

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ АТОМОВ C И Si, Si И S, S И C НА ПОВЕРХНОСТИ (100) Mo

© Н.Р.Галль, Е.В.Рутьков, А.Я.Тонтегоде, М.М.Усуфов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 19 февраля 1996 г.)

С помощью оже-электронной спектроскопии высокого разрешения в условиях сверхвысокого вакуума изучены процессы, протекающие на поверхности (100) Mo при совместной адсорбции на ней атомов Si и C, C и S, Si и S при температурах, обеспечивающих достаточную диффузионную подвижность адатомов для диффузии как в объеме, так и на поверхности. Показано, что для пар кремний-углерод и сера-углерод имеют место процессы вытеснения с поверхности в объем подложки атомов C, как, видимо, требующих меньшей энергии активации при растворении по сравнению с атомами Si и S. Для пары кремний-сера имеет место совместное удаление обоих адсорбатов с поверхности металла, видимо в результате десорбции молекул SiS, образующихся в адслое.

Интерес к изучению тройных адсорбционных систем обусловлен как научными так и практическими применениями. В очень многих практически важных случаях на внешних и внутренних поверхностях сосуществуют адсорбированные атомы различной природы. С подобными случаями исследователи сталкиваются в задачах микроэлектроники [1]; гетерогенного катализа, когда на поверхности катализатора продукты реакции, содержащие серу, углерод или азот, могут сосуществовать с выделяющимися из объема неметаллическими примесями; в металлургии и микрометаллургии, когда на границах зерен и межфазных интерфейсах выделяются сегрегирующие туда примеси и легирующие элементы [2,3].

В научной литературе имеется лишь очень ограниченное количество достоверной информации о характере взаимодействия различных неметаллических адсорбатов на поверхности, особенно в условиях, когда химическое состояние адсорбированных частиц хорошо аттестовано. Так, в работах [4,5] изучено взаимодействие между адатомами Si и C на (100) W и на (10 $\bar{1}$ 0) Re, в работе [6] — между атомами Si и S на (100) W. В работе [7] указано на определяющее значение химического и фазового состояния находящегося на поверхности углерода на характер процессов, протекающих при его совместной с кремнием адсорбции на поверхности трех различных металлов (W, Re, Ir). Поскольку на (100) Mo кремний, сера и углерод образуют схожие по своей природе поверхностные химические соединения со стехиометрией MoX, то в данной работе была поставлена следующая задача: изучить характер

взаимодействия между тремя указанными адсорбатами в условиях, когда атомы всех трех типов имеют достаточную подвижность как для поверхностной, так и для объемной диффузии.

1. Приборы и методы эксперимента

Эксперименты были выполнены в призмном оже-спектрометре высокого разрешения, описанном ранее в [8]. В качестве образцов использовались ленты из молибденовой фольги размером $1 \times 0.02 \times 40$ mm прогреваемые пропусканием через них переменного тока. Очистка лент производилась многочасовым отжигом попеременно в кислороде ($p = 10^{-6}$ Torr) при температуре $T = 1500$ K и в сверхвысоком вакууме при $T = 2000$ K. После очистки на поверхности лент наблюдались лишь оже-пики молибдена. Одновременно с очисткой ленты текстурировались, и на поверхность выходила грань (100), при этом работа выхода поверхности была равна 4.45 eV (величина, характерная для данной грани [9]). Поверхность была однородна по работе выхода. Температура лент измерялась оптическим микропирометром, а в непирометрической области определялась экстраполяцией зависимости температуры от тока накала. Имелась возможность измерять оже-спектры непосредственно при высокой температуре лент вплоть до $T = 2100$ K.

Кремний на поверхность напылялся со штабика размером $1 \times 1 \times 40$ mm. Поток кремния абсолютно калибровался по методике, описанной в [10]. Точность калибровке составляла 10%.

Углерод на поверхность напылялся из разработанного нами источника, создающего поток атомов углерода, свободный от углеродных кластеров. Поток был абсолютно калиброван, точность калибровки составляла 5% [11].

Для нанесения на поверхность серы использовалась адсорбция молекул H_2S .

Все адсорбаты наносились на поверхность лишь в субмонослойных концентрациях, поэтому во всех случаях интенсивности оже-сигналов считались прямо пропорциональными поверхностным концентрациям адсорбатов [12]. Для измерений использовались оже-пики углерода с $E = 272$ eV, кремния с $E = 92$ eV, серы с $E = 152$ eV и молибдена с $E = 186$ eV.

