

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук

(23 февраля 2000 г.)

23 февраля 2000 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук. На сессии были заслушаны доклады:

1. **Лифшиц В.Г., Гаврилюк Ю.Л., Саранин А.А., Зотов А.В., Цуканов Д.А.** (Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, Владивосток). *Поверхностные фазы на кремнии.*

2. **Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Шевлюга В.М.** (Центр естественнонаучных исследований, Институт общей физики РАН, Москва). *Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов "соразмерная – несообразная структура" в хемосорбированных слоях галогена.*

3. **Молотков С.Н.** (Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл.). *Спиновые эффекты в туннельной микроскопии.*

4. **Маслова Н.С., Панов В.И., Савинов С.В.** (МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва). *Туннельная спектроскопия локализованных состояний единичных примесных атомов на поверхности полупроводников.*

Краткие содержания трех докладов публикуются ниже.

PACS numbers: 61.72.-y, 64.70.-p, 68.35.-p, 68.90.+g

Поверхностные фазы на кремнии

В.Г. Лифшиц, Ю.Л. Гаврилюк, А.А. Саранин,
А.В. Зотов, Д.А. Цуканов

В данной работе изложены представления о том, что следует понимать под составом поверхностных фаз на кремнии, приведены примеры определения количества кремниевых атомов, участвующих в образовании поверхностных фаз, описаны результаты измерений проводимости поверхностных фаз.

Поверхностные фазы. Если рассматриваемая система состоит из двух соприкасающихся объемных однородных частей в различных состояниях, находящихся в равновесии друг с другом, то говорят о двух фазах вещества [1]. На поверхности, как и в объеме твердого тела, процессы протекают в сторону установления тер-

модинамического равновесия, в котором направленное перемещение атомов отсутствует, т.е. в сторону образования фаз, в данном случае — поверхностных, находящихся в состоянии термодинамического равновесия с объемной фазой. Таким образом, можно сказать, что поверхностная фаза (ПФ) — это поверхностный слой, существующий в состоянии термодинамического равновесия с объемом и обладающий своей электронной и кристаллической структурами и свойствами [2].

Структура и состав поверхностных фаз. Среди других свойств геометрическая структура считается одной из важнейших характеристик поверхностных фаз, довольно успешно позволяющих их идентифицировать. Обычно ПФ обозначаются в соответствии с их периодичностью относительно монокристаллической подложки, на которой они выращены. Так, например, ПФ Si(100) 2×3 -Na имеет период решетки в направлении осей x и y соответственно в 2 и 3 раза больший, чем период кремниевой подложки с ориентацией (100).

При формировании ПФ следует различать атомы, входящие в состав ПФ (атомы "в фазе"), и атомы, находящиеся в избытке по отношению к концентрации чужеродных атомов, когда полностью вся поверхность покрыта ПФ (атомы "на фазе"). Для определения фазового состава обычно используется термин "покрытие" адсорбата (θ). Поясним это понятие. Например, в самом поверхностном слое кремния с ориентацией (100) — $6,8 \times 10^{14}$ атомов см^{-2} . Если напылить ровно столько чужеродных атомов на поверхность — это и будет "покрытие" (θ), равное одному монослою (МС).

Роль атомов кремния в формировании поверхностных фаз. О том, что поверхность кремния "реконструируется" (т.е. атомы Si покидают позиции, которые они занимали в объемной решетке) после напыления адсорбата и приведения системы в равновесные условия, было известно достаточно давно. Считалось, что поверхностный монослой кремниевых атомов перестраивается, атомы кремния вступают в химическую связь с атомами адсорбата, что отображается, например, в виде химических сдвигов в оже-спектрах кремния [3]. При этом подразумевалось, что для определения состава ПФ существенно лишь знание количества атомов адсорбата, вошедших в состав ПФ, а количество кремния, вошедшего в состав ПФ, всегда равно одному монослою. Поэтому термин "покрытие", обозначающий абсолют-

ное число нанесенных чужеродных атомов, был достаточно удобен.

