

Адсорбционная стадия формирования тонкопленочных структур Eu–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

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

(Поступила в Редакцию 20 августа 1999 г.)

Методами термодесорбционной спектроскопии, изотермической десорбционной спектроскопии, дифракции медленных электронов, электронной Оже-спектроскопии и контактной разности потенциалов изучена адсорбционная стадия формирования границы раздела Eu–Si(111) в широком интервале температур. Показано, что во всем исследованном интервале степеней покрытий $0 < \theta \leq 1.8$ упорядочение адсорбированной пленки европия сопровождается реконструкцией поверхности кремния. Показано также, что этот самосогласованный процесс является термически активированным. Найдено, что упорядоченные адсорбированные слои европия состоят из 2D-островков, структура которых зависит от количества осажденного на поверхность металла. Определена энергия удаления атомов из островков в вакуум. Эта энергия уменьшается по мере убывания постоянной двумерной решетки островков. Такой характер ее изменения обусловлен в конечном счете уменьшением количества поверхностных атомов Si, не связанных напрямую с атомами Eu.

В предыдущих наших публикациях были описаны результаты исследований границ раздела Yb–Si(111) [1–3] и Sm–Si(111) [4,5]. Главное отличие этих исследований от предшествующих им работ [6–8] состояло в том, что в них впервые для систем редкоземельный металл–кремний были получены данные, касающиеся кинетики и энергетики поверхностных процессов, протекающих на различных стадиях формирования границ раздела. Анализ этих данных показал, что они дают возможность значительно глубже понять суть явлений, протекающих на поверхности кремния при осаждении на нее атомов редкоземельных элементов. Дальнейшее развитие представлений об этих явлениях может быть продолжено путем изучения взаимодействия с кремнием атомов других редкоземельных элементов. Настоящая статья посвящена исследованию начальных стадий формирования границы раздела Eu–Si(111). В ней описаны результаты, полученные с помощью комплекса экспериментальных методов, включающего в себя термодесорбционную спектроскопию (ТДС), изотермическую десорбционную спектроскопию (ИТДС), дифракцию медленных электронов (ДМЭ), метод контактной разности потенциалов (КРП) и электронную Оже-спектроскопию (ЭОС).

1. Методика эксперимента

Указанные методы были реализованы в комбинированной установке с базовым давлением $6 \cdot 10^{-11}$ Торр, созданной на основе универсальной сверхвысоковакуумной камеры УСУ-4. В качестве подложек использовались легированные фосфором образцы кремния *n*-типа, вырезанные параллельно грани (111) и имеющие удельное сопротивление $\sim 10 \Omega \cdot \text{см}$. Подложки в форме тонких лент размером $40 \times 2 \times 0.3$ мм готовились по стандартной процедуре [9]. Их нагрев производился

пропусканием, как правило, переменного тока частотой 50 Hz. Для структурного анализа поверхности применялся метод ДМЭ. Чистота образцов контролировалась с помощью ЭОС.

Напыление адсорбата (Eu) на поверхность подложки производилось из танталового испарителя. При этом давление в камере было не выше $(3-5) \cdot 10^{-10}$ Торр. Интенсивность потока ν_0 из испарителя калибровалась по известным ТД спектрам системы Eu–W(100) [10]. За величину монослойного покрытия ($\theta = 1$) была принята концентрация европия $N_{ML} = 7.84 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, при которой один адсорбированный атом приходится на один поверхностный атом подложки в структуре Si(111) 1×1 . Более подробно детали эксперимента изложены в [1,4,11].

2. Результаты

2.1. ДМЭ. При проведении структурных исследований европий наносился на поверхность кремния, находившегося или при комнатной температуре (300 K), или при более высоких ее значениях. В некоторых случаях после осаждения при 300 K кристалл прогревался заданное время при повышенных температурах. Наблюдения дифракционных картин обычно проводились при комнатной температуре. Однако в ряде случаев, которые далее будут специально оговорены, такие наблюдения осуществлялись и при нагретом кристалле.

Осаждение европия на чистую поверхность кремния при комнатной температуре приводило к полному исчезновению дифракционной картины (7×7) (в дальнейшем обозначения дифракционных картин будут приводиться в круглых скобках, а соответствующие им атомные структуры в прямом пространстве — без скобок) при $\theta = 0.11-0.15$. Вместо нее появлялась картина (1×1), которая сохранялась вплоть до $\theta = 0.75-0.80$. При

более высоких покрытиях наблюдался только фон, что свидетельствовало об отсутствии дальнего порядка в адсорбированном слое. Аналогичные результаты были получены и в том случае, когда европий наносился на поверхность Si (111) 7×7 при 500 К.

Иная последовательность дифракционных изображений наблюдалась в области температур $750 \leq T \leq 1000$ К. Напыление европия на кремний, нагретый до этих температур, или прогрев подложки вместе с нанесенной пленкой европия приводили к появлению дифракционных картин (3×1), (5×1), (7×1) и (2×1) (рис. 1), сменявших друг друга по мере роста степени покрытия. Повышение температуры, при которой европий наносился на кремний или при которой последний прогревался после напыления пленки металла, приводило к улучшению качества всех дифракционных картин. Это свидетельствует о том, что полное упорядочение субмонослойных поверхностных структур в системе Eu–Si (111) достигается только при очень высоких температурах.

Были определены интервалы покрытий, в которых наблюдаются те или иные дифракционные изображения. Полученные при этом результаты сведены в таблицу. Первая из приведенных в ней структур наблюдалась в интервале покрытий $0.07 \leq \theta \leq 0.27$. При этом в интервале $0.07 \leq \theta \leq 0.17$ качество дифракционных изображений улучшалось с ростом величины θ . При больших же покрытиях увеличение концентрации адсорбированных атомов Eu приводило к увеличению фона и расплыванию рефлексов. Это было обусловлено, по-видимому, увеличением количества дефектов в адсорбированной пленке, а также тем, что при достаточно больших степенях покрытия в адсорбированном слое начинала формироваться более плотная двумерная структура. Подтверждением последнего предположения является то, что при $\theta = 0.27$ на экране дифрактометра наблюдалась суперпозиция картин (3×1) и (5×1). Видимо, такая же суперпозиция существует и при других значениях θ , близких (больших или меньших) к $\theta = 0.27$. Однако качество дифракционных изображений в этой области покрытий не дало возможность получить однозначный ответ. Аналогичные трудности были и на границах областей для других структур. Наиболее ярко это было выражено в случае структуры 7×1 , для которой качество дифракционных изображений было наихудшим. Все приведенные результаты в целом согласуются с данными, полученными в более ранних исследованиях [12–15].

Для исследования термической стабильности структур, соответствующих перечисленным выше дифракционным картинкам, наблюдения последних проводились при разных температурах. Было найдено, что все дифракционные картины сохраняются вплоть до температур, при которых происходит испарение атомов Eu с поверхности кристалла (см. 2.2 и 2.3). Это означает, что все структуры обладают высокой термической стабильностью. Максимальные значения температур T_{\max} , при которых в описываемых опытах удавалось наблюдать дифракционные картины, приведены в таблице.

