

12,13

Образование и свойства поверхностного фосфида на рении

© Е.В. Рутков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2023 г.

Принята к публикации 2 октября 2023 г.

Изучена адсорбция молекул PCl_3 на $(10\bar{1}0)\text{Re}$ в широкой области температур 300–2000 К. Показано, что при комнатной температуре молекулы PCl_3 хемосорбируются на поверхности, видимо, в частично диссоциированной форме. При $T \sim 800$ К начинается термическая десорбция хлора, и при $T > 1100$ К на поверхности остается только фосфор. При адсорбции PCl_3 в интервале $T = 1100\text{--}1200$ К образуется поверхностное соединение со стехиометрией ReP . Образованное поверхностное соединение начинает распадаться при 1200 К в результате термической десорбции; окончательно атомы Р уходят с поверхности рения при $T \approx 1850$ К, что соответствует изменению энергии активации десорбции от 3.3 до 5.1 eV.

Ключевые слова: фосфор, рений, адсорбция, поверхностное соединение, термическая десорбция.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56562.212

1. Введение

Традиционно в физическом материаловедении элементы V группы, в первую очередь азот и фосфор, относят к вредным примесям [1,2], ухудшающим свойства большинства черных и цветных сплавов. Атомы фосфора занимают промежуточное положение между элементами замещения и внедрения, но по характеру своего взаимодействия с решеткой тугоплавких металлов он ближе к кремнию и сере, чем к азоту [3]. Однако, по характеру своего химического взаимодействия фосфор во многом является аналогом углерода [4]. Объемные фосфиды металлов, также как карбиды и нитриды, весьма тугоплавки и характеризуются образованием очень сильных химических связей металл-неметалл.

Взаимодействие фосфора с поверхностью переходных металлов изучено заметно слабее чем адсорбция на них кремния, углерода или халькогенов. Известно большое число работ по адсорбции азота, аммиака и окислов азота на платиновых [5,6] и переходных металлах [7], порожденных в основном нуждами гетерогенного катализа, в которых в частности изучаются механизмы связывания газов с поверхностью. Однако, они мало применимы в отношении адсорбции фосфора.

Ранее, нами было изучено взаимодействие атомов фосфора с поверхностью $(100)\text{W}$, и показано, что на ней образуется очень термостабильное поверхностное соединение, — поверхностный фосфид состава WP . Атомы Р из поверхностного фосфида, как оказалось, способны конкурировать с атомами кремния за адсорбционные места при совместной адсорбции [8]. Рений близок к вольфраму по ряду физических свойств, (тугоплавкости, жесткости кристаллической решетки, плотности) однако обладает другой кристалло-геометрией [6] и существенно отличается по химическим и каталитическим свой-

ствам, являясь одним из важнейших катализаторов [9]. В связи с этим, представлялось важным изучить механизмы адсорбции фосфора и его термическую стабильность на поверхности данного металла.

2. Приборы и методы эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ($p \approx 10^{-10}$ Torr) Оже-спектрометре высокого разрешения [10]. В качестве образца использовалась поликристаллическая рениевая лента размерами $1 \times 0.02 \times 40$ mm, прогреваемая переменным током. Для целей калибровки, параллельно рениевой ставилась вольфрамовая лента того же размера. Обе ленты очищались прогревом в сверхвысоком вакууме (СВВ) при 2500 К и в атмосфере кислорода ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-6}$ Torr, 1500 К). После очистки на поверхности лент наблюдались лишь Оже-пики соответствующего металла. Одновременно с очисткой ленты текстурировались и на поверхность выходила грань $(100)\text{W}$ с работой выхода $e\phi = 4.65$ eV и грань $(10\bar{1}0)\text{Re}$ с работой выхода $e\phi = 5.15$ eV. Работа выхода измерялась методом Ричардсона. Обе величины типичны для названных выше граней вольфрама и рения [11]. По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани $(10\bar{1}0)\text{Re}$ по отношению к поверхности составляла 99.9%, а для вольфрама степень ориентации грани (100) была 99.6%. Температура лент измерялась микропирометром. Точность измерения температуры составляла ± 5 К. В непирометрической области проводилась линейная экстраполяция зависимости температуры от тока накала.

