

Исследование нанопленочных структур O_2 –Yb–Si(111) и CO –Yb–Si(111) методом термодесорбционной спектроскопии

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2012 г.)

С помощью метода термодесорбционной спектроскопии исследовано взаимодействие хемосорбированных молекул кислорода и монооксида углерода с пленками иттербия нанометровой толщины, сформированными на поверхности кремниевых подложек при комнатной температуре. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при 300 К молекулы CO и O_2 находятся на поверхности пленок в хемосорбированном состоянии и при этих условиях не диссоциируют на атомы. Разложение молекул происходит при повышенных температурах. Выделившийся при этом кислород вступает в реакции с иттербием и кремнием, в результате чего образуются силикатные соединения, которые разлагаются при еще более высоких температурах.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований президиума РАН № 22 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ (раздел 2: наноматериалы).

1. Введение

В ряде наших предыдущих работ [1–5] было показано, что после выдержки нанопленок иттербия, выращенных на поверхности кремния Si(111), в течение определенного времени в атмосфере монооксида углерода или кислорода при заданном давлении и комнатной температуре электронная структура пленок меняется кардинальным образом. Последующие исследования дали возможность сделать вывод, что указанные изменения обусловлены молекулами газов, находящимися на поверхности пленок в хемосорбированном состоянии, т.е. что диссоциации молекул не происходит, а следовательно, и нет диффузии в объем атомов кислорода или углерода. Последний вывод является очень существенным, поскольку в ряде работ [6–12], выполненных ранее, предполагалось, что тонкие пленки металлов, в том числе пленки иттербия, при их помещении в атмосферу кислорода трансформируются в оксиды.

Ввиду важности и приоритетности вывода, сделанного в наших работах, о том, что молекулы при хемосорбции не диссоциируют на поверхности нанопленок иттербия, а также вследствие того, что доказательства этого чрезвычайно трудны и не всегда дают абсолютно однозначный ответ, было решено провести дополнительное исследование с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС) [13]. Этот метод в принципе может дать информацию о том, происходит ли испарение иттербия из силицидов, из оксидов или из металлической фазы. Иллюстрация таких возможностей метода была получена в нашей работе [14], в которой исследовались структуры Yb–W и O_2 –Yb–W. В частности, в ней было показано, что испарение иттербия из металлической и оксидной фаз происходит при существенно различных температурах, и поэтому термодесорбционные (ТД) спектры дают возможность диагностировать тонкопле-

ночные структуры на наличие той или иной фазы. Этот вывод и послужил основой для постановки настоящей работы.

2. Методика эксперимента

В работе исследовались три вида структур: 1) Yb–Si(111); 2) хемосорбированная пленка газа (CO или O_2)–Yb–Si(111); 3) так называемые слоистые структуры. Первые из них создавались путем напыления *in situ* необходимого количества иттербия на поверхность кремния, имеющего комнатную температуру. Как было показано в нашей работе [15], при таких условиях перемешивание атомов Yb и Si практически отсутствует, а механизм роста пленок иттербия имеет послойный характер. Все это обеспечивает высокую однородность пленок по толщине и химическому составу.

Структуры вида хемосорбированная пленка газа–Yb–Si(111) формировались путем адсорбции монооксида углерода или кислорода на поверхность иттербиевых пленок нанометровой толщины, выращенных на кремниевых подложках при комнатной температуре, т.е. путем адсорбции газов на структурах Yb–Si(111).

Слоистые структуры создавались путем поочередного осаждения на кремниевую подложку монослоя иттербия и насыщающего покрытия кислорода и т.д. [14].

ТД-спектры регистрировались с помощью магнитного секторного масс-спектрометра, встроенного в вакуумную камеру УСУ-4 с базовым давлением $4 \cdot 10^{-11}$ Торр. В этой же камере были реализованы электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), дифракция медленных электронов (ДМЭ) и метод измерения контактной разности потенциалов, который, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi = (\phi_0 - \phi)$ чистой поверхности какой-либо подложки (ϕ_0) и работы выхода

этой же подложки, покрытой адсорбированными слоями (φ).