Дифракционные картины и соответствующие им интервалы покрытий и температуры T_{\max} для системы Eu–Si (111)

Дифракционные картины	Интервал покрытий (в монослоях)	Максимальная температура T_{\max} , К
(7×7)	0–0.10	
(3×1)	0.07–0.27	1250
(5×1)	0.27–0.41	1170
(7×1)	0.41–0.44	
(2×1)	≥ 0.47	1100

Для системы Eu–Si (111) до настоящего времени не проведены исследования с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Поэтому атомные структуры в прямом пространстве, соответствующие наблюдаемым дифракционным картинкам, не известны. Однако относительно некоторых из этих структур можно высказать предположения, основанные на сравнении результатов настоящей работы и работ [7,8], в которых была детально исследована система Yb–Si (111). В [7,8] было показано, что при адсорбции атомов Yb на грани Si (111) наблюдается такая же последовательность дифракционных картин, что и при адсорбции атомов Eu. С помощью СТМ было показано также, что дифракционной картине (3×1) соответствует не структура 3×1 , а 3×2 (см. п. 3.2). Основываясь на подобии двух систем, можно предполагать, что структура 3×2 реализуется и при адсорбции атомов Eu на поверхности Si (111). Однако дифракционная картина (3×1) в случае системы Eu–Si (111), как это следует из таблицы, исчезает только при покрытии $\theta = 0.27$, в то время как формирование реконструкции 3×2 должно было завершиться при $\theta = 0.17$ (см. п. 3.2). Естественно предположить, как это было сделано нами при рассмотрении результатов для системы Sm–Si (111) [4], что после того, как рост структуры 3×2 заканчивается, начинается формирование структуры 3×1 . Для системы Eu–Si (111) такое допущение подтверждается данными, полученными методами ТДС, ИТДС и КРП.

Характерной особенностью результатов, приведенных в таблице, является то, что области существования дифракционных картин весьма широки. Особенно ярко это выражено для двух первых из них. Характерно и то, что рефлексы дифракционной картины (3×1) можно наблюдать уже при очень малых покрытиях $\theta = 0.07$. Все эти факты свидетельствуют о том, что формирование адсорбированного слоя при повышенных температурах носит скорее всего островковый характер. Рост островков может быть обусловлен или прямыми силами притяжения, действующими между адсорбированными атомами Eu, или реконструкцией поверхности подложки, происходящей при образовании доменов, в результате которой общая энергия системы понижается.

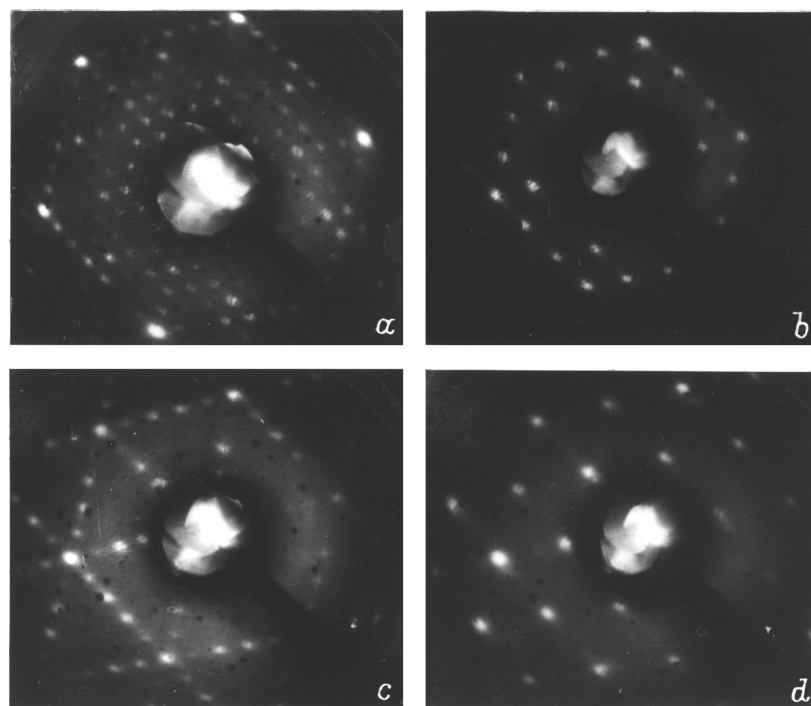


Рис. 1. Дифракционные картины для системы Eu-Si (111). Пленки Eu наносились на Si при 900 К. *a* — (7 × 7), $\theta = 0$; *b* — (3 × 1), $\theta = 0.17$; *c* — (5 × 1), $\theta = 0.34$; *d* — (2 × 1), $\theta = 0.55$.

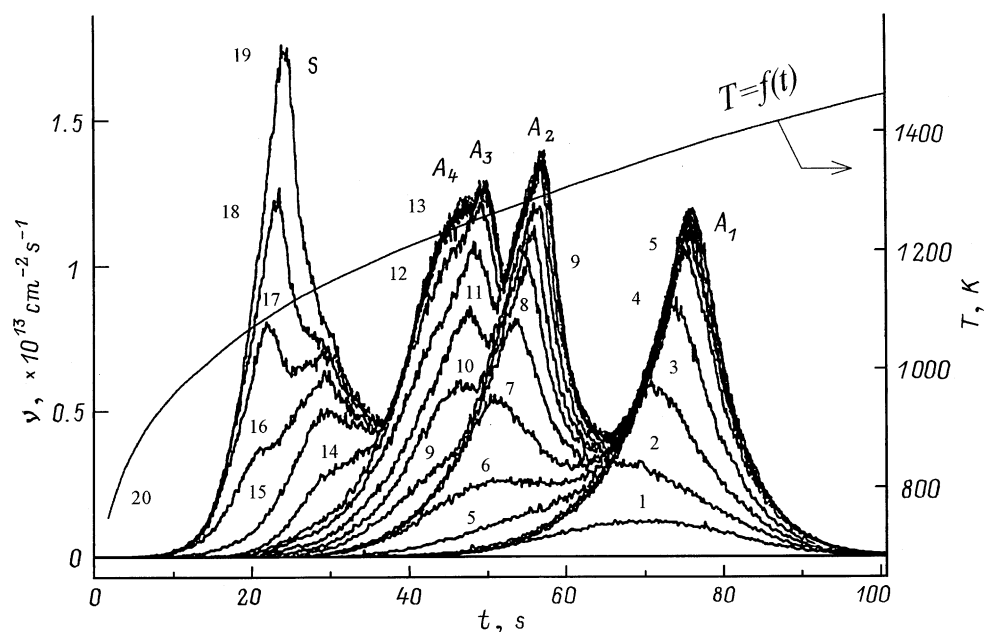


Рис. 2. Термодесорбционные спектры системы Eu-Si (111) для различных начальных степеней покрытия θ . Приведена также зависимость температуры T кремниевого кристалла от времени t (зависимость 20). Значения θ : 1 — 0.04; 2 — 0.08; 3 — 0.12; 4 — 0.16; 5 — 0.20; 6 — 0.24; 7 — 0.28; 8 — 0.32; 9 — 0.36; 10 — 0.40; 11 — 0.45; 12 — 0.49; 13 — 0.53; 14 — 0.57; 15 — 0.61; 16 — 0.65; 17 — 0.69; 18 — 0.73; 19 — 0.77.

Таким образом, на основе результатов, полученных с помощью ДМЭ, можно сделать вывод, что наблюдаемые дифракционные картины, по-видимому, соответствуют доменным структурам, степень заполнения поверхности в которых возрастает в ряду 3×2 , 3×1 , 5×1 ,

7×1 и 2×1 . Этот вывод согласуется с результатами, полученными в уже упоминавшихся работах [6–8] для систем Yb-Si (111) и Sm-Si (111).

2.2. ТДС. По нашим данным, на поверхности кремния при осаждении на нее атомов Eu образуются

силициды, когда степень покрытия превышает значение $\theta = 0.53$. При нагревании подложки они могут либо испаряться с поверхности, либо частично или полностью разлагаться. Продукты этого разложения также могут испаряться с поверхности. Предварительные опыты показали, что в процессе нагрева всегда десорбируются только свободные атомы Eu. Это означает, что силициды при нагревании полностью разлагаются.

