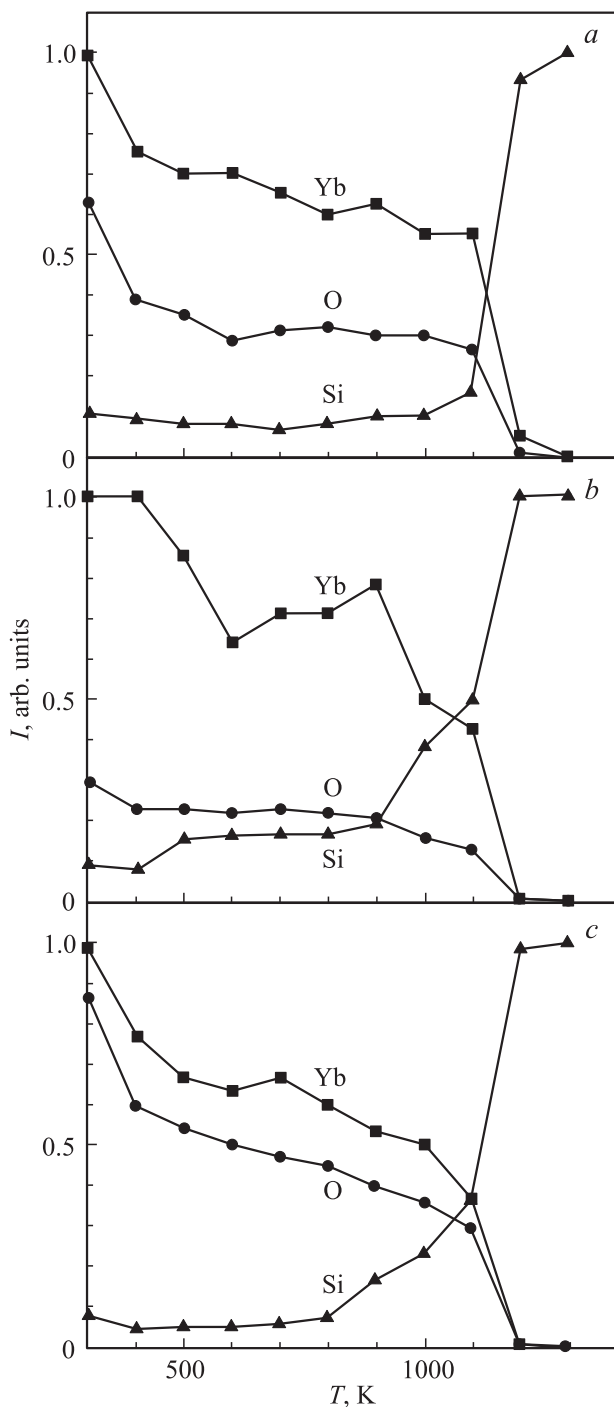


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности I Оже-сигналов кремния, иттербия и кислорода для структур $O_2(360L)-Yb(8ML)-Si(111)$ (a), $O_2(18L)-Yb(16ML)-Si(111)$ (b) и $O_2(360L)-Yb(16ML)-Si(111)$ (c).

в интервале 500–900 К Оже-сигнал кремния, так же как и в близком интервале 600–1000 К для структур $Yb-Si(111)$, остается неизменным (см. рис. 1 и комментарии к нему в тексте). Характерно, однако, что процесс силицидообразования захватывает только часть пленки иттербия. Такой вывод следует из сравнения величин

$I(Si)$ для структур $Yb-Si(111)$ и $O_2-Yb-Si(111)$ в анализируемом интервале температур. Видно, что во втором случае сигнал $I(Si)$ существенно меньше, чем в первом. Причины, обуславливающие такое различие, будут рассмотрены при анализе полученных в работе экспериментальных результатов.

В интервале температур (900–1100 К) Оже-сигнал кремния растет. Учитывая, что при этом на поверхности кремния присутствует иттербий (его сигнал не равен нулю), и анализируя температурные зависимости Оже-сигналов всех компонентов (кислорода, иттербия и кремния), можно высказать предположение, что при 900–1100 К происходит более интенсивное формирование силицида. Однако нельзя исключить другой вариант: при столь высоких температурах молекулы O_2 разлагаются. Высвободившиеся при этом атомы О образуют вместе с кремнием и иттербием сложные силикатные соединения [8].

