

Совместная адсорбция атомов кремния и халькогенов (S, O) на нагретом (10 $\bar{1}$ 0)Re

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 1999 г.)

С помощью Оже-электронной спектроскопии высокого разрешения изучена совместная адсорбция атомов кремния и элементов VI группы на поверхности (10 $\bar{1}$ 0)Re. Показано, что при нанесении кремния на поверхностный оксид или поверхностный сульфид часть напыленных атомов Si вступает в реакцию с атомами халькогенов и десорбируется в виде молекул SiO или SiS, в то время как оставшаяся часть кремния занимает освобождающиеся адсорбционные места, формируя поверхностный силицид (ПС). Встроившиеся в ПС атомы кремния теряют реакционную способность и сосуществуют на поверхности совместно с адсорбированными атомами халькогенов.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.6.99).

Совместная адсорбция атомов различной природы на нагретой поверхности переходных металлов представляет значительный научный и практический интерес. Он обусловлен как богатством протекающих на поверхности физико-химических процессов, так и важностью подобных систем для практики. Изучение многокомпонентных адсорбционных систем на поверхности эффективного промышленного катализатора — рения существенно для понимания процессов, происходящих в условиях реально протекающих каталитических реакций [1].

Ранее нами было показано, что высокотемпературная совместная адсорбция атомов Si и S приводит к вытеснению атомов углерода с поверхности в объем рениевой подложки, в состояние твердого раствора [2,3] аналогично тому, как это происходит на поверхности W или Mo [4,5]. Однако совместная адсорбция кремния и атомов халькогенов (S, O) на вольфраме приводит к совершенно иной картине: при высоких температурах происходит образование летучих молекул SiO или SiS и их десорбция с поверхности, а освобождающиеся адсорбционные места заполняются кремнием [5,6]. Неясно, будут ли указанные выше процессы протекать на рении, металле VII группы аналогично или же следует ожидать иной физической картины.

1. Методы эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ($P \sim 10^{-10}$ Torr) Оже-спектрометре высокого разрешения [7]. В качестве образца использовалась поликристаллическая рениевая лента размерами $1 \times 0.02 \times 40$ mm, прогреваемая переменным током. Лента очищалась попеременным прогревом в сверхвысоком вакууме при 2500 K и в атмосфере кислорода ($P_{O_2} \sim 10^{-6}$ Torr). После очистки на поверхности ленты наблюдались лишь Оже-пики рения. Одновременно с очисткой лента тек-

стировалась и на поверхность выходила грань (10 $\bar{1}$ 0) с работой выхода $e\phi = 5.15$ eV (величина, типичная для этой грани [8]). 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.

Кислород напускался в установку из источника, в котором использовалось термическое разложение бихромата цезия. Для нанесения серы на поверхность применялся напуск сероводорода H₂S. Кремний напылялся однородно на всю поверхность ленты с бруска размером $1 \times 1 \times 40$ mm, расположенного параллельно ленте. Для измерений использовались Оже-пики серы с $E = 156$ eV, кислорода с энергией $E = 504$ eV, кремния с $E = 92$ eV и триплет Оже-пиков рения с $E = 162-177$ eV. Для целей калибровки рядом с рениевой лентой устанавливалась вольфрамовая, которая очищалась и текстурировалась по методике, описанной в [4].

2. Адсорбция кислорода на (10 $\bar{1}$ 0)Re

Адсорбция кислорода на поверхности Re изучалась различными методами (см. [9–11] и имеющуюся там библиографию). Установлено, что экспозиция грани (10 $\bar{1}$ 0)Re в атмосфере O₂ при комнатной температуре до насыщения приводит к диссоциативной адсорбции кислорода. Однако необходимо отметить, что имеющиеся в литературе данные базируются либо на измерениях, выполненных на остывшем после разогрева образце, либо на данных термодесорбционной спектроскопии, т. е. носят несколько косвенный характер.

