

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

**ЛЕНЬ ЮРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ**

УДК 537.533.9

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ КРЕМНІЮ (001),  
ВКРИТОЮ ПЕРЕДАДСОРБЦІЙНИМИ ШАРАМИ**

Спеціальність 01.04.04 – фізична електроніка

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі нанофізики та наноелектроніки факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

**Науковий керівник:**

кандидат фізико-математичних наук, доцент

**Коваль Ігор Пилипович,**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

доцент кафедри нанофізики та наноелектроніки

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник

**Федорус Олексій Григорович,**

Інститут фізики НАН України,

старший науковий співробітник

відділу фізичної електроніки.

кандидат фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник

**Оберемок Олександр Степанович,**

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова

НАН України, старший науковий співробітник відділу іонно-променевої інженерії.

Захист відбудеться "28" лютого 2019 р. о 14<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою: м. Київ, пр. Науки 46,

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізики НАН України за адресою: Україна, 03028, м. Київ, проспект Науки 46.

Автореферат розісланий " 26" січня 2019 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради Д.26.159.01,

доктор фізико-математичних наук

**Чумак О.О.**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми дослідження.** Актуальність теми дисертації обумовлена необхідністю вивчення механізмів формування оксидів, що утворюються на поверхні Si(001), з попередньо адсорбованими субмоношаровими покриття адсорбату, після експозиції в атмосфері молекулярного кисню в широкому діапазоні експозицій при кімнатній температурі.

Чужорідні атоми на поверхні, навіть при суб- і моношарових покриттях можуть радикальним чином змінювати хімічну активність поверхонь, зокрема щодо дії молекулярного кисню. Особливо це помітно у випадку поверхонь, які самі по собі є відносно інертними при окисленні, зокрема низькоіндексних граней кремнію. Відомо, що адсорбція лужних металів призводить до підвищення активності цих поверхонь по відношенню до окислення; з іншого боку, адсорбція на тих же поверхнях елементів V-ї групи (зокрема вісмуту) призводить до її пасивації. Розуміння причин появи такої різниці є важливим, оскільки дозволяють поглибити і деталізувати нашу уяву про механізми утворення і розриву хімічних зв'язків в процесі реакцій на поверхні.

Можливість контрольованого локального окислення поверхні кремнію та його сполук важливе з прикладної точки зору в технологіях мікро та наноелектроніки. Саме маніпулювання хімічною активністю локальних ділянок поверхні за допомогою субмоношарових кількостей адсорбатів дозволить керувати одним з ключових процесів мікроелектронної технології — контрольованим окисленням поверхні Si та його сполук. Ще один напрямок досліджень прикладного характеру, що пов'язаний з адсорбцією субмоношарових кількостей чужорідних атомів і наступним оксидуванням, — незвичайні магнітні властивості субнанометрових плівок окислених силіцидів деяких перехідних металів, зокрема хрому та титану, які можуть знайти застосування в новітніх спінтронних структурах, створених на поверхні кремнію.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Викладені у дисертації положення є складовою частиною комплексних досліджень кафедри нанофізики та наноелектроніки факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка в лабораторії «Електронної спектроскопії». Робота була виконана в рамках бюджетних науково-дослідних тем: держбюджетної теми «Фундаментальні основи новітніх та енергозберігаючих технологій на основі радіофізики та електроніки» № 06БФ052-01 (державний реєстраційний номер 0106U006625, термін виконання 2006-2010 рр.); «Фундаментальні основи процесів формування поверхневих нанорозмірних структур та методів досліджень перспективних матеріалів для потреб енергокомплексу» № 01БФ052-02 (державний реєстраційний номер 0101U002880, термін виконання 2001-2005 рр.); «Фундаментальні основи створення та методи дослідження нанорозмірних структур з керованими параметрами для потреб енергокомплексу» № 11БФ052-11 (державний реєстраційний номер 0111U006169, термін виконання 2010-2015 рр.); «Електронні, магнітні мікрохвильові та оптичні властивості мікро- та наноструктур на

поверхнях напівпровідників і діелектриків” № 16БФ052-01 (державний реєстраційний номер 0116U004753, термін виконання 2016-2018 рр.); “Когерентні та кореляційні методи контролю та впливу на перебіг атомних та ядерних процесів в фізичних та біологічних системах” № 16БФ052-03 (державний реєстраційний номер 0116U004749, термін виконання 2016-2018 рр.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи було дослідити початкові стадії окислення, а саме адсорбцію та дисоціацію молекулярного кисню, утворення зв'язків кисень-адсорбат та кисень кремній з наступною дифузією атомарного кисню в об'єм в системах Sb/Si(001), в сплаві германій-кремній, Cr/Si(001) та Ti/Si(001) структурах при кімнатній температурі. Для досягнення цієї мети були поставлені та розв'язані **завдання**:

1. З'ясувати механізм росту плівок стибію на поверхні Si(001).
2. Дослідити вплив моношарового покриття стибію на взаємодію молекулярного кисню з поверхнею Si(001) в широкому діапазоні експозицій починаючи від 100 до  $10^8$  Л.
3. Визначити хімічний склад оксидів, що утворюються на поверхні Si(001), з попередньо адсорбованим моношаром стибію, після експозиції у молекулярному кисні до  $10^8$ Л.
4. З'ясувати вплив напружень в приповерхневих шарах кремнієвої підкладки на склад оксидів кремнію.
5. Провести порівняльне дослідження взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кремнію Si(001) у присутності моношарового покриття перехідного металу до та після відпалу при типових температурах силіцидоутворення в діапазоні експозицій  $O_2$  від 1 до 500Л при кімнатній температурі.
6. Експериментально дослідити механізми силіцидоутворення та кінетики окислення в системах 1МШ Cr на Si(001), 1МШ Ti на Si(001) для встановлення механізмів формування силіцидів і утворення оксидів і субоксидів
7. Визначити числові значення коефіцієнта прилипання для молекулярного кисню в діапазоні експозицій  $O_2$  від 1 до 500Л при кімнатній температурі, а також порівняти отримані величини з відповідними значеннями, отриманими на відпаленій при типових температурах силіцидоутворення поверхні кремнію вкритою моношаровими покриттями перехідних металів.

*Об'єкт дослідження* – механізми формування оксидів, що утворюються на поверхні Si(001), з попередньо адсорбованими субмоношаровими покриттями адсорбату, після експозиції в атмосфері молекулярного кисню в широкому діапазоні експозицій при кімнатній температурі.

*Предмет дослідження* – утворення оксидів на Si(001) в залежності від наперед адсорбованого матеріалу.

**Методи дослідження:** Електронна Оже-спектроскопія, іонізаційна спектроскопія, растрова електронна мікроскопія.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

- Запропоновано метод визначення коефіцієнту прилипання молекулярного кисню на поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття металу.
- Вперше одержано методом іонізаційної спектроскопії іонізаційні лінії стибію  $N_{4,5}$  eV, титану  $M_1$  та  $M_{2,3}$ , хрому  $M_{2,3}$ . Експериментально досліджено

механізми силіцидоутворення та кінетики окислення в системах Cr/Si(001), Ti/Si(001) для встановлення механізмів формування силіцидів і утворення оксидів та субоксидів.

- В результаті взаємодії молекулярного кисню з 1МШ стибію на поверхні Si(001) утворюються насичені оксиди кремнію  $\text{SiO}_2$  та оксид стибію  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- Встановлено, що субмоношарові плівки Ti та Cr на поверхні Si(001) виступають в якості пришвидчувача процесу окислення. Каталітичні властивості субмоношарової плівки титану суттєво гірші, ніж відповідної плівки хрому.
- Вперше спостережено факт появи оксидів кремнію та хрому в системі Cr/Si(001)-1МШ при витримках 10Л в молекулярному кисні. На чистих поверхнях Si(001) оксиди кремнію з'являються при витримках  $10^5\text{Л}$  в молекулярному кисні.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати доповнюють та розширюють знання про механізми утворення і розриву хімічних зв'язків в процесі реакцій, а саме адсорбцію та дисоціацію молекулярного кисню, утворення зв'язків кисень-адсорбат та кисень кремній з наступною дифузією атомарного кисню в об'єм в системах M/Si(001) (де M = Sb, Cr, Ti), в сплаві германій-кремній при кімнатній температурі. Результати відкривають перспективи для цілеспрямованого контрольованого локального окислення поверхні кремнію та його сполук.

Результати дисертаційної роботи будуть використані на кафедрі нанофізики та наноелектроніки в навчальному процесі при проведенні лабораторних робіт, розробці спецкурсів з фізики наноструктур, при виконанні бакалаврських та магістерських робіт.

Іонізаційні лінії стибію, хрому та титану доповнили «Атлас іонізаційних спектрів» та були внесені в електронний варіант довідника з іонізаційної спектроскопії.

