

Структура и электронные свойства пленок сурьмы на Mo(110)

© Д.А. Городецкий, Ю.П. Мельник, Д.П. Проскурин, В.А. Усенко

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03022 Киев, Украина

E-mail: pdp@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 10 февраля 2004 г.)

Исследованы структуры и электронные свойства сурьмы на поверхности Mo(110) в широком диапазоне покрытий. В субмонослойной области при комнатной температуре формируются упорядоченные с подложкой решетки адсорбата $p(2 \times 1)$, $p(1 \times 1)$, (1×3) и (1×2) . При покрытиях, больших монослойного, на поверхности растут трехмерные кристаллы сурьмы, ориентация которых определяется подложкой. Отжиг системы до температур выше 1000 К приводит к образованию структур, не возникающих в процессе конденсации. Одновременный анализ спектров характеристических потерь энергии электронов и работы выхода поверхности позволяет предположить формирование поверхностных сплавов молибдена и сурьмы.

1. Введение

Интерес к исследованию адсорбции элементов V группы на полупроводниках и металлах вызван несколькими причинами. Во-первых, элементы этой группы вызывают пассивацию поверхностей полупроводников. Конденсируясь на Si, Ge, InP и др. [1,2], они насыщают оборванные связи поверхностных атомов и подавляют протекание дальнейших химических реакций. Во-вторых, недавно было показано, что послыйный эпитаксиальный рост металлических пленок на металлических поверхностях может быть стимулирован использованием сурфактантов типа Sb, In, O₂ [3–6]. В частности, H.A. van der Vegt и др. [3], исследуя гомоэпитаксию Ag на Ag(111) в присутствии сурьмы, наблюдали послыйный рост пленки на протяжении 20 монослоев. Последующее напыление новой порции Sb возобновляло послыйный рост. Поэтому были выдвинуты предположения о связи поверхностно активных свойств сурьмы с ее сильной тенденцией к сегрегации. Однако, на данный момент механизмы растворения и сегрегации Sb на разных металлах до конца не изучены.

Очевидно, что поверхностная активность адатомов Sb зависит от их концентрации и положения на подложке, и предпосылкой для выяснения этой зависимости являются данные об атомной структуре поверхности. Однако, есть лишь относительно небольшое число публикаций, касающихся структуры субмонослойных пленок Sb на чистых металлических поверхностях [7–14]. В настоящей работе исследуются геометрия и электронные свойства пленок сурьмы на поверхности Mo(110). Информация о структуре пленок получена методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Изменение электронной структуры поверхности определялось методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), работа выхода поверхности — по изменению контактной разности потенциалов (КРП).

2. Методика эксперимента

Измерения были проведены в приборах двух типов. Спектры ХПЭЭ исследовались в металлической камере УСУ-4 с помощью четырехсетевого квазисферического анализатора задерживающего поля. Использование первичных электронов малых (~ 40 eV) энергий позволило повысить чувствительность методики к состоянию поверхности и выделить тонкую структуру спектра. В этой же камере можно было наблюдать и дифракционные картины. Однако более яркие и четкие картины были получены в стеклянной лампе с двухсетевым анализатором задерживающего поля. Изменение работы выхода $\Delta\phi$ в этих приборах определялось по изменению напряжения между катодом электронной пушки и исследуемым образцом при условии, что ток в цепи образца поддерживается постоянным, а рабочее напряжение соответствует почти полному отражению первичного пучка (метод контактной разности потенциалов в варианте Андерсона). Точность определения $\Delta\phi \sim 0.005$ eV. Вакуум при измерениях поддерживался на уровне $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Исследуемая поверхность молибдена была выведена с точностью $\sim 10'$ относительно плоскости (110). Образец подвергался стандартной процедуре очистки от углерода: прогревался при 1200 К в атмосфере кислорода (10^{-7} Torr) и периодически очищался от окислов вспышками до 2200 К. Источником атомов Sb служила платиновая трубка, заполненная металлической сурьмой. В зависимости от температуры трубки сурьма испаряется преимущественно в виде кластеров Sb₄ ($T \leq 800$ К) или в виде димеров Sb₂ ($T > 800$ К) [15].

При оценке количества осажденной сурьмы учитывалась корреляция результатов, полученных всеми методами. Степень покрытия (ϑ) в субмонослойной области определялась по отношению к концентрации поверхностных атомов на грани Mo(110). Относительное покрытие в многослойной пленке оценивалось по времени конденсации.