Необходимо было создать и аттестовать покрытие кислородом поверхности (10 $\bar{1}$ 0) рения при средних температурах $T \sim 1000-1300$ K. Для этого при

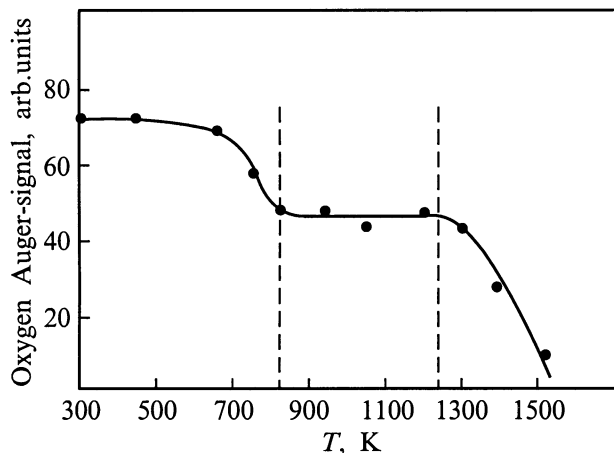


Рис. 1. Изменение Оже-сигнала кислорода при ступенчатом, через 100 К отжиге ПО рения (рений выдержан в O_2 при $P = 10^{-6}$ Torr и $T = 300$ К в течение 100 с). Отжиг при каждой температуре — 20 с.

комнатной температуре в камеру напускали кислород ($P_{O_2} \sim 10^{-6}$ Torr) и экспонировали в течение времени $t = 100$ с одновременно два образца — (100)W и (10 $\bar{1}0$)Re.

Как оказалось, форма KVV Оже-линий от адсорбированного кислорода на обеих подложках практически одинакова. Сравнивая интенсивности обоих сигналов, удалось определить концентрацию кислорода на поверхности рения. Действительно, концентрация кислорода в поверхностном окисле вольфрама $N_{O^W} = (0.95 \pm 0.05) 10^{15}$ at/cm² [12,13]. На рении интенсивность Оже-сигнала от поверхностного кислорода в (2 ± 0.4) раза меньше, чем на вольфраме, т.е. $N_{O^{Re}} \sim (5 \pm 1) 10^{14}$ at/cm². Данная оценка, видимо, справедлива, так как отношение интенсивностей Оже-сигналов от чистых подложек (W и Re) соответствовало эталонному [14]. Кроме того, так как вольфрам и рений — соседи по Периодической таблице, то можно пренебречь эффектами, связанными с ролью быстрых обратно рассеянных электронов на обеих подложках и сравнивать амплитуды Оже-пиков адсорбата непосредственно.

На рис. 1 представлено изменение Оже-сигнала кислорода при прогреве рениевого образца, на поверхности которого кислород был адсорбирован при комнатной температуре до насыщения. Видно, что при $T = 650$ К Оже-сигнал кислорода начинает уменьшаться и при $T = 800$ – 1250 К остается постоянным. Тем же способом, что и в предыдущем случае, мы оценили концентрацию адсорбированного кислорода на получающейся полочке при $T = 800$ – 1250 К. Она составила $N_{O^{Re}} \sim (3 \pm 0.05) 10^{15}$ at/cm². Учитывая, что поверхностная концентрация атомов рения на грани (10 $\bar{1}0$) составляет $N_{Re}^{pure} \sim 1.3 \cdot 10^{14}$ at/cm², можно оценить стехиометрию полученного поверхностного окисла как

Re₄O. Как видно из рис. 1, полная очистка поверхности рения от адсорбированного кислорода происходит при $T > 1500$ К.

3. Адсорбция серы на (10 $\bar{1}0$)Re

На поверхности (10 $\bar{1}0$)Re образуется поверхностный сульфид (ПСф) Re₂S с концентрацией атомов серы $N_S^{Re} \sim (6.0 \pm 1) 10^{14}$ at/cm² [15]. Указанный ПСф термостабилен вплоть до $T = 1300$ К, после чего разрушается в результате термодесорбции серы. Проникновение серы в объем металла и ее накопление там ни в виде твердого раствора, ни в виде объемного сульфида не наблюдалось.

4. Адсорбция кремния на (10 $\bar{1}0$)Re

Адсорбция кремния на (10 $\bar{1}0$)Re подробно изучена в нашей работе [16]. Как оказалось, при $T = 1350$ – 1450 К на поверхности образуется поверхностный силицид (ПС) со стехиометрией ReSi и концентрацией адсорбата $N_{Si} \sim 1.3 \cdot 10^{15}$ at/cm². В области $T = 1500$ – 2000 К кремний десорбируется с поверхности, при меньших температурах (900–1300 К) растут объемные силициды, причем их росту всегда предшествует формирование ПС.