В качестве подложек в экспериментах использовались кремниевые образцы n -типа (удельное сопротивление $1 \Omega \cdot m$). Перед началом экспериментов они сначала прогревались в вакууме при 900 К в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1500–1550 К. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что всегда после указанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) формируется сверхструктура 7×7 .

Скорость осаждения иттербия обычно составляла 1 монослой (ML) в минуту. Калибровка потока атомов иттербия производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах структур Yb-Si(111) [16]. За 1 ML атомов Yb на Si(111) была принята величина поверхностной концентрации атомов $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

Адсорбция газов на поверхность пленок Yb производилась при давлении в вакуумной камере, равном $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Напуск газов в вакуумную камеру осуществлялся с помощью системы напуска, которая имела дифференциальную откачку и перед экспериментами подвергалась тщательной очистке. Чистота напускаемых газов контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

Как уже указывалось, регистрация ТД-спектров, т.е. зависимостей потоков каких-либо атомов или молекул, которые испаряются с поверхности, от температуры, меняющейся во времени по какому-либо закону, производилась с помощью магнитного масс-спектрометра. В этом масс-спектрометре атомы или молекулы ионизовались электронным ударом. Как известно [17], вероятность такой ионизации зависит от скорости ионизируемых частиц. Поэтому при термическом испарении таких частиц с поверхности какой-либо структуры их поток ν будет связан с током ионов I^+ на выходе масс-спектрометра соотношением

$$\nu = kI^+T^{1/2},$$

где k — коэффициент пропорциональности, T — температура. Из этого соотношения следует, что для того, чтобы получать неискаженные ТД-спектры, необходимо учитывать температуру. Такой учет в настоящей работе производился.

Нагрев изучаемых структур в процессе регистрации ТД-спектров проводился путем пропускания через кремниевые подложки линейно нарастающего во времени постоянного электрического тока. При таком нагреве температура зависела от времени нелинейно. Однако в области высоких температур (выше 1000 К), в которой в

основном расположены ТД-спектры, эти отклонения от линейности не очень велики.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ТД-спектры структур Yb-Si(111) и CO -Yb-Si(111) для различных толщин пленок иттербия $d(\text{Yb})$, выраженных в монослоях, и дозы CO , равной 480 Лэнгмюр (L) ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). На рис. 2 показаны ТД-спектры структур CO -Yb-Si(111) для двух толщин пленок иттербия 8 и 16 ML и дозы 120 L.

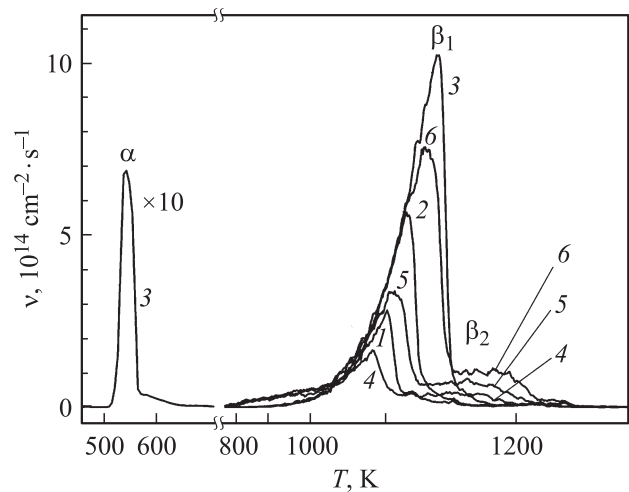


Рис. 1. Термодесорбционные спектры структур Yb-Si(111) (1–3) и структур CO -Yb-Si(111) (4–6). Толщины пленок Yb, ML: 1, 4 — 4, 2, 5 — 8, 3, 6 — 16. Доза CO 480 L. По оси абсцисс указаны температуры структур в процессе регистрации спектров, по оси ординат — значения потоков ν атомов Yb с поверхности. Средняя скорость нагрева образцов в интервале 1000–1300 К составляла 3.8 К/с.