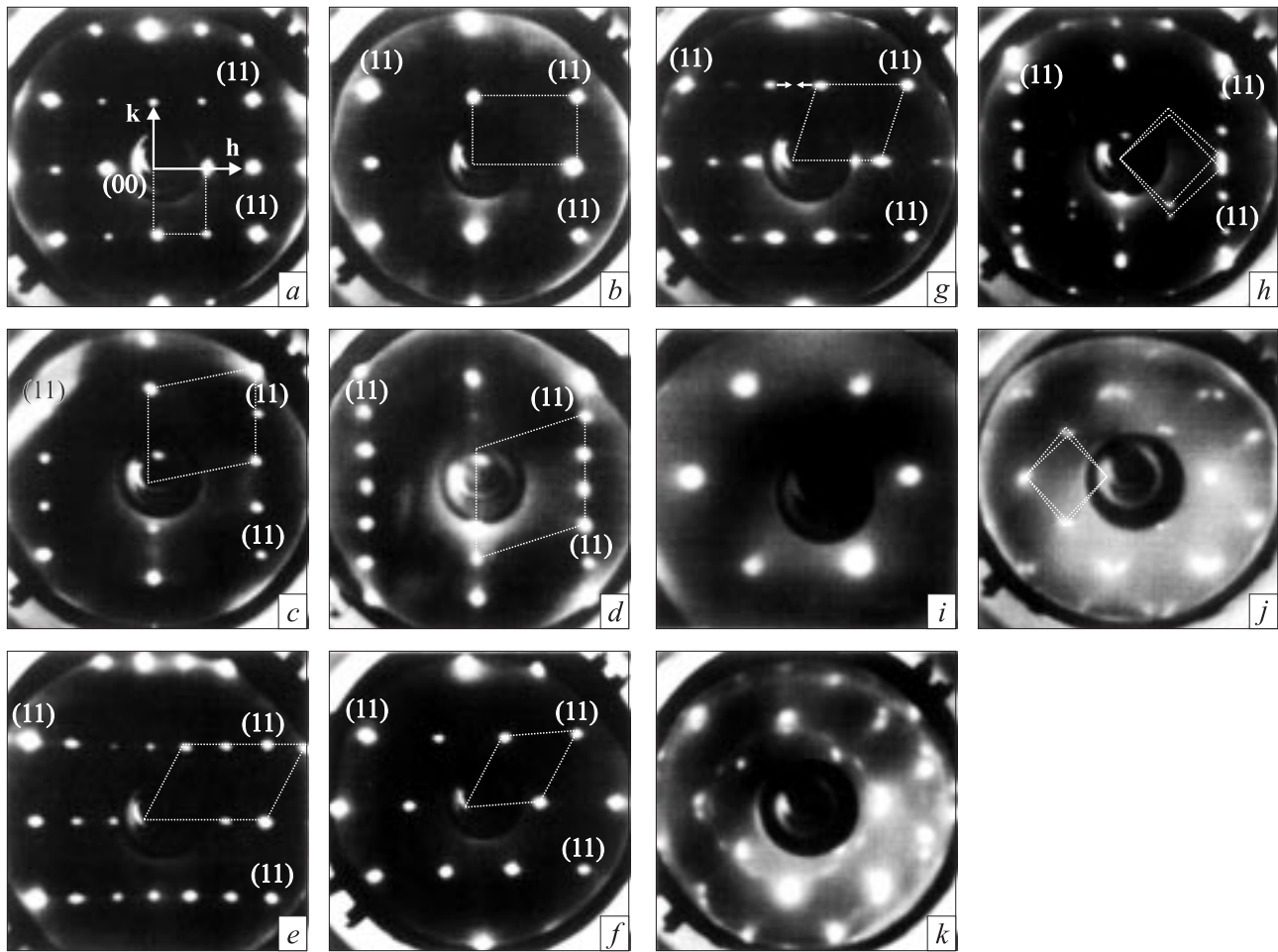


Рис. 1. Дифракционные картины, полученные при адсорбции сурьмы на Mo(110). *a-d* — картины, полученные при $T = 300$ К: $p(2 \times 1)$, $\vartheta = 0.25$ (*a*), $p(1 \times 1)$, $\vartheta = 0.5$ (*b*), $c(1 \times 3)$, $\vartheta = 0.67$ (*c*), $p(1 \times 2)$, $\vartheta = 0.75$ (*d*). *e-g* — картины, полученные после отжига монослойной пленки: $p(3 \times 1)$, $T_{\text{ann}} = 1220$ К (*e*), $c(3 \times 1)$, $T_{\text{ann}} = 1410$ К (*f*), „ $c(3 \times 1)$ “, $T_{\text{ann}} = 1700$ К (*g*), картина кристаллов на фоне первого слоя (*h*), картина Sb(100) (*i*), картина Sb(111) (*j*), картина порошковой структуры (*k*).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Субмонослойные пленки сурьмы на Mo(110).

3.1.1. Структура пленок Sb на Mo(110). $T = 300$ К. Дифракционные картины, отражающие структуру адсорбированного слоя Sb на Mo(110), приведены на рис. 1. Картины на рис. 1, *a-d* получены в процессе конденсации Sb на подложке, имеющей комнатную температуру. Картины отожженных пленок показаны на рис. 1, *e-g*. Картины трехмерных кристаллов — на рис. 1, *h-k*. Обозначение картин обусловлено выбором прямоугольной центрированной ячейки $c(1 \times 1)$, показанной на рис. 2, *a*, в качестве элементарной ячейки поверхностных атомов молибдена (соответствующие векторы \mathbf{h} и \mathbf{k} обратной решетки показаны на рис. 1, *a*). Названия дифракционных картин не всегда правильно отражают симметрию и периодичность решетки в прямом пространстве вследствие наличия на экране

дополнительных рефлексов, связанных с многократным рассеянием электронов. Поэтому на дифракционных картинах выделены элементарные ячейки, предлагаемые с учетом дополнительных данных и соответствующие, на наш взгляд, реальным структурам.

Первая дифракционная картина $p(2 \times 1)$, появляющаяся на экране электронографа в процессе конденсации и связанная с образованием упорядоченного слоя адсорбированных атомов, представлена на рис. 1, *a*. С ростом концентрации сурьмы рефлексы $(h + 1/2, k)$ угасают и картина $p(2 \times 1)$ преобразуется в $p(1 \times 1)$ (рис. 1, *b*). При увеличении плотности адатомов на фоне картины $p(1 \times 1)$ возникают и растут по интенсивности рефлексы картины $c(1 \times 3)$ (рис. 1, *c*), в то время как интенсивность рефлексов картины $p(1 \times 1)$ постепенно падает. Переход к следующей структуре происходит путем плавного смещения рефлексов $(h, k + 1/3)$ в направлении \mathbf{k} до образования картины $p(1 \times 2)$ (рис. 1, *d*). На этом формирование первого слоя завершается. Дальнейшая

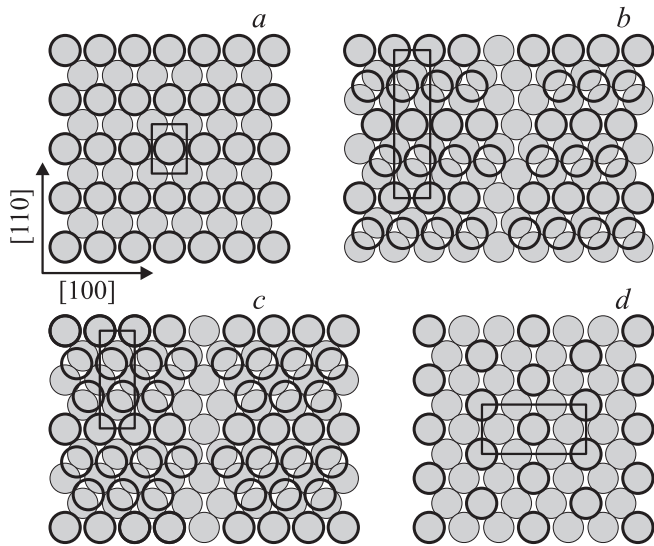


Рис. 2. Расположение атомов в структурах. *a* — $p(1 \times 1)$, *b* — (1×3) , *c* — (1×2) , *d* — $c(3 \times 1)$.