#### **Особистий внесок здобувача.**

В публікаціях за темою дисертаційної роботи дисертант брав участь у постановці задач, в обробці, інтерпретації та аналізі основних наукових результатів, а також у формулюванні висновків та написанні тексту робіт.

Крім того, в статтях, опублікованих у співавторстві, особисто автору належить:

[1] – *Особистий внесок здобувача:* Подано результати експериментальних досліджень початкових етапів взаємодії молекулярного кисню при експозиціях до  $10^7\text{Л}$  (Ленгмюр) з поверхнею Si(001), вкритою моношарами хрому або титану. Вперше продемонстровано, що за допомогою співвідношення сателітів оже-ліній титану Ti(354 eV) та Ti(364 eV) з оже-спектрів титану, нанесеного на поверхню кремнію, можна отримати не лише якісну, але й кількісну інформацію про утворення оксидів титану в системі Si+Ti+O<sub>2</sub>. Розраховано коефіцієнт прилипання молекулярного кисню та показано що на поверхні, вкритій моношаром титану утворюються не тільки оксиди кремнію, а й оксиди титану.

[2] – *Особистий внесок здобувача:* Показано, що при відпалі підкладинки

кремнію вкритої субмоношаровим покриттям титану чи хрому, утворюються острівцеві плівки. Після відпалу субмоношарового покриття Ti при 450 °C на поверхні утворюються острівці з характерними розмірами ~ 150 нм та ~ 350 нм. Встановлено, що субмоношарові плівки Cr та Ti виявляють каталітичні властивості щодо окислення підкладки Si(001). За однакових умов окислення поверхні кремнію в присутності Cr проходить в ~ 2 рази швидше порівняно з поверхнею Si(001) вкритою плівкою Ti.

[3] – *Особистий внесок здобувача:* В даній роботі проведено експериментальні дослідження процесів, що відбуваються під час окислення поверхні Si(001) вкритою субмоношаровим покриттям Cr методами іонізаційної та Оже спектроскопії. Спираючись на термодинамічні характеристики можливих з'єднань проведено аналіз взаємодії молекулярного кисню з системою (~0,3 нм) Cr на поверхні Si(001) та з дисиліцидною острівцевою плівкою Cr на Si(001), що утворилась після відпалу при 450 °C.

[4] – *Особистий внесок здобувача:* Вперше експериментально досліджено механізми силіцидоутворення та кінетики окислення в системі Cr/Si(001)-1 МШ. Показано, що взаємодифузія на інтерфейсі системи Cr/Si(001) починається при температурах більших за 400 °C. Доведено, що коефіцієнт прилипання для молекулярного кисню на поверхні Si(001), вкритій субмоношаровим покриттям хрому, сягає ~0.1, що на три порядки перевищує відповідну величину для чистої поверхні Si(001). Встановлено, що після відпалу системи Cr/Si(001) при типових температурах силіцидоутворення, максимальне значення коефіцієнту прилипання зменшується з ~0.1 до ~0.04.

[5] – *Особистий внесок здобувача:* Вперше одержано методом іонізаційної спектроскопії іонізаційні лінії хрому  $M_{2,3}$ . Показано, що в якості аналітичної для визначення хімічного стану атомів хрому може бути використано іонізаційну лінію Cr  $M_{2,3}$ . Досліджено взаємодію молекулярного кисню з поверхнею кремнію вкритою субмоношаровим покриттям Cr в діапазоні експозицій  $O_2$  від 1 до  $10^3$ Л при кімнатній температурі за допомогою методів електронної оже-спектроскопії та іонізаційної спектроскопії. Вперше спостережено факт появи оксидів кремнію та хрому в системі Cr/Si(001)-1 МШ при витримках в молекулярному кисні на багато порядків менших, ніж на чистих поверхнях Si(001) та на поверхнях товстих плівок хрому.

[6] – *Особистий внесок здобувача:* Здобувач особисто сконструював, виготовив та встановив до робочої камери напилювач. Методами електронної оже-спектроскопії та іонізаційної спектроскопії експериментально дослідив взаємодію кисню з поверхнею сплаву  $Si_{0,88}Ge_{0,12}$ . Експериментально встановив, що накопичення кисню на поверхні сплаву  $Si_{0,88}Ge_{0,12}$  відбувається в формі насиченого оксиду кремнію і накопичення кисню відбувається набагато швидше, ніж на чистому кремнії.

[7] – *Особистий внесок здобувача:* Вперше показано іонізаційну лінію Sb  $N_{4,5}$  та при великих експозиціях (понад  $10^6$ Л) спостережено зміни форми іонізаційної лінії стибію  $N_{4,5}$  та зсув її положення в область більших утрат енергії. Експериментальні спостереження свідчать, що при великих експозиціях кисню утворюються оксиди стибію.

[8] – *Особистий внесок здобувача*: На основі експериментальних досліджень показано, що пасивація поверхні кремнію одним моносаром стибію спричиняє насичення поверхневих об'єднаних зв'язків і робить поверхню інертною до окислення молекулярним киснем при кімнатній температурі при малих експозиціях кисню. При експозиціях  $\geq 10^6$  Л в оже-спектрах системи Sb/Si(001)+O<sub>2</sub> реєструються оже-лінії окисленого кремнію, що свідчить про формування структур Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях та семінарах:

1. Second International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 19-20, 2002, Kyiv, Ukraine.
2. Third International Young Scientists Conference Problems of Optics and High Technology Material Science, October, 24–26, 2002, Kyiv, Ukraine.
3. Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості. Конференція “Нансис-2004”, Жовтень, 12-14, 2004, Київ, Україна.
4. VI Международный украинско-российский семинар “Нанофизика и нанoeлектроника”, Сентябрь, 26 – 28, 2005, Киев, Украина.
5. I International Conference “Electronics and Applied Physics”, November, 24-27, 2005, Kyiv, Ukraine.
6. Seventh International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 13-15, 2007, Kyiv, Ukraine.
7. III International Conference “Electronics and Applied Physics”, October, 25-27, 2007, Kyiv, Ukraine.
8. Нанорозмірні системи: будова, властивості і технології. Конференція “Нансис-2007”, Листопад, 21–23, 2007, Київ, Україна.
9. VIII Международный украинско-российский семинар “Нанофизика и нанoeлектроника”, Декабрь, 7 – 8, 2007, Киев, Украина.
10. Eighth International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 11-13, 2008, Kyiv, Ukraine.
11. II Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікація мікро- та наноструктур”. Харків: НФТЦ МОН та НАН України, 2008.
12. Ninth International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 17-20, 2009, Kyiv, Ukraine.
13. XTH International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 16-19, 2010, Kyiv, Ukraine.
14. IV Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікація мікро- та наноструктур”. Харків: НФТЦ МОН та НАН України, 2010.
15. II Международная конференция “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина”, Октябрь, 19 – 22, 2010, Киев, Украина.
16. XIII International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. May, 16-21, 2011, Ivano-Frankivsk, Ukraine.
17. XIIITH International Young Scientists' Conference on Applied Physics, May, 23-26, 2012, Kyiv, Ukraine.

18. III Международная конференция “Наноструктурные материалы-2012: Россия – Украина – Беларусь”, Ноябрь, 19 – 22, 2012, Санкт-Петербург, Россия.
19. XIV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. May, 20-25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine.
20. XIII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics, June, 12-15, 2013, Kyiv, Ukraine.
21. XIV International Young Scientists’ Conference on Applied Physics, June, 11-14, 2014, Kyiv, Ukraine.

**Публікації.** За матеріалами дисертації основні результати опубліковано у 32 публікаціях, з яких 8 у наукових фахових журналах. За матеріалами дисертації основні результати опубліковано у 32 публікаціях, з яких 8 у наукових фахових журналах [1 – 8] (2 статті у виданнях, які входять до наукометричної бази даних Scopus [1, 2]); 1 – у реферованому збірнику наукових праць [9]; 23 – тези доповідей [10 – 32].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг становить 170 сторінок. Дисертація містить 82 рисунки, 2 таблиці і список використаних джерел зі 215 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** висвітлюється актуальність теми дослідження та формулюються задачі дослідження. Визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відображено особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікацій, у яких висвітлено основні результати роботи.

У **Розділі 1 «Огляд літератури»** наведено огляд літературних джерел за темою дисертації. Проаналізовано літературні дані за результатами вивчення взаємодії молекулярного кисню з поверхнею сплаву германій-кремній, в системах Sb/Si(001), Cr/Si(001) та Ti/Si(001) при кімнатній температурі. Аналіз експериментальних робіт показав, що практично відсутні дані про взаємодію кисню з границею розділу Ti/Si та силіцидами титану при кімнатній температурі. Слід також зазначити, що про взаємодію системи Cr/Si з молекулярним киснем до цього часу отримано дуже мало інформації, тому існує потреба в розширенні знань про кінетику даного процесу. Експериментальних робіт по дослідженню взаємодії кисню з поверхнею Si(001) з субмоношаровими плівками стибію в літературних джерелах відшукати не вдалося. Відома лише невелика кількість робіт, де досліджувались процеси окислення напружених SiGe-структур, до того ж їх результати є суперечливими. Сформульовано основні проблеми щодо можливості контрольованого локального окислення поверхні кремнію та його сполук.

