

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Інститут фізики Національної академії наук України

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ЛЕНЬ ЮРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 537.533.9

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 01.04.04 – фізична електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник *Коваль Ігор Пилипович, канд.ф.-м.н., доцент*

Київ – 2019

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, 2019.

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 субмоношаровими 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.

Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел.

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** наведено огляд літератури.

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

Експериментальні дослідження виконувались у робочій камері надвисоковакуумної установки з безмасляною відкачкою, яка виготовлена на базі серійного оже-спектрометра 09ИОС–2, з базовим тиском $5 \cdot 10^{-10}$ мм рт.ст. Контроль за складом атмосфери залишкових газів та чистотою кисню та аргону, які напускалися в процесі експериментів в робочу камеру надвисоковакуумної установки здійснювався за допомогою квадрупольного мас-спектрометра МС-7303. Тиск залишкових газів у цій системі в процесі проведення експерименту не перевищував $10^{-9} - 10^{-10}$ мм рт.ст.

Необхідність нанесення адсорбату (стибію, германію, хрому, титану) на поверхню кремнію у невеликих контрольованих кількостях (біля одного МШ), зумовила необхідність використання оригінального джерела для напилення субмоношарових контрольованих покриттів. Наведено конструкцію напилювача для напилення контрольованих кількостей адсорбату.

Кількісною мірою швидкості накопичення кисню поверхнею 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 поверхнею Sb/Si(001). Було проведено дослідження взаємодії молекулярного кисню з чистою поверхнею кремнію (001) і вкритою субмоношаровим покриттям стибію в широкому діапазоні експозицій O_2 від 10^2 до 10^7 Л при кімнатній температурі.

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). При експозиціях більших за 10^6 Л O_2 на поверхні утворюються як оксиди стибію, так і оксиди кремнію з стехіометрією, близькою до SiO_2 .

При окисленні масивних плівок Sb методом іонізаційної спектроскопії вперше зареєстровано хімічний зсув положення ІЛ стибію $N_{4,5}$ на 2,5 еВ в бік більших енергій втрат.

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

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 чистому кремнії.

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 O_2 при кімнатній температурі та прогрітою при температурах, характерних для утворення силіцидоподібних фаз. Для визначення хімічного стану атомів хрому на поверхні кремнію може бути використано іонізаційна лінія Cr $M_{2,3}$. При окисленні поверхні кремнію, яка вкрита плівкою титану, відбувається зміна в іонізаційних лініях титану $M_{2,3}$. В енергетичному спектрі іонізаційної лінії з'являється додатковий пік з положенням 43,5 еВ, що може бути характерною ознакою утворення оксиду титану.

Показано, що взаємодифузія на інтерфейсі системи Cr/Si(001) починається при температурах більших за 400 °С.

При відпалі кремнію, вкритого субмоношаровим покриттям титану чи хрому, утворюються острівцеві плівки. Визначено, що острівці в отриманих плівках складаються з дисиліцидів титану та хрому відповідно.

Наукова новизна одержаних результатів.

Запропоновано метод визначення коефіцієнту прилипання молекулярного кисню на поверхні $\text{Si}(001)$ в присутності субмоношарового покриття металу.

Вперше одержано методом іонізаційної спектроскопії іонізаційні лінії стибію $N_{4,5}$, 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 SiO_2 та оксид стибію Sb_2O_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 10 Л в молекулярному кисні.

Практичне значення отриманих 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 $M = \text{Sb}, \text{Cr}, \text{Ti}$), 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.

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

ABSTRACT

Len Yu.A. «Study of the oxygen interaction with (001) silicon surface covered with preadsorbed monolayers». Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for scientific degree of 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, 2019.

The interconnection of oxygen-adsorbat and oxygen-silicon with subsequent diffusion of atomic oxygen into the volume in systems Sb/Si(001), alloy germanium-silicon, Cr/Si(001) and Ti/Si(001) structures are studied experimentally. Also, the initial stages of oxidation (namely, adsorption and dissociation of molecular oxygen) are considered at room temperature.

Formation mechanisms of oxides on Si(001) surface with the adsorbed monolayer covering adsorbates in a wide range of expositions in the atmosphere of molecular oxygen are studied at room temperature.

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

Thesis consists of introduction, five sections, conclusions and list of sources used.

The **introduction** highlights the relevance of the research topic and formulates the research objectives. The scientific originality and practical significance of the obtained results are determined, the author's personal contribution is reflected, information on the testing of the results of work and publications, which highlights the main results of work, is presented.

Chapter 1 provides a literature review.

In this **Chapter 2** introduces the methods that will be exploited in the following chapters. The research was carried out with the help of the Auger electron spectroscopy, ionization spectroscopy, scanning electron microscopy.

Experimental investigations were carried out in a main chamber of an ultrahigh vacuum installation with oil-free pumping based on a serial Auger electron spectrometer 09IOS-2. The composition of the residual gas atmosphere and the purity of oxygen and argon introduced into the vacuum chamber in the course of experiments were monitored with the help of a quadrupole mass-spectrometer MS-7303. The pressure of residual gases in the system during experiments did not exceed 10^{-10} – 10^{-9} Torr.

Antimony, germanium, chromium and titanium were deposited on the Si(001) surface using the thermal evaporation from a special sources. The design of sources for the controllable evaporation of adsorbates was described in more details.

The sticking coefficient of molecular oxygen is a quantitative measure of the oxygen accumulation rate on the Si(001) surface covered with monolayers of Ti and Cr transition metals. The method of determining the sticking coefficient of molecular oxygen on the Si(001) surface in the presence of a submonolayer metal coverage is also described in this chapter.

In the **Chapter 3** an experimental study of the interaction of molecular oxygen with the surface Sb/Si(001) is considered. A study was carried out on the interaction of molecular oxygen with a pure silicon surface (001) and a coated submonolayer coating of antimony in a wide range of oxygen exposures from 10^2 to 10^7 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}^{-1}$) at room temperature.

It is shown experimentally, that the passivation of silicon surfaces with one monolayer of antimony causes saturation of surface dangling bonds and makes the surface to be inert to oxidation by molecular oxygen at room temperatures and expositions from 10^2 L to 10^5 L in oxygen. A submonolayer coverage of antimony on the Si(001) surface at exposures to molecular oxygen more than 10^6 L results in formation of both the antimony and silicon oxides. The latter has a stoichiometric content close to that of SiO_2 .

The chemical shift of ionization line (IL) Sb $N_{4,5}$, equal to 2,5 eV, towards larger energy was observed, using the method of ionization spectroscopy.

In the **Chapter 4** oxygen interaction with the surface of $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ alloy has been investigated. It was shown that the germanium stimulates processes of oxidation of silicon surface. The main role in this process play the surface stress strain, which results in inducing oxidizing processes of silicon. It has been experimentally established that the accumulation of oxygen on the surface of the alloy $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ occurs in the form of saturated silicon oxide and the accumulation of oxygen occurs much faster than on pure silicon surface.

The kinetics of the interaction of molecular oxygen with the surface Si(001) covered by the submonolayer of chromium and titanium is given in **Chapter 5**.

The interaction of molecular oxygen with a silicon surface covered with submonolayer of Cr in a wide range of O₂ exposures at room temperature and heated to temperatures characteristic for the formation of silicide-like phases is shown. The formation of chromium silicide on silicon surface is started at 400 °C. The interfacial reaction in Cr/Si(001) occurs at 400 °C and higher temperatures.

On annealed surface formation of chromium oxides on top begins only after completion of underneath silicon oxide formation, while on the unheated surface the process of oxidation of both species is simultaneous. For detect of chemical states of the chromium atoms on silicon surface can be used of IL Cr $M_{2,3}$.

It is shown that in the case of an increased exposition (more than 1L) the oxidized submonolayer Ti film in Ti/Si(001) system changes both the form and position of IL Ti $M_{2,3}$. The additional IL with the energy loss 43,5 eV was observed. This indicates formation of the titanium oxide.

The structure Si(001) surface covered by the pre-adsorbed of Ti and Cr at room temperature after annealing at 450 °C was studied. It was found that island's coverage on silicon surface is formed after its annealing. The investigation of stoichiometry shows that islands have the disilicide's structure.

The scientific novelty of the obtained results.

On the basis of experimental data, the sticking coefficient of molecular oxygen on the Si(001) surface covered with a titanium and chromium submonolayer coverage is calculated.

For the first time, using the method of ionization spectroscopy, IL Sb $N_{4,5}$, IL Ti M_1 and $M_{2,3}$, IL Cr $M_{2,3}$ has been registered.

The structure of Si(001) surface covered by the pre-adsorbed of Ti and Cr at room temperature after annealing at temperatures which are characteristic for silicide phases formation was studied.

It has been shown experimentally for the first time that the oxides of both Sb₂O₃ and SiO₂ are formed on the Si(001) surface with a submonolayer Sb coverage at exposures to O₂ greater than 10⁶ L.

It is established that titanium and chromium submonolayer films adsorbed on the Si(001) surface at room temperature promote the process of silicon oxidation. The catalytic properties of the submonolayer film of titanium are considerably worse than the corresponding chromium film.

Chromium in the Cr/Si(001) system forms the chromium oxides simultaneously with the silicon oxides with stoichiometry close to SiO_2 at exposures in molecular oxygen as small as 10 L.

The practical significance of the results.

The researches of the interaction between molecular oxygen and the silicon surface covered with a thin layer of adsorbed impurity atoms, in particular, atoms of elements of the IV- and V-th groups and transition metals, are important for further improvement of the molecular-beam epitaxy technology and for understanding the fundamentals of adsorption processes. Silicides of transition metals, such as chromium and titanium, find applications in the manufacture and the development of modern integrated circuits, because they are characterized by a low specific resistance, high thermal stability, reliable contact to silicon, and structural stability at variations of the temperature. Recently, the studying of chromium and titanium silicides attracts most attention, because those elements and their alloys and compounds are widely applied in modern super-large-scale integrated circuits.

Ionization lines of the antimony, chromium and titanium were introduced in «Atlas of ionization spectrum».

Key words: silicon, oxidation, antimony, germanium, chromium, titanium, silicides, an auger-spectrum, a monolayer, ionization line, sticking coefficient.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

- ¹. Коваль І.П. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею 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. Бутарєв К.О. Перетворення в субмоношарових покриттях хрому та титану на поверхні Si(001) / К.О. Бутарєв, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Журнал нано- та електронної фізики. – 2013. – Т.5, № 1. – 01025(4сс).
- ³. Бутарєв К.О. Вплив відпалу на окислення субмоношарової плівки Cr на Si(001) / К.О. Бутарєв, І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2012. – Випуск № 4. – С.239 – 242.
- ⁴. Безпалий Є.В. Стимульоване оксидування поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття хрому / Є.В. Безпалий, 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 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. Лен, 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 XIIIITH 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 nanoостровками силицидов переходных металлов / К.А. Бутарев, И.Ф. Коваль, Ю.А. Лен, 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 XIIITH 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 субмоносарових 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.} Butariev K.A. Transformation in submonolayer coverage of chromium and titanium on Si(001) surface after annealing / K.A. Butariev, 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 субмоносаром 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. Лен, 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. Лен, 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. Bespaliy E.V. The molecular oxygen interaction with chromium covered Si(001) surface / E.V. Bespaliy, 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 Вi на грани (001) кремния и формирование оксидов на этой поверхности в присутствии субмоноатомных покрытий / И.Ф. Коваль, Ю.А. Лен,

Н.Г. Находкин, М.Н. Сторчак // Нанопфизика и наноэлектроника. Сборник тезисов VI Международного украинско-российского семинара “Нанопфизика 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. Лен, М.Г. Находкін // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості. Тези конференції “Нансис-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.

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	6
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	10
Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів.....	18
Вступ.....	19
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	31
1.1. Поверхня Si(001).....	31
1.2. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею сплаву германій-кремній.....	34
1.2.1. Ріст Ge на поверхні Si(001).....	34
1.2.2. Реконструкція і перемішування в тонких шарах Ge на поверхні Si(001). .	36
1.2.3. Окислення поверхні Ge/Si(001).....	37
Висновки до розділу 1.2.....	46
1.3. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001) вкритою субмоношаровими плівками атомів Sb.....	47
1.3.1. Адсорбція атомів Sb на поверхні Si(001).....	47
1.3.2. Поверхневі фази стибію на поверхні Si(001).....	50
1.3.3. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si вкритою плівками металів V – групи (As, Sb, Bi).....	55
Висновки до розділу 1.3.....	59
1.4. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою плівками атомів перехідних металів Cr, Ti.....	60
1.4.1. Адсорбція та дифузія атомів Cr, Ti на поверхні Si(001).....	60
1.4.2. Вплив температури на формування силіцидів перехідних металів: хрому та титану.....	64
1.4.3. Взаємодія кисню з силіцидами перехідних металів.....	70
Висновки до розділу 1.4.....	79
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	82
2.1. Методи досліджень.....	82
2.1.1. Електронна Оже-спектроскопія.....	82

	16
2.1.2. Іонізаційна спектроскопія.....	89
2.2. Експериментальна установка.....	92
2.2.1. Робоча камера.....	92
2.2.2. Приготування та очищення поверхні зразка.....	93
2.2.3. Напилювач.....	95
2.2.4. Напуск кисню та аргону в робочу камеру.....	97
2.3. Растровий електронний мікроскоп (PEM) Jeol JSM-6490LV з можливістю енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (PMA).....	98
2.4. Коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на поверхню Si(001) в присутності субмоношарового покриття перехідного металу.....	99
2.5. Висновки.....	102
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	103
3.1. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Sb/Si(001).....	103
3.1.1. Адсорбція стибію на поверхню кремнію.....	103
3.1.2. Вплив відпалів на систему Sb/Si(001).....	105
3.1.3. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Sb/Si(001).....	107
3.1.4. Хімічний склад оксидів, що утворюються на поверхні Sb/Si(001) при експозиціях у молекулярному кисні.....	110
Висновки до розділу 3.....	117
РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОДІЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ СПЛАВУ ГЕРМАНІЙ-КРЕМНІЙ.....	118
4.1. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001) та Si _{1-x} Ge _x	118
Висновки до розділу 4.....	121
РОЗДІЛ 5. ПЕРЕТВОРЕННЯ В СУБМОНОШАРОВИХ ПОКРИТТЯХ ХРОМУ ТА ТИТАНУ НА КРЕМНІЙ.....	122
5.1. Кінетика взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою субмоношаром хрому.....	122
5.2. Початкові стадії взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою моношаром хрому.....	125

5.3. Вплив відпалу на формування та кінетику окислення границі розділу хром/Si(001).....	129
5.4. Коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття хрому та титану.....	135
5.5. Стехіометрія оксидів титану в системі Si(001)–Ti–O ₂	138
5.6. Перетворення в субмоношарових покриттях хрому та титану на поверхні Si(001).....	141
5.7. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою плівками титану.....	144
Висновки до розділу 5.....	147
ВИСНОВКИ.....	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	149

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів

1 Л (Ленгмюр) = 10^{-6} мм рт.ст.·с

ІЛ – іонізаційна лінія

ІС – іонізаційна спектроскопія

ЕОС – електронна оже-спектроскопія

МШ – моношар

РЕМ – растровий електронний мікроскоп

КТ – кімнатна температура

I – інтенсивність оже - та іонізаційної лінії

°C – градус Цельсія

K – градус Кельвіна

Θ – ступінь покриття

Si – кремній

S – коефіцієнт прилипання

Ge – германій

Sb – стибій

Ti – титан

Cr – хром

СК – Странскі-Крастанов

ДШЕВ – дифракція швидких електронів на відбиття

МОН – метал-оксид-напівпровідник

СХВЕЕ – спектроскопія енергетичних втрат електронів

ТСКПРП – тонка структура краю поглинання рентгенівських променів

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

РЗР – резерфордівське зворотнє розсіювання

ДПЕ – дифракція повільних електронів

Вступ

Актуальність теми.

Нанотехнології – це новий підхід до розуміння та освоєння властивостей речовини в нано-масштабі. Вичерпного визначення поняття “нанотехнологія” поки що не існує. По аналогії з мікротехнологіями можна стверджувати, що нанотехнології оперують величинами порядку нанометра. Перехід від “мікро” до “нано” означає якісний стрибок від маніпуляції з речовиною до маніпуляції окремими атомами.

Можна виділити основні напрямки розвитку нанотехнологій, які тісно пов’язані між собою: виготовлення електронних схем (в тому числі об’ємних) з активними елементами, розміри яких будуть наближатися до розмірів окремих молекул або атомів; розробка та виготовлення механізмів, наномашин та нанороботів; безпосередня маніпуляції атомами та молекулами і збірка з них різноманітних матеріалів, які будуть широко використовуватися в промисловості, в сфері екології та захисту навколишнього середовища від наслідків техногенного впливу, сільському господарстві, медицині, біології, кібернетиці.

В найближчій перспективі нанотехнології почнуть застосовуватися в виробництві інтегральних схем. Існуючі способи осадження домішок в напівпровідник (епітаксії) по літографічним шаблонам практично наблизились до своєї технологічної границі. В даний час технології фотолітографії дозволяють виготовляти тільки планарні структури, коли всі елементи і провідники розташовані в одній площині. Це накладає суттєві обмеження на схемотехніку тому, що таким чином неможливо відтворити наприклад, нейронні схеми, на які покладаються великі сподівання. Тому велика увага приділяється розвитку нанотехнологій, які дають можливість створювати активні елементи такі, як транзистори та діоди, розміри яких будуть сумірні з розмірами молекул та сприятимуть формуванню на їх основі тривимірних схем.

Міжнародна організація Асоціація напівпровідникової промисловості (SIA) кожний рік публікує план-прогноз розвитку напівпровідникових технологій відомий, як International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) [33]. Цей проект

передбачає розв'язання питань на найближчу перспективу (2019 – 2026 pp.) та бачення того, в якому напрямку буде розвиватися проектування та виробництво напівпровідників до 2026 року. Метою цього плану є передбачити можливі труднощі, щоб дозволити розробникам та виробникам дотримуватися прогнозованих строків закону Мура про подвоєння кількості елементів великих інтегральних мікросхем кожні 1,5 – 2 роки. Слід відмітити одну глобальну тенденцію, що якщо раніше вчені працювали над чистими наноструктурами, то в останні роки все більше уваги приділяється вивченню складних гетероструктур, які мають оптимальні характеристики.

В сучасній наноелектроніці широке використання гетероструктур на основі Si, Ge та деяких силіцидів перехідних металів, таких як хром та титан, є дуже перспективним. Вони є багатообіцяючою основою для виготовлення інтегральних схем, запам'ятовуючих та оптоелектронних систем наступних поколінь. Надтонкі шари силіцидів перехідних металів (зокрема силіцидів хрому, кобальту, молібдену, титану, нікелю, платини та інші) вже зараз широко використовуються в технології створення великих інтегральних мікросхем та гібридних напівпровідникових інтегральних схем в якості металізації, буферних шарів, тощо. Атомно-контрольоване формування тонких шарів SiO_2 на таких поверхнях потребує знання механізмів окислення напружених SiGe- та SiCr(Ti)-структур, що є важливим для формування і функціонування схем сучасної мікро- та наноелектроніки.

Дослідження початкових етапів процесів утворення силіцидів хрому та титану при відпалі тонких плівок перехідних металів, нанесених на поверхню кремнію, (тобто при наявності надлишку кремнію) показали, що при цьому утворюється стехіометричний дісиліцид, який являє собою низькоомну сполуку з металевим типом провідності у випадку TiSi_2 , або вироджений напівпровідник p-типу з непрямыми зонами та шириною забороненої зони $\sim 0,35$ eV для CrSi_2 . Обидва силіциди вирізняються своєю високою термічною та хімічною стійкістю. Крім того, силіцид CrSi_2 в усьому діапазоні температур від кімнатної до температури плавлення (1490°C) існує у вигляді однієї єдиної кристалографічної та стехіометричної фази. В

залежності від температури відпалу можливе формування силіцидів титану різних стехіометричних фаз, а тим самим і різних фізико-хімічних властивостей.

Із напівпровідників, які широко використовуються в сучасній електроніці, тільки кремній має хімічно стабільний і структурно щільний власний оксид SiO_2 . В свій час саме відпрацювання надійного технологічного процесу утворення шарів SiO_2 на поверхні кремнію дало поштовх до розвитку планарної технології, яка є основою при створенні сучасних інтегральних мікросхем.

Одним з найбільш розповсюджених методів отримання оксиду кремнію є так зване термічне окислення, що протікає при температурі в інтервалі 900-1200 °C. Але існує також і інший спосіб отримання SiO_2 , який не потребує застосування високих температур і характеризується тим, що оксид утворюється безпосередньо при кімнатній температурі. Зокрема германій стимулює процеси окислення кремнію і накопичення кисню відбувається набагато швидше, ніж на чистому кремнії. Головну роль в цьому процесі відіграють поверхневі напруження, що призводять до стимуляції процесів окислення кремнію. Тому все ще важливим з технічної і наукової точок зору є вивчення поверхневої реакції кисню з напівпровідниковими матеріалами.

Незважаючи на численну кількість робіт присвячену дослідженням структур SiGe/Si(001) процес окислення таких гетероструктур, вивчався і продовжує вивчатися експериментально. Результати цих робіт свідчать про сильну залежність кінетики окислення від стехіометрії поверхні і температури, причому характер впливу домішок германію на поверхні змінюється від пасивації до прискорення окислення. Тому необхідним є вивчення як розподілу енергетично найбільш імовірних місць адсорбції атомів кисню в системах Ge/Si(001) , так і дифузії атомів кисню під шар поверхневих димерів, що є необхідною умовою утворення оксидів.

На відміну від системи Ge/Si(001) процеси окислення в системі Cr/Si(001) та Ti/Si(001) досліджувались набагато менше. Існують поодинокі роботи, в яких наявність моношарового покриття хрому на поверхні кремнію, вкритого шаром природного оксиду приводить до більш швидкого росту шару термічного оксиду.

Залишаються детально не дослідженими механізми силіцидоутворення та кінетика окислення в системах суб- та моношарів Cr та Ti на Si(001).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є складовою частиною наукових досліджень, що проводяться в лабораторії “Електронної спектроскопії” кафедри нанофізики та наноелектроніки (попередня назва кафедри: кріогенна та мікроелектроніка) факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем (попередня назва: радіофізичний факультет) Київського національного університету імені Тараса Шевченка. 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.); “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.); грант Міністерства освіти і науки України № М/175-2007 “Діагностика нанорозмірних структур та розробка на їх базі основ технології виготовлення приладів обробки інформації нового покоління” (державний реєстраційний номер 0107U005451).

Мета і завдання дослідження. Метою 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:

1. Дослідити вплив субмоношарового покриття стибію на взаємодію молекулярного кисню з поверхнею Si(001) в широкому діапазоні експозицій починаючи від 100 до 10^8 Л.

2. Визначити хімічний склад оксидів, що утворюються на поверхні Si(001), з попередньо адсорбованим субмоношаром стибію, після експозиції у молекулярному кисні до 10^8 Л.

3. З'ясувати вплив напружень в приповерхневих шарах кремнієвої підкладки на склад оксидів кремнію.

4. 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 500 Л при кімнатній температурі.

5. Визначити числові значення коефіцієнта прилипання для молекулярного кисню в діапазоні експозицій O_2 від 1 до 500 Л при кімнатній температурі, а також порівняти отримані величини з відповідними значеннями, отриманими на відпаленій при типових температурах силіцидоутворення поверхні кремнію вкритою субмоношаровими покриттями перехідних металів.

Для досягнення цієї мети були поставлені та розв'язані задачі:

1. З'ясувати механізм росту плівок стибію на поверхні Si(001).

2. 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.

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. Автором уперше отримані ІЛ стибію $N_{4,5}$, хрому M_1 та $M_{2,3}$, титану M_1 та $M_{2,3}$. Уперше експериментально встановлено, що в результаті взаємодії молекулярного кисню з 1 МШ стибію на поверхні Si(001) утворюються насичені оксиди кремнію SiO_2 та оксид стибію Sb_2O_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 1 МШ Cr/Si(001) при витримках 10 Л в молекулярному кисні. На чистих поверхнях Si(001) оксиди кремнію з'являються при витримках 10^5 Л в молекулярному кисні.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи можуть бути використані для удосконалення виробництва великих інтегральних мікросхем. Матеріали дисертації можуть бути корисними для доповнення спецкурсів з фізики наноструктурних об'єктів.

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

Особистий внесок здобувача. Постановка мети досліджень, задач, підбір об’єктів та методів досліджень є результатом спільної роботи із науковим керівником канд.ф.-м.н. Ковалем І.П. Автор самостійно проведено аналіз літературних джерел сучасного стану науки по темі дисертації. Для наповнення субмоношарових контрольованих покриттів адсорбату (стибію, германію, хрому, титану) на поверхню кремнію у невеликих контрольованих кількостях (біля одного МШ) автором було виготовлено оригінальне джерело [Error: Reference source not found]. Для дослідження взаємодії молекулярного кисню з чистою поверхнею кремнію та вкритою покриттям адсорбату автором було сконструйовано та виготовлено систему напуску. Дисертантом виконані експериментальні дослідження хімічного складу оксидів, що утворюються на поверхні Si(001), з попередньо адсорбованими субмоношаровими покриттями адсорбату в широкому діапазоні експозицій у молекулярному кисні. Здобувач приймав активну участь у обговоренні та аналізі отриманих результатів наукових досліджень, готував статті до друку. Особисто автором підготовлено статті [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found] та окремі розділи в статтях [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

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

[Error: Reference source not found] – *Особистий внесок здобувача:* Подано результати експериментальних досліджень початкових етапів взаємодії молекулярного кисню при експозиціях до 107Л (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 $\text{Si}+\text{Ti}+\text{O}_2$. Розраховано коефіцієнт прилипання молекулярного кисню та показано що на поверхні, вкритій моношаром титану утворюються не тільки оксиди кремнію, а й оксиди титану.

[Error: Reference source not found] – *Особистий внесок здобувача*: Показано, що при відпалі підкладки 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 $\text{Si}(001)$. За однакових умов окислення поверхні кремнію в присутності Cr проходить в ~ 2 рази швидше порівняно з поверхнею $\text{Si}(001)$ вкритою плівкою Ti .

[Error: Reference source not found] – *Особистий внесок здобувача*: В даній роботі проведено експериментальні дослідження процесів, що відбуваються під час окислення поверхні $\text{Si}(001)$ вкритою субмоношаровим покриттям Cr методами іонізаційної та Оже спектроскопії. Спираючись на термодинамічні характеристики можливих з'єднань проведено аналіз взаємодії молекулярного кисню з системою ($\sim 0,3$ нм) Cr на поверхні $\text{Si}(001)$ та з дисиліцидною острівцевою плівкою Cr на $\text{Si}(001)$, що утворилась після відпалу при 450°C .

[Error: Reference source not found] – *Особистий внесок здобувача*: Вперше експериментально досліджено механізми силіцидоутворення та кінетики окислення в системі $\text{Cr}/\text{Si}(001)$ -1 МШ. Показано, що взаємодифузія на інтерфейсі системи $\text{Cr}/\text{Si}(001)$ починається при температурах більших за 400°C . Доведено, що коефіцієнт прилипання для молекулярного кисню на поверхні $\text{Si}(001)$, вкритій субмоношаровим покриттям хрому, сягає ~ 0.1 , що на три порядки перевищує відповідну величину для чистої поверхні $\text{Si}(001)$. Встановлено, що після відпалу системи $\text{Cr}/\text{Si}(001)$ при типових температурах силіцидоутворення, максимальне значення коефіцієнту прилипання зменшується з ~ 0.1 до ~ 0.04 .

[Error: Reference source not found] – *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.

[Error: Reference source not found] – *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.

[Error: Reference source not found] – *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.

[Error: Reference source not found] – *Особистий внесок здобувача*: На основі експериментальних досліджень показано, що пасивація поверхні кремнію одним моношаром стибію спричиняє насичення поверхневих обірваних 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_2 реєструються оже-лінії окисленого кремнію, що свідчить про формування структур Si_xO_y .

[Error: Reference source not found] – *Особистий внесок здобувача*: При окисленні масивних плівок Sb методом іонізаційної спектроскопії вперше

zareestrovano khimichnyi zsuв polozhennya ionizatsiynoi liniyi stibiyu na 2,5 eV v oblast' znacheny bil'shikh energiy vtrat.

Osnovna chastyna rezul'tativ roboty dopovidalas' avtorom osobisto na vitchiznyanih i mizhnarodnih konferentsiyah ta naukovih seminarah kafedri.

Апробація результатів дисертації

Osnovni rezul'taty i polozhennya dysertsatsiyi dopovidalys' ta obgovoryvalys' na konferentsiyah:

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. “Нансис-2004”, Жовтень, 12-14, 2004, Київ, Україна,
4. Нанопизика и нанозелетроника. VI Международный украинско-российский семинар “Нанопизика и нанозелетроника”, 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. “Нансис-2007”, Листопад, 21–23, 2007, Київ, Україна,
9. Нанопизика и нанозелетроника. VIII Международный украинско-российский семинар “Нанопизика и нанозелетроника”, Декабрь, 7 – 8, 2007, Киев, Украина,
10. Eighth International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 11-13, 2008, Kyiv, Ukraine,
11. II Мiжнародна наукова конференція “Фiзико-хiмiчнi основи формування i модифiкацiя мiкро- та наноструктур”. Збiрник наукових праць. – Харкiв: 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”. Збірник наукових праць. – 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. XIITH 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. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XIV International Conference: May, 20-25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine.
20. XIIITH International Young Scientists' Conference on Applied Physics, June, 12-15, 2013, Kyiv, Ukraine.
21. XIVTH 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 [Error: Reference source not found – Error: Reference source not found] (2 статті у виданнях, які входять до наукометричної бази даних Scopus [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]); 1 – у реферованому збірнику наукових праць [Error: Reference source not found]; 23 – тези доповідей [Error: Reference source not found – Error: Reference source not found].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг становить

174 сторінки. Дисертація містить 82 рисунки, 2 таблиці і список використаних джерел зі 215 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Поверхня Si(001)

Найбільш технологічно важливою і широко досліджуваною поверхнею є поверхня Si(001). Інтерес до вивчення цієї поверхні полягає у тому, що не менше ніж 95 % усього мікроелектронного ринку ґрунтується на використанні грані кремнію (001) [34]. Коли кристал кремнію розрізається вздовж площини (001), кожен поверхневий атом має два зв'язки, напрямлені в об'єм кристалу і два обірваних зв'язки, в кожному з яких знаходиться один електрон. Рушійною силою процесу реконструкції поверхні напівпровідника є зниження її вільної енергії, що виникає при замиканні частини обірваних зв'язків поверхневих атомів. Це призводить до зміни кутів та довжин зв'язків та виникненню напруженого стану. Поверхня Si(001) перебудовується таким чином, що відбувається зміщення атомів на поверхні і за рахунок замикання обірваних зв'язків формуються димери і димерні ряди (рис.1.1), утворюючи елементарну комірку (2×1) яка має у двічі менше обірваних зв'язків.

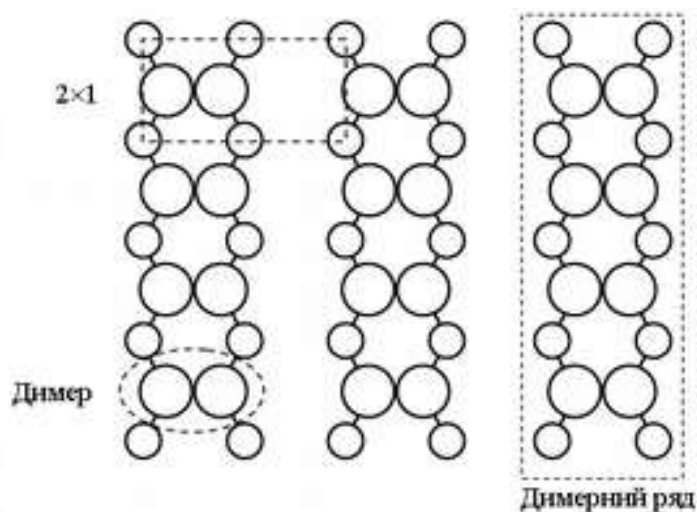


Рис.1.1. Схематичне зображення поверхні Si(001)- 2×1 .

Пунктирними лініями показано елементарну поверхневу комірку 2×1 та основні елементи поверхні: димер кремнію та димерний ряд.

Після такої реконструкції густина обірваних зв'язків на поверхні зменшується в два рази і на кожен поверхневий атом залишається один обірваний зв'язок. Теоретичні та експериментальні дослідження показали, що димерна структура

поверхні є найбільш енергетично вигідною [35]. Симетричні поверхневі димери характеризуються виродженими електронними станами, зниження симетрії поверхневих димерів (рис.1.2) та утворення реконструкцій $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ призводить до подальшого зменшення електронної поверхневої енергії.

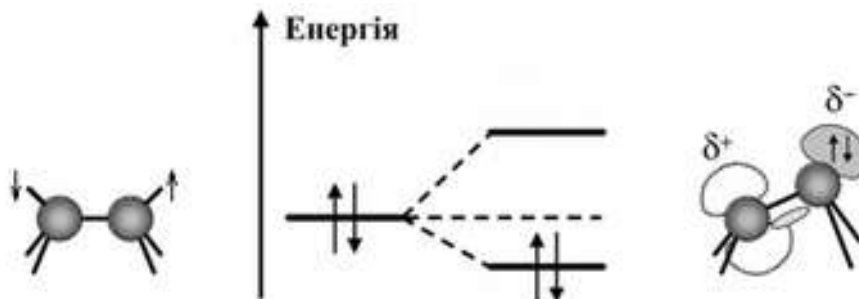


Рис.1.2. Схематичне зображення симетричного та асиметричного димерів поверхні Si(001). Частковий перехід електронної густини від нижнього до верхнього атому Si в поверхневому димері призводить до зняття виродження електронних рівнів. Результатом є утворення асиметричного димеру.

Чиста поверхня грані кремнію (001) виявляє велику **реактивну** здатність, що обумовлена наявністю на ній великої кількості обірваних зв'язків. Встановлення цього факту дає поштовх до дослідження можливостей керування активністю грані кремнію (001) по відношенню до активних газів, зокрема молекулярного кисню за допомогою невеликої кількості домішок.

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 [36]; з іншого боку, адсорбція на тих же поверхнях елементів V-ї групи (зокрема вісмуту) призводить до її пасивації [37]. Розуміння причин появи такої різниці є важливим, оскільки вони 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 окисненням поверхні Si та його сполук. Ще один напрямок досліджень прикладного характеру, що пов'язаний з адсорбцією субмоношарових кількостей чужорідних атомів і наступним окисдуванням, — незвичайні магнітні властивості субнанометрових плівок окислених силіцидів деяких перехідних металів, зокрема хрому та марганцю, які можуть знайти застосування в новітніх спінтронних структурах, створених на поверхні кремнію

В дисертаційній роботі розглядається модифікація поверхні Si(001) за допомогою трьох типів субмоношарових покриттів: германієвих плівок, плівок металу V групи – стибію та плівок перехідних *3d* металів – титану та хрому.

1.2. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею сплаву германій-кремній

1.2.1. Ріст Ge на поверхні Si(001)

Основною тенденцією у розвитку сучасної техніки є використання функціональних об'єктів малих розмірів. Унікальність властивостей таких малорозмірних структур багато в чому визначається атомними і електронними процесами, які протікають як в об'ємі і на поверхні, так і на їх границі розділу. На даний час існує достатньо розвинута технологія, яка ґрунтується на епітаксійному рості напівпровідникових сполук на монокристалічних підкладках і яка дозволяє отримувати численні напівпровідникові гетероструктури. Найбільш ретельно дослідженою в сучасній мікро- та нанoeлектроніці є гетероструктура Ge/Si [38, 39, 40, 41, 42].

Розуміння механізму росту германію на поверхні Si(001) є дуже важливим для розвитку та виготовлення нових електронних схем. Головною перешкодою на шляху створення досконалих гетероструктур Ge/Si є те, що германій має помітно більшу сталу кристалічної гратки (0,565748 нм), ніж кремній (0,543086 нм) [43]. Тому на чистій поверхні кремнію плівка германію росте за механізмом Странскі-Крастанова (СК), тобто, тривимірні острівці зароджується на вершині шару, товщина якого не перевищує 3-4 моношари [44]. Відмінність величин сталих ґраток германію та кремнію робить цю гетероструктуру ідеальною для дослідження напружень [45].

Схематичне представлення трьох етапів росту шарів Ge на поверхні Si(001) за механізмом СК показано на рис.1.3 [46]. У випадку, коли товщина покриття Ge є менше 2,4 МШ (рис.1.3(а)), змочуючі шари Ge є стійкими та повністю псевдоморфними. Слід зазначити, що товщина плівки Ge відповідає формуванню стійких двовимірних острівців.

В роботі [47] показано, що коли покриття Ge досягає критичної товщини, то починається формування тривимірних острівців. В будові цієї структури використовуються частково атоми Ge, які входили до складу двовимірних змочуючих шарів германію. Це призводить до того, що зменшується товщина змочуючих шарів Ge довкола тривимірних острівців (рис.1.3(в)).

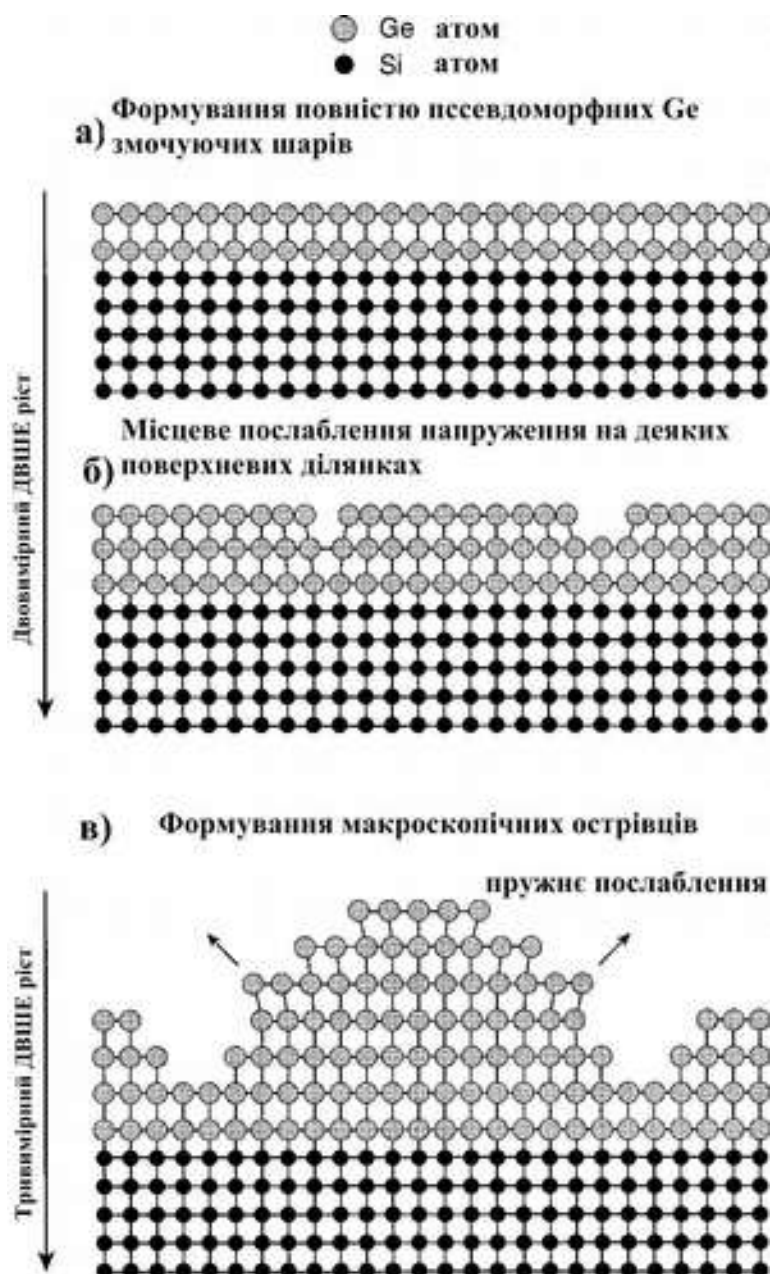


Рис.1.3. Схематичне представлення трьох етапів росту Ge на Si(001) за механізмом СК [Error: Reference source not found].

У випадку коли товщина покриття Ge знаходиться в межах від 2,4 МШ до 4,0 МШ, германієві змочуючі шари піддаються морфологічній нестійкості і при покритті Ge близько 3,0 МШ ця нестійкість стає такою високою, що може мати місце на деяких поверхневих ділянках місцеве послаблення напруження (рис.1.3(б)).

1.2.2. Реконструкція і перемішування в тонких шарах Ge на поверхні Si(001)

У випадку епітаксії германію на поверхні Si(001) спостерігається реконструкція (2х1) на двовимірному напруженому шару Ge (змочуючий шар) [48, 49, 50]. Ця реконструкція складається з періодичної множини пропущених димерів

димерної реконструкції (2x1). Кожний n-ий димер реконструкції (2x1) є пропущеним.

На рис.1.4 показано СТМ зображення росту змочуючого шару Ge на поверхні Si(001) і еволюція поверхневої реконструкції (2xn) (площа зображення: 1600x1600Å, T=575 K, покриття Ge: 0, 0.33, 0.62, 0.92, 1.26, 1.58, 1.82, 2.11 МШ в (а)-(з) відповідно) [51]. Починаючи з покриття понад 0.3 МШ (рис.1.4(б)) пропущені димери починають вирівнюватися в рядах і формують траншеї.

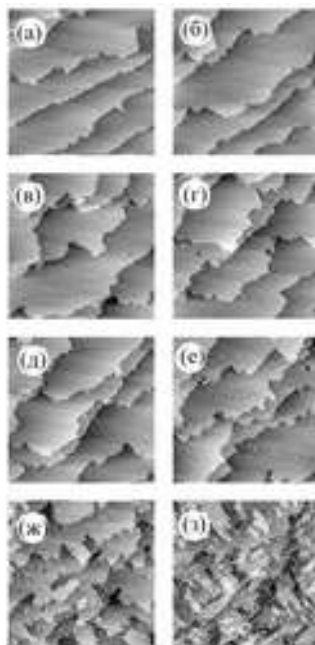


Рис.1.4. СТМ зображення росту змочуючого шару Ge на поверхні Si(001) і еволюція (2xn) поверхневої реконструкції (площа зображення: 1600x1600Å, T=575K, покриття Ge: 0, 0.33, 0.62, 0.92, 1.26, 1.58, 1.82, 2.11 МШ в (а) – (з) відповідно [Error: Reference source not found]).

Із збільшенням покриття понад 0.7 МШ траншеї формують регулярну множину (рис.1.4(г)). При цьому відбувається зменшення відстані між траншеями. Видимі темні лінії на СТМ зображеннях (рис.1.4(б) – (з)) відповідають вирівняним рядам пропущених димерів. Напилені атоми Ge дифундують по поверхні, обмінюються місцями з поверхневими атомами Si і вбудовуються в поверхневий шар. Заміщені атоми Si дифундують по поверхні до країв сходинок і там об'єднуються. Це явище називають заміщувальною інкорпорацією. Завдяки цьому явищу атоми Ge вільно розподіляються по поверхні. Це призводить до стиснення

рельєфу. При збільшенні покриття Ge напруження між шарами Ge і Si збільшується і в подальшому відбувається розділення між атомами Ge і Si. На рис.1.4(ж) – 1.4(з) можна бачити зародження двовимірних острівців. Це підтверджує, що напруження сильно впливають на морфоологію росту Ge на поверхні Si(001).

1.2.3. Окислення поверхні Ge/Si(001)

Оптимізація рухливості носіїв в каналах в компліментарній МОН технології з надкороткими каналами привела до розробки структури з комплексним розслаблено-напруженим шаром Si і напруженим шаром $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [52, 53].

Технологія корпорації Intel – технологія напруженого кремнію вперше знайшла застосування в 90-нм технологічному процесі і отримала свій подальший розвиток у 65-нм технології [54]. 65-нм транзистори корпорації Intel мають затвор зі зменшеним до 35 нм розміром і з товщиною підзатворного оксиду приблизно 1,2 нм, що в сукупності забезпечує підвищення продуктивності і знижує активне споживання енергії.

Оскільки формування атомарно-контрольованого тонкого шару SiO_2 на кремнієвих поверхнях є критичним для формування і функціонування схем сучасної наноелектроніки, процес окислення напружених SiGe-структур, як таких, що входять до складу цих схем, є також важливим. Проте, відома лише невелика кількість робіт, де досліджувались процеси окислення таких структур, до того ж їх результати є суперечливими.

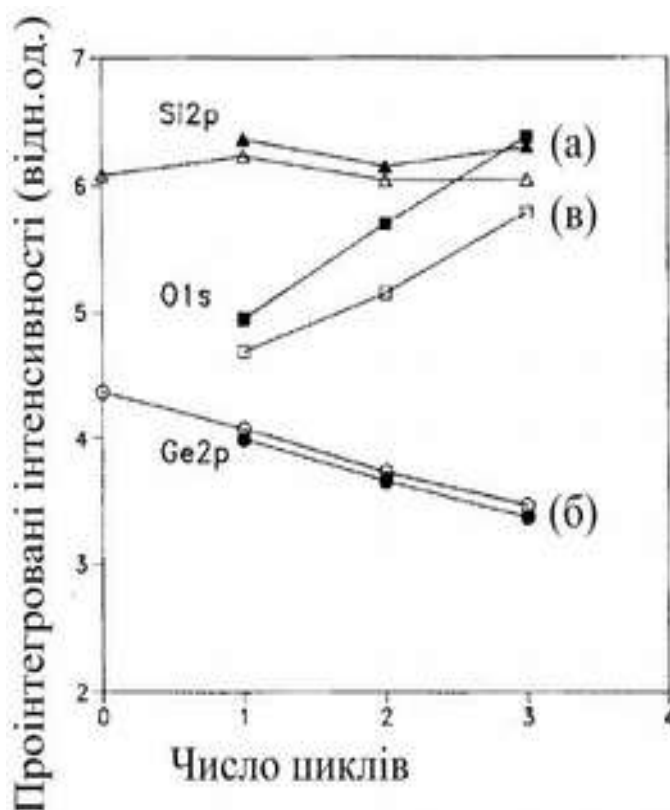
В роботах [55, 56] тонкі шари Ge були напилені in situ при кімнатній температурі на поверхню Si(001). Дослідження окислення шару Ge товщиною 5 Å на поверхні Si(001) [Error: Reference source not found] були виконані за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Формування SiO_2 в цих дослідженнях проходило в два етапи. Перший етап полягав в розриві всіх зв'язків Ge-O і формуванні зв'язків Si-O з утворенням переважно субоксидів Si. На другому етапі відбувалась конверсія субоксидів кремнію з утворенням SiO_2 . Перший із згаданих етапів відбувався в температурному діапазоні 200 – 300 °C, тоді як другий – в діапазоні 300 – 600 °C.

Вивчення взаємодії кисню з поверхнею Si(100)-2x1 покритою Ge за допомогою РФС [Error: Reference source not found] виявило, що експозиція кисню при 300 K призводить до окислення покриття Ge, з більшою популяцією вищих окислених станів в порівнянні з поверхнями монокристалів Ge(111) і Ge(100) для тих же експозицій в кисні. Данні РФС показують, що після помірного відпалювання кисень, початково зв'язаний з Ge, переходить до Si. При 800 K всі атоми кисню переходять до Si. Експозиція кисню при цій температурі призводить до окислення лише Si, з швидкістю вищою, ніж на поверхні Si вільної від Ge.

Для розуміння процесів, які мають місце при відпалюванні окислених Ge шарів на Si(100) були проведені різні цикли адсорбції-відпалювання [Error: Reference source not found]. Рис.1.5 показує проінтегровані інтенсивності Si 2p, Ge 2p і O 1s спектрів, визначених для $\theta_{\text{Ge}} = 2,6$ МШ під час трьох циклів.

Кожний з них складався з експозиції молекулярного кисню 400 Л при 300 K (відкриті символи) та після відпалу при 800 K протягом 30 секунд (заповнені символи). Видно, що після першого циклу експозиції кисню, кожна наступна експозиція призводить до лінійної адсорбції кисню і затухання Ge інтенсивності 2p, відповідно.