конденсация вызывает появление дифракционных картин от трехмерных кристаллов сурьмы.

Первые две картины ДМЭ связаны с образованием прямоугольных атомных решеток, согласованных с подложкой и имеющих степени покрытия $\vartheta = 0.25$ и 0.5 соответственно. В обеих структурах все атомы занимают эквивалентные места на подложке. Схемы их расположения в структуре $p(1 \times 1)$, соответствующей картине рис. 1, *b*, показана на рис. 2, *a*. Из-за малых дипольных моментов адатомов диполь-дипольное взаимодействие в пленке не способно сформировать изотропные гексагональные ячейки адсорбата, как это происходит в случае адсорбции цезия или бария на той же подложке [16,17]. Геометрия пленки определяется в значительной мере сильным влиянием потенциального рельефа поверхности, обусловленным ковалентным взаимодействием между адатомами и атомами подложки, а так же латеральным взаимодействием внутри пленки. Следует отметить, что расположение атомов Sb относительно атомов Mo на рис. 2, *a* является произвольным, поскольку картины ДМЭ позволяют определить только соотношения параметров элементарных ячеек подложки и адсорбированного слоя.

После образования структуры $p(1 \times 1)$ дальнейшая конденсация уже не может происходить на адсорбционных центрах, эквивалентных предыдущим (атомный радиус сурьмы больше атомного радиуса молибдена). Начинаются качественно новые преобразования пленки. Внедрение в пленку новых атомов вызывает смещение ранее адсорбированных атомов со своих мест. В результате такого уплотнения и освобождения части связей, первоначально насыщенных подложкой, появляется возможность прямого обменного взаимодействия адатомов. Конкуренция между латеральным ковалентным взаимодействием атомов в адсорбированном слое и их направ-

ленным взаимодействием с атомами подложки приводит к деформации элементарной ячейки решетки пленки и образованию структуры (1×3) (рис. 2, *b*) с $\vartheta = 0.67$, дающей картину $c(1 \times 3)$. Эта структура появляется в виде островков новой, более плотной фазы, и на экране наблюдаются рефлексы обеих фаз $p(1 \times 1)$ и (1×3) . По окончании перехода вся поверхность оказывается покрытой пленкой со структурой (1×3) и дальнейшее ее уплотнение происходит путем сжатия в направлении $[110]$ до получения решетки (1×2) с $\vartheta = 0.75$ (рис. 2, *c*, соответствующая дифракционная картина показана на рис. 1, *d*). Прimitивная элементарная ячейка этой решетки имеет вид ромба со стороной, равной постоянной молибдена (3.16 \AA).

На этом завершается заполнение монослоя с $\vartheta = 0.75$, и дальнейшая конденсация Sb происходит во втором и следующих слоях. Время достижения максимальной интенсивности картин $p(2 \times 1)$, $p(1 \times 1)$, $c(1 \times 3)$ и $p(1 \times 2)$ хорошо согласуется со степенью покрытия соответствующих структур ($\vartheta = 0.25, 0.5, 0.67$ и 0.75), что позволяет заменить шкалу времени конденсации шкалой концентрации.

3.1.2. Структура пленок Sb на Mo(110). $T = 77 \text{ K}$. Температура как мера кинетической энергии адатомов влияет на их подвижность и не меняет характера взаимодействия адатомов с подложкой и друг с другом. Для таких адсорбатов как Cs или Ba конденсация на охлажденной до 77 K подложке способствовала более ранней кристаллизации пленки и появлению новых структур [16,17], которые не могли образоваться при комнатной температуре вследствие недостаточной (по сравнению с кинетической) энергией связи между адатомами либо с соседними атомами подложки. При конденсации сурьмы на охлажденной жидким азотом подложке ситуация оказывается противоположной — рефлексы всех наблюдаемых дифракционных картин становятся диффузными, возникает высокий фон, что означает низкую упорядоченность пленок. Первой на экране появляется картина $p(1 \times 1)$, а не $p(2 \times 1)$, как было в случае напыления при комнатной температуре. Очевидно, это связано с малой подвижностью адатомов при $T = 77 \text{ K}$, а одного только латерального взаимодействия недостаточно для смещения и упорядочивания адатомов в виде решетки $p(2 \times 1)$. Поэтому сразу же формируется структура, образование которой обязано подавляющему влиянию связей адатомов с подложкой. С увеличением степени покрытия она путем фазового перехода первого рода преобразуется в структуру (1×3) , но этот процесс так и не завершается. Вероятно, при $\vartheta > 0.5$ одновременно с первым слоем начинает заполняться и второй слой адсорбата, атомы которого из-за недостаточной подвижности не могут внедриться в субмоноатомную пленку. При покрытиях порядка двух монослоев на дифракционных картинах можно увидеть только фон, свидетельствующий о полной неупорядоченности поверхности.

3.1.3. Спектры характеристических потерь. Как известно, спектроскопия ХПЭЭ позволяет исследовать как одночастичные, так и коллективные процессы, протекающие в приповерхностном слое. На рис. 3 показаны спектры, снятые при разных концентрациях адсорбата. Кривая *a* соответствует чистой грани Mo(110). Ее особенности детально рассматривались в работе [16] и поэтому здесь не обсуждаются.

