

# Кинетика формирования силицидных фаз в тонкопленочной системе Yb-Si(111)

© М.В. Кузьмин, Д.А. Мальков, С.В. Сорокина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2024 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2024 г.

Принята к публикации 5 декабря 2024 г.

Исследованы процессы формирования и физико-химические свойства силицидов иттербия в пленочной системе Yb-Si(111). Показано, что переход от металлического иттербия к силицидным пленкам со стехиометрией  $\text{Yb}_3\text{Si}_3$ ,  $\text{YbSi}$  и  $\text{YbSi}_{2-x}$  происходит при достижении температуры 400, 470 и 600 К соответственно. Пленка  $\text{YbSi}_{2-x}$  имеет упорядоченную структуру  $(1 \times 1)$  и сохраняется на поверхности кремния в интервале 600–1000 К. Определена работа выхода и валентное состояние атомов иттербия в силицидных пленках. Установлена оптимальная температура формирования пленки дисилицида иттербия эпитаксиального качества на исследованной поверхности Si(111).

**Ключевые слова:** поверхность, иттербий, силициды, электронная оже-спектроскопия, работа выхода.

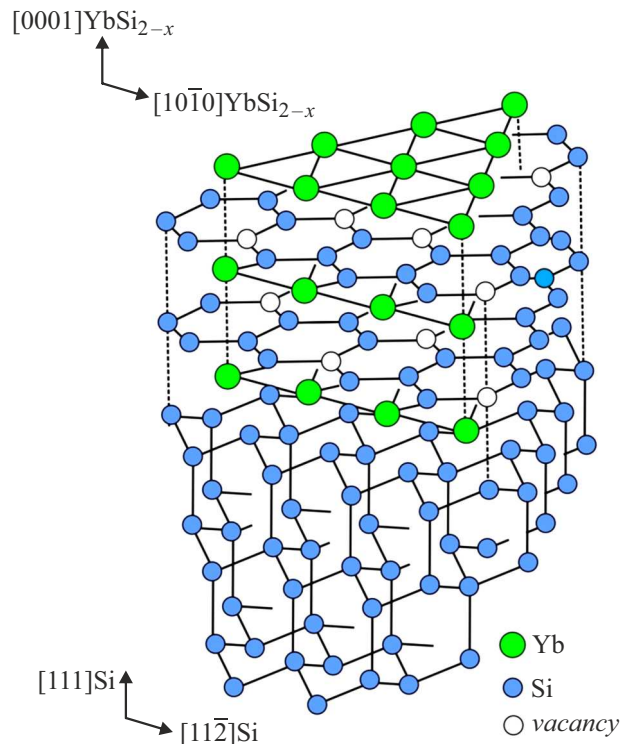
DOI: 10.61011/JTF.2025.04.60016.243-24

## Введение

По мере уменьшения размеров компонентов электронных и фотонных интегральных схем все более актуальными становятся исследования новых функциональных материалов. К их числу относятся и дисилициды редкоземельных металлов (РЗМ). Они представляют отдельный класс силицидов, обладающих особыми, важными с практической точки зрения, физико-химическими свойствами — невысокой температурой образования ( $\leq 600$  К), очень малой высотой барьера Шоттки при контакте с кремнием  $n$ -типа ( $\leq 0.2$  eV), хорошими тепло- и электропроводностью и прочими [1]. Благодаря указанным свойствам эти соединения в последнее время нашли широкое применение. Так, на основе дисилицида иттербия  $\text{YbSi}_{2-x}$  ( $x \sim 0.2-0.3$ ) созданы полевые транзисторы с барьером Шоттки [2–4] и кремниевые солнечные элементы, не содержащие легирующих слоев [5].

Другой примечательной особенностью некоторых дисилицидов РЗМ и, в частности, дисилицида иттербия является возможность эпитаксиального роста их пленок и нанопроволок на кремниевых подложках, что, в свою очередь, позволяет сравнительно легко интегрировать эти соединения в существующие кремниевые технологии [1,6,7]. На рис. 1 схематически показана кристаллическая структура пленки дисилицида  $\text{YbSi}_{2-x}$  на поверхности Si(111) [8]. Эта пленка образована чередующимися двумерными слоями атомов металла и кремния (решетка типа  $\text{AlB}_2$ ). Ключевую роль в ее формировании играют вакансии в кремниевых слоях [9]. На рис. 1 они обозначены незаполненными кружками. Наличие вакансий определяет не только стехиометрию растущей пленки, но и обеспечивает спонтанную (взрыв-

ную) диффузию в нее атомов из кремниевого кристалла при достижении порогового значения температуры ( $\sim 500-600$  К). В связи с вышесказанным возникает вопрос: возможно ли образование других силицидных



**Рис. 1.** Кристаллическая структура пленки  $\text{YbSi}_{2-x}$  на поверхности Si(111). Рисунок адаптирован из работы [8]. Постоянные решетки дисилицида иттербия  $a = 3.784$  Å и  $c = 4.098$  Å. Для кремния аналогичные величины — 3.84 и 3.134 Å. Рассогласование решеток на границе раздела составляет  $-1.46\%$ .