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

Из рассмотренных результатов следует, что при толщине пленок иттербия 16 ML и дозе кислорода 18 L хемосорбированные молекулы O_2 ограничивают формирование силицида, но не блокируют этот процесс полностью.

Температурные зависимости интенсивности Оже-сигналов кремния, иттербия и кислорода для структур $O_2(360L)-Yb(16ML)-Si(111)$ (рис. 2, c) имеют более простой, чем для структур $O_2(18L)-Yb(16ML)-Si(111)$, вид. Так, Оже-сигнал кремния до 800 К остается практически неизменным и равным начальному. 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 совпадают с аналогичными интервалами для структур $O_2(18L)-Yb(16ML)-Si(111)$. 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 структур $O_2(360L)-Yb(16ML)-Si(111)$. Это означает, что в первом интервале (800–1100 К) зависимости обусловлены либо ростом силицида, либо формированием сложных силикатных соединений. Во втором же интервале происходит интенсивное испарение иттербия и кислорода с поверхности, о чем свидетельствуют зависимости на рис. 2, c.

На рис. 3 приведены результаты для структур $CO(480L)-Yb(16ML)-Si(111)$. Их сравнение с результатами, полученными для структур $O_2(360L)-Yb(16ML)-Si(111)$ (рис. 2, c), показывает, что имеется сходство, но есть и различия. Сигнал кремния в интервале 300–700 К остается неизменным и равным начальному (ср. рис. 2, c). Это свидетельствует о том, что в данном температурном интервале образование силицида

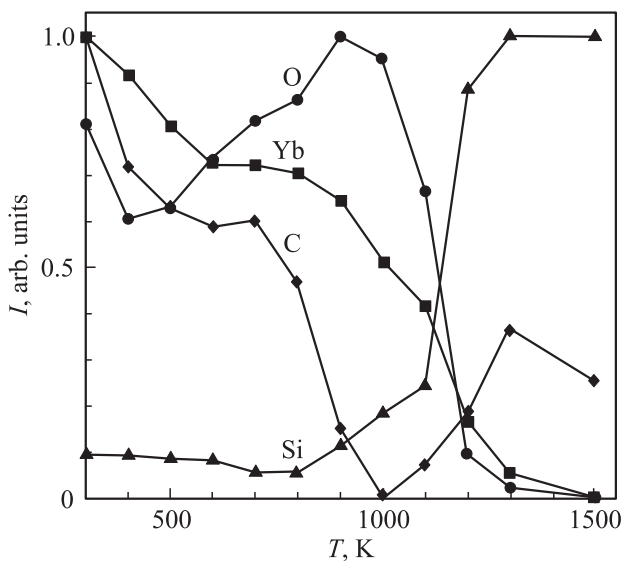


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности I Оже-сигналов кремния, иттербия, кислорода и углерода для структур CO (480 L)–Yb (16 ML)–Si(111).

не происходит. Выше 700 К Оже-сигнал кремния растет. Природа этого роста станет ясной, если проанализировать температурные зависимости Оже-сигналов углерода, иттербия и кислорода. Наиболее информативной является зависимость для углерода. Из рис. 3 следует, что величина $I(C)$ при $T > 700$ К резко уменьшается и при 1000 К становится равной нулю. Однако затем она начинает расти, достигая максимального значения при 1300 К. Резкое уменьшение сигнала углерода свидетельствует о том, что при $T > 700$ К молекулы CO, находящиеся на поверхности нанопленок иттербия, разлагаются. Высвободившиеся при этом атомы С диффундируют через пленку иттербия к поверхности кремниевой подложки. Вследствие этого Оже-сигнал углерода из-за экранирующего действия пленки иттербия становится равным нулю. Однако по мере испарения иттербия сигнал углерода увеличивается вплоть до 1300 К. При больших температурах величина $I(C)$ уменьшается.

