

Формирование и свойства бинарного адсорбированного слоя в двухкомпонентной адсорбционной системе (Sm + Yb)–Si(111)

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

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

E-mail: M. Kuzmin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2002 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2002 г.)

С помощью дифракции медленных электронов, термодесорбционной спектроскопии и метода контактной разности потенциалов впервые исследована совместная адсорбция атомов Sm и Yb на поверхности Si(111). В области сравнительно небольших покрытий как для однокомпонентных адсорбционных систем вида редкоземельный металл–Si(111), так и для двухкомпонентной системы (Sm + Yb) – Si(111) наблюдался один и тот же ряд дифракционных картин вида $(n \times 1)$, где $n = 3, 5, 7$. Это свидетельствует о том, что в смешанной пленке атомы Sm и Yb занимают одинаковые адсорбционные центры. При больших покрытиях, при которых в случае системы Sm–Si(111) формируется реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, а в случае системы Yb–Si(111) — реконструкция 2×1 , структура смешанной пленки определяется величиной покрытия иттербия $\theta(\text{Yb})$. В области ее малых значений $\theta(\text{Yb}) < 0.15$ наблюдается суперпозиция дифракционных картин $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и (2×1) . Однако при $\theta(\text{Yb}) > 0.15$ первая из этих картин исчезает, а вторая остается. Сопоставление такой эволюции картин бинарного адсорбированного слоя со свойствами индивидуальных систем Sm–Si(111) и Yb–Si(111) указывает на ее аномальный характер.

Работа выполнена при поддержке МПНТ РФ в рамках Государственной научной программы „Поверхностные атомные структуры“ (грант № 2.5.99).

К настоящему времени в литературе накоплено много данных, касающихся адсорбционных систем металл–Si(111) (см., например, [1,2]). В этих работах, в частности, показано, что атомная структура формируемая металлом на поверхности кремния двумерной (2D) адсорбированной пленки определяется прежде всего электронной структурой атомов адсорбата и что при адсорбции металлов, имеющих близкую электронную структуру, образуются, как правило, подобные реконструкции. Так, металлы третьей группы (например, В [3], Al [4], Ga [5,6], In [7]) образуют на Si(111) гексагональную структуру с элементарной ячейкой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в то время как металлы второй группы (например, Mg [8], Ca [9–11] и Ba [12]), а также двухвалентные редкоземельные элементы (РЗЭ) Yb [13,14] и Eu [15] проявляют тенденцию к формированию реконструкций $n \times 1$, состоящих из цепочек атомов.

Однако, несмотря на значительный интерес к исследованию явлений адсорбции металлов на поверхности (111) кремния, а также к физико-химическим свойствам образующихся при этом поверхностных 2D-слоев, до сих пор существует сравнительно мало работ, посвященных адсорбционным системам $(M1 + M2)$ –Si(111), в которых в качестве вещества, осаждаемого на Si, совместно используются два различных металла $M1$ и $M2$. Так, в частности, до настоящего исследования в литературе полностью отсутствовали сведения, касающиеся совместной адсорбции атомов РЗЭ на поверхностях полупроводников. Между тем, образующиеся в таких системах двухкомпонентные адсорбированные пленки могут представлять значительный научный

и практический интерес. Этот интерес обусловлен возможностью получать сверхтонкие поверхностные слои с необычными, не реализуемыми в случае более простых однокомпонентных адсорбционных систем металл–кремний, свойствами. Действительно, для сверхтонких бинарных адсорбированных слоев будет иметь место латеральное взаимодействие не только между атомами одного сорта (как в случае однокомпонентных адслоев), но также и между атомами, имеющими различную химическую природу, что в принципе может приводить к образованию новых поверхностных сплавов и реконструкций.

Настоящая работа посвящена одной из таких адсорбционных систем $(M1 + M2)$ –Si(111) — тонкопленочной структуре (Yb + Sm)–Si(111), создаваемой совместным напылением на поверхность кремния атомов двух РЗЭ — иттербия и самария. В области малых субмонослойных покрытий каждый из этих РЗЭ по отдельности образует на Si(111) 2D реконструкции 3×2 , 5×1 и 7×1 ; при больших же покрытиях формируемые ими структуры существенно отличаются [13,16–19]. Значительно отличаются также и значения энергии удаления атомов Yb [16] и Sm [18] из однокомпонентных адсорбированных слоев, наносимых на Si(111), в вакуум. Следовательно, разумно было предположить, что в двухкомпонентной адсорбированной пленке Sm + Yb, созданной на поверхности Si(111), в силу указанного различия возможно вытеснение атомов одного адсорбата атомами другого адсорбата и образование новых, не наблюдавшихся ранее, бинарных адсорбционных струк-

тур.¹ Принимая во внимание подобные интуитивные соображения, мы в настоящей работе и поставили себе задачу исследовать закономерности формирования и свойства бинарного адсорбированного слоя в пленочной системе (Yb + Sm)–Si(111).

