

11;12

## Образование и свойства поверхностного фосфида на (100)W

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2000 г.

Изучена адсорбция молекул  $\text{PCl}_3$  на (100)W в широкой области температур 300–2000 К. Показано, что при  $T > 1100$  К такая адсорбция приводит к образованию поверхностного фосфида вольфрама, и определен его состав — это WP с поверхностной концентрацией атомов фосфора  $(1 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Адсорбция атомов Si при 1300 К на поверхностный фосфид приводит к вытеснению атомов P с поверхности и замещению их атомами кремния.

Элементы V группы, в первую очередь азот и фосфор, в физическом материаловедении относятся к так называемым вредным примесям [1,2]. Фосфор занимает промежуточное положение между элементами внедрения и замещения, но по характеру своего взаимодействия с решеткой металлов ближе к кремнию и сере, чем к азоту [3]. В то же время по характеру своего химического взаимодействия фосфор во многом является аналогом углерода [4]. Объемные фосфиды металлов, так же как карбиды и нитриды, весьма тугоплавки и характеризуются образованием очень сильных химических связей металл–неметалл.

Что же касается взаимодействия элементов V группы с поверхностью тугоплавких металлов, то в отличие от кремния, углерода и халькогенов, оно изучено заметно слабее. Некоторым исключением следует считать работы по адсорбции азота, аммиака и окислов азота на платиновых [5,6] и переходных металлах [7], связанные в основном с практическими нуждами гетерогенного катализа — изучения механизмов связывания азота, по которым имеется достаточно значительная библиография. Еще менее изучен фосфор на сегодняшний день нам неизвестно ни одной работы, посвященной его адсорбции на поверхности тугоплавких металлов и протекающим при этом процессам.

## 1. Приборы и методы эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ( $p \sim 10^{-10}$  Torr) Оже-спектрометре высокого разрешения [8]. В качестве образца использовалась поликристаллическая вольфрамовая лента размером  $1 \times 0.02 \times 40$  mm, прогреваемая переменным током. Лента очищалась попеременным прогревом в сверхвысоком вакууме (СВВ) при 2500 К и в атмосфере кислорода ( $p_{O_2} \sim 10^{-6}$  Torr). После очистки на поверхности ленты наблюдались лишь Оже-пики вольфрама. Одновременно с очисткой лента текстурировалась и на поверхность выходила грань (100) с работой выхода  $e\phi = 4.65$  eV (величина, типичная для этой грани [9]). По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани по отношению к поверхности составляла 99.9%. Температура ленты измерялась микропирометром, а в непирометрической области — линейной экстраполяцией зависимости температуры от тока накала.

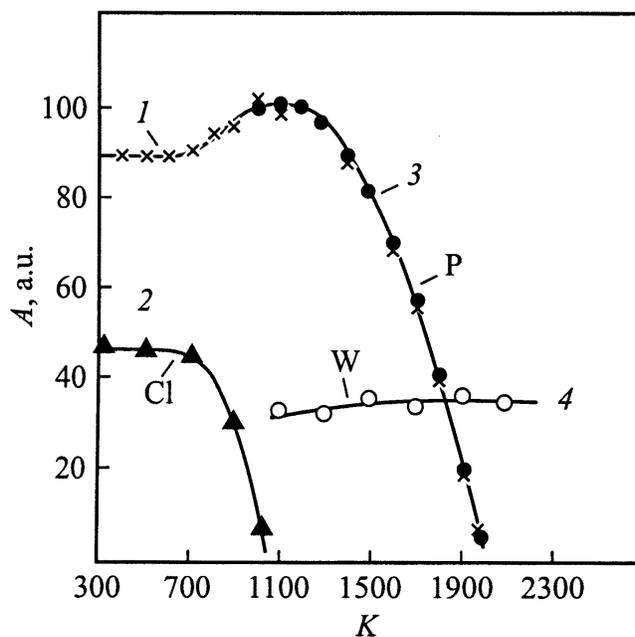
Поверхностное покрытие из атомов  $P$  создавали адсорбцией молекул  $PCl_3$ . В ряде опытов использовался кремний, который напылялся однородно на всю поверхность ленты со штапика размером  $1 \times 1 \times 40$  mm, расположенного параллельно ленте. Для измерений использовались Оже-пики фосфора с  $E = 121$  eV, кремния с  $E = 92$  eV, хлора с  $E = 186$  eV и триплет Оже-пигов вольфрама с  $E = 162-177$  eV.