Інтенсивність Si 2p піку залишається майже незмінною із збільшенням експозиції кисню. Слабке зростання в інтенсивності Si 2p піків, що спостерігається при відпалюванні при 800 K, супроводжується зменшення в інтенсивності Ge 2p піків. Іншим цікавим спостереженням є те, що окислення Ge (як можна судити з інтенсивності зсунутих Ge 2p компонент) спричинене кожною експозицією кисню, поступово зменшується не дивлячись на той факт, що швидкість адсорбції кисню залишається сталою.



спектрів в залежності від числа циклів 400Л O_2 експозиції при 300 К поверхні Si(100), покритої Ge з $\theta_{Ge} = 2,6$ МШ (відкриті символи) до та після відпалу при 800 К протягом 30 секунд (заповнені символи) [Error: Reference source not found].

Як можна бачити на рис.1.5, спостерігається зменшення швидкості окислення Ge після кожного циклу адсорбція-відпалювання. Активна здатність поверхні Ge зменшується. Це може бути наслідком формування острівців SiO_2 на шарі Ge, або викликаного киснем кластерування Ge. Зменшення інтенсивності Ge 2p (рис.1.5) і збільшення інтенсивності O 1s автори роботи [Error: Reference source not found] пояснюють припущенням, що кисень сприяє формуванню тривимірних острівців Ge, які залишають вільну від Ge окислену поверхню Si. Очевидно, затухання Si 2p сигналу внаслідок окислення є скомпенсованим збільшенням частини окисленої поверхні Si вільної від Ge. Як результат, проінтегрована інтенсивність Si 2p піку (рис.1.5) залишається майже сталою із збільшенням експозиції кисню.

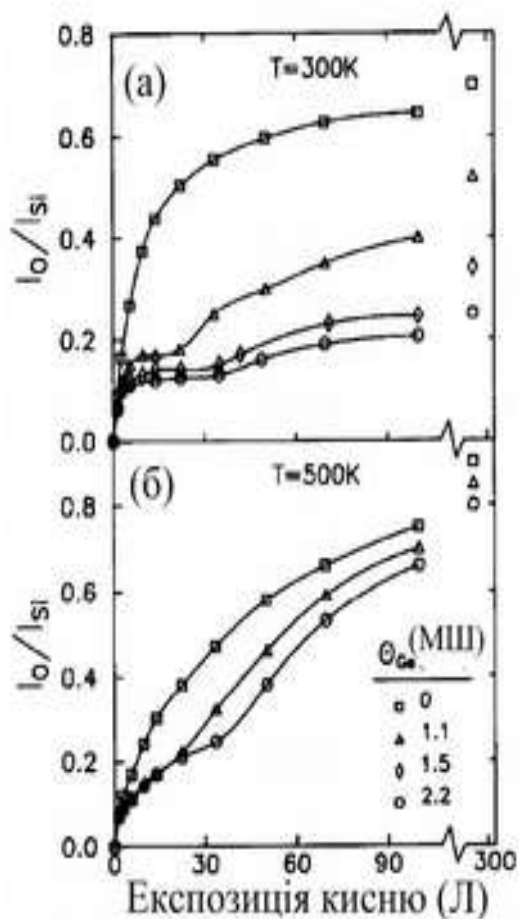
Експозиція кисню при 300 К поверхні Si(100) покритої Ge призводить до окислення покриття Ge. Перехід кисню від Ge до Si спостерігається при помірному відпалюванні. Чим більше θ_{Ge} , тим вища температура при якій має місце перехід кисню від Ge до Si. Після відпалювання при 800 К весь кисень переходить до Si. В результаті відбувається формування острівців SiO₂, яке супроводжується утворенням тривимірних кластерів SiO₂ в покритті Ge.

Так як напилений Ge не формує добре впорядковані епітаксійні покриття з поверхневою реконструкцією 2x8, на поверхні Si(100) [57], то інтерпретація детального механізму реакції кисню з поверхнею Si(100) вкритою субмоношаром покриттям Ge, була неоднозначною. Щоб уникнути неоднозначності було приготовлено добре контрольоване за допомогою СТМ епітаксійне моношарове покриття Ge [58]. При вивченні окислення такого покриття в молекулярному кисні було показано, що початковий коефіцієнт прилипання кисню для димерів Ge на поверхні Si(100) був приблизно в 5 разів меншим в порівнянні з чистою поверхнею Si(100). Для епітаксійного моношарового покриття в 2 моношари Ge, початковий коефіцієнт прилипання стає подібним до того, що і для поверхні Ge(100).

Для пояснення зменшення коефіцієнта прилипання і, відповідно, швидкості утворення оксидів на Ge/Si(100)-1 МШ поверхні в порівнянні з поверхнею Ge(100) була висунута гіпотеза про вплив напруження в першому моношарі Ge на поверхні Si(100). Через те, що епітаксійне покриття Ge, сформоване на поверхні Si(100), мало меншу сталу ґратки, ніж на поверхні Ge(100), то поверхневий шар, особливо його димерна структура, є стисненим. Енергії активації дисоціації і хемосорбції повинні, таким чином, зростати внаслідок стиснення, призводячи до зменшення реактивної здатності поверхні Ge/Si(100)2x8. Це можна зрозуміти, як утруднення інкорпорації кисню в сильно стиснуті димерні зв'язки германію [59]. Недоліком цієї гіпотези є те, що в ній враховуються лише *стискаючі* напруження в германії й ігноруються *розтягуючі та стискаючі* напруження в підкладці.

Окислення поверхні Si(100) вкритої плівкою Ge є дуже складним процесом. Вивченню кінетики адсорбції кисню і взаємодії кисню з покритою Ge ($1 < \theta_{\text{Ge}} < 3$) поверхнею Si(100) в широких температурних діапазонах присвячена робота [60].

Криві на рис.1.6 показують відношення інтенсивностей оже-піків $O(KLL)/Si(KLL)$ для різних ступінів покриття Ge (θ_{Ge}) при 300 К (рис.1.6(а)) та 500 К (рис.1.6(б)) в залежності від експозиції кисню Σ . Також подаються для порівняння відповідні кінетики, одержані для чистої поверхні Si(100)-2x1.

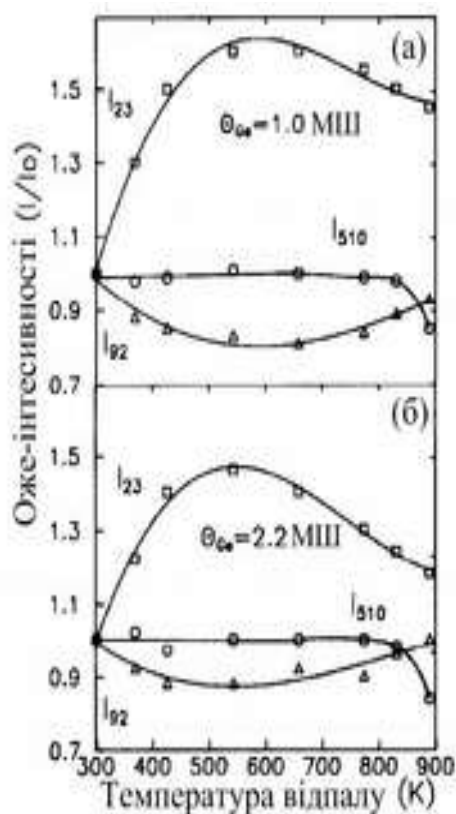


кисню при 300 К (а) і 500 К (б) та при різних ступенях покриття Ge [Error: Reference source not found].

Як видно з рис.1.6(а), початковий коефіцієнт прилипання кисню майже не залежить від θ_{Ge} і сильно подавляє швидкість адсорбції кисню, що спостерігається для помірного кисневого покриття. Ефект подавлення зростає із збільшенням θ_{Ge} . Новою особливістю є те, що область плато адсорбційної кінетики, яка розвивається при $\Sigma > \sim 5$ Л. Кінець плато і відповідне зростання в швидкості адсорбції має місце при значеннях Σ , які зростають при збільшенні θ_{Ge} . Для адсорбційної кінетики, записаної при 500 К плато не так чітко виражено (див рис.1.6(б)). В цьому випадку

викликане Ge подавлення швидкості адсорбції кисню в режимі помірного покриття кисню є не таким сильним.

Рис.1.7 ілюструє зміни інтенсивності в оже-переходах Ge(*MVV*), Si(*LVV*) і O(*KLL*), записані для двох ступенів покриття Ge ($\theta_{Ge} = 1,0$ і $2,2$) і експонованої киснем ($\theta_O = 0,5$) поверхні Si(100), після покрокового відпалювання при прогресивно зростаючій температурі (30 сек в кожному кроці).



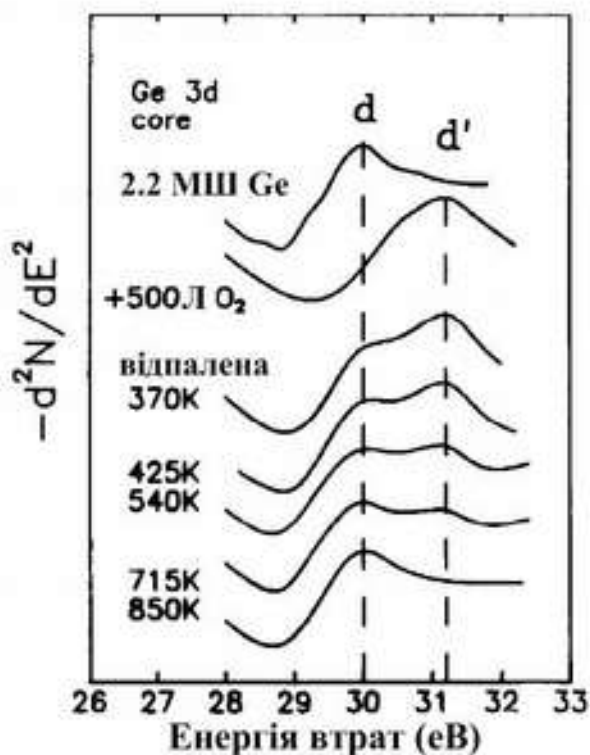
O(*KLL*) (I_{510}), записані для двох покриттів Ge ($\theta_{Ge} = 1,0$ МШ (а) та $\theta_{Ge} = 2,2$ МШ (б)) в залежності від температури відпалу поверхні Si(100). Час відпалу в кожній точці становив 30 секунд [Error: Reference source not found].

Як можна бачити, для обох ступенів покриття Ge амплітуда оже-піка Ge спочатку зростає і, після проходження через максимум при ~ 550 K, зменшується при подальшому збільшенні температури. З іншої сторони, при такій самій температурі (~ 550 K) оже-криві Si показують мінімум. Оже-сигнал кисню

залишається незмінним із збільшенням температури відпалу до 850 К. Слабке зменшення оже-інтенсивності кисню спостерігається вище цієї температури.

Вплив відпалювання на еволюцію спектра втрати енергії в Ge $3d$ області проілюстровано на рис.1.8. На вершині спектра, одержаного після напилення шару Ge ($\theta_{Ge} = 2,2$ МШ), втрата d (при 30,0 еВ) була приписана переходу, що включає Ge $3d$ внутрішній рівень як початковий стан [Error: Reference source not found]. Цей пік зникає після 500 Л експозиції кисню при 300 К. Втрата енергії при 31,2 еВ (помічена як d'), що спостерігається після експозиції кисню, може бути віднесена до хімічно зсунутого $3d$ рівня окислених атомів Ge. Помірне відпалювання (30 сек при ~ 370 К) призводить до появи піку d , який спостерігається окремо від зсунутої втрати d' . Остання втрата поступово зменшується по висоті із збільшенням температури відпалу і зникає при $T > 850$ К.

Зникнення втрати віднесеної до переходу всередині $3d$ рівня неокисленого Ge (при ~ 30 еВ) і спостереження тільки зсунутої $3d$ втрати при 31,2 еВ (одна) після 500 Л експозиції кисню при 300 К поверхні Ge/Si(100) (рис.1.8), свідчать, що Ge атоми в шарі є окисленими. Мале значення зсуву ($\sim 1,2$ еВ) підтверджує малий окислювальний стан Ge. Проте, внаслідок відносно малої роздільної здатності СХВЕЕ методу, використаного в роботі [Error: Reference source not found] ($\sim 0,7$ еВ), широка структура при 31,2 еВ може складатися з двох нерозділених піків. Ймовірно координовані (від одного (Ge^+) до двох (Ge^-)) атомами кисню атоми Ge співіснують в окисленій Ge плівці. Слід відмітити, що для поверхні Ge(100) цей окислювальний стан досягається тільки при експозиції кисню при підвищених температурах (550-600 К), або після відпалювання при цих температурах експонованої при 300 К киснем поверхні.



та після експозиції 500Л при 300К (верхня крива) та еволюції енергії втрат в залежності від зміни температури відпалу: $E_p = 100$ eV, $U_{\text{модуляції}} = 0,5$ В [Error: Reference source not found].

Високий початковий коефіцієнт прилипання кисню S_O , що спостерігається для поверхні Ge/Si(100) зумовлений підвищеною швидкістю окислення цих шарів Ge. Дійсно, в останньому випадку (рис.1.6(a)) значення S_O , є дуже близьким до того, що у чистої поверхні Si(100), яке є приблизно на два порядки вище ніж у чистої поверхні Ge(100) [61]. Такий самий ефект спостерігається на відпаленому покритті Ge. В даний час важко пояснити однозначно ці спостереження. Вважається, що перші 2-3 шари Ge повторюють структуру в приповерхневої ґратки Si. Так як S_O , також не змінюється після наплення Ge, то це підтверджує що ймовірність захоплення молекули кисню повинна строго залежати від сталої ґратки підкладки.

Іншою цікавою особливістю кінетики адсорбції кисню (показана на рис.1.6(a)), яка також ускладнює пояснення, є зростання швидкості адсорбції кисню, яка спостерігається для експозицій в діапазоні 20-30 Л.

Реконструкція в плівці Ge, яка ймовірно має місце при адсорбції кисню, може бути причиною для спостережуваного зростання швидкості адсорбції кисню. Можливе кластерування викликане киснем в шарі Ge має місце, залишаючи частину поверхні Si вільною від Ge. Прискорене окислення цих Si ділянок спричинене збільшеною швидкістю окислення, що спостерігається на рис.1.6(a) для $\Sigma > 50$ Л.

Перехід кисню від Ge до Si має місце при збільшенні температури і проілюстровано на рис.1.7 і рис.1.8. Поява незсунутої втрати Ge $3d$ після короткочасного відпалу при температурі менше ніж 370 K (рис.1.8) показує, що частина атомів Ge втратила кисень. Перехід кисню триває і далі при збільшенні температури відпалу (що впливає із зменшення інтенсивності втрати при 31,2 eV) і при 850 K весь кисень переходить до Si. Зміни в інтенсивності Ge(MVV) і Si(LIV) оже-переходів, показані на рис.1.7, є результатом переходу кисню від Ge до Si і сегрегації (розділення) Si на шарі Ge. Зростання кількості зв'язків Ge-Ge і зменшення кількості зв'язків Si-Si, що супроводжують перехід кисню від Ge до Si відображається початковим зростанням оже-інтенсивності Ge і зменшенням амплітуди піку Si при 92 eV. Зміни з протилежним знаком, які спостерігаються при $T > 500$ K, повинні бути пов'язані з переважаючим ефектом дифузії Si поперек шару Ge і формування оксидів Si на шарі Ge. Перехід кисню від Ge до Si є очікуваним результатом з огляду на суттєво більшу ентальпію зв'язку Si-O в порівнянні з Ge-O. Постійність інтенсивності оже-переходу кисню (KLL), що спостерігається при 850 K, показує, що дуже мала кількість Ge десорбується у вигляді GeO. Цей процес переважає над термічною десорбцією GeO в цьому температурному діапазоні. Як можна бачити з рис.1.8, при температурі ~ 850 K, на поверхні відсутній окислений Ge. При цій температурі θ_O і θ_{Ge} приймають їх початкові значення. Пояснення, запропоноване вище, складається з незалежності десорбованої кількості GeO, яка спостерігається в всьому широкому діапазоні покриттів кисню і Ge.

Зменшення інтенсивності оже-піку кисню, показане на рис.1.7 при 900 K, є наслідком початку термічної десорбції кисню в складі SiO. Дуже мала кількість кисню десорбується у вигляді GeO.

Висновки до розділу 1.2

Епітаксія тонких напівпровідникових плівок є ключовим процесом в сучасних мікро- та нанотехнологіях. Вона дозволяє отримувати чіткі профілі в гомо епітаксії та різкі границі розділу в гетероепітаксії. Більш ніж 90% всіх напівпровідникових схем складаються з кремнію. Так як розміри напівпровідникових схем невпинно зменшуються, то зростає необхідність у розумінні процесів, які відбуваються на границі розділу гетероепітаксціальних шарів Ge/Si, впливу напружень на поверхневу реконструкцію та процес окислення напружених SiGe-структур.

Відома лише невелика кількість робіт [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found], де досліджувались процеси окислення напружених SiGe-структур, до того ж їх результати є суперечливими. Одні автори [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found] вважають, що присутність германію на поверхні кремнію пасивує її і таким чином перешкоджає окисленню. Інші [Error: Reference source not found] вважають, що навпаки германій сприяє окисленню кремнію і ключову роль в цьому процесі відіграють напруження на границі розділу гетероструктур Ge/Si.

Не дивлячись на значний успіх, досягнутий у з'ясуванні механізму взаємодії кисню з Si поверхнею, все ще немає ясності стосовно питання, як адсорбується кисень при кімнатній температурі: як атом, або як молекула, або поєднання обох цих випадків на поверхні Si на початкових етапах окислення.

Окислення германію є набагато менш вивченим, ніж окислення Si. В основному, експерименти показують дуже схожу поведінку Ge і Si у відповідності до їх взаємодії з киснем [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. Проте, тут є деякі важливі відмінності. Перш за все, енергія зв'язку кисню з Ge є значно меншою ніж кисню з Si [62]. Початковий коефіцієнт прилипання кисню на Ge [63, 64] поверхні виявився на один або два порядки величини меншим, ніж на Si [Error: Reference source not found, 65, 66, 67].

Тому необхідне більш поглиблене вивчення процесів, які відбуваються при взаємодії кисню з поверхнею кремнію в присутності германію.

1.3. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001) вкритою субмоношаровими плівками атомів Sb

Існує достатньо велика кількість робіт, присвячених вивченню фізичних властивостей Si(001) і Ge(001) поверхонь, вкритих атомами елементів V групи такими як As [⁶⁸, ⁶⁹], Sb [⁷⁰, ⁷¹, ⁷², ⁷³] і Bi [⁷⁴, ⁷⁵]. Метою досліджень було з'ясування можливості їх використання в якості сурфактантів при епітаксійному рості шарів Ge або Si на кремнієвих підкладках. Елементи V-групи (As, Sb та Bi) утворюють на поверхнях кремнію структури, які не мають обірваних зв'язків. Тобто, відбувається пасивація поверхні. Внаслідок цього зменшується хімічна активність поверхні. Пасивація поверхні кремнію цими елементами відіграє важливу роль в процесах створення досконалих гетероструктур Ge/Si. Використання в якості сурфактантів металів As, Sb і Bi в процесах гетероепітаксії Ge/Si дозволяє вирощувати досконалі германієві плівки товщиною кілька моношарів. Реакційні властивості грані кремнію (001) з адсорбованими субмоношаровими плівками атомів елементів V-групи (As, Sb або Bi) по відношенню до молекулярного кисню є суттєво менш дослідженими, особливо це стосується плівок стибію.

Однією з важливих областей застосування сурфактантів є їх вплив на окиснення поверхні Si. Нанесенням невеликої кількості атомів елементів п'ятої групи As [⁷⁶, ⁷⁷], Bi [Error: Reference source not found] можна керувати окисненням поверхні Si(001).

При адсорбції в кількості близько 1 моношару атоми елементів п'ятої групи насичують обірвані зв'язки, тим самим пасивуючи поверхню Si(001) [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, ⁷⁸]. Очікується, що поверхня M/Si(001)-1 МШ (де М – As, Sb, Bi) з насиченими обірваними зв'язками є менш активною, ніж чиста Si(001).

1.3.1. Адсорбція атомів Sb на поверхні Si(001)

Адсорбція атомів стибію на поверхні кремнію теоретично і експериментально досліджується в зв'язку з використанням в якості δ -легуючої домішки в

напівпровідникових структурах [79] і в якості сурфактанту для поліпшення умов росту гетероструктур Si/Ge [80]. Синтез двовимірного (2D) шару стибію (антимонену) – матеріалу, який має унікальні електронні та оптичні властивості, на поверхні Ge(111) стимулює подальші дослідження механізмів росту плівок стибію на поверхнях напівпровідників [81].

Для з'ясування природи зв'язку атомів стибію з поверхнею Si(001), а також роль стибію в процесі росту гетероепітаксійних плівок автори роботи [Error: Reference source not found] дослідили за допомогою СТМ початкові етапи росту плівок Sb на Si(001) в широкому діапазоні температур підкладки від кімнатної до 500 °C.

При кімнатній температурі стибій існує у вигляді Sb_4 кластерів та Sb_2 -димерів і довільним чином розподілених по поверхні (рис.1.9(а)).

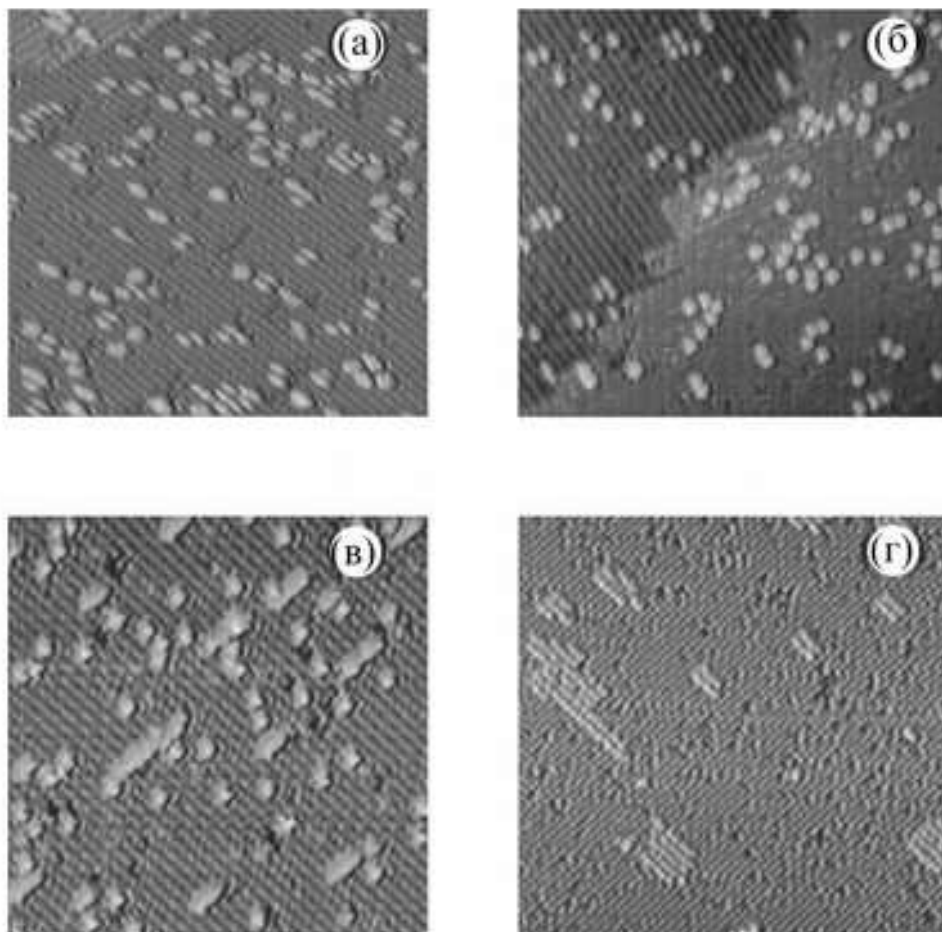


Рис.1.9. СТМ зображення структури субмоношарового покриття Sb на поверхні Si(001) в залежності від температури підкладки під час напылення Sb: а) – при кімнатній температурі; б) – при $T=127\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) – при $T=188\text{ }^{\circ}\text{C}$ (або понад $177\text{ }^{\circ}\text{C}$, або в діапазоні температур $177\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$); г) – при $T=302\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Error: Reference source not found].

Так само при $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ стибій присутній у вигляді Sb_4 кластерів і Sb димерів, які при цьому розташовуються зверху на Si димерних рядах (рис.1.9(б)). При $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ (або понад $177\text{ }^{\circ}\text{C}$, або в діапазоні температур $177\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) Sb димери співіснують з острівцями, що мають таку ж морфологію як для Si на Si(001) (рис.1.9(в)). При $302\text{ }^{\circ}\text{C}$ тільки кремнієво-подібні острівці спостерігаються на поверхні. Це показано на рис.1.9(г).

З цього можна зробити наступні висновки. При напыленні в діапазоні температур від кімнатної до $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ стибій прибуває у вигляді Sb_4 кластерів (тетраметрів) і деякі кластери розкладаються на пари димерів, які розташовуються на вершині Si димерних рядів підкладки [82, 83]. При подальшому напыленні в

діапазоні температур $177\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ формуються одновимірні острівці. При температурах $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ формується шар двовимірних острівців.

При $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігались дві особливості, які примусили авторів роботи [Error: Reference source not found] припустити, що “традиційна” модель гетероепітаксійного субмоношарового росту Sb на Si(001) поверхні (кластер-димер-острівець-моношар) є неповною для випадку Sb:Si(001) системи і що Sb не створює острівці і субмоношар на поверхні. По-перше, не простежуються будь-які відмінності між острівцями, не дивлячись на той факт що ковалентний радіус Sb є на 16 % більшим за Si, але висота Sb кластерів є більшою ніж одновимірні острівці. По-друге, поверхня Si(001) з адсорбованою плівкою Sb має високу густину впорядкованих дефектів.

З джерела Sb, температура якого менше ніж $527\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sb випаровується у вигляді Sb₄ кластерів. Тиском парів Sb₂ і Sb₁ в цьому температурному діапазоні можна знехтувати тому, що тиск парів Sb₄ більше на два порядки по величині. Коефіцієнт прилипання Sb₄ кластерів на поверхню Si(001) при температурах менших, ніж $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ є близьким до 1.

При температурах менших $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ має місце фізадсорбція Sb₄ кластерів, які не мають ніякої теплової рухливості на поверхні перед дисоціацією, будь-які зміни в розподілі кластерів на протязі кількох годин не спостерігались [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. При збільшенні температури вище $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ Sb₄ кластери можуть дисоціювати в димери Sb₂. При подальшому зростанні температури димери стибію можуть мігрувати до вже існуючих дефектів сублімації і/або вбудовуватись в верхній шар поверхні Si. Механізм адсорбції в системі Sb/Si(001) є близьким до того, що й для системи As/Si(001) [Error: Reference source not found]. Обчислення в першому наближенні тензора напружень поверхні для чистої поверхні Si(001) показало, що тензор напружень є розтягуючим в напрямку паралельному поверхневим димерам і стискаючим в напрямку перпендикулярному до димерів. На поверхні Si(001) адсорбцією As менше 1 МШ можна зменшити поверхнєве стиснення.

1.3.2. Поверхневі фази стибію на поверхні Si(001)

На рис. 1.10 наведена залежність зміни відношення інтенсивностей оже-ліній $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Si}}$ від температури відпалу для декількох МШ адсорбованого Sb на чисту поверхню Si(001) [84]. Кожний відпал тривав 1 хв.

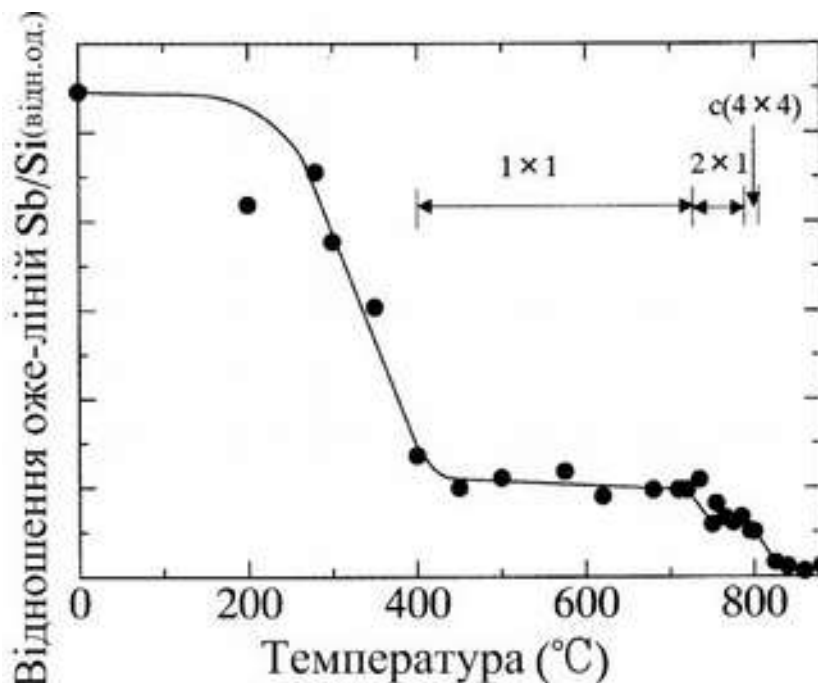


Рис.1.10. Залежність зміни відношення інтенсивності оже-ліній Sb(MNN, 445 eV) до Si(LVV, 92 eV) від температури відпалу для декількох МШ напиленої плівки Sb на чисту поверхню Si(001) при кімнатній температурі [Error: Reference source not found].

При 450 °C вже весь зразок мав реконструкцію 1×1, після відпалу до 775 °C сформувалася структура 2×1. У вузькому температурному діапазоні поблизу 800 °C, зразок мав реконструкцію c(4×4). Вище 800 °C, стибій десорбується, залишаючи чисту поверхню Si(001) [Error: Reference source not found].

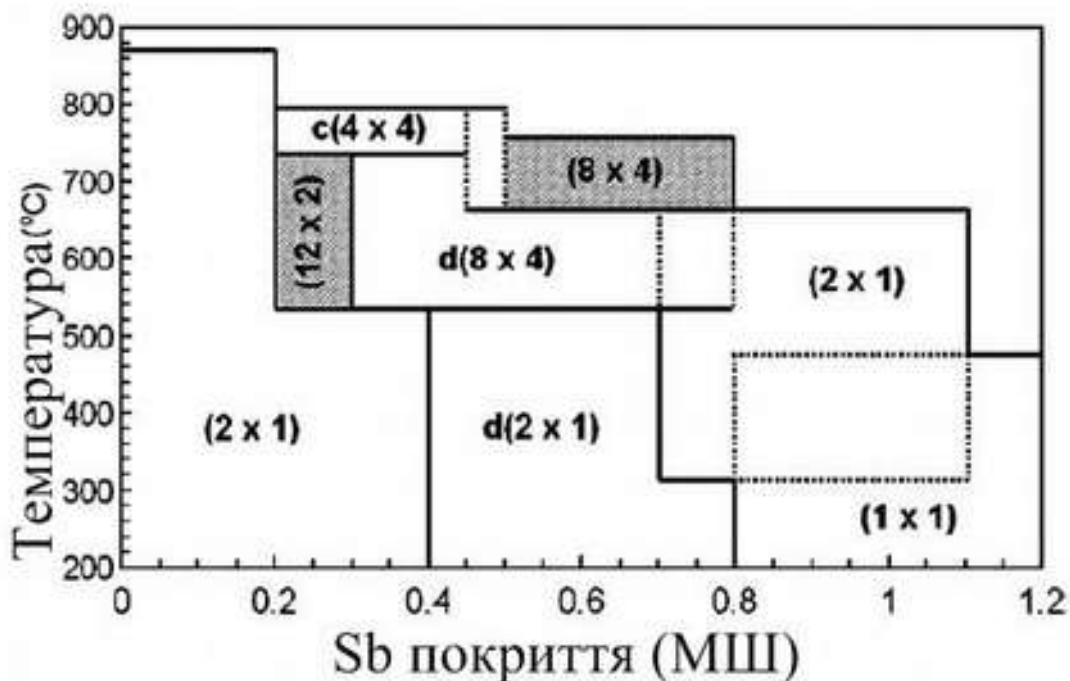
Відомі декілька робіт, в яких вказуються температурні режими утворення реконструкцій (2x1)-Sb і c(4x4)-Sb. В роботі [Error: Reference source not found] фаза (2x1)-Sb формується при напиленні стибію у кількості 0,6-2,0 МШ на чисту поверхню Si(001), витриману при 375 °C з подальшим відпалом при 540 °C, фаза c(4x4)-Sb формується напиленням 1 – 2 МШ стибію на чисту поверхню Si(001) при кімнатній температурі, з подальшим відпалом при 570-620 °C. Абсолютна товщина

Sb в поверхневих фазах (2x1) і c(4x4) 0,7-0,9 МШ і 0,25 МШ, відповідно. Схожі данні отримані авторами роботи [⁸⁵, ⁸⁶].

Цим результатам суперечать дані роботи [Error: Reference source not found], за даними аналізу картин ДПЕ від температури підкладки, фаза(2x1)-Sb отримується відпалом системи Sb/Si(001) при температурі 775 °C і фаза c(4x4)-Sb відпалом при 800 °C. Автори роботи [⁸⁷] повідомляють, що фаза c(4x4) в системі Sb/Si(001) формується після відпалу при 767 °C. Така розбіжність в даних можливо зумовлена різницею в способах вимірювання температури зразка.

На основі результатів ДПЕ та СХВБЕ в роботі [⁸⁸] проаналізовано утворення можливих поверхневих фаз в системі Sb/Si(001) в залежності від температури відпалу (рис.1.11). Діаграма показує, що для адсорбції при КТ картинка ДПЕ змінюється від поверхневої фази (2x1) до (1x1) через субмоношарову фазу d(2x1). Поверхнева фаза (1x1) спостерігається для покриття Sb 0,8 МШ і вище. Відпал (1x1) фази при температурах вищих за 320 °C дає стійку 1,0 МШ (2x1) поверхневу фазу.

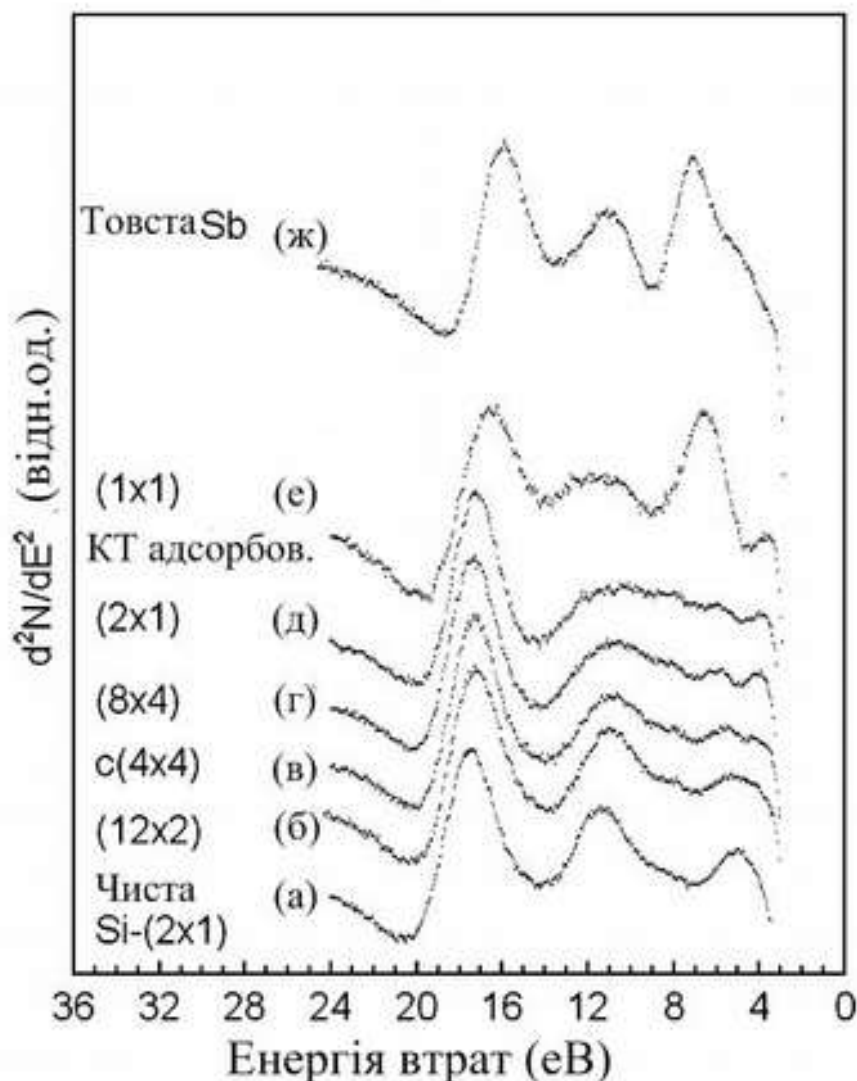
Стійка поверхнева фаза (2x1) спостерігається при температурах відпалу до 660 °C і для покриттів Sb 0,7 – 1,1 МШ. Стійкий моношар Sb починає десорбуватися при температурах понад 600 °C. З подальшою десорбцією все більше і більше Sb видаляється з димерних рядів Sb на поверхні.



спостерігались за допомогою ДПЕ при різних температурах підкладки і при різних товщинах Sb. Затемнені прямокутники показують ділянки з новими суперструктурами (8x4)-Sb(0.6 МШ) та (12x2)-Sb(0.25 МШ) [Error: Reference source not found].

Нова фаза (8x4) спостерігається в температурному діапазоні 660 – 750 °С для покриттів Sb 0,5 – 0,8 МШ [89]. Картина ДПЕ c(4x4) спостерігається в температурному діапазоні 750 – 800 °С для покриттів Sb 0,2 – 0,5 МШ. Інша нова поверхнева фаза (12x2) спостерігається в температурному діапазоні 540 – 740 °С для покриттів Sb 0,2 – 0,3 МШ. Для покриттів Sb менших за 0,2 МШ спостерігається покрита поверхнева фаза (2x1)-Sb. Ділянки нової поверхневої фази (12x2)-Sb(0,25 МШ) і суперструктури (8x4)-Sb(0,6 МШ) показані затемненими прямокутниками на рис.1.11.

Спектри електронних втрат енергії СХВЕЕ різних фазових структур в системі Sb/Si(001)-(2x1) показано на рис.1.12 [Error: Reference source not found].

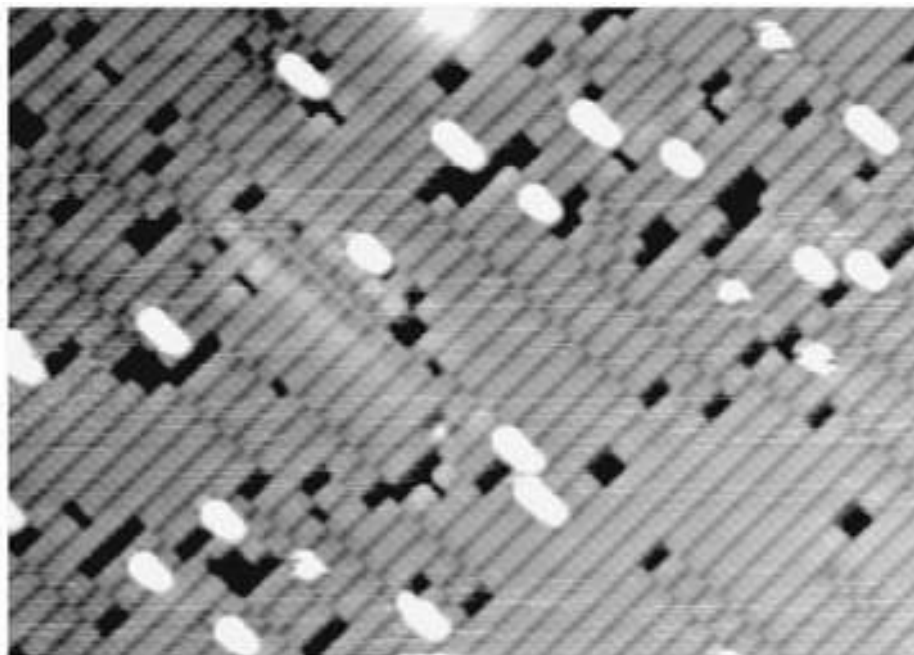


температурах підкладки. Енергія пучка первинних електронів 250 eV
[Error: Reference source not found].

Головна особливість, яка спостерігається на чистій поверхні Si(001)-(2x1) (рис.1.12 (а)), складається з об'ємного плазмону з енергією втрат 17,5 eV, поверхневого плазмону з енергією втрат 11,2 eV, подавленого піку з енергією втрат 8,0 eV, який пов'язується з поверхневими станами, сформованими поверхневою реконструкцією або гратковою релаксацією, та міжзоновим переходом при 5 eV [90]. Для поверхневої фази (12x2)-Sb(0,2 – 0,3 МШ) видно значні зміни в положенні піку поверхневого плазмону. З'являється додатковий пік при 10,9 eV і зсувається пік об'ємного плазмону в напрямку 17,2 eV. Між-зонові переходи відповідного піку при 5,0 eV розширюються. Також було відмічено ріст малого піку при 8,0 eV.

Плазмонний пік на цій ділянці втрат енергії пов'язується з поверхневими станами, що можуть бути характерними для нової поверхневої реконструкції (12x2). У випадку реконструкції c(4x4) (рис.1.12(в)) особливість поверхневої плазмонної втрати слабшає. Чітко видно розділення широкого піку (рис.1.12(б)) при 5,0 еВ на два малих піки між-зонових переходів при 5,5 еВ та 4,0 еВ. Спектр втрат енергії нової фази (8x4)-Sb(0,6 МШ) (рис.1.12(г)) піддається змінам на ділянці поверхневого плазмону, де особливість втрат розширюється і слабшає. Проте, піки між-зонових переходів при 6 та 4 еВ показують зростаючу інтенсивність. При стійкій моношаровій фазі (2x1) (рис.1.12(д)) особливість втрат поверхневого плазмону з'являється у вигляді широкого горба в діапазоні 7 – 14 еВ з малим піком при 8 еВ і піки, які пов'язані з між-зоновими переходами при 6 та 4 еВ, є все ще сильними. Для поверхневої фази (1x1) (рис.1.12(ж)), яка спостерігається для адсорбції при КТ товстої плівки Sb, положення об'ємного плазмону зсувається до 16 еВ через втручання фази Sb (1x1)-Sb(7,0 МШ) (рис.1.12(е)). Із збільшенням покриття енергетичний рівень 5s стибію з'являється при 6,5 еВ разом з малим між-зоновим переходом при 3,6 еВ (рис.1.12(е)). Для товстого покриття Sb спектр втрат енергії показує такі ж особливості, що і для об'ємного Sb, для якого піки втрат об'ємного та поверхневого плазмонів видно при 16 та 11 еВ і між-зоновий перехід видно при 7 еВ.

На основі СТМ спостережень та досліджень за допомогою ЕОС автори роботи [91] стверджують, що для формування впорядкованого покриття Sb з $\theta_{\text{Sb}} = 0,65$ МШ із



границі розділу Sb/Si(100)-1МШ, приготовленої відпалом при 650 °С [Error: Reference source not found].

реконструкцією 2×1 на поверхні Si(001) найбільш оптимальною температурою є 650 °С. На рис.1.13 показано СТМ зображення ($400 \times 275 \text{ \AA}^2$) плоскої границі розділу Sb/Si(100)-1 МШ, приготовленої відпалом при 650 °С. Видно, що поверхня є атомно плоскою. Не суттєве відхилення від ідеально згладженої границі розділу Sb/Si(001) може бути наслідком присутності невеликої кількості димерних дефектів і невеликих острівців, побудованих з 3-5 димерів Sb. При підвищенні температури відпалу атомно плоскої границі розділу Sb/Si(100)-1МШ до 750 °С протягом 1 хвилини не відбувається помітних змін на границі розділу Sb/Si і поверхня все ще залишається повністю покрита димерами Sb.

1.3.3. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si вкритою плівками металів V – групи (As, Sb, Bi)

Порівняння результатів досліджень електронної структури чистої поверхні Si(001) [Error: Reference source not found] та поверхні Si(001) з адсорбованим моношаром атомів Sb [92, 93] показало, що поверхневі стани чистої поверхні Si(001)

знаходяться в енергетичному діапазоні 0,8 – 1,2 еВ нижче рівня Фермі, в той час як заповнені поверхневі стани в системі Sb/Si(001) знаходяться в основному в діапазоні 1,4 еВ, де вони перемішані з деякими станами кремнію. Отже, при адсорбції стибію поверхневі електронні стани поблизу рівня Фермі, що відповідали обірваним зв'язкам чистої поверхні Si(001) зникають. Сتيبій, як і інші елементи V-групи має 5 валентних електронів: два *s* - електрони та три *p* - електрони. Маючи три валентних *p* - електрони атоми елементів V – групи утворюють хімічний зв'язок з двома поверхневими атомами Si та атомом металу, адсорбованому на сусідньому поверхневому димері Si. При цьому *s*-електрони металу утворюють неподілену електронну пару. На основі даних, отриманих за допомогою СТМ [94] та ДПЕ [95, 96], підтверджено, що елементи V групи адсорбуються на поверхні Si(001)-2x1 у вигляді димерів, та утворюють поверхневі структури (2x1).

За допомогою розрахунків було отримано дані про передачу позитивного заряду від підкладинки адсорбату [97]. В системі Sb/Si(001) переноситься найменший заряд ($Q=+0,13e$), в системі As/Si(001) – ($Q=+0,19e$) і, нарешті, в Bi/Si(001) – ($Q=+0,37e$). Існує зв'язок між перенесенням електричного заряду і зсувом енергії основних рівнів [98]. Чим більше заряд на атомі, тим сильніше зсув енергії внутрішніх рівнів. Можна припустити, що в системі Sb/Si(001) зсув основних рівнів Si буде мінімальним. В роботах [99, 100] було показано, що в системі Sb/Si(001) спостерігається менший хімічний зсув енергії основних рівнів кремнію, ніж в системі As/Si(001). Тому, можна припустити, що найменші напруження будуть в системі Sb/Si(001).

Дослідження взаємодії кисню з Si(100)-As поверхнею було проведено в роботі [Error: Reference source not found] (рис.1.14).

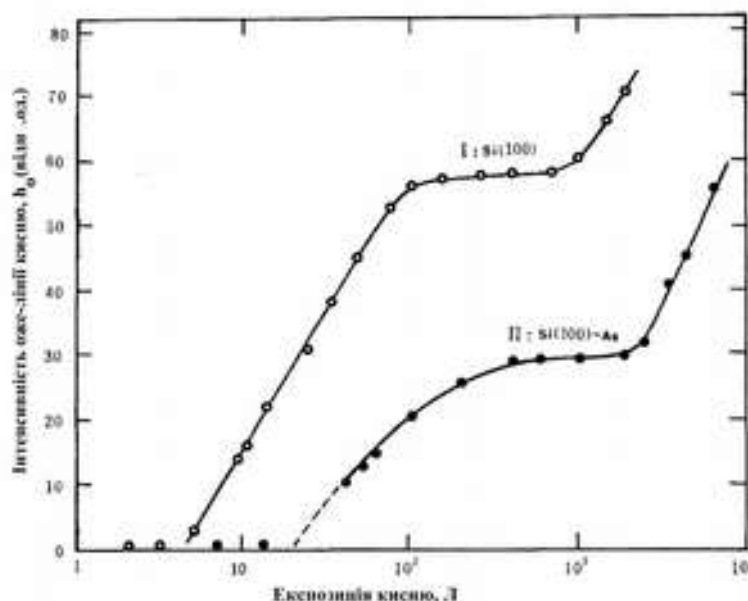


Рис.1.14. Інтенсивність оже-лінії кисню в залежності від експозиції кисню для: I – чистої поверхні Si(100), II – для Si(100)-As поверхні [Error: Reference source not found].