Таким образом, рассмотренные результаты для структур CO–Yb–Si(111) и O₂–Yb–Si(111) показывают, что, когда поверхность пленок иттербия практически полностью покрыта хемосорбированными молекулами CO или O₂ (большие дозы газов), существуют обширные области повышенных температур, в которых иттербий не взаимодействует с кремнием (при отсутствии молекул на поверхности в этих областях сформировался бы силицид). Кроме того, результаты для структур CO–Yb–Si(111), полученные при больших дозах CO, показывают, что пассивируют границу раздела Yb–Si только недиссоциировавшие молекулы CO. Подобие результатов для структур CO–Yb–Si(111) и O₂–Yb–Si(111) дает основание предполагать, что и для молекул O₂ справедливо сформулированное выше

условие пассивации границы раздела Yb–Si. Явление пассивации границы раздела хемосорбированными молекулами зафиксировано впервые.

3. Анализ результатов

При анализе описанных экспериментальных результатов настоящей работы сразу возникает вопрос: каковы механизмы (или механизм) блокирования процесса силицидообразования молекулами O₂ и CO, адсорбированными на поверхности нанопленок иттербия. По нашему мнению, заслуживают рассмотрения три возможных механизма.

Первый из них может быть обусловлен переходом иттербия при достаточно больших поверхностных концентрациях адсорбированных молекул O₂ и CO из состояния с валентностью, близкой к значению 2, в трехвалентное состояние [9,10]. Этот переход будет сопровождаться уменьшением ионного радиуса Yb на 10% в нанопленках [11] и упрочнением связей в них. Последний вывод основан на сравнении энергии связи в двух- и трехвалентных редкоземельных металлах (РЗМ). Первые из этих металлов (европий и иттербий) имеют значительно меньшую теплоту сублимации, чем вторые [12]. Упрочнение связи в нанопленках иттербия в результате валентного перехода, индуцируемого хемосорбированными молекулами O₂ и CO, может в принципе привести к тому, что образование силицида станет энергетически невыгодным процессом.

Второй механизм торможения силицидообразования может быть связан с тем, что при росте валентности должна увеличиваться работа выхода нанопленок. Такой вывод основан на том факте, что работа выхода трехвалентных РЗМ выше аналогичной величины для двухвалентных членов этого ряда. Поэтому при адсорбции молекул работа выхода нанопленок будет повышаться, а перенос заряда от иттербия к кремнию, обусловленный разностью работ выхода Si (4.63 eV [13]) и Yb (2.6 eV [14]), уменьшаться. Как было показано в нашей работе [15], это уменьшение должно сопровождаться понижением эффективности формирования пленок силицидов.

Однако имеющиеся в литературе данные показывают, что упрочнение связей в трехвалентных РЗМ, а также увеличение их работы выхода приводят к росту температуры, при которой происходит силицидообразование, но полностью не исключают его, как это происходит, например, в структурах O₂ (360 L)–Yb (8 ML)–Si(111) (рис. 2, a), O₂ (360 L)–Yb (16 ML)–Si(111) (рис. 2, c) и CO (480 L)–Yb (16 ML)–Si(111) (рис. 3). Так, согласно данным работы [16], формирование дисилицида трехвалентного эрбия ErSi₂ на поверхности Si(111) происходит при температуре 673 К. Точно такие же данные были получены для системы Tm–Si(111) [17]. Похожие результаты для других структур вида РЗМ–Si(111) приведены в [18].

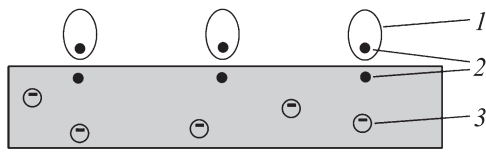


Рис. 4. Иллюстрация к модели адсорбции молекул CO и O₂ на поверхности нанопленок иттербия [19]. 1 — адсорбированные молекулы, 2 — электроны, образующие донорно-акцепторную связь, 3 — электроны проводимости в пленке.