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной (СВВ) установке с базовым давлением 6×10^{-11} Торр, подробно описанной в более ранних наших публикациях [15,16]. Образцы Si представляли собой легированные фосфором подложки *n*-типа с удельным сопротивлением $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Они были вырезаны в форме тонких лент размером $40 \times 2 \times 0.3 \text{ mm}$ из полированных пластин с выходом на поверхность грани (111). Чистота и атомная структура поверхностей этих образцов, а также осажденных на них пленок адсорбатов, контролировались с помощью электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Нагрев подложек производился прямым пропусканием через образцы постоянного или переменного электрического тока. Для измерения температуры образцов в области $T \leq 1000 \text{ K}$ применялся инфракрасный пирометр IRCON, а при $T \geq 1000 \text{ K}$ — оптический пирометр PYRO.

Yb и Sm наносились на исследуемые поверхности из танталовых ампул. При проведении экспериментов давление в СВВ камере было в интервале $4 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-9}$ Торр в зависимости от температуры испарителей. За один монослой каждого из адсорбатов $\theta(\text{Sm}) = \theta(\text{Yb}) = 1$ номинально принята величина концентрации адсорбированных атомов $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 . Скорость осаждения металлов на подложку составляла примерно 0.01 монослоя в секунду. Полная очистка поверхности кристалла от адсорбатов производилась высокотемпературным прогревом до 1500 K. Скорость десорбции атомов Yb или Sm с поверхности измерялась с помощью масс-спектрометра. После полного удаления РЗЭ с подложки и охлаждения последней до комнатной температуры на экране дифрактометра быстро восстанавливалась дифракционная картина (7×7), характерная для атомарно чистой упорядоченной поверхности (111) этого полупроводника. Качество данной электронограммы не ухудшалось в процессе многократных циклов напыления на подложку адсорбированных слоев и последующего их испарения в вакуум.

Для получения экспериментальных данных, которые приведены в разд. 2 настоящей работы, использованы методы ДМЭ, контактной разности потенциалов

¹ Вопрос об образовании новых реконструкций в переходном слое на границе раздела РЗЭ–Si(111) представляется очень важным с точки зрения получения более совершенных эпитаксиальных пленок силицидов РЗЭ.

(КРП) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС). С помощью ТДС регистрировались спектры двух видов: $\nu(\text{Sm}) = f(T)$ и $\nu(\text{Yb}) = f(T)$, где $\nu(\text{Sm})$ — скорость десорбции с поверхности атомов Sm, $\nu(\text{Yb})$ — аналогичная величина для атомов Yb, а T — температура образца. Серии спектров $\nu(\text{Sm}) = f(T)$ получены для пленочных структур (Sm + Yb)–Si(111), которые до начала подъема температуры образца и регистрации ТД спектра имели одинаковые значения степени покрытия поверхности атомами самария, $\theta(\text{Sm})$, и различные значения аналогичной величины для атомов иттербия, $\theta(\text{Yb})$. Подобным же образом производилась и регистрация спектров $\nu(\text{Yb}) = f(T)$: в этом случае постоянной была величина $\theta(\text{Yb})$, а варьировалось значение $\theta(\text{Sm})$.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. ДМЭ. Дифракционные картины от поверхности Si кристалла, покрытого бинарной адсорбированной пленкой Yb + Sm, были получены для ряда значений $\theta(\text{Sm})$ и $\theta(\text{Yb})$. Далее рассмотрены три серии таких картин для следующих значений $\theta(\text{Yb})$: 0.07, 0.22 и 0.44. Температура подложки во время напыления РЗЭ, если это не оговаривается отдельно, поддерживалась равной 800 K. Столь высокая температура необходима для того, чтобы на поверхности кремния при адсорбции на ней атомов исследованных РЗЭ формировались упорядоченные двумерные структуры. Наблюдения картин ДМЭ проводились как при комнатной температуре, так и при более высоких ее значениях — вплоть до $T = 900 \text{ K}$, при которой начинается десорбция с поверхности системы более легко испаряемого адсорбата — иттербия. Симметрия картин ДМЭ во всем указанном интервале температур не изменялась.

2.1.1. $\theta(\text{Yb}) = 0.07$. Осаждение данного количества атомов иттербия на Si(111) 7×7 вызывало появление дифракционной картины (3×1) с повышенным фоном. Рефлексы (7×7) становились очень слабыми. Напыление Sm приводило к улучшению наблюдаемой электронограммы. Рефлексы (3×1) становились ярче, фон уменьшался, а рефлексы (7×7) полностью исчезали уже при $\theta(\text{Sm}) = 0.03$. Эта электронограмма показана на рис. 1, а. В области покрытий до $\theta(\text{Sm}) = 0.12$ она практически не изменялась.