Поверхностное покрытие из атомов Р создавали адсорбцией молекул PCl_3 , которые напускались в рабочую камеру Оже-спектрометра до давления $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Для измерений использовались Оже-пики фосфора с $E = 120$ eV, хлора с $E = 181$ eV, триплет Оже-пигов вольфрама с $E = 162–177$ eV и триплет Оже-пигов рения с $E = 161–176$ eV [12]. Имелась возможность записывать Оже-спектры непосредственно с нагретых образцов вплоть до $T = 2200$ К. Интенсивность Оже-сигнала измерялась по дифференцированным Оже-спектрами peak-to-peak.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Взаимодействие треххлористого фосфора с поверхностью (10 $\bar{1}$ 0)Re

Адсорбция молекул PCl_3 на рении при комнатной температуре приводила к появлению в Оже-спектре пиков с энергиями $E = 120$ eV и $E = 181$ eV, соответствующих LVV Оже-переходам в адсорбированных атомах фосфора и хлора [12]. Затем образец прогревали и следили за трансформацией Оже-спектра.

Изменение Оже-сигналов хлора (1) и фосфора (2) при адсорбции молекул PCl_3 на рении до насыщения при 300 К с последующим прогревом представлено на рис. 1. Интенсивности Оже-сигналов обоих адсорбатов не соответствуют стехиометрии адсорбированной молекулы, видимо в результате взаимной экранировки.

Нагрев образца до $T = 700–1100$ К приводит к постепенному удалению хлора с поверхности металла, видимо в результате деструкции адсорбированных молекул и термической десорбции хлора, скорее всего в виде молекул Cl_2 . При этом Оже-сигналы фосфора и рения слегка подрастают, видимо из-за уменьшения экранировки атомами хлора. При $T > 1100$ К Оже-сигнал хлора на поверхности наблюдать не удается — это соответствует полной деструкции адсорбированных молекул, и термической десорбции хлора. При этом

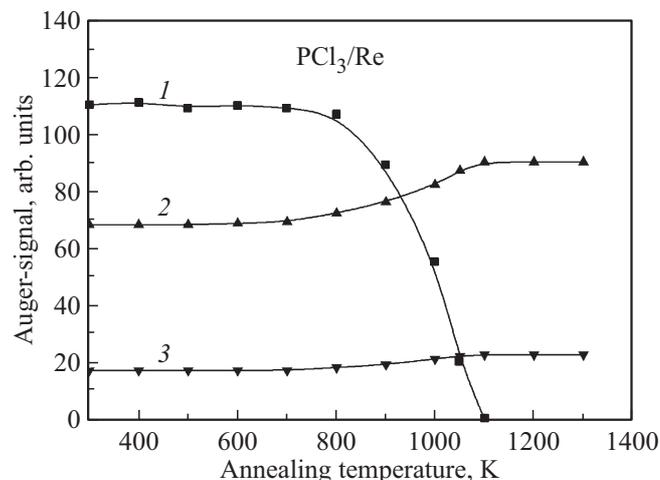


Рис. 1. Зависимость интенсивности Оже-сигнала Cl (1), P (2) и Re (3) от температуры отжига образца по 20 с в каждой точке. Начальное состояние — адсорбция PCl_3 при 300 К до насыщения.

на поверхности остаются только атомы фосфора. Аналогичные эффекты широко используются в технологии газофазной эпитаксии полупроводниковых соединений A_3B_5 [13], где молекулы PCl_3 используются как один из технологичных и эффективных переносчиков атомов фосфора на поверхность растущего кристалла, в то время как нежелательная примесь (хлор) легко удаляется с поверхности.