Криві I та II показують висоту (h_0) інтенсивності оже-лінії кисню в залежності від експозиції кисню для чистої поверхні Si(100) та для Si(100)-As поверхні, відповідно. Видно, що швидкість адсорбції кисню на початкових етапах окислення (10 – 100 Л) є різною, нахил кривої I є більшим, ніж кривої II. Положення і діапазон ділянки насичення теж є різним для обох кривих: для залежності I цей діапазон становить 100 – 800 Л і для залежності II – 400 – 2000 Л. Висота оже-піку кисню на ділянці насичення для залежності II є в 2 рази меншою, ніж для залежності I, що означає зменшення кількості адсорбційних ділянок в 2 рази. Було визначено, що початковий коефіцієнт прилипання кисню для Si(100)-As поверхні становить 5.6×10^{-3} , для чистої поверхні Si(100) він виявився 5.0×10^{-2} . При адсорбції кисню можливий розрив As-As димерного зв'язку з подальшим формування As-O-As місткової структури.

Про ще більші пасивуючі властивості плівки As на поверхні Si(001) повідомили автори роботи [Error: Reference source not found]. Нанесення As було виконано на два зразки при температурах підкладинки 350 °C та 500 °C. При температурі підкладинки менше 400°C атоми арсену адсорбувалися прямо на поверхню кремнію, розриваючи Si-Si димерний зв'язок [¹⁰¹]. В діапазоні 400 °C < T <

600 °C протікає заміщувальна адсорбція, при якій відбувається обмін місцями між димерами As-As та димерами Si-Si. При окисненні цих двох зразків в діапазоні експозицій $2400 - 10^{11}$ Л в As 3*d* і Si 2*p* спектрах не було помічено помітних змін у порівнянні із спектрами зразків, які були одержані до окислення. Відмічається, що спектральні зміни, які спостерігалися в 3*d* рівнях арсену і 2*p* рівнях кремнію при експозиціях $\sim 10^{12}$ Л, можуть бути характерними для початку окислення. До цієї експозиції кисень слабо зв'язаний з поверхнею і не викликає хімічних зсувів рівнів. Навіть при експозиції 1.4×10^{13} Л димери As-As продовжують залишатися не окисненими.

По-іншому відбувається взаємодія кисню з поверхнею Si(001), вкритою вісмутом [Error: Reference source not found]. Залежність кількості адсорбованого кисню від його експозиції показана на рис.1.15 для чистої поверхні Si(001) та поверхні Bi/Si(001). Залежність, яка відповідає поверхні Si(001), швидко виходить на насичення. Залежність, яка відповідає Bi/Si(001) поверхні, має дещо інший характер (рис.1.15(1)).

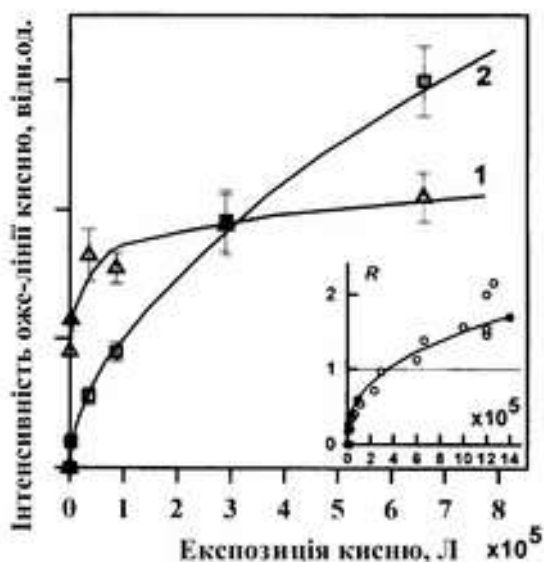


Рис.1.15. Інтенсивність оже-лінії кисню в залежності від експозиції кисню в системі Si(001)+O₂ (1) та Bi/Si(001)+O₂ (2). На вставці показана залежність відношення (R) інтенсивності оже-лінії кисню в системі Bi/Si(001)+O₂ до інтенсивності цієї лінії в системі Si(001)+O₂ від експозиції кисню, яка отримана по більшій кількості вимірювань [Error: Reference source not found].

Плавний, але постійний ріст кількості кисню призводить до того, що при витримках, більших за $\sim 10^5$ Л, кількість кисню на поверхні Bi/Si(001) перевищує кількість кисню на Si(001).

На поверхні Bi/Si(001) коефіцієнт прилипання O_2 виявився на порядки менше в порівнянні з чистою поверхнею Si(001).

При більших експозиціях кисню ($> 10^5$ Л) в оже-спектрах системи Bi/Si(001)+ O_2 з'являється лінія окисленого кремнію при енергії ~ 75 еВ. Було зроблено припущення, що швидке накопичення кисню на поверхні Bi/Si(001)+ O_2 при великих експозиціях відбувається за рахунок пришвидшення процесу формування оксидів кремнію в приповерхневому шарі. Пришвидшене формування оксидів може бути обумовлене напруженнями і деформацією зв'язків Si-Si в приповерхневому шарі в системі Bi/Si(001).

Пришвидшення формування оксиду в системі Bi/Si(001) підтверджується даними іонізаційної спектроскопії. В присутності Bi на поверхні Si(001) формується оксид, більш близький за стехіометрією до SiO_2 і в більшій кількості, ніж на чистій поверхні Si(001).

Висновки до розділу 1.3

Незважаючи на велику кількість експериментальних [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found] та теоретичних робіт [Error: Reference source not found], все ж залишаються до кінця нез'ясованими питання про механізми росту плівок стибію на початкових стадіях формування покриттів метал/напівпровідник та про зміну хімічної активності поверхні Sb/Si(001). Відомі декілька робіт [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found], в яких вказуються температурні режими утворення реконструкції Sb/Si(001)-(2x1). Проте, в них велика розбіжність в даних, яка пов'язана з різницею в способах вимірювання температури зразка.

Мало експериментальних даних про електронну структуру границі розділу Sb/Si(001) [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. А це є

дуже важливим для розуміння механізмів модифікації поверхні Si(001) невеликою кількістю атомів металу тому, що необхідні відомості про властивості границі розділу метал/напівпровідник.

Однією з важливих областей застосування сурфактантів є їх вплив на окислення поверхні Si. Відомо, що за допомогою атомів елементів п'ятої групи можна змінювати швидкість процесу окислення поверхні Si. Метали V – групи (As, Sb, Bi)) насичують обірвані зв'язки, тим самим пасивуючи поверхню. В системі As/Si(001) окислення кремнію відбувалося лише при експозиціях $> 10^{12}$ Л [Error: Reference source not found], а в системі Bi/Si(001) до витримки в 10^5 Л, кремній не окислювався, а при експозиціях $> 10^5$, вісмут стимулює формування поверхневого шару оксиду кремнію зі стехіометрією близькою до SiO₂ [Error: Reference source not found]. Експериментальних робіт по дослідженню взаємодії кисню з поверхнею Si(001) з субмоношаровими плівками стибію в літературних джерелах відшукати не вдалося, але, очевидно, що характер окислення в системі Sb/Si(001) буде іншим, ніж для чистої поверхні Si(001).

1.4. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою плівками атомів перехідних металів Cr, Ti

Хімічні сполуки металів із кремнієм називають силіцидами. Більшість подібних сполук має металічні властивості і лише незначна їх частина є напівпровідниками. Переважно це збагачені кремнієм силіциди металів VI і VII груп періодичної таблиці Менделєєва, зокрема силіцидів хрому, кобальту, молібдену, титану, нікелю, платини та ін. Весь ряд силіцидів можна умовно поділити на дві групи: силіциди з металевим типом провідності, такі як: TiSi₂ [102], CoSi₂ [103], NiSi [104], Pt₆Si₅ [105]; та силіциди з напівпровідниковим типом провідності, до яких належать CrSi₂ [106], ReSi₂ [107], FeSi₂ [108]. Перша група силіцидів є перспективною щодо їх використання при виготовленні омичних контактів [109], бар'єрів Шоттки [110, 111, 112]. Силіциди з напівпровідниковим типом провідності можуть бути використані при побудові різноманітних термо- та оптоелектронних приладів, наприклад, оптичних хвилеводів, фотодетекторів на основі кремнію [113, 114, 115]. Данні матеріали

є перспективними завдяки добрій сумісності з кремнієвою технологією, високій термічній і хімічній стійкості [116, 117].

Нанодроти з силіцидів перехідних металів, вкритих пасивуючим шаром оксиду можна застосовувати в якості активних елементів кремнієвих інтегральних схем. Так із силіциду титану TiSi_2 отримано нанодроти довжиною 10 мкм і діаметром 50–300 нм [118]. Після напилення 1 МШ титану на $\text{Si}(111)$ поверхню та після прогріву при 850 °C було отримано нанодроти силіциду титану TiSi_2 довжиною 10 мкм, шириною 20 нм і висотою 10 нм [119, 120]. Із силіциду хрому CrSi_2 отримано нанодроти довжиною до 100 мкм і діаметром 20–100 нм [121, 122, 123].

1.4.1. Адсорбція та дифузія атомів Cr, Ti на поверхні Si(001)

Адсорбція та дифузія адатомів Ti на поверхні Si(001) досліджувалась за допомогою СТМ [124, 125, 126, 127], РФС [Error: Reference source not found] та розрахунків з перших принципів [128, 129, 130].

Три різні типи –А, –Б та –В елементарних актів дифузії адатомів Ti на поверхні Si(001)–2x1 було знайдено допомогою методу СТМ [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. Схематичні моделі дифузії адатомів Ti на Si(001) і відповідні потенціальні криві показано на рис.1.16.

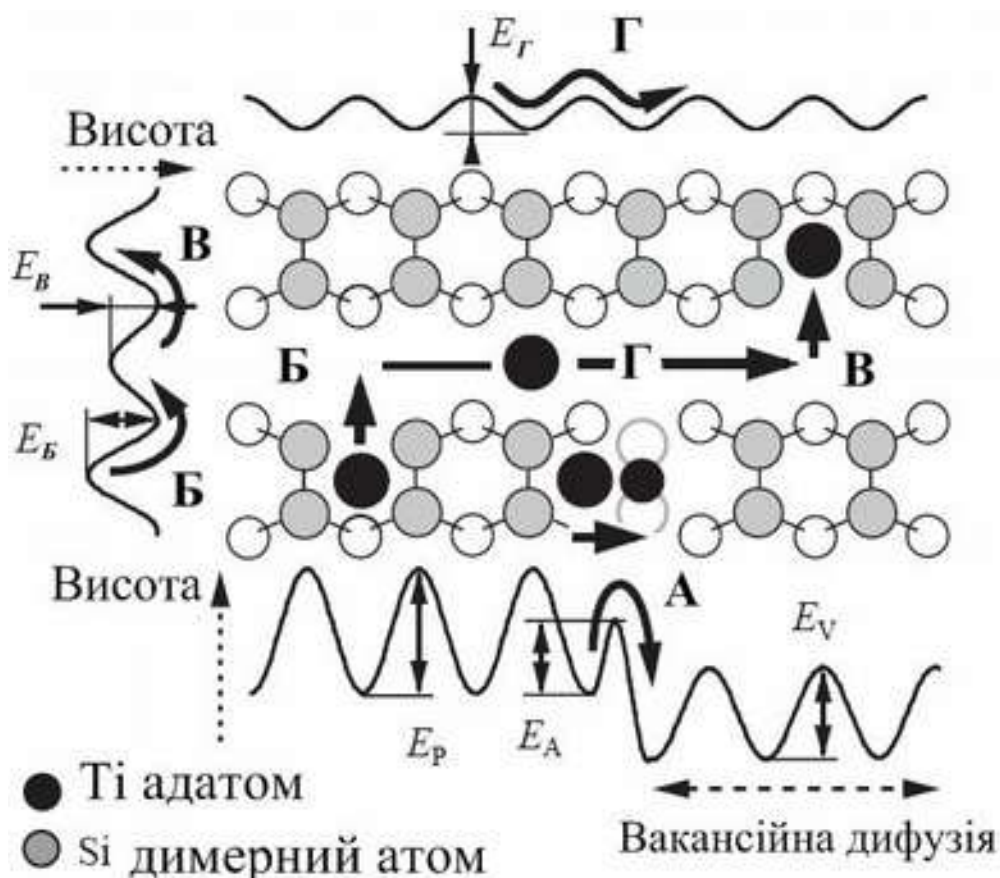


Рис.1.16. Схематичні моделі елементарних актів дифузії адатомів Тi на поверхні Si(001) і відповідні потенціальні криві (E). Криві (помічені символом E) показують відносну зміну енергії адсорбції адатому Тi при переміщенні паралельно та перпендикулярно димерним рядам на поверхні Si(001) [Error: Reference source not found].

Найбільш імовірним місцем адсорбції адатомів Тi на поверхні Si(001) є позиція “Р” (“п’єдестал”) між двома сусідніми димерами кремнію на вершині димерного ряду. Також зафіксована адсорбція атомів Тi на димерну вакансію (“V”). Відстань між положеннями “Р” та “V” становить 1/2 інтервалу між димерами Si - 1,92 Å [Error: Reference source not found]. Адсорбційна структура “Р” спостерігається до 630 К без помітних структурних змін за виключенням її перетворення з “Р” в “V”. Структурне перетворення “Р”→“V” називається перетворенням А типу (рис.1.16).

Також, спостерігались переходи адатомів Ti: з вершини димерного ряду в “траншею” між димерними рядами (дифузія Б – типу), з “траншеї” на вершину димерного ряду - дифузія В - типу. Переходи адатомів Ti між сусідніми димерними рядами відбуваються в три етапи: перехід з вершини димерного ряду в траншею (Б), швидке переміщення між димерними рядами (Г), перехід з траншеї на вершину димерного ряду (В). Переходи адатомів Ti між сусідніми димерними рядами в строго перпендикулярному напрямку, тобто в два етапи (Б, В) без переміщення Г-типу спостерігалось дуже рідко. Рідке виникнення пари послідовних дифузійних актів Б- та В-типу вказує на те, що найбільш ймовірний діпазон переміщення (Г-типу) адатома Ti є значно більшим за розмір скану $500\text{\AA}$.

Дифузія адатома Ti адсорбованого на вершині димерного ряду поверхні Si(001) вздовж цього ряду “Р”→“Р” не спостерігалась. Це вказує на те, що відповідна енергія активації дифузії (E_p) є значно більшою, ніж для перетворення А- (E_A) та Б- (E_B) типів.

Інші типи дифузії адатома Ti не спостерігались. Тому, було зроблено висновок, що описані вище три типи перетворень Ti адатому на Si(001)– 2×1 в досліджуваному температурному діапазоні є головними перетвореннями.

В роботі [Error: Reference source not found] оцінювались відносні енергії активації дифузії вздовж різних шляхів переміщення адатомів Ti на поверхні Si(001). Потенціальні бар'єри для перетворень А- (E_A), Б- (E_B), В- (E_V) та Г- (E_G) типів показано на рис.1.16.

Потенціальний бар'єр для перетворень А- (E_A) та Б-типу (E_B) оцінюється близько ~ 1.6 еВ. Абсолютно переважаюча адсорбція атомів Ti на вершину димерного ряду поверхні Si(001) при кімнатній температурі [Error: Reference source not found] підтверджує, що швидкість перетворення В-типу є вищою, ніж Б-типу при кімнатній температурі. На підставі закону Арреніуса в [Error: Reference source not found] зроблено висновок, що потенціальний бар'єр перетворення В-типу (E_V) є нижчим, ніж для Б-типу (E_B). Висока рухливість адатомів Ti вздовж ділянок між димерними рядами вказує на те, що відповідний потенціальний бар'єр (E_G), ніжчий

ніж для інших перетворень. Таким чином, вище сказане можна підсумувати у вигляді:

$$E_P > E_A \approx E_B > E_V > E_T \quad (1.1).$$

На рис.1.17 показані моделі дифузії адатомів Ti вздовж (рис.1.17(а)) та перпендикулярно (рис.1.17(б)) димерним рядам на поверхні Si(001). Позиція 'P' є найбільш імовірним місцем адсорбції адатому Ti на поверхні Si(001). При адсорбції в положення 'P' адатом Ti утворює зв'язки з чотирма димерними атомами кремнію (1, 1', 2, 2'). При перетворенні А-типу, коли адатом Ti рухається вздовж димерного ряду (рис.1.17(а), стадія II), зв'язки між адатомом Ti і двома поверхневими атомами кремнію (1, 1') розриваються, а натомість утворюються зв'язки між атомом Ti та атомами Si другого та третього шару (рис.1.17(а), стадія III). Тобто, при перетворенні А-типу адатом Ti атому переміщуватися в підповерхневі шари підкладки. В [Error: Reference source not found] зроблено припущення, що зв'язок між атомами Si (2, 2') в димері є розірваним і поверхневі атоми Si димерні атоми можуть бути витісненими. Запропонована схема утворення вакансії наведена на рис.1.17(а).

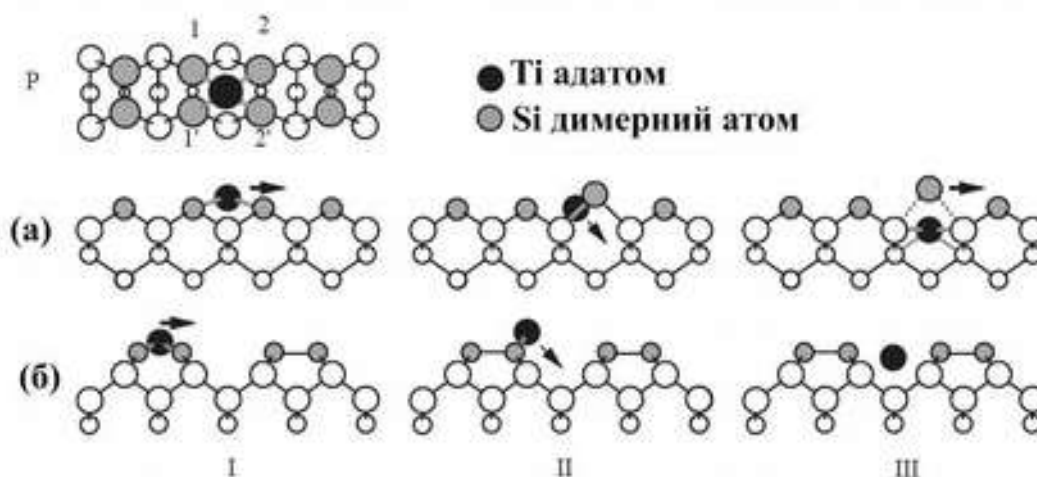


Рис.1.17. 'P'- початкове (найбільш імовірне) місце адсорбції адатому Ti на поверхні Si(001) (вигляд зверху) Послідовні атомні конфігурації (вигляд збоку) для дифузії адатому Ti на поверхні Si(00) (а) вздовж димерного ряду (перетворення А-типу) та (б) перпендикулярно димерному ряду (перетворення Б-типу) [Error: Reference source not found].

Перетворення Б-типу показано на рис.1.17(б). Адатом Ti зміщується від центра (стадія I) димерного ряду і на стадії II зв'язки між адатомом Ti і двома поверхневими атомами Si (1, 2) розриваються. На стадії III утворюються зв'язки адатому Ti з атомами Si другого та третього шару. Адатом Ti адатом знаходиться в “траншеї” між димерними рядами поверхні Si(001).

Дифузійні рухи А та Б типів супроводжуються розривом зв'язків між адатомами Ti та поверхневими (димерними) атомами Si. Розрив ковалентних зв'язків Ti-Si у відповідних перехідних станах призводить до досить значної енергії активації А- та Б- типів дифузії. Дуже ймовірно, що процеси розриву однотипних зв'язків Ti-Si між адатомом Ti та поверхневими (димерними) атомами Si визначають близькі за величиною потенціальні бар'єри для обох (А, Б) типів перетворень.

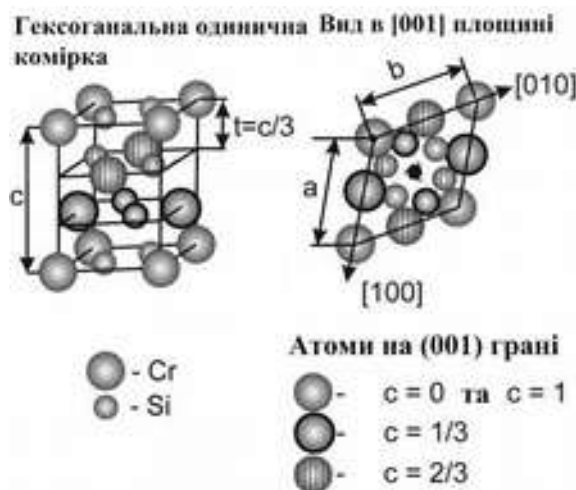
З іншої сторони, низький потенціальний бар'єр активації дифузії Г-типу можна пояснити тим, що атом Ti, адсорбований між димерними рядами поверхні Si(001), є слабо зв'язаним з атомами підкладки, які мають повністю насичені зв'язки. Крім того, це ймовірно спричиняє меншу потенціальну енергію на ділянках між димерними рядами, що призводить до нижчого потенціального бар'єру для перетворення В-типу, ніж для перетворення Б-типу, як схематично показано на рис.1.16.

1.4.2. Вплив температури на формування силіцидів перехідних металів: хрому та титану

В залежності від температури відпалу відбувається формування силіцидів із різною стехіометрією. Серед силіцидів перехідних металів інтерес до силіциду хрому CrSi_2 обумовлений тим, що він має ширину забороненої зони 0.35 eV [131, 132]. Така ширина забороненої зони є характерною для напівпровідників, тому силіцид хрому має гарну сумісність з кремнієвою технологією. Існують різні методи отримання силіциду хрому CrSi_2 : твердотільна взаємодія [133], напилення хрому [134], взаємне напилення хрому та кремнію [135, 136, 137], іонна імплантація [138].

Дисиліцид хрому кристалізується в гексагональну C40 структуру (рис.1.18.) [Error: Reference source not found]. Його просторова група $P6_222$ включає в себе

гвинтову вісь з $t=c/3$ трансляціями. Ці трансляції призводять до трьох окремих гексагональних CrSi_2 шарів, які обертаються один навпроти іншого навколо гвинтової вісі на 60° . Параметри ґратки: $a=0.4428$ нм і $c=0.6369$ нм [¹³⁹, ¹⁴⁰].



].

В роботі [141] були отримані силіциди хрому різної стехіометрії в залежності від температури відпалу в діапазоні 300 – 600°C. Дослідження методами дифракції рентгенівських променів показали, що утворення силіцидів не відбувається після відпалу при $T = 300^\circ\text{C}$. При $T = 400^\circ\text{C}$ відбувається утворення Cr_3Si , при $T = 500^\circ\text{C}$ починає утворюватись CrSi_2 та зникає Cr_3Si , а при $T = 600^\circ\text{C}$ було зафіксовано утворення кристалічної структури CrSi_2 .

Також в [Error: Reference source not found] було визначено глибину проникнення Cr в Si в залежності від температури відпалу (рис.1.19). Видно, що після відпалу при 300°C зразок не відрізняється від того, який був утворений при кімнатній температурі. Дифузія Cr починається при 400°C, що відповідає початку утворення силіциду і закінчується при 600 °C.

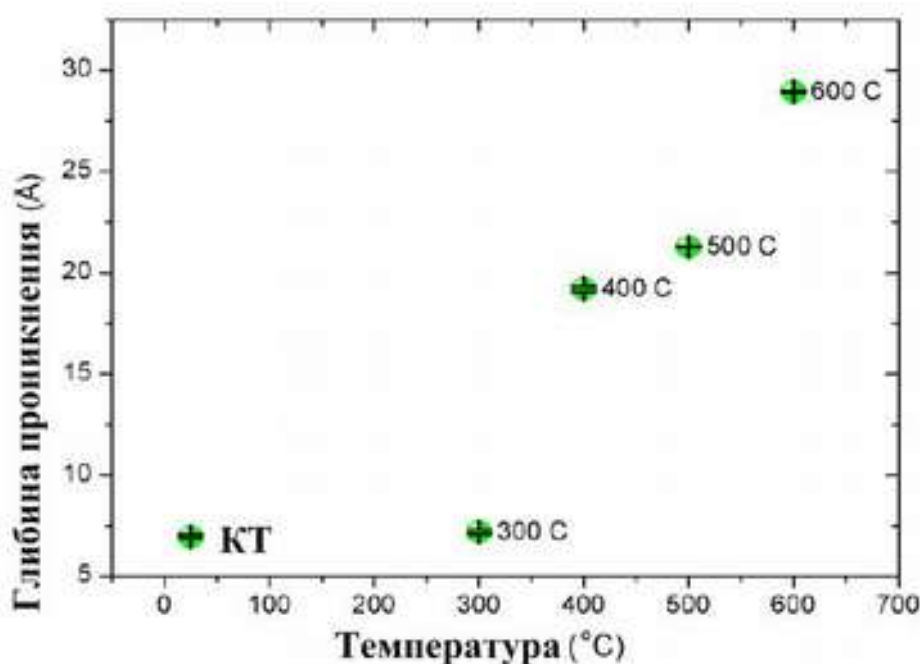


Рис.1.19. Глибина проникнення атомів Cr у підкладку Si в залежності від температури при відпалі протягом 1 години [Error: Reference source not found].

Дослідження зразків за допомогою РЗР виявило, що формування силіцидів відбувається при дещо інших температурах (450 °C, 475 °C і 550 °C) [142]. Після швидкого відпалу при 475 °C протягом 45 секунд починається утворення силіциду CrSi_2 . На рис.1.20 показано виміряну ширину (в енергетичній шкалі) силіциду CrSi_2 в залежності від температури відпалу в діапазоні від 450 °C до 600 °C. Кінетика росту CrSi_2 представляє лінійну еволюцію в залежності від температури.

Формування тільки CrSi_2 в діапазоні температур від 475 °C до 550 °C пояснюється тим, що такий силіцид, у відповідності з [143], має найменшу вільну енергію, що складає -29 Ккал/г . Інші силіциди не утворюються, тому що їх формування є термодинамічно невигідним: наприклад, для формування CrSi необхідна вільна енергія (-19 Ккал/г), а Cr_5Si_3 – (-19 Ккал/г).

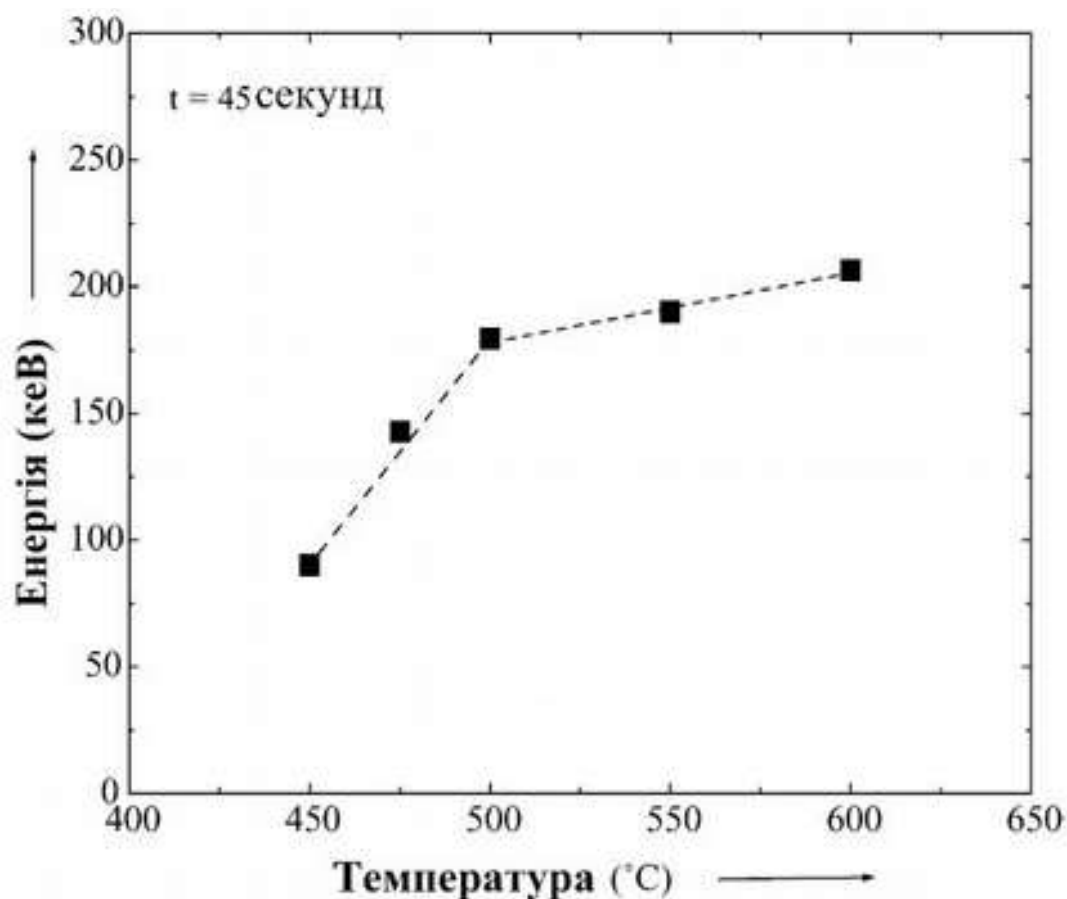


Рис.1.20. Ширина (в енергетичній шкалі) силіциду CrSi_2 в залежності від температури відпалу в діапазоні від 450°C до 600°C [Error: Reference source not found].

Напилення товстої плівки Ti на поверхню кремнію при кімнатній температурі призводить до утворення аморфного шару на границі розділу [144], тому що не відбувається дифузія [145]. Після термічного відпалу силіцидні нанокристали, які складаються з Ti_5Si_3 [146, 147], Ti_5Si_4 та TiSi [Error: Reference source not found, 148, 149], з'являються на границі розділу разом з іншими металевими силіцидами [150, 151]. Коли товщина напиленої плівки Ti на поверхню кремнію менше 10 нм можуть утворюватися лише дві структури TiSi_2 - так звані C49 та C54 [152, 153]. C49- TiSi_2 структура має великий питомий опір (70-100 мкОм см) [154], тоді як C54- TiSi_2 структура навпаки має малий питомий опір (10-20 мкОм см) [155, 156].

Ti кристалізується в гексагональну структуру з просторовою групою $P6_3/mmc$. Параметри ґратки: $a=0.29505$ і $c=0.46826$ нм [157].

C49-TiSi₂ структура утворюється після відпалу при 600°C протягом 45 хвилин або при 625°C протягом 20 хвилин [158]. Ізотермічне перетворення C49-TiSi₂ структури на C54-TiSi₂ структуру відбувалось при 625°C, 650°C, 675°C та 700°C. Було встановлено, що утворення і ріст C54 фази відбувається з енергією активації $5,6 \pm 0,3\text{eV}$ після відпалу при 600°C C49-TiSi₂ структури і $5,7 \pm 0,13\text{eV}$ після відпалу при 625 °C C49-TiSi₂ структури.

В деяких роботах повідомляється, що зародкоутворення C49-TiSi₂ структури відбувається в діапазоні температур 450°C – 500°C [159, 160, 161].

В роботах [Error: Reference source not found, 162] досліджувалась хімічна активність границі розділу Ti/Si при температурах менших за 600 °C. Метою досліджень було вивчення процесу формування силіцидів. Показано, що можуть відбуватися два процеси: взаємодія між атомами Si і Ti на границі розділу Ti/Si і дифузія атомів Si в зерна Ti. Суттєві зусилля були зроблені для розуміння того, як відбувається дифузія атомів кремнію на границі розділу Ti/Si, до того як відбудеться формування силіциду. Було встановлено, що починаючи з 360 °C, відбувається дифузія атомів кремнію на границі розділу Ti/Si. З подальшим збільшення температури до 450 °C реєструється дифузія атомів Ti в середині Ti/Si структури. В діапазоні температур 412 °C – 434 °C утворюється проміжна структура Ti₅Si₃.

Хімічна активність границі розділу Ti/Si при кімнатній температурі залишилась мало вивченою. Існує декілька робіт [Error: Reference source not found, 163], в яких повідомляється, що на границі розділу Ti/Si(100) при кімнатній температурі відсутнє перемішування між атомами Ti та Si. Пізніше з'явилися роботи [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, 164], в яких стверджується, що під час напилення плівки Ti на поверхню Si(100) при кімнатній температурі, формується аморфний проміжний шар товщиною 2 нм, за складом близький до структури TiSi, внаслідок значного перемішування атомів Ti та Si. Проте, у вище згаданих роботах невелика увага була приділена механізму роста плівок Ti на поверхні Si(001).

Формування границі розділу Ti/Si під час напилення плівок Ti на поверхню Si(100) при кімнатній температурі було досліджено в роботі [165]. Плівки Ti за

допомогою методу електронного бомбардування напилювалися на Si підкладку при кімнатній температурі. Спостерігалися дві стадії росту титанової плівки. Перша стадія характеризується формуванням однорідного шару товщиною близько ~ 4 МШ силіциду титану TiSi_x ($x \approx 0,78$), сформованого з суміші фаз TiSi (52 %) та Ti_5Si_3 (48 %), після чого слідує друга стадія, в якій металічна плівка Ti з'являється вже на сформованому силіцидному шарі. Під час другої стадії металічна плівка Ti росте за механізмом Странскі-Крастанова, тобто утворюється моношар атомів Ti на якому відбувається ріст острівців з середньою товщиною в 7 МШ.

Острівці силіциду титану формуються на поверхні $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$ при підвищених температурах [166]. Одержані зображення після прогріву зразка при 873K (а), 973K (б), 1073K (в) протягом 10хв і охолодження його до кімнатної температури показано на рис.1.21.

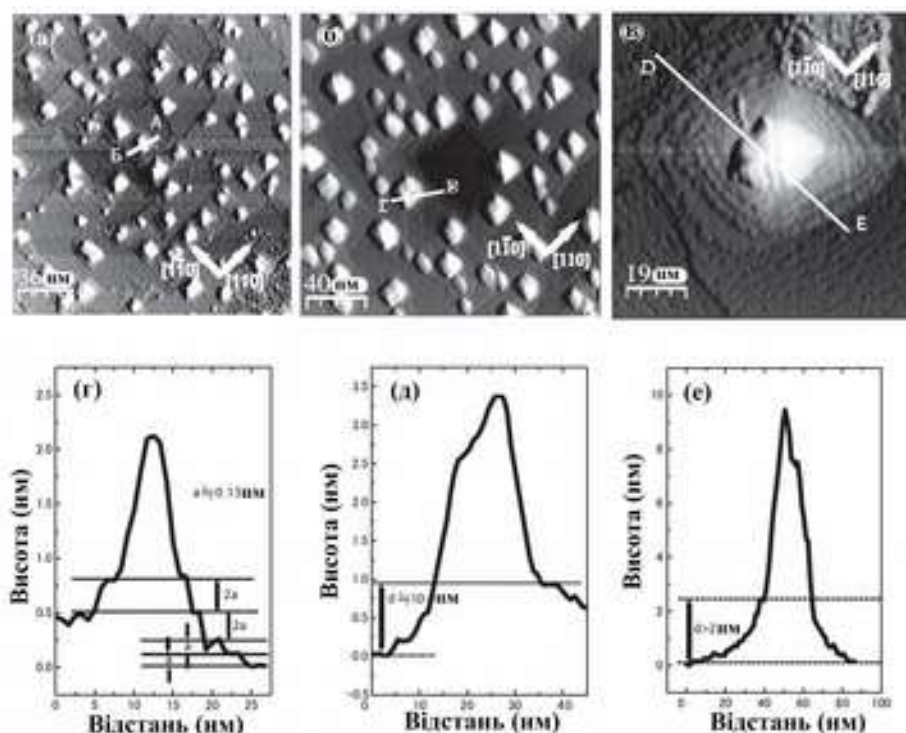


Рис.1.21. СТМ зображення напиленого Ti на $\text{Si}(001)$, отримане при кімнатній температурі після прогріву зразка протягом 10хв при (а) 873K, (б) 973K, (в) 1073K. Типовий поперечний переріз силіцидного острівця вздовж лінії (г) А-Б на (а), (д) В-Г на (б), (е) Д-Е на (в) [Error: Reference source not found].

Середній розмір і висота острівця $34,3 \text{ нм}^2$ та $1,6 \text{ нм}$, відповідно (рис.1.21(а)). Острівці мають пірамідальну форму і оточені багатоступеневими утвореннями. Краї острівців та багатоступеневих утворень переважно витягнуті у $\langle 110 \rangle$ напрямку. Ці утворення складаються з атомів Si, так як висота сходинки така ж як і на чистій поверхні Si, незважаючи на те, що також можливе знаходження атомів Ti біля острівців силіциду титану. Подвійні сходинки формуються переважно дуже близько біля острівця, а далі утворюються звичайні сходинки, як зображено на рис. 1.21(д). Після прогріву при 973K збільшується розмір острівців та площа багатоступеневих утворень навколо острівців. Середній розмір і висота острівця $153,3 \text{ нм}^2$ та $1,8 \text{ нм}$, як зображено на рис. 1.21(б). Загальний об'єм острівців збільшується з подальшим прогрівом. Прогрів зразка до 1073 K спричинив помітне зменшення кількості острівців. Атоми титану при такій температурі випаровуються або проникають в об'єм.

Розмір острівців в основному менший за 100 нм^2 на початку формування, а їх кількість з розміром в 100 нм^2 помітно зростає після прогріву при 973K . Це означає, що діаметр $\sim 10 \text{ нм}$ може бути критичним розміром силіцидних острівців в термінах кристалографічної структури.

1.4.3. Взаємодія кисню з силіцидами перехідних металів

Процес взаємодії кисню з силіцидами перехідних металів залишається на сьогодні одним з найменш досліджених та висвітлених у літературі. Окислення силіцидів має практичний інтерес в сучасній напівпровідниковій технології. Для виготовлення новітніх наносхем необхідні нові методи для введення надтонких плівок при виготовленні наноконтактів. В звичайному виробництві силіцидних контактів атмосферне або електрохімічне окислення силіцидних плівок є важливою стадією, яка дозволяє вирощувати тонкі ізоляційні (SiO_2) наноплівки із заданою товщиною. Так як кінетикою росту надтонких плівок можливо більш точно керувати електрохімічним методом, електрохімічне окислення має бути багатообіцяючим для формування оксидних наноплівок по силіцидам.

На початкових етапах росту плівки оксиду при температурі 810 °С хром є каталізатором процесу окислення кремнію, тобто утворення зв'язків Si-O [167]. При більших експозиціях навпаки наявність хрому уповільнює ріст плівки оксиду. Енергія активації чистого зразка Si(001) при $T < 760$ °С становить 0,27 еВ, що відповідає окисленню другого атомного шару кремнію, а для хромованого зразка – 0,05 еВ. Така низька енергія активації пов'язана з тим, що хром розриває (замикає на себе) поверхневі зв'язки, які утворилися при реконструкції. При $T > 760$ °С для чистого кремнію енергія активації – 1,58 еВ, що відповідає об'ємній дифузії, а для хромованого зразка – 0,46 еВ, що одного порядку з окисленням другого шару.

Залежність товщини оксиду для зразків, оброблених гідрофтористою кислотою (“ГФ”), рідким розчином хрому (“Cr”) та лужним розчином (“RCA”) від часу окислення показано на рис.1.22.

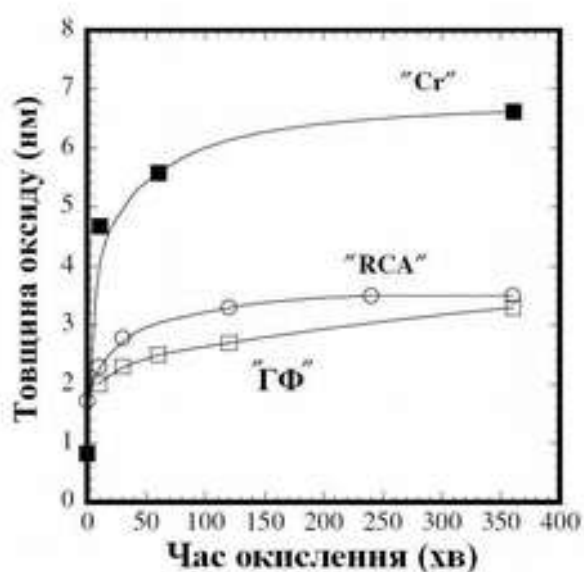


Рис.1.22. Залежність товщини плівки оксиду від часу окислення при $T=600$ °С. “Cr” – підкладка, яка була оброблена рідким розчином хрому, “ГФ” – очищена гідрофтористою кислотою, “RCA” – очищена лужним розчином [Error: Reference source not found].

Плівка хрому на поверхні Si(001) отримувалась шляхом обробки кремнію рідким розчином хрому і лише потім зразок був поміщений у вакуумну камеру. Пришвидчене зростання товщини оксиду спостерігається лише на початковому

етапі, тоді як після 120 хв (товщина оксиду при цьому була 12 нм) криві для “RCA” та “Cr” зразків перетинаються та має місце сповільнення зростання. Це можна пояснити врівноваженням процесу адсорбції кисню та десорбції молекул Si-O. При подальшому окисленні ($T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$) було встановлено, що відбулася реакція та утворився Cr_2O_3 . Це доводить, що в першу чергу йде утворення оксиду хрому.

При 810°C кінетика росту плівки суттєво змінюється. Так за час окислення менше 120 хв більш швидкий ріст плівки спостерігається для зразка, який був оброблений рідким розчином хрому, а для час окислення більше 120 хв – чистого. Цей факт пояснюється тим, що утворюється збагачений хромом шар SiO_2 , тобто формується бар’єр для подальшого окислення.

В роботі [168] вивчалася хімічна реакція між Cr_2O_3 та CrSi_2 . Показано, що після відпалу системи Cr/Si(100) при 550°C формується CrSi_2 , розкладається природний оксид хрому одночасно з утворенням плівки SiO_2 . Рис.1.23 показує спектри хрому $2p$ та кисню $1s$ щойно введеного до вимірювальної камери зразка та після різних температур його відпалу. Cr $2p_{3/2}$ рівень представляє два піки при 574,4 (не окислений стан Cr) та 576,9 еВ (окислений стан Cr) [169]. Присутність неокисленого Cr вказує на те, що оксид є або не суцільним, або його товщина менше роздільної здатності рентгенівської фотоелектронної установки. За хімічним зсувом лише одного окисленого Cr дуже важко визначити стехіометрію оксиду. Проте, основна лінія кисню $1s$ при 531 еВ вказує на те, що оксид – переважно Cr_2O_3 [Error: Reference source not found]. Відмічається, що основна лінія кисню $1s$ є дуже розширеною (2,44 еВ на половині висоти). Це є ще одним підтвердженням того, що оксид є неоднорідним. Після відпалу при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 10 хвилин напівширина основної лінії кисню $1s$ різко зменшується до 1,4 еВ. Одночасно з цим з лінією Cr $2p$ відбуваються дуже малі зміни (рис.1.23). Це означає, що при відпалі видаляються неоднорідності і ділянки, які містять кисень та пари води, та залишається лише Cr_2O_3 . Оксид Cr_2O_3 є самим стійким оксидом хрому а всі інші розпадаються при прогріві нижче $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Додатковим ефектом відпалу є те, що кількість вуглецю, яка є помітною на “щойно введеному” зразку, суттєво зменшується.

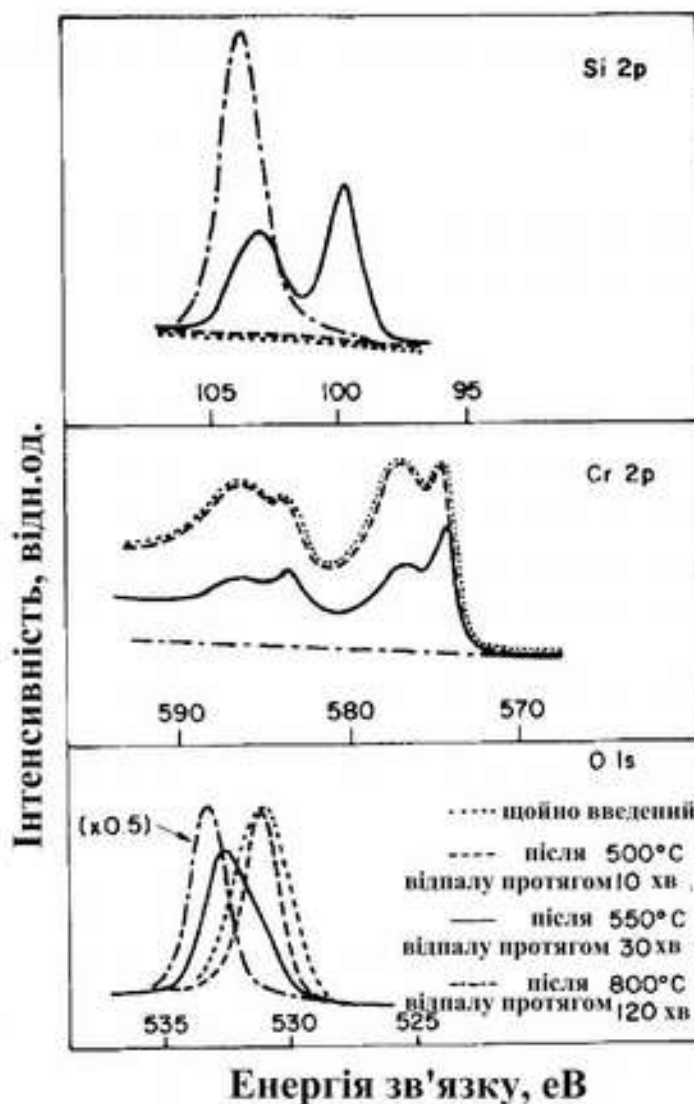


Рис.1.23. Si(2p), Cr(2p) та O(1s) РФС спектри після відпалу Cr/Si(100) при різних температурах. Спектри Si(2p) та Cr(2p) “щойно введеного” зразка Cr/Si(100) не змінюється після відпалу при 500 °C протягом 10 хвилин. Енергії зв'язку відраховуються від рівня Фермі [Error: Reference source not

Відпал системи Cr/Si(100) при 550 °C протягом 30 хвилин формує CrSi₂ [170]. Аналіз за допомогою Резерфордівського зворотнього розсіювання підтверджує, що Cr повністю прореагував. Крім того, зміни, які спостерігаються в лініях Cr та O підтверджують, що окрім формування CrSi₂ відбулась реакція між хромом та киснем. Відносна інтенсивність окисленої Cr 2p_{3/2} лінії при 576,9 eV зменшується відносно металічного Cr (або Cr в CrSi₂) при 574,4 eV. Лінія кисню 1s розширюється і зсувається до 532,5 eV. Площа під піком залишається приблизно такою, як до та

після відпалу при 550 °С. Це свідчить про те, що незалежно від того яка є реакція, кількість введеного кисню не змінюється.

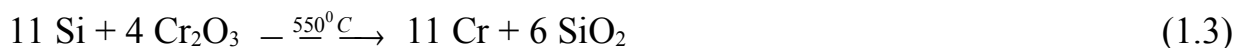
Лінія кремнію Si 2*p* розщеплюється на два піки, що відповідає двом хімічним станам. Перший є зсунутим в напрямку вищих енергії зв'язку (приблизно на 0,15 еВ в порівнянні з кристалічним кремнієм) і пов'язується з атомами Si в сполучі CrSi₂. Другий є зсунутим набагато більше на 3,79 еВ і відповідає окисленному кремнію. Відомо, що лінія Si 2*p* об'ємного SiO₂ зсувається на 4,3 еВ відносно чистого Si і що субоксиди (SiO_x, де $x < 2$) зсувається менше ніж на 3,3 еВ [171].

Було зроблено припущення, що оксид є SiO₂ і що незначний зсув енергії зв'язку (3,79 еВ) в порівнянні з об'ємним SiO₂ (4,3 еВ) є послабленням кінцевого стану, що спричинив металічний шар CrSi₂, який розташований нижче.

Кількість кисню не змінюється і це вказує на те, що атоми кисню, які входять до складу SiO₂, скоріше за все надходять від початкового оксиду Cr, ніж з інших джерел. Зменшення оксиду хрому призводить до збільшення кількості металічного хрому (рис.1.23). Після відпалу зразка при 800 °С протягом 120 хвилин в гелієвій камері з тиском залишкових газів кисню 10⁻⁸ – 10⁻⁹ мм рт.ст. раніше вирощений об'ємний силіцид хрому не змінюється.