На основании отмеченного можно сделать вывод, что в структурах вида O₂–Yb–Si(111) и CO–Yb–Si(111) реализуется другой механизм, благодаря которому при некоторых условиях полностью блокируется образование силицидов. Такой механизм в литературе до сих пор не описан. По мнению авторов настоящей работы, суть этого механизма логично вытекает из модели, рассмотренной нами в [19]. Согласно этой модели, адсорбированные на поверхности нанопленок иттербия молекулы CO и O₂ своими неподеленными электронами (по два в каждой молекуле) образуют с подложкой донорно-акцепторную связь. Эти связующие электроны локализованы на поверхности пленок (рис. 4), взаимодействуя кулоновскими силами с *bs*-электронами проводимости иттербия. Это отталкивающее взаимодействие будет повышать энергию системы. Однако если при формировании донорно-акцепторной связи часть электронов из *bs*-зоны иттербия перейдет в молекулы, то энергия системы понизится, и это понижение увеличит связь молекул с поверхностью нанопленок. Очевидно, что указанный переход электронов в слой адсорбированных молекул будет сопровождаться ростом работы выхода структур вида слой адсорбированных молекул–пленки иттербия. Такой вывод подтверждается экспериментально [19]. Действительно, при адсорбции молекул CO и O₂ работа выхода на начальных стадиях процесса слабо понижается (примерно на 0.3 eV) в результате образования донорно-акцепторной связи, а затем, достигнув минимума, линейно растет на значительную величину (около 1 eV). После этого роста наступает стадия квазинасыщения, на которой либо работа выхода совсем не зависит от концентрации адсорбированных молекул, либо эта зависимость слабая. Эти факты свидетельствуют о том, что на стадии квазинасыщения происходит физическая адсорбция молекул CO. Именно при физической адсорбции отсутствует электронный обмен между адсорбированными молекулами и подложкой, при этом либо работа выхода не меняется совсем, либо эти изменения невелики. Существенным обстоятельством является то, что вместе с ростом работы выхода увеличивается и валентность иттербия, достигая максимального значения 3+ в области насыщения работы выхода. Отсюда следует, что переход электронов из пленок в молекулы является одним из важнейших процессов, определяющих свойства изучаемых структур.

Очевидно, что возмущение, оказываемое локализованными электронами на электроны проводимости нанопленок, зависит от толщины последних: с ростом этой величины возмущение будет ослабевать. Такое утверждение следует из самых общих соображений. Действительно, при макроскопических толщинах пленок влияние локализованных электронов на электроны проводимости будет пренебрежимо малым. Из указанного следует, что для достижения одного и того же значения работы выхода (на стадии ее роста) для пленок разной толщины требуются различные количества адсорбированных молекул CO или O₂. Экспериментальные данные для зависимости работы выхода от количества адсорбированных молекул, полученные для нанопленок иттербия различной толщины (от 1 до 32 слоев), подтверждают этот вывод [19].

Проведенное нами рассмотрение показывает, что зависимости работы выхода структур вида CO (или O₂)–Yb–Si(111) от количества газовых молекул на поверхности нанопленок иттербия, полученные при равных толщинах последних, четко отражают процессы, происходящие при формировании изучаемых объектов. Поэтому они могут использоваться при разработке механизма торможения силицидообразования хемосорбированными молекулами CO и O₂. Задача упростится, если сделать некоторые допущения, которые однако не искажают сути физических процессов в изучаемых структурах. В настоящей работе сделано предположение, что работа выхода нанопленок не зависит от их толщины *d*. При малых толщинах пленок такая зависимость может быть обусловлена либо квантово-размерными эффектами [20], либо осцилляциями Фриделя, генерируемыми в изучаемых в настоящей работе структурах границами раздела иттербий–кремний [21]. Однако в обоих случаях изменения работы выхода невелики, что и дает основание для высказанного выше упрощающего предположения. В рамках этого предположения экспериментально полученные в [19] зависимости работы выхода от количества

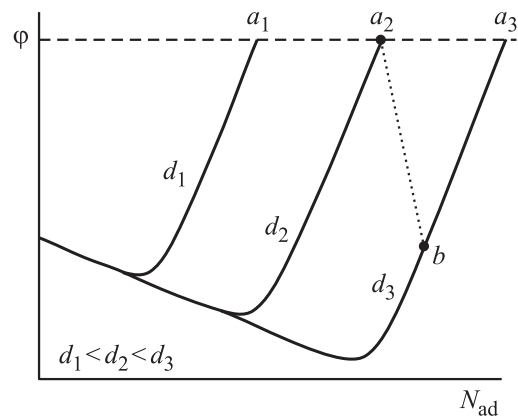


Рис. 5. Схематическое представление зависимостей работы выхода ϕ структур O₂–Yb–Si(111) и CO–Yb–Si(111) от количества адсорбированных молекул N_{ad} . Зависимости приведены для трех толщин *d* пленок.