5. Совместная адсорбция кремния и халькогенов

На рис. 2 представлены изменения Оже-сигналов кремния и серы при напылении атомов Si на ПСф при $T = 1200$ К. Для сравнения там же приведена кривая напыления кремния на чистый рений. Как показано

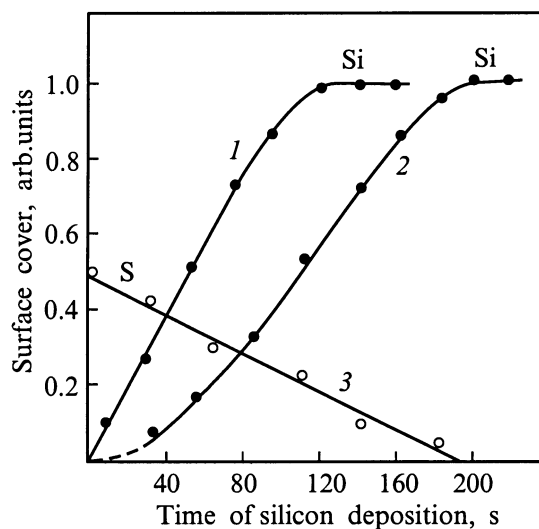


Рис. 2. Изменение поверхностной концентрации кремния при напылении атомов Si на (10 $\bar{1}0$)Re при 1200 К (1); изменения поверхностных концентраций кремния (2) и серы (3) при напылении атомов Si тем же потоком на ПСф Re₂S при 1200 К. Плотность потока атомов Si — $1.1 \cdot 10^{13}$ at/cm² · s.

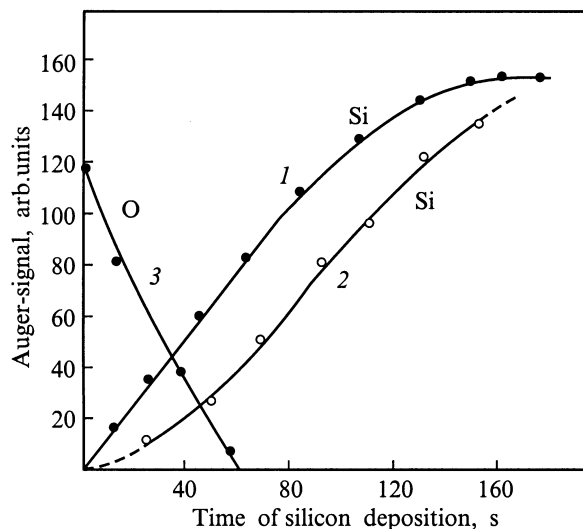


Рис. 3. Изменение поверхностной концентрации кремния при напылении атомов Si на (10 $\bar{1}$ 0)Re при 1200 К (1); изменения поверхностных концентраций кремния (2) и кислорода (3) при напылении атомов Si тем же потоком на ПО Re₄O при 1200 К. Плотность потока атомов Si — $1.2 \cdot 10^{13}$ at/cm² · s.

нами ранее [15], в этих условиях вплоть до достижения концентрации, соответствующей ПС, практически все упавшие на поверхность атомы Si остаются в адслое.

Видно, что и при наличии на поверхности ПСф общий характер кривой сохраняется, но кремний накапливается на поверхности значительно медленнее. Для достижения насыщения, которое соответствует образованию поверхностного силицида ReSi, теперь требуется заметно большее время (~ 190 s против ~ 120 s на чистом металле). Оже-сигнал серы уменьшается почти линейно с напыляемыми дозами кремния, и при $t > 190$ s серы на поверхности нет — она полностью замещена адсорбированным кремнием. Оже-сигнал рения в процессе напыления кремния на ПСф практически неизменен, так как оба адсорбата (S и Si) экранируют подложку весьма слабо и уход одного из них компенсируется приходом другого.

На рис. 3 показано изменение Оже-сигналов обоих адсорбатов при напылении атомов Si на поверхностный оксид Re₄O. Как видно, и здесь наличие на поверхности адсорбированного кислорода в форме ПО замедляет (примерно на 25%) накопление на ней кремния, а сам кислород удаляется из адсорбционного слоя.

После удаления с поверхности адсорбированных халькогенов и завершения формирования ПС дальнейшее напыление кремния ведет к росту объемных силицидов [15] и в настоящей работе не рассматривается.