Работа выхода поверхности определялась путем измерения термоэмиссионного тока с поверхности лент специальной коллекторной системой.

2. Результаты

1) Адсорбция атомов Si, S и C на чистой поверхности (100) Mo. Адсорбция атомов Si на поверхности (100) Mo была изучена нами ранее и описана в [10]. При высокотемпературной адсорбции в интервале температур $T = 1300-1400$ K вплоть до поверхностной концентрации $N_{Si} = 1 \cdot 10^{15}$ at/cm² все падающие на поверхность атомы остаются на ней, встраиваясь в адслой, а после ее достижения все вновь поступающие атомы растворяются в объеме металла. Получающееся состояние адслоя мы назвали поверхностным силицидом (ПС) по аналогии с ПС вольфрама [10] и рения [5]. ПС

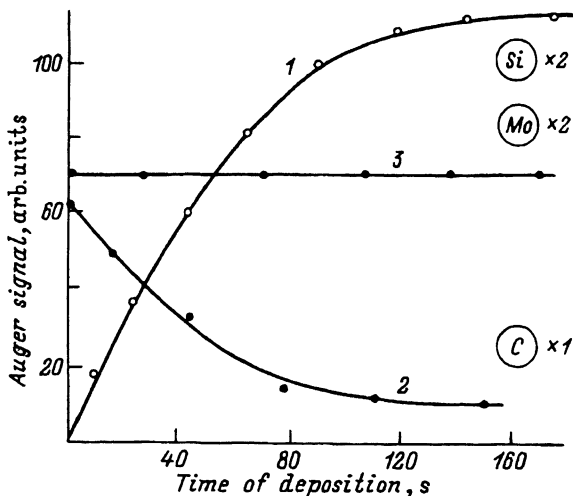


Рис. 1. Относительные интенсивности оже-сигналов кремния (1), углерода (2) и молибдена (3) при напылении атомов Si на ПК (100) MoC при $T = 1400$ К. Плотность потока $\nu = 1.3 \cdot 10^{13}$ at/cm² · s.

термостабилен: атомы Si удаляются из него, видимо, лишь термодесорбцией при $T > 1500$ К.

Адсорбция углерода на (100)Mo детально изучена нами и подробно описана в [11]. В процессе адсорбции на поверхности образуется поверхностный карбид (ПК) состава MoC с концентрацией углерода $N_C = 1 \cdot 10^{15}$ at/cm². Одновременно часть поступающих на поверхность атомов С растворяется в объеме подложки. Термостабильность ПК зависит от объемной концентрации растворенного углерода n_c . При $n_c > 0.1$ at% ПК термостабилен вплоть до $T = 1600$ К.

Адсорбция атомов серы на (100)Mo описана в [6,13]. При осаждении на его поверхности паров H₂S при $T = 1200-1400$ К образуется поверхностный сульфид. Нами была определена абсолютная концентрация атомов серы в поверхностном сульфиде она составила $1 \cdot 10^{15}$ at/cm², и, следовательно, стехиометрия поверхностного сульфида была MoS.

Обращает на себя внимание совпадение концентраций всех трех адсорбатов в их термостабильных поверхностных соединениях на (100)Mo. Как указывалось в [14], такое совпадение вряд ли может быть случайным и является сильным аргументом в пользу предположения о том, что атомы всех трех адсорбатов занимают на поверхности одинаковые адсорбционные места. Видимо, их совместная адсорбция должна привести к конкуренции за адсорбционные места, как это ранее наблюдалось для атома Si и S на (100)W [6], атомов Si и C на (100)W [4] и (10 $\bar{1}0$)Re [5].

2) Совместная адсорбция атомов Si и C на (100)Mo. На рис. 1 представлены результаты напыления атомов Si на ПК молибдена при $T = 1400$ К. Видно, что оже-сигнал кремния растет пропорционально времени напыления вплоть до своего значения, соответствующего ПС. Скорость его роста совпадает с таковой для чистой поверхности (100)Mo. Оже-сигнал углерода сильно (более чем

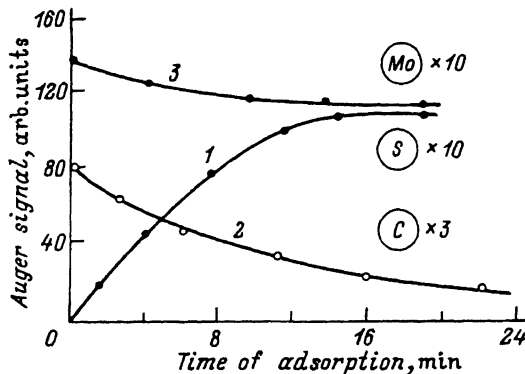


Рис. 2. Интенсивности оже-сигналов серы (1) углерода (2) и молибдена (3) при отжиге молибденовой ленты с ПК (100) MoC на поверхности в парах H_2S при $T = 1200$ К.