Начало конденсации сурьмы сопровождается быстрым угасанием пиков 1.5, 5.5 и 8.8 eV (рис. 3, *a,b*), связанных с одночастичными переходами в поверхностные

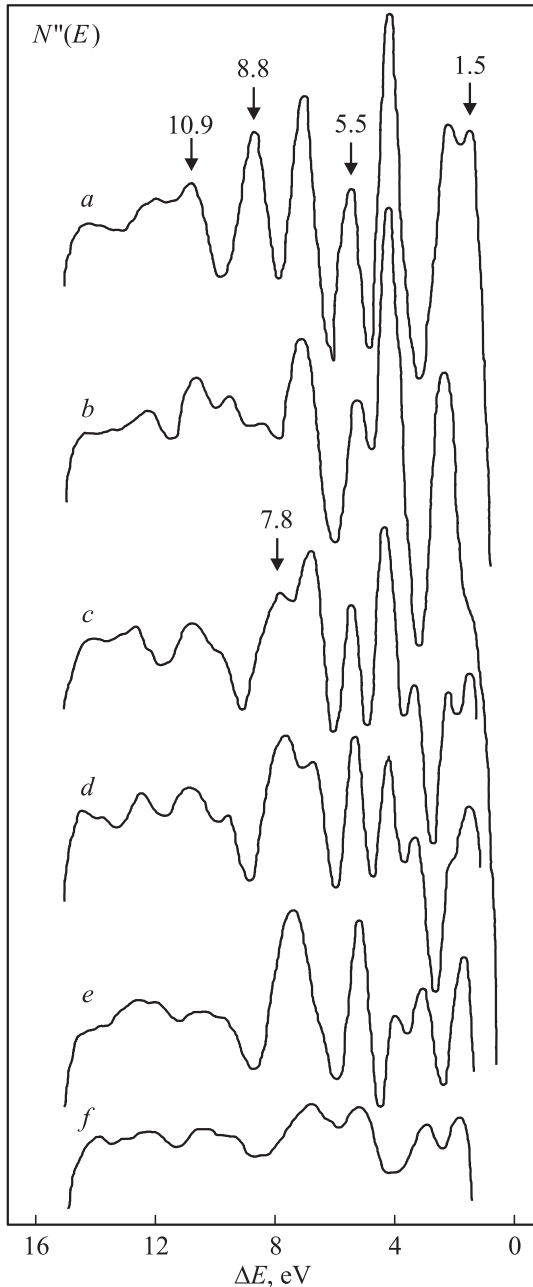


Рис. 3. Изменения спектров ХПЭЭ в процессе адсорбции сурьмы. *a* — $\vartheta = 0$, *b* — $\vartheta = 0.2$, *c* — $\vartheta = 0.6$, *d* — $\vartheta = 0.67$, *e* — $\vartheta = 0.75$, *f* — трехслойная пленка.

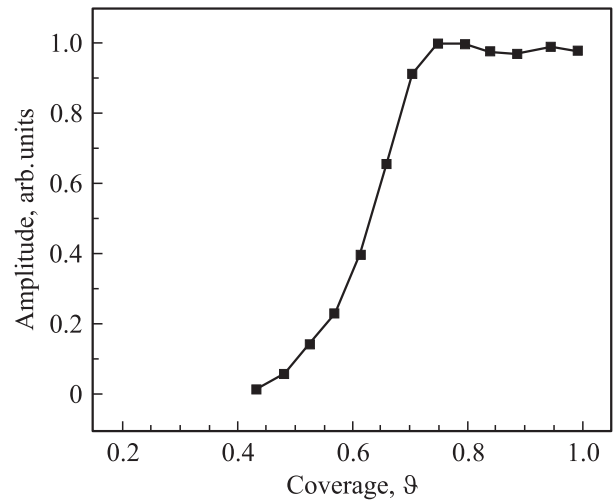


Рис. 4. Зависимость высоты пика 7.8 eV сурьмы от степени покрытия.

состояния Mo (1.5 и 5.5 eV) и возбуждением поверхностного плазмона *s*-электронной подсистемы металла (8.8 eV). При степени покрытия $\vartheta = 0.5$ появляется новый пик 7.8 eV (рис. 3, *c*), амплитуда которого растет с покрытием, как показано на рис. 4. Тот факт, что амплитуда пика растет только до образования на поверхности монослоя адатомов сурьмы, а затем практически не меняется, указывает на поверхностный характер новой потери. Подобный пик наблюдался в пленках Sb на поверхностях (100) GaAs, GaSb и InSb [18] и объяснялся переходом из заполненного поверхностного состояния в свободное состояние оборванной связи. Р. Ма и А.Д. Славин [8] наблюдали пик 7.4 eV в спектрах характеристических потерь поликристаллической сурьмы и связывали его с ионизационной линией Sb (O_1). На основании наших данных можно предложить следующую трактовку его природы. Появление в спектре пика 7.8 eV совпадает с началом фазового перехода от решетки $p(1 \times 1)$ к (1×3) . Во время перехода образуется новая более плотная структура, в которой устанавливаются ковалентные связи между адатомами. Происходит переход от системы одиночных атомов, взаимодействующих за счет дальнедействующих латеральных сил, к системе, в которой происходит коллективизация электронов пленки. Появление нового пика можно связать с началом возбуждения коллективных процессов в адсорбированном слое (поверхностных плазмонов). Качественно можно оценить энергии возбуждения плазмонов в пленке сурьмы в приближении свободных электронов. При условии возбуждения всех валентных электронов Sb для объемного плазмона получим значение 13.7 eV, для поверхностного — 9.7 eV, что близко к значениям, полученным в эксперименте.

3.1.4. Работа выхода. Зависимости работы выхода от концентрации сурьмы $\varphi(\vartheta)$ при температурах подложки 300 и 77 К представлены на рис. 5 (кривые *a*

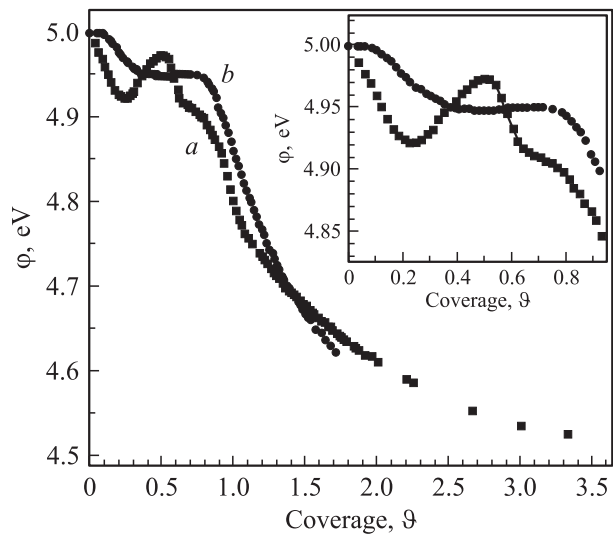


Рис. 5. Изменение работы выхода в процессе конденсации Sb на Mo(110): *a* — $T = 300$, *b* — 77 К.