3.2. Образование и свойства поверхностного фосфида рения

Для того, чтобы обеспечить нанесение на поверхность металла атомов фосфора, использовали адсорбцию молекул PCl_3 при $T = 1100$ К: выдержка рения в парах треххлористого фосфора при $p_{\text{PCl}_3} = 10^{-7}$ Торг в течение 2–3 min приводила к формированию стабильного поверхностного покрытия из атомов фосфора, хлор на поверхности не наблюдался. Оже-сигнал фосфора при этом режиме достигает насыщения, величина оже-сигнала оказывается примерно на 30% больше того максимального значения, которое он имел при прогреве адсорбционного слоя молекул PCl_3 , полученного при комнатной температуре. При этом отношение Оже-сигнала фосфора к Оже-сигналу чистого рения составляет величину $I_{\text{P}}/I_{\text{Re}}^0 = (4.4 \pm 0.3)$, а интенсивность Оже-сигнала рения уменьшается в ~ 1.2 раза. Оже-спектры фосфора и рения для этого состояния представлены на рис. 2. Незначительная экранировка, характерная для образования именно поверхностных, а не объемных химических соединений, заставила предположить, что мы имеем дело с адсорбцией атомов P на поверхности, как это ранее наблюдалось для системы W–P [8], а не с формированием объемного фосфида рения. Отметим, что форма Оже-спектров фосфора в поверхностных соединениях на рении и вольфраме оказалась одинаковой; не замечено и изменение формы Оже-спектра рения при адсорбции фосфора.

Как оказалось, поверхностная концентрация фосфора в изучаемом покрытии не зависит от температуры его нанесения в интервале температур 1100–1200 К, что тоже указывает скорее на поверхностный, а не на объемный характер образующегося адсорбционного состояния. По аналогии с вольфрамом, указанное состояние логично назвать поверхностным фосфидом (ПФ) рения.

3.3. Термическая стабильность поверхностного фосфида рения

На рис. 3 представлено изменение Оже-сигналов адсорбата (фосфора) и подложки (рения) при ступенчатом прогреве поверхностного сульфида. Как видно, уже при 1200 К начинается уменьшение Оже-сигнала адсорбата, свидетельствующее об уходе атомов фосфора с поверхности. При $T > 1850$ К фосфор на поверхности не наблюдается, а Оже-сигнал подложки восстанавливает

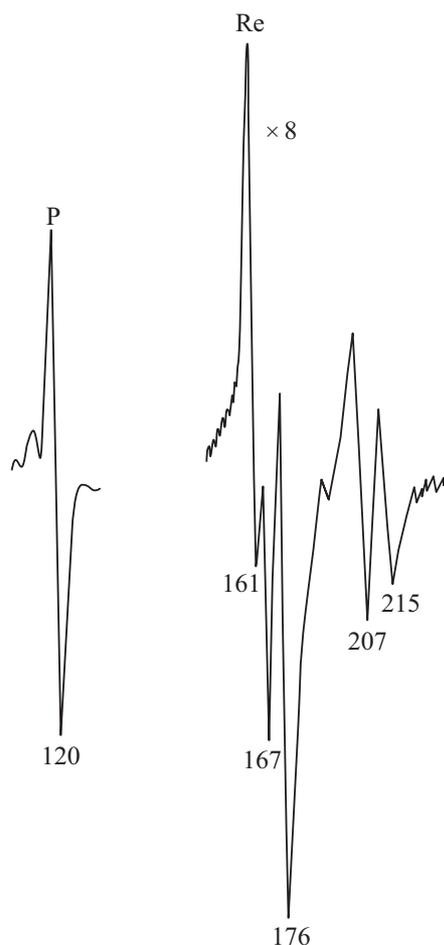


Рис. 2. Оже-спектры фосфора и рения для поверхностного химического соединения ReP.