Давление паров сероводорода $P_{H_2S} = 10^{-7}$ Торр.

в ~ 8 раз) уменьшается и стабилизируется при завершении образования ПС. Оже-сигнал Mo практически не меняется.

Столь значительное уменьшение оже-сигнала углерода показывает, что в данном случае не может быть и речи об обычной экранировке, связанной с накоплением вновь поступающих атомов адсорбата поверх атомов, уже находящихся на поверхности: в самом деле, ПС экранирует оже-сигналы Mo, W или Re, имеющие энергии, близкие к энергии оже-пика углерода, всего в 1.15–1.2 раза. Видимо, здесь, как и ранее на W и Re, мы сталкиваемся с вытеснением атома C в объем металла в состоянии твердого раствора. Неизменность оже-пика Mo связана с близостью экранирующих способностей атомов C и Si и почти постоянной их суммарной концентрацией на поверхности в процессе вытеснения.

После десорбции кремния при $T = 2000$ К углерод вновь появляется на поверхности в прежнем количестве, соответствующем ПК. Видимо, при десорбции атомов Si атомы C сегрегируют из объема, занимая освобождающиеся адсорбционные места.

3) Совместная адсорбция атомов S и C на (100)Mo. На рис. 2 приведены изменения оже-сигналов подложки и обоих адсорбатов при высокотемпературной ($T = 1200$ К) адсорбции молекул H_2S на ПК молибдена MoC. Видно, что характер адсорбции в целом такой же, как и на чистом Mo: сера накапливается на поверхности вплоть до образования поверхностного сульфида MoS. Оже-сигнал углерода при этом сильно (более чем в 7 раз) уменьшается, свидетельствуя об уходе атомов C с поверхности металла.

На рис. 3 представлены изменения оже-сигналов S, C и Mo при отжиге полученного состояния при разных температурах. Как видно, при низких T (вплоть до $T = 1400$ К) состояние адсорбата неизменно: на поверхности имеется поверхностный сульфид MoS, а оже-сигнал углерода мал. При более высоких T начинается уход серы с поверхности, видимо вследствие термодесорбции (как показано в [13], сера не переходит с поверхности Mo в его объем, в состояние твердого раствора). Интересно отметить, что в отсутствие адсорбата серы на поверхности углерод активно сегрегирует уже при $T = 1100$ –1200 К. Наконец, при

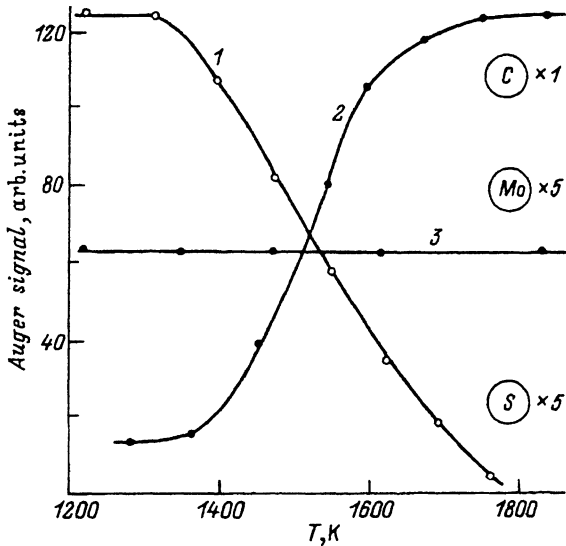


Рис. 3. Относительные интенсивности оже-сигналов серы (1), углерода (2) и молибдена (3) при ступенчатом (через 100 К) отжиге Мо-ленты, содержащей на поверхности поверхностный сульфид, а в объеме — растворенный углерод с концентрацией, достаточной для образования ПК. Время выдержки при каждой температуре 30 с.