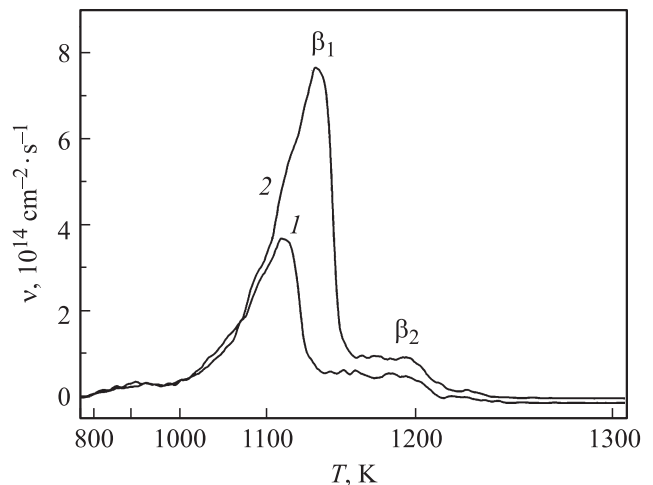


Рис. 2. Термодесорбционные спектры структур CO -Yb-Si(111). Толщины пленок Yb, ML: 1 — 8, 2 — 16. Доза CO 120 L. Средняя скорость нагрева образцов в интервале 1100–1300 К составляла 3.8 К/с.

ТД-спектры структур Yb–Si(111) для больших значений толщин пленок иттербия (спектр 3 на рис. 1, $d(\text{Yb}) = 16 \text{ ML}$) имеют два сильно разнесенных по шкале температур максимума: α и β_1 . Низкотемпературный максимум α , который по амплитуде примерно в 14 раз меньше высокотемпературного β_1 , обусловлен испарением атомов Yb из пленки металла. Об этом свидетельствует сопоставление области температур, в которой расположен этот максимум, с данными по давлению паров металлического иттербия [18,19]. Указанная трактовка природы низкотемпературного максимума дает основание предполагать, что интенсивный высокотемпературный максимум β_1 при $T = 1145 \text{ K}$ обусловлен испарением атомов Yb из дисилицида иттербия, который формируется на поверхности в процессе регистрации ТД-спектров в результате реакции между иттербием и кремниевой подложкой. Такой вывод подтверждается результатами нашей предыдущей работы [5].

Малая интенсивность низкотемпературного максимума свидетельствует о том, что силицид формируется уже при тех температурах, при которых атомы Yb испаряются в вакуум, т.е. на поверхности происходят одновременно два конкурирующих процесса. Первый из них — испарение атомов Yb в вакуум — происходит на границе раздела пленка иттербия — вакуум, а второй — на границе раздела пленка иттербия — кремний. Очевидно, что с уменьшением толщины пленок иттербия вклад первого процесса будет уменьшаться, а второго — возрастать. Такой вывод подтверждается ТД-спектрами структур Yb–Si(111) для $d(\text{Yb}) = 4$ и 8 ML (спектры 1 и 2 на рис. 1). При этих толщинах пленок в спектрах также наблюдаются низкотемпературные максимумы (на рис. 1 они не показаны), но их интенсивность значительно меньше, чем на спектрах для структур с $d(\text{Yb}) = 16 \text{ ML}$. Так, если для пленок иттербия толщиной 16 ML отношение площадей низкотемпературного и высокотемпературного максимумов равно $2.3 \cdot 10^{-2}$, то для $d(\text{Yb}) = 4$ и 8 ML это отношение имеет соответственно величины $6 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-3}$. Приведенные значения указывают на то, что испарение атомов Yb из металлической пленки ослабевает значительно быстрее, чем уменьшается толщина пленок. Это подтверждает сделанные ранее предположения о природе процессов на поверхности, определяющих величину низкотемпературного максимума.

ТД-спектры структур CO–Yb–Si(111) для двух значений доз CO (рис. 1, спектры 4–6; рис. 2, спектры 1, 2) качественно отличны от аналогичных спектров структур Yb–Si(111). Это отличие выражается прежде всего в том, что в этих спектрах отсутствует низкотемпературный пик α . Кроме того, в них наблюдается небольшой максимум β_2 , смещенный относительно максимума β_1 в область более высоких температур.