и *b* соответственно). Особенности кривых хорошо коррелируют с изменениями структуры пленки. Несмотря на то что электроотрицательность сурьмы (1.9) больше электроотрицательности молибдена (1.8), на начальном этапе конденсации происходит понижение ϕ (кривая *a*). Оно связано с перераспределением электронной плотности системы адатом-подложка, вызванным увеличением шероховатости поверхностного слоя (эффект Смолуховского). Понижение работы выхода сопровождается формированием структуры $p(2 \times 1)$, дифракционная картина которой имеет максимальную интенсивность в минимуме ϕ . При дальнейшем уплотнении пленки происходит образование решетки $p(1 \times 1)$. По мере того как занимаемая ею площадь растет, работа выхода повышается вследствие большей электроотрицательности сурьмы, достигая максимума в конце этого процесса.

Следующая структура образуется в процессе фазового перехода и сопровождается линейным снижением работы выхода. Учитывая наше предположение о коллективизации электронов в структуре (1×3) , изменение работы выхода можно связать с переходом от системы одиночных изолированных атомов Sb к поверхностному слою, обладающему собственной зонной структурой. Островки новой фазы приобретают свойства сурьмы, имеющей меньшую работу выхода, чем молибден (110). С ростом их площади интегральная работа выхода снижается.

Следующий линейный участок кривой $\phi(\vartheta)$ соответствует сжатию пленки до образования плотноупакованного монослоя со структурой $p(1 \times 2)$.

И при $T = 300$ К, и при $T = 77$ К заполнение второго и последующих слоев ($\vartheta > 0.75$) вызывает существенное снижение работы выхода с постепенным выходом на уровень ~ 4.5 eV.

При азотных температурах начальное уменьшение работы выхода меньше (кривая *b*), и минимум ϕ не

образуется. Это связано, во-первых, с тем, что при 77 К, возможно, не все димеры сурьмы диссоциируют, снижая тем самым шероховатость поверхности, и, во-вторых, с тем, что однородной структуры $p(1 \times 1)$ по всей поверхности из-за плохой упорядоченности пленки так и не образуется.

3.1.5. Отжиг монослойной и субмонослойных пленок. Отжиг монослойной пленки Sb на Mo(110) до температур 300 – 610 К не вызывает каких-либо изменений структуры поверхности, а только увеличивает степень ее порядка. На дифракционных картинах понижается интенсивность фона, а рефлексы становятся четче. Далее при температурах 800 – 1070 К идет обратный по отношению к концентрации процесс, связанный с десорбцией части адсорбата с поверхности. Происходит постепенный переход от структуры (1×2) к (1×3) ($T_{\text{ann}} = 800$ – 980 К), а затем путем фазового перехода к $p(1 \times 1)$ ($T_{\text{ann}} = 1020$ – 1070 К), которая, однако, в данной ситуации в чистом виде не реализуется.

При более высоких температурах появляются картины, которые не наблюдались в процессе конденсации Sb при комнатной температуре. После некоторых сложных промежуточных картин при $T_{\text{ann}} = 1220$ К появляется картина $p(3 \times 1)$ (рис. 1, *e*). Далее с повышением температуры происходит сложное движение рефлексов в направлении $[100]$ и при $T_{\text{ann}} = 1410$ К на экране наблюдается картина $c(3 \times 1)$ (рис. 1, *f*).

При отжигах в интервале 1470 – 1700 К рефлексы $(h - 1/3, 1)$ и $(h + 1/3, 1)$ перемещаются в направлении **h** (рис. 1, *g*), образуя картину, которую условно обозначим как „ $c(3 \times 1)$ “. Этот процесс идет на фоне общего уменьшения интенсивности добавочных рефлексов, и при $T_{\text{ann}} = 1820$ К на экране остается картина чистой грани Mo(110).

Расшифровка картин, полученных в результате отжига, осложняется невозможностью точного определения концентрации атомов сурьмы, находящихся на поверхности. Во-первых, структуры, дающие картины $c(3 \times 1)$ и „ $c(3 \times 1)$ “, оказались островковыми. После конденсации на них дополнительной порции сурьмы на фоне картин $c(3 \times 1)$ и „ $c(3 \times 1)$ “ появляются рефлексы картины $p(2 \times 1)$, которую можно наблюдать только при конденсации на чистой поверхности молибдена. Во-вторых, в данном случае электронная Оже-спектроскопия не дает возможности оценить концентрацию адсорбата, поскольку изменения амплитуды Оже-сигнала могут быть связаны как с изменением количества адсорбата на поверхности, так и с внедрением атомов Sb в подложку. Это явление наблюдалось в системах Cu(111)–Sb [11] и Ag(111)–Sb [9] уже при комнатной температуре, а в системе Au(111)–Sb [8] — после небольшого отжига.

Новые высокотемпературные структуры оказались устойчивыми относительно конденсации дополнительных порций адсорбата при комнатной температуре. Однако, отжиг системы с дополнительной порцией адсорбата позволяет осуществить переход от более высокотемпературной фазы к менее высокотемпературной.

Так, из структуры „ $c(3 \times 1)$ “ после дополнительной конденсации ~ 0.2 монослоя и отжига до 1410 К получается структура $c(3 \times 1)$. Аналогичным образом из $c(3 \times 1)$ после конденсации ~ 0.3 монослоя и отжига до 1220 К получается структура $p(3 \times 1)$. А после еще одного напыления и отжига можно получить структуру $p(1 \times 1)$, и далее геометрия пленки начинает меняться в процессе конденсации уже как обычно при комнатной температуре. Таким образом, образующаяся при отжиге последовательность дифракционных картин отражает образование на поверхности структур с интегральной плотностью, понижающейся с ростом температуры отжига.