Попытки расшифровать наблюдавшуюся в настоящей работе дифракционную картину (3×1), которая ранее была получена также в системах Yb–Si(111) и Sm–Si(111), предпринимались в работах [13,14]. По данным этих работ, этой картине в прямом пространстве соответствует цепочечная 2D структура с элементарной ячейкой 3×2 . Поэтому на основании имеющихся результатов можно сделать вывод, что в системе (Sm+Yb)–Si(111) при малых покрытиях атомы иттербия и самария совместно формируют реконструкцию 3×2 . Обращает на себя внимание, что наилучшее качество соответствующей этой реконструкции дифракционной

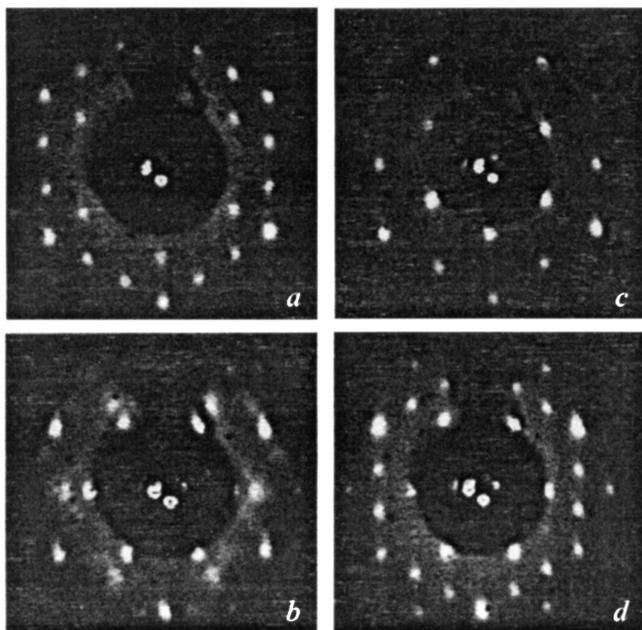


Рис. 1. Дифракционные картины для системы $(\text{Sm} + \text{Yb})\text{-Si}(111)$: *a* — (3×1) , *b* — $(\sqrt{3})$, *c* — (2×1) , *d* — $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ + (3 \times 1)$.

картины, как уже отмечалось выше, наблюдалось в интервале покрытий $0.10 \leq \theta(\text{Yb}) + \theta(\text{Sm}) \leq 0.19$. Верхняя граница этого интервала близка к теоретическому значению θ , при котором структура 3×2 полностью сформирована ($1/6$ монослоя, $\theta = 0.17$). На основании приведенных данных можно заключить, что атомы Sm и Yb занимают одинаковые адсорбционные центры в ячейке структуры 3×2 .

Увеличение покрытия самария в интервале $\theta(\text{Sm}) = 0.12\text{--}0.15$ сопровождалось ростом фона. После достижения величины $\theta(\text{Sm}) = 0.18$ рефлексы дробного порядка на дифракционной картине (3×1) приобретали форму эллипса, вытянутого в направлении к ближайшим целочисленным рефлексам. Наконец, при $\theta(\text{Sm}) = 0.22$ (суммарное покрытие $\theta(\text{Yb}) + \theta(\text{Sm}) = 0.29$) вместо картины (3×1) появлялась картина (5×1) , которая сохранялась до $\theta(\text{Sm}) = 0.25$.

При дальнейшем увеличении покрытия в области $0.28 \leq \theta(\text{Sm}) \leq 0.48$ четко идентифицировать наблюдаемые картины не удалось из-за их невысокого качества. Наконец, при $\theta(\text{Sm}) = 0.48$ появлялась характерная картина, приведенная на рис. 1, *b*. Эта картина представляет собой комбинацию рефлексов дифракционной картины $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и дополнительных широких пятен. Последние расположены вблизи сверхструктурных рефлексов картины $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. При увеличении значения $\theta(\text{Sm})$ данная картина сохраняется. Отметим, что такая же дифракционная картина была зафиксирована для однокомпонентной адсорбционной системы Sm-Si(111) [14,18–20]. В дальнейшем для кратности вся дифракционная картина рис. 1, *b* будет обозна-

чаться $(\sqrt{3})$, а соответствующая ей структура — $\sqrt{3}$ или $\sqrt{3} - \text{Sm}$.

Таким образом, при малых концентрациях атомов иттербия в исследуемой двухкомпонентной адсорбционной системе $(\text{Sm} + \text{Yb})\text{-Si}(111)$ последовательность картин ДМЭ и соответствующих им в прямом пространстве 2D структур по мере роста степени покрытия кремния атомами самария в целом подобна аналогичной последовательности для более простой однокомпонентной адсорбционной системы Sm-Si(111).