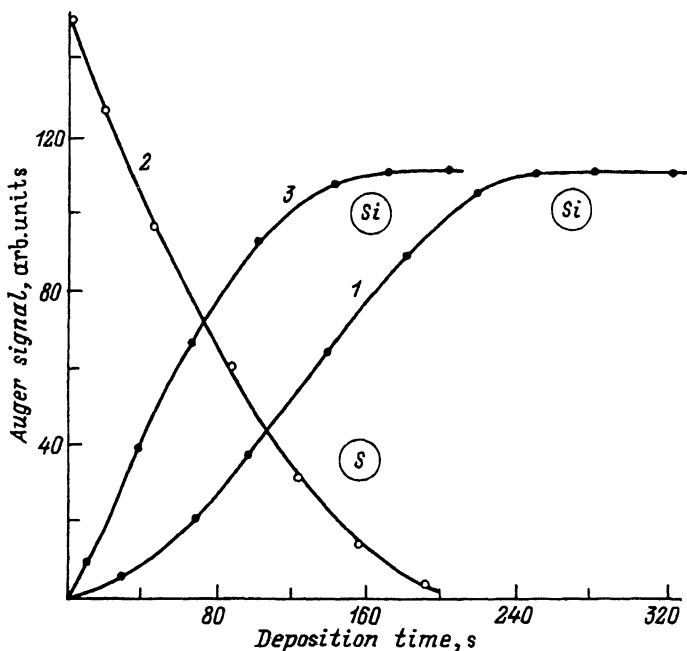


Рис. 4. Относительные интенсивности оже-сигналов кремния (1) и серы (2) при напылении кремния на поверхностный сульфид (100) MoS и кремния (3) при его напылении на чистый Мо при $T = 1500$ К. Плотность потока атомов Si $\nu = 1.2 \cdot 10^{13}$ at/cm² · s.

температурах выше 1800 К атомов S на поверхности не остается, и вся поверхность оказывается заполненной углеродом в форме ПК MoC.

4) Совместная адсорбция атомов Si и S на (100)Mo. На рис. 4 представлены изменения оже-сигналов серы и кремния при напылении атомов Si постоянным потоком на поверхностный сульфид MoS. Как видно, увеличению количества кремния на поверхности соответствует уменьшение поверхностной концентрации серы, причем при завершении формирования ПС адатомов серы на поверхности не остается.

На том же графике для сравнения представлены изменения оже-сигнала кремния при напылении его тем же потоком на чистую поверхность Mo. Интересно отметить, что время, необходимое для формирования ПС на чистой поверхности, ровно вдвое меньше, чем на поверхности, содержащей поверхностный сульфид. Это радикально отличает поведение данной системы от поведения адсорбционной системы Si/MoS, где время, требуемое для формирования ПС, было одним и тем же как на чистой поверхности, так и на ПК.

На наш взгляд, такое поведение оже-сигналов может быть объяснено, только если предположить, что поступающий на поверхность кремний распределяется по двум каналам: часть его встраивается в поверхность, образуя ПС, а другая часть взаимодействует с серой, образуя молекулы SiS и в таком виде десорбируется с поверхности. В самом деле, из литературных данных известно, что при высокотемпературном взаимодействии серы и кремния образуется преимущественно весьма летучий моносульфид кремния SiS [15], что совпадает с нашими данными, полученными из баланса адсорбирующегося кремния.

3. Обсуждение результатов

Обсудим получившиеся результаты. Характер взаимодействия между адатомами Si и S на поверхности (100)Mo весьма схож с таковым на поверхности (100)W [4] и (10 $\bar{1}$ 0)Re [5]. Видимо, и в нашем случае справедливо высказанное ранее предположение о том, что имеет место конкуренция за адсорбционные места типа «атом на атом», при этом атомы кремния, имеющие большую энергию активации растворения, остаются на поверхности, а атомы S уходят в объем.

Рассмотрим подробнее физическую картину вытеснения. Предположим в согласии с [4], что на поверхности имеются адсорбционные центры двух типов. Центры первого типа характеризуются более сильной связью как с атомами Si, так и с атомами S и путем миграции заполняются в первую очередь. Центры второго типа с меньшей энергией связи заполняются во вторую очередь. Диффузия в объем как атомов Si, так и атомов S возможна с обоих видов адсорбционных центров, но соответствующая энергия активации для центров первого типа значительно выше, чем для второго. Когда все центры первого типа заполнены углеродом, адсорбция кремния ведет к вытеснению атомов S на центры второго типа и к их растворению в объеме металла. Вытесненный с поверхности углерод находится в виде твердого раствора Mo-C. При термодесорбции кремния углерод диффундирует по его объему, выходит на поверхность и занимает сильно связанные центры.