фаз в пленочной системе Yb-Si(111) при более низких температурах, и если да, то каковы механизмы их формирования и физико-химические свойства? Подобные данные в литературе практически отсутствуют. Это сдерживает создание адекватной модели пленочных структур Yb-Si(111) в широкой области температур.

Целью настоящей работы было исследовать кинетику формирования силицидных фаз в системе Yb-Si(111) в широкой области температур, начиная от комнатной до тех ее значений, при которых с поверхности происходит испарение атомов иттербия. Эксперименты были выполнены с помощью комплекса методик, включающих в себя дифракцию медленных электронов (ДМЭ), электронную оже-спектроскопию (ЭОС) и метод контактной разности потенциалов (КРП) для измерения работы выхода. Полученные результаты позволили не только установить состав силицидных фаз, но и дали информацию о механизмах формирования и структурных и электронных свойствах силицидных пленок.

## 1. Методика эксперимента

Исследования проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением ниже  $1 \cdot 10^{-10}$  Торг. В качестве подложек применялись кремниевые образцы *n*-типа с ориентацией поверхности (111), легированные фосфором (удельное сопротивление  $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Для очистки их поверхностей от чужеродных примесей использовались серии кратковременных прогревов при 1530–1550 К. Для контроля структуры и чистоты применялись методы ЭОС и ДМЭ. Пленочные структуры Yb-Si(111) создавались методом твердофазной эпитаксии. Иттербий наносился на поверхность  $(7 \times 7)$  кремния при комнатной температуре (290–300 К). После этого образец прогревался при заданной температуре в течение 45 с, и затем пленочные структуры исследовались при комнатной температуре с помощью методов, перечисленных выше. Напыление иттербия производилось из танталовых ампул, нагреваемых постоянным током, при давлении в вакуумной камере  $\leq 3 \cdot 10^{-9}$  Торг. Скорость напыления составляла один монослой (ML) в минуту. Калибровка потока проводилась по появлению характерных особенностей на термодесорбционных спектрах, дифракционных картинах и зависимостях работы выхода от покрытия для пленочных структур Yb-Si(111) [10,11]. За монослойное покрытие атомов Yb была принята поверхностная концентрация  $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , равная атомной плотности на чистой нереконструированной грани Si(111).

Оже-спектры регистрировались в дифференциальной форме  $dN/dE$  с помощью анализатора типа „цилиндрическое зеркало“. Полное энергетическое разрешение составляло  $\sim 0.7 \text{ eV}$ . Для определения работы выхода использовался метод КРП в варианте Андерсена [12]. Как известно, с его помощью можно измерять величину  $\Delta\phi = \phi - \phi_0$ , где  $\phi_0$  — работа выхода чистой поверх-

ности подложки (эталонного образца) и  $\phi$  — работа выхода этой поверхности после нанесения на нее атомов адсорбата. Для определения абсолютных значений работы выхода использовалось значение  $\phi_0 = 4.63 \text{ eV}$  для поверхности  $(7 \times 7)$  Si [13]. Точность измерения  $\Delta\phi$  составляла  $\pm 0.03 \text{ eV}$ .

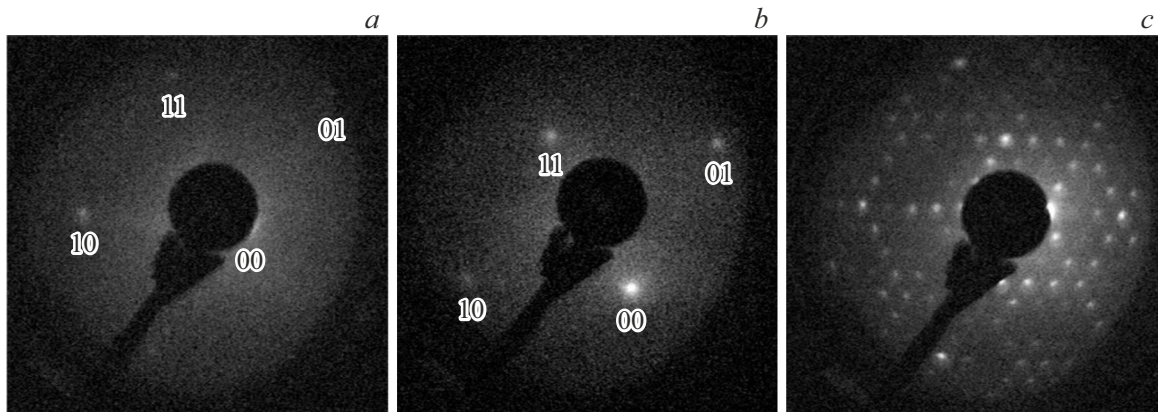
## 2. Результаты и их обсуждение

В предыдущих исследованиях [11,14] было установлено, что пленки иттербия, осаждаемые на Si(111) при комнатной температуре, имеют ряд важных особенностей. Во-первых, они образуют химически резкую границу раздела с подложкой. Диффузия атомов кремния в них практически отсутствует. Во-вторых, они демонстрируют очень высокую однородность по толщине, или низкую поверхностную шероховатость. В-третьих, в таких пленках отсутствует дальний порядок. И, наконец, в-четвертых, работа выхода структур Yb-Si(111) немонокотонно зависит от толщины пленок в аномально широкой области значений. Изменения работы выхода прекращаются лишь при достижении покрытия 16 ML. Кроме того, при данном покрытии заканчиваются все изменения величин оже-сигналов, наблюдаемые на более ранних этапах формирования системы. Учитывая все сказанное, в настоящей работе было выбрано значение толщины пленки иттербия 16 ML. При этом покрытии пленка приобретает черты массивных металлических образцов иттербия. В то же время данная толщина пленки является оптимальной для исследования процессов диффузии атомов из кремниевого кристалла.