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Взаимодействие треххлористого фосфора с поверхностью (100)W

Адсорбция молекул  $PCl_3$  при комнатной температуре приводила к появлению в Оже-спектре пиков с энергиями  $E = 121$  eV и  $E = 186$  eV, соответствующих LVV Оже-переходам в адсорбированных атомах фосфора и хлора [10]. Затем поверхность прогревали и следили за трансформацией Оже-спектра.

Изменение Оже-сигналов хлора и фосфора при адсорбции молекул  $PCl_3$  на вольфраме до насыщения при 300 К с последующим прогревом представлено на рис. 1. Как оказалось, нагрев до  $T \sim 700-1100$  К приводит к постепенному удалению хлора с поверхности металла, в то время



**Рис. 1.** Изменение Оже-сигналов фосфора (1, кресты) и хлора (2) при адсорбции молекул  $\text{PCl}_3$  на поверхности (100)W при 300 K до насыщения с последующим отжигом через 100 K по 10 s; изменение Оже-сигналов фосфора (3, точки) и вольфрама (4) при адсорбции молекул  $\text{PCl}_3$  на поверхности (100)W при 1100 K до насыщения с последующим отжигом через 100 K по 10 s.

как Оже-сигнал фосфора слегка подрастает, видимо, из-за уменьшения экранировки атомами хлора. При  $T > 1100$  K Оже-сигнал хлора на поверхности наблюдать не удается — видимо, он десорбируется в виде молекул  $\text{Cl}_2$ . Указанный температурный интервал близок к принятому в технологии газофазной эпитаксии полупроводниковых соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$  [11], где молекулы  $\text{PCl}_3$  используются как один из эффективных и технологичных переносчиков атомов фосфора на поверхность растущего кристалла, в то время как хлор — нежелательная примесь — легко удаляется с поверхности.

## 2.2. Образование и свойства поверхностного фосфида вольфрама

Адсорбция молекул трихлористого фосфора при  $P_{\text{PCl}_3} = 10^{-6}$  Торр в течение 2–3 min на (100)W при  $T = 1100$  К приводила к формированию поверхностного покрытия из атомов фосфора. Оже-сигнал фосфора при этом достигает насыщения, совпадающего с тем максимальным значением, которое он имел при прогреве адсорбента молекул  $\text{PCl}_3$ , полученного при комнатной температуре. При этом  $I_P/I_W^0 = (3.0 \pm 0.3)$ , а интенсивность Оже-сигнала вольфрама уменьшается в  $\sim 1.1$  раза. Такая незначительная экранировка, характерная для образования скорее поверхностных, чем объемных химических соединений, заставила нас предположить, что и в данном случае мы имеем дело с адсорбцией атомов P на поверхности, а не с формированием объемного фосфида вольфрама.

Как оказалось, поверхностная концентрация фосфора в изучаемом покрытии не зависит от температуры его нанесения в интервале температур 300–1200 К, что тоже указывает скорее на поверхностный, чем на объемный характер образующегося адсорбционного состояния. Указанное состояние логично назвать поверхностным фосфидом (ПФ) вольфрама. Отметим, что хлор на поверхности в этих условиях не обнаруживался.

## 2.3. Термостабильность поверхностного фосфида вольфрама

Как видно из рис. 1, удаление фосфора из ПФ вольфрама проходит в весьма широком температурном интервале 1350–2000 К. Механизм его удаления (растворение в объеме металла или термодесорбция) в настоящее время не установлен, но, исходя из очень высоких температур, можно предположить, что по крайней мере при малых покрытиях он удаляется термодесорбцией. Полагая первый порядок десорбции, Аррениусово соотношение для времени жизни адатома относительно десорбции и положив предэкспоненту  $C = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [6], можно оценить энергию десорбции при  $\theta \rightarrow 0$ . Как оказалось,  $E_{des} \sim 5.7 \text{ eV}$ .