На поверхні спостерігається поява додаткового формування SiO₂ і його товщина набагато більше, ніж глибина дослідження в РФС. На рис.1.23 в РФС спектрі після прогріву зразка при 800 °С протягом 120 хвилин видно, що збільшились інтенсивності O 1*s* лінії кисню та окисленого Si, а лінія Cr 2*p* зникла.

На основі наведених вище результатів було запропоновано до розгляду дві можливі хімічні реакції [Error: Reference source not found]:

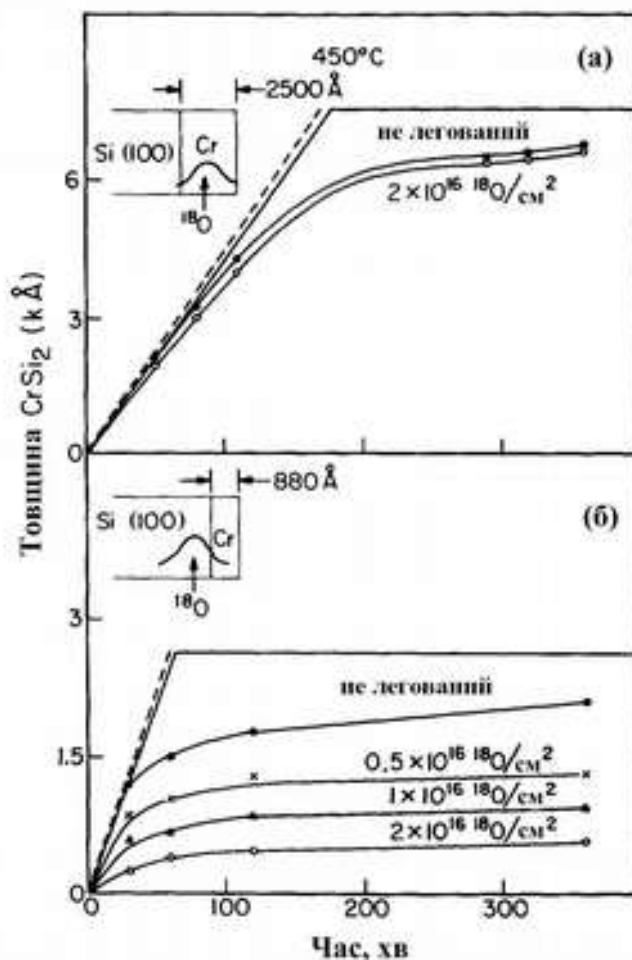


У відповідності до реакції (1.2) Cr може прореагувати з атомами Si на границі розділу і утворити дисиліцид. З високої температури формування Cr₂O₃, CrSi₂ та SiO₂ впливає, що (– 53,9, – 7,7, та – 68.5 ккал/г атом, відповідно) висока температура реакції для обох реакцій (1.2) та (1.3) є негативною і реакції таким чином термодинамічно є дозволеними.

Відтворюваність тонкоплівкових силіцидів може змінитись через присутність домішок. Домішки можуть увійти до складу силіциду на різних стадіях обробки. Вони можуть змінити питомий опір плівки, напруження, прилипання до підкладки, тепловий коефіцієнт розширення, швидкість окислення та багато інших характеристик. В якості домішок можуть бути кисень, азот, вуглець, інертні газы та інші метали, атомна концентрація яких може бути кілька процентів або ще меншою. В роботі [172] автори більш детально розглянули вплив кисню в якості домішки на властивості силіциду хрому.

Якщо домішка буде однорідно розподілена та введена до складу силіциду, то вона зможе уповільнити ріст силіциду. На рис.1.24(а) показано приклад такого типу введення домішки до складу силіциду: ^{18}O (2×10^{16} O/cm²) був введений в плівку Cr в зразок Si-Cr в якості домішки [173]. Зразки потім були відпалені при 450 °C у вакуумі. На легованому і не легованому зразках сформувався силіцид CrSi₂. Проте, як видно з рис.1.24(а), швидкість росту силіциду в легованому зразку є трохи меншою, ніж в не легованому зразку. Після формування CrSi₂ кисень був виявлений у складі силіциду.

На рис.1.24(б) показано ріст CrSi₂ з початково введеним ^{18}O в Si підкладку з подальшим відпалом зразка при 450 °C [Error: Reference source not found]. Або в легованому зразку, або в не легованому зразку все ще продовжує формуватися CrSi₂. Проте, ріст CrSi₂ в легованому зразку суттєво сповільнений. Введений кисень накопичується на границі розділу Si/CrSi₂ [Error: Reference source not found].



знаходиться або в (а) плівці Cr, або в (б) Si підкладці. Суцільні та пунктирні лінії представляють ідеальний ріст CrSi_2 , швидкість росту якого дорівнює початковій швидкості росту не легованого зразка [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

Суттєво впливає на властивості границі розділу Ti/Si взаємодія атомів титану з киснем. Так в роботі [174] показано, що під час процесу спікання має місце суттєве забруднення киснем плівок титану при експозиції залишкових газів менше за 200 Л. Кисень, який входить в шар металу, може змінити властивості силіциду, або вплинути на процес формування силіциду. Відпал при підвищених температурах може позбавити проблем із кисневим забрудненням. Але при відпалі при температурах більших за 650°C можливе виникнення інших проблем, які пов'язані із латеральним ростом силіциду [175] та взаємодією титану з оксидом кремнію, який знаходиться під шаром металу [176].

Вплив кисню на формування тонких плівок силіцидів титану, які утворюються під час швидкого термічного відпалу, розглянуто в роботі [177]. На рис.1.25 показано ЕОС профілі $\text{TiSi}_{2.1}$ зразка, які були записані після відпалу при 800 °С.

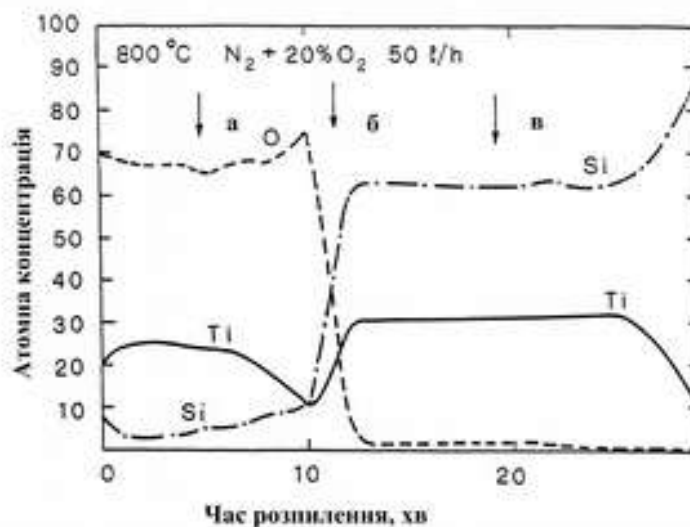


Рис.1.25. ЕОС профілі $\text{TiSi}_{2.1}$ зразка, які були записані після відпалу при 800 °С із постійною швидкістю 5 С/хв в середовищі заповненому киснем. Стрілками (помічено літерами а, б, в) показано точки, де були записані оже-спектри [Error: Reference source not found].

Стрілками (помічено літерами а, б, в) показано точки, де були записані оже-спектри. В якості зразка була використана пластина кремнію (100), яка була легована бором. Після напилення Ti зразок був відпалений при 800 °С в середовищі, яке являло собою суміш азоту та кисню. Киснєве забруднення було отримано шляхом додавання 20%-кисню до азоту. Присутність азоту не впливала на результат. Шкала атомної концентрації є дійсною тільки в титановому силіцидному шарі, в якому відсутній кисень, тому що були використані коефіцієнти елементної чутливості, які були одержані в стандартном у TiSi_2 шарі (відкалібровані з резерфордівським зворотнім розсіюванням (РЗР)). Верхній шар складається із комбінації атомів Si , Ti та O , нижній – TiSi_2 з невеликою кількістю кисню.

Для одержання інформації про хімічний зв'язок між атомами різних елементів були записані оже-спектри поверхні в точках, які відповідають точкам а, б та в на рис.1.25. Ці спектри показано на рис.1.26.

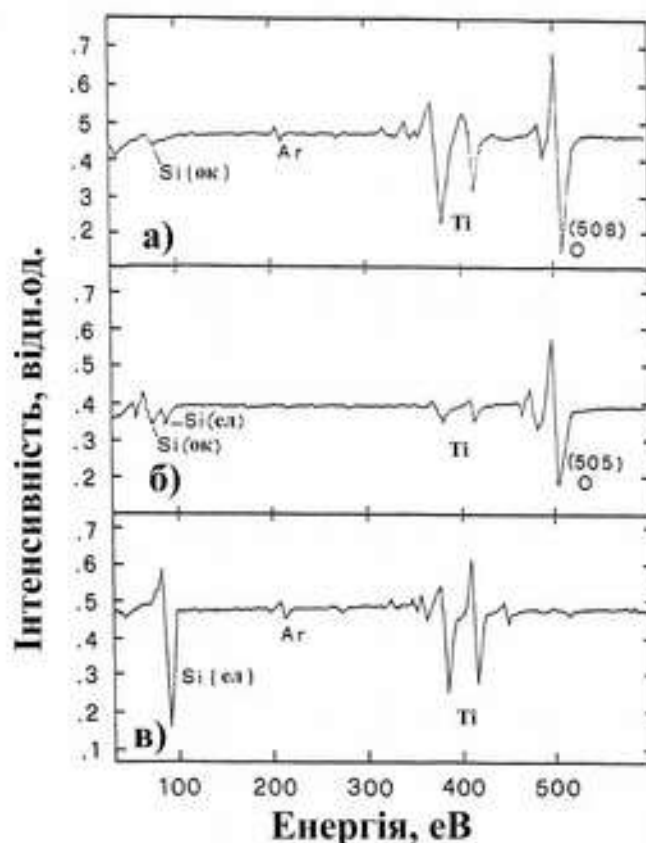


Рис.1.26. ЕОС спектри $\text{TiSi}_{2.1}$ зразка, які були записані в точках помічених на рис.1.25 стрілками та літерами а, б та в [Error: Reference source

На рис.1.26 (а) показано оже-спектр зразка в точці, де є суміш оксиду кремнію (переважно SiO_2) з оксидом титану TiO_x (де $x \sim 2$). Положення піку оксиду кремнію – 76 еВ, чистого кремнію – 91 еВ. Пік кисню від SiO_2 , який розташований при 505 еВ, є захованим у тому, що знаходиться при 508 еВ (положення цього піку приписується зв'язку кисню з титаном). Співвідношення між двома *LMM* піками титану при 418 еВ та 380 еВ є меншим, ніж те що є типовим для оксиду титану [178].

На рис.1.26 (б) показано спектр плівки зразка, яка знаходиться посередині між поверхнею (рис.1.26 (а)) та об'ємом (рис.1.26 (в)). Цей шар складається із суміші силіциду титану TiSi_2 та оксиду кремнію. Оксид кремнію знаходиться при 76 еВ [179] та оже-пик кисню є зміщеним від 508 еВ до 505 еВ. Оксид титану TiO_x не був виявлений на границі розділу. Оже-спектр показує, що кисень головним чином зв'язаний з кремнієм і формує діоксид кремнію.

На рис.1.26(в) показано спектр, який відноситься до об'єму зразка. Положення піків Si та Ti є такими, що описуються в літературі для металічного TiSi_2 [180]. Співвідношення між піками при 418 eV та 380 eV виявилось рівним одиниці, що було очікуваним згідно даних [181].

Автори роботи [182] за допомогою Раманівської спектроскопії дослідили фазові перетворення тонких плівок титану на поверхні Si(100) при різних температурах та запропонували модель процесу утворення силіцидів та оксидів титану. При 400 °C починається дифузія кремнію в напилену плівку титану. Після відпалу при температурах понад 500 °C відмічається одночасне утворення оксиду титану Ti_2O_3 та силіциду титану за стехіометрією близького до TiSi . Так як оксид залишається після видалення Ti, ймовірно, що він формується на границі розділу силіциду та того Ti, який не прореагував. Після підвищення температури відпалу до > 800 °C спостерігається формування TiSi_2 та SiO_2 . Так як кисень повинен дифундувати в Si, ймовірно, що SiO_2 знаходиться на границі розділу Si-TiSi₂. Таким чином, при температурах понад 700 °C відбувається вивільнення кисню із оксиду титану. Кисень з'єднується з кремнієм та утворює оксид кремнію SiO_2 . Титан, який вивільняється в результаті розпаду оксиду титану, зв'язується з Si і утворює TiSi_2 . Це твердження співпадає з висновками роботи [183], в якій було проведено дослідження відпалу тонких плівок титану на поверхні кремнію в атмосфері кисню.

Висновки до розділу 1.4

Твердотільна реакція (реактивна дифузія) є одним із самих зручних методів отримання покриття і плівки з певними властивостями. Формування силіцидних контактів і взаємодія за допомогою реакції між металом і кремнієм є добрим прикладом успішного застосування силіцидів в сучасній кремнієвій технології.

Силіциди отримують після відпалу тонких плівок, які попередньо напилюють на монокристалічну підкладку кремнію. Відомо, що при різних температурах відпалу протягом одного часу утворюються силіциди різної стехіометрії. Проте, хімічна активність границі розділу перехідний метал/Si при кімнатній температурі залишилась мало вивченою.

Структура границі розділу силіциду і кремнієвих поверхонь є важливою при визначенні властивостей і розмірів затворного електроду в МОН транзисторах. Розміри елементів зменшуються і у зв'язку з цим збільшується складність одержання однорідних структур при промисловому виготовленні. Тому, є необхідність у розумінні початкового процесу утворення силіцидів та контролю їх структури.

Використання нанорозмірних структурованих Ті плівок може відкрити нові можливості для синтезу TiSi та їх інтеграції у великі інтегральні мікросхеми. Завдяки морфологічній стабільності TiSi нанокластерів ці структури можуть бути хорошими кандидатами для наношаблонів для високо температурного виготовлення нанодротів із заданими розмірами.

Тонкі оксидні плівки на Si можна отримати, якщо знизити температуру окислення з 850–800 °C до 600 °C або нижче з умовою зниження парціального тиску кисню. Для підзатворних оксидних плівок в режимі прямого тунелювання небажані домішки сприяють деградації електронних характеристик термічного оксиду. Тому необхідні фундаментальні дослідження росту надтонкого оксидного шару за умови зменшення впливу небажаних домішок.

Наявність покриття Cr на поверхні $\text{Si}(001)$ значно збільшує реактивну здатність такої поверхні, в результаті чого оксид кремнію утворюється при експозиціях в кисні на кілька порядків нижчих ніж при окисленні чистої поверхні кремнію. 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.

Титан є дуже реактивним елементом з киснем і утворює різні типи оксидів [184]. Відпал в атмосфері кисню призводить до формування як оксидів кремнію SiO_2 , так і оксидів титану TiO_x . Таке окислення відбувається переважно при температурах порядку 500 °C. Практично відсутні дані про взаємодію кисню з границею розділу Ti/Si та силіцидами титану при кімнатній температурі.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Методи досліджень

Метою 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.

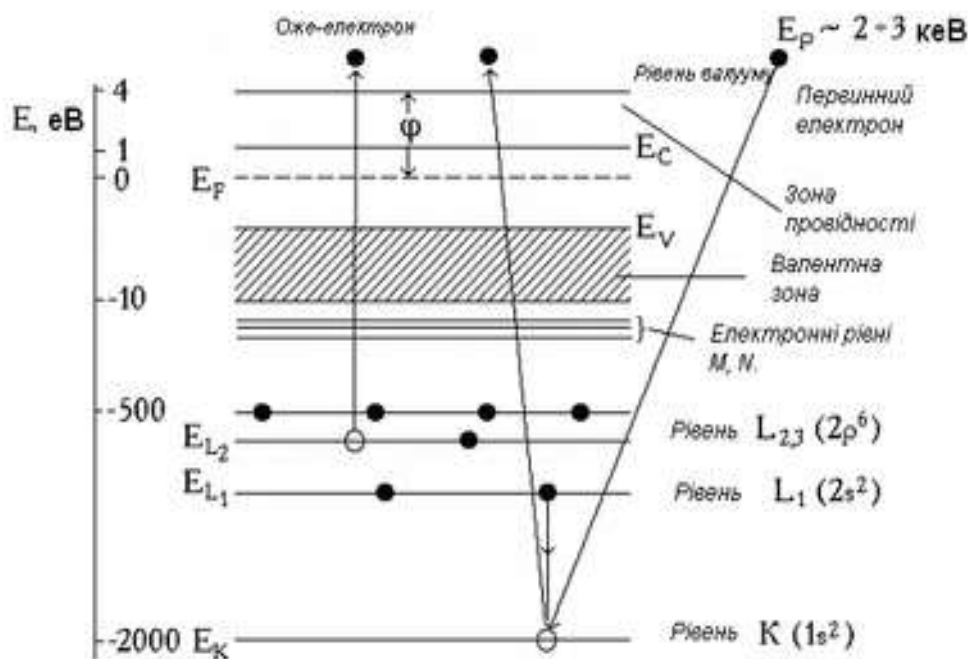
Дослідження були виконані за допомогою таких методів, як електронна Оже-спектроскопія [¹⁸⁵, ¹⁸⁶, ¹⁸⁷] та іонізаційна спектроскопія [Error: Reference source not found]. Обидва методи є поверхнево-чутливими завдяки малим значенням довжини вільного пробігу електронів відносно непружних взаємодій, крім того на відміну від інших частинок електрони не змінюють складу залишкової атмосфери надвисовакуумних камер, в яких проводяться дослідження, легко реєструються і піддаються кількісному аналізу. На основі кількісного аналізу можна отримувати дані про концентрацію атомів різних елементів.

Нижче розглянуто фізичні основи обох методів досліджень: електронної Оже-спектроскопії та іонізаційної спектроскопії.

2.1.1. Електронна Оже-спектроскопія

Ефект, на якому базується ЕОС, було відкрито в 1925 році французьким фізиком П'єром Оже. На рис. 2.1 зображено фрагмент енергетичної структури атома до складу якого входять три електронних рівня: K, L₁ та L₂ [¹⁸⁸].

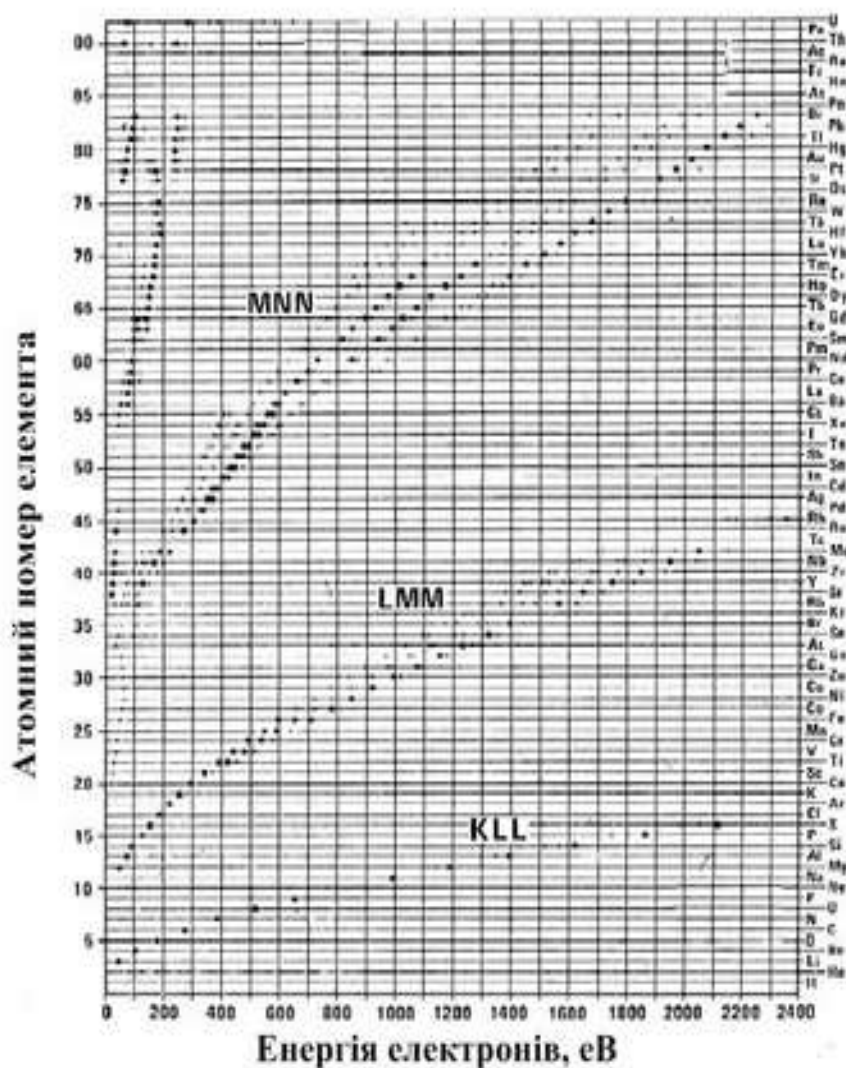
Якщо атом бомбардується прискореними електронами енергія яких вища за потенціал іонізації рівня K, то існує імовірність іонізації даного рівня. В результаті на цьому рівні утворюється вакансія. Такий стан є енергетично невигідним для атома, тому через деякий час ця вакансія заповнюється за рахунок переходу електрона з рівня L₁. При цьому, за законом збереження енергії виділяється енергія, що дорівнює різниці енергій зв'язку електрона на рівнях K і L₁.



].

Далі процес може йти двома шляхами – або випускається рентгенівський квант, або ця енергія передається іншому електрону, що знаходиться на рівні L_2 . Якщо цієї енергії достатньо для іонізації рівня L_2 , то з нього буде емітовано електрон, що називається оже-електроном.

Оскільки для оже-процесу необхідні щонайменше два енергетичні рівні і три електрони, то в окремих атомах Н та He оже-електрони виникнути не можуть. Так само не можуть бути джерелом оже-електронів ізолювані атоми Li, які мають на зовнішній оболонці один електрон. Всі інші елементи можуть бути ідентифіковані методом ЕОС. Найбільш ймовірні оже-переходи, які можуть бути спостережені за допомогою методу ЕОС, представлено на рис.2.2 [189]. Це переходи між сусідніми орбіталями, тобто серії KLL , LMM , MNN , NOO та OOO . Як зазначалось вище, оже-ефект в ізолюваних атомах Li неможливий, проте в твердому тілі валентні електрони узагальнені, а тому можливі переходи типу KVV за участю валентних електронів. Це дозволяє визначати літій методом ЕОС в різних сполуках.



спостерігаються за допомогою EOC [Error: Reference source not found].

Якщо виміряти енергію оже-електрона, то можна визначити якому хімічному елементу відповідають бомбардовані електронним пучком атоми на поверхні. Це пояснюється тим, що енергія оже-електронів не залежить від енергії первинного пучка, а визначається виключно електронною структурою атому. В першому грубому наближенні енергія оже-електрона визначається виразом:

$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2) \quad (2.1);$$

де $E(K)$, $E(L_1)$, $E(L_2)$ – енергії зв'язку електрона на рівнях K , L_1 , L_2 відповідно.

Насправді енергія оже-електрона буде дещо меншою, адже енергії $E(L_1)$ та $E(L_2)$ в однократно та двічі іонізованому атомі буде зростати порівняно з

незбуреним атомом. Але це не впливає на той факт, що енергія оже-електрона не залежить від енергії первинного пучка.

Експериментальна крива розподілу вторинних електронів по енергіям показана на рис.2.3 [190]. До складу вторинних електронів, які емітуються твердим тілом, входять власне вторинні, непружно- і пружно розсіяні первинні електрони.

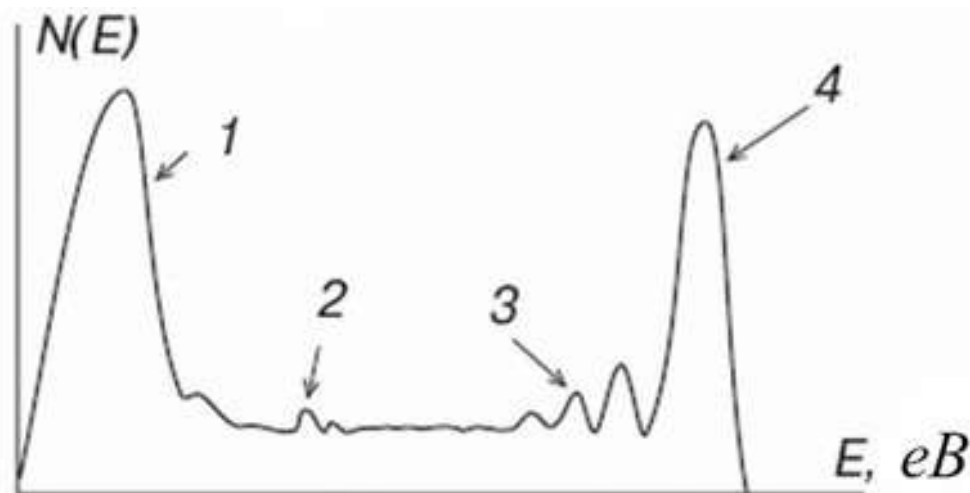


Рис.2.3. Спектр вторинних електронів: 1 – істинно вторинні електрони, 2 – оже-електрони, 3 – електрони, які зазнали характеристичних втрат енергії, 4 – пружно розсіяні первинні електрони [Error: Reference source not found].

В області енергій, де знаходяться оже-електрони, існує велика кількість непружно розсіяних первинних електронів. Ці електрони утворюють суцільний спектр, який є фоном, на якому доводиться виділяти оже-електрони. Струм непружно розсіяних електронів на кілька порядків перевищує струм оже-електронів. Тому виникає проблема виділення корисного сигналу на рівні великого фону. Ця задача була вирішена в 1968 році Л.А. Харрісом [191]. На рис.2.4. показано ділянку енергетичного спектра (N – кількість електронів, E – енергія електронів) вторинних електронів, в яку потрапляють і оже-електрони з енергією E_1 .

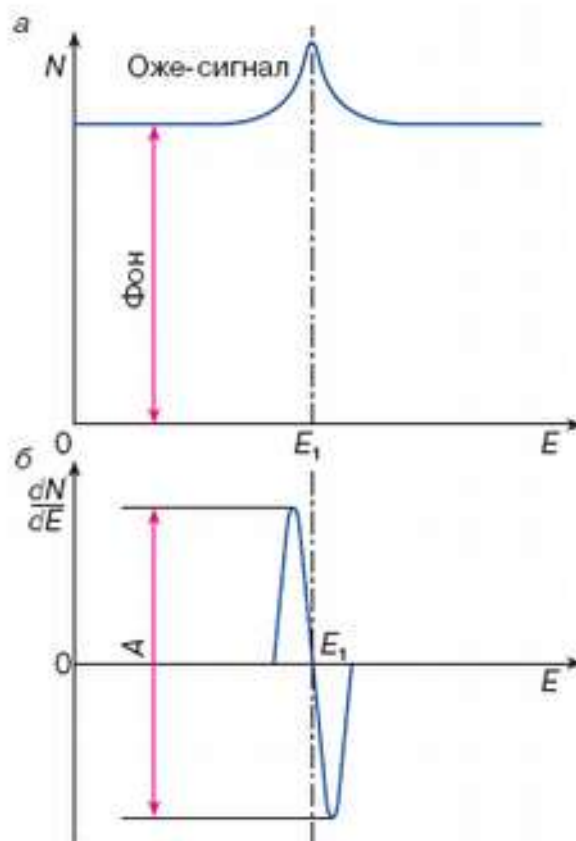


Рис.2.4. Ділянка енергетичного спектра вторинних електронів: а – до диференціювання, $N(E)$; б – після диференціювання, $\frac{dN}{dE}(E)$ [Error: Reference source not found].

Як видно з рис.2.4.а, оже-електрони утворюють однополярний пік дуже малої інтенсивності, який накладається на великий фоновий струм непружно розсіяних електронів. Харріс запропонував продиференціювати спектр $N(E)$, перетворивши його на dN/dE , в результаті чого фон практично зникає, а на місці слабкого оже-сигналу дзвоноподібної форми з'являється інтенсивний двохполярний пік з амплітудою A (рис.2.4, б), який легко можна зареєструвати. При цьому диференціювання здійснюється електричними методами безпосередньо в процесі запису спектра.

Кількість оже-електронів в загальному спектрі вторинних електронів, які виходять з твердого тіла при бомбардуванні його первинним пучком, є дуже малою. Тому для точного визначення їх місцезнаходження в енергетичному спектрі необхідні достатньо чутливі методи аналізу.

Існують два основних способи аналізу електронних потоків по енергіям: у першому випадку реєструються всі електрони, які мають енергію вище певного її значення E . Цей спосіб реалізується за допомогою аналізаторів гальмівного поля (АГП). В другому випадку – тільки ті, енергія яких знаходиться в інтервалі від E до $E+\Delta E$: цей спосіб реалізується за допомогою дисперсійних енергоаналізаторів [Error: Reference source not found]. Незважаючи на більш складну конструкцію дисперсійних енергоаналізаторів, вони є домінуючими в сучасних електронних спектрометрах завдяки суттєво вищому, ніж у АГП, співвідношенню сигналу до шуму.

В даній роботі використовувався найбільш поширений з дисперсійних енергоаналізаторів для цілей Оже-аналізу – аналізатор типу циліндричного дзеркала (АЦДз). На рис.2.5. показано схематичне зображення АЦДз [Error: Reference source not found].

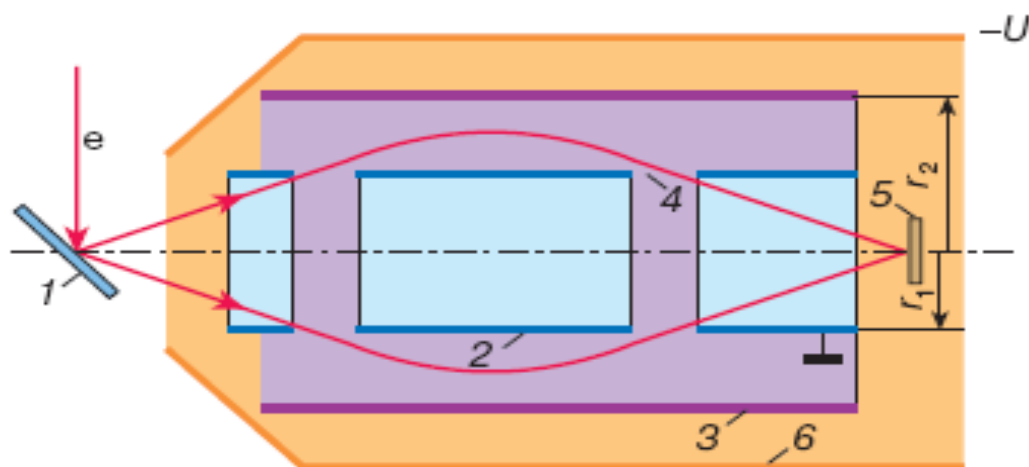


Рис.2.5. Схематичне зображення АЦДз: 1 – зразок, 2 – внутрішній циліндр, 3 – зовнішній циліндр, 4 – щілини для входу та виходу електронів, 5 – колектор, 6 – екран [Error: Reference source not found].

Аналізатор складається з двох співвісних циліндрів 2 і 3 з радіусами r_1 і r_2 . Електронна гармата фокусує первинні електрони на поверхні зразка 1 в пучок малого діаметру (порядку 20 – 100 мкм). Емітовані з поверхні зразка електрони проходять по траєкторіям, які показані на рис.2.5. Потенціал U , який прикладається

до зовнішнього циліндра 3 по відношенню до внутрішнього циліндра 2, направляє електрони, які мають певну енергію в другу щілину в стінках внутрішнього циліндра, а потім в невеликий вихідний отвір, який розташований на осі циліндра, де вони потрапляють на колектор 5. В якості колектора виступає вхід вторинно-електронного помножувача. Внутрішній циліндр заземлений, а на зовнішній подається від'ємний (відносно землі) потенціал, який можна змінювати в достатньо широких межах. Якщо здійснити повільну розгортку напруги між циліндрами, то буде записаний неперервний спектр вторинних електронів. Роздільна здатність АЦДз, який використовувався в даній роботі становила $(0,4 \div 0,7)\%$.

На інтенсивність емісії оже-електронів суттєво впливають різні фактори, зокрема, залежність перерізу іонізації внутрішніх рівнів атомів від енергії первинних електронів, зворотній потік розсіяних електронів, кут падіння первинних електронів, ймовірність переходу атому в незбуджений стан з утворенням фотону і ряд інших.

В загальному випадку залежність величини струму оже-електронів, які емітовані атомом під дією електронного бомбардування від різних факторів, наприклад, для KLL-переходу можна представити наступною формулою [192]:

$$I_{KLL} = \kappa \cdot I_p \cdot C \cdot S \cdot d_{KLL} \cdot D \cdot R \cdot A_{KLL} \cdot \sigma_{ik} \left[\frac{E_p}{E_{ik}} \right], \quad (2.2)$$

де κ – коефіцієнт, який визначається типом і геометрією аналізатора;

I_p – густина струму пучка первинних електронів;

C – концентрація атомів елементу, що досліджується;

S – площа поверхні зразка, як опромінюється пучком електронів;

d_{KLL} – глибина виходу оже-електронів KLL-переходу;

D – фактор зворотного розсіювання електронів;

R – коефіцієнт шорсткості поверхні;

A_{KLL} – ймовірність даного оже-процесу;

$\sigma_{ik} \left[\frac{E_p}{E_{ik}} \right]$ – переріз іонізації K-рівня атому;

E_{ik} – потенціал іонізації K-рівня атому;

E_p – енергія первинних електронів.

З врахуванням цієї залежності величини оже-пиків дають дані про кількісне співвідношення елементів на поверхні. Визначення абсолютних значень концентрації можливо лише за умови виконання попереднього калібрування оже-аналізатора.

Оже-спектроскопію використовують не лише для отримання якісних, а й кількісних даних. Основною задачею кількісної ЕОС є визначення концентрації атомів, що входять до складу багатокомпонентних зразків.

2.1.2. Іонізаційна спектроскопія

Іонізаційна спектроскопія належить до класу найінформативніших методів діагностики поверхні. Вся інформація про зразок отримується із спектрів втрат енергії первинними електронами на збудження основних рівнів атомів твердого тіла. Типовий розподіл електронів вторинних електронів по енергії показано на рис. 2.6. [Error: Reference source not found].

Розглянемо механізм формування іонізаційних ліній. Заряджена частинка проходячи крізь речовину, втрачає свою енергію на збудження дискретних станів атомів речовини. Розподіл по енергії електронів, що вийшли в вакуум після непружної взаємодії з речовиною формує іонізаційний спектр.

Такий спектр зазвичай спостерігається при зондуванні речовини пучком моноенергетичних первинних електронів. Спектр вторинних електронів формується трьома групами електронів: повільними, істинно вторинними електронами ($0 < E < 50$ еВ, ділянка I), непружно розсіяними електронами ($50 \text{ еВ} < E < E_p$, ділянка II) та пружно розсіяними, які не втратили своєї енергії, первинними електронами ($E \approx E_p$, ділянка III). Розділення розсіяних первинних та вторинних електронів є важкою задачею, тому прийнятий умовний поділ, що зручно для первинної систематизації. При такому поділі іонізаційний спектр по шкалі енергій розміщений на ділянці II рис. 2.6.

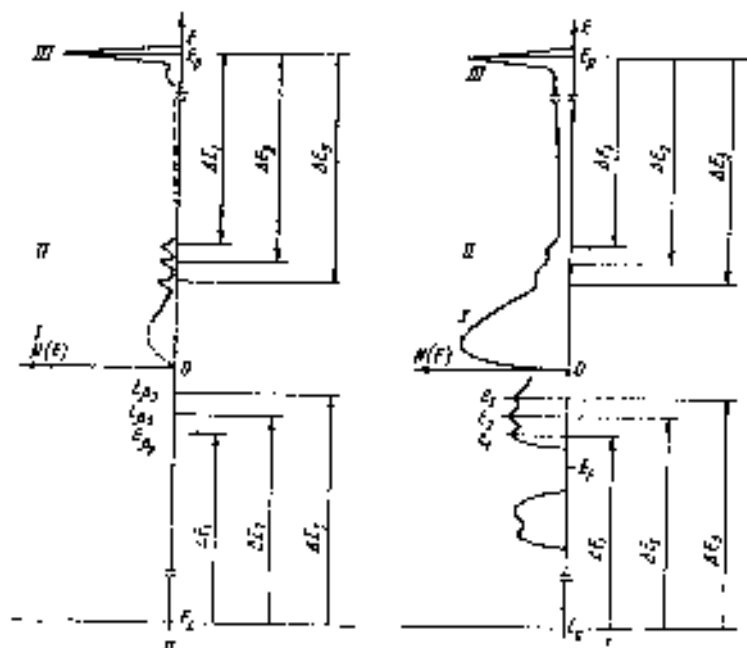


Рис. 2.6. Типовий розподіл електронів вторинних електронів по енергії: а – ізолюваний атом, б – тверде тіло [Error: Reference source not found].

Енергія ΔE , що втрачається первинним електроном в акті іонізації ізолюваного атома передається електрону атома і йде на збудження його переходу з початкового рівня E_c на вільний кінцевий рівень. В твердому тілі, переходи здійснюються на один з енергетичних рівнів в області енергій E_i ($i=1, 2, 3...$), що відповідають максимальній густині станів в зоні провідності. Енергія ΔE дорівнює різниці значень енергії початкового і кінцевого станів збудження електрона. В ізолюваному атомі енергія відраховується від рівня вакууму, а в твердому тілі – від рівня Фермі. Тому величина іонізаційної втрати енергії для збудження ізолюваного атому визначається як

$$\Delta E_{ic} = E_c - E_{\beta i} \quad (2.3)$$

де $E_{\beta i}$ – енергія кінцевого рівня переходу, яка співпадає з енергією одного з вільних рівнів в атомі. В частинному випадку, коли $E_{\beta} \geq 0$, електрон переходить з основного рівня на вільні рівні вище рівня вакууму, тобто відбувається іонізація атому. В цьому випадку атом втрачає один електрон і перетворюється в іон з діркою на основному рівні. При цьому $\Delta E = E_c$. В твердому тілі

$$\Delta E_i = E_C + E_i, i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4.)$$

Іонізаційна втрата енергії первинним електроном супроводжується не тільки утворенням дірки на основному рівні, але і заповненням електроном одного з вільних рівнів в зоні провідності. Переходи (іонізація) електрона атома з основного на один з вільних рівнів (в ізолюваному атомі), або в зону провідності (в твердому тілі) із збільшенням енергії зображені на рис.2.6 стрілками, направленими вгору. Переходи первинних електронів з початковою енергією E_p в стані з меншою кінетичною енергією зображені стрілками, направленими вниз.

Первинні електрони, що втратили енергію, формують в спектрі $N(E)$ особливості (у вигляді максимуму або сходинки) при кінетичній енергії

$$E = E_p - \Delta E, \quad (2.5)$$

де E_p – енергія первинного пучка електронів.

Ці властивості відповідають іонізаційним лініям.

Завдяки тому, електрони іонізаційної лінії двічі проходять приповерхневий шар речовини в прямому та зворотньому напрямках глибина аналізу в методі іонізаційної спектроскопії при однакових енергіях електронів виявляється майже вдвічі меншою, ніж в решті методів електронної спектроскопії [Error: Reference source not found].

По значенням величини іонізаційної втрати та її інтенсивності визначають елементний склад, хімічне оточення атомів, переріз збудження електронами основних рівнів. Тонка структура спектрів іонізаційних втрат містить інформацію про геометрію розташування атомів в зразку. Залежність інтенсивності іонізаційних ліній від енергії первинних електронів дає можливість оцінювати товщину тонких покриттів та досліджувати розподіл хімічних елементів по товщині зразка не руйнуючи його [Error: Reference source not found].

2.2. Експериментальна установка

2.2.1. Робоча камера

Експериментальні дослідження виконувались у робочій камері надвисоковакуумної установки з безмасляною відкачкою, яка виготовлена з неіржавіючої сталі. Основні елементи експериментальної установки показані на рис.2.7.

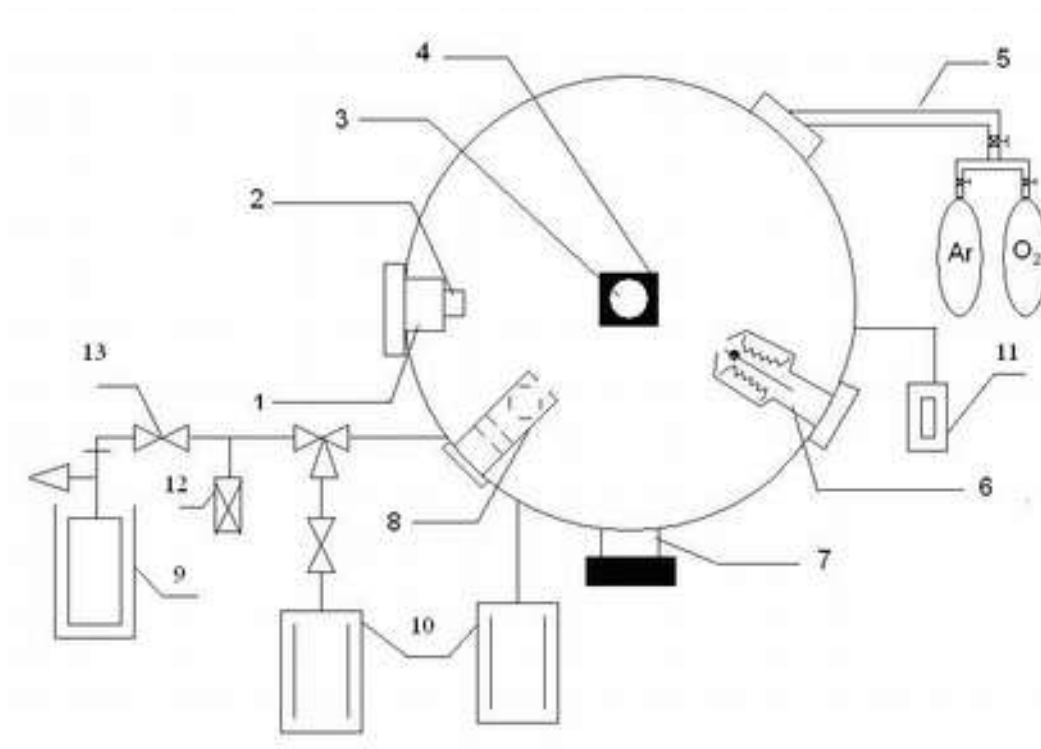


Рис. 2.7. Схематичний вигляд експериментальної установки: 1 – енергоаналізатор “циліндричне дзеркало”; 2 – коаксіальна електронна гармата; 3 – зразок; 4 – 4-х координатний маніпулятор; 5 – система напуску кисню та Ar; 6 – джерело стибію/германію/хрому/титану; 7 – мас-спектрометр; 8 – іонна гармата; 9 – цеолітовий насос; 10 – насос магнітний електророзрядний діодний іонний (НМДІ); 11 – манометричний перетворювач Байярда–Альперта; 12 – термопарний манометр; 13 – кран.

Попередня відкачка експериментальної установки проводилася за допомогою цеолітового насоса (9). Цеолітовий насос знижує тиск від атмосферного до тиску 10^{-2} мм рт.ст. Після закриття пропускного крану (13) включався магніторозрядний насос типу НМДІ (10). Для вимірювання тиску в різних ділянках вакуумної системи

використовувалися термопарний манометр (12) та манометричний перетворювач Байярда–Альберта (11). Робочий вакуум в системі підтримувався насосом НМДІ та забезпечувався в процесі проведення експерименту на рівні $10^{-9} - 10^{-10}$ мм рт.ст.

2.2.2. Приготування та очищення поверхні зразка

В положення необхідні для вимірювання відповідних параметрів зразок (3) встановлювався за допомогою високовакуумного маніпулятора (4), який мав чотири ступеня вільності (рис.2.7.).

При проведенні досліджень в якості підкладки використовувався кремній р-типу легований бором з питомим опором 4,5-10 Ом·см і розміром $5 \times 30 \times 0,3$ мм³. Зразки Si(001) вирізали із пластини Si і після стандартної хімічної обробки встановлювали у вакуумній камері. Очищення поверхні зразка від поверхневих плівок здійснювалась шляхом іонного розпорошення пучком іонів аргону з енергією 1 кеВ і дозами $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² з наступним високотемпературним відпалом методом спалаху, коли температура піднімалась до 1200 °С, а далі з інтервалом 5 хв знижувалась на 100 °С до 700 °С і потім поступово до кімнатної. Температура зразка контролювалася за допомогою мікропірометра ВИМП-015. Калібровочна крива показана на рис.2.8. Слід зазначити, що в діапазоні температур від кімнатної до 500 °С, в якому відбуваються поверхневі фазові перетворення, через технічні обмеження мікропірометра не було отримано даних.

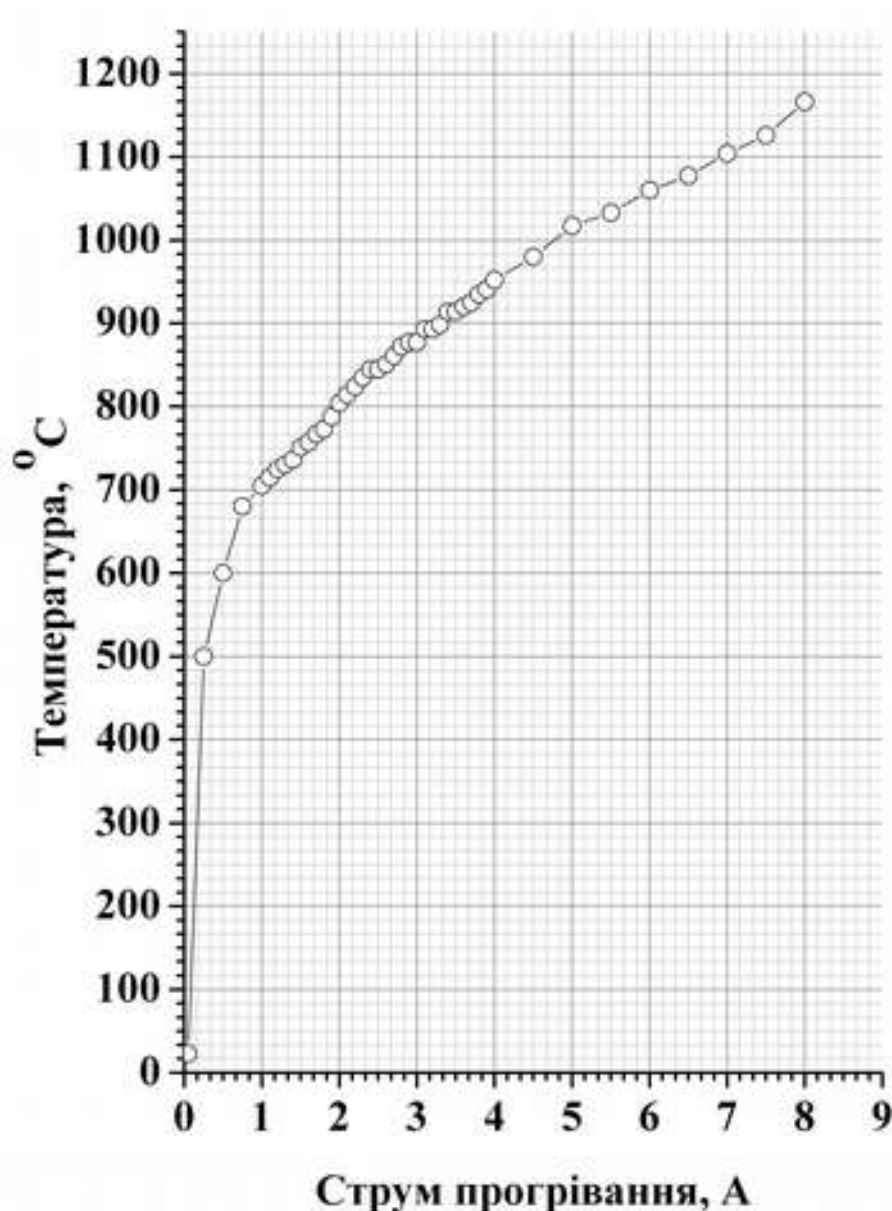


Рис.2.8. Залежність температури зразка від струму прогрівання.