Оказалось, что такая ситуация, когда под слоем адсорбата существует ровно 1 МС атомов кремния, реализуется далеко не всегда. При нанесении субмонослойных покрытий металла на кремниевую подложку при повышенных температурах упорядоченная кремниевая ПФ разрушается. В результате на поверхности образуются несвязанные атомы металла и "незанятые" атомы кремния, которые могут связываться друг с другом *в необходимых пропорциях*, образуя ПФ с решеткой нового типа, отличающейся от кремниевой решетки, но эпитаксиально (т.е. в виде двумерного монокристалла) на ней расположенную. Для описания такой ПФ *следует указывать содержание не только атомов адсорбата, но и содержание атомов кремния, которое совсем не обязательно должно быть равным одному монослою* (точно так же, как это указывается для объемных двухкомпонентных фаз — A_xB_y). Проблема состоит в определении числа этих атомов кремния "в фазе", так как достаточно затруднительно распознать атомы кремния, входящие в состав ПФ и входящие в состав подложки. Это удалось сделать с использованием метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [4, 5]. Предполагалось, что если на поверхности начинает образовываться двумерный островок двухкомпонентной ПФ с количеством кремния, отличным от такового в поверхностном слое подложки, то на поверхности подложки должен наблюдаться массоперенос с формированием соответствующей ямки. Иллюстрация такого процесса показана на рисунке.

Обозначив площадь, покрытую островками ПФ $Si(100)2 \times 3 - Na$, буквой s , а плотность кремниевых атомов в этой фазе как θ_s , можно записать равенство потоков кремния, ушедшего из подложки и пришедшего на формирование ПФ $Si(100)2 \times 3 - Na$:

$$(1 - s)(1 - \theta_s) = s \theta_s,$$

из которого, зная площадь, покрытую островками фазы $Si(100)2 \times 3 - Na$, определяется θ_s (в этом случае $\theta_s = 1/3$ МС). Заметим, что по данным [6] θ_s для Na также составляет $1/3$ МС.

Знание количеств атомов металла и атомов кремния, участвующих в формировании ПФ $Si(100)2 \times 3 - Na$, позволяет записать ее формульный состав — $SiNa$. Например, для ПФ $Si(100)4 \times 3 - In$ формульный состав иной — $Si_{0,5}In_{0,6}$ [7]. Как видим, аналогия с объемными фазами — полная. Вместе с анализом положения атомов адсорбата и подложки из картин СТМ это позволяет строить модель кристаллических решеток для ПФ.

Проводимость поверхностных фаз. При наличии ПФ на поверхности кремния электрическая проводимость в приповерхностной области может осуществляться через область пространственного заряда, через ПФ и через слой адатомов на ПФ [8, 9].

Вклад электрической проводимости ПФ кремний-адсорбат в поверхностную проводимость кремния с ориентацией (100) оценивался как

$$\Delta\sigma = \sigma_s(\text{ПФ}) - \sigma_s(Si(100)2 \times 1),$$

где $\sigma_s(\text{ПФ})$ — поверхностная проводимость кремния с поверхностной фазой кремний-адсорбат, $\sigma_s(Si(100)2 \times 1)$

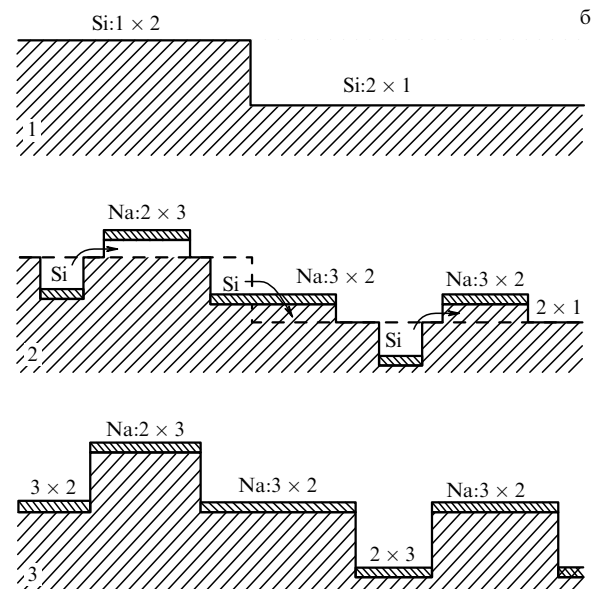
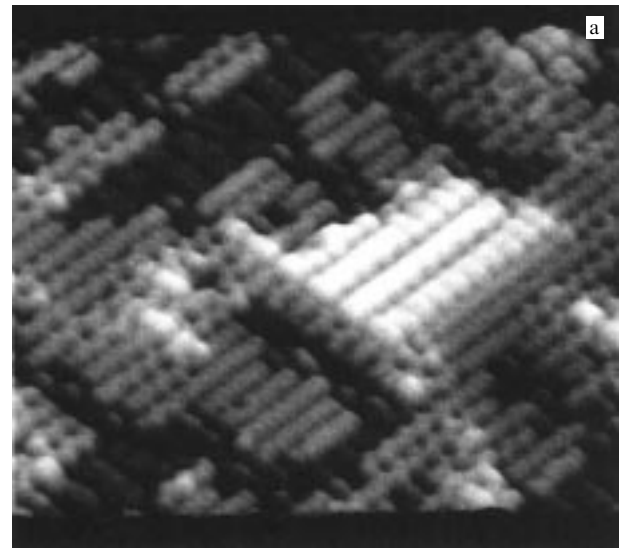