2.1.2. $\theta(\text{Yb}) = 0.22$ и 0.44 . При $\theta(\text{Yb}) = 0.22$ и $\theta(\text{Sm}) = 0$ наблюдались рефлексы картины (3×1) с повышенным фоном. Осаждение на эту поверхность 0.05 монослоя Sm переводило данную картину в (5×1) . После достижения покрытия $\theta(\text{Sm}) = 0.10$ на электронограмме возрастал фон, а при $\theta(\text{Sm}) = 0.15\text{--}0.20$ идентифицировать изображение было невозможно. И, наконец, при $\theta(\text{Sm}) = 0.25$ (полное покрытие $\theta(\text{Yb}) + \theta(\text{Sm}) = 0.47$) на экране дифрактометра появлялась структура (2×1) , приведенная на рис. 1, *c*. При дальнейшем осаждении самария значительных изменений этой картины не наблюдалось.

В случае $\theta(\text{Yb}) = 0.44$ картина (2×1) была видна до напыления Sm. Яркость рефлексов дробного порядка, наблюдаемых на этой картине, была сравнительно невысока. При нанесении самария в области покрытия $\theta(\text{Sm}) = 0.05$ сверхструктурные рефлексы (2×1) становились более четкими и яркими, а диффузный фон уменьшался. Дальнейшее наращивание покрытия Sm не приводило к каким-либо заметным изменениям вида электронограммы (2×1) .

Подводя итог сказанному, необходимо отметить важное отличие двухкомпонентных адсорбционных систем, обедненных иттербием (случай $\theta(\text{Yb}) = 0.07$), с одной стороны, и обогащенных этим металлом (случаи $\theta(\text{Yb}) = 0.22$ и 0.44), с другой стороны. Это отличие выражается, прежде всего, в том, что при высоких значениях полного покрытия $\theta(\text{Yb}) + \theta(\text{Sm})$ в первом случае формируется структура $\sqrt{3}$, в то время как во втором — 2×1 , что является неожиданным. Действительно, согласно результатам более ранних исследований [16,18], атомы Sm образуют более прочную, чем атомы Yb, хемосорбционную связь с подложкой. Следовательно, можно было бы ожидать, что в системе $(\text{Yb} + \text{Sm})\text{-Si}(111)$ геометрия двумерных структур будет определяться, в первую очередь, атомами Sm, и что, следовательно, при их адсорбции на поверхности Si(111) совместно с атомами Yb последовательность реконструкций будет такой же, как в системе Sm-Si(111). Однако, как следует из полученных в настоящей работе данных, такое предположение не оправдывается для реконструкции $\sqrt{3}$. При $\theta(\text{Yb}) = 0.22$ и 0.44 вместо нее в двухкомпонентной адсорбционной системе формируется структура 2×1 . По-видимому, это обусловлено тем, что стабильность структуры $\sqrt{3}\text{-Sm}$ сравнительно невысока, а ее образование при достаточном количестве

атомов Yb является энергетически невыгодным. Отметим, что в системе Sm-Si(111) эта структура также не очень устойчива. Как показано в нашей работе [18], при прогреве подложки до 1100 К она необратимо переходит в структуру 7×1 , причем этот переход не сопровождается изменением поверхностной концентрации атомов Sm.

С помощью метода ДМЭ в настоящей работе проведены определения величины покрытия θ (Yb), при котором для системы (Yb + Sm)-Si(111) наблюдается переход $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$. Такие определения произведены путем напыления разных доз атомов Yb на структуру $\sqrt{3}$ -Sm при температуре кристалла кремния, равной 800 К. Установлено, что переход $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$ происходит в области покрытий θ (Yb) = 0.10–0.15, в которой на экране дифрактометра сосуществуют обе указанные картины. При θ (Yb) > 0.15 дифракционная картина ($\sqrt{3}$) полностью исчезает, и видна только картина (2×1). При увеличении покрытия θ (Sm) последняя остается неизменной. Таким образом, для разрушения структуры $\sqrt{3}$ -Sm оказывается достаточным сравнительно малого по отношению к поверхностной концентрации атомов Sm количества атомов Yb (0.10–0.15 монослоя). Если сопоставить данную величину с аналогичным значением $\theta = 0.43$, при котором в системе Yb-Si(111) также начинается формирование реконструкции 2×1 , то можно предположить, что в образовании структуры 2×1 -(Sm + Yb) участвуют не только атомы Yb, но и атомы Sm. Последнее дает основание считать, что она является новой, не наблюдавшейся ранее, поверхностной фазой.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что переход $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$ является термически активированным процессом со значительной энергией активации. Такой вывод следует, например, из того факта, что если атомы Yb наносить на структуру $\sqrt{3}$ -Sm не при 800 К, как это делалось в вышеописанных экспериментах, а при $T = 300$ К, то перехода $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$ не наблюдается. В этом случае при θ (Yb) ≥ 0.1 на экране дифрактометра наблюдается суперпозиция дифракционных картин ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ и (3×1), причем в последней отсутствует часть дифракционных рефлексов (рис. 1, d). Такие данные свидетельствуют о том, что атомы Yb имеют на поверхности достаточную для упорядочения адсорбированного слоя подвижность даже при комнатной температуре. Однако, несмотря на это, перехода $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$ не происходит.