На рис. 2 приведена серия ТД спектров, полученных для различных начальных степеней покрытий $\theta \leq 0.77$. Европий наносился на поверхность Si(111) 7×7 при температуре 800 К. Характерной особенностью спектров является последовательное появление пяти пиков по мере роста начальной степени покрытия. При малых $\theta \leq 0.16$ наблюдается только один пик A_1 . Его отличительной чертой является независимость скорости термодесорбции от степени покрытия (нулевой порядок десорбционной кинетики) на низкотемпературном участке. Эта независимость дает возможность с помощью кинетического уравнения нулевого порядка [16]

$$-(dN/dt) \equiv \nu = Ca^{-2} \exp(-E_d/kT) \quad (1)$$

(N — концентрация адсорбированных атомов, ν — их поток с поверхности, C — предэкспоненциальный множитель, a — постоянная решетки подложки, E_d — энергия активации десорбции) определять величины E_d и C . Для пика A_1 они оказались равными

$$E_d = 4.8 \text{ eV}, \quad C = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (\text{при } a = 3.84 \text{ \AA}).$$

В области покрытий $0.16 < \theta \leq 0.36$ происходит формирование второго пика A_2 , смещенного относительно первого в область более низких температур. Скорость десорбции на его низкотемпературном участке зависит от величины θ , но эта зависимость выражена очень слабо. При покрытиях $0.35 \leq \theta \leq 0.53$ в спектрах появляются пики A_3 и A_4 , сдвинутые в область еще более низких температур. Наконец, когда начальная степень покрытия достигает значения $\theta = 0.53$, начинает формироваться пятый пик S (рис. 2). Скорость десорбции ν на низкотемпературном участке этого пика зависит от величины θ .

Между пиками A_1 – A_4 и пиком S есть существенные различия. Рост первых практически прекращается при $\theta = 0.75$. В то же время пик S растет неограниченно при увеличении начальной степени покрытия. Такое различие дает основание предположить, что пики A_i обусловлены десорбцией атомов Eu из адсорбционных состояний (в дальнейшем "адсорбционные пики"), в то время как пик S соответствует атомам европия, испаряющимся или из металлической пленки, или из разлагающегося силицида европия. Оценка скорости испарения металлического европия по давлению его паров при температурах, при которых наблюдается пик S , показала, что она должна была бы быть в 10^5 – 10^6 раз выше потоков ν , зарегистрированных в экспериментах. Этот факт дает основание считать, что пик S обусловлен испарением атомов Eu из пленки силицида.

Обращает на себя внимание равенство числа адсорбционных пиков количеству наблюдаемых дифракционных картин. Основываясь на этом равенстве, можно было бы предположить, что каждый пик в ТД спектрах соответствует десорбции атомов Eu из определенной двумерной структуры. Однако сопоставление областей покрытий, в которых происходит формирование ТД пиков, с аналогичными областями для дифракционных картин (см. таблицу), показывает, что точного соответствия нет. Причин может быть несколько. Основной же является, по-видимому, следующая. Определения границ существования наблюдаемых дифракционных картин производились при комнатной температуре, в то время как десорбция атомов Eu из соответствующих поверхностных состояний при регистрации ТД спектров происходит при температурах, превышающих 1000 К. Очевидно, что переход от комнатной температуры к высоким ее значениям может сопровождаться перераспределением атомов Eu между различными поверхностными структурами и соответствующим изменением границ покрытий, в которых эти структуры реализуются. Указанное перераспределение может быть особенно существенным в тех случаях, когда времена жизни адсорбированных атомов при температурах десорбции не очень значительно отличаются друг от друга. В случае системы Eu–Si(111) на такую близость времен жизни указывает частичное наложение пиков в ТД спектрах. Оно означает, что существуют области температур, в которых десорбция атомов Eu с поверхности происходит одновременно из двух и более состояний. И если до начала десорбции некоторые из них были полностью заняты, то в процессе регистрации ТД спектров они начнут освобождаться. Этот процесс вызовет переход атомов Eu в освободившиеся центры из других поверхностных состояний. Одним из проявлений такого перехода может быть одновременный рост сразу нескольких пиков в ТД спектрах при увеличении начальной стадии покрытия. Такой рост действительно наблюдается (рис. 2).

Проведенное рассмотрение показывает, что сопоставление результатов, полученных разными методами, требует учета целого ряда не всегда известных факторов. Очевидно, что такое сопоставление будет наиболее простым и надежным в области покрытий, в которой в ТД спектрах формируются пики A_1 и A_2 , достаточно хорошо разрешенные друг относительно друга. Из рис. 2 следует, что пик A_2 появляется в спектрах при $\theta > 0.16$. Согласно п. 2.1, при этой степени покрытия должно закончиться формирование структуры 3×2 . Такая корреляция делает обоснованным предположение о том, что пик A_1 обусловлен десорбцией атомов Eu из структуры 3×2 . Кроме того, она является дополнительным подтверждением высказанного в п. 2.1 предположения, согласно которому наблюдающаяся в интервале покрытий $0.07 \leq \theta \leq 0.27$ дифракционная картина (3×1) на самом деле соответствует двум структурам в прямом пространстве: 3×2 в области покрытий $\theta \leq 0.17$ и 3×1 — при $\theta \geq 0.17$.

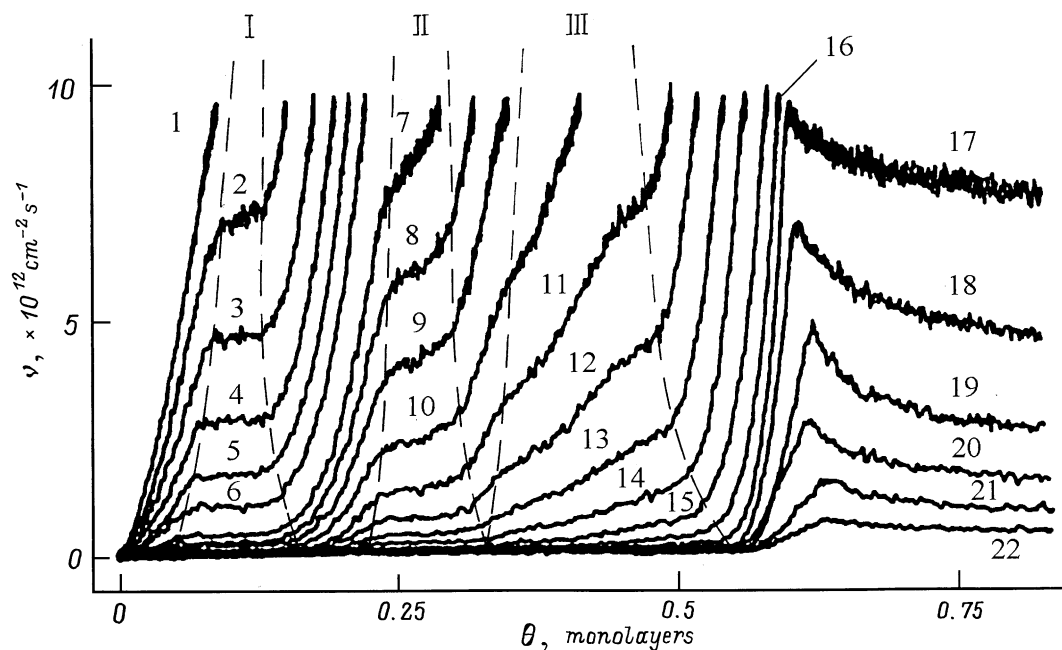


Рис. 3. Прямые изотермы для температур T , К: 1 — 1375; 2 — 1365; 3 — 1350; 4 — 1330; 5 — 1315; 6 — 1300; 7 — 1275; 8 — 1265; 9 — 1255; 10 — 1235; 11 — 1215; 12 — 1200; 13 — 1175; 14 — 1155; 15 — 1135; 16 — 1110; 17 — 1080; 18 — 1045; 19 — 1025; 20 — 1005; 21 — 985; 22 — 965. $\nu_0 = 9.42 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

В заключение следует отметить, что согласно полученным ТД спектрам, адсорбционные структуры, образующиеся при больших покрытиях, термически менее стабильны, чем структуры, соответствующие более низким покрытиям. Из ТД спектров следует также, что силициды европия термически менее стабильны, чем адсорбционные фазы. Последним обусловлено то, что формирование границы раздела Eu-Si (111) происходит по механизму Странского-Крастанова: сначала образуется адсорбированная монослойная пленка металла, на которой затем растут трехмерные кристаллиты силицида европия.