Отжиг субмонослойных пленок при температурах 300–610 К, как и отжиг монослоя, вызывает лишь улучшение порядка в пленке. При больших температурах отжига результат зависит от начального покрытия ϑ_{in} .

При $\vartheta_{in} \in [0.5, 0.75]$ смена дифракционных картин при повышении температуры происходит так же, как и при отжиге монослоя, однако температура появления картины $p(3 \times 1)$ оказывается ниже, чем в случае изначально монослойной пленки (< 1220 К).

В диапазоне начальных покрытий 0.33–0.5 при отжиге образуются только высокотемпературные структуры $c(3 \times 1)$ и „ $c(3 \times 1)$ “. А при покрытиях с $\vartheta_{in} < 0.33$ не удается получить картину $c(3 \times 1)$, и лишь при температуре 1550 К появляется картина „ $c(3 \times 1)$ “.

Таким образом, приходим к следующим результатам.

1) Структура, дающая картину $p(3 \times 1)$, получается при отжиге пленки, имеющей степень покрытия в интервале 0.5–0.67.

2) В структуре, которой соответствует картина $c(3 \times 1)$, интегральная степень покрытия находится в интервале 0.33–0.5.

3) В более высокотемпературных структурах („ $c(3 \times 1)$ “) интегральная степень покрытия меньше 0.33.

На основании этих данных можно выделить элементарные ячейки обратных решеток высокотемпературных структур. Выбор такой ячейки для структуры $p(3 \times 1)$ показан на рис. 1, *e*, что дает степень покрытия $\vartheta = 0.5$. Все остальные варианты дают значения ϑ либо меньше 0.5, либо больше 0.67. Элементарной ячейкой обратной решетки следующей структуры $c(3 \times 1)$ логично выбрать ячейку, показанную на рис. 1, *f* и дающую степень покрытия $\vartheta = 0.33$. Однако, при таком выборе элементарной ячейки возникают проблемы с расшифровкой структуры „ $c(3 \times 1)$ “. Ее появление связано со смещением дополнительных рефлексов (рис. 1, *g*) таким образом, что площадь элементарной обратной ячейки и, следовательно, плотность адатомов увеличиваются, несмотря на рост температуры и десорбцию части адсорбата.

Возникшее противоречие можно устранить, если учесть возможность сегрегации на поверхности атомов Sb, внедрившихся ранее в подложку. На рис. 6 показано изменение амплитуды Оже-линии сурьмы

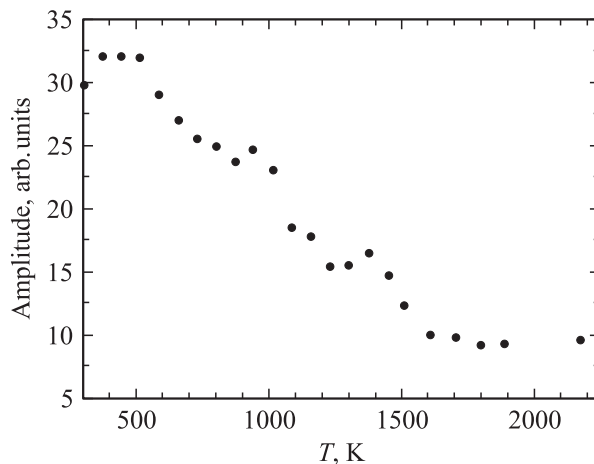


Рис. 6. Изменение амплитуды Оже-линии Sb (454 eV) при отжиге.

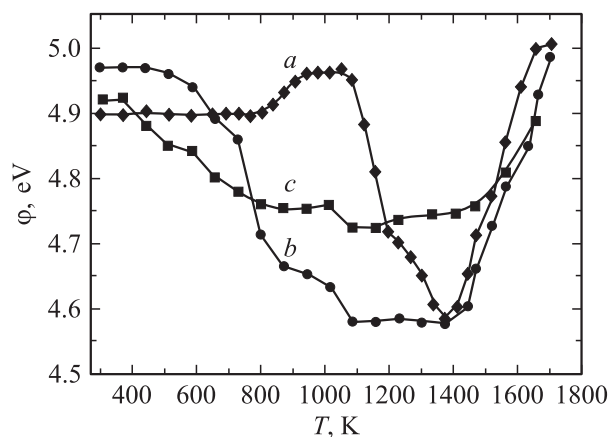


Рис. 7. Изменение работы выхода при отжиге системы Mo(110)/Sb. Начальная концентрация: $\vartheta_{in} = 0.75$ (a), 0.6 (b) и 0.25 (c).

$M_4N_{45}N_{45}$ (454 eV) в процессе отжига монослойной пленки Sb. В диапазоне температур 1270–1470 К, соответствующем температуре появления структуры $c(3 \times 1)$, амплитуда Оже-линии увеличивается, что может быть связано с увеличением числа адатомов на поверхности.

Изменения работы выхода $\varphi(T_{ann})$ при отжиге пленки с разными начальными концентрациями адсорбата показаны на рис. 7. Независимо от начального покрытия отжиг до $T_{ann} \sim 520$ К не приводит к заметному изменению φ (и структуры пленки). При больших температурах поведение системы зависит от начального покрытия.