Для аналізу складу поверхні зразків застосовувався оже-спектрометр з аналізатором типу циліндричне дзеркало (з відносною роздільною здатністю $\sim 0.7\%$). Керування його роботою здійснювалось за допомогою серійно випущеної вимірювальної стійки 09ИОС-2. Діаметр електронного пучка становив ≈ 100 мкм, енергія первинних електронів 3 кеВ при струмі пучка ≈ 5 мкА. Відповідно густина струму електронного пучка становила 50 мА/см^2 . З такими параметрами первинного пучка можливо здійснювати оже-аналіз у вибраній точці поверхні при відсутності суттєвого прогрівання поверхні первинними електронами і малого впливу електронно-стимульованої дисоціації. У процесі роботи вторинно-емісійне

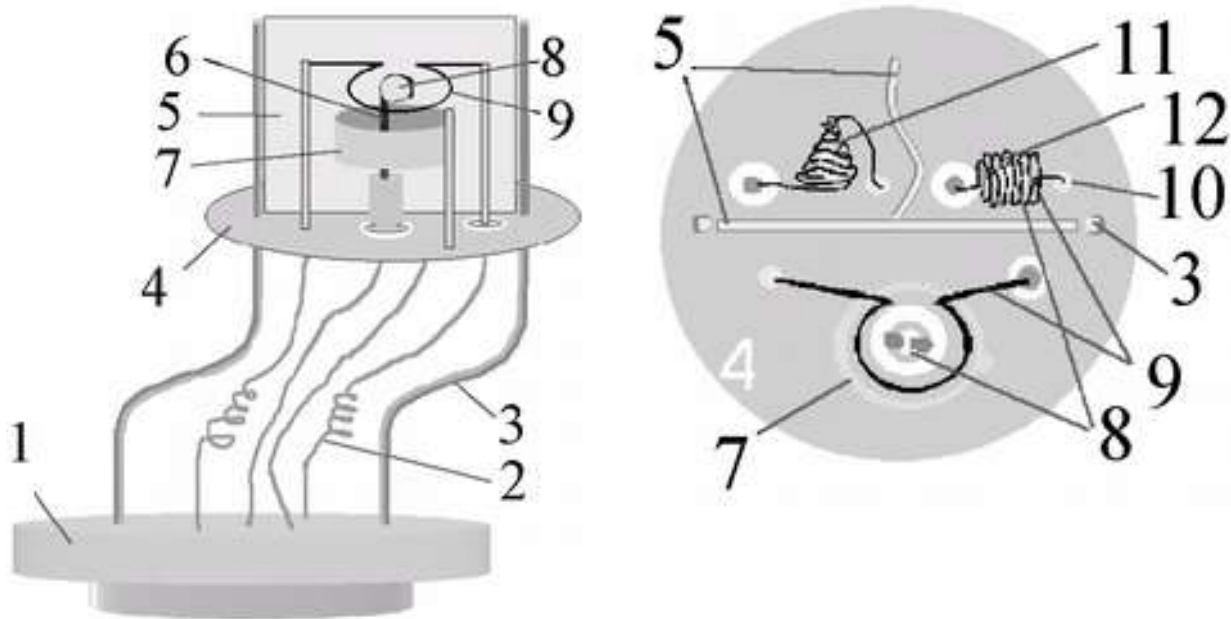
зображення поверхні досліджуваних зразків можна спостерігати на екрані монітора і вибирати необхідні ділянки для досліджень. Для мінімізації впливу електронно-стимульованих ефектів окремі вимірювання здійснювали в режимі растра $1 \times 1 \text{ мм}^2$ та в “віконному” режимі. При цьому не було виявлено суттєвих змін в електронних спектрах, викликаних дією електронного пучка.

Контроль за складом атмосфери залишкових газів в робочій камері надвисовакуумної установки проводився за допомогою квадрупольного мас-спектрометра MS-7303.

2.2.3. Напилювач

Необхідність нанесення адсорбату (стибію, германію, хрому, титану) на поверхню кремнію у невеликих контрольованих кількостях (біля одного МШ), зумовила необхідність використання оригінального джерела для напилення субмоношарових контрольованих покриттів, яке через свою мініатюрність та малу потужність не суттєво змінювало тиск у вакуумній камері.

Конструкція напилювача для напилення контрольованих кількостей германію схематично зображена на рис.2.9 [Error: Reference source not found]. Напилювач являє собою комплекс із трьох джерел. Одне з них – це звитий з вольфрамового дроту товщиною 0,2 мм коконоподібний кошик (11) діаметром $\approx 4 \text{ мм}$, в який вміщувалась наважка германію масою 25-30 мг. Друге – спіраль (12), яка звита з вольфрамового дроту товщиною 0,2 мм. Перед вміщенням в експериментальну камеру і закріпленням наважки кошики знегажувався у вакуумі $\sim 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$ при температурі $>1000^\circ\text{C}$. Під час напилення германію кошики прогрівались струмом величиною $\approx 1,7 \text{ А}$. Це розігрівало їх до температури близької до $600 \div 650^\circ\text{C}$, при якій тиск насичених парів германію був $\sim 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ мм. рт.ст.}$ – такі умови забезпечували потік германію, що був необхідним для роботи. Але при застосуванні цього джерела було дуже важко отримати стабільний потік германію. Тому ці джерела використовувалися для нанесення шарів германію після попередньої калібровки нанесеної кількості германію за допомогою джерела з стабільним потоком.



Вигляд збоку

Вигляд зверху

Рис.2.9. Напилювач: 1 – фланець з контактами (неіржавіюча сталь); 2 – мідні дроти; 3 – тримачі (Мо, дріт $\varnothing$ 3 мм); 4 – столик напилювача (неіржавіюча сталь); 5 – екран для запобігання запилення сусідніми напилювачами; 6 – тримач германію (W, дріт $\varnothing$ 0,35 мм); 7 – охоронне кільце, яке запобігає нагріву всього джерела германію; 8 – наважка германію; 9 - катод (W, дріт $\varnothing$ 0,2 мм); 10 – тримачі кокону і спіралі (Мо, дріт $\varnothing$ 3 мм); 11 - кокон (W, дріт $\varnothing$ 0,2 мм) з наважкою Ge; 12 – спіраль (W, дріт $\varnothing$ 0,2 мм) з наважкою германію [Error: Reference source not found].

Для отримання стабільного потоку в іншому джерелі використовується нагрівання наважки германію електронним бомбардуванням електронами, емітованими з катода (9) та прискореними різницею потенціалів між катодом та наважкою германію. Стабілізований струм розжарення катода та струм емісії електронів, так само, як і стабілізована прискорююча різниця потенціалів між катодом і анодом-наважкою забезпечували сталу потужність на наважці, а отже і температуру наважки. Швидкість напилення за оцінками зробленими методами електронної оже-спектроскопії могла варіюватись в межах $10^{-3} - 10^{-1}$ МШ/с. Відстань від кошика та наважки германію з стабільного джерела до поверхні зразка під час напилення германію становила біля 5 см. Ця відстань була вибрана таким чином,

щоб, з одного боку, забезпечити просторову рівномірність потоку германію в області зразка і мінімізувати радіаційний нагрів підкладки, а з іншого боку, уникнути надмірних витрат германію під час напилення. На виході джерела була зроблена щільна діафрагма шириною біля 5 мм. За допомогою високовакуумного маніпулятора зразок кремнію розташовувався на відстані кількох міліметрів від діафрагми. Наявність діафрагми дозволяла напилювати на центральну частину зразка ступінчасте покриття германію. Чистота покриттів, що напилювалась, контролювалась методом електронної Оже-спектроскопії.

Напилення стибію, германію, хрому та титану проводилось методом термічного напилення із прямонакального джерела.

2.2.4. Напуск кисню та аргону в робочу камеру

Для дослідження взаємодії молекулярного кисню з чистою поверхнею кремнію та вкритою покриттям адсорбату було сконструйовано та виготовлено систему напуску. Після монтажу та відкачки за допомогою насосів цеолітового та НМДІ було проведено перевірку на відсутність натікання та виконано знегаження елементів системи напуску. У відповідності до умов проведення експерименту в робочу камеру напускався або аргон або молекулярний кисень. Регульований напуск газів був можливий в діапазонах тисків (10^{-8} – 10^{-3} мм рт.ст. завдяки наявності в системі гольчатого вентиля. Експозиція в молекулярному кисні визначалась інтегруванням залежності тиску газу від часу проведення витримки. Контроль за чистотою газів, які напускались в робочу камеру надвисовакуумної установки, проводився за допомогою квадрупольного мас-спектрометра MS-7303.

2.3. Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) Jeol JSM-6490LV з можливістю енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (РМА)

Принцип роботи растрового електронного мікроскопа (РЕМ) ґрунтується на реєструванні різних явищ, які відбуваються при взаємодії електронного променя з речовиною. При цьому електрони можуть відбиватися, поглинатися, дифрагувати або проходити через зразок, збуджувати вторинну електронну емісію, рентгенівське, світлове і інші види випромінювання. Картинка, яка спостерігається при

цьому у відбитих, поглинутих, дифрагованих електронах дає інформацію про властивості об'єкту, що досліджується: мікрорельєф, кристалічну структуру, фазовий і елементний склад та інше.

В растровій електронній мікроскопії поверхні зображення поверхні створюється завдяки розгортці сфокусованного пучка електронів (зонда) по поверхні досліджуваного зразка. У відповідності до цього системи індикації та інші елементи растрових мікроскопів розрізняють в залежності від виду випромінення, яке реєструється.

Синхронно з розгорткою електронного променя здійснюється побудова зображення на моніторі комп'ютера (яскравість пікселя на моніторі пропорційна величині сигнали, що реєструється). Наприклад, у випадку роботи РЕМ в режимі індикації струму вторинних електронів, величина вторинного електронного струму визначає глибину модуляції яркості на моніторі комп'ютера. РЕМ такого типу дозволяє отримувати збільшення 5 – 100000 крат при достатній контрастності зображення. Роздільна здатність РЕМ такого класу визначається діаметром електронного зонду і матеріалом зразка і складає 10 Å.

Мікроскоп Jeol JSM-6490LV з вольфрамовим прямонакальним катодом

Технічні характеристики:

- супер-конічна об'єктивна лінза;
- роздільна здатність в режимі високого вакууму – 3,0 нм;
- збільшення – від $\times 5$ до $\times 300000$;
- прискорююча напруга – від 0,3 кВ до 30 кВ;

2.4. Коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на поверхню Si(001) в присутності субмоношарового покриття перехідного металу

Кількісною мірою швидкості накопичення кисню поверхнею Si(001), вкритою моношарами перехідних металів Ti та Cr, є коефіцієнт прилипання молекулярного кисню, метод розрахунку якого наведено нижче [Error: Reference source not found].

Основним припущенням метода визначення коефіцієнта прилипання, що пропонується, є те, що весь кисень, який захоплюється поверхнею взаємодіє з кремнієм, утворюючи SiO₂, в той час як поверхневий моношар металу залишається

не окисленим. Це припущення ґрунтується на суттєво більшій енергії утворення зв'язків Si-O, ніж Me-O, де Me=Cr або Ti. (Див. Розділ 5)

Коефіцієнтом прилипання η назовемо відношення кількості частинок N_1 , що залишаються на одиниці площі поверхні зразка за одиницю часу до потоку молекул кисню N_2 :

$$\eta = \frac{N_1}{N_2} \quad (2.6).$$

Введемо такі позначення: $I(\text{Si})$ – інтенсивність оже-лінії кремнію, $I(\text{Ti})$ або $I(\text{Cr})$ – інтенсивність оже-лінії титану або хрому та $I(\text{O})$ – інтенсивність оже-лінії кисню. Якщо $I_0(\text{Si})$ – початкова інтенсивність оже-електронів чистої поверхні Si, то після напилення плівки титану товщиною d інтенсивність оже-електронів $I(\text{Si})$ буде зменшуватись у k разів, де

$$k = \frac{I(\text{Si})}{I_0(\text{Si})} \quad (2.7).$$

Після окислення поверхні кремнію з напиленою плівкою титану, вважаємо, що на поверхні підкладки утворився насичений оксид кремнію SiO_2 , який в свою чергу зменшує інтенсивність оже-лінії кремнію від підкладки. Таким чином, незмінний моношар перехідного металу на поверхні грає роль «сірого фільтру» для електронів, що виходять з кремнію або оксиду. На рис.2.10 наведено схему утворення оксиду кремнію SiO_2 під шаром титану.

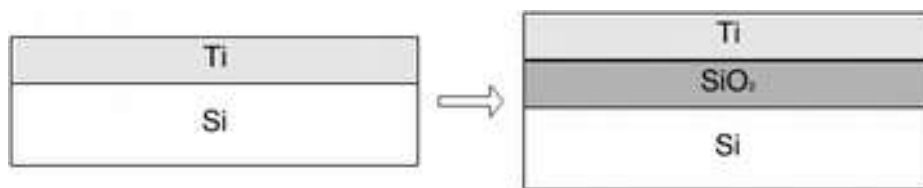


Рис.2.10. Схема розташування шарів Ti та SiO_2 на Si(001) в процесі утворення оксиду кремнію [Error: Reference source not found].

Коефіцієнт k визначається за допомогою виразу:

$$k = e^{\frac{d}{\lambda \cos \theta}} \quad (2.8),$$

де d – товщина плівки Ti або Cr, θ – вхідний кут аналізатора електронів типу циліндричного дзеркала, $\theta = 42^\circ$, λ – довжина вільного пробігу відносно непружних

взаємодій оже-електронів Si в шарі Ti або Cr, чисельне значення якої визначаємо за допомогою програмного забезпечення QUASES-IMFP-TPP2M [193].

Для того, щоб врахувати це зменшення інтенсивностей внаслідок непружного розсіювання в шарі металу і визначити I_0 для кисню і кремнію, виміряні інтенсивності оже-ліній $I(\text{Si})$ та $I(\text{O})$ було поділено на k .

Вважаємо, що на поверхні весь кисень взаємодіє з кремнієм, утворюючи SiO_2 , тому кількість молекул, що потрапили на поверхню, можна оцінити за допомогою співвідношення:

$$N_1 = 2n_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2} \quad (2.9),$$

де n_{SiO_2} – концентрація атомів кисню в шарі SiO_2 товщиною d_{SiO_2} .

Загальна кількість частинок, що вираховується як потік за одиницю часу на одиничну площу визначається за формулою:

$$N_2 = 2It \quad (2.10)$$

(в одній молекулі O_2 2 атоми кисню), де I – потік частинок, t – час.

Враховуючи те, що

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} kT}} \quad (2.11),$$

де P – тиск, k – стала Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, T – температура (293К), m_{O_2} – маса молекули O_2 та підставляючи вирази (2.9) та (2.10) в формулу (2.8), отримаємо вираз для коефіцієнта прилипання:

$$\eta = \frac{d_{\text{SiO}_2}}{tP} \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \sqrt{2\pi M_{\text{O}_2} RT} \quad (2.12),$$

де ρ_{SiO_2} – густина SiO_2 , M_{SiO_2} – молярна маса SiO_2 , M_{O_2} – молярна маса молекули кисню, $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ г/моль} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, R – універсальна газова стала.

Підставивши в (2.12) відомі чисельні значення:

$$M_{\text{SiO}_2} = 60 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$\rho_{\text{SiO}_2} = 2,65 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 2,65 \frac{10^{-3} \text{ кг}}{(10^{-2})^3 \text{ м}^3} = 2,65 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

остаточно отримаємо вираз для коефіцієнта прилипання:

$$\eta = \frac{d_{SiO_2}[nm]}{tP[L]} \cdot 7,325 \quad (2.13).$$

Товщини плівок хрому, титану та оксиду кремнію SiO_2 обраховувались за допомогою методу кількісної електронної оже-спектроскопії, описаного в [194]. Товщина плівок хрому та титану при проведенні досліджень була приблизно 0,2 нм. Підстановка значень d_{SiO_2} у (2.13) при даній експозиції дає змогу знайти значення коефіцієнту прилипання.

2.5. Висновки

1. Розглянуто фізичні основи методик електронної оже- та іонізаційної спектроскопії.
2. Наведено опис умов проведення експерименту.
3. Проведено модернізацію деяких основних елементів експериментальної установки:
 - а) виготовлено нову систему напуску газів;
 - б) виготовлено напилювач для напилення субмоношарових та багат шарових покриттів адсорбату на поверхню кремнію.
4. Створено методику експериментального визначення коефіцієнта прилипання молекулярного кисню на поверхні кремнію.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Sb/Si(001)

3.1.1. Адсорбція стибію на поверхню кремнію

На рис.3.1 і рис.3.2. наведено відповідні представницькі оже-лінії для чистої поверхні кремнію та товстої ($d > 3\text{нм}$) плівки стибію. Енергетичне положення оже-лінії кремнію 92 eV (тип оже-переходу $L_{2,3}VV$) та стибію 456eV (тип оже-переходу MNN) співпадають із тими значеннями, які наведені в атласі оже-спектрів [Error: Reference source not found] та [Error: Reference source not found].

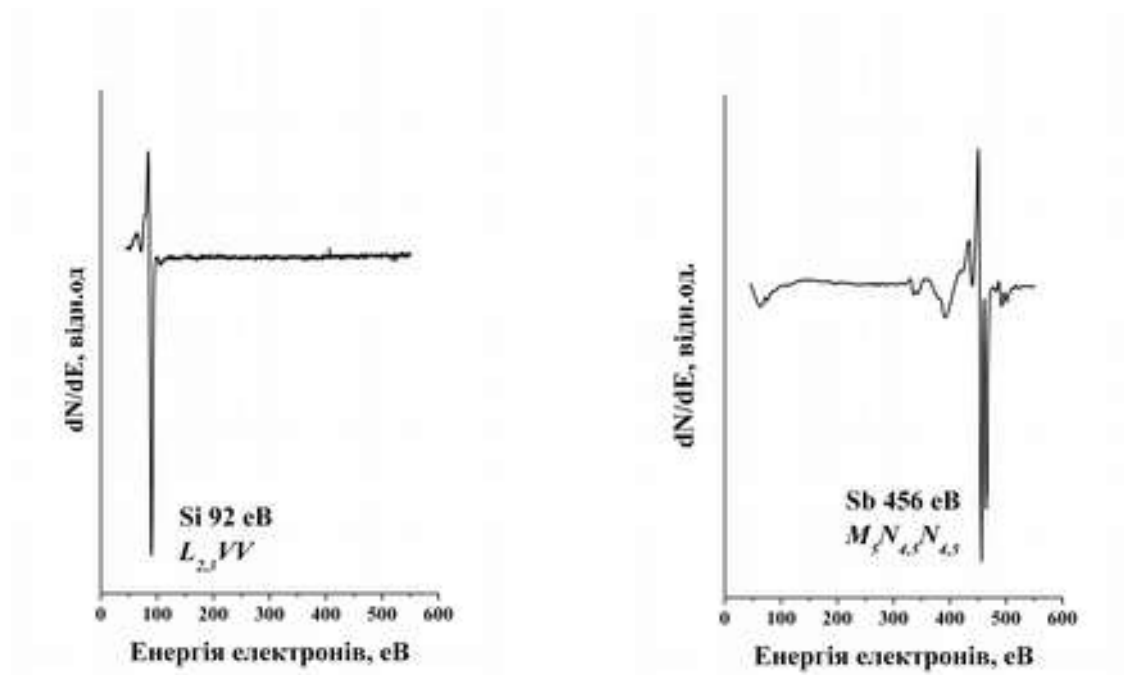


Рис.3.1. Оже-спектр чистої поверхні кремнію.

товстої плівки стибію на поверхні кремнію [Error: Reference source not found].

Для визначення механізму росту стибію на поверхні кремнію (001) була отримана залежність зміни інтенсивностей оже-ліній стибію (456eV) і кремнію (92eV) від часу напilenня стибію.

Типові залежності інтенсивностей оже-ліній стибію і кремнію від часу напilenня наведені на рис.3.3 [Error: Reference source not found]. З виду цих залежностей можна зробити висновок про механізм росту Sb на Si(001). Добре видно, що на початковій ділянці обидві залежності лінійні. Починаючи з часу

напилення 14 хв на обох залежностях можна бачити злам. Відомо, що лінійність залежностей адсорбату і підкладки від часу напилення характерна для двох механізмів росту покриття – Франка - ван дер Мерве (ФМ) і Странскі-Крастанова [195]. В обох випадках початкова лінійна ділянка залежностей оже-ліній від кількості стибію відповідає заповненню першого суцільного моношару.

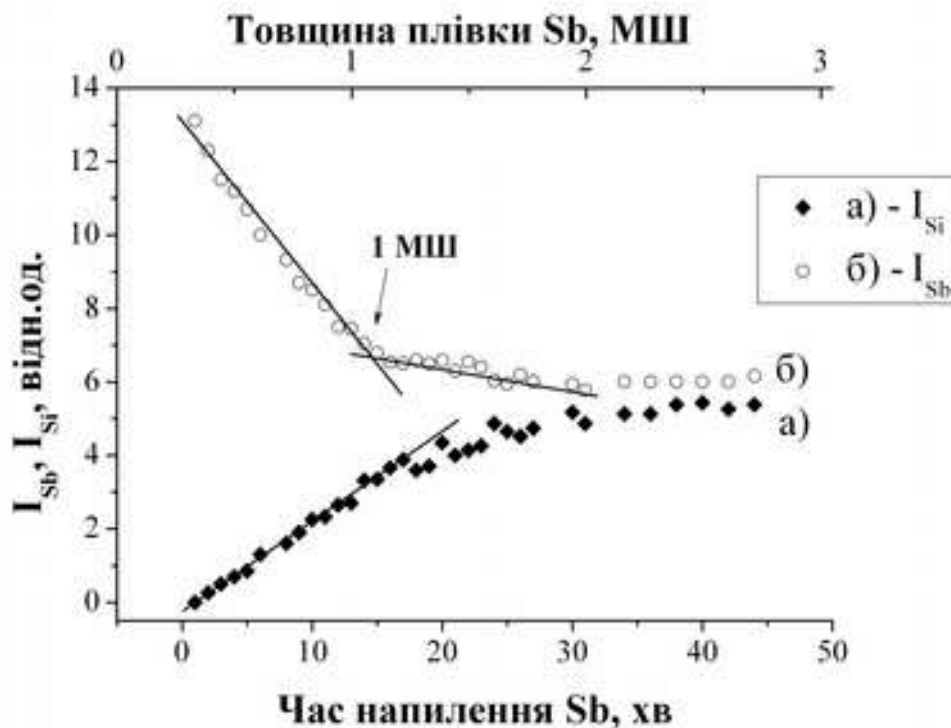


Рис.3.3. Залежності інтенсивностей оже-ліній кремнію I_{Si} (а) та стибію I_{Sb} (б) від часу напилення стибію [Error: Reference source not found].

Щоб зробити вибір між двома можливими механізмами росту - СК і ФМ - були розраховані модельні залежності I_{Sb} , I_{Si} і I_{Sb}/I_{Si} від кількості стибію на поверхні для обох механізмів. В моделі, що була прийнята для опису СК-механізму, вважається, що після заповнення першого суцільного моношару стибію формуються острівці з фіксованим ступенем покриття, від кількості стибію залежить лише висота острівців. В моделі, що прийнята для опису ФМ-механізму, вважається, що острівці є плоскими і всі однакової висоти. Розраховані залежності відношення I_{Sb}/I_{Si} від часу напилення наведені на рис.3.4. разом з експериментальною залежністю.

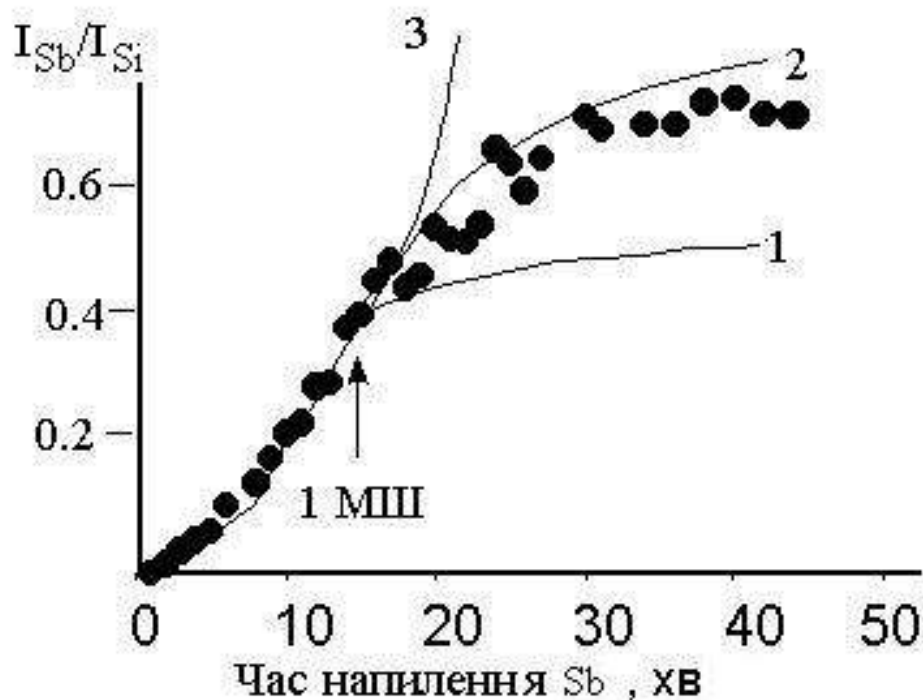


Рис.3.4. Залежність відношення інтенсивностей оже-лінії стибію та кремнію від часу напылення стибію. Точки — експеримент, суцільні лінії — розрахунок: 1 — ступінь покриття острівкової плівки 0,3; 2 — ступінь покриття острівкової плівки 0,7; 3 — пошаровий ріст.

З рисунка видно, що експериментальна залежність найкраще узгоджується з моделлю СК.

3.1.2. Вплив відпалів на систему Sb/Si(001)

Для визначення впливу відпалу на систему Sb/Si(001) зразок, на який попередньо було напылено плівку Sb з товщиною $> 1 \text{ МШ}$, піддавався ізохронним відпалам тривалістю 3 хв кожний при $T = 300^\circ \text{C}$. Після кожного відпалу вимірювався оже-спектр поверхні. Результат цих вимірювань наведено на рис.3.5. Видно, що після першого відпалу співвідношення інтенсивностей оже-ліній $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Si}}$ зменшувалось до величини $[I_{\text{Sb}}/I_{\text{Si}}]_{\text{St}} = 0,22 \pm 0,04$. Подальший прогрів призводить до дуже слабкої зміни співвідношення $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Si}}$.

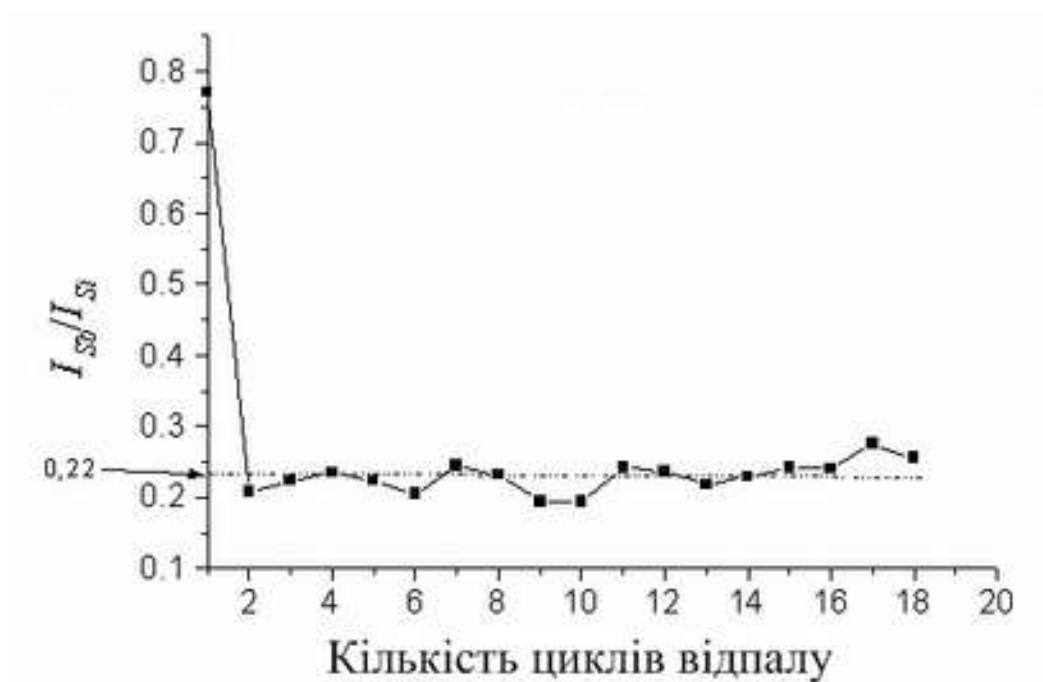


Рис.3.5. Залежність співвідношення інтенсивностей оже-ліній стибію і кремнію від числа трьоххвилинних циклів відпалу при температурі 300 °С.

Ступінь сталого покриття, що було отримано після прогріву, менше одного моношару. Таким чином, плівка Sb з товщиною > 1 МШ на поверхні Si(001) під час прогріву при 300 °С переходить в термічно більш стійку фазу субмоношарового покриття. Надлишковий стибій під час такого переходу випаровується. Ступінь покриття, що його одержують під час такого відпалу, не залежить від початкової товщини покриття стибію. (Це відбувається аналогічно тому що відбувається в системі Bi/Si(001) [196]). Ступінь стійкого субмоношарового покриття оцінювалась за величиною $[I_{Sb}/I_{Si}]_{St}$, використовуючи початкову ділянку залежності, що наведена на рис.3.4. і становить $\Theta_{St}=0,63 \pm 0,15$ МШ.

3.1.3. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Sb/Si(001)

Було проведено дослідження взаємодії молекулярного кисню з чистою поверхнею кремнію (001) і вкритою субмоношаровим покриттям стибію в діапазоні експозицій O_2 від 10^2 до 10^7 Л при кімнатній температурі. Плівки Sb на Si(001) відпалювали при температурі 350 °C для формування впорядкованого Sb покриття із реконструкцією 2×1 [Error: Reference source not found] та ступенем покриття $\theta_{Sb} = 0,65$ МШ. Оже-спектр поверхні Sb/Si(001) після експозиції 10^2 Л (а), $5 \cdot 10^5$ Л (б) та 10^7 Л (в) відповідно показано на рис 3.6 [Error: Reference source not found].

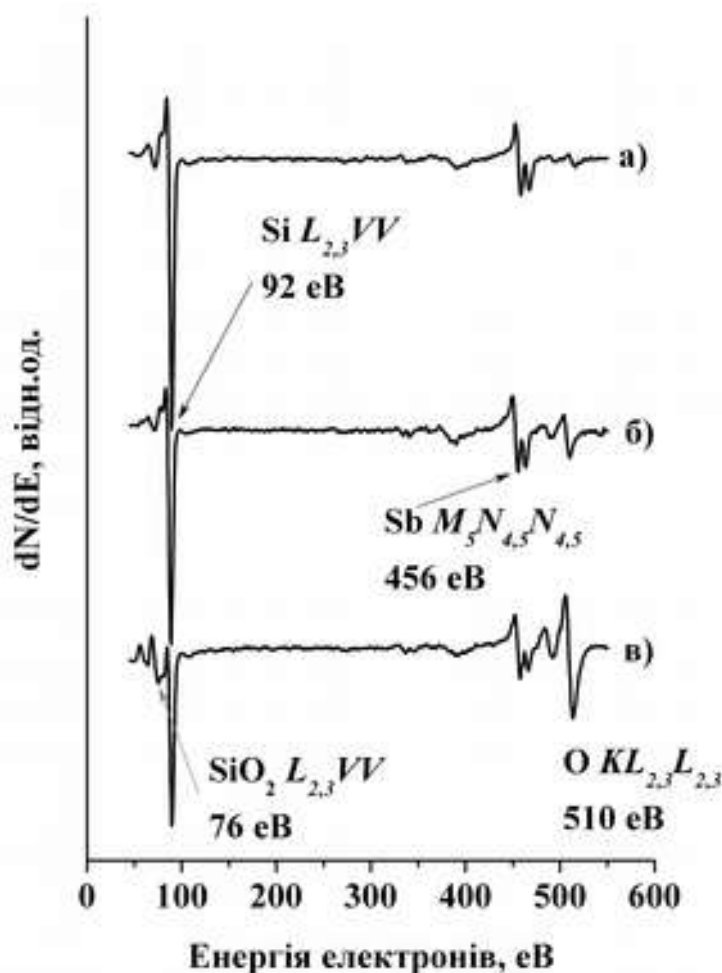


Рис.3.6. Оже-спектр поверхні Sb/Si(001) після експозиції 10^2 Л (а), $5 \cdot 10^5$ Л (б) та 10^7 Л (в) [Error: Reference source not found].

В оже-спектрах присутні оже-лінії кремнію та оксиду кремнію ($L_{2,3}VV$ 92 eВ та 76 eВ відповідно), стибію ($M_3N_{4,5}N_{4,5}$ 456 eВ), кисню ($KL_{2,3}L_{2,3}$ 510 eВ). 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 10^5 Л. Після експозиції 10^7 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_O/I_{Si} для чистої поверхні Si(001) (залежність 1), поверхні вкритої стибієм Sb/Si(001) (залежність 2) [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. Поведінка поверхні вкритої вісмутом від експозиції в O_2 показана на рис.3.7. залежністю 3 [197].

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.

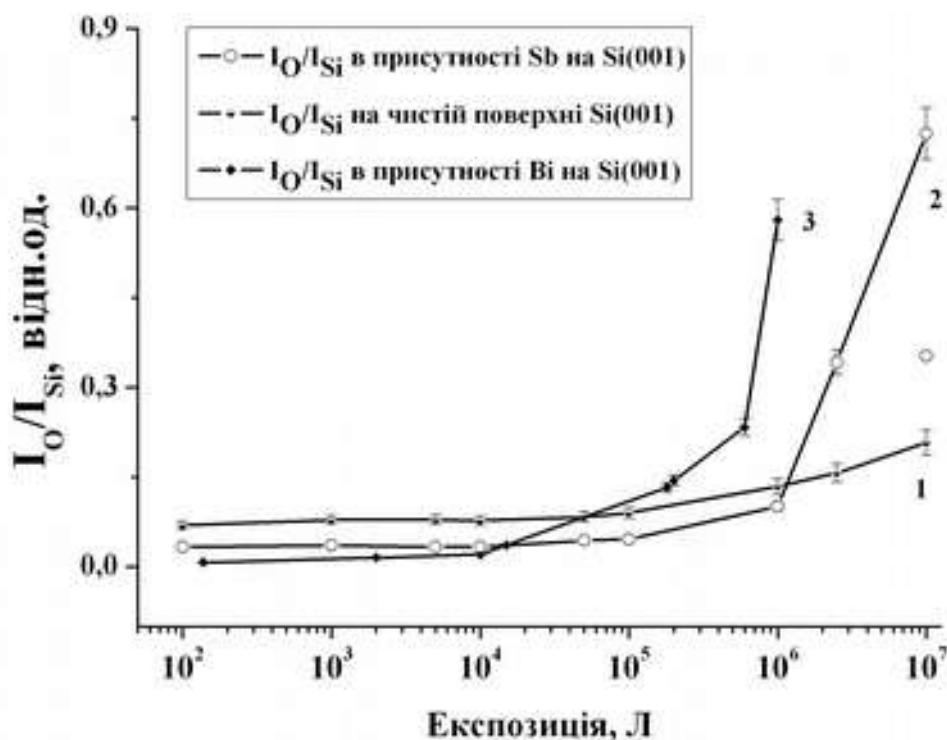


Рис.3.7. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній I_O/I_{Si} від експозиції O_2 в системах $Si(001)+O_2$ (1), $Sb/Si(001)+O_2$ (2) і $Bi/Si(001)+O_2$ (3) [Error: Reference source not found] в логарифмічному масштабі [Error: Reference source not found].

Це підтверджує добре відомий факт, що при кімнатній температурі в широкому діапазоні експозицій чиста поверхня $Si(001)$ є інертною щодо дії молекулярного кисню. Згідно [198] випадок $I_O/I_{Si} = 0,2$ відповідає завершенню окислення першого шару поверхні кремнію.

Відомо, що при реконструкції поверхні $Si(001)$ відбувається формуванням рядів димеризованих атомів з одиничною коміркою 2×1 . Тому, димеризована $Si(001)$ поверхня при кімнатній температурі є інертною до окислення молекулярним O_2 , що підтверджується СТМ спостереженнями $Si(001)$ [199].

Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній I_O/I_{Si} для поверхні $Sb/Si(001)$ в залежності від експозиції O_2 показана на рис.3.7. кривою 2. Наявність стибію на $Si(001)$ поверхні насичує поверхневі обірвані зв'язки і робить поверхню пасивною до взаємодії з молекулярним киснем. Відношення I_O/I_{Si} в діапазоні експозицій O_2 до 10^6 Л на чистій поверхні $Si(001)$ майже в два рази більше за I_O/I_{Si} на поверхні $Sb/Si(001)$.

З підвищенням експозиції O_2 ($\geq 10^6$ Л) відношення I_O/I_{Si} в системі Sb/Si(001) значно зростає в порівнянні із чистою поверхнею Si(001) і в оже-спектрах системи Sb/Si(001)+ O_2 з'являються оже-лінії характерні для насиченого оксиду SiO_2 при енергії 76 еВ (рис.3.6(в)). Це означає, що відбувається формування зв'язків типу Si-O-Si. Цей факт є у доброму узгодженні з розрахунками енергій адсорбції атомарного кисню на поверхні M/Si(001) (де M = As, Sb, Bi) [Error: Reference source not found]. Схематично це показано на рис.3.8 [Error: Reference source not found].

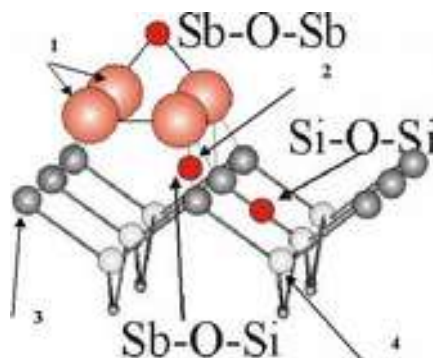


Рис.3.8. Три типи місткових структур для кисню на поверхні: Sb-O-Sb, Sb-O-Si і Si-O-Si: 1 – атоми стибію, 2 – атоми кисню, 3 – перший шар Si атомів, 4 – другий шар Si атомів [Error: Reference source not found].

При великих експозиціях O_2 ($> 10^5$ Л) кисень в приповерхневому шарі системи Bi/Si(001) накопичується швидше, ніж на поверхні Si(001), за рахунок формування оксиду кремнію (рис.3.7., крива 3). Вісмут в системі Bi/Si(001) знаходиться на поверхні оксидного шару і існує в елементному стані [Error: Reference source not found].

На основі проведених розрахунків було показано [Error: Reference source not found], що наявність на поверхні Si(001) стибію призводить до утворення менш напружених структур, ніж при наявності вісмуту. Положення атомів першого шару кремнію в системі Sb/Si(001) найбільш близькі до положень атомів кремнію в об'ємі на відміну від положеннями атомів кремнію в системі Bi/Si(001). Крім того, там же показано, що при передачі заряду від адсорбата підкладинці найменший заряд передається в системі Si(001):Sb ($Q = 0,13e$), а найбільший заряд – в системі Si(001):Bi ($Q = 0,37e$). Таким чином, однією з причин утворення оксидів кремнію

при більших експозиціях в системі Sb/Si(001) в порівнянні з Bi/Si(001), як це видно з рис.3.7. може служити одночасна дія двох вказаних вище факторів: менших напружень в приповерхневих шарах кремнію та меншого заряду, що передається підкладинці.

3.1.4. Хімічний склад оксидів, що утворюються на поверхні Sb/Si(001) при експозиціях у молекулярному кисні.

Дослідження процесів окислення в системі Sb/Si(001) здійснювалось за поведінкою ІЛ кремнію $L_{2,3}$ та стибію $N_{4,5}$. Поведінка лінії кремнію $L_{2,3}$ під час окислення була докладно вивчена раніше [²⁰⁰, Error: Reference source not found].

Реперне значення іонізаційної лінії Sb $N_{4,5}$ було отримано від плівки стибію товщиною декілька нанометрів на поверхні Si(001). Товщина плівки Sb для цих вимірювань вибиралась такою, щоб в оже-спектрі не реєструвалась оже-лінія Si.

Характеристичні втрати енергії, пов'язані із збудженням об'ємних і поверхневих плазмонів, супроводжують лінію пружновідбитих електронів. Якщо основна характерна частота об'ємного плазмону є ω_v , то енергія плазмових втрат є $\hbar\omega_v = 17$ eV. Положення ІЛ стибію $N_{4,5}$ (33,5 eV) виявилось в тій області спектра, де знаходиться лінія втрат енергії в чистому кремнії, пов'язана із збудженням подвійного об'ємного плазмону ($2\hbar\omega_v = 34$ eV) (рис.3.9.). Тому для виявлення ІЛ стибію $N_{4,5}$ було проведено віднімання із одержаного іонізаційного спектру поверхні Sb/Si(001) (рис.3.9(а)) спектр чистої поверхні Si(001) (рис.3.9(б)). В результаті такої операції було одержано ІЛ стибію $N_{4,5}$ (33,5 eV) (рис.3.10.).

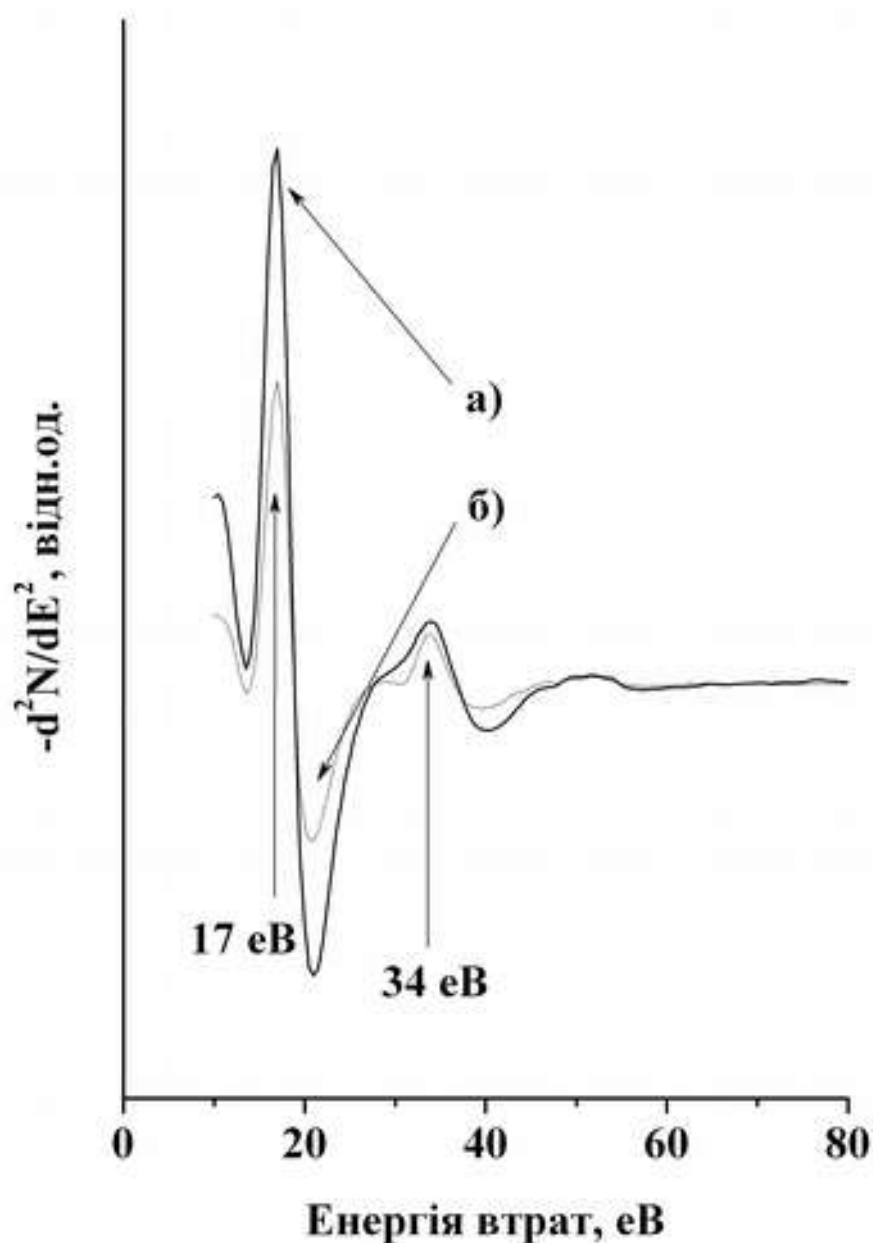


Рис.3.9. Іонізаційний спектр чистого кремнію (а) і після напылення та відпалу Sb (б).

Іонізаційну лінію Sb $N_{4,5}$ з енергією втрат 33,5 eV наведено на рис.3.10(а) і оже-лінію Sb $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ з енергією електронів 456 eV на рис.3.11(а) [Error: Reference source not found]. Після експозиції 10^8 Л у молекулярному кисні цього зразка на ньому спостерігається зсув іонізаційної лінії Sb $N_{4,5}$ ($\delta E_1 = 2,5$ eV) в область більших енергій втрат (рис.3.10(д)). В оже-спектрах цієї ж поверхні спостерігається інтенсивна $KL_{2,3}L_{2,3}$ лінія кисню. Звертає на себе увагу також зміна форми оже-лінії стибію $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ (рис.3.11.(б)).

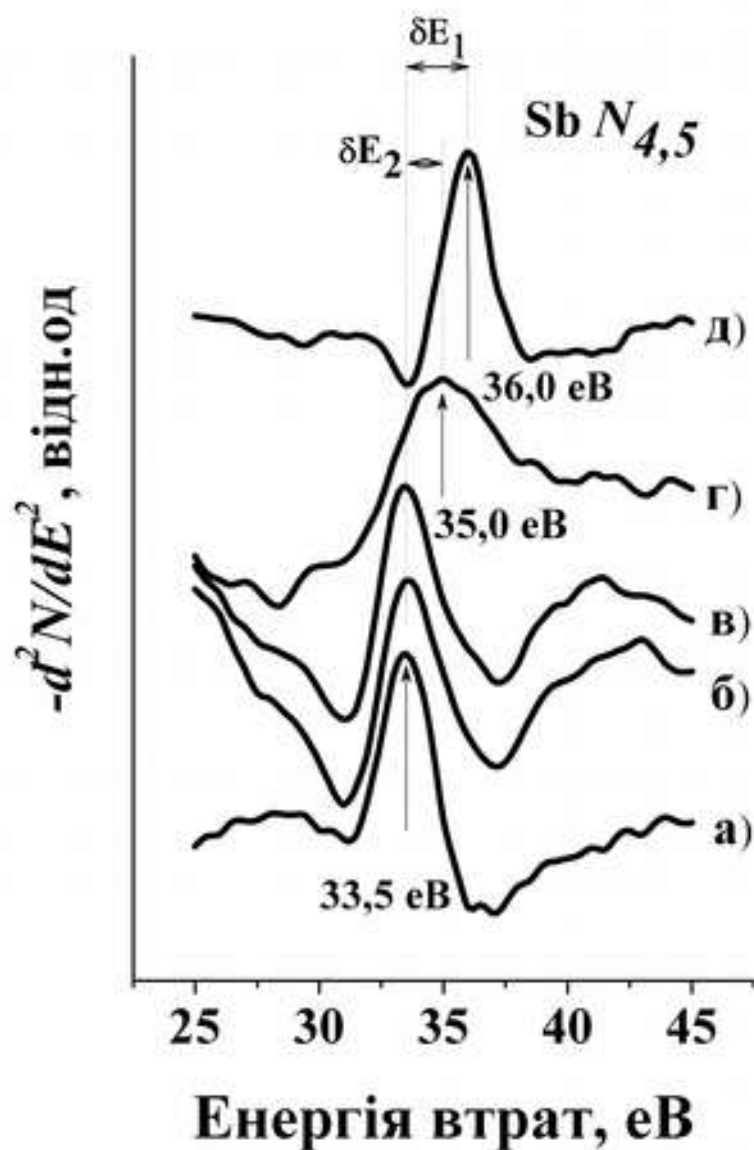


Рис.3.10. ІЛ $Sb N_{4,5}$: товстої плівки Sb до (а) і після (д) окислення молекулярним киснем (експозиція 10^8 Л); субмоношарового покриття Sb до (б) і після окислення молекулярним киснем з експозиціями 10^4 Л – (в) та $5 \cdot 10^6$ Л – (г)) [Error: Reference source not found].