2.3 ИТДС. Этим методом регистрировались два типа изотермических зависимостей потока ν десорбирующихся с поверхности атомов Eu от степени покрытия: прямые и обратные. При регистрации первых на чистую поверхность кремния, нагретого до заданной температуры, в определенный момент времени из испарителя направлялся поток ν_0 атомов европия. В области достаточно высоких температур это сопровождалось ростом степени покрытия от значения $\theta = 0$ в начальный момент времени до некоторой постоянной величины $\theta = \theta_0$, зависящей от свойств системы Eu-Si (111), температуры и потока ν_0 . В точке $\theta = \theta_0$ имеет место равенство $\nu_0 = \nu$, свидетельствующее об установлении равновесия между поверхностью и газовой фазой. Это — адсорбционная стадия взаимодействия между европием и поверхностью кремния, на которой образование силицида еще не происходит. При более низких температурах равенство потоков ν и ν_0 не достигается ни при каких покрытиях, т.е. всегда $\nu < \nu_0$. Последнее обуславли-

вает неограниченный рост пленки силицида на стадии силицидообразования, которая следует за адсорбционной стадией.

Обратные изотермы регистрировались только для адсорбционной стадии. Это осуществлялось путем прекращения доступа на поверхность кремния атомного пучка европия в точке прямой изотермы, в которой $\theta = \theta_0$ и $\nu = \nu_0$.

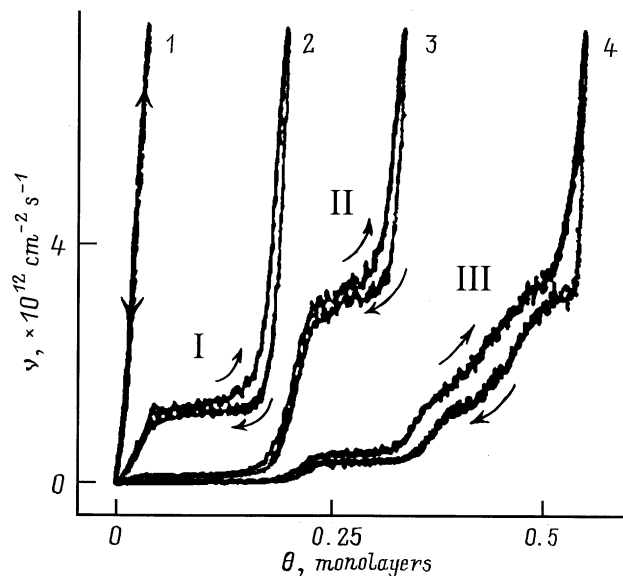


Рис. 4. Сравнение прямых и обратных изотерм. $\nu_0 = 7.84 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. T , К: 1 — 1385; 2 — 1300; 3 — 1235; 4 — 1175.

На рис. 3 приведено семейство прямых изотерм, параметром которого является температура кристалла. На рис. 4 для трех значений температуры приведены обратные изотермы вместе с прямыми. Из этого рисунка следует, что основные особенности тех и других совпадают. Отличие состоит лишь в том, что значения потоков ν для обратных изотерм несколько меньше аналогичных значений для прямых изотерм при одних и тех же покрытиях. Физический смысл этого различия будет рассмотрен позднее.

Из рис. 3 и 4 следует, что изотермы при переходе из одной области температур в другую претерпевают существенные изменения. Так, при самых высоких исследованных нами температурах, при которых покрытие θ_0 не превышает величины 0.06, изотермы монотонны и близки к линейным. Это свидетельствует о том, что порядок десорбционной кинетики в этой области температур равен единице, т.е. что уравнение для скорости десорбции может быть записано в виде [16]

$$\nu = CN^x \exp(-E_d/kT), \quad (2)$$

где $x = 1$.

В области более низких температур на изотермах появляется участок I, на котором скорость десорбции очень слабо зависит от концентрации атомов Eu. Величина x из уравнения (2), оцененная для этого участка, близка к 0.1. Эти данные свидетельствуют о том, что кинетика десорбции на рассматриваемом участке приближенно может быть описана кинетическим уравнением нулевого порядка. Нулевой порядок десорбционной кинетики большинство теорий предсказывает для таких адсорбированных слоев, которые образованы 2D-островками и 2D-газом [16–19]. Для них показатель x из уравнения (2) равен нулю тогда, когда в адсорбированном слое есть равновесие между 2D-газом и 2D-островками. В свою очередь такое равновесие будет в том случае, когда диффузионная длина X_S одиночных атомов много больше расстояния L между островками. При выполнении последнего условия величина E_d , входящая в уравнения (1) и (2), равна энергии E_0 , необходимой для удаления краевых атомов островков в вакуум.

Ряд экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе, дает основание считать, что участок I изотерм действительно обусловлен десорбцией атомов европия из адсорбированного слоя, образованного 2D-островками и 2D-газом, которые находятся в равновесии друг с другом. К таким результатам следует отнести в первую очередь данные структурных исследований, из которых следует, что область покрытий, в которой формируется термически очень устойчивая островковая структура 3×2 , полностью охватывает участок I изотерм. К этим результатам относится также слабая зависимость потока ν на участке I от потока ν_0 : в проведенных экспериментах различие в скоростях десорбции для прямой и обратной ветвей изотерм не превышало 10%. Наконец, заслуживает быть отмеченной очень слабая зависимость потока ν от степени покрытия. Все

приведенные факты дают основание предполагать, что на рассматриваемом участке изотерм десорбция атомов Eu с поверхности происходит из адсорбированного слоя, состоящего из 2D-островков, которые имеют структуру 3×2 , и одиночных атомов Eu, и что диффузионная длина последних существенно превосходит расстояние между островками. Из этого следует, что используя полученные в работе данные и уравнение (1), можно определить величину энергии, необходимой для удаления краевых атомов островков со структурой 3×2 в вакуум.

В области покрытий $0.23 \leq \theta \leq 0.32$ на изотермах (рис. 3) наблюдается второй пологий участок. Он отличается от первого более значительной зависимостью величины ν от степени покрытия. Оценка параметра x для него дала значение $x = 0.4$. На этом основании можно было бы предполагать, что на рассматриваемом участке реализуется десорбционная кинетика половинного порядка. Как известно [16,17,20], величину $x = 1/2$ теории предсказывают для адсорбированных слоев, в которых нет равновесия между 2D-островками и 2D-газом, т.е. когда $X_S < L$. Однако сравнение прямых и обратных изотерм (изотермы 2 рис. 4) показывают, что различие в потоках ν для них такое же небольшое ($\leq 10\%$), как и на первом участке. Этот факт позволяет предположить, что второй участок изотерм, так же как и первый, обусловлен десорбцией атомов Eu из адсорбированного слоя, состоящего из 2D-островков и 2D-газа, которые находятся в равновесии друг с другом или близки к нему. Более сильная, чем на первом участке, зависимость потока ν от θ может вызываться, по-видимому, одновременной десорбцией атомов Eu из нескольких поверхностных структур, которые имеют различную термическую стабильность и вклад которых в поток ν зависит от степени покрытия. Такое предположение подтверждается ТД спектрами. Действительно, как уже отмечалось в разделе 2.2, адсорбционные пики в спектрах перекрываются. Это перекрытие минимально между пиками A_1 и A_2 , что и обеспечивает слабую зависимость потока ν от величины θ на участке I изотерм. Перекрытие же пиков A_2 и $A_3 + A_4$ существенно больше. Оно обуславливает более значительную зависимость потока ν от степени покрытия на втором участке изотерм. Такой вывод подтверждается также данными, полученными с помощью ДМЭ. Так, из таблицы, в которой приведены эти данные, следует, что в интервале покрытий $0.23 < \theta < 0.32$, соответствующем участку II изотерм, происходит формирование двух поверхностных структур с дифракционными картинками (3×1) и (5×1) .