2.2. КРП. Согласно п. 2.1, в области покрытий θ (Yb) = 0.1–0.15 в системе (Yb + Sm)-Si(111) наблюдается структурная перестройка $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$. Данные реконструкции значительно отличаются друг от друга по своей геометрической структуре. Поэтому можно предполагать, что и их электронные свойства также должны существенно различаться. В настоящей работе для проверки этого предположения применен метод КРП, являющийся очень чувствительным к электронному состоянию поверхности. Ниже приведены экс-

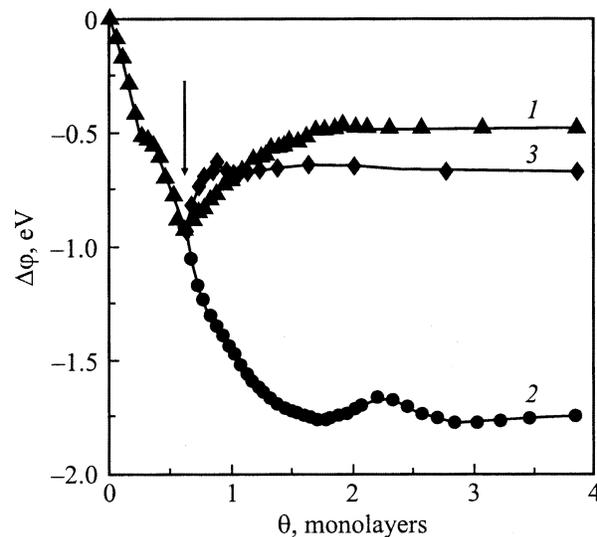


Рис. 2. Зависимости изменения работы выхода от покрытия для систем: 1 — Sm-Si(111); 2, 3 — (Sm + Yb)-Si(111). Температура подложки при напылении Yb на структуру $\sqrt{3}$ -Sm поддерживалась равной 300 (кривая 2) и 800 К (кривая 3).

периментальные результаты, полученные с помощью этого метода. Но перед тем, как перейти к их рассмотрению, необходимо более подробно остановиться на атомной структуре реконструкции $\sqrt{3}$ в системе Sm-Si(111). Согласно имеющимся представлениям [4], эта структура образована двумя слоями атомов самария. Нижележащий слой сформирован трехвалентными атомами и имеет гексагональную структуру. Этим слоем обусловлены рефлексы структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ на наблюдаемой дифракционной картине ($\sqrt{3}$). Верхний слой, визуализированный в прямом пространстве с помощью сканирующей туннельной микроскопии, образован двухвалентными атомами Sm и плохо упорядочен. Этот слой дает на картине дифракции уширенные пятна (см. там же). Ясно, что рассматриваемая реконструкция с точки зрения ее атомного строения значительно отличается от цепочечной структуры 2×1 [13,14].

На рис. 2 приведены зависимости изменения работы выхода $\Delta\phi = \phi - \phi_0$ (ϕ_0 и ϕ — соответственно значения работы выхода чистой грани Si(111) 7×7 и этой же грани после нанесения на нее Sm либо Sm + Yb) от степени покрытия. Зависимость 1 получена для системы Sm-Si(111), прогретой до 900 К. Минимум этой кривой при θ (Sm) = 0.62 (на рисунке он показан стрелкой) соответствует только что рассмотренной двухслойной реконструкции $\sqrt{3}$ -Sm и составляет $\Delta\phi = -0.93$ eV. Наличие данной ярко выраженной особенности свидетельствует, что работа выхода поверхности Si(111), покрытой указанной структурой, заметно ниже аналогичных величин для цепочечных структур $n \times 1$, формирующихся при более низких покрытиях. Причины подобного различия обсуждались ранее в [19,20] и были связаны с возникновением электрического направленно-

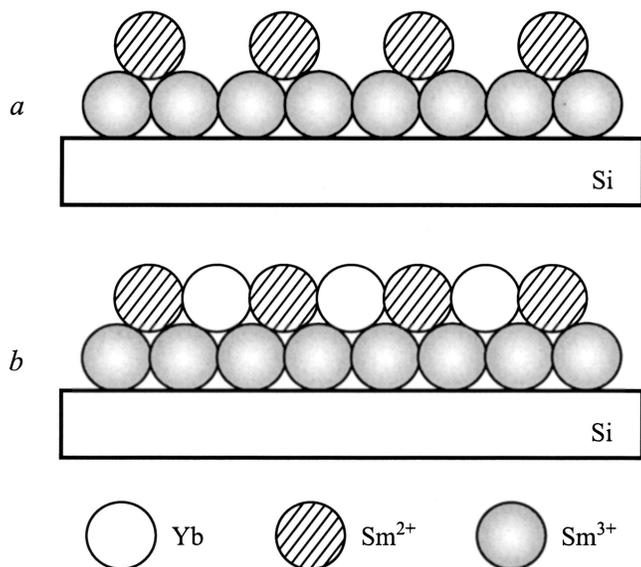


Рис. 3. Схема расположения адсорбированных атомов в структурах: a — $\sqrt{3}$ -Sm, b — $(\text{Sm} + \text{Yb})$ -Si(111), полученной при комнатной температуре.