адсорбированных молекул для пленок иттербия разной толщины должны иметь вид, показанный на рис. 5 (представлены только три зависимости). Видно, что при увеличении толщины d зависимости смещаются вправо. Участки зависимостей, лежащие правее минимумов, имеют линейный характер. Наклоны этих участков зависимостей не зависят от толщины нанопленок. Каждая зависимость заканчивается в точке a_i (зависимости работы выхода на стадии квазинасыщения на рис. 5 не показаны). Для значений работы выхода в точках a_i справедливо равенство $a_1 = a_2 \dots = a_n$. Каждой точке a_i соответствует определенная толщина d_i и максимальное количество адсорбированных молекул, связанных с поверхностью нанопленок донорно-акцепторной связью (сильно связанные или, иными словами, хемосорбционные состояния). Указанное количество возрастает при увеличении толщины пленок (размерный эффект).

В связи с проведенным анализом возникает закономерный вопрос: будет ли происходить формирование силицида, если нанопленки иттербия вместе с нанесенными на их поверхность хемосорбированными молекулами привести в контакт с кремниевой подложкой и сформированную при этом структуру начать нагревать?

Результаты будут зависеть от количества N_{ad} молекул CO или O₂, находящихся на поверхности. Если это количество таково, что система находится в одной из точек a_i (рис. 5), то силицид образовываться не будет. Такой вывод следует из того, что если начнется формирование силицида, то толщина металлической пленки иттербия начнет уменьшаться. Как было отмечено выше, это приведет к увеличению возмущения, оказываемого локализованными электронами на зону проводимости иттербия, и, как следствие, к росту энергии системы. Этот рост и будет противодействовать формированию силицида.

Однако если хемосорбированный слой заполнен не полностью (точка b на рис. 5), то сначала (если при нагреве молекулы не слетают с поверхности) силицид будет формироваться. Но это будет происходить до тех пор, пока концентрация молекул на поверхности иттербия не станет максимальной для пленок меньшей толщины. Как только эта толщина будет достигнута, дальнейший рост силицида прекратится. Работа выхода в рассмотренном случае будет меняться так, как показано пунктирной линией на рис. 5. Начальной точкой этой линии является точка b на зависимости, соответствующей толщине пленки d_3 (рис. 5). По мере уменьшения толщины пленки иттербия работа выхода будет линейно возрастать до тех пор, пока не станет равной значению в точке a_2 . После этого рост и силицида и работы выхода прекратится.

Перед тем как сравнивать сделанные выводы с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1–3, необходимо отметить, что в экспериментах определение абсолютных значений количества адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия молекул не проводилось. Поэтому возможно только качественное сравнение

выводов и данных экспериментов. Оно показывает, что в случае структур вида O₂ (360 L)–Yb (8 ML)–Si(111), в которых хемосорбированный слой молекул O₂ заполнен полностью [7], формирование дисилицида YbSi_{2-x} не происходит вплоть до самых высоких температур, при которых и иттербий, и кислород еще не испаряются с поверхности.

В случае структур O₂ (18 L)–Yb (16 ML)–Si(111) хемосорбированный слой молекул O₂ заполнен только частично [7], и поэтому при нагревании слой силицида образуется, но он тоньше, чем аналогичный слой в структурах Yb (16 ML)–Si(111) (рис. 1). Такой вывод следует из сравнения Оже-сигнала кремния обеих структур. Согласно проведенному выше рассмотрению, в исследуемых структурах формирование силицида заканчивается при толщинах пленок иттербия, для которых концентрация хемосорбированных молекул при дозе кислорода 18 L является максимальной.

В структурах O₂ (360 L)–Yb (16 ML)–Si(111), в которых хемосорбированный слой молекул сформирован практически полностью, в интервале температур 300–800 L образование силицида не происходит (рис. 2, *c*). Это означает, что при указанных условиях молекулы O₂ полностью блокируют реакцию на границе раздела Yb–Si. При $T > 800$ K происходит значительный рост Оже-сигнала кремния. Он может быть обусловлен как формированием силицида, так и испарением с поверхности иттербия и кислорода, в результате чего они меньше экранируют кремний. Экспериментальные данные не позволяют четко разделить эти два процесса.