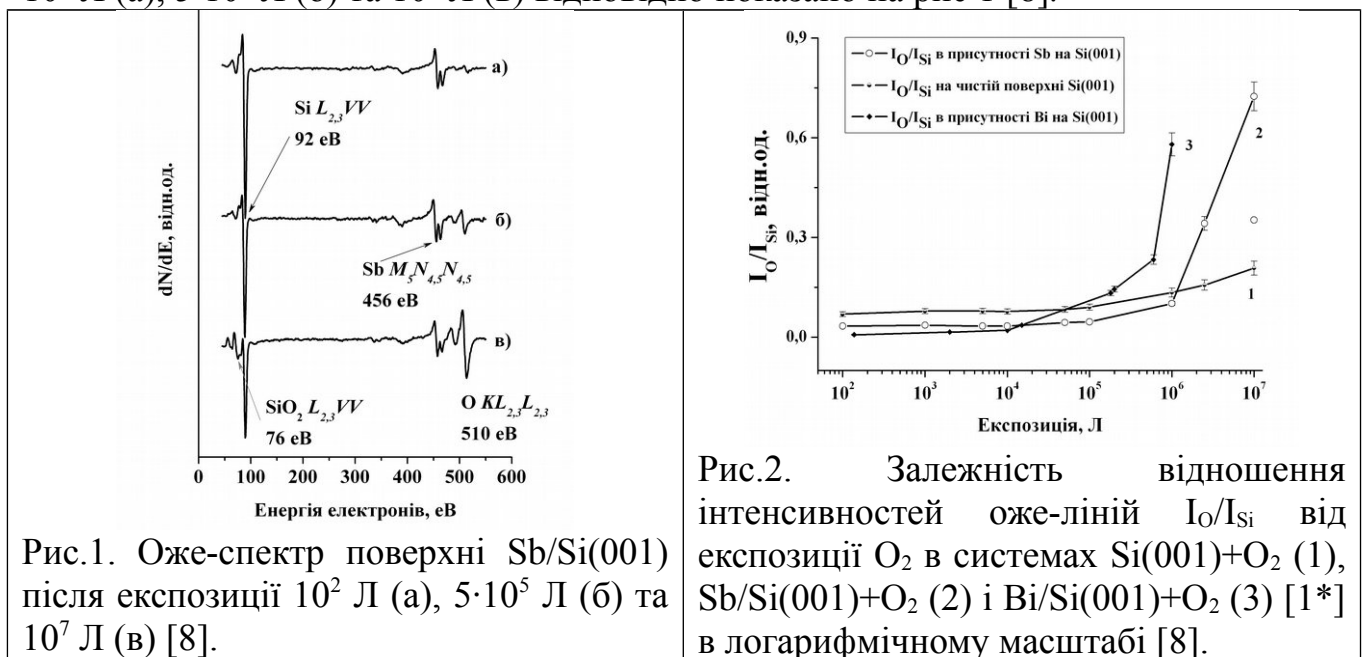
У **Розділі 2 «Експериментальна частина»** описано методи досліджень. Дослідження виконувались за допомогою електронної Оже-спектроскопії, іонізаційної спектроскопії та растрової електронної мікроскопії.



Необхідність нанесення адсорбату (сурми, германію, хрому, титану) на поверхню кремнію у невеликих контрольованих кількостях (біля одного моношару), зумовила необхідність використання оригінального джерела для наплення субмоношарових контрольованих покриттів, яке через свою мініатюрність та малу потужність не суттєво змінювало тиск у вакуумній камері. Наведено конструкцію напилувача для наплення контрольованих кількостей адсорбату. Напилувач являє собою комплекс із трьох джерел та дозволяє наносити контрольовані суб- та моношарові покриття чужорідного адсорбату методами як електронно-променевого випаровування так і термічного випаровування.

Кількісною мірою швидкості накопичення кисню поверхню Si(001), вкритою моношарами перехідних металів Ti та Cr, є коефіцієнт прилипання молекулярного кисню. Запропоновано методику визначення коефіцієнта прилипання молекулярного кисню на поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття металу.

У Розділі 3 дисертаційної роботи розглядається взаємодія молекулярного кисню з поверхню Sb/Si(001). Було проведено дослідження взаємодії молекулярного кисню з чистою поверхню кремнію (001) і вкритою субмоношаровим покриттям стибію в широкому діапазоні експозицій O<sub>2</sub> від 10<sup>2</sup> до 10<sup>7</sup> Л при кімнатній температурі. Оже-спектр поверхні Sb/Si(001) після експозиції 10<sup>2</sup> Л (а), 5·10<sup>5</sup> Л (б) та 10<sup>7</sup> Л (в) відповідно показано на рис 1 [8].



В оже-спектрах присутні оже-лінії кремнію та оксиду кремнію (L<sub>2,3</sub> VV 92 eV та 76 eV відповідно), стибію (M<sub>3</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> 456 eV), кисню (KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> 510 eV). З характеру зміни інтенсивності і форми оже-ліній кремнію та кисню видно, що пасивація поверхні кремнію стибієм робить поверхню інертною до взаємодії з молекулярним киснем при експозиціях до 10<sup>5</sup> Л. Після експозиції 10<sup>7</sup> Л оже-лінія кремнію набуває вигляду характерного для поверхневих оксидних та субоксидних фаз кремнію.

Для порівняння адсорбції молекулярного кисню на чистій та пасивованій стибієм поверхні Si(001) були побудовані відношення інтенсивностей оже-ліній I<sub>O</sub>/I<sub>Si</sub> для чистої поверхні Si(001) (залежність 1), поверхні вкритої стибієм

Sb/Si(001) (залежність 2) [8, 32]. Поведінка поверхні вкритої вісмутом від експозиції в  $O_2$  показана на рис.2. залежністю 3 [1\*].

Добре видно, що відношення інтенсивностей оже-ліній  $I_O/I_{Si}$  для чистої поверхні Si(001) має слабо зростаючий характер. Це означає, що в широкому діапазоні експозиції поверхня Si(001) при кімнатній температурі є інертною до окислювальної реакції молекулами кисню.

Субмоношарове впорядковане покриття стибію на поверхні Si(001), при якому обірвані зв'язки кремнію насичені адсорбованим стибієм, є стійким до дії молекулярного кисню при експозиціях від  $10^2$  Л до  $10^5$  Л.

Покриття кремнію стибієм стимулює окислення поверхні кремнію молекулярним киснем при великих експозиціях (понад  $10^5$  Л).

Дослідження процесів окислення в системі Sb/Si(001) здійснювалось за поведінкою ІЛ кремнію  $L_{2,3}$  та стибію  $N_{4,5}$ .

Іонізаційну лінію Sb  $N_{4,5}$  з енергію втрат 33,5 еВ наведено на рис.3.(а) [7]. Після експозиції  $10^8$  Л у молекулярному кисні цього зразка на ньому спостерігається зсув іонізаційної лінії Sb  $N_{4,5}$  ( $\delta E_1 = 2,5$ еВ) в область більших енергій втрат (рис.3.(д)).