Работа выхода монослойной пленки ($\vartheta = 0.75$, кривая a) при повышении температуры в интервале 800–1020 К изменяется в соответствии с десорбцией части адсорбата и переходом к менее плотным структурам: $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 3) \rightarrow p(1 \times 1)$. Выше 1070 К происходит образование высокотемпературных фаз, что сопровождается резким уменьшением φ . При $T_{ann} \sim 1200$ –1250 К,

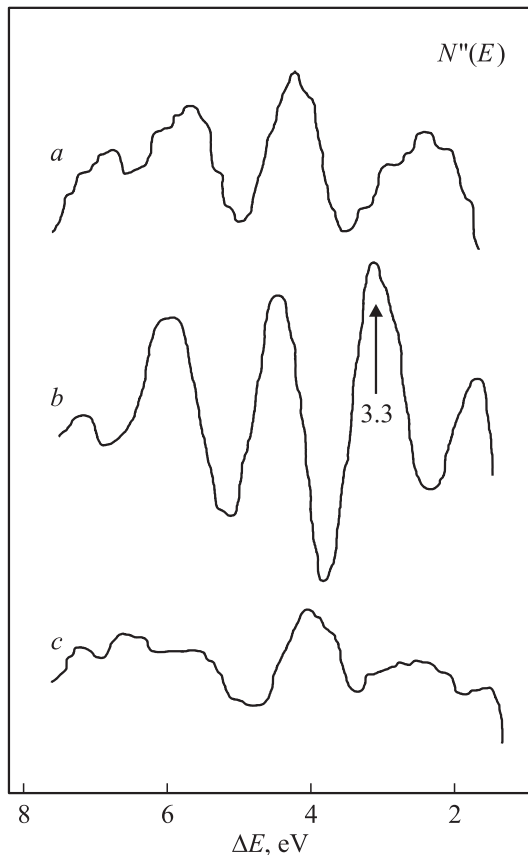


Рис. 8. Спектры ХПЭЭ системы Mo(110)/Sb, полученные после отжига до 1350 (а) 1410 (b) и 1470 К (с).

т.е. при образовании структуры $p(3 \times 1)$, на кривой $\varphi(T_{\text{ann}})$ появляется плечо, а минимум кривой (4.5–4.6 eV) соответствует $T_{\text{ann}} \sim 1410$ К, т.е. температуре образования структуры $c(3 \times 1)$. С ростом температуры от 1410 до 1820 К происходит повышение φ до уровня работы выхода чистой грани Mo(110).

При отжиге субмонослойной пленки ($\vartheta_{\text{in}} = 0.6$, кривая b) зависимость $\varphi(T_{\text{ann}})$ качественно повторяет предыдущую, однако уменьшение работы выхода начинается раньше, синхронно с началом образования структуры $p(3 \times 1)$. Кривая отжига пленки с $\vartheta_{\text{in}} = 0.25$ показана кривой c. В этом случае с ростом температуры на поверхности образуется островковая структура „ $c(3 \times 1)$ “, и за счет влияния открытой поверхности, имеющей большую работу выхода, зависимость $\varphi(\vartheta)$ проходит выше, чем в предыдущих случаях.

Изменение спектра ХПЭЭ (рис. 8) в процессе последовательного отжига монослойной пленки до 1070 К происходит в соответствии с десорбцией части адсорбата. В частности, с понижением плотности адатомов уменьшается амплитуда пика 7.8 eV. Полное разрушение плазмона происходит при переходе от структуры (1×3) к псевдоструктуре „ $p(1 \times 1)$ “. Далее при $T = 1410$ К, т.е. в момент образования структуры $c(3 \times 1)$, в спектре появляется новый пик с энергией 3.3 eV (кривая b на

рис. 8). С ростом температуры, пока поверхность имеет структуру $c(3 \times 1)$, пик сохраняется, однако быстро исчезает при переходе к структуре „ $c(3 \times 1)$ “ (кривая c на рис. 8).

Основными результатами, полученными при отжиге системы Mo(110)–Sb, являются: во-первых, появление структур, не наблюдавшихся при комнатной температуре; во-вторых, устойчивость этих структур по отношению к конденсации на них новых порций адсорбата; в-третьих, значительное понижение работы выхода при их образовании; в-четвертых, появление в спектре характеристических потерь пика с энергией 3.3 eV, который регистрируется только во время существования структуры $c(3 \times 1)$.

Можно предположить, что на поверхности образуется новое химическое соединение или сплав. Известно, что отжиг 1/3 ML сурьмы на грани Ag(111) приводит к реконструкции поверхности с образованием структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb [19]. Аналогичная реконструкция происходит и на поверхности Cu(111), но при более высокой температуре (725 К). В обеих структурах атомы Sb внедряются в подложку, замещая атомы адсорбата и образуя поверхностные сплавы.

Учитывая наши данные о работе выхода и изменении спектров ХПЭЭ в процессе отжига системы Mo(110)/Sb, можно предположить, что аналогичные сплавы образуются и на поверхности молибдена. Реконструкцией поверхности и внедрением атомов Sb в подложку можно объяснить резкое снижение работы выхода при образовании структур $p(3 \times 1)$ и $c(3 \times 1)$, а также появление нового пика в спектре ХПЭЭ. Отличие нашей системы от упомянутых выше состоит в значительно более высокой температуре образования сплава, что может быть связано с большей величиной поверхностного натяжения поверхности Mo(110) (σ) ($\sigma_{\text{Ag}(111)} = 1.250$ kJ/mol, $\sigma_{\text{Cu}(111)} = 1.825$ kJ/mol, $\sigma_{\text{Mo}(110)} = 3.000$ kJ/mol [20]).

3.2. Многослойные пленки. Кристаллы. Конденсация атомов сурьмы во втором и последующих слоях позволяет получить различные кристаллы Sb. В природе α -сурьма имеет ромбоэдрическую решетку со стороной 4.475 Å и углом $56^\circ 54'$ [21]. Также ее можно описать решеткой типа NaCl со стороной 6.32 Å и углом $87^\circ 42'$, в которой атомы, находящиеся на серединах ребер, сдвинуты вдоль диагонали куба. Поэтому далее для удобства будут использованы обозначения, привязанные к решетке типа NaCl.