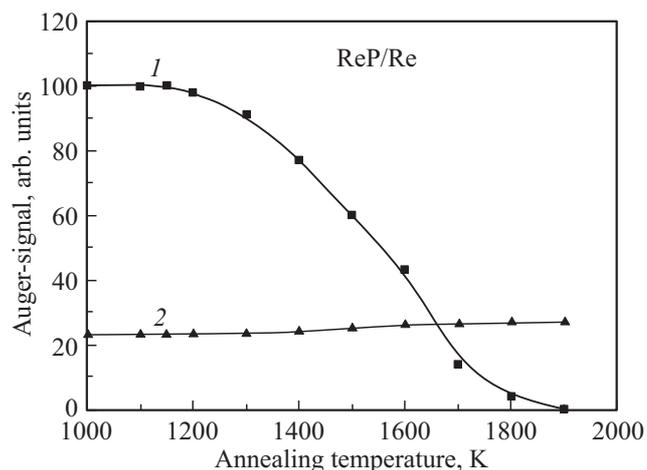


Рис. 3. Изменение интенсивности Оже-сигналов фосфора (1) и рения (2) при отжиге поверхностного фосфида ReP по 20 с в каждой точке.

свою начальную величину, свидетельствуя об атомной чистоте поверхности.

Т.о. удаление фосфора из ПФ рения проходит в очень широком температурном интервале 1200–1850 К.

Механизм его удаления, растворение атомов фосфора в объеме металла или термическая десорбция, в настоящее время не установлен, но исходя из очень высоких температур можно предположить, что по крайней мере при малых покрытиях он удаляется термической десорбцией. В пользу термической десорбции, а не растворения атомов в объеме подложки, свидетельствует также то, что при охлаждении образца фосфор не выделялся на его поверхности. 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 малых степенях покрытия $\theta \rightarrow 0$. Как оказалось, $E_{\text{des}} \sim 5.1 \text{ eV}$.

Применяя аналогичную модель к покрытию, близкому к насыщению, можно рассчитать энергию активации разрушения ПФ при $\theta \approx 1$. Она составляет $E_{\text{des}} \sim 3.3 \text{ eV}$, т.е. почти на 2 eV ниже. Ранее мы наблюдали аналогичное очень сильное изменение энергий активации разрушения других поверхностных соединений на вольфраме, рении и молибдене: силицидов, сульфидов и карбидов, в которых энергия активации соответствующих процессов менялась на 2 eV и даже более [14].

3.4. Абсолютная концентрация фосфора в поверхностном фосфиде рения

Для понимания физической картины важно измерить абсолютную концентрацию атомов фосфора в полученном поверхностном фосфиде. Определение абсолютной концентрации адсорбата — весьма сложная задача. В качестве сравнительного эталона использовали поверхностный фосфид на (100)W со стехиометрией WP и с концентрацией атомов фосфора $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Технология его получения и абсолютная концентрация фосфора в нем были определены нами ранее в работе [8] путем сравнения интенсивностей Оже-сигналов фосфора и других элементов (C, Si, S) на поверхности вольфрама с известными абсолютными концентрациями.

Для этого мы создали поверхностный фосфид вольфрама на W образце, помещенном рядом с рениевым в рабочей камере Оже-спектрометра. Он был получен адсорбцией молекул PCl_3 на (100)W при $T = 1100 \text{ K}$, давлении газа $p = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ и времени экспозиции 120 с. Соотношение между величиной Оже-сигналов вольфрама и фосфора в покрытии, полученном в нашем эксперименте очень хорошо совпадало с этим отношением, приведенном в работе [8].

Слабая и практически одинаковая экранировка Оже-сигналов рениевой и вольфрамовой подложек адсорбированными атомами фосфора, а также близкое время образования максимального покрытия при одинаковой плотности потока PCl_3 при $T = 1100 \text{ K}$ указывает на близость концентраций фосфора на обеих подложках. В таблице представлены интенсивности Оже-сигналов фосфора и обеих подложек (W и Re), снятых в одном эксперименте, причем Оже-сигналы подложек записаны

Интенсивности Оже-сигналов, отн. ед.