Рассмотрим подробнее, каков же физический смысл точек, приведенных на рис. 2 и 3, отражают ли они какие-нибудь реальные стационарные состояния адсорбционных систем Re–Si–O и Re–Si–S или же это просто случайные величины, обусловленные кинетикой протека-

ющих на поверхности процессов. Для выяснения этого вопроса был поставлен следующий опыт. Атомы Si напылялись на ПО или ПСф так же, как и в предыдущих случаях, но после напыления каждой дозы кремния проводился изотермический отжиг образца и записывались Оже-сигналы адсорбатов. Оказалось, что такой отжиг не приводил к каким-либо существенным изменениям в состоянии поверхности — концентрации адсорбатов оставались неизменными. Иными словами, все процессы взаимодействия протекают лишь непосредственно во время напыления атомов кремния, затем, после того как атомы заняли некие "законные" адсорбционные места, никакого взаимодействия не происходит.

6. Обсуждение результатов

Как показано в наших работах [4,5], напыление кремния на нагретые поверхности W и Mo, содержащие адсорбированные атомы O и S, ведет к образованию летучих двухатомных молекул SiS или SiO, которые при $T \sim 1100$ – 1400 К десорбируются с поверхности, унося с нее одновременно атомы кремния и халькогенов. При этом поступающий на поверхность поток атомов Si делится на две части: одна встраивается в поверхность, образуя ПС, вторая покидает поверхность, забирая с собой атомы халькогена.

Анализ характера кривых, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что, видимо, и на поверхности рения протекают аналогичные процессы. В самом деле, сами по себе кислород или сера при 1200 К находятся на поверхности рения неограниченно долго. Напыление кремния приводит к их необратимому уходу с поверхности — никакие последующие отжики, в том числе и при температурах десорбции кремния с поверхности, не приводят к их возврату в адслои. С другой стороны, время, необходимое кремнию чтобы накопиться на поверхности в количестве, соответствующем ПС, в обоих случаях хорошо совпадает с рассчитанным по балансу частиц в предположении о десорбции двухатомных летучих молекул SiS или SiO. В самом деле, концентрации серы в ПСф примерно в 2 раза меньше, чем кремния в ПС. Следовательно, чтобы унести с поверхности атомы серы и образовать ПС, требуется доза напыленных атомов Si, примерно в 1.5 раза большая, чем на чистом металле. В случае же кислорода это превышение составляет $\sim 25\%$, что хорошо согласуется с малой концентрацией адсорбированных атомов O в поверхностном оксиде рения Re₄O ($N_{O}^{Re} \sim 3.0 \cdot 10^{14}$ at/cm²).

Отметим, что более детальный анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что доза кремния, необходимая для полного удаления серы с поверхности рения и формирования на ее месте ПС, примерно на 10–15% выше, чем следовало бы ожидать, исходя из представления о точном балансе атомов на поверхности. Видимо, часть атомов кремния, попадающих на поверхность металла, содержащую адсорбированную серу,

проникает с поверхности в объем рения и переходит в твердый раствор [15]. По мере удаления серы с поверхности баланс становится все более точным и при ее поверхностной концентрации $\sim 2 \cdot 10^{14}$ at/cm² наблюдается полный баланс между падающими атомами Si, атомами, адсорбированными на поверхности (Si, S), и десорбирующимися молекулами SiS.

Список литературы

- [1] Г.К. Боресков. Гетерогенный катализ. Наука, М. (1988). 304 с.
- [2] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Thin Solid Films* **266**, 229 (1995).
- [3] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **15**, 7, 52 (1989).
- [4] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, С.Н. Михайлов, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **12**, 9, 565 (1986).
- [5] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *ФТТ* **38**, 8, 2541 (1996).
- [6] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность* **5**, 55 (1999).
- [7] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surface Science* **191**, 185 (1987).
- [8] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 360 с.
- [9] F. Zaerza, G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **154**, 303 (1984).
- [10] В.Н. Агеев. *ЖТФ* **40**, 8, 1743 (1970).
- [11] R. Ducros, M. Alnot, J.J. Erhardt, M. Housley, G. Piquard, A. Cassuto. *Surf. Sci.* **94**, 154 (1980).
- [12] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. *ЖТФ* **38**, 1149 (1968).
- [13] N.P. Vas'co, Yu.G. Ptushinskii, B.A. Chuikov. *Surf. Sci.* **14**, 448 (1970).
- [14] L.E. Davice, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Rich, R.E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Ind., Eden Prairie (1976). P. 266.
- [15] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **25**, 14, 57 (1999).
- [16] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ЖТФ* **60**, 4, 125 (1990).