#### 2.4. Абсолютная концентрация фосфора в поверхностном фосфиде вольфрама

Для понимания физической картины важно измерить абсолютную концентрацию атомов фосфора в полученном поверхностном фосфиде. К сожалению, подходящие эталоны, содержащие фосфор на поверхности той или иной доступной подложки в определенной, независимо измеренной концентрации, отсутствуют, и нам пришлось использовать эталоны, содержащие на поверхности другие адсорбаты (C, Si, S), как ранее мы сделали это для системы S/(100)W [12]. Для расчета относительного коэффициента элементной чувствительности фосфора и названных эталонных элементов  $k_P/k_A$  мы воспользовались стандартными спектрами, представленными в [10].

Как известно, интенсивность Оже-сигнала от гомогенного образца, содержащего искомым компонент с объемной концентрацией  $n_i$ , можно рассчитать по следующей формуле:

$$I_i = k_i \cdot n_i \cdot \lambda_i \cdot T, \quad (1)$$

где  $I_i$  — искомая интенсивность Оже-сигнала,  $k_i$  — коэффициент элементной чувствительности,  $\lambda_i$  — длина свободного пробега для Оже-электронов компонента  $i$ ,  $T$  — аппаратная функция спектрометра. Пренебрегая всеми возможными эффектами воздействия химического состояния атомов этих элементов на интенсивности Оже-переходов и возможным обогащением поверхности образца, использованного как стандартный, одним из компонентов, воспользуемся имеющимися данными для расчета  $k_P/k_A$ . Для этого применим формулу (1) к каждому из приведенных в [10] спектров и разделим одну формулу на другую. После ряда элементарных выкладок получаем:

$$k_P/k_A = (I_P^0/I_A^0)(n_A \cdot \lambda_A)/(n_P \cdot \lambda_P), \quad (2)$$

где  $I_P^0/I_A^0$  — отношения амплитуд Оже-пииков фосфора и одного из перечисленных выше неметаллов, приведенных в справочнике [10].

Для поверхностных химических соединений (ПХС) справедлива прямая связь между поверхностной концентрацией адсорбата А и его Оже-сигналом [8]:

$$I_A = N_A \cdot k_A \cdot T. \quad (3)$$

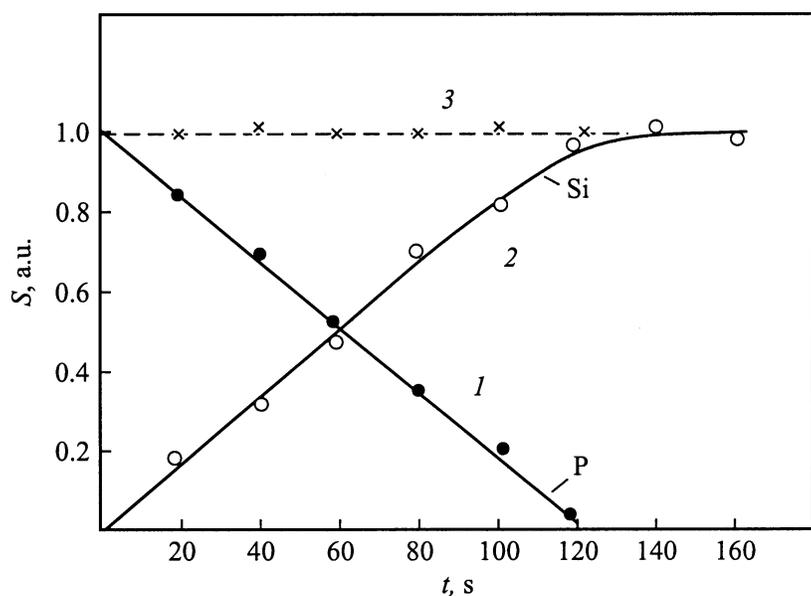
Обозначения те же, что и в формуле (1). Подставляя вычисленные значения отношения  $k_P/k_A$  в формулу (3) и учитывая, что поверхностные концентрации кремния, серы и углерода в соответствующих ПХС на (100)W одинаковы и равны  $(1 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , получаем среднее значение  $N_P = (1 \pm 0.6) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , т.е. на поверхности вольфрама образуется ПФ с ориентировочной стехиометрией WP. Расчет дает довольно большой разброс, который является неизбежным следствием перерасчета поверхностных концентраций через объемные.

## 2.5. Совместная адсорбция кремния и фосфора на поверхности (100)W

Уточнить стехиометрию ПФ и получить добавочное подтверждение существенно поверхностной природы этого адсорбционного состояния позволили опыты по совместной адсорбции кремния и фосфора на (100)W.