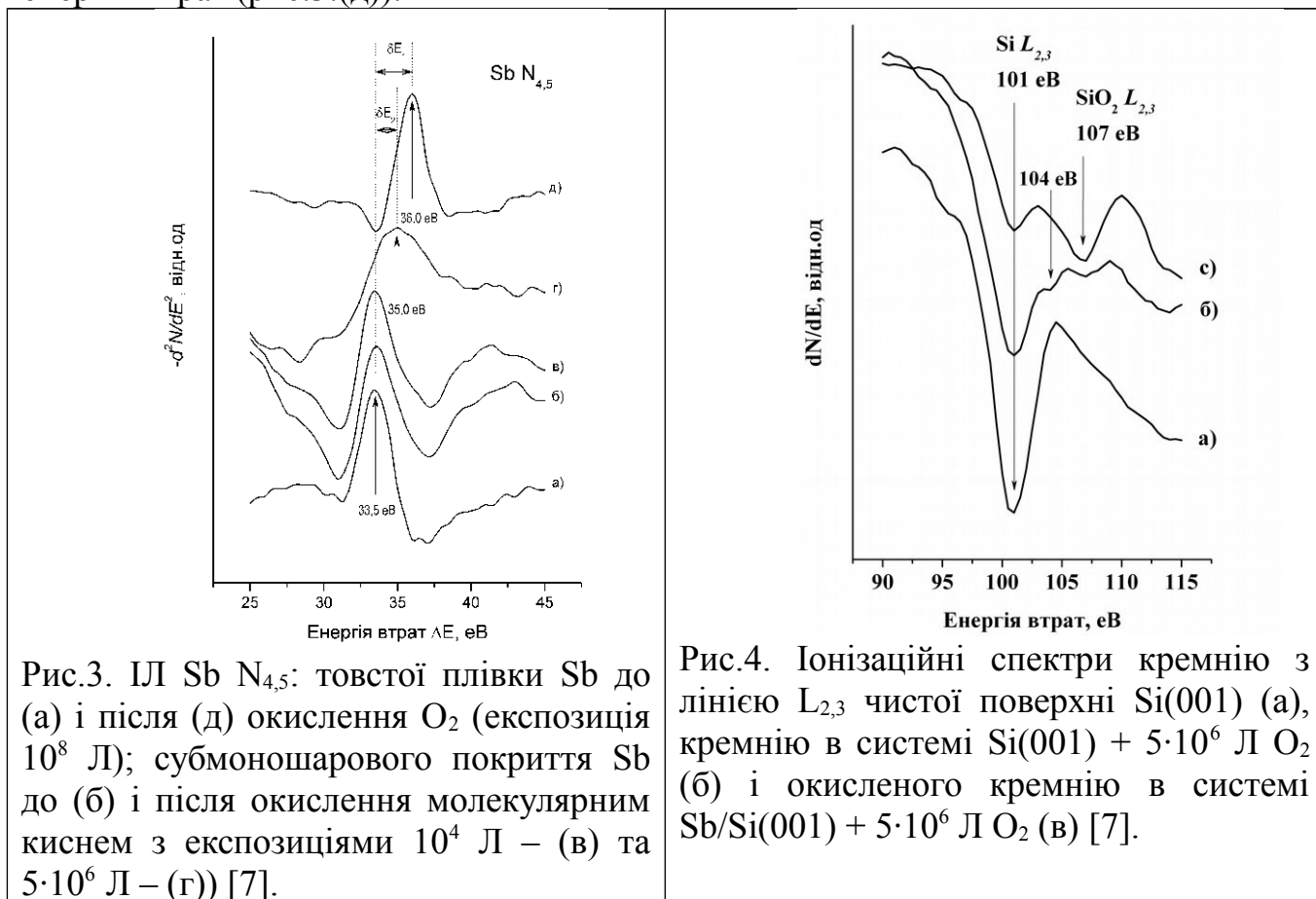


Рис.3. ІЛ Sb  $N_{4,5}$ : товстої плівки Sb до (а) і після (д) окислення  $O_2$  (експозиція  $10^8$  Л); субмоношарового покриття Sb до (б) і після окислення молекулярним киснем з експозиціями  $10^4$  Л – (в) та  $5 \cdot 10^6$  Л – (г)) [7].

Рис.4. Іонізаційні спектри кремнію з лінією  $L_{2,3}$  чистої поверхні Si(001) (а), кремнію в системі Si(001) +  $5 \cdot 10^6$  Л  $O_2$  (б) і окисленого кремнію в системі Sb/Si(001) +  $5 \cdot 10^6$  Л  $O_2$  (в) [7].

В системі Sb/Si(001) після відпалу при  $T = 350$  °С субмоношарової плівки Sb не було виявлено помітних змін у формі й положенні ІЛ Si  $L_{2,3}$  та Sb  $N_{4,5}$  після її експозиції  $10^4$  Л у молекулярному кисні. На рис.3 наведено ІЛ Sb  $N_{4,5}$  до (б) і після (в) окислення при кімнатній температурі. Видно, що ІЛ Sb  $N_{4,5}$  як до, так і після окислення знаходиться при 33,5 еВ. При великих експозиціях (понад  $10^6$ Л) спостерігаються зміни форми іонізаційної лінії стибію  $N_{4,5}$  та зсув її положення в

область більших утрат енергії на  $\delta E_2 = 1,5$  eV (рис.3). Це стає особливо чітко помітно при експозиціях у кисні понад  $5 \cdot 10^6$  Л. Видно, що лінія Sb N<sub>4,5</sub> розширюється і зсувається в область більших утрат енергії (рис.3(г)).

На рис.4 наведено ділянки іонізаційних спектрів кремнію з лінією Si L<sub>2,3</sub> для систем Si(001) + O<sub>2</sub> та Sb/Si(001) + O<sub>2</sub> після дії на них молекулярного кисню з експозицією  $5 \cdot 10^6$  Л. Ділянки іонізаційного спектра від чистої поверхні Si(001) з утратою енергії 101 eV наведено на рис.4.(а). Положення та форма ІЛ Si L<sub>2,3</sub> відповідає тій, що наведена в [7]. Після окислення системи Sb/Si(001) в іонізаційних спектрах у системі Sb/Si(001) + O<sub>2</sub> з'явилась додаткова лінія з утратою енергії 107 eV (рис.4(в)), яка відповідає окисленому кремнію. Це свідчить про утворення оксидів кремнію. Цей результат збігається з даними, одержаними за допомогою електронної оже-спектроскопії [8]. В іонізаційному спектрі системи Si(001) + O<sub>2</sub> (рис.4(б)) спостерігається лише слабкий вплив з боку більших втрат енергії (104 eV). Така форма ІЛ притаманна утворенню ненасичених оксидів SiO<sub>x</sub> (x<2) [7, 2\*].

**У Розділі 4 «Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею сплаву германій-кремній»** дисертаційної роботи розглядається взаємодія молекулярного кисню з поверхнею сплаву германій-кремній.

Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію (I<sub>O</sub>/I<sub>Si</sub>) від експозиції в молекулярному кисні поверхневого сплаву із стехіометрією Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> та поверхні Si(001) наведено на рис.5 [6].

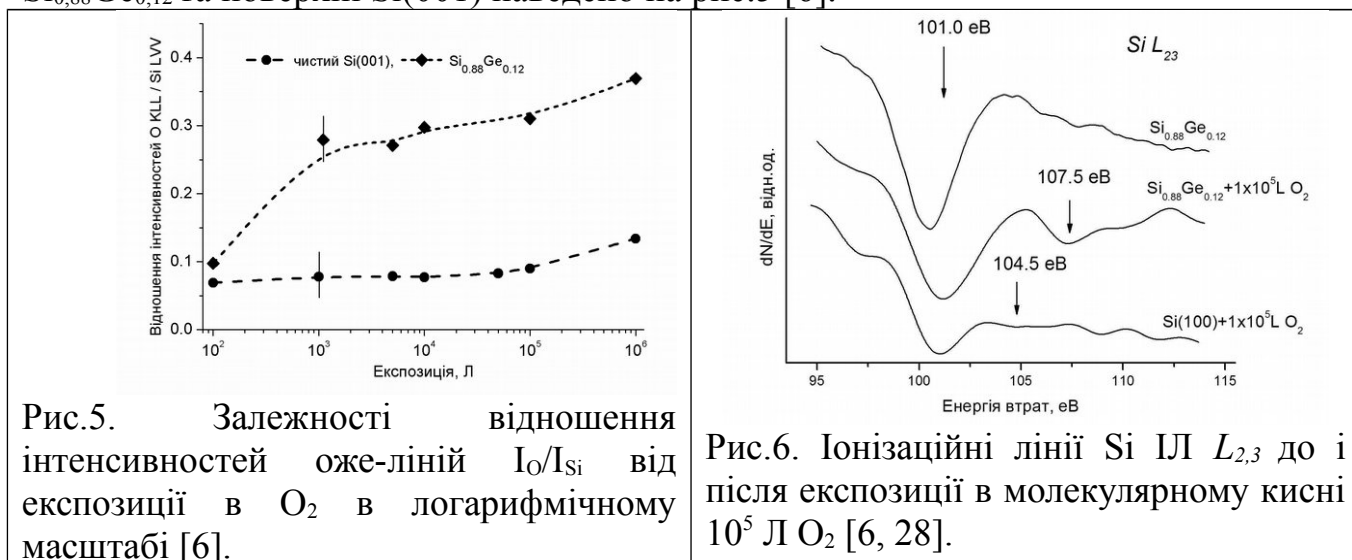


Рис.5. Залежності відношення інтенсивностей оже-ліній I<sub>O</sub>/I<sub>Si</sub> від експозиції в O<sub>2</sub> в логарифмічному масштабі [6].

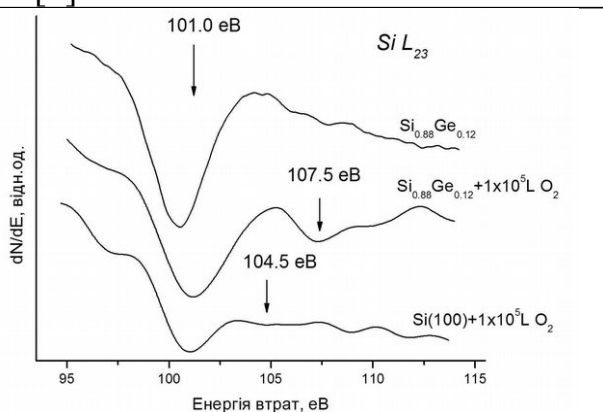


Рис.6. Іонізаційні лінії Si ІЛ L<sub>2,3</sub> до і після експозиції в молекулярному кисні 10<sup>5</sup> Л O<sub>2</sub> [6, 28].