Чистый W образец	37
Чистый Re образец	27
Сигнал W из поверхностного фосфида W	34
Сигнал P из поверхностного фосфида W	90
Сигнал Re из поверхностного фосфида Re	23
Сигнал P из поверхностного фосфида Re	102

как до экспозиции в атмосфере PCl_3 , так и после образования поверхностных соединений. Соотношение интенсивностей Оже-сигналов вольфрама и рения от чистых подложек хорошо соответствует их коэффициентам элементной чувствительности, представленным в справочнике [12]

Как видно из таблицы, интенсивность Оже-сигнала фосфора на рении больше, чем на вольфраме. При нахождении адатомов фосфора строго на поверхности, их концентрация прямо пропорциональна величинам Оже-сигналов, и можно оценить поверхностную концентрацию фосфора на рении как величину $N_P > 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, что близко, видимо, к стехиометрии ReP .

Воспользуемся другим способом оценки концентрации фосфора на рении в поверхностном фосфиде. Для этого мы напрямую сравнили интенсивности Оже-сигналов фосфора из поверхностного фосфида и кремния из поверхностного силицида, выращенного на рении. Поверхностный силицид создавали по методике, ранее описанной нами в работе [15]: кремний напыляли на нагретый $(10\bar{1}0)\text{Re}$ при температуре 1200 К постоянным потоком $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. При этом на поверхности образуется поверхностный силицид с концентрацией атомов Si $N_{\text{Si}} = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, а весь избыточный кремний уходит в объем подложки, в состояние твердого раствора.

Опыты показали, что на $W(100)$ отношение интенсивностей Оже-сигналов кремния и фосфора из соответствующих поверхностных соединений близко к единице. Сравнивая интенсивность этих адсорбатов на поверхности $(10\bar{1}0)$ рения, мы получили то же самое отношение, т. е. единицу с точностью порядка 15%. Т. о. поверхностные концентрации кремния и фосфора на рении практически одинаковы, а значит фосфор действительно образует поверхностное соединение стехиометрии ReP .

3.5. Термическая стабильность адсорбированного фосфора при его различных концентрациях

На рис. 4 представлены данные, показывающие термическую стабильность адсорбированного фосфора на $(10\bar{1}0)\text{Re}$ при его различных поверхностных концентрациях. Указанные адсорбционные состояния создавались по методике описанной выше для образования

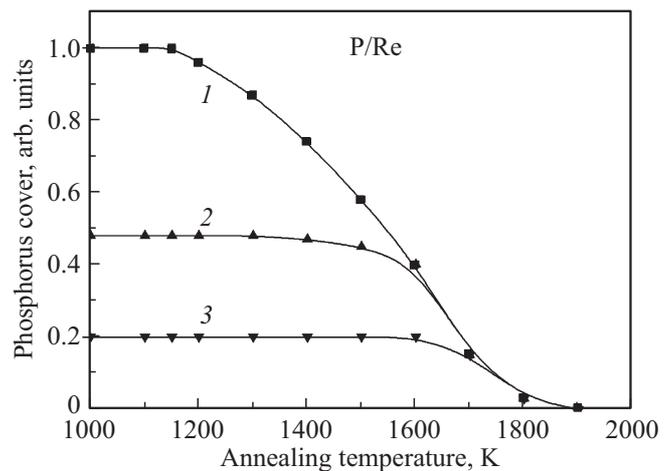


Рис. 4. Изменение степени поверхностного покрытия фосфора ϑ на рении от температуры отжига образца по 20 s в каждой точке. Начальное состояние ϑ : 1 — 1; 2 — 0.5; 3 — 0.2. Монослойному покрытию $\vartheta = 1$ соответствует $N_P = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

поверхностного фосфида, т. е. экспозицией нагретого до 1100 К рения в парах PCl_3 при $p = 10^{-6} \text{ Torr}$. Но время выдержки было различно: оно составляло 180 s для кривой 1 (это соответствует образованию поверхностного фосфида), 80 s для кривой 2 и 30 s для кривой 3. Между экспериментами рениевая лента отжигалась в сверхвысоком вакууме при $T = 2300 \text{ K}$ в течении 30 s для удаления всех возможных адсорбатов.