На основании сказанного относительно второго участка изотерм можно предположить, что в интервале соответствующих ему покрытий определяемая с помощью уравнения (2) энергия активации десорбции будет равна энергии E_0 .

В интервале покрытий $0.34 \leq \theta \leq 0.53$ на изотермах наблюдается третий участок, для которого различие между прямыми и обратными изотермами, также как и для предыдущих участков, не превышает 10%. Относительно

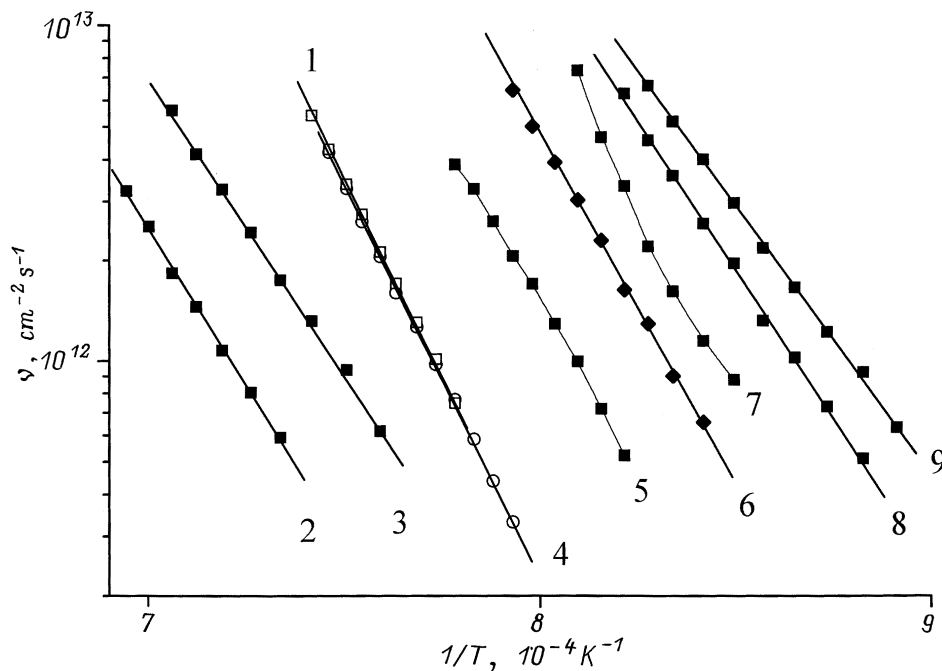


Рис. 5. Графики Аррениуса, полученные с помощью метода ТДС (зависимость 1) и метода ИТДС (зависимости 2–9). Значения θ : 2 — 0.007; 3 — 0.016; 4 — 0.12; 5 — 0.20; 6 — 0.25; 7 — 0.35; 8 — 0.44; 9 — 0.49.

участка III можно высказать те же замечания и предположения, которые были сделаны при рассмотрении участка II.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные методами ИТДС, ТДС и ДМЭ, и их анализ дают основание считать, что при высоких температурах, при которых регистрировались изотермы, на поверхности кремния образуются домены, структура которых зависит от общей концентрации атомов Eu на поверхности. Кроме того, из анализа следует, что с помощью изотерм можно определять энергию связи с поверхностью кремния одиночных адсорбированных атомов Eu и энергию удаления краевых атомов Eu из островков в вакуум. Такие определения были проведены в настоящей работе путем регистрации серий изотерм, подобных приведенной на рис. 3, и построения с их помощью зависимостей вида $\ln \nu = f(1/T)_{\theta=\text{const}}$. Согласно уравнениям (1) и (2), тангенс угла наклона этих зависимостей равен E_d . На рис. 5 приведены полученные результаты для некоторых значений θ . Видно, что графики $\ln \nu = f(1/T)$ линейны при очень малых покрытиях, когда скорость десорбции описывается кинетическим уравнением первого порядка, и в тех интервалах величины θ , которые охватывают отмеченные выше три участка изотерм. При промежуточных покрытиях выше участка изотерм. При промежуточных покрытиях графики Аррениуса нелинейны (кривые 5, 7 рис. 5). Поэтому для этих покрытий определение параметра E_d произввести невозможно.

На рис. 6 приведена концентрационная зависимость величины E_d . Она обладает рядом характерных особенностей. При малых покрытиях ($\theta \leq 0.03$), при которых скорость десорбции описывается кинетическим уравне-

нием первого порядка, а величина E_d является энергией активации десорбции одиночных атомов, наблюдается ее зависимость от степени покрытия. По мнению авторов, эта зависимость отражает постепенное заполнение поверхностных состояний. При этом вначале заполняются самые глубокие центры, а затем по мере увеличения концентрации N более мелкие.

В области покрытий, соответствующих рассмотренным выше участкам I–III, значения величины E_d , полученные для прямых и обратных изотерм, совпадают. Это совпадение является еще одним свидетельством в пользу того, что адсорбированный слой на поверхности Si (111) находится в состоянии, близком к равновесному.

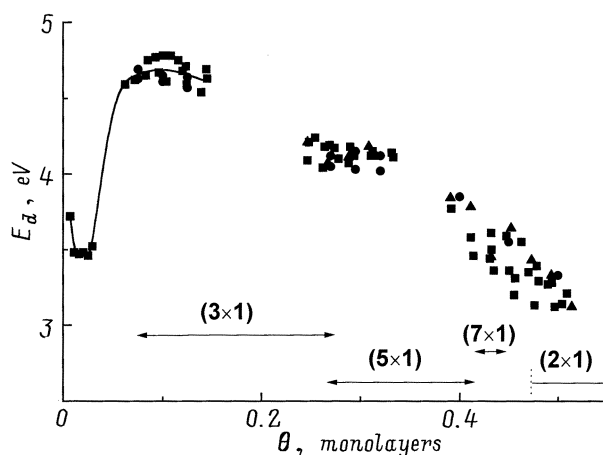


Рис. 6. Зависимость энергии активации десорбции E_d от степени покрытия.

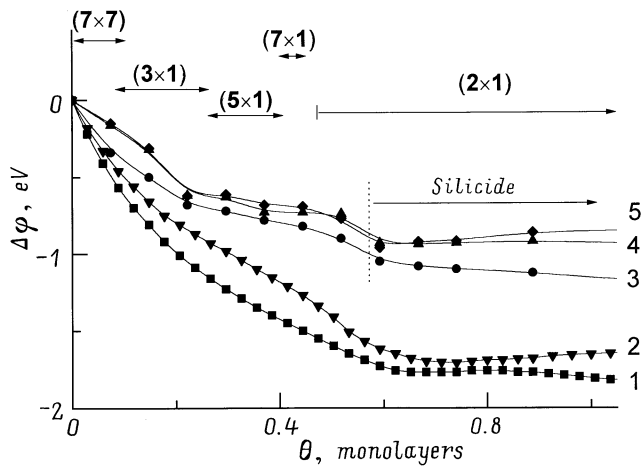


Рис. 7. Зависимости величины $\Delta\varphi$ от степени покрытия при различных температурах, при которых европий наносился на поверхность кремния: 1 — 300; 2 — 500; 3 — 800; 4 — 900; 5 — 1000 К.