З рис.5 видно, що накопичення кисню на поверхні сплаву Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> відбувається набагато швидше порівняно з чистим кремнієм. Цей факт є ще одним підтвердженням гіпотези про вирішальний вплив *розтягуючих* поверхневих напружень, які і сприяють розриву зв'язків Si-Si і утворенню оксидів кремнію [7]. Слід відзначити, що значення I<sub>O</sub>/I<sub>Si</sub> ≥ 0.25, яке спостерігалось в Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> для експозицій, починаючи з 10<sup>3</sup> Л є типовим індикатором утворення насиченого оксиду SiO<sub>2</sub> [8].

На рис.6 показані ділянки іонізаційних Si L<sub>2,3</sub> ліній кремнію до і після дії на них молекулярного кисню для поверхонь Si(001) та Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> [6, 28]. Як видно з цього рисунка, форма та положення іонізаційної лінії для неокисленої поверхні

сплаву  $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$  збігається з формою і положенням для іонізаційних ліній чистого кремнію, наведених в [7], ІЛ  $L_{2,3}$  чистої поверхні  $\text{Si}(001)$  рис.4(а).

При експозиції в молекулярному кисні  $1 \times 10^5$  Л поверхні в іонізаційних спектрах цієї системи спостерігається додаткова лінія з втратою енергії 107,5 еВ. Значення енергетичної втрати  $L_{2,3}$ , що дорівнює 107,5 еВ, відповідає утворенню оксиду кремнію  $\text{SiO}_2$ . Для порівняння на цьому ж рисунку наведено іонізаційний спектр поверхні  $\text{Si}(001)$ , отриманий в тому ж експерименті, після тієї ж експозиції в кисні. Видно, що в цьому спектрі спостерігається лише слабкий вплив з боку більших втрат енергії (104,5 еВ). Така зміна форми іонізаційної лінії притаманна утворенню ненасичених оксидів  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ).

Кінетика взаємодії молекулярного кисню з поверхнею  $\text{Si}(001)$ , вкритою субмоношаром хрому та титану наведено в **Розділі 5**. Показано взаємодію молекулярного кисню з поверхнею кремнію вкритою субмоношаровим покриттям Cr в широкому діапазоні експозицій  $\text{O}_2$  при кімнатній температурі та прогрітою при температурах, характерних для утворення силіцидоподібних фаз.

На рис.7 наведено залежність відношення інтенсивностей оже-ліній хрому та кремнію ( $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Si}}$ ) нормованого на відношення інтенсивностей оже-ліній хрому та кремнію при кімнатній температурі ( $(I_{\text{Cr}}/I_{\text{Si}})_{\text{КТ}}$ ) від температури прогріву [20, 21]. З цієї залежності можна зробити висновок, що помітна взаємодифузія на границі розділу Cr/Si(001), дійсно починається при температурах відпалу більших за 400 °С.

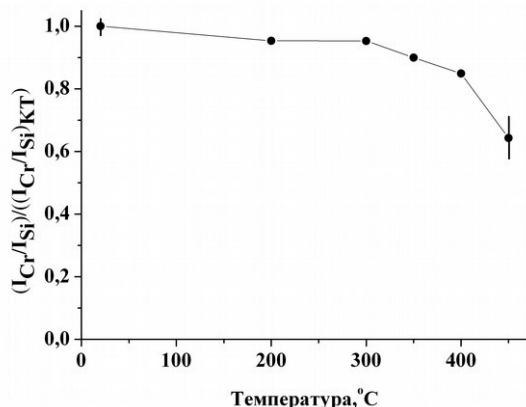


Рис.7. Залежність  $(I_{\text{Cr}}/I_{\text{Si}})/((I_{\text{Cr}}/I_{\text{Si}})_{\text{КТ}})$  від температури відпалу [20].

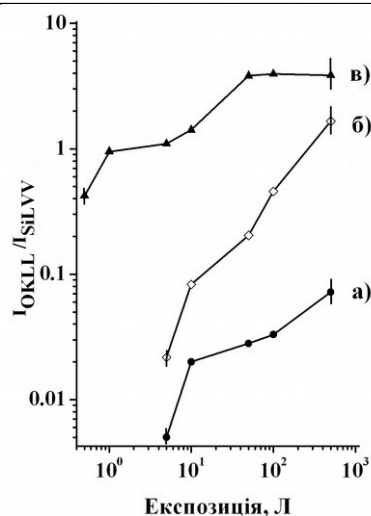


Рис.8. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію ( $I_{\text{OKLL}}/I_{\text{SiLVV}}$ ) від експозиції в  $\text{O}_2$ : а) – чиста поверхня  $\text{Si}(001)$ , б) – відпалена при 450 °С поверхня Cr/Si(001), в) – субмоношарове покриття хрому на кремнії [4].

Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію ( $I_{\text{OKLL}}/I_{\text{SiLVV}}$ ) від експозиції в молекулярному кисні субмоношарового покриття хрому на кремнії, відпаленої при 450 °С поверхні Cr/Si(001), а також для чистої поверхні  $\text{Si}(001)$  наведено на рис.8 [4]. З рисунка видно, що накопичення кисню на поверхні кремнію, вкритою субмоношаровим покриттям хрому та відпаленої при

450 °С відбувається набагато швидше порівняно з чистою поверхнею кремнію Si(001).

Найбільш хімічно активною в даному випадку є не відпалена поверхня кремнію, що вкрита субмоношаровим покриттям хрому. На відпаленій поверхні Cr/Si(001) кількість доступних для утворення проміжних оксидів атомів хрому менша, ніж на не відпаленій системі. В результаті, накопичення молекулярного кисню на відпаленій поверхні Cr/Si(001) йде менш інтенсивно в порівнянні з не відпаленою поверхнею кремнію, що вкрита субмоношаровим покриттям хрому. Звертає на себе увагу принципово різний характер залежностей на рис.8(б) та рис.8(в). Якщо залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію від експозиції на відпаленій при 450°С поверхні Cr/Si(001) носить зростаючий характер на всьому досліджуваному проміжку експозицій, то аналогічна залежність для не відпаленої системи виходить на насичення вже при експозиції в 50Л, і майже не змінюється при подальшому збільшенні експозиції.

Для визначення хімічного стану атомів хрому на поверхні кремнію може бути використано іонізаційна лінія Cr  $M_{2,3}$  (рис.9). Поява хімічного зсуву в  $M_{2,3}$  іонізаційній лінії хрому свідчить про те, що на досліджуваній поверхні існують оксиди хрому.

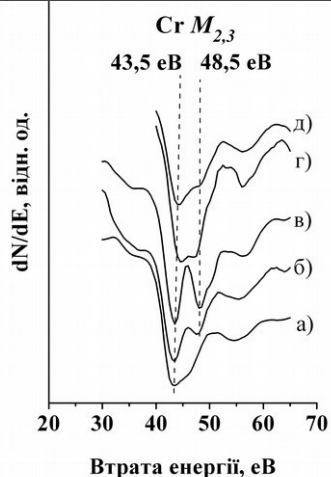


Рис.9. Ділянки  $dN(E)/dE$  іонізаційних спектрів з  $M_{2,3}$  лінією Cr для моношарового покриття хрому, напиленого при кімнатній температурі на поверхню Si(001) до (а) та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 1Л (б), 10Л (в), 100Л (г), 1000Л (д) [5].

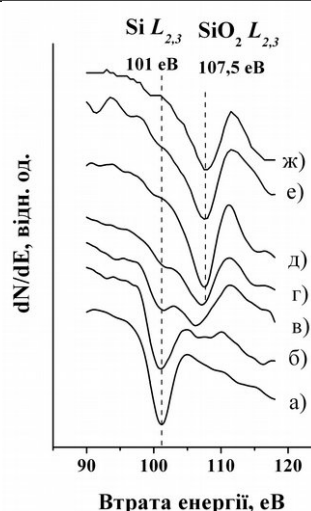


Рис.10. Ділянки  $dN(E)/dE$  іонізаційних спектрів з  $L_{2,3}$  лінією кремнію на чистій поверхні Si(001) (а), для 1 МШ Cr/Si(001) (б) та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 0,5 Л (в), 1Л (г), 10Л (д), 100Л (е), 1000Л (ж) [5].