Как показано нами ранее, если на поверхности тугоплавких металлов находятся неметаллические атомы разной природы при температурах, характерных для образования поверхностных химических соединений, то между ними начинается конкурентная борьба [12], приводящая в некоторых случаях к совместной десорбции этих атомов (S + Si/W, Mo, Re; O + Si/W, Re) [13–15], а в других — к вытеснению одного сорта атомов с поверхности в объем металла, в состоянии твердого раствора (C + Si/W, Re, Mo; S + C/W, Mo) [8,15]. Такая конкуренция наблюдается лишь для поверхностных, но не для объемных карбидов, сульфидов, силицидов или оксидов [12] и использовалась нами ранее как диагностический критерий для различения поверхностного и объемного карбидов на Mo.

Оказалось, что кремний при напылении на ПФ при  $T = 1300\text{--}1400 \text{ К}$  вытесняет фосфор с (100)W, причем скорость накопления кремния на поверхности остается той же самой, что и в отсутствие фосфора. Доза кремния, равная  $N_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , приводит к полному удалению фосфора с поверхности и образованию на ней поверхностного силицида (ПС). Изменение Оже-сигналов обоих адсорбатов представлено на рис. 2. Оно происходит линейно, и логично предположить, что фосфор вытесняется в соотношении атом на атом. Видимо, атомы Si и P конкурируют за занятие одних и тех же адсорбцион-



**Рис. 2.** Изменение степеней поверхностного покрытия фосфора (1) и кремния (2) при напылении атомов Si на поверхностный фосфид WP при 1300 К; расчет суммарной концентрации адатомов обоих адсорбатов (3). За  $\theta = 1$  в обоих случаях взята концентрация  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , соответствующая концентрации атомов W на грани (100). Плотность потока атомов кремния —  $8.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

ных центров на поверхности металла. Рассчитанная в этом предположении суммарная концентрация обоих неметаллов представлена на том же рисунке, она остается постоянной в течение всего процесса. Это позволяет уточнить сделанную выше оценку концентрации фосфора в ПФ, она равна концентрации кремния в ПС и составляет  $(1 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Ни для каких ранее исследованных адсорбатов эффект вытеснения не имел места в случае образования объемных карбидов, силицидов, сульфидов. Видимо, это справедливо и для фосфора, указывая, что исследуемое состояние — существенно поверхностное, а не объемное.

### 3. Краткие результаты

Адсорбция молекул треххлористого фосфора на поверхности (100)W при 1100–1300 К приводит к образованию поверхностного фосфида с концентрацией адсорбата  $(1 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  и составом WP по отношению к поверхностным атомам металла. Атомы P из ПФ участвуют в конкурентных процессах на поверхности, как и другие неметаллы из состава поверхностных химических соединений и вытесняются с поверхности кремнием при 1300–1400 К.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы МН РФ "Поверхностные атомные структуры", проект N 4.9.99.

### Список литературы

- [1] Фромм Е., Гёбхард Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 706 с.
- [2] Guttman M., McLean D. Interfacial Segregation / Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely. American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1979. P. 261–347.
- [3] Физическое материаловедение / Под ред. Р. Кана. Т. 2. М.: Мир, 1968. 484 с.
- [4] Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1969. С. 339–374.
- [5] Rao C.N.R., Ranga Rao G. // Surf. Sci. Reports. 1991. V. 13. N 7. P. 221–264.
- [6] Roberts M.W., McKee C.S. Chemistry of the metal-gas interface. Clarendon Press, Oxford, 1978. P. 300–331.
- [7] Clavenna L.R., Schmidt L.D. // Surf. Sci. 1970. V. 22. P. 365.
- [8] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Thin Solid Films. 1995. V. 266. P. 229–233.
- [9] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 360 с.
- [10] Davice L.E., McDonald N.C., Palmberg P.W., Rich G.E., Weber R.E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Ind., Eden Prerie, 1976.
- [11] Бехтмедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. 484 с.
- [12] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Low Dim. Struct. 1999. V. 3/4. P. 27–42.
- [13] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 18. С. 65–69.

- [14] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 2. С. 186–189.
- [15] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 8. С. 2541–2548.
- [16] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 9. С. 565–570.