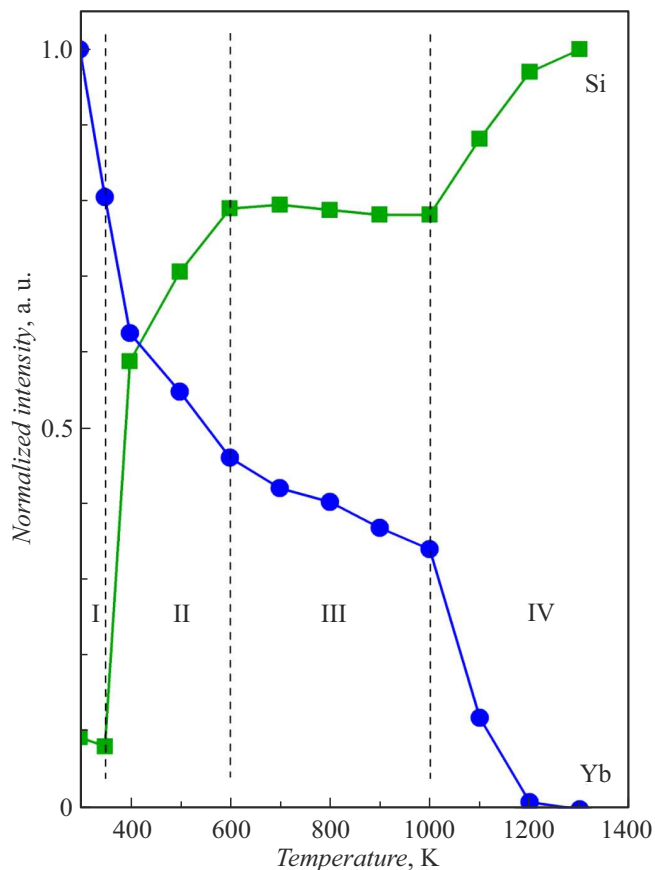
Структурные наблюдения, выполненные с помощью ДМЭ, показали, что дальний порядок в пленке, полученной при комнатной температуре, полностью отсутствует. Это согласуется с более ранними результатами [11]. После прогрева пленочной системы появление рефлексов на дифракционной картине наблюдается при  $T = 700 \text{ K}$  (рис. 2, *a*). Они соответствуют структуре  $(1 \times 1)$ . На рисунке рядом с рефлексами цифрами проставлены индексы, задающие положения узлов двумерной решетки в обратном пространстве. Появление структуры  $(1 \times 1)$  указывает на формирование на поверхности Si(111) дисилицида иттербия, показанного на рис. 1.

При повышении температуры яркость рефлексов увеличивается, а дифракционная картина  $(1 \times 1)$  становится более четкой. На рис. 2, *b* показано изображение, полученное после прогрева при 800 К. Анализ этого изображения свидетельствует о дальнейшем упорядочении пленки дисилицида.

Наконец, при достижении  $T = 1300 \text{ K}$  на экране дифрактометра восстанавливается картина  $(7 \times 7)$  чистой поверхности. Она приведена на рис. 2, *c*. Переход к структуре  $(7 \times 7)$  означает, что произошло полное разложение силицидной пленки. Высвободившиеся атомы иттербия испарились в вакуум, а атомы кремния встроились в кристаллическую решетку подложки.



**Рис. 2.** Дифракционные картины, полученные после прогрева пленочной структуры Yb-Si(111) при разных температурах: *a* — 700, *b* — 800, *c* — 1300 К. Энергии электронов 95, 96 и 81 eV соответственно.



**Рис. 3.** Зависимости величин оже-сигналов кремния и иттербия от температуры прогрева образца. Штриховыми линиями обозначены границы областей на температурной шкале.

На рис. 3 показаны зависимости интенсивности оже-сигналов кремния и иттербия от температуры прогрева пленочных структур. В случае кремния использовался пик  $L_{23}VV$  с энергией 92 eV. Его интенсивность измерялась в режиме „*peak-to-phone*“ от значения минимума (отрицательный выброс дифференциального оже-