При конденсации адсорбата на монослойной пленке на фоне дифракционной картины $p(1 \times 2)$ появляются новые рефлексы (рис. 1, h), принадлежащие кристаллам Sb. Кристаллическая пленка состоит из зеркальных доменов, составляющих друг с другом угол $\sim 9^\circ 30'$. Одновременное присутствие на экране рефлексов монослоя и кристаллов при отсутствии рефлексов двойного рассеяния указывает на механизм роста Странски–Крастанова (кристаллы на монослойной пленке). При интегральном покрытии ~ 4 ML остаются только рефлексы кристаллов. Как видно из рис. 1, h, решетка кри-

сталлов практически согласована с подложкой в направлении Mo[100], что дает возможность достаточно точно установить ее параметры. Кристаллы Sb растут так, что их грань (100) ((110) ромбоэдрической решетки) параллельна поверхности подложки. Кристаллы несколько деформированы — константы грани (100) равны 4.24 и 4.63 Å вместо 4.26 и 4.47 Å в природной сурьме, а угол между векторами $\sim 90^\circ$ вместо 87° . Постоянная кристаллов в направлении Mo[100] равна ~ 6.28 Å, что очень близко к значению удвоенной константы подложки (6.315 Å) в этом же направлении.

Другую ориентацию кристаллов можно получить отжигом ($T_{\text{анн}} \sim 600$ К) пленки, напыленной на структуры $p(3 \times 1)$ или $c(3 \times 1)$ при условии, что на подложке будет дополнительно сконденсировано более монослоя адсорбата. Их грань (100) также параллельна поверхности, но в отличие от предыдущего случая домены зеркально отражены относительно направления [110]Mo (их дифракционная картина приведена на рис. 1, *i*). Если же не отжигать пленку, осаждаемую на структурах $p(3 \times 1)$ и $c(3 \times 1)$, то при $\vartheta \sim 7$ происходит ее самопроизвольная кристаллизация. В этом случае на поверхность выходит грань (111)Sb (рис. 1, *j*).

Как было показано выше, при конденсации сурьмы при $T = 77$ К в количестве, большем монослоя, образуется неупорядоченный поверхностный слой. Его отжиг до 370 К приводит к структурированию пленки, и на экране появляется кольцо, на фоне которого проступают рефлексы граней (111) кристаллов сурьмы (рис. 1, *k*). Плохо упорядоченный нижний слой адсорбата не смог навязать им жестких азимутальных направлений, и на поверхности образуется множество произвольно ориентированных кристаллов (порошковая структура). Кроме того, на дифракционной картине наблюдаются рефлексы грани (100) Sb.

4. Выводы

Были исследованы пленки сурьмы, адсорбированные на поверхности Mo(110) при разных температурах в широком диапазоне покрытий. Показано, что при комнатной температуре в процессе конденсации образуются согласованные с подложкой структуры, геометрия которых определяется наличием ковалентных связей между адатомами и подложкой или внутри пленки.

Отжиг системы на начальном этапе приводит к снижению концентрации адсорбата на поверхности и появлению обратной по отношению к конденсации последовательности структур. Однако, при определенной температуре, зависящей от начальной концентрации адсорбата, на поверхности образуются новые структуры, не наблюдавшиеся в процессе напыления, которые мы связываем с образованием поверхностного сплава молибдена и сурьмы. Подтверждением этой гипотезы служат резкие изменения работы выхода системы, происходящие во время перехода, и появление нового пика в спектре

ХПЭЭ (3.3 eV), регистрируемого только во время существования на поверхности структуры $c(3 \times 1)$.

При покрытиях, больших монослойного, на поверхности растут ромбоэдрические кристаллы α -сурьмы, несколько деформированные подложкой. Ориентация кристаллов зависит от начальных условий конденсации адсорбата (структуры первого слоя) и температурной обработки (отжига системы).

Список литературы

- [1] Y. Huttel, P. Soukissian, P.S. Mangat, Z. Hurych. Surf. Sci. **352–354**, 845 (1996).
- [2] D.-A. Luh, M.T. Seiger, T. Miller, T.-C. Chiang. Surf. Sci. **374**, 345 (1997).
- [3] H.A. van der Vegt, H.M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg. Phys. Rev. Lett. **68**, 22, 3335 (1992).
- [4] H.A. van der Vegt, J. Alvarez, X. Torrelles, S. Ferrer, E. Vlieg. Phys. Rev. B **52**, 24, 17443 (1995).
- [5] W.F. Egelhoff, Jr., D.A. Steigerwald. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 3, 2167 (1989).
- [6] S. Esch, M. Hohage, T. Michely, G. Comsa. Phys. Rev. Lett. **72**, 518 (1994).
- [7] Д.А. Городецкий, А.А. Ясько. ФТТ **13**, 5, 1298 (1971).
- [8] P. Ma, A.J. Slavin. J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 4, 2003 (1993).
- [9] S.A. de Vries, W.J. Huisman, P. Goedtkindt, M.J. Zwanenburg, S.L. Bennet, I.K. Robinson, E. Vlieg. Surf. Sci. **414**, 159 (1998).
- [10] I. Meunier, J.-M. Gay, L. Lapena, B. Aufray, H. Oughaddow, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottemoser, R.L. Johnson. Surf. Sci. **422**, 42 (1999).
- [11] P. Bailey, Y.C.Q. Noakes, D.P. Woodruff. Surf. Sci. **426**, 358 (1999).
- [12] B. Aufray, H. Giordano, D.N. Seidman. Surf. Sci. **447**, 180 (2000).
- [13] P.D. Quinn, D. Brown, D.P. Woodruff, P. Bailey, T.C.Q. Noakes. Surf. Sci. **511**, 1-3, 43 (2002).
- [14] B. Stagemann, T.M. Bergardt, B. Kaiser, K. Rademann. Surf. Sci. **511**, 1-3, 153 (2002).
- [15] Y.W. Mo. Phys. Rev. Lett. **71**, 18, 2923 (1993).
- [16] D.A. Gorodetsky, Yu.P. Melnik, V.A. Usenko, A.A. Yasko, V.I. Yargin. Surf. Sci. **315**, 51 (1994).
- [17] D.A. Gorodetsky, Yu.P. Melnik, D.P. Proskurin, V.A. Usenko, A.A. Yasko. Surf. Sci. **416**, 255 (1998).
- [18] R. Ludeke. Phys. Rev. Lett. **39**, 16, 1042 (1977).
- [19] J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg, R.J. Behm. Phys. Rev. Lett. **72**, 24, 3843 (1994).
- [20] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver. J. Kolla'r Surf. Sci. **411**, 186 (1998).
- [21] Б.Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. ГИТТЛ, Л. (1950).