В системі Sb/Si(001) після відпалу при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.3.10 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. Це узгоджується з результатами досліджень методом електронної оже-спектроскопії, де було показано, що субмоношарове покриття Sb на Si(001), при малих експозиціях (до 10^4 Л) у кисні, перешкоджає взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001) за рахунок зменшення коефіцієнта прилипання [Error: Reference source not found].

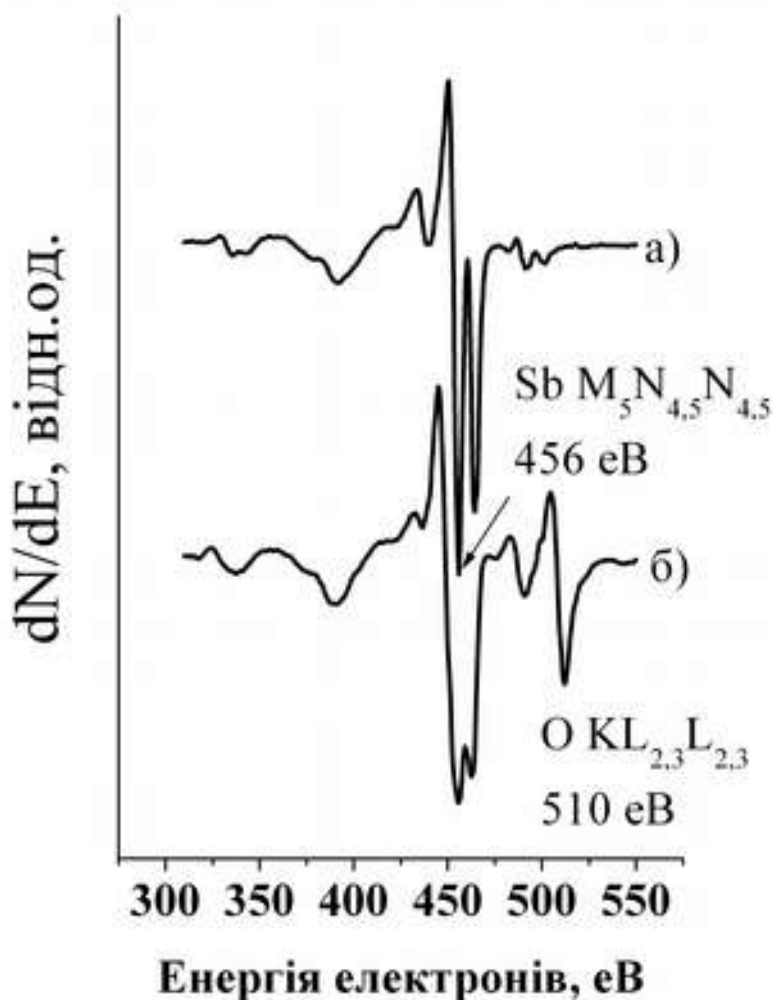


Рис.3.11. Оже-спектр товстої плівки Sb на Si(001) до (а) і після експозиції 10^8 Л O_2 (б) [Error: Reference source not found].

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.3.10). Це стає особливо чітко помітно при експозиціях у кисні понад $5 \cdot 10^6$ Л. Видно, що лінія Sb $N_{4,5}$ розширюється і зсувається в область більших утрат енергії (рис.3.10.(г)). Зсув положення іонізаційної лінії стибію в бік більших енергій втрат, скоріше за все, є наслідком зміни хімічного оточення атомів стибію, а, отже, і енергії зв'язку електронів на $N_{4,5}$ остовних рівнях [Error: Reference source not found].

Оцінимо склад оксиду стибію. На рис.3.12. наведені три групи даних залежностей хімічних зсувів $N_{4,5}$ Sb від ефективного заряду на атомі стибію, обрахованого по Полінгу: експериментальні хімічні зсуви для ІЛ Sb $N_{4,5}$, розраховані хімічні зсуви остовних рівнів $N_{4,5}$ Sb, взятих з таблиці 1, та літературні дані для експериментально виміряних хімічних зсувів остовних рівнів $N_{4,5}$ Sb в відомих оксидах стибію [201, 202].

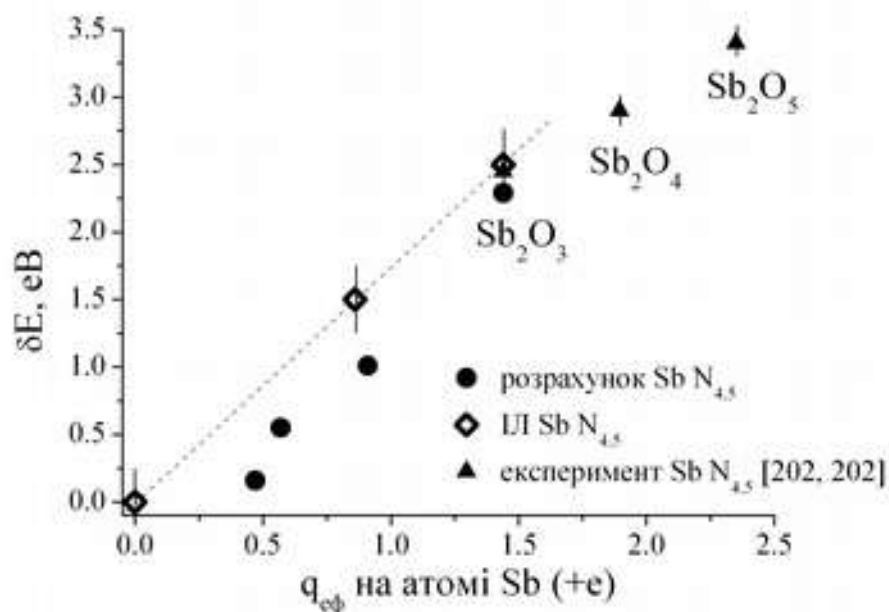


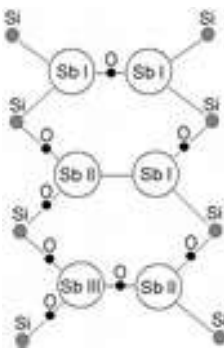
Рис.3.12. Розраховані хімічні зсуви $N_{4,5}$ рівнів Sb для оксидів Sb із киснем у містковій позиції, експериментально виміряні хімічні зсуви в Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found] та ІЛ Sb $N_{4,5}$ у залежності від ефективного заряду на атомі Sb [Error: Reference source not found].

Як видно з рис.3.12, оксид, який утворюється на товстій плівці стибію ($\delta E_1 = 2,5$ eV), скоріше за все, є діантимоній триоксидом (Sb_2O_3).

Наближено вважаючи залежність $\delta E = f(q_{\text{ef}})$ для ІЛ Sb $N_{4,5}$ лінійною [Error: Reference source not found] з рис.3.12 можна зробити висновок що q_{ef} , а отже і стехіометрія субмоношарового оксиду, скоріше за все відповідає структурі типу $2(\text{Si-O})=\text{Sb-Sb}$ або $=\text{Sb-O-Sb-O-Si}$. Іншою причиною такого зсуву та зміни форми (суттєве розширення іонізаційної лінії на рис.3.10(г)) може бути комбінація ліній не окисленого стибію ($\delta E = 0$ eV) та лінії, що відповідає структурі $2(\text{Si-O})=\text{Sb-O-}$ або Sb_2O_3 ($\delta E = 2,5$ eV). Два розглянуті випадки відповідають утворенню поверхневих оксидів стибію.

Таблиця 1

Зсуви остовних рівнів у eV по відношенню до рівня вакууму (у дужках по відношенню до рівня Фермі – середини між найнижчим вільним та найвищим зайнятим рівнями). Позначення (I), (II), (III) відносяться до хімічних зсувів у атомах Sb що мають сусідами 1, 2 та 3 атоми кисню відповідно (див.структурну схему) [Error: Reference source not found].

Структури на поверхні Sb/Si(001)			Заряд на Sb за Малликем	Заряд на Sb за Полінгом	Зсув остовних 4d рівнів атомів Sb, eV
$=\text{Sb-O-Sb}=$		Sb(I)	+0.57		0.68(0.55)
$-\text{Sb-O-Si}=$		Sb(I)	+0.47	+0.47	1.15(0.16)
$2(\text{Si-O})=\text{Sb-Sb}$;		Sb(II)	+0.91	+0.94	2.07(1.01)
$=\text{Sb-O-Sb-O-Si}$					
$2(\text{Si-O})=\text{Sb-O-Sb}=$		Sb(III)	+1.44	+1.41	2.84(2.29)

Отримані дані знайшли своє підтвердження в роботі [203], де методами РФС, СТМ, ДПЕ та розрахунків з перших принципів досліджувалось окиснення поверхні Si(001) з адсорбованими товстими (1-5 нм) плівками стибію. Виявилось, що при

окисненні таких поверхонь формується впорядкована 3D плівка оксиду стибію Sb_2O_3 на $\text{Si}(001)$.

На рис.3.13 наведено ділянки іонізаційних спектрів кремнію з лінією $\text{Si } L_{2,3}$ для систем $\text{Si}(001) + \text{O}_2$ та $\text{Sb}/\text{Si}(001) + \text{O}_2$ після дії на них молекулярного кисню з експозицією $5 \cdot 10^6$ Л.

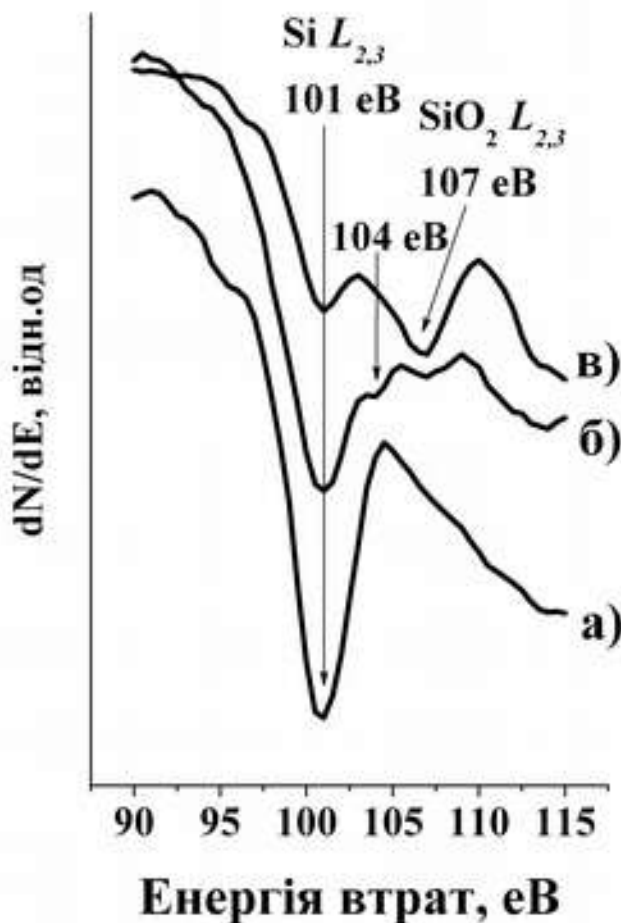


Рис.3.13. Іонізаційні спектри кремнію з лінією $L_{2,3}$ чистої поверхні $\text{Si}(001)$ (а), кремнію в системі $\text{Si}(001) + 5 \cdot 10^6$ Л O_2 (б) і окисленого кремнію в системі $\text{Sb}/\text{Si}(001) + 5 \cdot 10^6$ Л O_2 (в) [Error: Reference source not found].

Ділянки іонізаційного спектра від чистої поверхні $\text{Si}(001)$ з утратою енергії 101 eV наведено на рис.3.13.(а). Положення та форма ІЛ $\text{Si } L_{2,3}$ відповідає тій, що наведена в [Error: Reference source not found]. Після окислення системи $\text{Sb}/\text{Si}(001)$ в іонізаційних спектрах у системі $\text{Sb}/\text{Si}(001) + \text{O}_2$ з'явилась додаткова лінія з утратою

енергії 107 еВ (рис.3.13.(в)), яка відповідає окисленому кремнію. Це свідчить про утворення оксидів кремнію. Цей результат збігається з даними, одержаними за допомогою електронної оже-спектроскопії [Error: Reference source not found]. В іонізаційному спектрі системи Si(001) + O₂ (рис.3.13(б)) спостерігається лише слабкий наплив з боку більших втрат енергії (104 еВ). Така форма ІЛ притаманна утворенню ненасичених оксидів SiO_x (x<2) [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

Висновки до розділу 3

1. Ріст стибію на поверхні Si(001) відбувається за механізмом СК.
2. 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 10² Л до 10⁵ Л.
3. Покриття кремнію стибієм стимулює окислення поверхні кремнію молекулярним киснем при великих експозиціях (понад 10⁵ Л). При експозиціях більших за 10⁶ Л O₂ на поверхні утворюються як оксиди стибію, так і оксиди кремнію з стехіометрією, близькою до SiO₂.
4. Вперше одержано ІЛ стибію Sb N_{4,5} з енергію втрат 33,5 еВ.
5. При вивченні окислення масивних плівок стибію методом іонізаційної спектроскопії вперше зареєстровано хімічний зсув положення ІЛ стибію на 2,5 еВ в область значень більших енергій втрат. Поява такого хімічного зсуву ІЛ Sb N_{4,5} свідчить про чутливість методу іонізаційної спектроскопії до хімічного стану атомів стибію, а його величина корелює з відомими літературними даними [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found] рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для поверхневих оксидів стибію Sb₂O₃. Ці дані внесено в електронний варіант довідника з іонізаційної спектроскопії.

Результати, що подані автором дисертації в розділі 3, висвітлені в [Error: Reference source not found – Error: Reference source not found, Error: Reference source not found – Error: Reference source not found].

РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОДІЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ СПЛАВУ ГЕРМАНІЙ-КРЕМНІЙ

4.1. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001) та Si_{1-x}Ge_x

Порівняння взаємодії молекулярного кисню з вкритою субмоношаровим (~0,9 – 1,0 МШ) покриттям Ge та відпаленою при температурі 900 °С поверхнею кремнію (001) та чистою поверхнею при великих експозиціях O₂ (від 10³ до 5 · 10⁵ Л) при кімнатній температурі проведено за допомогою методів електронної оже-спектроскопії та іонізаційної спектроскопії [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

Оглядовий оже-спектр плівки Ge (~ 2 МШ), напиленої на поверхню Si(001) при кімнатній температурі показано на рис.4.1 [Error: Reference source not found].

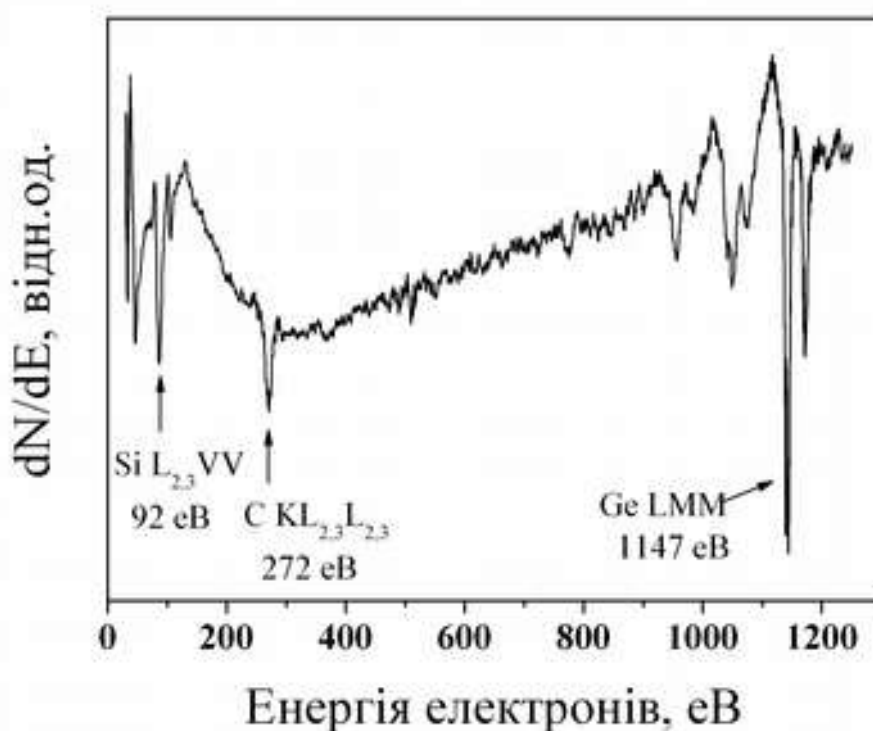


Рис.4.1. Оже-спектр поверхні Si(001) з напиленою товстою плівкою Ge (> 1 МШ) при кімнатній температурі [Error: Reference source not found].

Видно, що в оже-спектрі присутні оже-лінії кремнію Si LVV (92 eV) та Ge LMM (1147 eV). В оглядовому спектрі також спостерігається оже-лінія вуглецю C

KLL (272 eV), поверхнева концентрація якого за кількісними оцінками не перевершує 5 % ат.

Після відпалювання зразка з субмоношаровим покриттям Ge при температурі 900 °C було одержано поверхневий сплав із стехіометрією $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$. Стехіометрію цього сплаву було визначено за допомогою кількісної оже-спектроскопії методом коефіцієнтів елементної чутливості з урахуванням матричних ефектів [Error: Reference source not found]. Оцінка глибини шару речовини, з якого емітується 90% найбільш енергетичних LMM оже-електронів германію дає величину $\sim 2,5$ нм. Таким чином, при обрахуванні стехіометрії сплаву $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вважаємо, що в межах цього шару стехіометрія є сталою. Ця стехіометрія є типовою при створенні напружених шарів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [Error: Reference source not found].

Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію ($I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$) від експозиції в молекулярному кисні поверхневого сплаву із стехіометрією $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ та поверхні Si(001) наведено на рис.4.2 [Error: Reference source not found].

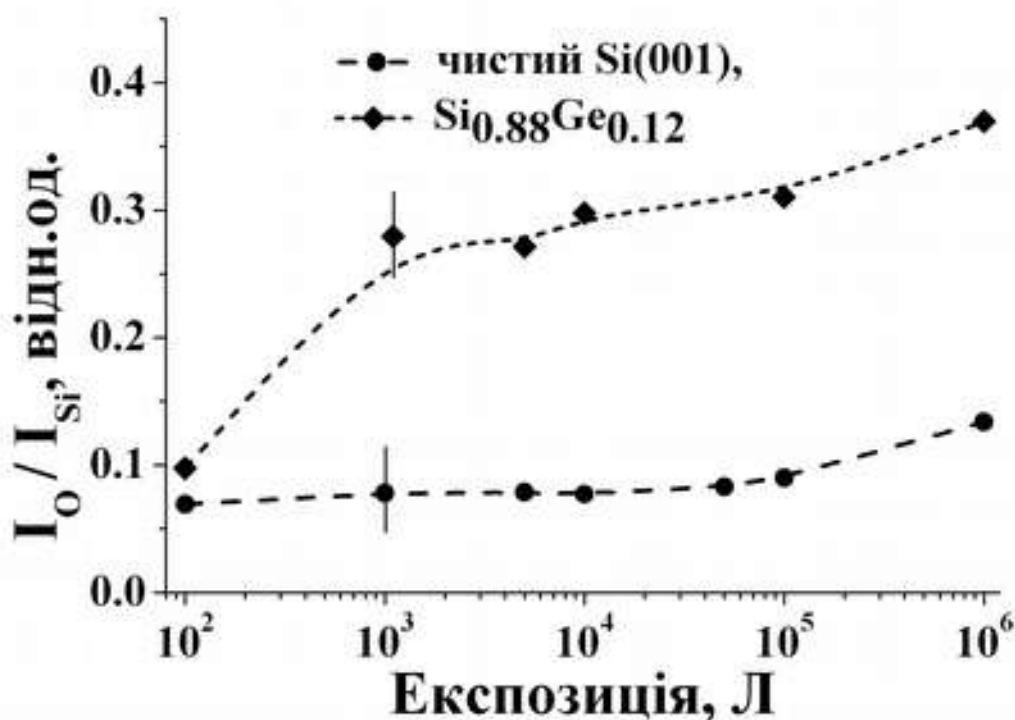


Рис.4.2. Залежності відношення інтенсивностей оже-ліній $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$ від експозиції в O_2 в логарифмічному масштабі [Error: Reference source not found].

З рисунку видно, що накопичення кисню на поверхні сплаву $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ 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 [Error: Reference source not found]. Слід відзначити, що значення $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}} \geq 0.25$, яке спостерігалось в $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ для експозицій, починаючи з 10^3 Л є типовим індикатором утворення насиченого оксиду SiO_2 [Error: Reference source not found].

У статті [204] методом розрахунків з перших принципів показано, що можливою причиною пришвидчення накопичення кисню на поверхні $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ є суттєве зменшення енергії дисоціації адсорбованого молекулярного кисню на напружених поверхнях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Для з'ясування фазового складу оксидів кремнію було застосовано метод іонізаційної спектроскопії. На рис.4.3. показані ділянки іонізаційних Si $L_{2,3}$ ліній кремнію до і після дії на них молекулярного кисню для поверхонь Si(001) та $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

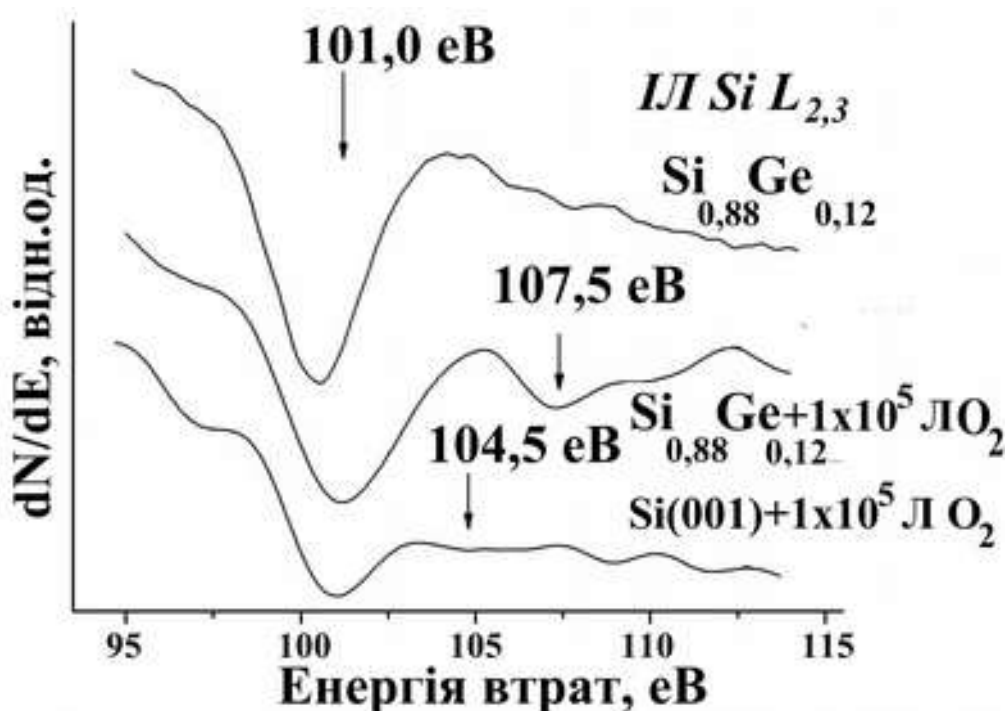


Рис.4.3. Іонізаційні лінії Si ІЛ $L_{2,3}$ до і після експозиції в молекулярному кисні 10^5 Л O_2 [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

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 [Error: Reference source not found] та [Error: Reference source not found], ІЛ $L_{2,3}$ чистої поверхні $\text{Si}(001)$ рис.3.13(a).

При експозиції в молекулярному кисні 1×10^5 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 SiO_2 і узгоджується із аналогічним значенням, що було вперше одержано в [205]. Товщина шару діоксиду кремнію, що утворюється при окисленні в молекулярному кисні при кімнатній температурі визначена по енергетичним залежностям іонізаційних ліній становить 0,35 – 0,4 нм [Error: Reference source not found]. Для порівняння на цьому ж малюнку 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 SiO_x ($x < 2$) [Error: Reference source not found].

Висновки до розділу 4

1. Адаптовано метод визначення фазового складу оксидів кремнію по формі і енергетичному положенню іонізаційної лінії $\text{Si } L_{2,3}$ в системі $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.
2. 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 поверхні кремнію.
3. Пришвидчення накопичення кисню в формі оксидів можна пояснити результатами роботи [Error: Reference source not found], де показано, що можливою причиною пришвидчення накопичення кисню на поверхні $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ є суттєве зменшення енергії дисоціації адсорбованого молекулярного кисню на напружених поверхнях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Результати, що подані автором дисертації в розділі 4, висвітлені в [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

РОЗДІЛ 5. ПЕРЕТВОРЕННЯ В СУБМОНОШАРОВИХ ПОКРИТТЯХ ХРОМУ ТА ТИТАНУ НА КРЕМНІЇ

5.1. Кінетика взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою субмоношаром хрому

Дослідження взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кремнію, вкритою моношаровим покриттям Cr проводилось в широкому діапазоні експозицій O_2 при кімнатній температурі та при підвищених температурах, характерних для утворення силіцидоподібних фаз [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. Покриття хрому наносилося з джерела хрому в режимі сублімації при електронно-променевому підігріві наважки.

Рис. 5.1 представляє типовий оже-спектр поверхні Cr/Si(001) після прогріву $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 3 хв та експозиції 50 Л в молекулярному кисні. В спектрі присутні оже-лінії кремнію (Si LVV), кисню (O KLL) та хрому (Cr LMM).

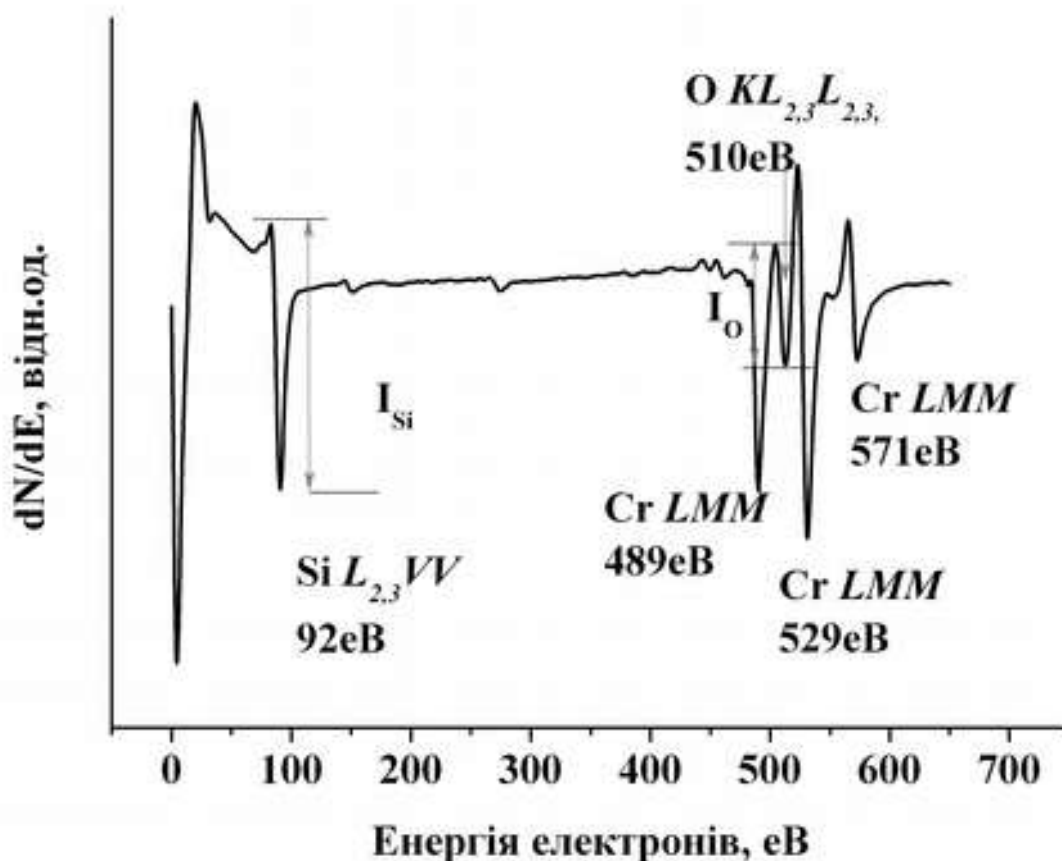


Рис.5.1. Типовий оже-спектр поверхні Cr/Si(001) після окислення.

В літературі наводяться різні дані щодо температури, при якій починається формування силіциду хрому. Так автори роботи [Error: Reference source not found] на основі своїх результатів роблять висновок, що формування силіциду хрому починається при 400 °С. На рис.5.2 наведено залежність відношення інтенсивностей оже-ліній хрому та кремнію (I_{Cr}/I_{Si}) нормованого на відношення інтенсивностей оже-ліній хрому та кремнію при кімнатній температурі ($(I_{Cr}/I_{Si})_{KT}$) від температури прогріву [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. З цієї залежності можна зробити висновок, що помітна взаємодифузія на границі розділу Cr/Si(001), дійсно починається при температурах відпалу більших за 400 °С.

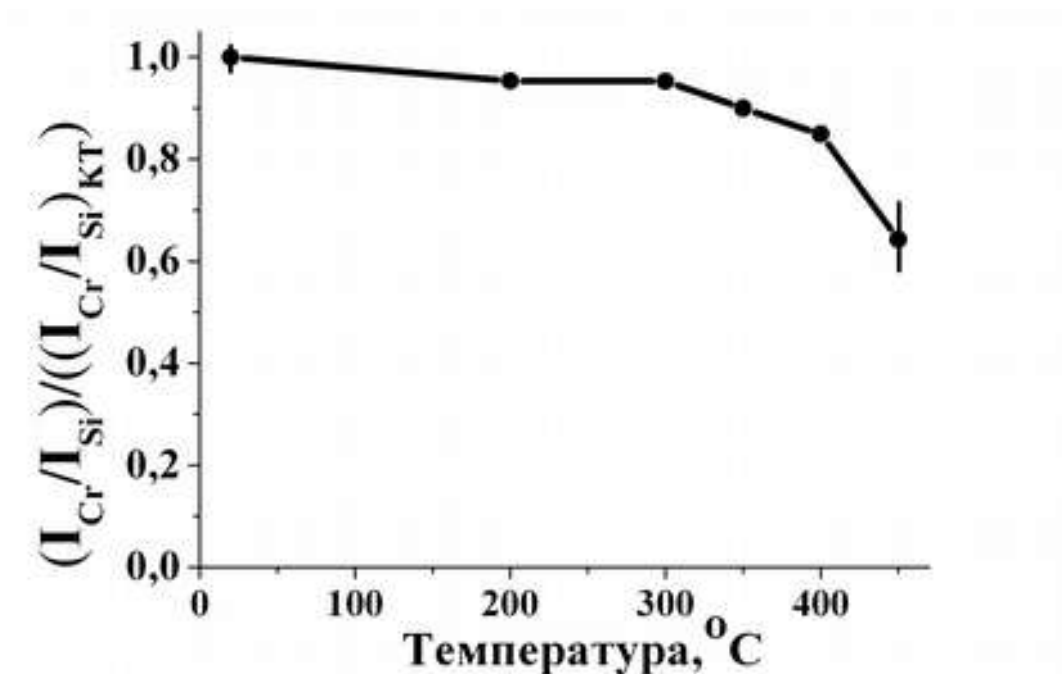


Рис.5.2. Залежність $(I_{Cr}/I_{Si})/((I_{Cr}/I_{Si})_{KT})$ від температури відпалу [Error: Reference source not found].

Спираючись на отриманий результат, було проведено порівняльне дослідження кінетики окислення в молекулярному кисні поверхні кремнію з субмоношаровим покриттям хрому, такого ж покриття відпаленого при 450 °С та чистої поверхні Si(001). Температура відпалу була вибрана типовою для початку формування силіцидоподібних фаз на кремнії. У відповідності з даними, які наведені в [206], в результаті відпалу при 450 °С утворюється $CrSi_2$.

Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію (I_{OKLL}/I_{SiLVV}) від експозиції в молекулярному кисні субмоношарового покриття хрому на кремнії, відпаленої при 450 °C поверхні Cr/Si(001), а також для чистої поверхні Si(001) наведено на рис.5.3 [Error: Reference source not found]. З рисунка видно, що накопичення кисню на поверхні кремнію, вкритою субмоношаровим покриттям хрому та відпаленій при 450 °C відбувається набагато швидше порівняно з чистою поверхнею кремнію Si(001).

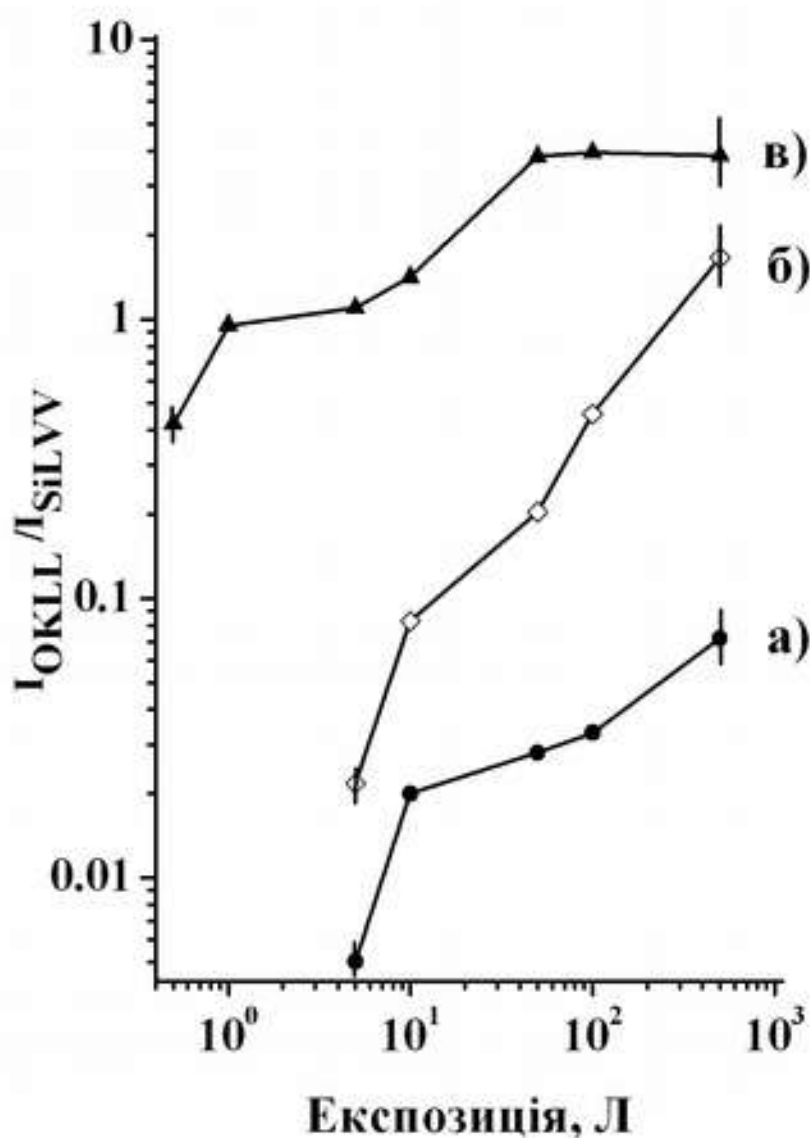


Рис.5.3. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію (I_{OKLL}/I_{SiLVV}) від експозиції в молекулярному кисні в логарифмічному масштабі: а) – чиста поверхня Si(001), б) – відпалена при 450 °C поверхня Cr/Si(001), в) – субмоношарове покриття хрому на кремнії [Error: Reference source not found].

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.5.3(б) та рис.5.3.(в). Якщо залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію від експозиції на відпаленій при 450 °C 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.

Формування шару діоксиду кремнію товщиною, що перевершує 0,5÷0,6 нм в атмосфері молекулярного кисню при кімнатній температурі практично завершується при експозиціях 10Л, що менше принаймні на 5 порядків [Error: Reference source not found], ніж необхідна експозиція для чистої поверхні кремнію. Схожий результат, але в менш контрольованих умовах, отримано в роботі [Error: Reference source not found].

5.2. Початкові стадії взаємодії молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою моношаром хрому

Атоми хрому моношарового покриття першими зустрічають потік молекулярного кисню, тому зміна хімічного оточення цих атомів в процесі адсорбції молекулярного кисню викликає неабиякий інтерес, оскільки саме адсорбція кисню на атомах хрому є першим етапом утворення оксидів в системі Cr/Si(001) [Error: Reference source not found]. Зміни хімічного оточення атомів хрому було зареєстровано методом іонізаційної спектроскопії.

На рис. 5.4 – 5.5 наведено M_1 та $M_{2,3}$ іонізаційні спектри хрому для моношарового покриття хрому, напиленого при кімнатній температурі до і після

експозицій в молекулярному кисні відповідно [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

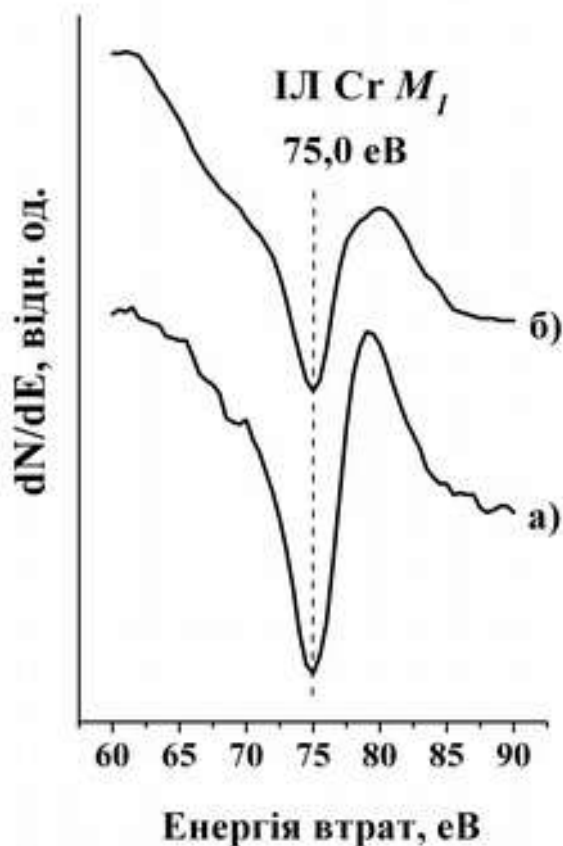


Рис.5.4. Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з M_1 лінією Cr для моношарового покриття хрому, напilenого при кімнатній температурі до (a) і після експозицій 1000Л (б) в молекулярному кисні [Error: Reference source not found].

Порівняння змін, що відбуваються в іонізаційних спектрах хрому після експозицій в молекулярному кисні демонструє суттєво різну поведінку M_1 та $M_{2,3}$ іонізаційних ліній. Видно що ані форма, ані енергетичне положення ($\Delta E = 75$ eV) лінії M_1 не зазнає помітних змін після окислення навіть при таких експозиціях, як 1000Л, в той час, як біля лінії $M_{2,3}$ ($\Delta E = 43,5$ eV) з'являється високоенергетичний сателіт ($\Delta E = 48,5$ eV) вже при експозиціях $1 \div 10$ Л [Error: Reference source not found]. На користь походження цього сателіта, як такого, що з'являється внаслідок хімічного зсуву свідчить те, що за даними [207] в $M_{2,3}$ лінії хрому енергія зв'язку

збільшується на $1,3 \div 1,8$ eV в Cr_2O_3 та $6,0 \div 6,2$ eV в CrO_3 відносно енергії зв'язку в металі.

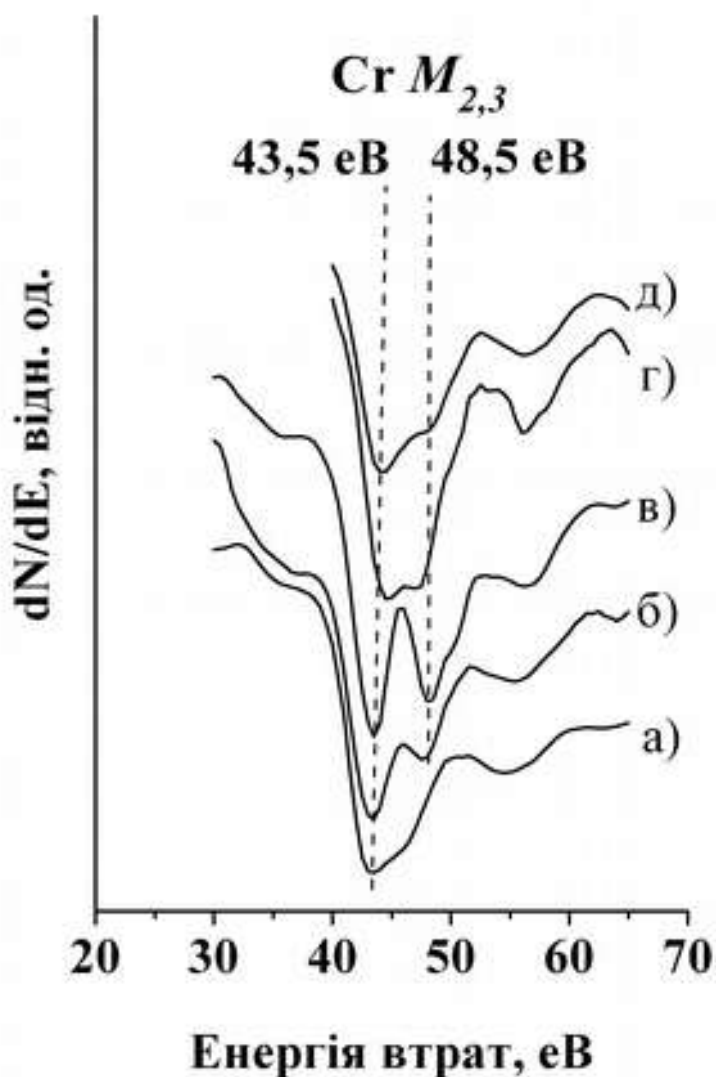


Рис.5.5. Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $M_{2,3}$ лінією Cr для моношарового покриття хрому, напиленого при кімнатній температурі на поверхню Si(001) до (а) та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 1Л (б), 10Л (в), 100Л (г), 1000Л (д) [Error: Reference source not found].

Поява хімічного зсуву в $M_{2,3}$ іонізаційній лінії хрому свідчить про те, що на досліджуваній поверхні існують оксиди хрому. Можлива роль субмоношарового покриття хрому в пришвидшенні окислення поверхні Si(001) на початкових етапах окислення може полягати в тому, що хром пришвидчує дисоціацію молекулярного

кисню, утворюючи проміжні оксиди на поверхні кремнію, які в подальшому стають джерелом атомарного кисню для утворення оксидів кремнію.

На рис.5.6 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 [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

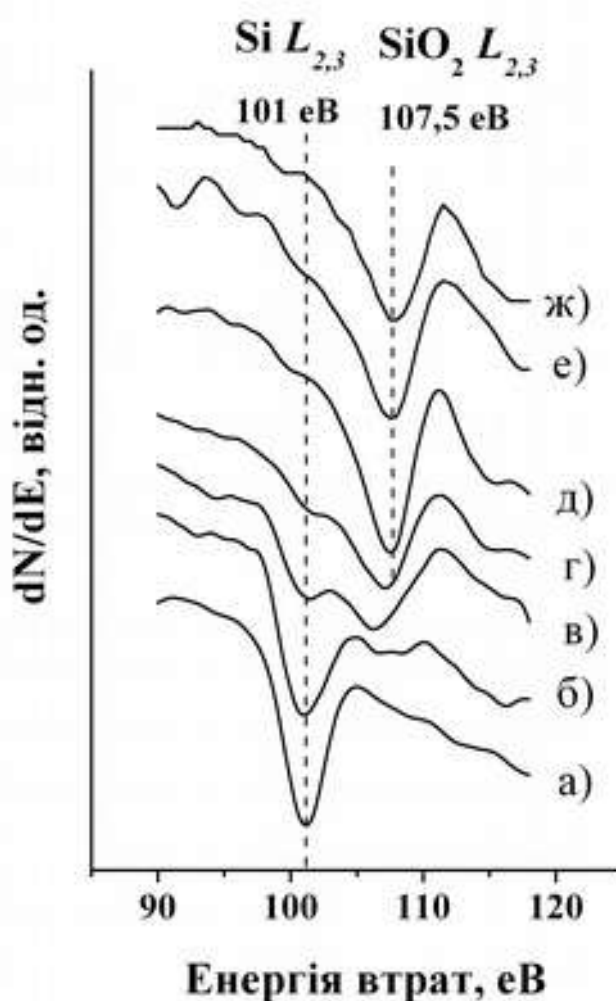


Рис.5.6. Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $L_{2,3}$ лінією кремнію на чистій поверхні Si(001) (а), для 1 МШ Cr/Si(001) (б) та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 0,5 Л (в), 1Л (г), 10Л (д), 100Л (е), 1000Л (ж) [Error: Reference source not found].

З рисунку видно наступне:

1. Суцільний шар насиченого оксиду кремнія товщиною більшою за ефективну глибину виходу електронів іонізаційної лінії утворюється вже при експозиції $\sim 10\text{Л}$ в молекулярному кисні, тобто надзвичайно швидко.
2. При менших експозиціях в іонізаційних спектрах кремнію помітні особливості притаманні як ненасиченим оксидам, так і чистому кремнію.
3. У випадку кремнію під моношаровим покриттям хрому до експозицій в кисні (рис.5.6., спектр б) в діапазоні втрат енергії $105 \div 109\text{ eV}$ присутні особливості схожі на ті, які спостерігалися раніше [Error: Reference source not found] в іонізаційних спектрах силіцидів молібдена і марганцю. Однією з найбільш імовірних причин появи такої сателітної структури є модифікація спектру вільних станів в силіцидних поверхневих структурах, про що свідчить проведене квантово-хімічне моделювання [Error: Reference source not found, ²⁰⁸].

5.3. Вплив відпалу на формування та кінетику окислення границі розділу хром/Si(001)

На рис.5.7 показана залежність відношення інтенсивності оже-лінії кисню до оже-лінії кремнію від експозиції кисню при різних температурах відпалу для: а) – чистої поверхні Si(001), б) – субмоношарового покриття хрому на кремнії при КТ, в) – відпаленої при 200°C поверхні Cr/Si(001), г) – відпаленої при 450°C поверхні Cr/Si(001), д) – відпаленої при 550°C поверхні Cr/Si(001) [Error: Reference source not found]. Як видно з рис. 5.2 при температурі 300°C починається зменшення відношення інтенсивностей оже-лінії хрому до оже-лінії кремнію. Дійсно при $T=200^\circ\text{C}$, коли $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Si}} \approx I_{\text{Cr}}/I_{\text{Si(при КТ)}}$ не спостерігається суттєвих змін в процесі окислення (рис.5.7), що свідчить про незмінність електронної структури поверхні по відношенню до не відпаленої поверхні Cr/Si(001). При більш високих температурах відпалу ($450 - 550^\circ\text{C}$) кінетика окислення суттєво відрізняється від не відпаленої поверхні Cr/Si(001). Як показано на рис.5.7., при експозиціях $< 10\text{Л}$ окислення

поверхні відбувається майже так само, як і у випадку з чистою поверхнею кремнію, і тільки після 10Л процес окислення суттєво прискорився.