спектра) до уровня фона со стороны больших энергий. Для иттербия использовалась линия в области энергий  $\sim 170\text{--}180$  eV. Вклад в нее вносит целый ряд оже-переходов (включая переходы Костера-Кронига), обусловленные ионизацией  $4d$ -оболочки [15]. Более подробно природа этих переходов и связь формы оже-линии и электронного состояния атомов Yb будут рассмотрены в конце разд. 2. Интенсивность сигнала иттербия, как и в случае кремния, измерялась в режиме „*peak-to-phone*“. Величины оже-пиков нормировались соответственно на значения для чистой поверхности или металлической пленки при комнатной температуре. Как видно на рис. 3, весь исследованный интервал температур можно условно разделить на четыре области, обозначенные римскими цифрами. В самой низкотемпературной из них (область I, 300–350 К) величина сигнала кремния очень мала, а иттербия — максимальна или близка к максимуму. Очевидно, что такое соотношение сигналов вызвано экранированием кремниевой подложки, нанесенной на нее пленкой чистого металла, в которой практически отсутствуют продифундировавшие из подложки атомы Si. Обращает на себя внимание некоторое уменьшение сигнала иттербия после прогрева при 350 К. На первый взгляд, такое уменьшение могло бы быть следствием термически активированной диффузии кремния в пленку. При этом оже-пик Si должен возрастать. На рис. 3, однако, указанного роста не наблюдается. Поэтому авторы делают вывод, что при 350 К диффузия из кристалла в пленку ограничена, а уменьшение сигнала металла обусловлено перестройкой его электронной и/или кристаллической структуры.

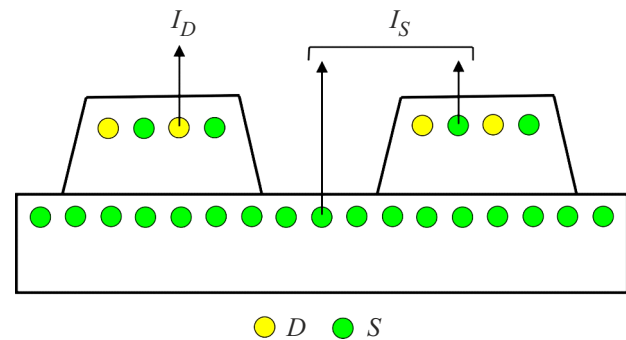
В области II наблюдаются значительно более существенные изменения величин оже-сигналов. При повышении температуры от 350 до 600 К интенсивность пика кремния возрастает на порядок (в 9.5 раз), а интенсивность пика металла понижается более чем в два раза. Эти трансформации обусловлены резким ростом количества атомов Si, продифундировавших в формирующуюся на поверхности пленку. Отметим,

что кривые в области II не имеют каких-либо горизонтальных участков (плато). Это означает, что, во-первых, в данной области температур не образуется каких-либо стабильных соединений из атомов металла и полупроводника и, во-вторых, процесс перемешивания управляется диффузией из кремниевого кристалла и зависит от температуры.

В области III наблюдаются качественные изменения вида зависимостей. В случае кремния кривая выходит на горизонтальное плато, на котором величина оже-сигнала не зависит от температуры. Для иттербия горизонтального участка на кривой, строго говоря, не наблюдается, но температурная зависимость оже-сигнала носит очень слабо выраженный характер (квазинасыщение). Такой характер зависимостей сохраняется вплоть до  $T = 1000$  К. Эти результаты свидетельствуют об образовании устойчивого соединения из атомов Yb и Si. Состав образовавшейся пленки фактически не зависит от температуры. Анализ интенсивности оже-сигналов показывает, что ее стехиометрия соответствует дисилициду иттербия, показанному на рис. 1.

Как известно, среди соединений иттербий-кремний возможны и другие формы силицидов с меньшим процентным содержанием кремния, а именно  $\text{Yb}_5\text{Si}_3$  и  $\text{YbSi}$  [16]. Поэтому подобные количественные оценки были проведены и для области II на рис. 3. Были определены значения температур, при которых состав пленки соответствует стехиометрии указанных выше силицидов. Согласно проведенному анализу, силициду, обогащенному металлом, соответствует значение  $T = 400$  К, а моносилициду —  $470$  К. Таким образом, из полученных результатов вытекает, что переход от металлической пленки при комнатной температуре к дисилицидной при  $T \sim 600$  К включает в себя по меньшей мере две промежуточные стадии. При  $T \sim 400$  К в пленке формируется метастабильная фаза  $\text{Yb}_5\text{Si}_3$ , обогащенная иттербием. С увеличением температуры возрастает количество продиффундировавших в пленку атомов кремния. Это приводит к образованию при  $\sim 470$  К моносилицидной фазы, в которой процентное содержание иттербия понижается. Наконец, при  $\sim 600$  К образуется дисилицидная фаза, в которой содержание иттербия самое низкое для исследованных в настоящей работе пленок.

Отдельного объяснения требует уже упоминавшееся противоречие между видом зависимостей для металла и кремния в области III, а более конкретно — отсутствие плато на одной из них. Анализ показывает, что это противоречие является кажущимся. Для его объяснения рассмотрим простую модель пленочной структуры с реакционно-способной границей раздела (рис. 4). Будем считать, что на подложке  $S$  при осаждении вещества  $D$  образуется пленка, которая состоит из атомов обоих типов и имеет однородный химический состав. Для удобства будем полагать, что пленка островковая. Рассмотрение можно распространить и на случай сплошной пленки с конечной шероховатостью. Если высота островков на рис. 4 существенно превышает глубину выхода



**Рис. 4.** Схематическая модель пленочной структуры, в которой формирующаяся пленка образована атомами подложки ( $S$ ) и напыляемого вещества ( $D$ ). Пленка состоит из островков. Стрелками показан выход оже-электронов из этой структуры в вакуум.