Отсутствие в спектрах низкотемпературных максимумов напрямую связано с адсорбцией на поверхности пленок иттербия молекул CO. Как было показано в наших предыдущих работах [1,2,4,5], хемосорбированные на

поверхности пленок иттербия молекулы CO переводят его из двухвалентного состояния в трехвалентное, в результате чего возрастает связь между атомами Yb, образующими металл. Поэтому его испарение должно происходить при более высоких температурах. В условиях проводившихся экспериментов, как следует из рис. 1 и 2, это наблюдается при тех же самых температурах, при которых происходит испарение иттербия из силицида, формирующегося в структурах Yb–Si(111) (рис. 1). Такое совпадение может означать, что прежде чем иттербий начнет испаряться из трехвалентного состояния, происходит либо десорбция молекул CO с поверхности пленок, либо их частичная диссоциация. Оба этих процесса должны сопровождаться переходом иттербия в двухвалентное состояние. Этот переход делает возможным формирование силицида иттербия, который затем при более высоких температурах разлагается. Высвобождающиеся при этом атомы Yb испаряются в вакуум. Описанная схема процессов на поверхности согласуется с результатами нашей предыдущей работы [5].

Характерной особенностью максимума β_2 в ТД-спектрах структур CO–Yb–Si(111) является его малая интенсивность. Было высказано предположение, что он обусловлен десорбцией атомов Yb из состояний, которые формируются на поверхности с участием атомов кислорода. Атомы же кислорода появляются на поверхности в результате диссоциации молекул CO при повышенных температурах. Для проверки сделанных предположений были исследованы ТД-спектры слоистых структур. На рис. 3 приведен один такой спектр для структур, содержащих шесть слоев иттербия и шесть слоев кислорода (доза кислорода для каждого слоя 360 L). Видно, что спектр содержит только один десорбционный пик, который расположен при тех же температурах, что и высокотемпературный пик β_2 в спектрах структур CO–Yb–Si(111). Это является свиде-

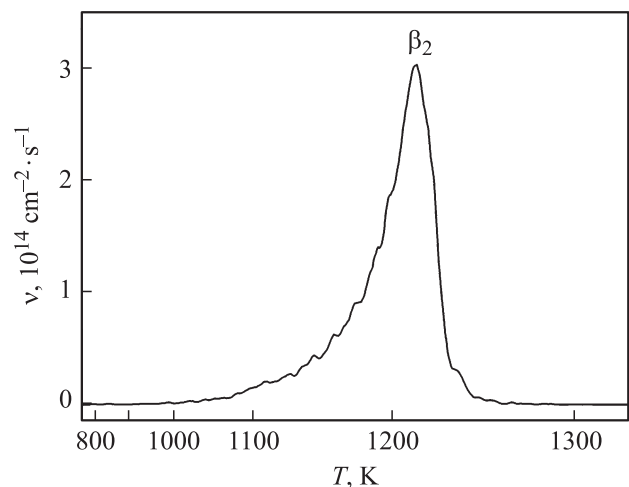


Рис. 3. Термодесорбционный спектр слоистой структуры (см. текст). Средняя скорость нагрева в интервале 1100–1300 К составляла 3.8 K/s .