Как видно, разрушение поверхностного фосфида начинается при $T > 1200 \text{ K}$, как было описано выше. Интересно, что при поверхностной концентрации фосфора равной половине таковой в поверхностном фосфиде, термическая стабильность существенно выше, его уход с поверхности фиксируется лишь при $T > 1500 \text{ K}$. Еще выше термическая стабильность совсем малого покрытия, примерно 20% от поверхностного фосфида: оно стабильно вплоть до 1650 К; полное же удаление фосфора требует $T > 1850 \text{ K}$. Все это говорит о сильной концентрационной зависимости энергии связи атомов P с подложкой

Интересно, что кривые термического разрушения всех трех покрытий практически совпадают в тех областях, где атомы P уходят с поверхности. Это указывает, что механизм разрушения не зависит от того, сколько фосфора было на поверхности изначально, а определяется только кинетикой отрыва атома от поверхности. Энергия активации этого процесса сильно зависит от покрытия, как ранее наблюдалось для кремния и для серы.

4. Обсуждение результатов

В отличие от $(100)\text{W}$, обладающего прямоугольной поверхностной кристалло-геометрией с выраженным адсорбционным рельефом, рений, обладающий ГПУ решеткой, при отжиге текстурируется с выходом на по-

верхность плотной бороздчатой грани ($10\bar{1}0$) с длинными рядами плотноупакованных атомов металла, тянущихся в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]$. В литературе отсутствуют данные о характере реконструкции этой грани при адсорбции; можно предположить, что адсорбированные атомы занимают места вдоль рядов, воспроизводя симметрию грани, с учетом ее релаксации. В этой ситуации, концентрация атомов примеси в поверхностном соединении должна слабо зависеть от природы этой примеси, что и наблюдается на опыте в отношении кремния и фосфора.

5. Заключение

Адсорбция молекул треххлористого фосфора на поверхности ($10\bar{1}0$)Re при 1100–1200 К приводит к образованию поверхностного фосфида с концентрацией адсорбата $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и составом ReP по отношению к поверхностным атомам металла. Можно ожидать, что атомы P из ПФ будут участвовать в конкурентных процессах на поверхности с другими атомами при их совместной адсорбции, как это ранее наблюдалось для многих пар атомов (Si, C, S, O, Be, Al...) из состава поверхностных химических соединений при температурах, обеспечивающих их возможную термическую десорбцию или растворение в объеме подложки [16].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е. Фромм, Е. Гебхард. Газы и углерод в металлах. Металлургия, М. (1980). 706 с.
- [2] M. Guttman, D. McLean. In: *Interfacial Segregation* / Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely. American Society for Metals. Metal Park, Ohio (1979). P. 261.
- [3] Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. Мир, М. (1968). Т. 2. 484 с.
- [4] Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Мир, М. (1969). Т. 2. С. 339.
- [5] C.N.R. Rao, G. Ranga Rao. *Surf. Sci. Rep.* **13**, 7, 223 (1991). [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(91\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0167-5729(91)90014-0)
- [6] M.W. Roberts, C.S. McKee. *Chemistry of the metal-gas interface*. Clarendon Press, Oxford (1978). P. 300–331.
- [7] L.R. Clavenna, L.D. Schmidt. *Surf. Sci.* **22**, 365 (1970). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(70\)90089-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(70)90089-0)
- [8] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **26**, 12, 31 (2000).
- [9] Г.К. Боресков. Гетерогенный катализ. Наука, М. (1988). 304 с.
- [10] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Thin Solid Films* **266**, 2, 229 (1995). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06572-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06572-5)
- [11] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 360 с.
- [12] L.E. Davice, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Rich, R.E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Ind., Eden Prerie (1976).
- [13] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников*. Мир, М. (1990). 484 с.
- [14] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Phys Low Dim. Struct.* **3/4**, 27 (1999).
- [15] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Phys Low Dim. Struct.* **9/10**, 17 (1998).
- [16] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *ФТТ* **38**, 8, 2541 (1996).

Редактор Т.Н. Василевская