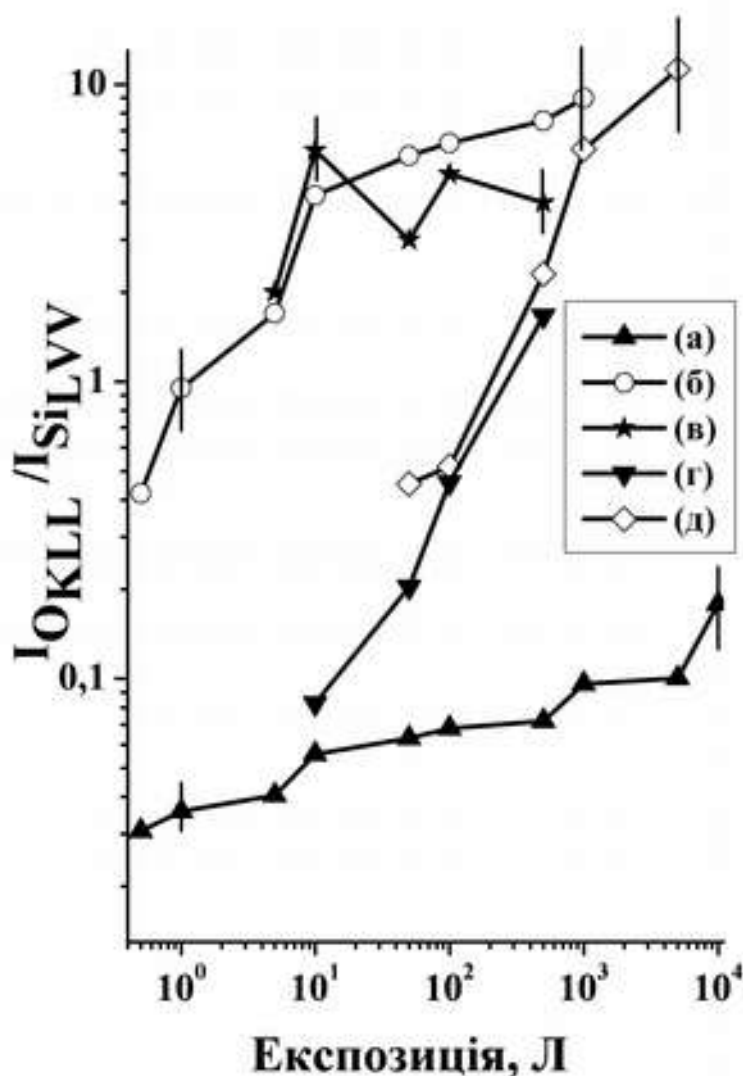


Рис.5.7. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній I_O/I_{Si} від експозиції O_2 при різних температурах відпалу в логарифмічному масштабі: а) — чиста поверхня Si(001), б) — субмоношарове покриття хрому на кремнії при КТ, в) — відпалена при 200°C поверхня Cr/Si(001), г) — відпалена при 450°C поверхня Cr/Si(001), д) — відпалена при 550°C поверхня Cr/Si(001) [Error: Reference source not found].

Виходячи з відомих значень ентальпії утворення тих чи інших з'єднань (таблиця 2 [209]), розглянемо процеси, що відбуваються при окисненні відпаленої (450 – 550 °С) та не відпаленої поверхні Si(001) вкритою субмоношаровим покриттям Cr.

Таблиця 2

Ентальпія утворення хімічних сполук [Error: Reference source not found].

Формула	$\Delta H^{\circ}f_{298,15}$, кДж/моль	Формула	$\Delta H^{\circ}f_{298,15}$, кДж/моль
CrO	-413,2	CrSi	-71,1
CrO _{1,98}	-582,4	CrSi ₂	-100,4
CrO ₂	-588,3	Cr ₃ Si	-138
CrO ₃	-590,3	Cr ₅ Si ₃	-326
Cr ₂ O ₃	-1140,6	SiO ₂	-908,5
Енергія зв'язку Si-Si 176 кДж/моль			
Енергія дисоціації молекули кисню 490 кДж/моль			

У випадку не відпаленої поверхні Cr/Si(001) для утворення зв'язку Si-O необхідно розірвати зв'язок Si-Si (176кДж/моль), тому спочатку більш енергетично вигідним є утворення оксиду хрому:



Ентальпія утворення сполук CrO та CrO₂ відрізняється лише на 175,1кДж/моль. Отже поріг утворення Si-O складає $175,1 + 176 = 351,1$ кДж/моль, що значно менше енергії дисоціації кисню разом з енергією зв'язку Si-Si. Тому один атом кисню може перейти до підкладинки кремнію.



В такому процесі хром виступає в якості каталізатора, у якого змінюється ступінь окислення. Тому оксиди хрому та кремнію будуть утворюватись вже на початкових етапах окислення. Підтвердженням цього можуть бути зміни в положенні та формі іонізаційної лінії хрому $M_{2,3}$ (рис.5.5) та кремнію $L_{2,3}$ (рис.5.6) [Error: Reference source not found]. Вже при експозиціях 1Л (рис.5.5(б))

спостерігається поява додаткового піку, що згідно літературним даним відповідає утворенню зв'язку Cr-O. При подальшому збільшенні експозиції цей пік зберігається.

У випадку відпаленої поверхні Cr/Si(001) для того, щоб відбулося окислення кремнієвої підкладки необхідно розірвати зв'язок Si-Si (176 кДж/моль). Для того, щоб отримати оксид хрому необхідно зруйнувати дисиліцид хрому, ентальпія утворення якого складає 100,4 кДж/моль. І нарешті, щоб окислився кремній в острівцях необхідно, щоб дисиліцид хрому перетворився в моносиліцид (різниця ентальпії утворення складає $100,4 - 71,1 = 29,3$ кДж/моль). Враховуючи це найбільш енергетично вигідним процесом буде окислення кремнію в острівцях. Наступним етапом буде паралельне окислення хрому та кремнію після руйнування CrSi. Після цього процес окислення буде аналогічним тому, що відбувається у випадку не відпаленого зразка.

Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $L_{2,3}$ лінією кремнію на чистій поверхні Si(001) показано на рис.5.8 (а), для 1 МШ Cr/Si(001), який був відпалений при 550°C та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 50 Л (б), 100 Л (в), 500 Л (г), 1000 Л (д), 5000 Л (е) [Error: Reference source not found].

При окисненні відпаленого при 550°C зразка Cr/Si(001) при експозиції менше 50Л окислення іде повільно (рис.5.8 (б)), майже так само, як для чистої поверхні кремнію (рис.5.8 (а)). З ділянки іонізаційних спектрів з ІЛ Si $L_{2,3}$ для невідпаленого зразка Cr/Si(001) видно, що SiO утворюється вже при 0,5Л (рис.5.6 (в)), тоді як з $L_{2,3}$ лінії кремнію впливає, що ненасичений оксид кремнію SiO утворюється при 50 Л (рис.5.8 (б)). Оксид кремнію SiO₂ для невідпаленого зразка Cr/Si(001) утворюється при 1Л (рис.5.6 (г)), тоді як при окисненні відпаленого при 550°C зразка Cr/Si(001) насичений оксид кремнію SiO₂ утворюється лише після експозиції більше 100 Л (рис.5.10 (в)).

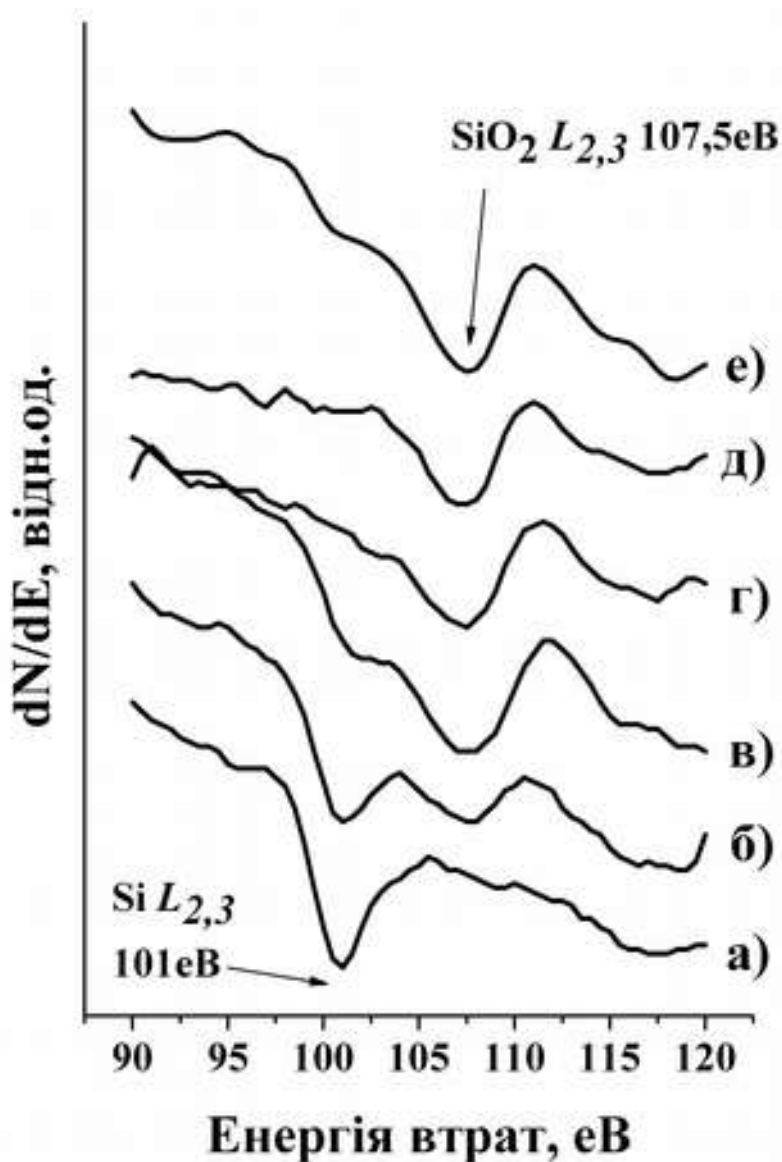


Рис.5.8. Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $L_{2,3}$ лінією кремнію на чистій поверхні Si(001) (а), для 1 МШ Cr/Si(001), який був відпалений при 550°C та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 50Л (б), 100Л (в), 500Л (г), 1000Л (д), 5000Л (е) [Error: Reference source not found].

На рис.5.9. показано ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $M_{2,3}$ лінією Cr для моношарового покриття хрому, напilenого при кімнатній температурі на поверхню Si(001) та відпаленого при 550°C (а) та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 50Л (б), 100Л (в), 500Л (г), 1000Л (д), 5000Л (е) [Error: Reference source not found]. При експозиціях, менших за 500Л, суттєвих змін і ІЛ Cr $M_{2,3}$ не було помічено (рис.5.9 (б) – (в)). Із збільшенням експозиції

з'являється додатковий пік при енергії 48,5 еВ, що свідчить про утворення оксиду хрому.

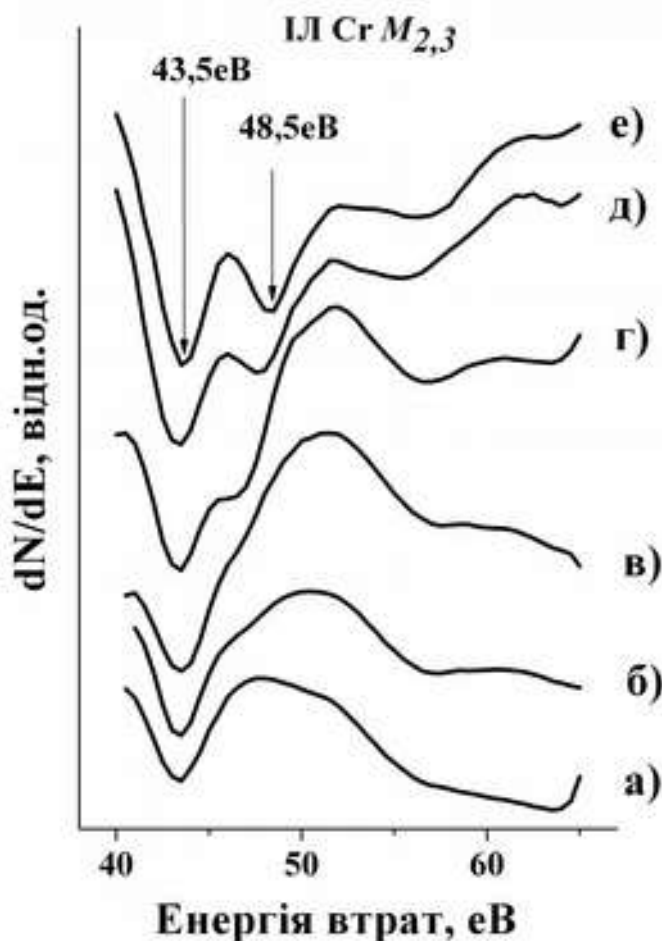


Рис.5.9. Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $M_{2,3}$ лінією Cr для 1 МШ Cr/Si(001), який був відпалений при 550°C (а) та після експозицій в молекулярному кисні, відповідно, 50Л (б), 100Л (в), 500Л (г), 1000Л (д), 5000Л (е) [Error: Reference source not found].

Отже, у випадку не відпаленої поверхні Cr/Si(001) вже при експозиції 1 Л утворюються як оксиди кремнію, так і оксиди хрому. Після відпалу 1 МШ Cr/Si(001) при 550°C після окислення було встановлено, що спочатку утворюються оксиди кремнію, а оксиди хрому з'являються лише при експозиціях більших на два порядки.

5.4. Коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття хрому та титану

Наявність на поверхні Si(001) надтонкої плівки хрому чи германію може збільшувати швидкість накопичення кисню на декілька порядків величини порівняно з чистою поверхнею кремнію Si(001) вже при кімнатних температурах [Error: Reference source not found, ²¹⁰, ²¹¹, ²¹²].

На рис.5.10 наведено оже-спектри кремнію для поверхні Si(001), яка вкрита плівкою титану, напиленою при кімнатній температурі, при різних експозиціях молекулярного кисню: а – без окислення, б – експозиція 5 Л, в – експозиція 500 Л, г – експозиція 100000 Л [Error: Reference source not found]. Видно, що в спектрах присутні оже-лінії кремнію Si_{LVV} (92 еВ), титану Ti_{LMM} (387 та 418 еВ) та кисню O_{KLL} (506 еВ). Із збільшенням експозиції відбувається зростання інтенсивності оже-лінії кисню O_{KLL} та зменшення інтенсивності оже-лінії кремнію Si_{LVV} що може свідчити про утворення нової фази – оксиду кремнію.

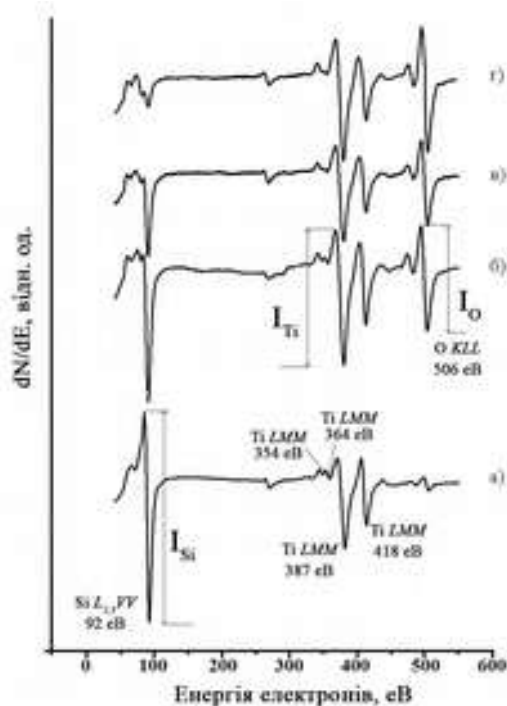


Рис.5.10. Ділянки dN/dE оже-спектрів кремнію для поверхні Si(001) вкритою плівкою титану при різних експозиціях кисню: а) – без окислення, б) – експозиція 5 Л, в) – експозиція 500 Л, г) – експозиція 10⁵ Л [Error: Reference source not found].

На рис.5.11 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)

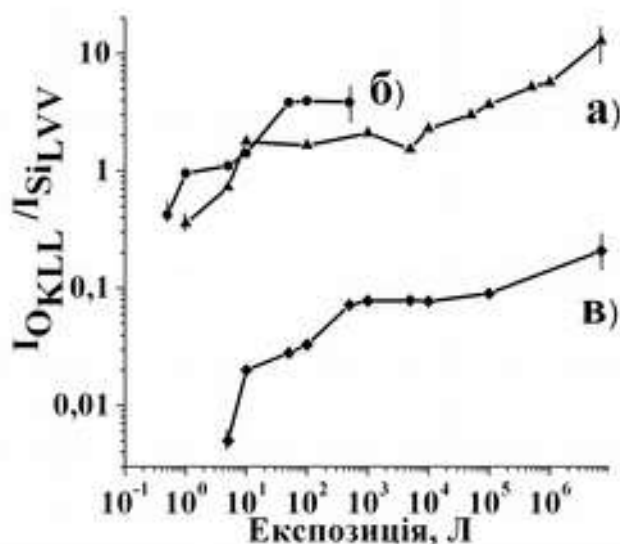


Рис.5.11. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній I_O/I_{Si} від експозиції молекулярного кисню для систем: а) – Si(001)–Ti–O₂; б) – Si(001)–Cr–O₂; в) – чиста поверхня Si(001) [Error: Reference source not found].

З рис.5.11 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 SiO₂, і подальше зростання цього шару обмежене не тільки дисоціацією молекулярного кисню, а й дифузією кисню крізь шар SiO₂.

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 [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. Так, на рис.5.12 проілюстровано залежності коефіцієнта прилипання молекулярного кисню від експозиції в кисні на відпаленій при 450°C 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.

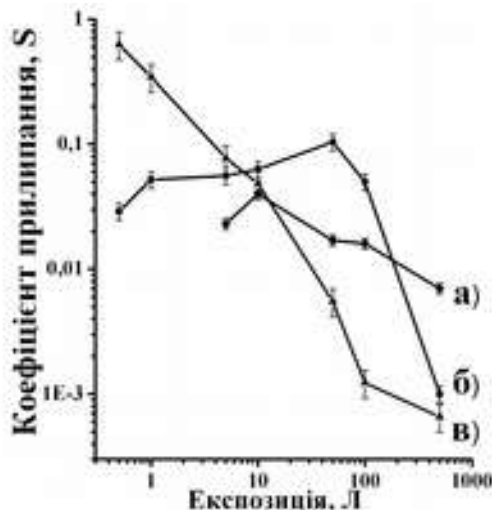


Рис.5.12. Залежність коефіцієнта прилипання молекулярного кисню від експозиції в логарифмічному масштабі: а – Si(001)–Cr відпалена при 450° C; б – Si(001)–Cr невідпалена; в – Si(001)–Ti невідпалена [Error: Reference source not found].

Максимальне значення коефіцієнта прилипання для відпаленої системи Cr/Si(001) спостерігається при експозиції в 10Л і становить ~ 0.04 , після чого спостерігається поступове спадання величини до значення ~ 0.007 при експозиції в 500Л. Залежність для не відпаленої системи Cr/Si(001) носить схожий характер, але необхідно звернути увагу на те, що максимальне значення коефіцієнта прилипання досягається вже при експозиції в 50Л та складає ~ 0.1 , що на порядок перевищує відповідну величину для відпаленої системи. Для порівняння зазначимо, що коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на чистій поверхні Si(001) складає близько 0.0001 при кімнатній температурі. Для системи Ti/Si(001) максимальне значення коефіцієнта прилипання становить ~ 0.62 при експозиції 0,5 Л, далі при

збільшенні експозиції, йде стрімке спадання, і вже при експозиції 5000 Л коефіцієнт прилипання становить 0,0012.

5.5. Стехіометрія оксидів титану в системі Si(001)–Ti–O₂

Як було показано в [213], хімічний склад оксидів титану в залежності від експозиції можна визначити за виглядом та зсувом головного оже-піка титану (418 еВ), наведеного на рис.5.13 [Error: Reference source not found]. Автори роботи [214] запропонували використати дещо інший метод для оцінки хімічного складу оксидів титану. Він полягає у тому, що розглядаються зміни у формі сателітів титану 354 еВ та 364 еВ. При окисленні, вони набувають форму, зображену на рис.5.14. Для визначення оксидів титану в цьому методі вводиться наступна формула:

$$\Omega = \frac{h_2 + h_3}{h_1} \quad (5.3)$$

де значення h_1 , h_2 та h_3 визначаються у відповідності з рис.5.14 [Error: Reference source not found].

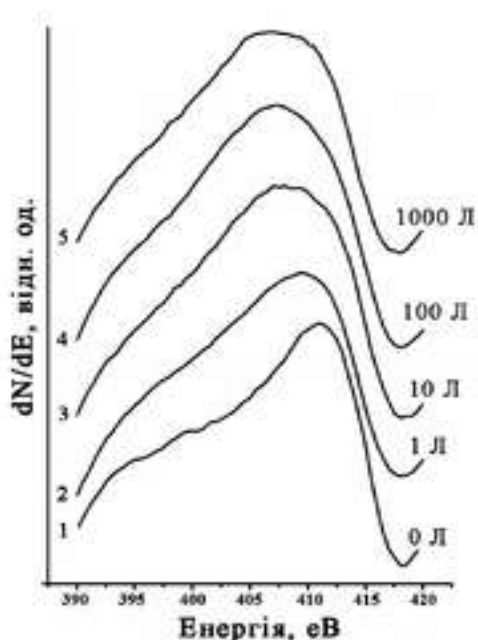


Рис.5.13. Зміна піка титану від експозицій, та відповідність оксидам: 1 – Ti, 2 – Ti_{0.75}O, 3 – TiO, 4 – Ti₂O₃, 5 – Ti₃O₅ [Error: Reference source not found].

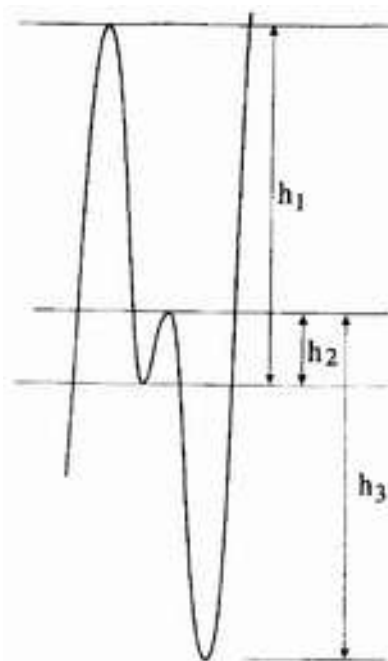


Рис.5.14. Сателіти Ti 354 еВ

та 364 еВ [Error: Reference source not found].

Для одержання початкової інформації про закономірності перебігу процесів окислення в системі було з'ясувано, яким чином змінюються співвідношення інтенсивностей оже-лінії при окисненні. На рис.5.15 зображені такі залежності: відношення інтенсивності оже-лінії кисню 510 eV до інтенсивності оже-лінії титану 386 eV; відношення інтенсивності оже-лінії кисню 510 eV до інтенсивності оже-лінії титану 418 eV; та параметру Ω від експозиції окислення [Error: Reference source not found].

Як видно, залежності відношення кисню від титану ростуть зі збільшенням експозиції, що говорить про збагачення киснем системи, та збільшення його концентрації. Більш яскраво це видно на відношенні $O(510 \text{ eV})/Ti(418 \text{ eV})$. Параметр Ω веде себе навпаки – зі збільшенням експозиції він зменшується. Це говорить про те, що сателіти титану 354 eV та 364 eV при збільшенні експозиції ведуть себе певним характерним чином, і, що головне, закономірним, що надає підстави говорити про те, що така поведінка характерна не тільки для досліджуваної в [Error: Reference source not found] системі $SnTiO_3$, але для систем $Ti - O_2$ в цілому.

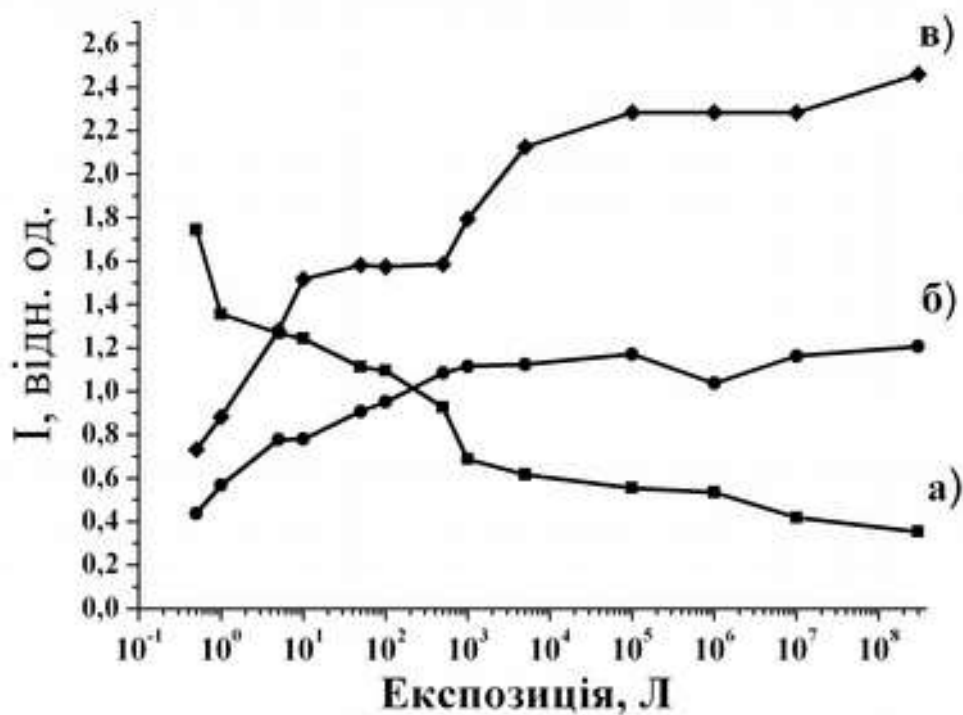


Рис.5.15. Залежність параметра Ω , $O(510 \text{ eV})/Ti(387 \text{ eV})$ та $O(510 \text{ eV})/Ti(418 \text{ eV})$ від експозиції в атмосфері кисню: а) – Ω , б) – $O(510 \text{ eV})/Ti(386 \text{ eV})$, в) – $O(510 \text{ eV})/Ti(418 \text{ eV})$ [Error: Reference source not found].

На рис.5.16. зображено взаємозв'язок між ступенем окислення (енергетичним зсувом оже-лінії) титану та параметром Ω . У відповідності з рис.5.15 енергетичний зсув лінії титану можна зіставити із зсувом, який в даному енергетичному діапазоні може бути віднесений до оксиду титану певної стехіометрії.

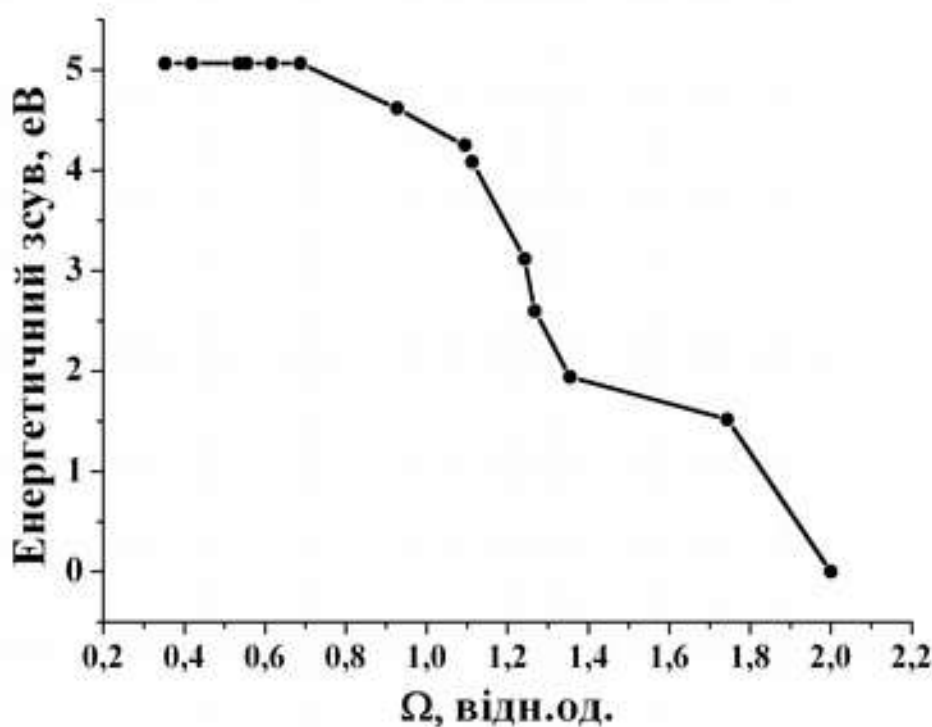


Рис.5.16. Взаємозв'язок між ступенем окислення (енергетичним зсувом оже-лінії) титану та параметром Ω [Error: Reference source not found].

Це означає, що на основі розрахунку параметра Ω , можна визначити стехіометрію оксидів титану. Це надає іще один метод встановлення та перевірки формування оксидів титану на поверхні кремнію, що дозволяє не тільки стверджувати сам факт їхньої наявності, а й ідентифікувати конкретні оксиди титану.

5.6. Перетворення в субмоношарових покриттях хрому та титану на поверхні Si(001)

Як показано раніше в пункті 5.1. даної глави, хром на поверхні Si(001) виступає у якості пришвиджувача процесу окислення. Після відпалу зразка при температурах $\sim 450^\circ\text{C}$ процес окислення значно уповільнюється. Максимальне значення коефіцієнта прилипання зменшується з $\sim 0,1$ до $0,04$ [Error: Reference source not found]. Таке зменшення може бути викликано двома факторами:

1. зменшенням концентрації хрому на поверхні за рахунок випаровування або дифузії в глибину,

2. збільшенням інтенсивності лінії кремнію за рахунок вивільнення поверхні чистого кремнію при утворенні острівцевої плівки.

Оцінки по результатам Оже-спектроскопії показали, що коефіцієнт дифузії хрому в глибину зразка є малим ($D \leq 7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$). Для перевірки іншої можливої причини зменшення інтенсивності Оже-ліній при відпалі було проведено дослідження за допомогою растрового електронного мікроскопу поверхні кремнію вкритою субмоношаровим покриттям хрому при кімнатній температурі та відпаленої при 450°C (рис.5.17) [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

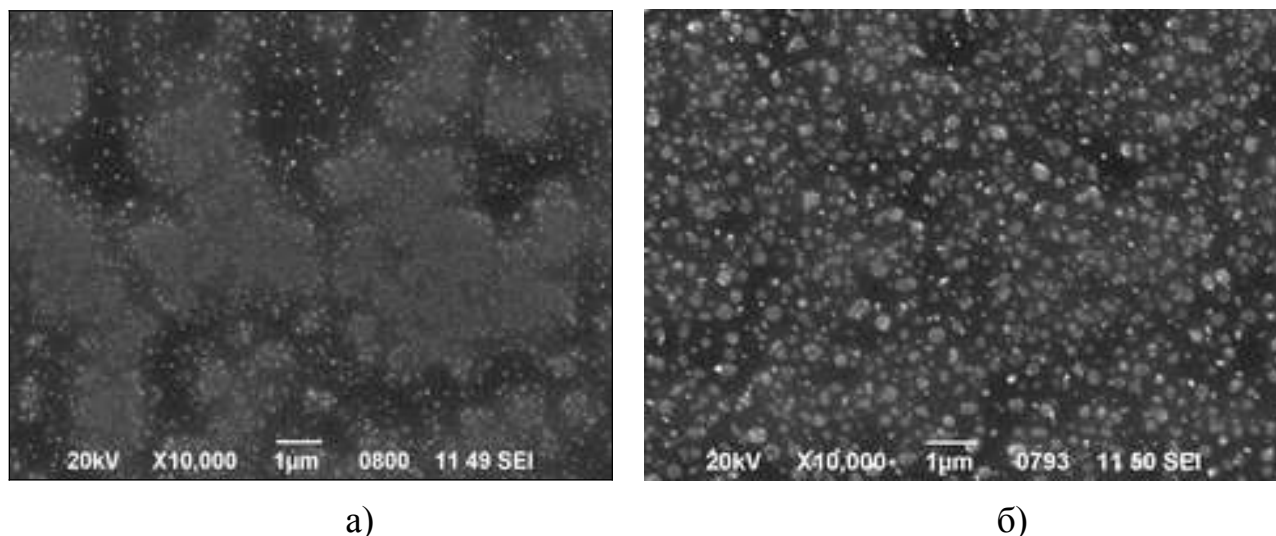
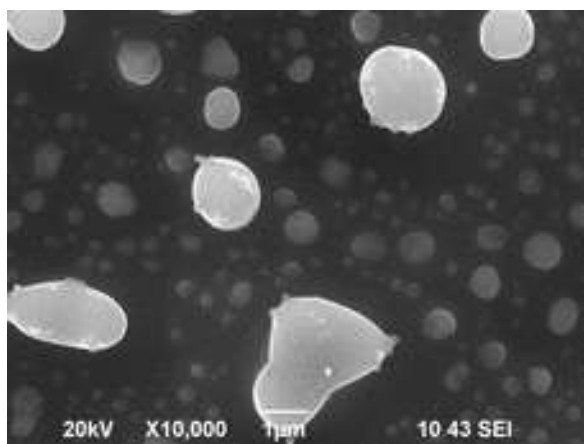


Рис.5.17. Зображення поверхні Si(001), вкритої субмоношаровим покриттям хрому, отримане за допомогою РЕМ при кімнатній температурі: а) до відпалу, б) після відпалу при 450°C протягом 3хв [Error: Reference source not found].

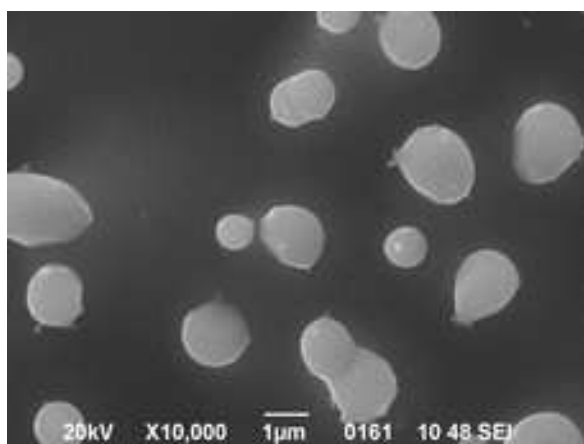
Як видно з рисунка, при відпалі зразка відбувається утворення острівцевої плівки за рахунок дифузії хрому по поверхні. Так, на рис.5.17(а) показано зображення невідпаленого зразка, вкритого моношаровою суцільною плівкою хрому (поява неоднорідності та дрібноострівцевої структури в покритті може бути пов'язана з дією зовнішнього середовища, адже дослідження в РЕМ проводились ex situ).

Після відпалу зразка (рис.5.17(б)) спостерігається утворення острівцевої плівки з характерним розміром острівців ~ 200 нм. Спроба ж визначити стехіометричний склад острівців методом енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу виявилась невдалою через низьку поверхневу чутливість методу. Скоріш за все, острівці, що утворюються при відпалі субмоношарового покриття хрому при $T = 450^\circ\text{C}$ є острівцями силіциду хрому.

Тенденція до утворення острівців силіциду зберігається і у випадку відпалу більш товстих (~ 3 нм) плівок Cr на поверхні Si(001) (рис.5.18(б)). Стехіометрія острівців згідно даних енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу близька до CrSi_2 . З гістограми розподілу острівців за розмірами (рис.5.19(б)) видно, що центр цього розподілу знаходиться між 1,1 та 1,5 мкм. Крім того, між острівцями на підкладинці спостерігаються варіації контрасту, які можуть бути пов'язані з хромом, який залишився поза острівцями. При відпалі плівки Ti тієї ж товщини (~ 3 нм) на поверхні Si(001) (рис.5.18(а)) також утворюється острівцева плівка з стехіометрією острівців близькою до TiSi_2 . Однак, на відміну від попереднього випадку, розподіл острівців за розмірами виявився суттєво іншим. На рис.5.19(а) наведена гістограма залежності кількості острівців від їх діаметру. На відміну від плівки Cr в розподілі для відпаленої товстої плівки титану характерним є наявність декількох груп острівців, а саме острівці діаметрами ~ 150 нм, ~ 350 нм, а також ~ 800 нм [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found]. Причиною такої відмінності може слугувати те, що дисиліцид титану може існувати в двох кристалічних фазах – орторомбічній об'ємоцентрованій (C49) та орторомбічній гранецентрованій (C54). Наприклад в [Error: Reference source not found, ²¹⁵] було показано, що для C49 характерні острівці з діаметром ~ 100 – 150 нм і менше, в той час, як для фази C54 характерними є більші розміри острівців. Отже, можна припустити, що при відпалі плівки Ti при 450°C утворюються острівці дисиліциду титану різної кристалічної структури C49 та C54. Однак, наявність тієї чи іншої кристалічної структури не було визначено напевно.



а)



б)

Рис.5.18 Зображення поверхні Si(001), вкритою товстою (~3нм) плівкою (а) – титану, відпаленої при 450°C та (б) – хрому, відпаленої при 550°C протягом 3хв [Error: Reference source not found].

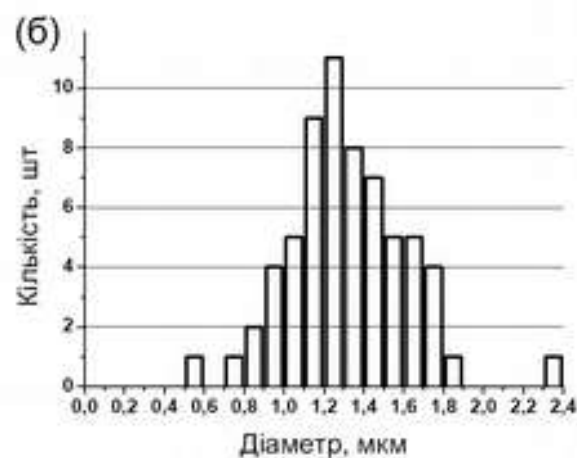
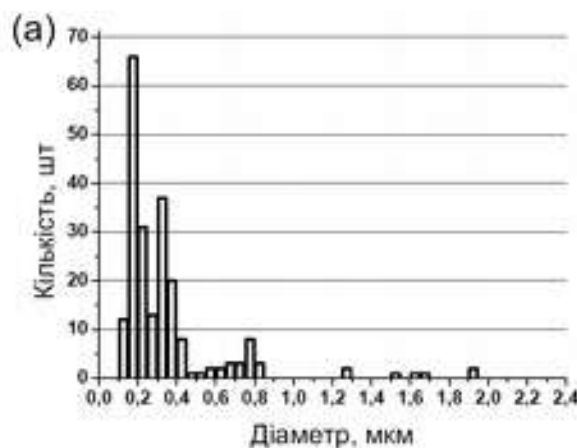


Рис.5.19 Гістограми залежності кількості острівців від їх діаметру для (а) товстої плівки титану (~3нм), відпаленої при 450°C та (б) товстої плівки хрому (~3нм), відпаленої при 550°C [Error: Reference source not found].

5.7. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001), вкритою плівками титану

Для дослідження процесу утворення зв'язків Ti з підкладинкою чи з киснем було вибрано ІЛ Ti M_1 . Досліджувалися два типи плівок: товсті ~0,6 нм та тонкі ~ 0,2 нм. Товсті плівки вивчалися з метою спостереження процесу окислення Ti з мінімальним впливом підкладинки.

На рис.5.20 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 7×10^6 Л (г) тонкої плівки титана на поверхні Si(001) в молекулярному кисні при кімнатній температурі.

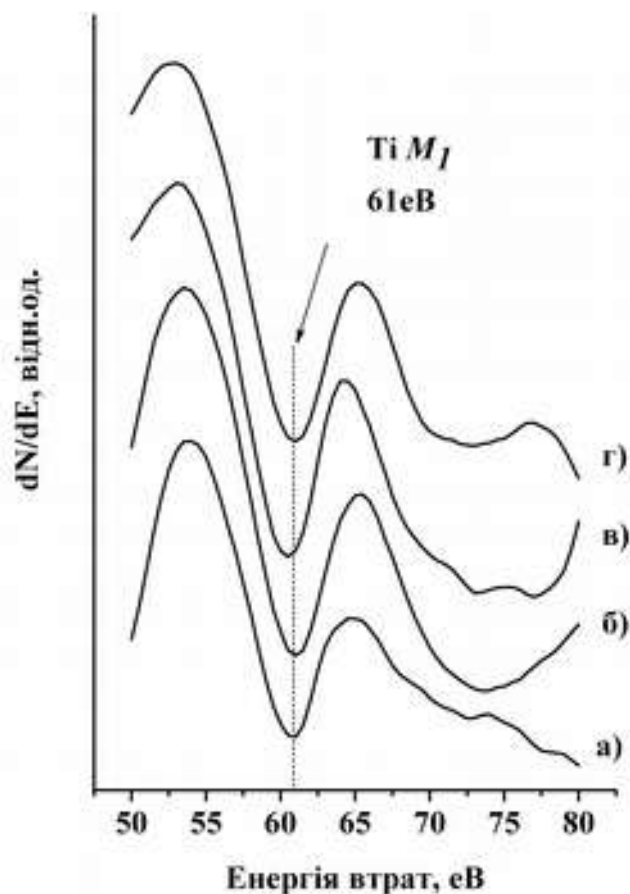


Рис.5.20. Ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з ІЛ $Ti M_1$ для тонкої плівки титана на поверхні Si(001) (а), товстої плівки Ti (б) та після експозицій 10^4 Л (в) та 7×10^6 Л (г) тонкої плівки титана на поверхні Si(001) в молекулярному кисні.

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.

За допомогою іонізаційної спектроскопії були зняті іонізаційні лінії титану $L_{2,3}$ до та після експозиції 10^6 Л в атмосфері молекулярного кисню при кімнатній

температурі. На рис.5.21. наведено ділянки $dN(E)/dE$ іонізаційних спектрів з $L_{2,3}$ лінією титану для товстої плівки титану (~ 5 нм) до та після окислення.

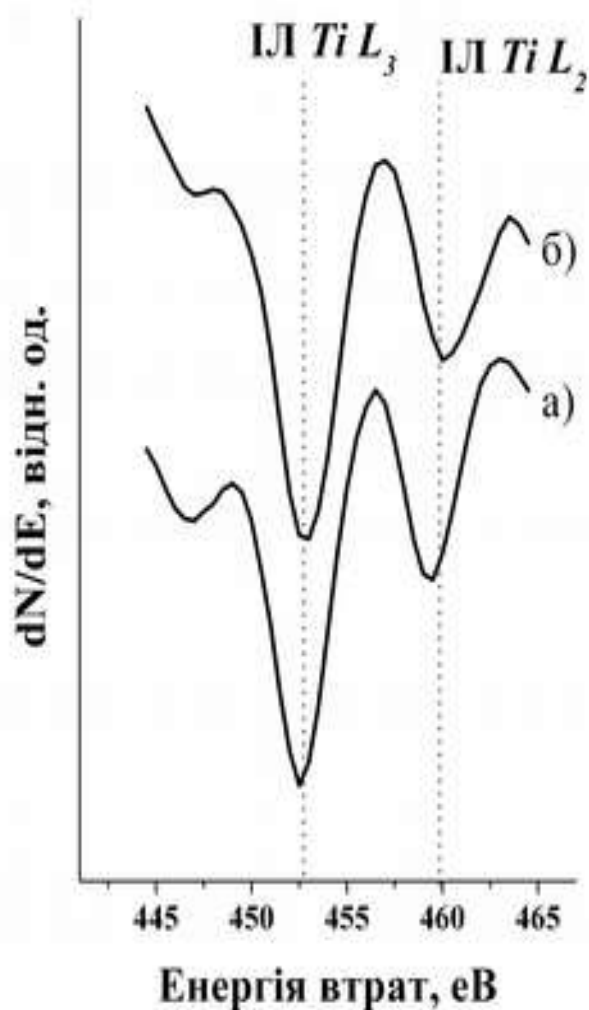


Рис.5.21. Іонізаційні лінії товстої плівки титану (~ 5 нм) $L_{2,3}$ до та після окислення: а) Si+Ti; б) Si + Ti + O₂ 10⁶ Л.

На рис.5.22(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 $M_{2,3}$.

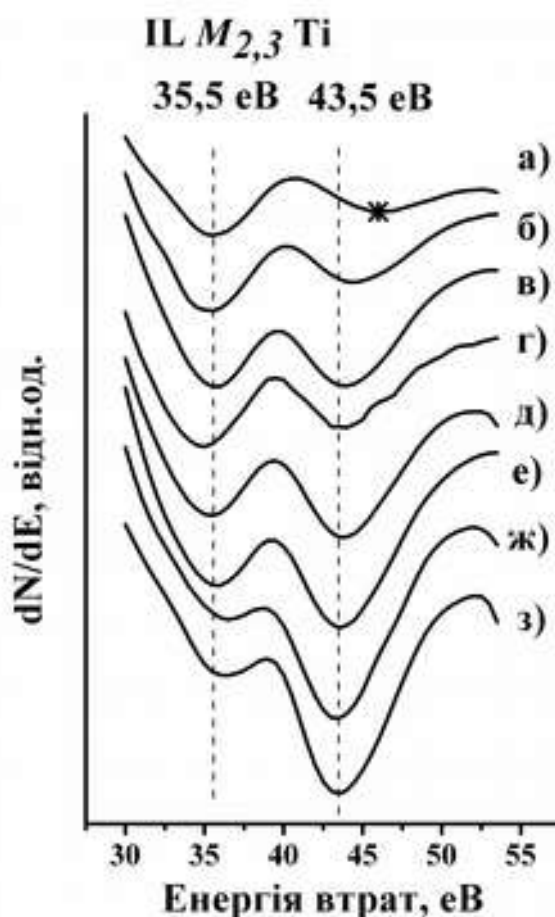


Рис.5.22. Іонізаційні лінії $Ti\ M_{2,3}$: а) поверхня $Si(001)$ з субмоношаровою плівкою Ti , б) після окислення в атмосфері молекулярного кисню $Si + Ti + O_2\ 0,5\ Л$; в) $Si + Ti + O_2\ 1\ Л$; г) $Si + Ti + O_2\ 5\ Л$; д) $Si + Ti + O_2\ 10\ Л$; е) $Si + Ti + O_2\ 50\ Л$; ж) $Si + Ti + O_2\ 5 \times 10^3\ Л$; з) $Si + Ti + O_2\ 5 \times 10^6\ Л$ [Error: Reference source not found].

Після експозиції в атмосфері молекулярного кисню $0,5\ Л$ (рис.5.22(б)) спостерігається поява додаткового мінімуму в енергетичному спектрі з енергією втрат $43,5\ eV$. Із подальшим збільшенням експозиції інтенсивність цього піку збільшується (рис.5.22(в) – 5.22(з)). Такі зміни в енергетичному спектрі іонізаційної лінії $Ti\ M_{2,3}$ можуть бути пов'язані із утворенням оксиду титану [Error: Reference source not found, Error: Reference source not found, Error: Reference source not found].