электронов, то величину оже-сигнала  $D$  можно записать в простом виде  $I_D \cong \alpha \cdot I_{D1}$ , где  $\alpha$  — доля поверхности, покрытая островками, а  $I_{D1}$  — интенсивность оже-сигнала для пленки, полностью покрывающей поверхность (случай  $\alpha = 1$ ). Величина оже-сигнала  $S$  имеет несколько более сложный вид и может быть представлена как сумма двух слагаемых:  $I_S \cong (1 - \alpha)I_{S0} + \alpha I_{S1}$ , где  $I_{S0}$  и  $I_{S1}$  — интенсивности сигналов соответственно для чистой поверхности и сплошной пленки при  $\alpha = 1$ . Сравнение этих выражений позволяет понять, как изменения морфологии пленки влияют на величины  $I_S$  и  $I_D$ . Если различие между  $I_{S0}$  и  $I_{S1}$  невелико, то при варьировании параметра  $\alpha$  интенсивность  $I_S$  будет меняться незначительно. В то же время изменения  $I_D$  будут существенно выше. В настоящей работе  $I_{S0} = 1$  и  $I_{S1} \cong 0.8$ , т.е. эти величины достаточно близки друг к другу. По-видимому, это и обуславливает плато на температурной зависимости оже-сигнала кремния в области III на рис. 3. Отсутствие плато на аналогичной зависимости для иттербия и слабый рост его оже-сигнала с температурой в области  $600$ – $1000$  К можно связать с повышением шероховатости пленки дисилицида. В будущем более детальное исследование ее морфологии будет проведено с помощью сканирующей туннельной микроскопии.

Наконец, в самой высокотемпературной области рис. 3 (она обозначена римской цифрой IV) горизонтальные участки на обеих зависимостях вновь сменяются наклонными: при увеличении  $T$  сигнал кремния заметно растет, а сигнал иттербия — падает. Заканчиваются эти изменения при  $1300$  К, когда величина сигнала Si становится равна единице, а сигнал Yb исчезает. Это означает, что в области IV происходит интенсивное испарение атомов металла из пленки дисилицида в вакуум. После их полного удаления с поверхности при  $1300$  К на ней восстанавливается реконструкция ( $7 \times 7$ ) (рис. 2, c).

На рис. 5 основные полученные результаты кратко представлены в виде фазовой диаграммы системы Yb-Si(111). Как следует из диаграммы, в области  $T \leq 350$  К

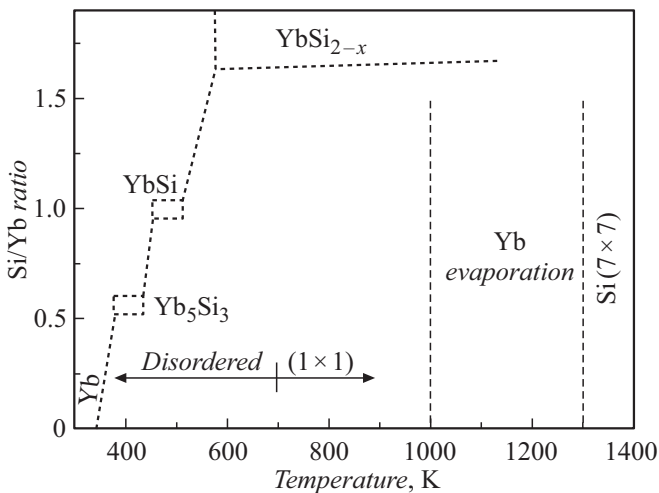


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы Yb-Si(111).

силицидные фазы в этой системе не образуются. При более высокой температуре вследствие диффузии атомов Si в пленку иттербия ее стехиометрический состав монотонно изменяется в сторону увеличения процентного содержания кремния. При 400 К он соответствует силициду Yb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, а при 470 К — YbSi. С дальнейшим ростом температуры прогрева образуется новая фаза — дисилицид иттербия. Она появляется при  $T = 600$  К и имеет устойчивую структуру, которая не зависит от температуры до 1000 К. При  $T > 1000$  К наблюдается заметное испарение атомов металла из пленки дисилицида, приводящее к ее разложению. При  $T = 1300$  К поверхность кремния полностью освобождается от иттербия, и на ней восстанавливается структура (7 × 7). Стрелками на рис. 5 отмечены области температур, в которых пленка имеет дальний порядок или неупорядочена.

Для получения дополнительной информации о силицидных фазах в системе Yb-Si(111) была получена температурная зависимость работы выхода (рис. 6). Как видно, она имеет немонотонный и весьма непростой характер. При комнатной температуре значение  $\phi = 2.89$  eV ожидаемо близко к соответствующей величине для массивных трехмерных образцов металлического иттербия [17]. При увеличении температуры до 400 К работа выхода практически не изменяется. Так, при данном значении  $T$  она составляет 2.8 eV. Это означает, что поверхность пленки состоит из атомов металла, несмотря на диффузию в нее атомов Si при  $T > 350$  К.