го дипольного момента, образованного атомами Sm^{2+} и Sm^{3+} в двойном поверхностном слое реконструкции $\sqrt{3}$ -Sm (рис. 3, a).

Если на реконструкцию $\sqrt{3}$ -Sm осаждать Yb при комнатной температуре, то величина ϕ станет еще более низкой. Кривая 2 на рис. 2 иллюстрирует зависимость работы выхода от степени покрытия $\theta(\text{Yb})$ для этого случая. Величина $\theta(\text{Sm})$, при которой на реконструкцию $\sqrt{3}$ наносился Yb, была равна 0.62. По оси абсцисс для этой зависимости отложены значения суммарного покрытия $\theta(\text{Sm}) + \theta(\text{Yb})$. Уменьшение работы выхода, происходящее вследствие напыления Yb, обусловлено, по нашему мнению, встраиванием электроположительных атомов этого РЗЭ в верхний слой реконструкции $\sqrt{3}$ -Sm (атомы Sm^{2+}) и образованием за счет этого дополнительного дипольного момента между атомами первого и второго слоев в адсорбированной пленке (рис. 3, b). Данное объяснение хорошо согласуется с результатами ДМЭ. Согласно этим данным (п. 2.1), широкие пятна на дифракционной картине для реконструкции $\sqrt{3}$ -Sm (рис. 1, b) уже при малых покрытиях Yb заменяются рефлексами картины (3×1) от верхнего слоя адсорбата (рис. 1, d); в то же время рефлексы истинной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (нижележащий слой) остаются неизменными.

Ситуация качественно меняется в случае, когда иттербий наносится на реконструкцию $\sqrt{3}$ -Sm при высокой температуре или подложка с нанесенным на ее поверхность при комнатной температуре слоем Yb прогревается при более высоких ее значениях. Кривая 3 на рис. 2 иллюстрирует концентрационную зависимость работы выхода, полученную при осаждении Yb на образец, нагретый до 800 К. Видно, что напыление атомов

иттербия приводит к быстрому возрастанию работы выхода. При $\theta(\text{Yb}) = 0.3$, когда величина $\Delta\phi$ становится равной -0.63 eV, этот рост прекращается. Отмеченное предельное значение $\Delta\phi = -0.63$ eV совпадает с аналогичными значениями для структуры 2×1 системы Yb-Si(111) и силицида иттербия и на 0.17 eV больше по абсолютной величине значения $\Delta\phi$ для силицида самария. Эти данные свидетельствуют о том, что не только структура, но и электронные свойства двухкомпонентной системы $(\text{Sm} + \text{Yb})$ -Si(111), образующейся путем осаждения даже сравнительно небольшого количества атомов Yb на структуру $\sqrt{3}$ -Sm, совпадают с аналогичными свойствами системы Yb-Si(111). Объяснение этим фактам следует искать, на наш взгляд, в следующем. Вполне вероятно, что в каждой из однокомпонентных систем Sm-Si(111) и Yb-Si(111) при любом субмонослойном покрытии возможно образование нескольких двумерных реконструкций. Однако в экспериментах реализуется та из них, которая энергетически наиболее выгодна. Добавление второго компонента даже в небольших количествах может качественно изменить положение, в результате чего энергетически более выгодной станет реконструкция с другой структурой. По-видимому, фазовый переход $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$, наблюдающийся при добавлении к системе Sm-Si(111) иттербия, имеет именно такую природу. Оставаясь в рамках такого подхода, разумно предположить, что переход от структуры $\sqrt{3}$ к именно структуре 2×1 , а не к какой-либо другой, определяется тем, что в однокомпонентной системе Yb-Si(111) структура 2×1 является энергетически наиболее выгодной.

2.3. ТДС. Из результатов, приведенных в разделе 2.1, следует, что атомы Sm и Yb могут занимать одинаковые адсорбционные центры в цепочечных структурах 3×2 , 5×1 и 7×1 . Однако эти данные не дают ответа на вопрос, как будет формироваться адсорбированный слой, когда суммарное количество атомов Sm и Yb превосходит количество адсорбционных центров в какой-либо из структур. Для получения такой информации в настоящей работе использован метод ТДС. При проведении экспериментов с помощью этого метода прежде всего было установлено, что ТД спектры $\nu(\text{Sm}) = f(T)$ и $\nu(\text{Yb}) = f(T)$ для системы $(\text{Yb} + \text{Sm})$ -Si(111) не зависят от ее предыстории. Так, во-первых, было выяснено, что форма этих спектров, не зависит от того, в какой последовательности проводилось напыление адсорбатов на образец, и во-вторых, было найдено, что температура подложки, при которой производилось напыление (300–800 К), никакого влияния на их вид не оказывает.