Рисунок. (а) Изображение участка поверхности кремния (100) (220×220 А) на начальной стадии формирования поверхностной фазы $Si(100)2 \times 3 - Na$, полученное методом СТМ. (б) Схематичное изображение процесса формирования поверхностной фазы $Si(100)2 \times 3 - Na$: 1) террасы $Si(100)2 \times 1$, разделенные моноатомными ступенями до напыления натрия; 2) начальная стадия формирования поверхностной фазы $Si(100)2 \times 3 - Na$, стрелками показаны направления перемещения атомов кремния, штриховой линией показано расположение террас до напыления натрия; 3) завершение формирования поверхностной фазы $Si(100)2 \times 3 - Na$.

— проводимость чистого кремния с поверхностной фазой $Si(100)2 \times 1$.

Оказалось, что измеренное для ПФ $Si(100)2 \times 3 - Na$ изменение поверхностной проводимости имеет отрицательное значение и составляет $-(1,5 \pm 0,8) \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$. Меньшая поверхностная проводимость кремния с ПФ $Si(100)2 \times 3 - Na$ по сравнению с образцом с атомарно-чистой поверхностью $Si(100)2 \times 1$ может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, следует помнить, что атомы щелочных металлов из ПФ могут донировать валентные s-электроны в подложку кремния [10]. При этом поверхностные состояния частично заполняются 3s-электронами атомов Na, что должно приво-

дять к некоторому уменьшению заряда в приповерхностной области и в то же время к накоплению заряда между "слоем" натрия и верхним слоем кремния из подложки. Вследствие этого, казалось бы, проводимость через приповерхностный слой должна уменьшиться, а по поверхности (т.е. через ПФ Si(100) 2×3 -Na), наоборот, должна увеличиваться. Но из-за того, что взаимодействие между атомами Na в ПФ слабое и система Na/Si(100) при субмонослойных покрытиях металла, меньших 1 МС, не обладает металлическими свойствами [10], присутствие поверхностной фазы Si-Na уменьшает величину поверхностной проводимости по сравнению с ПФ Si(100) 2×1 . На величину проводимости ПФ Si-Na может оказывать влияние шероховатость поверхности [11].

Необходимо отметить и то, что формирование других ПФ Si-Me (например, Si-Au [8, 9]) приводит к увеличению проводимости по сравнению с чистой поверхностью кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-16833), Министерства науки и технологии РФ (проект 2.12.99) и ФЦП "Интеграция" (проект А0026).

Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1964)
2. Лифшиц В Г *Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния* (М.: Наука, 1985)
3. Lifshits V G, Saranin A A, Zotov A V *Surface Phases on Silicon* (Chichester: J. Wiley, 1994)
4. Saranin A A et al. *Phys. Rev. B* **58** 4972 (1998)
5. Saranin A A et al. *Surf. Sci.* **429** 127 (1999)
6. Glander G S, Webb M B *Surf. Sci.* **224** 60 (1989)
7. Zotov A V et al. *Phys. Rev. B* **57** 12492 (1998)
8. Hasegawa S et al. *Surf. Rev. Lett.* **5** 803 (1998)
9. Tsukanov D A, Ryzhkov S V, Hasegawa S, Lifshits V G *Phys. Low-Dim. Struct.* (7/8) 149 (1999)
10. Batra I P *Phys. Rev. B* **39** 3919 (1989)
11. Luo E Z et al. *Phys. Rev. B* **49** 4858 (1994)