При температуре  $T = 450$  К на зависимости наблюдается минимум, в котором значение работы выхода  $\phi$  становится равным 2.64 eV. Эта величина ниже работы выхода металлической пленки иттербия на 0.25 eV, а также силицидной фазы Yb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> на 0.20 eV. Естественно предположить, что указанный минимум связан с фазовым переходом в пленке от Yb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> к моносилициду

YbSi. По-видимому, одной из причин столь низкого значения  $\phi$  для моносилицидной пленки является то, что на ее поверхности формируется двойной дипольный слой, образованный электроположительными атомами Yb и электроотрицательными атомами Si. Для понижения работы выхода „верхняя“ (т.е. обращенная в вакуум) часть такого слоя должна состоять из положительно заряженных атомов (Yb), а ее „нижняя“ (т.е. обращенная к подложке) часть должна состоять из отрицательно заряженных (Si).

В интервале температур 450–650 К наблюдается резкий рост работы выхода. В среднем он составляет не менее 0.005 eV/K. Наконец, при  $T = 800$  К зависимость выходит на плато. Как уже подробно обсуждалось выше, при данной температуре на поверхности образца формируется хорошо упорядоченная пленка дисилицида иттербия. По данным рис. 6, ее работа выхода составляет  $\sim 4.0$  eV. Это значение существенно превышает работу выхода металлического иттербия и всего на  $\sim 0.6$  eV ниже, чем работа выхода чистого кремния. На основании сказанного можно заключить, что слоистая структура пленки дисилицида иттербия обращена в вакуум слоем атомов кремния.

В заключительной части настоящей работы рассмотрим данные, касающиеся электронного состояния ато-

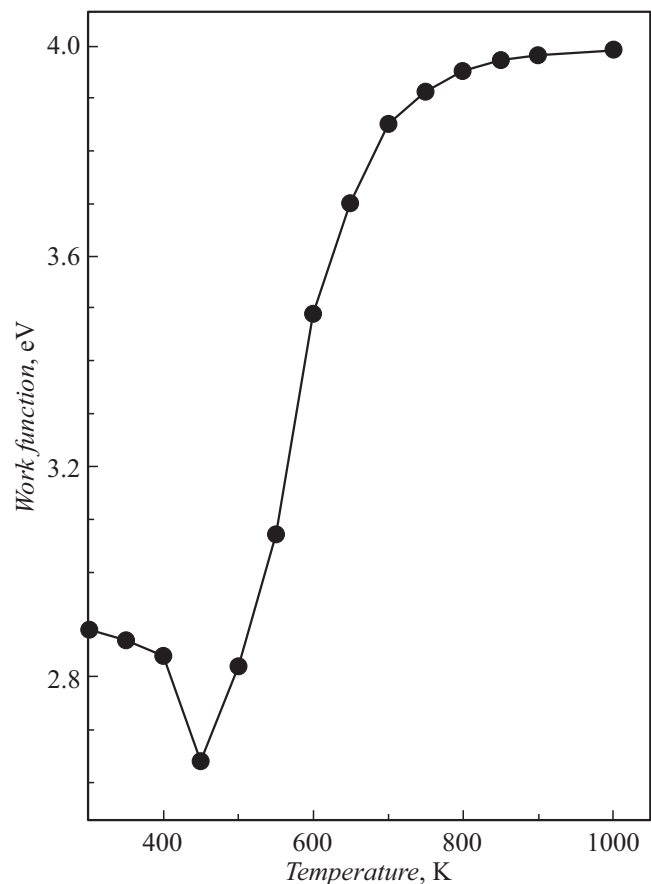
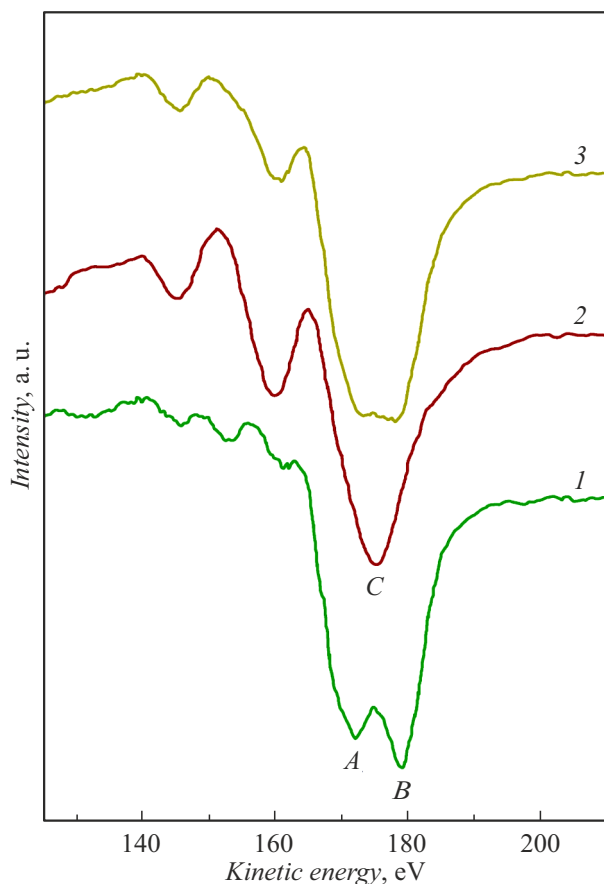


Рис. 6. Зависимость работы выхода пленочной структуры Yb-Si(111) от температуры прогрева.