Наиболее ярким подтверждением результатов проведенного выше анализа влияния хемосорбированных молекул на физико-химические свойства границ раздела Yb–Si являются данные, полученные для структур CO (480 L)–Yb (16 ML)–Si(111) (рис. 3). Это связано с тем, что они четко указывают на то, в какой области температур молекулы CO, нанесенные на поверхность нанопленок при RT, находятся в исходном недиссоциированном состоянии и когда они разлагаются. Более того, для рассматриваемых структур имеется четкая корреляция между этими данными и температурной зависимостью Оже-сигнала кремния. Так, согласно данным рис. 3, молекулы CO на поверхности нанопленок иттербия находятся в недиссоциированном состоянии в интервале температур 300–700 K. И в этом же интервале Оже-сигнал кремния остается постоянным и равным начальному. Такая корреляция прямо указывает на то, что блокирование процесса образования силицида происходит тогда, когда наносимые на поверхность молекулы CO находятся там в недиссоциированном состоянии.

4. Заключение

С помощью ряда экспериментальных методов обнаружена и исследована пассивация границы раздела

кремний–пленки иттербия нанометровой толщины молекулами СО и О₂, хемосорбированными на противоположной стороне пленок. Установлен механизм торможения силицидообразования. Он обусловлен кулоновским взаимодействием между локализованными электронами, формирующими донорно-акцепторную связь молекул с пленками, и электронами проводимости (*6s*-зона) иттербия. Это взаимодействие повышает энергию систем слой хемосорбированных молекул–нанопленки иттербия. При заданном количестве хемосорбированных молекул это повышение будет больше в случае более тонких пленок. Такая связь с толщиной пленок и обуславливает в конечном счете отсутствие химического взаимодействия между кремнием и иттербием в случае, когда на поверхности нанопленок последнего хемосорбированы молекулы СО и О₂. Описанная транспленочная пассивация границы раздела наблюдалась впервые. Разработанный в настоящей работе механизм пассивации сформулирован также впервые.

Список литературы

- [1] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 569 (2011).
- [2] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 1224 (2011).
- [3] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 168 (2008).
- [4] F.P. Netzer. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 991 (1995).
- [5] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1942 (1991).
- [6] R. Hofmann, W.A.Q. Henle, F.P. Netzer, M. Neuber. *Phys. Rev. B* **46**, 3857 (1992).
- [7] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 1202 (2010).
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **54**, 1988 (2012).
- [9] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [10] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *Письма в ЖТФ* **38**, 21, 22 (2012).
- [11] S. Wieling, S.L. Molodtsov, Th. Gantz, J.J. Hinarjeos, C. Laubschat. *Phys. Rev. B* **58**, 13219 (1998).
- [12] Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. *Металловедение редкоземельных металлов*. Наука, М. (1975). 271 с.
- [13] *Handbook of semiconductors*. V. 2 / Ed. M. Balkanski. North-Holland, Amsterdam (1994). 857 p.
- [14] *Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства* / Под ред. Г.В. Самсонова. *Металлургия*. М. (1976). 599 с.
- [15] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, А.М. Мухучев. ФТТ **57**, 2056 (2015).
- [16] S. Gokhale, S. Mahamuni, K. Joshi, A.S. Nigavekar, S.K. Kulkarni. *Surf. Sci.* **257**, 157 (1991).
- [17] S. Gokhale, S. Mahamuni, S.V. Desmukh, V.J. Rao, A.S. Nigavekar, S.K. Kulkarni. *Surf. Sci.* **237**, 127 (1990).
- [18] V.M. Koleshko, V.F. Belitsky, A.A. Khodin. *Thin Solid Films* **141**, 277 (1986).
- [19] М.А. Митцев, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов. ФТТ **58**, 2054 (2016).
- [20] J.J. Pagel, C.M. Wei, M.Y. Chou, D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang. *Phys. Rev. B* **66**, 233403 (2002).
- [21] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).