Переход от одиночных атомов к участку I изотерм сопровождается значительным (на ~ 1.2 eV) увеличением энергии E_d . Это увеличение указывает на то, что на этом участке действительно происходит образование 2D-доменов. В пользу этого свидетельствуют также результаты определения величин C для одиночных атомов [уравнение (2) с $x = 1$] и для участка I [уравнение (1)]. В первом случае величина C равна $(1-6) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, во втором — $1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Столь значительный ее рост отражает увеличение степени локализации атомов Eu, происходящее при образовании двумерных островков.

Величина E_0 на участках I и II от степени покрытия не зависит. Для первого из них этот факт можно было прогнозировать, поскольку в области покрытий, которую охватывает этот участок ($0.06 \leq \theta \leq 0.15$), формируются домены одной структуры. На втором же участке формируются две структуры: 3×1 и 5×1 . Поэтому независимость величины E_0 от θ для него означает, что для структур 3×1 и 5×1 энергии удаления атомов из островков в вакуум примерно равны. Их же отличие от аналогичной величины для первого участка является подтверждением сделанного в п. 2.1 предположения, что дифракционная картина (3×1), наблюдающаяся в интервале покрытий $0.07 \leq \theta \leq 0.27$, на самом деле может соответствовать двум разным структурам в прямом пространстве: 3×2 при покрытиях $0.07 \leq \theta \leq 0.17$ и 3×1 в области $0.17 \leq \theta \leq 0.27$. Такое предположение подтверждается общим ходом зависимости $E_0 = f(\theta)$, согласно которому переход к более плотным двумерным структурам сопровождается уменьшением энергии E_0 . Такое же уменьшение имеет место и на участке III, в пределах которого наблюдается последовательность фазовых переходов $5 \times 1 \rightarrow 7 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$.

Минимальное измеренное значение E_0 равно $E_{\min} = 3.15$ eV. Оно получено при покрытии $\theta \cong 0.5$, при котором регистрировались рефлексы только одной

структуры 2×1 . Величина E_{\min} меньше энергии активации десорбции одиночных атомов (3.5–3.7 eV), измеренной при малых покрытиях. Возможный физический смысл указанного различия в энергиях будет рассмотрен в разделе "Обсуждение результатов".

2.4. КРП. На рис. 7 приведены зависимости $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0 = f(\theta)$ (φ_0 — работа выхода чистого кремния, φ — работа выхода при степени покрытия θ) для ряда температур, при которых европий наносился на кремний. Из него следует, что при всех температурах основное изменение работа выхода претерпевает в области покрытий $0 < \theta < 0.65$, т.е. в той области, в которой в основном происходит формирование адсорбированного слоя. Повышение температуры кристалла приводит к уменьшению величины этого изменения, т.е. к росту работы выхода. При всех покрытиях этот рост настолько значителен (рис. 7), что его нельзя объяснить простым упорядочением адсорбированной пленки европия, при котором работа выхода может измениться всего на несколько сотых долей электронвольта [21]. На основании сказанного естественно предположить, что рост работы выхода при увеличении температуры связан с реконструкцией поверхности кремния, происходящей при упорядочении адсорбированного слоя европия. Это означает, что дифракционные картины, наблюдавшиеся после осаждения европия на подогретый кристалл (п. 2.1), на самом деле отражают согласованное расположение атомов Eu и верхнего слоя атомов Si. Как известно [7,8], такие структуры в современной литературе получили название "реконструкций". Из результатов измерений работы выхода, приведенных на рис. 7, следует, что для системы Eu–Si(111) образование таких реконструкций является термически активированным процессом. Из этих результатов вытекает также предположение, что структурированный вид зависимостей $\Delta\varphi = f(\theta)$ для $\theta < 0.65$ и $T \geq 800$ К обусловлен образованием в разных интервалах покрытий реконструкций, отличающихся по структуре и работе выхода. В целом полученные с помощью метода КРП результаты и выводы, вытекающие из них, согласуются со структурными данными (п. 2.1). Но есть количественные отличия. Так, согласно ДМЭ, упорядочение адсорбированного слоя происходит при температурах, превышающих 750 К. В то же время структурирование зависимостей $\Delta\varphi = f(\theta)$ начинается уже при 500 К. При 800 К оно значительно усиливается и заканчивается при 900 К. Последнее следует из совпадения значений $\Delta\varphi$ для температур 900 и 1000 К. Из всего сказанного вытекает, что появление особенностей на зависимостях $\Delta\varphi = f(\theta)$ при повышенных температурах можно связать с образованием 2D-островков различной структуры, зависящей от общей концентрации атомов Eu на поверхности. Однако если сопоставить интервалы покрытий, в которых наблюдаются те или иные особенности на зависимостях рис. 7, с аналогичными интервалами для дифракционных картин, то можно сразу убедиться, что соответствия нет. Более того, количество особенностей на кривых

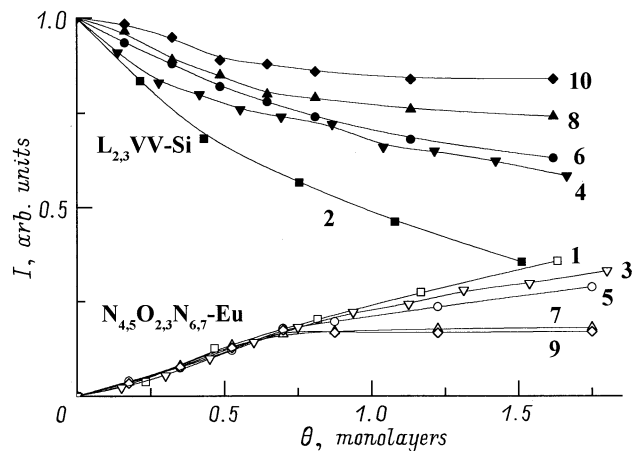


Рис. 8. Зависимости амплитуд Оже-пигов $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ (104 eV) европия (графики 1, 3, 5, 7, 9) и $L_{2,3}VV$ (92 eV) кремния (2, 4, 6, 8, 10) от степени покрытия. Осаждение европия на поверхность кремния производилось при температурах: 1, 2 — 300; 3, 4 — 500; 5, 6 — 800; 7, 8 — 900; 9, 10 — 1000 K

$\Delta\varphi = f(\theta)$ меньше числа структур. На основании этого можно предположить, что работы выхода части двумерных островков либо равны, либо близки друг к другу. Близость работ выхода можно ожидать, в первую очередь, для островков, образующихся при покрытиях $\theta > 0.2$, при которых изменение величины $\Delta\varphi$ с ростом величины θ существенно меньше, чем при $\theta < 0.2$.