PACS numbers: 61.16.Ch, 61.50.Ks, 64.70.-p

Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов "соразмерная – несоразмерная структура" в хемосорбированных слоях галогена

Б.В. Андрюшечкин, К.Н. Ельцов, В.М. Шевлюга

Процесс химического взаимодействия галогенов с поверхностью металлов обычно проходит в две стадии: формирование монокристаллического хемосорбированного слоя на первом этапе реакции и затем, после заполнения хемосорбированного слоя, образование собственно химического соединения — галогенида металла. При формировании монослойного покрытия атомы подложки остаются в своей кристаллической решетке, хотя при этом происходит сильное возмущение электронной подсистемы металла, в результате чего в валентной зоне поверхности металла возникают дополнительные пики локальной плотности электронных состояний как выше, так и ниже уровня Ферми [1]. На второй стадии реакции атомы металла удаляются из решетки подложки и,

соединяясь галогеном, образуют новое химическое соединение со своей кристаллической структурой и соответствующими спектральными характеристиками.

Экспериментально в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума поверхностные химические реакции изучаются с 70-х годов, т.е. сразу же после появления первых методов анализа поверхности — дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [1–3]. Именно первая стадия реакции галогенирования металлов — формирование адсорбатом поверхностной решетки — была подробно изучена с точки зрения кристаллографии поверхности. Было установлено, что соразмерные структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Hal, сформированные на грани (111), $p(2 \times 2)$ -Hal или $c(2 \times 2)$ -Hal — на грани (100), $c(2 \times 2)$ -Hal — на грани (110), трансформируются достаточно сложным образом при увеличении степени покрытия, причем все изменения происходят в пределах одноатомного слоя. Получаемые сложные дифракционные картины сильно различались для различных комбинаций адсорбат/подложка даже при одной и той же ориентации поверхности. Для интерпретации результатов ДМЭ наряду с моделью однородного изотропного сжатия [1–4] в литературе обсуждалась также модель регулярных доменных стенок [1, 5–8], разделяющих домены соразмерной структуры. В первом случае все атомы адсорбата находятся в несоразмерной однородной решетке, в то время как во втором случае несоразмерными являются только те атомы, которые расположены в доменных стенках. Обе поверхностные структуры дают одну и ту же картину дифракции [1, 4, 8, 9], что не позволяет, используя только дифракционные методы, определить реальную атомную структуру поверхности.

Практически во всех работах по адсорбции галогенов на металлах, сделанных методами ДМЭ, в качестве правильной принималась первая модель. Основным аргументом против второй модели являлись слишком маленькие межатомные расстояния в доменных стенках при той средней плотности атомов адсорбата, которая наблюдалась в экспериментах. Простые оценки давали межатомные расстояния в доменных стенках существенно меньше ван-дер-ваальсова диаметра атома галогена, что считалось физически невозможным [1, 3, 4]. В случае однородного сжатия межатомное расстояние в решетке галогена было примерно равно ван-дер-ваальсову диаметру [1, 3]. Тем не менее EXAFS измерения (Extended X-ray Adsorption Fine Structure) в некоторых случаях показывали расстояния между атомами галогена внутри слоя существенно меньшие, чем ван-дер-ваальсов диаметр. Например, в слое хлора ($R_{vdw} = 3,60$ Å) на поверхности Ag(111) [10] или Ag(110) [11] они оказались равными 2,95 Å и 3,14 Å соответственно. Однако должного объяснения эти данные до сих пор не получили.

Развитие методов локальной зондовой микроскопии с высоким пространственным разрешением (вплоть до атомного) и их широкое использование в физике и химии поверхности в 90-х годах позволило непосредственно наблюдать реальную структуру поверхности и, тем самым, правильно понять происходящие на ней структурные превращения.

В данном докладе представлены атомно-разрешенные изображения реальной структуры поверхности Cu(111) на разных стадиях формирования хемосорбиро-