Характерной особенностью ТД спектров $\nu(\text{Sm}) = f(T)$ (в настоящей статье не показаны) было то, что они не зависят от степени покрытия $\theta(\text{Yb})$ и при всех значениях данной величины имеют вид, полностью идентичный ТД спектрам для ранее исследованной нами системы Sm-Si(111) [18]. Это обусловлено тем, что при температурах, при которых начинается десорбция

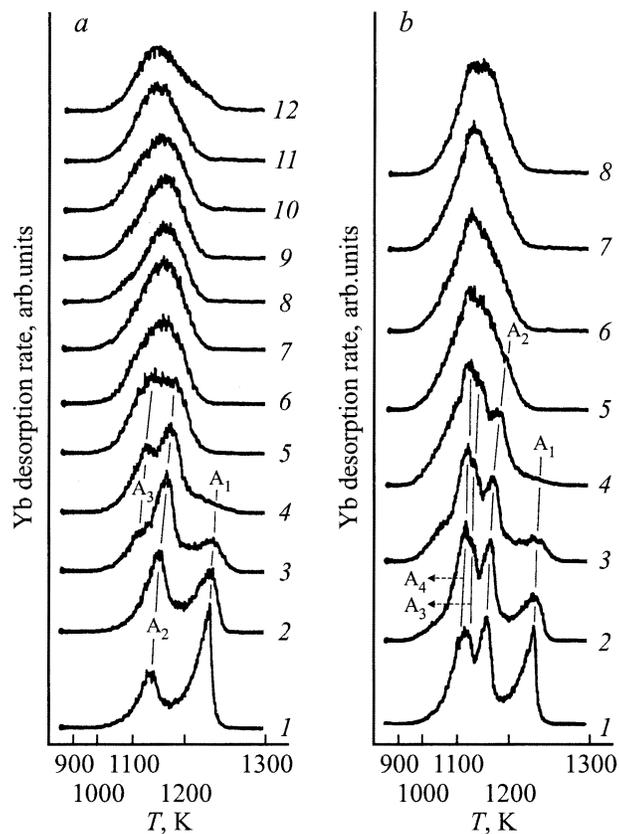


Рис. 4. ТД спектры $\nu(\text{Yb}) = f(T)$. *a* — $\theta(\text{Yb}) = 0.22$, $\theta(\text{Sm})$: 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.15, 5 — 0.2, 6 — 0.25, 7 — 0.3, 8 — 0.4, 9 — 0.5, 10 — 0.8, 11 — 1.5, 12 — 6. *b* — $\theta(\text{Yb}) = 0.44$, $\theta(\text{Sm})$: 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.15, 5 — 0.22, 6 — 0.4, 7 — 0.8, 8 — 2.

самария [18], поверхность уже практически освобождена от иттербия [16,21].

Совершенно иная картина наблюдается для ТД спектров $\nu(\text{Yb}) = f(T)$. Их вид и структура существенно зависят от количества Sm, нанесенного на поверхность. Это хорошо видно из рис. 4, *a, b*, на которых приведены две серии таких спектров для фиксированных значений покрытия $\theta(\text{Yb}) = 0.22$ и 0.44. При $\theta(\text{Sm}) = 0$ в ТД спектрах (спектры 1) в зависимости от концентрации адсорбированных атомов Yb присутствуют либо два „адсорбционных“ пика A_1 и A_2 , либо четыре таких пика A_1, A_2, A_3 и A_4 . Эти спектры идентичны спектрам, полученным нами ранее [16,21]. По мере увеличения покрытия $\theta(\text{Sm})$ происходит трансформация спектров. В случае $\theta(\text{Yb}) = 0.22$ (рис. 4, *a*) в интервале покрытий $\theta(\text{Sm}) = 0-0.15$ (спектры 1-4) пик A_1 постепенно исчезает, пик A_2 растет, а при $\theta(\text{Sm}) = 0.10$ появляется новый пик A_3 . Затем пики A_2 и A_3 сливаются, занимая на шкале температур положение, которое немонотонно меняется с изменением $\theta(\text{Sm})$.

Аналогичным образом происходит эволюция ТД спектров другой серии, для которой $\theta(\text{Yb}) = 0.44$ (рис. 4, *b*).