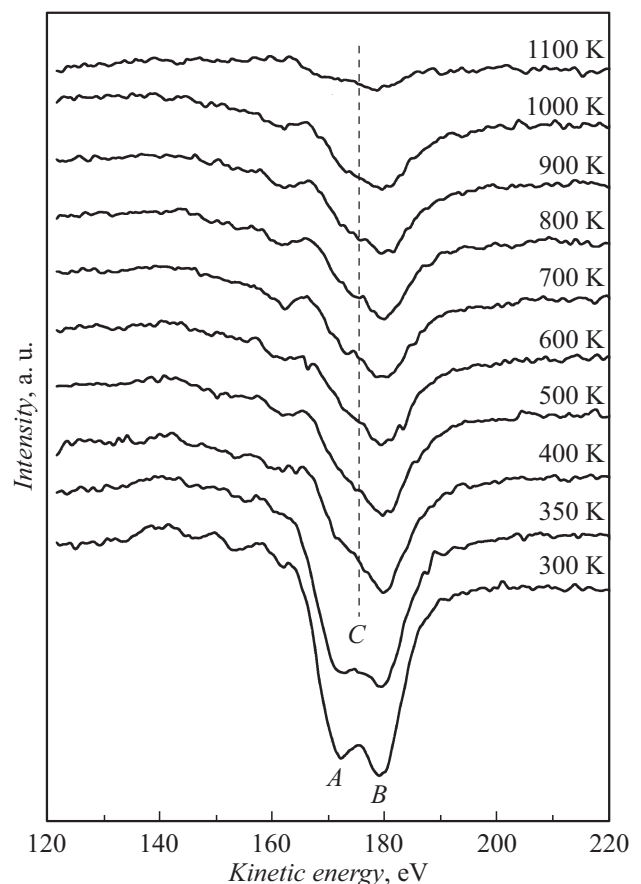


**Рис. 7.** Форма линии оже-спектров иттербия в различном валентном состоянии: 1 — 2+, 2 — 3+, 3 — дробное значение валентности, равное 2.4. Спектры 1 и 2 взяты из работы [18]. Спектр 3 получен путем суперпозиции спектров 1 и 2.

мов иттербия в силицидной пленке. Очевидно, что в процессе ее формирования происходят изменения химического окружения и характера связей этих атомов. Проследить их можно с помощью анализа формы оже-спектров иттербия, исследованных в настоящей работе. Эти спектры обусловлены эмиссией электронов из валентной зоны и с  $4f$ -уровня атомов. Типичная форма оже-линии для двухвалентного иттербия (электронная конфигурация  $4f^{14}6s^2$ ) показана на рис. 7 (спектр 1). Вклад в нее дает целый ряд переходов ( $N_{45}N_{67}N_{67}$ ,  $N_{45}N_{67}V$  и  $N_{45}VV$ ) [18]. Это и определяет вид спектра  $Yb^{2+}$  с характерными особенностями  $A$  и  $B$  при энергиях 172 и 179 eV соответственно. В трехвалентном состоянии (электронная конфигурация  $4f^{13}5d^16s^2$ ) важную роль для оже-линии играет появление дырки на  $4f$ -оболочке атома  $Yb^{3+}$ . Это открывает возможность для перехода  $4d$ -электрона на  $4f$ -уровень (так называемый „гигантский резонанс“), который индуцирован облучением образца первичными электронами. В результате атом  $Yb^{3+}$  переходит в неустойчивое возбужденное состояние  $4d^9 4f^{14}$  с ионизованной  $4d$ -оболочкой, которое быстро релаксирует в основное путем обратной рекомбинации

$4f \rightarrow 4d$  с последующей эмиссией  $4f$ -электрона в вакуум. Схему этого процесса можно записать в следующем виде:  $4d^9 4f^{14} \rightarrow 4d^{10} 4f^{12} + \text{оже-электрон}$ . Вся цепочка указанных переходов (гигантский резонанс  $\rightarrow$  обратная рекомбинация  $\rightarrow$  выход оже-электрона) приводит к тому, что в спектре трехвалентного иттербия появляется пик  $C$  (кривая 2, рис. 7). Важно, что их вероятность очень высока, так как участвующие в переходах уровни имеют одинаковое главное квантовое число ( $n = 4$ ). Это делает пик  $C$  доминирующей особенностью. Кроме того, для иттербия известны соединения, в которых его атомы имеют дробную (промежуточную) валентность, лежащую между значениями 2+ и 3+ [19]. В этом случае оже-спектр представляет собой суперпозицию кривых 1 и 2 (рис. 7).

На основании вышесказанного проанализируем форму оже-спектров структур  $Yb-Si(111)$ , полученных при различных температурах. Они представлены на рис. 8. Как видно, спектр для непрогретой структуры имеет вид, характерный для двухвалентного металла. На качественном уровне подобная форма линии сохраняется и для структуры, прогретой при 350 K, хотя в этом случае особенности  $A$  и  $B$  выражены слабее, чем при комнатной температуре. При  $T \geq 400$  K форма спектров



**Рис. 8.** Эволюция формы линии оже-спектров иттербия для структур  $Yb-Si(111)$  с ростом температуры прогрева. Штриховой линией обозначено положение особенности  $C$ .