На рис.10 наведено ділянки  $dN(E)/dE$  іонізаційних спектрів з  $L_{2,3}$  лінією кремнію для чистої поверхні Si(001) (а), кремнію під моношаровим покриттям хрому, напиленим при кімнатній температурі (б) і кремнію під моношаровим покриттям хрому після експозицій 0,5Л ÷ 1000Л (в–ж) в молекулярному кисні відповідно [20, 22, 23, 26, 27]. З рисунку видно, що суцільний шар насиченого оксиду кремнію товщиною більшою за ефективну глибину виходу електронів іонізаційної лінії утворюється вже при експозиції ~10Л в молекулярному кисні,

тобто надзвичайно швидко. При менших експозиціях в іонізаційних спектрах кремнію помітні особливості притаманні як ненасиченим оксидам, так і чистому кремнію.

На рис.11 наведено залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію ( $I_{O\ KLL}/I_{Si\ LVV}$ ) від експозиції в молекулярному кисні субмоношарового покриття хрому на кремнії Cr/Si(001) (б), чистої поверхні Si(001) (в) та субмоношарового покриття титану на кремнії Ti/Si(001) (а)

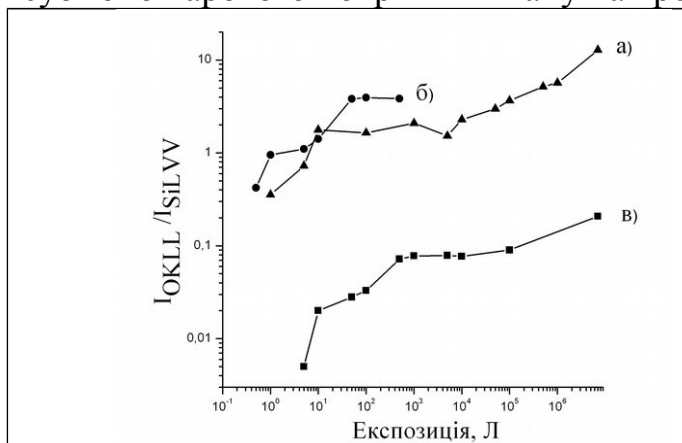


Рис.11. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній  $I_O/I_{Si}$  від експозиції молекулярного кисню для систем: а) – Si(001)–Ti–O<sub>2</sub>; б) – Si(001)–Cr–O<sub>2</sub>; в) – чиста поверхня Si(001) [1].

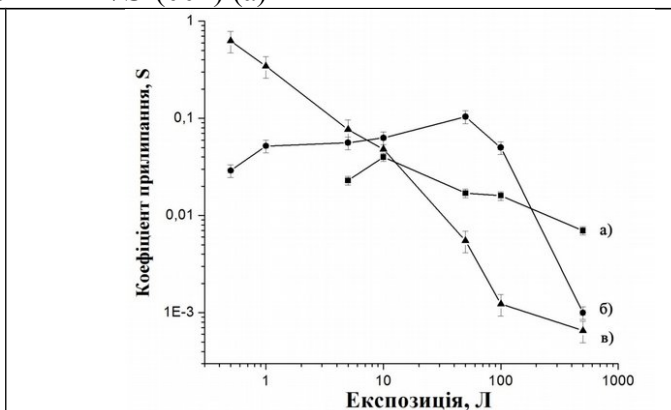


Рис.12. Залежність коефіцієнта прилипання молекулярного кисню від експозиції в логарифмічному масштабі: а – Si(001)–Cr відпалена при 450° C; б – Si(001)–Cr невідпалена; в – Si(001)–Ti невідпалена [1].

З рис.11 видно, що накопичення кисню на поверхні кремнію з субмоношаровим покриттям хрому та титану, відбувається набагато швидше вже при експозиціях 10–100 Л порівняно з чистою поверхнею кремнію Si(001). Також видно, що із збільшенням експозиції, процес зростання інтенсивності оже-лінії кисню поступово починає уповільнюватись. Це можна пояснити тим, що на поверхні вже утворився шар насиченого оксиду кремнію SiO<sub>2</sub>, і подальше зростання цього шару обмежене не тільки дисоціацією молекулярного кисню, а й дифузиею кисню крізь шар SiO<sub>2</sub>.

Аналізуючи відношення кількості хемосорбованих атомів кисню, що знаходяться на поверхні, до загальної кількості атомів, що йдуть на поверхню під час експозиції, було отримано ряд значень коефіцієнта прилипання атомів кисню на поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття перехідних металів таких, як хром та титан [1, 4, 10, 19]. Так, на рис.12 проілюстровано залежності коефіцієнта прилипання молекулярного кисню від експозиції в кисні на відпаленій при 450°С і на невідпаленій поверхні Cr/Si(001), а також на невідпаленій поверхні Ti/Si(001). Видно, що коефіцієнт прилипання досягає свого найбільшого значення при малих експозиціях. При зростанні експозиції значення коефіцієнта прилипання зменшується.

Для дослідження процесу утворення зв'язків Ti з підкладкою чи з киснем було вибрано ІЛ Ti M<sub>1</sub>. Досліджувалися два типи плівок: товсті  $\sim 0,6$  нм та тонкі  $\sim 0,2$  нм. Товсті плівки вивчалися з метою спостереження процесу окислення Ti з мінімальним впливом підкладки.

На рис.13 наведені ділянки  $dN(E)/dE$  іонізаційних спектрів з ІЛ  $Ti M_1$  для тонкої плівки титана на поверхні Si(001) (а), товстої плівки  $Ti$  (б) та після експозицій  $10^4$  Л (в) та  $7 \times 10^6$  Л (г) тонкої плівки титана на поверхні Si(001) в молекулярному кисні при кімнатній температурі. Із збільшенням експозиції енергетичне положення піку ІЛ  $Ti M_1$  не змінюється, проте спостерігаються помітні зміни у формі сателітної структури. Це може бути пов'язано з окисненням титану, однак більш чітко визначити пік, що відповідає оксиду титану та встановити склад оксиду не вдалося.