В области покрытий $\theta(\text{Sm}) = 0-0.15$ (спектры 1-4) уменьшаются пики A_1 и A_2 , в первую очередь первый из них, и в то же время растут пики A_3 и A_4 . При $\theta(\text{Sm}) = 0.15$ исчезает пик A_1 , при $\theta(\text{Sm}) = 0.2$ — пик A_2 , а при $\theta(\text{Sm}) \geq 0.4$ сливаются в один пик A_3 и A_4 , в результате чего спектры приобретают вид, подобный виду спектров предыдущей серии для $\theta(\text{Sm}) \geq 0.25$ (спектры 6-12 на рис. 4, *a*).

Анализ приведенных выше ТД спектров для $\theta(\text{Sm}) \leq 0.15$ и их сопоставление с данными ДМЭ позволяют сделать вывод, что в этой области покрытий атомы Sm практически полностью вытесняют атомы Yb из структуры 3×2 . Такой вывод может быть естественным образом объяснен, если воспользоваться данными работ [16,18]. Согласно этим данным, энергия удаления E_0 атомов Sm из структуры 3×2 в вакуум примерно на 0.5 eV выше аналогичного значения для атомов Yb. Это означает, что реконструкция 3×2 , образованная атомами Yb, энергетически менее выгодна, чем эта же структура, образованная атомами Sm.

Подобным же образом могут быть объяснены эволюции спектров $\nu(\text{Yb}) = f(t)$ и при $\theta(\text{Sm}) > 0.15$ (рис. 4). Перераспределение в них пиков, а именно, уменьшение пиков A_2 и возрастание пиков A_3 и A_4 , дают основание считать, что процесс вытеснения атомов иттербия атомами самария происходит и при больших покрытиях $\theta(\text{Sm})$.² Этот вывод также является легко прогнозируемым, так как для его предсказания достаточно сопоставить области температур, в которых происходит десорбция атомов Sm и Yb (см. выше).

Таким образом, из полученных в настоящей работе данных вытекает, что в области малых покрытий, в которой атомы Sm и Yb формируют цепочные структуры $n \times 1$ и $n \times 2$, первые замещают последние. В области более высоких покрытий, в которой адсорбция только атомов Yb на поверхности кремния сопровождается формированием цепочечной реконструкции 2×1 , а адсорбция атомов Sm — формированием более сложной структуры $\sqrt{3}$, при совместной адсорбции иттербий вызывает фазовый переход $\sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1$.

Список литературы

- [1] W. Mönch. In: Springer-Verlag Series in Surface Science. V. 22. Berlin-Heidelberg (1993). 366 p.
- [2] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, T. Nagao. Progress in Surface Science **60**, 89 (1999).
- [3] Ph. Avouris, In.-W. Lyo, F. Bozso, E. Kaxiras. J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 3405 (1990).
- [4] H. Huang, S.Y. Tong, W.S. Yang, H.D. Shih, F. Jona. Phys. Rev. B **42**, 7483 (1990).
- [5] J. Nogami, S.I. Park, C.F. Quate. Surf. Sci. **203**, L631 (1988).
- [6] J. Zegehnagen, J.R. Patel, P. Freeland, D.M. Chen, J.A. Golovchenko, P. Bedrossian, J.E. Northrup. Phys. Rev. B **39**, 1298 (1989).

² Речь идет о покрытиях, при которых еще не образуется структура $\sqrt{3}$ -Sm.

- [7] D.M. Cornelison, C.S. Chang, I.S.T. Tsong. *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 3443 (1990).
- [8] O. Kubo, A.A. Saranin, A.V. Zotov, J.-T. Ruy, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, V.G. Lifshits, K. Oura. *Surf. Sci.* **415**, L971 (1998).
- [9] A.A. Saranin, V.G. Lifshits, K.V. Ignatovich, H. Bethge, R. Kayser, H. Goldbach, A. Klust, J. Wollschlaeger, M. Henzler. *Surf. Sci.* **448**, 87 (2000).
- [10] A.A. Baski, S.C. Erwin, M.S. Turner, K.M. Jones, J.W. Dickinson, J.A. Carlisle. *Surf. Sci.* **476**, 22 (2001).
- [11] T. Sekiguchi, F. Shimokoshi, Tadaaki Nagao, S. Hasegawa. *Surf. Sci.* **493**, 148 (2001).
- [12] H.H. Weitering. *Surf. Sci.* **355**, L271 (1996).
- [13] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson, J. Nogami, A.A. Baski, C.F. Quate. *Phys. Rev. B* **47**, 9663 (1993).
- [14] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, U.O. Karlsson. *Phys. Rev. B* **48**, 11 014 (1993).
- [15] T.V. Krachino, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. *Applied Surf. Sci.* **182**, 115 (2001).
- [16] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 2, 256 (1997).
- [17] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 9, 1672 (1997).
- [18] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **40**, 2, 371 (1998).
- [19] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **40**, 10, 1937 (1998).
- [20] T.V. Krachino, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. *Phys. Low-Dim. Struct.* *9/10*, 95 (1999).
- [21] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *Письма в ЖТФ* **21**, 19, 73 (1995).