несколько трансформируется. Это связано с переходом от металлического иттербия к его соединениям с кремнием. Сравнение рис. 7 и 8 показывает, что при этих температурах иттербий имеет промежуточную валентность между значениями  $2+$  и  $3+$ , а вклад в спектры дают все три особенности —  $A$ ,  $B$  и  $C$ . На рис. 7 спектр 3 получен путем суперпозиции спектров 1 и 2 для случая, когда иттербий имеет валентность  $+2.4$ . В целом его вид хорошо согласуется с формой экспериментальных спектров на рис. 8 при  $T \geq 400$  К. Главное отличие состоит в том, что в последних особенность  $B$  выражена несколько сильнее, чем особенности  $A$  и  $C$ . Следует также отметить, что форма оже-спектров при  $T \geq 400$  К почти не зависит от температуры. Это означает, что значения валентности атомов иттербия в различных силицидных фазах близки друг к другу. Более подробную информацию о валентном состоянии атомов иттербия в силицидных пленках планируется получить в будущем с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

## Заключение

С помощью методов ДМЭ, ЭОС и КРП исследована кинетика формирования силицидных фаз в пленочной системе Yb-Si(111), а также их структурные и электронные свойства. На основе полученных результатов предложена фазовая диаграмма. Показано, что при  $T \leq 350$  К диффузия атомов из кремниевой подложки в пленку металлического иттербия ограничена, и силициды не образуются. По мере увеличения температуры диффузия кремния в пленку возрастает. При  $T \cong 400$  и  $470$  К стехиометрия пленки соответствует силицидным фазам  $\text{Yb}_5\text{Si}_3$  и  $\text{YbSi}$ , а их работа выхода равна  $2.84$  и  $2.64$  eV соответственно. При достижении температуры  $600$  К на поверхности кремниевого кристалла происходит формирование дисилицидной фазы  $\text{YbSi}_{2-x}$ . Поверхность этой пленки образована атомами кремния, а работа выхода равна  $4.0$  eV. Во всех перечисленных силицидных фазах иттербий имеет дробную валентность, лежащую в интервале между значениями  $2+$  и  $3+$ . Пленка дисилицида иттербия сохраняется на поверхности до температуры  $\sim 1000$  К. При более высоких ее значениях дисилицид разлагается, а атомы металла удаляются с поверхности подложки в вакуум. Наконец, при  $1300$  К восстанавливается структура  $(7 \times 7)$  кремния. Оптимальной температурой для формирования пленки  $\text{YbSi}_{2-x}$  на поверхности Si(111) является  $800$  К. После прогрева при данной температуре пленка имеет хорошо упорядоченную структуру  $(1 \times 1)$ .

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F.P. Netzer. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **7**, 991 (1995).
- [2] S. Zhu, J. Chen, M.-F. Li, S.J. Lee, J. Singh, C.X. Zhu, A. Du, C.H. Tung, A. Chin, D.L. Kwong. *IEEE Electron Device Lett.*, **25** (8), 565 (2004). DOI: 10.1109/LED.2004.831582
- [3] D. Connelly, C. Faulkner, P.A. Clifton, D.E. Grupp. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 012105 (2006). DOI: 10.1063/1.2159096
- [4] K.-H. Shen, S.-H. Chen, W.-T. Liu, B.-H. Wu, L.-J. Chen. *Mater. Design*, **114**, 220. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.11.084
- [5] J. Cho, H.S. Radhakrishnan, M.R. Payo, M. Debucquoy, A. van der Heide, I. Gordon, J. Szlufcik, J. Poortmans. *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (4), 3826 (2020). DOI: 10.1021/acsaem.0c00256
- [6] J.H.G. Owen, K. Miki, D.R. Bowler. *J. Mater. Sci.*, **41**, 4568 (2006). DOI: 10.1007/s10853-006-0246-x
- [7] S. Appelfeller, S. Kuls, M. Dähne. *Surf. Sci.*, **641**, 180 (2015). DOI: 10.1016/j.susc.2015.07.001
- [8] G. Rossi. *Surf. Sci. Rep.*, **7** (1–2), 1 (1987).
- [9] K.S. Chi, W.C. Tsai, L.J. Chen. *J. Appl. Phys.*, **93**, 153 (2003). DOI: 10.1063/1.1525064
- [10] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ*, **39** (2), 256 (1997).
- [11] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ*, **65** (6), 1082 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55670.48
- [12] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности* (Мир, М., 1989)
- [13] M. Balkanski (ed.). *Optical properties of semiconductors. V. 2. Handbook on semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 1994)
- [14] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ЖТФ*, **90** (8), 1359 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49548.81-20
- [15] J.C. Riviere, F.P. Netzer, G. Rosina, G. Strasser, J.A.D. Matthew. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.*, **36**, 331 (1985).
- [16] A. Palenzona, P. Manfrinetti, S. Brutti, G. Balducci. *J. Alloys Compounds*, **348**, 100 (2003).
- [17] Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. *Металловедение редкоземельных металлов* (Наука, М., 1975)
- [18] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ*, **53** (3), 569 (2011).
- [19] Д.И. Хомский. *УФН*, **129** (3), 443 (1979).