Висновки до розділу 5

1. Вперше спостережено факт появи оксидів кремнію та хрому в системі 1 МШ Cr/Si(001) при витримках в молекулярному кисні на багато порядків менших, ніж на чистих поверхнях Si(001) та на поверхнях товстих плівок хрому.
2. Показано, що для визначення хімічного стану атомів хрому на поверхні кремнію може бути використано іонізаційну лінію Cr $M_{2,3}$.
3. Доведено, що коефіцієнт прилипання для молекулярного кисню на поверхні Si(001), вкритій субмоношаровим покриттям хрому, сягає ~ 0.1 . Це на три порядки перевищує відповідну величину для чистої поверхні Si(001).
4. Показано, що взаємодифузія на границі розділу системи Cr/Si(001) починається при температурах більших за 400 °С.
5. Встановлено, що після відпалу системи Cr/Si(001) при $T = 450$ °С максимальне значення коефіцієнту прилипання зменшується з ~ 0.1 до ~ 0.04 .
6. Показано, що при відпалі кремнію, вкритого субмоношаровим покриттям титану чи хрому, утворюються острівцеві плівки. Визначено, що острівці в отриманих плівках складаються з дисиліцидів титану та хрому відповідно. В результаті відпалу субмоношарового покриття Ti на поверхні Si утворюються острівці з характерними розмірами ~ 150 нм та ~ 350 нм.
7. Вперше отримані ІЛ титану M_I та $M_{2,3}$.
8. Відсутні зміни в іонізаційних лініях титану M_I та $L_{2,3}$ після окислення в атмосфері молекулярного кисню при експозиції 10^6 Л.
9. Вперше було продемонстровано, що за допомогою співвідношення параметрів сателітів оже-ліній Ti(354 eV) та Ti(364 eV) титану, нанесеного на поверхню кремнію, можна отримати інформацію про стехіометрію оксидів титану в системі Si(001)–Ti–O₂.

Результати, що подані автором дисертації в розділі 5, висвітлені в [Error: Reference source not found – Error: Reference source not found, Error: Reference source not found – Error: Reference source not found].

ВИСНОВКИ

1. Вперше одержано методом іонізаційної спектроскопії ІЛ стибію $Sb N_{4,5}$ з енергію втрат 33,5 еВ, титану M_I 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 $Si L_{2,3}$ до системи $Si_{1-x}Ge_x$. Експериментально встановлено, 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 чистій поверхні кремнію $Si(001)$.
4. Вперше спостережено факт появи оксидів кремнію та хрому в системі 1 МШ $Cr/Si(001)$ при витримках в молекулярному кисні на вдвічі менших, ніж на чистих поверхнях $Si(001)$ та на поверхнях товстих плівок хрому.
5. Показано, що для визначення хімічного стану атомів хрому на поверхні кремнію $Si(001)$ можна використовувати іонізаційну лінію $Cr M_{2,3}$.
6. При окисленні 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 Ti та Cr на поверхні $Si(001)$ виступають в якості пришвидчувача процесу окислення. Каталітичні властивості субмоношарової плівки титану слабші, ніж відповідної плівки хрому.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 . Коваль І.П. Взаємодія молекулярного кисню з поверхнею Si(001) вкритою моношарами хрому та титану. / І.П. Коваль, Ю.А. Ленъ, М.Г. Находкін, М.О. Свішевський, М.Ю. Яковенко // Український фізичний журнал. – 2015. – Т.60, № 1. – С.48 – 53.
- 2 . Бутарєв К.О. Перетворення в субмоношарових покриттях хрому та титану на поверхні Si(001) / К.О. Бутарєв, І.П. Коваль, Ю.А. Ленъ, М.Г. Находкін // Журнал нано- та електронної фізики. – 2013. – Т.5, № 1. – 01025(4сс).
- 3 . Бутарєв К.О. Вплив відпалу на окислення субмоношарової плівки Cr на Si(001) / К.О. Бутарєв, І.П. Коваль, Ю.А. Ленъ, М.Г. Находкін // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2012. – Випуск № 4. – С.239 – 242.
- 4 . Безпалій Є.В. Стимульоване оксидування поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття хрому / Є.В. Безпалій, І.П. Коваль, Ю.А. Ленъ, 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 Si(001), вкритою субмоношаром хрому / І.П. Коваль, Ю.А. Ленъ, 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. Ленъ, 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. Ленъ, 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. Ленъ, 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. Лен, 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 XIIIITH 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 наноостровками силицидов переходных металлов / К.А. Бутарев, И.Ф. Коваль, Ю.А. Лен, 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 XIITH 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 субмоносарових 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. Butariev K.A. Transformation in submonolayer coverage of chromium and titanium on Si(001) surface after annealing / K.A. Butariev, 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 субмоносаром 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 субмонокристаллических слоев хрома на поверхности Si(001) / И.Ф. Коваль, Ю.А. Лен, 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 субмонокристаллическим покриттям хрому / І.П. Коваль, Ю.А. Лен, 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 субмонокристаллическим хрому / Є.В. Безпалій, І.П. Коваль, Ю.А. Лен, 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 Вi на грани (001) кремния и формирование оксидов на этой поверхности в присутствии субмолекулярных покрытий / И.Ф. Коваль, Ю.А. Лень, Н.Г. Находкин, М.Н. Сторчак // Нанопизика и наноэлектроника. Сборник тезисов VI Международного украинско-российского семинара “Нанопизика и наноэлектроника”, Сентябрь, 26 – 28, 2005, Киев, Украина. – С.30 – 31.
30. Коваль I.П. Взаємодія кисню з покритою сурмою поверхнею Si(001) / I.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості. Тези конференції “Нансис-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.
33. International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0 [Електронний ресурс] // EXECUTIVE REPORT. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: https://www.dropbox.com/sh/3jfh5fq634b5yqu/AADYT8V2Nj5bX6C5q764kUg4a?dl=0&preview=0_2015+ITRS+2.0+Executive+Report.pdf.
34. Zandvliet H.J.W. Energetics of Si(100). / H.J.W. Zandvliet. // Reviews of Modern Physics. – 2000. – V.72, № 2. – P.593 – 601.

35. Hammers R.J. Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces. / R.J. Hammers, Wang Yajun // *Chem.Rev.* – 1996. – V.96, № 4. – P.1261 – 1290.
36. Коваль И.Ф. Ионизационная спектроскопия окислов кремния в системе (100)Si:Cs-O. / И.Ф. Коваль, П.В. Мельник, М.Г. Находкин, С.М. Гойса // *Физика твердого тела.* – 1978. – Т.20, № 10. – С.3070 – 3075.
37. Koval I.F. Interaction of O₂ with the Bi/Si(001) system: from passivation to promoted oxidation. / I.F. Koval, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin, M.Yu. Pyatnitsky, T.V. Afanasieva // *Surface Science.* – 1997. – V.384, № 1–2. – P.L844 – L847.
38. Barba D. Blocking germanium diffusion inside silicon dioxide using a co-implanted silicon barrier / D. Barba, C. Wang, A. Nélis, G. Terwagne, F. Rosei // *Journal of Applied Physics.* – 2018. – V.123, № 16. – Article 161540 – 6.
39. Frigge T. Nanoscale heat transport from Ge hut, dome, and relaxed clusters on Si(001) measured by ultrafast electron diffraction / T. Frigge, B. Hafke, V. Tinnemann, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen // *Applied Physics Letters.* – 2015. – V.106, № 5. – Article 053108 – 4.
40. Arapkina L.V. On atomic structure of Ge huts growing on the Ge/Si(001) wetting layer / L.V. Arapkina, V.A. Yuryev // *Journal of Applied Physics.* – 2013. – V.114, № 10. – Article 104304 – 10.
41. Ghosh A. Growth, structural, and electrical properties of germanium-on-silicon heterostructure by molecular beam epitaxy / A. Ghosh, M.B. Clavel, P.D. Nguyen, M.A. Meeker, G.A. Khodaparast, R.J. Bodnar, M.K. Hudait // *AIP Advances.* – 2017. – V.7, № 8. – Article 095214 – 15.
42. Shklyaev A.A. Raman and photoluminescence spectroscopy of SiGe layer evolution on Si(100) induced by dewetting / A.A. Shklyaev, V.A. Volodin, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat // *Journal of Applied Physics.* – 2018. – V.123, № 15. – Article 015304 – 8.

43. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392с.
44. Wedler G. Intrinsic stress upon Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001). / G. Wedler, J. Walz, T. Hesjedal, E. Chilla, R. Koch. // Surface Science. – 1998. – V.402 – 404. – P.290 – 294.
45. Nurminen L. Reconstruction and intermixing in thin Ge layers on Si(001) / L. Nurminen, F. Tavazza, D. P. Landau, A. Kuronen., K. Kaski // Physical Review B. – 2003. – V.68, № 8. – P.085326: 1-10.
46. Yam V. Kinetics of the heteroepitaxial growth of Ge on Si(001) / V. Yam, V. Le. Thanh, P. Boucaud, D. Debarre, D. Bouchier // J.Vac.Sci.Technol. B. – 2002. – V.20, № 3. – P. 1251 – 1258.
47. Yam V. Photoluminescence study of a bimodal size distribution of Ge/Si(001) quantum dots / V. Yam, V. Le. Thanh, Y. Zheng, P. Boucaud, D. Bouchier // Physical Review B. – 2001. – V.63, № 3. – 033313.
48. Wu F. Ge-induced reversal of surface stress anisotropy on Si(001) / F. Wu, M.G. Lagally // Physical Review Letters. – 1995. – V.75, № 13. – P.2534–2537.
49. Voigtlander B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth / B. Voigtlander // Surface Science Reports. – 2001. – V.43, № 5–8. – P.127–254.
50. Nikiforov A.I. Initial stage growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers and Ge quantum dot formation on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ surface by MBE / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky, O.P. Pchelyakov // Nanoscale Research Letters. – 2012. – V.7, № 10. – P.561–565
51. Voigtlander B. Evolution of the strain relaxation in a Ge layer on Si(001) by reconstruction and intermixing / B. Voigtlander, M. Kastner // Physical Review B. – 1999. – V.60, № 15. – P.R5121 – R5124.
52. Wang Y.P. Optimized Si-Cap Layer Thickness for Tensile-Strained-Si/Compressively Strained SiGe Dual-Channel Transistors in 0.13

- μm Complementary Metal Oxide Semiconductor Technology. / Y.P. Wang, S.L. Wu, S.J. Chang // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 44, № 40. – P. L1248–L1251.
53. Jung J. Implementation of both high-hole and electron mobility in strained Si/strained $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ on relaxed $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < y$) virtual Substrate / J. Jung, M.L. Lee, S. Yu, E.A. Fitzgerald, D.A. Antoniadis // IEEE Electron Device Letters. – 2003. – V.24, № 7. – P.460 – 462.
54. Шахнович И. Технология уровня 65 нм: хроника событий. / И. Шахнович // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – Т.10, № 8. – С.120 – 123.; <http://www.intel.com/cd/corporate/techtrends/emea/rus/210455.htm>
55. Prabhakaran K. Bonding partner change reaction in oxidation of Ge on Si(001): Observation of two step formation of SiO_2 . / K. Prabhakaran, T. Ogino // Applied Physics Letters. – 1994. – V.64, № 14. – P.1839 – 1841.
56. Boishin G. XPS study of oxygen interaction with a Ge-covered Si(100) surface / G. Boishin, G. Tyuliev, L. Surnev // Surface Science. – 1994. – V.303, № 3. – P.333–340.
57. Surnev S. Oxygen adsorption on a Ge dosed Si(100) surface. / S. Surnev // Surface Science. – 1992. – V.278, № 3. – P.375 – 382.
58. Fukuda T. Oxygen adsorption on Ge-covered Si(100) surfaces. / T. Fukuda, T. Ogino // Surface Science. – 1996. – V.357–358. – P.748 – 752.
59. Fukuda T. Initial oxygen interaction between Ge(100) and Ge/Si(100) surfaces compared by scanning tunneling microscopy. / T. Fukuda // Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. – V.38, Part 2, № 12A. – P.L1450– L1452.
60. Surnev S. Interaction of oxygen with a Ge-covered Si(100) surface. / S. Surnev // Surface Science. – 1993. – V.282, № 3. – P.10–16.
61. Surnev L. Oxygen adsorption on a Ge(100) surface. I. Clean surface / L. Surnev, M. Tikhov // Surface Science. – 1982. – V.123, № 2-3. – P.505 – 518.

62. Brewer L. Thermodynamic Properties of the Oxides and their Vaporization Processes / L. Brewer // Chem.Rev. – 1953. – V.52, № 1. – P.1–75.
63. Lever R.F. Orientation-dependent sticking coefficient in the germanium-oxygen system / R.F. Lever // Surface Science. – 1968. – V.9, № 2. – P.370 – 373.
64. Frantsuzov A.A. Temperature dependence of oxidation rate in clean Ge(111) / A.A. Frantsuzov, N.I. Makrushin // Surface Science. – 1979. – V.40, № 2. – P.320-342.
65. Joyce B.A. An investigation of silicon-oxygen interactions using Auger electron spectroscopy / B.A. Joyce, J.H. Neave // Surface Science. – 1971. – V.27, № 3. – P.499–515.
66. Keim E.G. Adsorption of atomic oxygen (N_2O) on a clean Si(100) surface and its influence on the surface state density: A comparison with O_2 / E.G. Keim, L. Wolterbeek, A. Van Silfhout // Surface Science. – 1987. – V.180, № 2 – 3. – P.565–598.
67. D'Evelyn M.P. Kinetics of the adsorption of O_2 and of the desorption of SiO on Si(100): A molecular beam, XPS, and ISS study / M.P. D'Evelyn, M.M. Nelson, T. Engel // Surface Science. – 1987. – V.186, № 1 – 2. – P.75–114.
68. Uhrberg R.I.G. Symmetric arsenic dimers on the Si(100) surface / R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, R.Z. Bachrach, J.E. Northrup // Physical Review Letters. – 1986. – V.56, № 5. – P.520–523.
69. Tromp R.M. Surface stress as a driving force for interfacial mixing / R.M. Tromp, A.W. Denier van der Gon, M.C. Reuter // Physical Review Letters. – 1992. – V.68, № 15. – P.2313–2316.
70. Cakmak M. Ab initio study of the one-monolayer Sb/Si(001) interface / M. Cakmak, R. Shaltaf, G.P. Srivastava, S. Ellialtioglu // Surface Science. – 2003. – V.532–535. – P.661 – 665.
71. Garni B. STM studies of the initial stages of growth of Sb on Si(100) surfaces. / B. Garni, I.I. Kravchenko, C.T. Salling // Surface Science. – 1999. – V.423, № 1. –

P.43 – 52.

72. Richter M. Surface extended x-ray adsorption fine structure studies of the Si(001) 2×1–Sb interface / M. Richter, J.C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K.E. Miyano, A.A. Baski, T. Kendelewicz, C.E. Bouldin, W. E. Spicer, C.F. Quate, and I. Lindau // J.Vac.Sci.Technol. A. – 1991. – V.9, № 3. – P.1951 – 1955.
73. Grant M.W. Dimer formation in monolayer antimony films deposited at room temperature on Si(100)-2x1. / M.W. Grant, P.F. Lyman, J.H. Hoogenraad, L.E. Seiberling // Surface Science. – 1992. – V.279, № 1–2. – P.L180 – L184.
74. Franklin G.E. High-resolution structural study of Bi on Si(001) / G.E. Franklin, S. Tang, J.C. Woicik, M.J. Bedzyk, A.J. Freeman, J.A. Golovchenko // Physical Review B. – 1995. – V.52, № 8. – P. R5515–R5518.
75. Pyatnitskii M.Yu. Effects of adsorbed bismuth on Si(001) surface electronic states. / M.Yu. Pyatnitskii, I.F. Koval', P.V. Mel'nik, N.G. Nakhodkin, T.V. Afanas'eva // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1996. – V. 32, № 3. – P.148–151.
76. Zhong Z.T. The passivating effect of Si(100)–As surface and the adsorption of oxygen / Z.T. Zhong, D.W. Wang, Y. Fan, C.F. Li // J.Vac.Sci.Technol. A. – 1989. – V.7, № 5. – P.1084 – 1089.
77. Rochet F. The As-terminated Si(001) surface and its oxidation in molecular oxygen: an Si 2p and As 3d core-level study with synchrotron radiation. / F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, W.N. Rodrigues, M. Sauvage, J.C. Boulliard, F. Sirotti, G. Panaccione // Surface Science. – 1995. – V.326, № 3. – P.229 – 242.
78. Bringans R.D. Surface bands for single-domain 2x1 reconstructed Si(100) and Si(100):As. Photoemission results for off-axis crystal / R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, M.A. Olmstead, R.Z. Bachrach // Physical Review B. – 1986. – V.34, № 10. – P.7447 – 7450.
79. Slijkerman W.F.J. Structural characterization of an Sb delta-doping layer in silicon. / W.F.J. Slijkerman, P.M. Zagwijn, J.F. van der Veen, A.A. van Gorkum, G.F.A. van de Walle // Applied Physics Letters. – 1989. – V.55, № 10. – P.963–965.

80. Jenkins S.J. Thermodynamic evidence for surfactant behaviour of Sb in the growth of Ge on Si (001). / S.J. Jenkins, G.P. Srivastava // Surface Science. – 1998. – V.398, № 3. – P.L308–L313.
81. Fortin-Deschênes M. Synthesis of Antimonene on Germanium / M. Fortin-Deschênes, O. Waller, T.O. Menteş, A. Locatelli, S. Mukherjee, F. Genuzio, et al. // Nano Lett. – 2017. – V.17, № 8. –P.4970–5
82. Mo Y.W. Precursor states in the adsorption of Sb₄ on Si(001). // Physical Review Letters. – 1992. – V.69, № 25. – P.3643–3646.
83. Mo Y.W. Direct determination of the reaction path of Sb₄ on Si(001) with scanning tunneling microscopy. // Physical Review B. – 1993. – V.48, № 23. – P.17233–17238.
84. Mitsui T. LEED structure analysis of Sb adsorbed Si(001) surface. / T. Mitsui, S. Hongo, T. Urano // Surface Science. – 2001. – V.482 – 485, Part 2. – P.1451 – 1456.
85. Saranin A.A. Scanning tunneling microscopy study of the c(4×4) structure formation in the sub-monolayer Sb/Si (100) system / A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Kotlyar, V.G. Lifshits, et al. // Japan Journal of Applied Physics. – 2001. – V.40, № 10. – P.6069–6072.
86. Dixon R.J. Structure and stability of the Si(001) c(4x4)-Sb surface. / R.J. Dixon, C.F. McConville, S.J. Jenkins, G.P. Srivastava // Physical Review B. – 1998. – V.57, № 20. – P.R12701–R12704.
87. Wasserfall J. Step topography of Si(001) vicinals, clean and after deposition of As, Sb and Bi. / J. Wasserfall, W. Ranke // Surface Science. – 1995. – V.331–333, Part B. – P.1099 – 1104.
88. Paliwal V.K. A phase diagram of the Sb/Si(001) interfacial system. / V.K. Paliwal, S.M. Shivaprasad // Surface Science. – 2004. – V.561, № 2–3. – P.L207–L212.
89. Paliwal V.K. A novel (8 × 4) superstructure as precursor to the c(4 × 4) phase during Sb/Si(001) desorption. / V.K. Paliwal, A.G. Vedeshwar, S.M. Shivaprasad // Surface

Science. – 2003. – V.540, № 2–3. – P.L617–L622.

90. Rowe J.E. Surface-state transitions of silicon in electron energy-loss spectra. / J.E. Rowe, H. Ibach // Physical Review Letters. – 1973. – V.31, № 2. – P.102–105.
91. Saranin A.A. Surface roughening at the one-monolayer Sb/Si(100) interface / A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Kotlyar et al. // Physical Review B. – 2002. – V.65, №3. – Article 033312.
92. Cricenti A. Occupied and unoccupied surface states on the single-domain Si(100):Sb-2x1 surface. / A. Cricenti, H. Bernhoff, B. Reihl // Physical Review B. – 1993. – V.48, № 15. – P.10983–10986.
93. Cricenti A. Si(100)1x1-Sb and Si(100)2x1-Sb surfaces studied with angle-resolved photoemission and surface differential reflectivity. / A. Cricenti, S. Selci, A.C. Felici, L. Ferrari, G. Contini, G. Chiarotti // Physical Review B. – 1993. – V.47, № 23. – P.15745– 15749.
94. Rich D.H. Adsorption and interaction of Sb on Si(001) studied by scanning tunneling microscopy and core-level photoemission / D.H. Rich, F.M. Leibsle, A. Samsavar, E.S. Hirschorn, et al.// Physical Review B. – 1989. – V.39, № 17. – P.12758–12763.
95. Hanada T. Study of successive phase transitions of the Si(001)-Bi surface by RHEED / T. Hanada, M. Kawai // Surface Science. – 1991. – V.242, № 1–3. – P.137 – 142.
96. Fan W.C. Determination of a Bi-induced (1x1) structure of the Si(100) surface / W.C. Fan, N.J. Wu, A. Ignatiev // Physical Review B. – 1992. – V.45, № 24. – P.14167 – 14170.
97. Афанасьєва Т.В. Адсорбція елементів V групи та кисню на поверхні Si(001)2x1. 1. Адсорбція As, Sb і Bi. / Т.В. Афанасьєва, І.П. Коваль, М.Г. Находкін, М.Ю. П'ятницький // Український фізичний журнал. – 1999. – Т.44, № 9. – С.1133 – 1141.

98. Ионизационная спектроскопия / Н.Г. Находкин, П.В. Мельник, В.Н. Лысенко, И.Ф. Коваль та ін.. – К.: Либідь, 1992. – 212 с.
99. Bringans R.D. Interface formation of GaAs with Si(100), Si(111), and Ge(111): Core-level spectroscopy for monolayer coverages of GaAs, Ga, and As. / R.D. Bringans, M.A. Olmstead, R.I.G. Uhrberg, R.Z. Bachrach // Physical Review B. – 1987. – V.36, № 18. – P.9569 – 9580.
100. Rich D.H. Sb-induced bulk band transitions in Si(111) and Si(001) observed in synchrotron photoemission studies. / D.H. Rich, T. Miller, G.E. Franklin, T.-C. Chiang // Physical Review B. – 1989. – V.39, № 2. – P.1438 – 1441.
101. Bringans R.D. Atomic-step rearrangement on Si(100) by interaction with arsenic and the implication for GaAs-on-Si epitaxy / R.D. Bringans, D.K. Biegelsen, L.-E. Swartz // Physical Review B. – 1991. – V.44, № 7. – P.3054 – 3063.
102. Xiang B. Synthesis and field emission properties of TiSi₂ nanowires / B. Xiang, Q.X. Wang, Z. Wang, X.Z. Zhang, L.Q. Liu, J. Xu, D.P. Yu // Applied Physics Letters. – 2005. – V.86, № 24. – 243103.
103. He Z. Endotaxial silicide nanowires / Z. He, D.J. Smith, P.A. Bennett // Physical Review Letters. – 2004. – V.93, № 25. – 256102.
104. Li C.P. Metal silicide/silicon nanowires from metal vapor vacuum arc implantation / C.P. Li, N. Wang, S.P. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee // Advanced Materials. – 2002. – V.14, № 3. – P.218 – 221.
105. Luo J. Novel synthesis of Pt₆Si₅ nanowires and Pt₆Si₅–Si nanowire heterojunctions by using polycrystalline Pt nanowires as templates. / J. Luo, L. Zhang, J. Zhu // Advanced Materials. – 2003. – V.15, № 7–8. – P.579 – 581.
106. Galkin N.G. Properties of CrSi₂ nanocrystallites grown in a silicon matrix / N.G. Galkin, L. Dozsa, T.V. Turchin, D.L. Goroshko, et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V.19, № 50. – 506204.
107. Thomas J. Nanostructure and thermoelectric properties of ReSi_{2±x} thin films / J. Thomas, D. Hofman, C. Kleint, J. Schumann, K. Wetzig // Analytical and

Bioanalytical Chemistry. – 2002. – V.374, № 4. – P.695 – 698.

108. Balashev V.V. Study of ultrathin iron silicide films grown by solid phase epitaxy on the Si(001) surface / V.V. Balashev, V.V. Korobtsov, T.A. Pisarenko, E.A. Chusovitin, K.N. Galkin // Physics of the Solid State. – 2010. – V.52, №2. – P.397 – 403.
109. Tao M. Negative Schottky barrier between titanium and n-type Si(001) for low-resistance ohmic contacts / M. Tao, D. Udeshi, S. Agarwal, E. Maldonado, W.P. Kirk // Solid-State Electronics. – 2004. – V.48, № 2. – P.335 – 338.
110. Nolting W. Detection of silicide formation in nanoscale visualization of interface electrostatics / W. Nolting, C. Durcan, V.P. LaBella // Applied Physics Letters. – 2017. – V.110, № 14. – Article 141606–5.
111. De Bosscher W. The influence of silicide formation on the barrier height of Ti/Si MIS Schottky barriers / W. De Bosscher, R.L. Van Meirhaeghe, P.L. Hanselaer, L. Caenepeel, W.H. Laflere, F. Cardon // Semiconductor Science and Technology. – 1986. – V.1, № 6. – P.376 – 382.
112. Taubenblatt M.A. Silicide and Schottky barrier formation in the Ti-Si and the Ti-SiO_x-Si systems / M.A. Taubenblatt, C.R. Helms // Journal of Applied Physics. – 1982. – V.53, № 9. – P.6308 – 6315.
113. Simunek A. Si L-emission band of CrSi₂ / A. Simunek, G. Wiech // Solid State Communications. – 1996. – V.98, № 5. – P.435–437.
114. Heck C. Thin film silicon compound growth mechanisms: CrSi₂/Si(001) / C. Heck, M. Kusaka, M. Hirai, M. Iwami, Y. Yokota // Thin Solid Films. – 1996. – V.281–282. – P.94 – 97.
115. Ohta R.L. Fabrication of Ti-Si-Ti metal-semiconductor-metal photodetectors using low temperature rapid thermal annealing / R.L. Ohta, C.E. Viana, N.I. Morimoto, B.H.V. Borges // Journal Integrated Circuits and Systems. – 2007. – V.2, № 2. – P.85 – 88.

116. d'Heurle F.M. Silicide interfaces in silicon technology / F.M. d'Heurle // Journal of Electronic Materials. – 1998. – V.27, №11. – P.1138 – 1147.
117. De Schutter B. Texture in thin film silicides and germanides: A review / B. De Schutter, K. De Keyser, C. Lavoie, C. Detavernier // Applied Physics Reviews. – 2016. – V.3, № 3. – Article 031302–34.
118. Zou C. Synthesis and electrical properties of TiSi₂ nanocables / C. Zou, X. Zhang, J. Jing, J. Zhang, Z. Liao, D. Yu // Applied Physics Letters. – 2008. – V.92, № 25. – Article 253102–3.
119. He Z. Epitaxial titanium silicide islands and nanowires / Z. He, M. Stevens, D.J. Smith, P.A. Bennett // Surface Science. – 2003. – V.524, № 1–3. – P.148–156.
120. Stevens M. Structure and orientation of epitaxial titanium silicide nanowires determined by electron microdiffraction / M. Stevens, Z. He, D.J. Smith, P.A. Bennett // Journal of Applied Physics. – 2003. – V.93, № 9. – P. 5670–5674.
121. Szczech J.R. Single-crystal semiconducting chromium disilicide nanowires synthesized via chemical vapor transport / J.R. Szczech, A.L. Schmitt, M.J. Bierman, S. Jin // Chemistry of Materials. – 2007. – V.19, № 13. – P.3238 – 3243.
122. Zhou F. Determination of transport properties in chromium disilicide nanowires via combined thermoelectric and structural characterizations / F. Zhou, J. Szczech, M.T. Pettes, A.L. Moore, S. Jin, L. Shi // Nano Letters. – 2007. – V.7, № 6. – P.1649 – 1654.
123. Seo K. Synthesis and electrical properties of single crystalline CrSi₂ nanowires / K. Seo, K.S.K. Varadwaj, D. Cha, J. In, J. Kim, J. Park, B. Kim // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V.111, № 26. – P. 9072 – 9076.
124. Ishiyama K. Direct observation of adsorption reactions of Ti on Si(001)-2x1 by scanning tunneling microscopy. / K. Ishiyama, Y. Taga, A. Ichimiya // R&D Review of Toyota CRDL. – 1996. – V.31, № 1. – P.1 – 7.
125. Ishiyama K. Reactive adsorption and diffusion of Ti on Si(001) by scanning tunneling microscopy / K. Ishiyama, Y. Taga, A. Ichimiya // Physical Review B. –

1995. – V.51, № 4. – P.2380 – 2386.
126. Ishiyama K. Adsorption reactions of Ti/Si(001) by variable-temperature STM. / K. Ishiyama, Y. Taga, A. Ichimiya // Surface Science. – 1996. – V.357-358. – P.28-31.
127. Shudo K. Titanium-induced charge of Si(001) surface dependent on local configuration / K. Shudo, T. Aoki, S. Ohno, K. Yamazaki, F. Nakayama, M. Tanaka, T. Okuda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kakizaki, M. Uchiyama // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena – 2014. – V.192. – P.35–39.
128. Briquet L.G.V. First principles investigation of Ti adsorption and migration on Si(100) surfaces. / L.G.V. Briquet, T. Wirtz, P. Philipp // Journal of Applied Physics. – 2013. – V.114, № 24. – P.243505.
129. Añez R. Periodic DFT study of Ti deposition on defective Si(100) surfaces / R. Añez, A. Sierraalta, L. Díaz, A. Bastardo, D. Coll // Applied Surface Science. – 2015. – V.335. – P.160–166.
130. Añez R., San-Miguel M.A., Sanz J.F. Study of the TiSi interface formed by Ti deposition on a clean Si (100) surface A periodic DFT study. / R. Añez, M.A. San-Miguel, J.F. Sanz // Surface Science. – 2012. – V.606, № 7 – 8. – P.754–761.
131. Bost M.C. An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide / M.C. Bost, J.B. Mahan // Journal of Applied Physics. – 1988. – V.63, № 3. – P.839 – 844.
132. Galkin N.G. Optical and photospectral properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si(111). / N.G.Galkin, A.M. Maslov, A.V. Konchenko // Thin Solid Films. – 1997. – V.311, № 1–2. – P.230 – 238.
133. Heck C. Thin film silicon compound growth mechanisms: CrSi₂/Si(001) / C. Heck, M. Kusaka, M. Hirai, M. Iwami, Y. Yokota // Thin Solid Films. – 1996. – V.281–282. – P.94 – 97.
134. Bower R.W. Growth kinetics observed in the formation of metal silicides on silicon / R.W. Bower, J.W. Mayer // Applied Physics Letters. – 1972. – V.20, № 9. – P.359 –

135. Milgram A.A. Electrical and structural properties of mixed chromium and silicon monoxide films. / A.A. Milgram, C.-S. Lu // Journal of Applied Physics. – 1968. – V.39, № 9. – P.4219 – 4224.
136. Haderbache L. Molecular beam epitaxy of monotype CrSi₂ on Si(111). / L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner // Surface Science. – 1989. – V.209, № 3. – P.L139–L143.
137. Filonenko O. Structure of thin CrSi₂ films on Si(001). / O. Filonenko, M. Falke, H. Hortenbach, A. Henning, G. Beddies, H.-J. Hinneberg // Applied Surface Science. – 2004. – V.227, № 1 – 4. – P.341 – 348.
138. Shreter U. Chromium silicide formation by ion mixing. / U. Shreter, F.C.T. So, M.A. Nicolet // Journal of Applied Physics. – 1984. – V.55, № 10. – P.3500 – 3504.
139. Powder Diffraction File, Joint Committee for Powder Diffraction Standards, ICDD Copyright (c), PDF-2 Sets 1–43 database, 1993, Card 35-781.
140. Blaha P. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. / P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey // Computer Physics Communications. – 1990. – V.59, № 2. – P.399 – 415.
141. Agarwal S. Surface morphology and the phase formation at Cr/Si system. / S. Agarwal, A. Jain, C. Lal, V. Ganesan, I.P. Jain // Applied Surface Science. – 2007. – V.253, № 10. – P.4721 – 4726.
142. Merabet A. The effect of the rapid thermal annealing on the interdiffusion and the reaction at the interface of the binary system Cr/Si. / A. Merabet // Materials Science and Engineering B. – 2004. – V.114–115. – P.214 – 217.
143. Gas P. Boron, phosphorus, and arsenic diffusion in TiSi₂ / P. Gas, V. Deline, F.M. d’Heurle, A. Michel, G. Scilla // Journal of Applied Physics. – 1986. – V.60, № 5. – P.1634 – 1639.
144. Yang T.H. Formation of Ti silicide nanocrystals in the amorphous interlayers in ultrahigh-vacuum-deposited Ti thin films on (001)Si. / T.H. Yang, K.S. Chi, L.J. Chen

// Journal of Applied Physics. – 2005. – V.98, № 3. – 034302.

145. del Giudice M. Silicide formation at the Ti/Si(111) interface: Room-temperature reaction and Schottky-barrier formation. / M. del Giudice, J.J. Joyce, M.W. Ruckman, J.H. Weaver // Physical Review B. – 1987. – V.35, № 12. – P.6213 – 6221.
146. Wang M.H. Identification of the first nucleated phase in the interfacial reactions of ultrahigh vacuum deposited titanium thin films on silicon. / M.H. Wang, L.J. Chen // Applied Physics Letters. – 1991. – V.58, № 5. – P.463–465.
147. Wang M.H. Phase formation in the interfacial reactions of ultrahigh vacuum deposited titanium thin films on (111)Si. / M.H. Wang, L.J. Chen // Journal of Applied Physics. – 1992. – V.71, № 12. – P.5918 – 5925.
148. Butz R. Chemical and structural aspects of reaction at the Ti/Si interface. / R. Butz, G.W. Rublowff, T.Y. Tan, P.S. Ho // Physical Review B. – 1984. – V.30, № 10. – 5421 – 5429.
149. Chambers S.A. Silicide formation at the Ti/Si(111) interface: Diffusion parameters and behavior at elevated temperatures. / S.A. Chambers, D.M. Hill, F. Xu, J.H. Weaver // Physical Review B. – 1987. – V.35, № 2. – 634 – 640.
150. Avila J. Fe/Si(111) interface formation studied by photoelectron diffraction / J. Avila, A. Mascaraque, C. Teodorescu, E.G. Michel, M.C. Asensio // Surface Science. – 1997. – V. 377–379. – P.856 – 860.
151. Kataoka K. Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a Si(111) surface: Schematic phase diagram. / K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake, H. Daimon // Physical Review B. – 2006. – V.74, № 15. – 155406.
152. Jeon H. Dependence of the C49–C54 TiSi_2 phase transition temperature on film thickness and Si substrate orientation. / H. Jeon, G. Yoon, R.J.Nemanich // Thin Solid Films. – 1997. – V.299, № 1–2. – P.178 – 182.
153. Roy R.A., In situ x-ray diffraction analysis of the C49–C54 titanium silicide phase transformation in narrow lines / R.A. Roy, L.A. Clevenger, Jr.C. Cabral, K.L. Saenger, S. Brauer, J. Jordan-Sweet, J. Bucchignano, G.B. Stephenson, G. Morales,

- K.F. Ludwig // Applied Physics Letters. – 1995. – V.66, № 14. – P.1732 – 1734.
154. Grimaldi M.G. Reduction of the C49-C54 TiSi_2 phase transformation temperature by reactive Ti deposition. / M.G. Grimaldi, F. La Via, V. Raineri // Europhys. Lett. – 1993. – V.40, № 5. – P.581 – 586.
155. Zhang S-L., Ostling M. Metal silicides in CMOS technology: past, present, and future trends. / S-L. Zhang, M. Ostling // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2003. – V.28, № 1. – P.1 – 129.
156. Bhaskaran M. Characterization of C54 titanium silicide thin films by spectroscopy, microscopy and diffraction / M. Bhaskaran, S. Sriram, K.T. Short, D.R.G. Mitchell, A.S. Holland, G.K. Reeves // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V.40, № 17. – P. 5213 – 5219.
157. Standard JCPDS Diffraction Pattern № 44-1294 (hexagonal Ti), JCPDS-International Center for Diffraction Data, PDF-2 Data-base, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 19073-3273.
158. Mann R.W. The C49 to C54- TiSi_2 transformation in self-aligned silicide applications. / R.W. Mann, L.A. Clevenger, Q.Z. Hong // Journal of Applied Physics. – 1993. – V.73, № 7. – P.3566 – 3568.
159. Raaijmakers I.J.M.M. A comparison of the reaction of titanium with amorphous and monocrystalline silicon. / I.J.M.M. Raaijmakers, K.-B. Kim // Journal of Applied Physics. – 1990. – V.67, № 10. – P.6255 – 6264.
160. Kirtikar A. Reactions at the titanium-silicon interface studied using hot-stage tem. / A. Kirtikar, R. Sinclair // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1992. – V.260, Symposium C. – P.227 – 232.
161. Ogawa S.-I. Interface microstructure of titanium thin-film/silicon single-crystal substrate correlated with electrical barrier heights / S.-I. Ogawa, T. Kouzaki, T. Yoshida, R. Sinclair // Journal of Applied Physics. – 1991. – V.70, № 2. – P.827 – 832.

162. Chaix-Pluchery J. Investigations of transient phase formation in Ti/Si thin film reaction. / J. Chaix-Pluchery, B. Chenevier, I. Matko, J.P. Senateur, F. La Via // Journal of Applied Physics. – 2004. – V.96, № 1. – P.361 – 368.
163. Vahakangas J. Initial growth of Ti on Si. / J. Vahakangas, Y.U. Idzerda, E.D. Williams, R.L. Park // Physical Review B. – 1986. – V.33, № 12. – 8716 – 8723.
164. Chen L.J. Solid state amorphization in metal/Si systems. / L.J. Chen // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2000 – V.29, № 5. – P.115 – 152.
165. Arranz A., Palacio C. The room temperature growth of Ti on sputter-cleaned Si(100): Composition and nanostructure of the interface. / A. Arranz, C. Palacio // Surface Science – 2005. – V.588, №1 – 3. – P.92 – 100.
166. Toramaru M. The local electronic properties and formation process of titanium silicide nanostructures on Si(001)-(2×1). / M. Toramaru, T. Iida, K. Sato, S. Ohno, K. Shudo, Y. Morikawa, M. Tanaka // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V.20, №48. – 485006 (1-7pp).
167. Shimizu H. Influence of Cr on initial thermal oxidation and its kinetics on Si(001) surfaces / H. Shimizu, T. Sato // Surface and Interface Analysis. – 2006 – V.38, № 4. – P.506 – 509.
168. Cros V. Interaction between chromium oxide and chromium silicide. / V. Cros, R.A. Pollak, K.N. Tu // Journal of Applied Physics. – 1983. – V.54, № 1. – P.258 – 259.
169. Ikemoto I. X-ray photoelectron spectroscopic studies of CrO₂ and some related chromium compounds / I. Ikemoto, K. Ishii, S. Kinoshita, H. Kuroda, M.A. Alario Franco, J.M. Thomas // Journal of Solid State Chemistry. – 1976. – V.17, № 4. – P.425 – 430.
170. Bower R.W. Growth kinetics observed in the formation of metal silicides on silicon / R.W. Bower, J.W. Mayer // Applied Physics Letters. – 1972. – V.20, № 9. – P.359 – 361.

171. Grunthaner P.J. Oxygen impurity effects at metal/silicide interfaces: Formation of silicon oxide and suboxides in the Ni/Si system. / P.J. Grunthaner, F.J. Grunthaner, D.M. Scott, M.-A. Nicolet, J.W. Mayer // J.Vac.Sci.Technol. – 1981. – V.19, № 3. – P.641 – 648.
172. Lien C.-D. Impurity effects in transition metal silicides. / C.-D. Lien, M.-A. Nicolet // J.Vac.Sci.Technol. B. – 1984. – V.2, № 4. – P.738 – 747.
173. Lien C.-D. Behavior and Influence of Oxygen in Chromium Silicide Formation. / C.-D. Lien, L.S. Wielunski, M-A. Nicolet, K.M. Stika // Thin Solid Films. – 1983. – V.104, № 1 – 2. – P.235 – 242.
174. Merchant P. Oxygen redistribution during sintering of Ti/Si structures. / P. Merchant, J. Amano // J.Vac.Sci.Technol. B. – 1984. – V.2, № 4. – P.762 – 765.
175. Okarnoto T. Titanium silicidation by halogen lamp annealing. / T. Okarnoto, K. Tsukarnoto, M. Shirnizu, T. Matsukawa // Journal of Applied Physics. – 1985. – V.57, № 12. – P.5251 – 5255.
176. Maa J.S. Backscattering analysis of the successive layer structures of titanium silicides. / J.S. Maa, C.J. Lin, J.H. Liu, Y.C. Liu // Thin Solid Films. – 1979. – V.64, № 3. – P.439 – 444.
177. Heintze M. Oxygen impurity effects on the formation of thin titanium silicide films rapid thermal annealing. / M. Heintze, A. Catana, P.E. Schmid, F. Levy, P. Stadelmann, P. Weiss // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1990. – V.23, № 8. – P.1076 – 1081.
178. Clement M. An AES study of the oxidation of TaSi_x after bombardment with Ar ions of different energies. / M. Clement, J.M. Sanz, J.M. Martinez-Duart // Surface and Interface Analysis. – 1990. – V.15, № 7. – P.440 – 446.
179. Carriere B. The early stages of oxygen adsorption on silicon surfaces as seen by electron spectroscopy / B. Carriere, J.P. Deville // Surface Science. – 1979. – V.80. – P.278 – 286.

180. Roth J.A. Application of Auger electron spectroscopy to studies of the silicon/silicide interface. / J.A. Roth, C.R. Crowell // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1978. – V.15, № 4. – P.1317 – 1324.
181. Broadbent E.K. Characterization of titanium silicide films formed by composite sputtering and rapid thermal annealing / E.K. Broadbent, A.E. Morgan, B. Coulman, I.-W. Huang, A.E.T. Kuiper // Thin Solid Films. – 1987. – V.151, № 1. – P.51 – 63.
182. Nemanich R.J. Reactions of thin-film titanium on smcon studied by Raman spectroscopy / R.J. Nemanich, R.T. Fulks, B.L. Stafford, H.A. Vander Plas // Applied Physics Letters. – 1985. – V.46, № 7. – P.670 – 672.
183. Beyers R. Thermodynamic considerations in refractory metal-silicon-oxygen systems / R. Beyers // Journal of Applied Physics. – 1984. – V.56, № 1. – P.147 – 152.
184. d’Heurle F. Oxidation of silicide thin films: TiSi_2 . / F. d’Heurle, E.A. Irene, C.Y. Ting // Applied Physics Letters. – 1983. – V.42, № 4. – P.361 – 363.
185. Еловигов С.С. Оже-электронная спектроскопия. / С.С. Еловигов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, №7. – С. 82 – 88 .
186. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
187. Бриггс Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М. Сих. – М.: Мир, 1989. – 600 с.
188. Oura K. Surface Science: An Introduction. / K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama. – Berlin: Springer, 2003. – 440 p.
189. Методы анализа поверхности / Под ред. А. Зандерны – М., Мир, 1979. – 582с.
190. Черепин В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – Киев: Наукова думка, 1982. – 400 с.
191. Harris L.A. Analysis of Materials by Electron-Excited Auger Electrons. / L.A. Harris // Journal of Applied Physics. – 1968. – V.39, № 3. – P.1419 – 1427.

192. Кораблев В.В. Электронная оже-спектроскопия. Курс лекций. / В.В. Кораблев – Л., ЛПИ, 1973. – 128с.
193. QUASES Software packages to characterize surface nano-structures by analysis of electron spectra [Електронний ресурс] // QUASES-IMFP-TPP2M Ver.3.0 – Режим доступа до ресурсу: <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>.
194. Атлас оже-спектров чистых материалов. Под ред. О.Д. Протопопова М.: Научно-исследовательский институт, 1984. – 115с.
195. Venables J.A. Nucleation and growth of thin films / J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken // Reports on Progress in Physics. – 1984. – V.47, № 4. – P.399 – 459.
196. П'ятницький М.Ю. Дослідження взаємодії висути з поверхнею кремнію (001): дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.04 – фізична електроніка / П'ятницький М.Ю. – Київ, 1997. – 123 с.
197. 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.
198. Watanabe H. Kinetics of initial layer-by-layer oxidation of Si(001) surfaces. / H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa // Physical Review Letters. – 1998. – V.80, № 2. – P.345 – 348.
199. Hoshino T., Tsuda M., Oikawa S., Ohdomari I. Theoretical consideration on dimer vacancy images in the STM observations of Si(001) surfaces in terms of the adsorption of O₂ molecules. / T. Hoshino, M. Tsuda, S. Oikawa, I. Ohdomari // Surface Science. – 1993. – V.291, № 3. – P.L763 – L767.
200. Атлас ионизационных спектров. // Коваль И.Ф., Лысенко В.Н., Мельник П.В., Находкин М.Г.; Под ред. Находкина Н.Г. – К.: Выща школа. Изд-во при Киев.ун-те, 1989. – 232с.
201. Delobel R. X-ray photoelectron spectroscopy study of uranium and antimony mixed metal-oxide catalysts / R. Delobel, H. Baussart, J. Leroy, J. Grimblot, L.

- Gengembre // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1983. – V.79, №4. – P.879 – 891.
202. Morgan W.E. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds / W.E. Morgan, W.J. Stec, J.R. Van Wazer // Inorganic Chemistry. – 1973. – V.12, № 4. – P.953 – 955.
203. Yasir M. Synthesis and properties of crystalline thin film of antimony trioxide on the Si(100) substrate / M. Yasir, M. Kuzmin, M.P.J. Punkkinen, J. Makela, M. Tuominen, J. Dahl, P. Laukkanen, K. Kokko // Applied Surface Science. – 2015. – V.349. – P.259–263.
204. Greenchuck O. Dissociation of O₂ molecule chemisorbed on Si_{1-x}Ge_x/Si(001). / O. Greenchuck, I. Koval, M. Nakhodkin // Surface Science. – 2014. – V.623, № 1. – P.13–16.
205. Коваль И.Ф. Исследование фазового состава окислов кремния методами электронной спектроскопии. / И.Ф. Коваль, Ю.Н. Крынько, П.В. Мельник, М.Г. Находкин, С.Н. Гойса // Физика твердого тела. – 1977. – Т.19, № 9. – С.1681–1683.
206. Bedeker C.J. Formation and microstructure of various thin film chromium silicide phases. / C.J. Bedeker, S. Kritzinger, J.C. Lombaard // Thin Solid Films. – 1986. – V.141, № 1. – P.117 – 127.
207. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [Электронный ресурс] / [A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom та ін.] // NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1. – 2012. – Режим доступа до ресурсу: <http://srdata.nist.gov/xps/>
208. Коваль І.П. Моделювання початкових стадій формування силіциду хрому на поверхні Si(001) / І.П. Коваль, А.Е. Ніколайчик // Вісник Київського університету. Сер.фіз.-мат. науки. – 2009. – Випуск № 1. – С.184 – 188.
209. Chemical Information Network MSU im. M.V. Lomonosov [Electronic resource] // Electronic data – M.: Department of Chemistry MSU im. M.V. Lomonosov. – 1994. –

Access mode: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl/>.

210. Choi C.H. Passive and active oxidation of Si(100) by atomic oxygen: A theoretical study of possible reaction mechanisms. / C.H. Choi, D.-J. Liu, J.W. Evans, M.S. Gordon // J.Am.Chem.Soc. – 2002. – V.124, № 29. – P.8730 – 8740.
211. Engstrom J.R. The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111). I. Oxide decomposition, active oxidation and the transition to passive oxidation. / J.R. Engstrom, D. Bonser, M.M. Nelson, T. Engel // Surface Science. – 1991. – V.256, № 3. – P.317 – 343.
212. Engstrom J.R. The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111). II. Adsorption, passive oxidation and the effect of coincident ion bombardment. / J.R. Engstrom, D. Bonser, T. Engel // Surface Science. – 1992. – V.268, № 1 – 3. – P.238 – 264.
213. Rao C.N.R. Interatomic Auger transitions in transition-metal oxides. / C.N.R. Rao, D.D. Sarma // Physical Review B. – 1982. – V.25, № 4. – P. 2927 – 2929.
214. Tass Z., Horvath G., Josepovits V.K. Investigation of the titanium oxidation states by Auger electron spectroscopy / Z. Tass, G. Horvath, V.K. Josepovits // Surface Science. – 1995. – V.331-333, Part A. – P. 272 – 276.
215. Гевлев В.М. Синтез пленок TiSi в процессе вакуумной конденсации и методом импульсной фотонной обработки / В.М. Гевлев, С.Б. Кущев, С.А. Солдатенков, Ю.В. Горожанкин, С.В. Канныкин, М.И. Маркевич, А.М. Чапланов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Том 11, № 3. – С. 216 – 220.