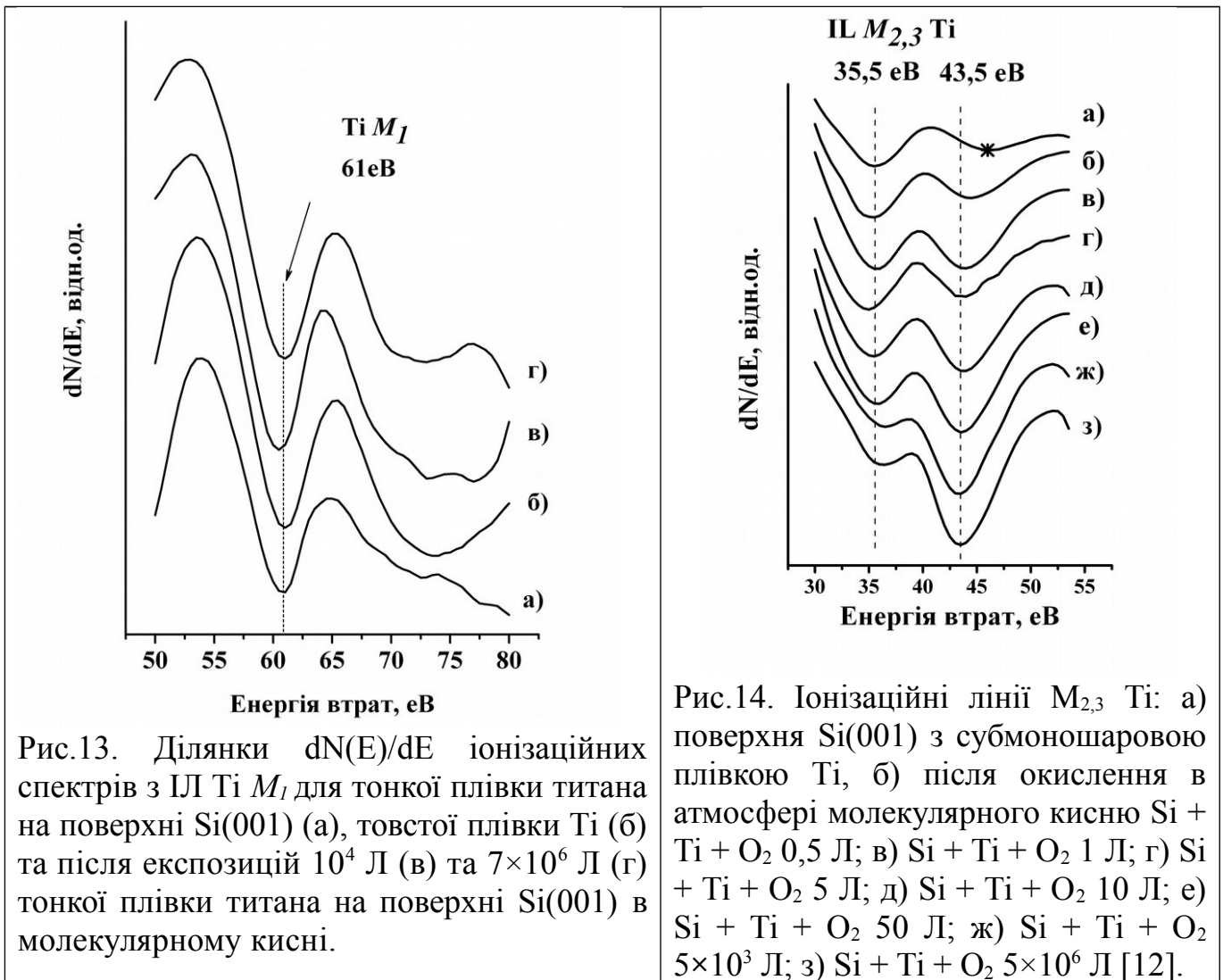


Рис.14. Іонізаційні лінії  $M_{2,3}$   $Ti$ : а) поверхня Si(001) з субмоношаровою плівкою  $Ti$ , б) після окиснення в атмосфері молекулярного кисню  $Si + Ti + O_2$  0,5 Л; в)  $Si + Ti + O_2$  1 Л; г)  $Si + Ti + O_2$  5 Л; д)  $Si + Ti + O_2$  10 Л; е)  $Si + Ti + O_2$  50 Л; ж)  $Si + Ti + O_2$   $5 \times 10^3$  Л; з)  $Si + Ti + O_2$   $5 \times 10^6$  Л [12].

На рис.14(а) наведено іонізаційну лінію  $Ti M_{2,3}$  з енергією втрат 35,5 еВ. В енергетичному спектрі можна бачити додатковий пік з енергією втрат 46 еВ (помічено зірочкою на рисунку). Цей пік може бути притаманним сателітній структурі лінії  $Ti M_{2,3}$ .

Після експозиції в атмосфері молекулярного кисню 0,5 Л (рис.14(б)) спостерігається поява додаткового мінімуму в енергетичному спектрі з енергією втрат 43,5 еВ. Із подальшим збільшенням експозиції інтенсивність цього піку збільшується (рис.14(в) – 14(з)). Такі зміни в енергетичному спектрі іонізаційної лінії  $Ti M_{2,3}$  можуть бути пов'язані із утворенням оксиду титану [11, 12, 14].

## ВИСНОВКИ

1. Вперше одержано методом іонізаційної спектроскопії ІЛ стибію  $\text{Sb } N_{4,5}$  з енергію втрат 33,5 еВ, титану  $M_1$  з енергію втрат 61,0 еВ та  $M_{2,3}$  з енергію втрат 35,5 еВ, хрому  $M_{2,3}$  з енергію втрат 43,5 еВ. Ці лінії внесено в електронний варіант довідника з іонізаційної спектроскопії.
2. Методом іонізаційної спектроскопії вперше зареєстровано хімічний зсув положення ІЛ стибію на 2,5 еВ в область значень більших енергій втрат.
3. Адаптовано метод визначення фазового складу оксидів кремнію по формі і енергетичному положенню іонізаційної лінії  $\text{Si } L_{2,3}$  до системи  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Експериментально встановлено, що накопичення кисню на поверхні сплаву  $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$  відбувається в формі насиченого оксиду кремнію і накопичення кисню відбувається набагато швидше, ніж на чистій поверхні кремнію  $\text{Si}(001)$ .
4. Вперше спостережено факт появи оксидів кремнію та хрому в системі І МШ  $\text{Cr/Si}(001)$  при витримках в молекулярному кисні вдвічі менших, ніж на чистих поверхнях  $\text{Si}(001)$  та на поверхнях товстих плівок хрому.
5. Показано, що для визначення хімічного стану атомів хрому на поверхні кремнію  $\text{Si}(001)$  можна використовувати іонізаційну лінію  $\text{Cr } M_{2,3}$ .
6. При окисненні поверхні кремнію, яка вкрита плівкою титану, відбувається зміна в іонізаційних лініях титану  $M_{2,3}$ . В енергетичному спектрі ІЛ з'являється додатковий пік з положенням 43,5 еВ, що може бути характерною ознакою утворення оксиду титану.
7. Встановлено, що субмоношарові плівки  $\text{Ti}$  та  $\text{Cr}$  на поверхні  $\text{Si}(001)$  виступають в якості пришвидчувача процесу окислення. Каталітичні властивості субмоношарової плівки титану менш виражені, ніж у відповідної плівки хрому.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Коваль І.П. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею  $\text{Si}(001)$  вкритою моношарами хрому та титану. / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін, М.О. Свішевський, М.Ю. Яковенко // Український фізичний журнал. – 2015. – Т.60, № 1. – С.48 – 53.
2. Бутарев К.О. Перетворення в субмоношарових покриттях хрому та титану на поверхні  $\text{Si}(001)$  / К.О. Бутарев, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Журнал нано- та електронної фізики. – 2013. – Т.5, № 1. – 01025(4с).
3. Бутарев К.О. Вплив відпалу на окислення субмоношарової плівки  $\text{Cr}$  на  $\text{Si}(001)$  / К.О. Бутарев, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2012. – Випуск № 4. – С.239 – 242.
4. Безпалій Є.В. Стимульоване оксидування поверхні  $\text{Si}(001)$  в присутності субмоношарового покриття хрому / Є.В. Безпалій, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2009. – Випуск № 2. – С.165 – 168.
5. Коваль І.П. Початкові стадії взаємодії молекулярного кисню з поверхнею  $\text{Si}(001)$ , вкритою субмоношаром хрому / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2007. – Випуск № 4. – С.255 – 258.



6. Коваль І.П. Дослідження взаємодії кисню з поверхнею сплаву германій-кремній методами електронної спектроскопії / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2006. – Випуск № 1. – С.275 – 283.
7. Афанас'єва Т.В. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою субмоношаром сурми / Т.В. Афанас'єва, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Український фізичний журнал. – 2005. – Т.50, № 7. – С.685 – 690.
8. Коваль І.П. Адсорбція молекулярного кисню на поверхні Sb/Si(001) / І.П. Коваль, В.В. Лапоша, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2002. – Випуск № 4. – С.307 – 314.
9. Коваль І.П. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001), покритою сурмою / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. ISSN: 1816–5230 (Print) / Збірник наукових праць. – Київ, Академперіодика. – 2005. – Т.3, № 4. – С.941 – 947.
10. Koval I.F. Oxidation of 1 ML Ti film on Si(001) / I.F. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin, M.O. Svishevsky, M.Yu. Yakovenko // Proceedings of the XIVTH International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 11-14, 2014, Kyiv, Ukraine. – P.76 – 77.
11. Svishevsky M.O. Study of nanostructures on Si(001) surface / M.O. Svishevsky, I.P. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin // Proceedings of the XIII TH International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 12-15, 2013, Kyiv, Ukraine. – P.96 – 97.
12. Butariev K.A. Evidence of oxidation system Ti/Si(001) by ionization spectroscopy / K.A. Butariev, I.P. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XIV International Conference: May, 20-25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P.86.
13. Бутарев К.А. Взаимодействие кислорода с поверхностью Si(001), покрытой наноструктурами силицидов переходных металлов / К.А. Бутарев, И.Ф. Коваль, Ю.А. Лень, Н.Г. Находкин // Сборник тезисов III Международной конференции “Наноструктурные материалы-2012: Россия – Украина – Беларусь”, Ноябрь, 19 – 22, 2012, Санкт-Петербург, Россия. – С.335.
14. Butarev K.O. The molecular oxygen interaction with titanium covered Si(001) surface / K.O. Butarev, I.F. Koval, Yu.A. Len, V.G. Ponezha, M.G. Nakhodkin // Proceedings of the XII TH International Young Scientists' Conference on Applied Physics, May, 23-26, 2012, Kyiv, Ukraine. – P.104 – 105.
15. Butariev K.A. Influence of annealing on transformation submonolayer coverage of chromium and titanium on Si(001) surface / K.A. Butariev, I.P. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XIII International Conference: On 2 V., May, 16-21, 2011, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P.90.
16. Бутарев К.А. Влияние примесей переходных металлов на окисление поверхности кремния (001) / К.А. Бутарев, И.Ф. Коваль, Ю.А. Лень, Н.Г. Находкин // Сборник тезисов II Международной конференции “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина”, Октябрь, 19 – 22, 2010, Киев, Украина. – С.589.