Взаимодействие между адатомами S и C на (100)Mo очень сходно с только что рассмотренным случаем. К сожалению, отсутствует возможность напылять на поверхность атомы серы так, как это делалось с кремнием. Однако опыт позволяет следить не за процессом вытеснения одного типа адатомов другим, а за процессом постепенного освобождения поверхности от серы вследствие ее термодесорбции, когда освобождающиеся адсорбционные места заполняются выходящим из объема углеродом. Видимо, здесь также имеет место конкуренция за адсорбционные места «атом на атом». Конкуренция между атомами S и C на других подложках пока не наблюдалась, но можно ожидать, что на W или Re она пойдет схожим образом.

Проанализируем подробнее рис. 1. В случае конкуренции «атом на атом» следует ожидать, что суммы относительных концентраций обоих адсорбатов на поверхности будут постоянными и близкими к единице. Это действительно имеет место, причем отличие от единицы ($\sim 15-20\%$) связано с не полностью удаляющимся с поверхности углеродом, природа которого пока недостаточно понятна.

Неожиданным оказался характер взаимодействия в адсорбционной паре Si и S. Исходя из развитых выше представлений, казалось логичным ожидать, что трудно растворяющиеся в объеме атомы серы «выдавят» с поверхности атомы кремния. Однако на практике оказалось иначе: кремний остается на поверхности, формируя ПС, а атомы серы уносятся в виде молекул SiS. Схожий эффект ранее наблюдался на поверхности (100)W.

При детальном анализе рис. 4 обращает на себя внимание следующее обстоятельство: уход серы с поверхности имеет место только непосредственно во время напыления кремния, отжиг же поверхности, содержащей как адатомы серы, так и кремния, не приводит к их быстрому совместному удалению. Видимо, атомы кремния, уже встроившиеся в ПС, заметно менее подвижны по сравнению с только что адсорбированными атомами Si.

Интересно отметить также то, что в парах Si-S, Si-C и S-C биатомные летучие молекулы образуются в двух случаях: SiS и CS. Однако в случае пары S-C конкуренция типа «атом на атом» кажется более предпочтительной, чем уход серы с поверхности в виде летучей молекулы. На первый механизм указывает очень широкий температурный интервал термодесорбции атомов S с поверхности (400 K), полностью совпадающий с таковым для десорбции серы с чистой поверхности металла [14] и связанный с сильной зависимостью энергии десорбции от покрытия. В то же время в случае второго механизма следовало бы ожидать прохождения процесса в узком температурном интервале, определяемом энергией образования или десорбции соответствующей молекулы.

Таким образом, для трех тройных адсорбционных систем (Si-C, Si-S и S-C) на (100)Mo изучен характер взаимодействия между адатомами, приводящий к удалению с поверхности одного из адсорбатов. Показано, что конкретный механизм такого взаимодействия может сильно варьироваться от вытеснения одного адсорбата другим с поверхности в объем, в растворенное состояние (пары Si-C и S-C) до совместного удаления с поверхности в виде летучей бинарной молекулы (Si-S) даже для химически родственных пар адсорбатов.

Авторы признательны Государственной научной программе «Поверхностные атомные структуры» за финансовую поддержку работы (Проект № 95-2.12).

Список литературы

- [1] Р. Розенберг, М. Салливан, Дж. Говард. В кн.: Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Маейер. Мир. М. (1982). С. 17-58.
- [2] H.J. Goldsmith. Interstitial Alloys. London (1967). P. 340.
- [3] Дж. Берлин, Дж. Поут. В кн.: Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Маейер. Мир. М. (1982). С. 309.
- [4] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **12**, 9, 565 (1986).
- [5] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **15**, 7, 52 (1989).
- [6] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. Письма в ЖТФ **20**, 18, 65 (1994).
- [7] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Thin Solid Films. **266**, 229 (1995).
- [8] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
- [9] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наукова Думка. Киев. (1981). 360 с.
- [10] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность, **5**, 7 (1987).
- [11] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov, N.R. Gall. Appl. Surf. Sci. **78**, 179 (1994).
- [12] C. Agrile, G.E. Rhead. Surf. Sci. Rep. **10**, 6/7, 277 (1989).
- [13] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. ЖТФ. **66**, 5, 143 (1996).
- [14] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Low Dim. Struct. **9**, 79 (1994).
- [15] И. Харгитгаи. Структурная химия соединений серы. Наука. М. (1986). 264 с.