2.5. ЭОС. На рис. 8 приведены концентрационные зависимости амплитуд Оже-пигов Eu и Si для ряда температур, при которых европий наносился на кремний. Обращает на себя внимание существенно различное влияние изменения температуры подложки на величину Оже-сигналов. В этом отношении вся исследованная область покрытий может быть четко разделена на две подобласти: $\theta < 0.7$ и $\theta > 0.7$. В первой из них Оже-сигнал европия не зависит от температуры, в то время как аналогичная величина для кремния при увеличении температуры возрастает. Этот рост связан, по-видимому, с тем, что с увеличением температуры усиливается реконструкция поверхности кремния, вызываемая адсорбированным слоем атомов Eu. В результате этого может измениться как химическое, так и электронное окружение атомов Eu и Si. Это изменение может по-разному сказываться на величинах Оже-линий $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ -Eu и $L_{2,3}VV$ -Si. В первом случае выход Оже-электронов обусловлен внутриатомными переходами, на который отмеченные изменения состояния атомов Eu будут оказывать скорее всего слабое влияние. Во втором же случае Оже-процессы происходят с участием валентных электронов, состояние которых может существенно измениться при реконструкции поверхности подложки. Высказанные предположения подтверждаются наблюдениями за формой Оже-пигов Eu и Si. Они показали, что форма пиков $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ -Eu не меняется. В то же время положительный выброс пика $L_{2,3}VV$ -Si при увеличении температуры сдвигается в сторону низких

энергий на 0.05 eV. Приведенная трактовка результатов полностью согласуется с данными, полученными методом КРП (п. 2.4). При $\theta > 0.7$ рост температуры от комнатной к более высоким значениям сопровождается увеличением Оже-сигнала кремния и уменьшением сигнала европия. Эти изменения обусловлены процессами перемешивания атомов Eu и Si, происходящими при образовании пленки силцида (см. п. 2.2).

3. Обсуждение результатов

Поскольку большая часть экспериментальных результатов уже обсуждена в процессе их описания, то настоящий раздел будет ограничен сравнением кинетики термодесорбции для прямых и обратных изотерм, а также рассмотрением концентрационной зависимости энергии активации десорбции E_d атомов Eu из разных поверхностных структур.

3.1. Прямые и обратные изотермы. В п. 2.3 было показано, что ход прямых и обратных изотерм на участках I–III различен. Для выяснения физического смысла этого различия необходимо рассмотреть, как зависит концентрация n атомов 2D-газа в какой-либо точке поверхности от ее расстояния от краев двумерных островков. Это рассмотрение может быть ограничено простейшим случаем длинных и параллельных границ островков [22]. Для него концентрация n запишется в виде [23]

$$n = n_0 \left[\frac{\nu_0}{\nu_p} - \frac{\nu_0 - \nu_p}{\nu_p} \cdot \frac{\text{ch} \left(\frac{\sqrt{2}X/X_S}{L} \right)}{\text{ch} \left(\frac{\sqrt{2}L/2X_S}{L} \right)} \right], \quad (3)$$

где n_0 — равновесная концентрация адатомов вблизи границы островка, ν_p — соответствующий ему равновесный поток, X — расстояние, отсчитываемое от средней точки между границами островков (рис. 9), L — расстояние между границами. Анализ выражения (3) для прямых

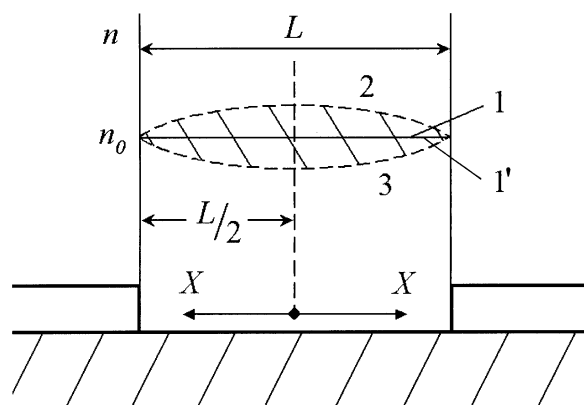


Рис. 9. Распределение атомов 2D-газа по поверхности при различных значениях X_S/L и ν_0 : 1 — $X_S/L \gg 1$, $\nu_0 = 0$; 1' — $X_S/L \gg 1$, $\nu_0 \neq 0$; 2 — $X_S/L < 1$, $\nu_0 \neq 0$; 3 — $X_S/L < 1$, $\nu_0 = 0$.

($\nu_0 > \nu_p$ — рост островков) и обратных ($\nu_0 = 0$ — испарение островков) изотерм показал, что когда $X_S \gg L$, то концентрация n равна равновесной во всех точках как при $\nu_0 \neq 0$, так и при $\nu_0 = 0$ (прямые 1 и 1' на рис. 9). Если же $X_S < L$, то концентрация n будет висеть от координаты X так, как показано на рис. 9 кривыми 2 ($\nu_0 \neq 0$) и 3 ($\nu_0 = 0$). Видно, что между концентрациями n при $\nu_0 \neq 0$ и $\nu_0 = 0$ имеется существенное различие, особенно при малых X . Оно возрастает при уменьшении отношения X_S/L .

Поток ν атомов с поверхности полосы единичной длины и ширины L равен

$$\nu = 2k_d \int_0^{L/2} n dx, \quad (4)$$

где k_d — константа скорости десорбции. Из (4) следует, что разность потоков $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ для прямой и обратной изотерм пропорциональна площади фигуры, заштрихованной на рис. 9. Анализируя этот рисунок, а также уравнение (3), можно сделать два важных для экспериментальных исследований вывода. Во-первых, величина $\Delta\nu$ будет тем меньше, чем меньше зависимости 2 и 3 на рис. 9 отличаются друг от друга. Это отличие будет уменьшаться при увеличении отношения X_S/L . Во-вторых, одним из критериев применимости уравнения нулевого порядка (1) для описания скорости десорбции атомов из адсорбционного слоя, состоящего из двумерных островков и 2D-газа, и, в частности, для определения энергии удаления краевых атомов из 2D-островков в вакуум является равенство значений E_d , определяемых по прямым и обратным изотермам.

Применительно к результатам, описанным в настоящем сообщении, эти выводы означают, что в случае системы Eu–Si(111) адсорбированные слои, образованные двумерными островками и 2D-газом, в условиях проведенных экспериментов находятся в состояниях, близких к равновесному. Это следует, во-первых, из того, что на участках I–III изотерм величина $\Delta\nu$ не превышает 10% от потоков ν . Во-вторых, значения E_d , определенные по прямым и обратным изотермам, в пределах погрешностей экспериментов совпадают. Следовательно, уравнение (1) нулевого порядка может использоваться для приближенного описания скоростей десорбции в указанных выше областях покрытий. Сделанный вывод подтверждается ТД спектрами (п. 2.2).

3.2. Концентрационная зависимость энергии активации десорбции (рис. 6). Согласно этой зависимости, переход от одиночных атомов к структуре 3×2 (участок I рис. 3) сопровождается ростом величины E_d на 1–1.2 eV. Столь значительное ее увеличение может быть обусловлено либо прямым обменным взаимодействием между атомами Eu, либо реконструкцией подложки при образовании структуры 3×2 , либо тем и другим. На наш взгляд, анализ геометрии структуры 3×2 позволяет выделить главную из имеющихся возможностей. На рис. 10, а воспроизведена эта структура из уже

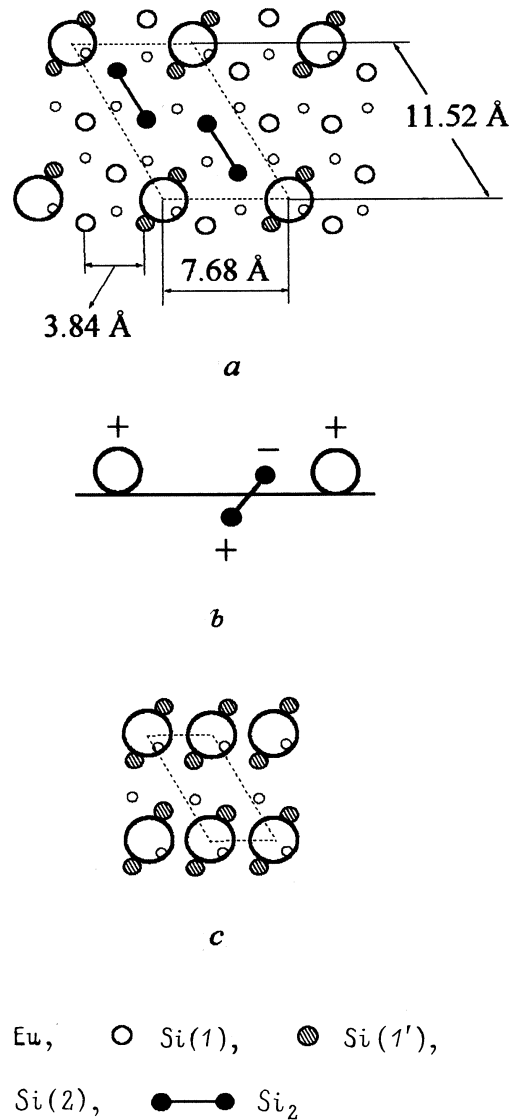


Рис. 10. Атомные модели 2D-структур 3×2 (a, b) и 2×1 (c) для системы Eu–Si(111). Si(1), Si(1') — атомы первого слоя подложки, не связанные с Eu и связанные с одним атомом Eu соответственно. Si(2) — атомы кремния второго слоя. Si₂ — два атома кремния, образующие димер.