17. Бутарев К.О. Перетворення в субмоношарових покриттях перехідних металів на поверхні Si(001) / К.О. Бутарев, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г.Находкін // IV Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікація мікро- та наноструктур”. Збірник наукових праць. – Харків: НФТЦ МОН та НАН України, 2010. – С.502 – 506.
18. Butariiev K.A. Transformation in submonolayer coverage of chromium and titanium on Si(001) surface after annealing / K.A. Butariiev, I.F. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin // Proceedings of the XTH International Young Scientists’ Conference on Applied Physics, June, 16-19, 2010, Kyiv, Ukraine. – P.64 – 65.
19. Bepaliy E.V. Stimulated oxidation of Si(001) surface with the pre-adsorbed submonolayer coverage of chromium / E.V. Bepaliy, K.O. Butarev, I.F. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin // Proceedings of the Ninth International Young Scientists’ Conference on Applied Physics, June, 17-20, 2009, Kyiv, Ukraine. – P.44.
20. Коваль І.П. Кінетика взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою субмоношаром хрому / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г.Находкін // II Міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікація мікро- та наноструктур”. Збірник наукових праць. – Харків: НФТЦ МОН та НАН України, 2008 – С.258 – 261.
21. Butarev K.O. Influence temperature on kinetics of molecular oxygen interaction with the Si(001) surface, covered by submonolayer of chromium / K.O. Butarev, I.F. Koval, Yu.A. Len, M.G. Nakhodkin // Proceedings of the Eighth International Young Scientists’ Conference on Applied Physics, June, 11-13, 2008, Kyiv, Ukraine. – P.85 – 86.
22. Коваль И.Ф. Ионизационная спектроскопия субмоноатомных слоев хрома на поверхности Si(001) / И.Ф. Коваль, Ю.А. Лень, Н.Г. Находкин, А.Э. Николайчик // Нанопизика и наноэлектроника. Сборник тезисов VIII Международного украинско-российского семинара “Нанопизика и наноэлектроника”, Декабрь, 7 – 8, 2007, Киев, Украина. – С.72 – 73.
23. Коваль І.П. Моделювання електронної структури поверхні Si(100), вкритої субмоношаровим покриттям хрому / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін, А.Е. Ніколайчик // Нанорозмірні системи: будова, властивості і технології. Тези конференції “Нансис-2007”, Листопад, 21–23, 2007, Київ, Україна. – С.496.
24. Безпалій Є.В. Початкові стани взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою субмоношаром хрому / Є.В. Безпалій, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Нанорозмірні системи: будова, властивості і технології. Тези конференції “Нансис-2007”, Листопад, 21–23, 2007, Київ, Україна. – С.359.
25. Koval I.F. The initial stages of molecular oxygen interaction with submonolayer chromium coverage on a Si(001) surface / I.F. Koval, Yu.A. Len, N.G. Nakhodkin // Proceedings of the III International Conference “Electronics and Applied Physics”, October, 25-27, 2007, Kyiv, Ukraine, – P.85 – 86.
26. Bepaliy E.V. The molecular oxygen interaction with chromium covered Si(001) surface / E.V. Bepaliy, I.F. Koval, Yu.A. Len, N.G. Nakhodkin // Proceedings of the Seventh International Young Scientists’ Conference on Applied Physics, June, 13-15, 2007, Kyiv, Ukraine. – P.84 – 85.

27. Koval I.F. The ionization spectroscopy of early stages of silicide formation on chromium covered Si(001) surface / I.F. Koval, Yu.A. Len, A.E. Nikolaychik // Proceedings of the Seventh International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 13-15, 2007, Kyiv, Ukraine. – P.82 – 83.
28. Koval I.F. Oxygen adsorption on Ge-covered Si(001) surface. / I.F. Koval, Yu.A. Len, N.G. Nakhodkin // Proceedings of the I International Conference “Electronics and Applied Physics”, November, 24-27, 2005, Kyiv, Ukraine, – P.49 – 50.
29. Коваль И.Ф. Влияние электрического поля и механических напряжений на диффузию димеров  $\text{V}_2$  на грани (001) кремния и формирование оксидов на этой поверхности в присутствии субмонокристаллических покрытий / И.Ф. Коваль, Ю.А. Лень, Н.Г. Находкин, М.Н. Сторчак // Нанопластика и наноэлектроника. Сборник тезисов VI Международного украинско-российского семинара “Нанопластика и наноэлектроника”, Сентябрь, 26 – 28, 2005, Киев, Украина. – С.30 – 31.
30. Коваль І.П. Взаємодія кисню з покритою сурмою поверхнею Si(001) / І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості. Тези конференції “Наносис-2004”, Жовтень, 12-14, 2004, Київ, Україна. – С.273.
31. Koval I.F. The adsorption of antimony on Si(001) / I.F. Koval, V.V. Laposha, Yu.A. Len // Scientific works. Third International Young Scientists Conference Problems of Optics and High Technology Material Science, October, 24 –26, 2002, Kyiv, Ukraine. – P.151.
32. Koval I.F. The influence of molecular oxygen on Sb/Si(001) / I.F. Koval, V.V. Laposha, Yu.A. Len, N.G. Nakhodkin. // Proceedings of the Second International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 19-20, 2002, Kyiv, Ukraine. – P.55 – 56.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1\*. Пятницкий М.Ю. Взаимодействие кислорода с покрытой висмутом поверхностью Si(001) / М.Ю.Пятницкий, И.Ф.Коваль, П.В. Мельник, Н.Г.Находкин, Т.В. Афанасьева // Теоретическая и Экспериментальная Химия. – 1997. – Т.33, № 2. – С.124 – 127.
- 2\*. Находкин Н.Г., Мельник П.В., Лысенко В.Н., Коваль И.Ф., Гойса С.Н., Шека Д.И., Воскобойников А.М., Пятницкий М.Ю., Андрейчук В.С. Ионизационная спектроскопия. – К.: Либідь, 1992. – 212 с.

### АНОТАЦІЯ

**Лень Ю.А. «Дослідження взаємодії кисню з поверхнею кремнію (001), вкритою передадсорбційними шарами»** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут фізики Національної академії наук України, Київ, 2018.

Досліджено початкові стадії окислення, а саме адсорбцію та дисоціацію молекулярного кисню, утворення зв'язків кисень-адсорбат та кисень-кремній з

наступною дифузією атомарного кисню в об'єм в системах Sb/Si(001), в сплаві германій-кремній, Cr/Si(001) та Ti/Si(001) структурах при кімнатній температурі.

З'ясовано механізми формування оксидів, що утворюються на поверхні Si(001), з адсорбованими моношаровими покриття адсорбату, в широкому діапазоні експозицій в атмосфері молекулярного кисню при кімнатній температурі.

Експериментально досліджено механізми силіцидоутворення та кінетики окислення в системах Si(001)-Cr (1 моношар (МШ)), Si(001)-Ti 1МШ та встановлено механізми формування силіцидів і утворення оксидів і субоксидів.

**Ключові слова:** кремній, окислення, стибій, германій, хром, титан, силіциди, оже-спектр, моношар, іонізаційна лінія, коефіцієнт прилипання.

### АННОТАЦІЯ

**Лень Ю.А. «Исследование взаимодействия кислорода с поверхностью кремния (001), покрытой преадсорбционными слоями»** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Институт физики Национальной академии наук Украины, Киев, 2018.

Исследовано начальные стадии окисления, а именно адсорбцию и диссоциацию молекулярного кислорода, создание связей кислород-адсорбат и кислород-кремний с последующей дифузией атомарного кислорода в объём в системах Sb/Si(001), в сплаве германий-кремний, Cr/Si(001) и Ti/Si(001) структурах при комнатной температуре.

Установлено механизмы формирования оксидов, которые создаются на поверхности Si(001), с адсорбированными монослойными покрытиями адсорбата, в широком диапазоне экспозиций в атмосфере молекулярного кислорода при комнатной температуре.

Экспериментально исследовано механизмы создания силицидов и кинетики окисления в системах Si(001)-Cr (1 монослой (МС)), Si(001)-Ti 1МС и встановлено механизмы создания силицидов и образование оксидов и субоксидов.

**Ключевые слова:** кремний, окисление, сурьма, германий, хром, титан, силициды, оже-спектр, монослой, ионизационная линия, коэффициент прилипания.

### ABSTRACT

**Len Yu.A. «Study of the interactions oxygen with surface silicon (001) covered with adsorption monolayers».**

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences by speciality 01.04.04 - physical electronics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Physics NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

Creation of communications oxygen-adsorbat and oxygen-silicon with the subsequent diffusion of atomic oxygen in volume in systems Sb/Si(001), in an alloy

germany-silicon, Cr/Si(001) and Ti/Si(001) structures is investigated initial stages of oxidation, namely adsorption and dissociation molecular oxygen, at a room temperature.

It is established formation mechanisms oxides which are created on surface Si(001), with the adsorbed monolayer coverings adsorbates, in a wide range of expositions in atmosphere of molecular oxygen at a room temperature.

It is experimentally investigated mechanisms of creation of silicides and kinetics oxidations in systems Si (001)-Cr (1 monolayer (ML)), Si (001)-Ti 1ML and it is established mechanisms of creation of silicides and formation oxides and suboxides.

**Keywords:** silicon, oxidation, antimony, germanium, chrome, the titan, silicides, an auger-spectrum, a monolayer, ionization line, sticking coefficient.