упоминавшейся в п. 2.1 работы [7]. В этой работе на основании данных, полученных с помощью СТМ, предполагалось, что атомы адсорбата занимают адсорбционные центры типа "мостик" на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 . Из рис. 10, а следует, что расстояния между атомами металла в структуре 3×2 столь велики, что прямое обменное взаимодействие вряд ли может обеспечить рост величины E_d на 1–1.2 eV. Можно поэтому предполагать, что образование этой структуры сопровождается реконструкцией поверхности кремния. Ясно, что эта реконструкция должна быть такой, чтобы ее результатом было общее понижение энергии системы как целого и соответствующее ему повышение величины E_d . Одним из возможных вариантов перестройки поверх-

ности кремния может быть образование в элементарной ячейке структуры 3×2 двух димеров из тех атомов Si, которые не связаны непосредственно с атомами металла и которые, следовательно, имеют по одной свободной валентности. На рис. 10, *a* эти димеры выделены черным цветом. Атомы Si, образующие димеры, расположены несимметрично относительно положительно заряженных атомов Eu. Такая асимметрия может вызвать смещение зарядов от одного атома Si к другому, в результате чего димер превратится в диполь, отрицательный полюс которого будет направлен к ближайшему атому Eu. Притяжение этого полюса к положительно заряженному, выступающему над поверхностью атому металла должно привести, кроме того, к повороту оси диполей, в результате чего они будут направлены под некоторым углом к плоскости поверхности кристалла (рис. 10, *b*). Из рассмотренной модели следуют три важных для настоящей работы следствия. Во-первых, образование диполь-димеров может быть термически активированным процессом. Во-вторых, этот процесс должен сопровождаться повышением работы выхода поверхности. В-третьих, он будет сопровождаться изменением химического окружения как атомов адсорбата, так и атомов кремния. Смена окружения может сказаться как на форме Оже-линий, так и на их интенсивности. Как следует из раздела 2 настоящей статьи, все три вывода находятся в согласии с полученными нами экспериментальными данными. Это согласие дает основание считать адекватной предложенную димерно-дипольную модель. По своей сути она является моделью самоорганизации системы Eu–Si (111) в интервале покрытий $0 < \theta \leq 0.17$. Движущей силой этого процесса являются атомы Eu, а его конечной точкой — состояние системы с пониженной внутренней энергией. Полученные в работе экспериментальные данные дают возможность оценить вклад каждого диполя в понижение энергии системы, если как одиночные атомы Eu, так и атомы, образующие структуру 3×2 , занимают одинаковые адсорбционные центры. В этом случае величина понижения энергии, отнесенная к одному диполю, будет равна половине разности энергий E_d для структуры 3×2 и одиночных атомов. В случае системы Eu–Si (111) эта величина равна $(4.7 - 3.6)/2 = 0.55$ eV, где 3.6 eV — среднее значение величины E_d для 2D-газа (рис. 6).

Из зависимости $E_d = f(\theta)$ следует, что переход от структуры 3×2 к структурам с большей концентрацией атомов Eu сопровождается понижением величины E_d . Можно высказать некоторые предположения, касающиеся его природы. При увеличении концентрации атомов Eu будет уменьшаться количество атомов Si, не связанных непосредственно с атомами адсорбата и имеющих поэтому свободные валентности. Это приведет к уменьшению концентрации димеров, образующихся при упорядочении адсорбированного слоя европия, а следовательно, и к уменьшению величины E_d . Такое уменьшение будет продолжаться до тех пор, пока на поверхности не образуется структура, которая не содержит свободных, не связанных с атомами металла, атомов Si. И если атомы Eu в этой структуре занимают те же

самые адсорбционные центры, что и одиночные атомы, и если, с другой стороны, их взаимодействие друг с другом невелико, то тогда значение E_d для нее будет близко к аналогичной величине для 2D-газа: 3.5–3.7 eV. Такой структурой на нереконструированной поверхности Si (111) 1×1 могла бы быть структура 2×1 , показанная на рис. 10, *c*. Однако, как следует из рис. 6, в области покрытий $\theta \geq 0.47$, в которой наблюдается эта структура, величина E_d меньше аналогичной величины для 2D-газа. Такое различие в величинах E_d может означать, что либо адсорбционные центры в структуре 2×1 и 2D-газе не совпадают, либо образование димеров не является единственным механизмом реконструкции поверхности кремния.

Список литературы

- [1] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **21**, 19, 73 (1995).
- [2] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 2, 256 (1997).
- [3] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 9, 1672 (1997).
- [4] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **40**, 2, 371 (1998).
- [5] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **40**, 10, 1937 (1998).
- [6] R. Hofmann, W.A. Henle, F.P. Netzer. Phys. Rev. **B46**, 7, 3857 (1992).
- [7] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, U.O. Karlsson, J. Nogami, A.A. Baski, C.F. Quate. Phys. Rev. **B47**, 15, 9663 (1993).
- [8] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, U.O. Karlsson. Phys. Rev. **B48**, 15, 11 014 (1993).
- [9] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc. **133**, 4, 666 (1986).
- [10] М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **22**, 5, 1411 (1980).
- [11] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТТ **37**, 4, 1030 (1995).
- [12] W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. Surf. Sci. **254**, 182 (1991).
- [13] L. Ming, L. Grill, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. Surf. Sci. **375**, 1, 24 (1997).
- [14] А.Ю. Григорьев, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, С.А. Горюков, В.К. Адамчук. ФТТ **40**, 3, 562 (1998).
- [15] А.Ю. Григорьев, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, С.А. Горюков, В.К. Адамчук. Поверхность **8–9**, 146 (1998).
- [16] R. Kern, G. Le Lay, J.J. Metois. In: Current Topic in Materials Science. Vol. 3. Basic mechanisms in the early stages of epitaxy / Ed. by E. Kaldis. North-Holland (1979). P. 131–419.
- [17] G. Le Lay, M. Manneville, R. Kern. Surf. Sci. **65**, 1, 261 (1977).
- [18] J.A. Venables, M. Bienfait. Surf. Sci. **61**, 2, 667 (1976).
- [19] J.W. He. Chem. Phys. Lett. **151**, 1, 2, 27 (1988).
- [20] J.R. Arthur, A.Y. Cho. Surf. Sci. **36**, 2, 641 (1973).
- [21] A.G. Fedorus, A.G. Naumovets. Surf. Sci. **93**, 3, L98 (1980).
- [22] J. Hirth, G. Pound. J. Chem. Phys. **26**, 5, 1216 (1957).
- [23] Р.Ф. Стрикленд-Констэбл. Кинетика и механизм кристаллизации. Недра, Л. (1971), 412 с.