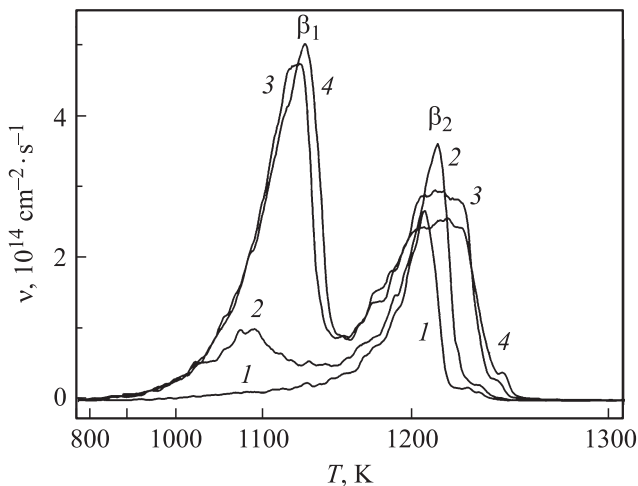


Рис. 4. Термодесорбционные спектры структур O_2 -Yb-Si(111). Толщины пленок Yb, ML: 1 — 4, 2 — 8, 3, 4 — 16. Доза кислорода, L: 1-3 — 360, 4 — 60. Средняя скорость нагрева образцов в интервале 1100–1300 K составляла 3.8 K/s.

тельством того, что последний обусловлен испарением атомов Yb из состояний, в которых они взаимодействуют с кислородом. Малая его интенсивность свидетельствует о том, что разложение молекул монооксида углерода как при комнатной, так и при повышенных по сравнению с комнатной температурах незначительно. Этот вывод согласуется с результатами наших предыдущих работ [1,2,4,5]. Согласно этим результатам, молекулы CO на поверхности пленок иттербия при комнатной температуре не диссоциируют на атомы.

Возможная природа состояний, которые образуются на поверхности с участием атомов кислорода и из которых происходит десорбция атомов Yb, в результате чего формируется максимум β_2 в ТД-спектрах структур CO -Yb-Si(111), рассмотрена далее при анализе результатов для структур O_2 -Yb-Si(111). Часть этих результатов приведена на рис. 4, на котором представлены ТД-спектры для трех значений толщин пленок иттербия (4, 8 и 16 ML) и двух значений доз кислорода (60 и 360 L). Видно, что ТД-спектры структур O_2 -Yb-Si(111) также имеют два максимума (β_1 и β_2), расположенных при тех же температурах, что и аналогичные максимумы в структурах CO -Yb-Si(111). Это свидетельствует о том, что природа максимумов в обеих структурах одна и та же. Однако имеются количественные различия. Они выражаются прежде всего в том, что интенсивность максимума β_1 в спектрах структур O_2 -Yb-Si(111) очень резко зависит от толщины пленок иттербия. Так, при $d(\text{Yb}) = 16$ ML этот максимум является преобладающим в спектрах, а при толщине пленок 4 ML он практически отсутствует, и ТД-спектр состоит в основном из максимума β_2 , который имеет при этом значительную интенсивность и, как было указано выше, обусловлен испарением атомов Yb из

состояний, формирующихся на поверхности с участием атомов кислорода.

В связи с отмеченным выше возникает вопрос: происходит испарение иттербия из состояний, в которых он взаимодействует с кислородом, только в виде атомов или также испаряются какие-то молекулы, содержащие атомы Yb, Si и O? Для решения этого вопроса в настоящей работе были поставлены специальные опыты. Эти опыты дали следующие результаты. При тех скоростях нагрева, которые использовались при регистрации ТД-спектров (рис. 4), никаких молекулярных ионов в масс-спектрах зарегистрировано не было. Однако, когда скорость нагрева была увеличена примерно в 5 раз, в масс-спектрах появились слабые линии, соответствующие ионам YbO^+ и YbSiO^+ . Зависимость интенсивности этих линий от температуры в процессе регистрации ТД-спектров показана на рис. 5. Эти результаты свидетельствуют о том, что на поверхности, скорее всего, при нагреве иттербий по крайней мере частично вступает в реакцию с кислородом и кремнием. Образовавшиеся при этом молекулы частично испаряются. Другая же их часть разлагается при более высоких температурах. Освободившийся при этом иттербий испаряется в виде атомов. Соотношение между количеством испарившихся и разложившихся молекул зависит от скорости нагрева, используемой при регистрации ТД-спектров. При ее увеличении больше молекул не успеет разложиться, и поэтому интенсивность линий молекулярных ионов в масс-спектрах должна возрастать. Эксперименты подтверждают этот вывод.

Очевидно, что из-за процесса разложения молекул, скорость которого возрастает при повышении темпе-

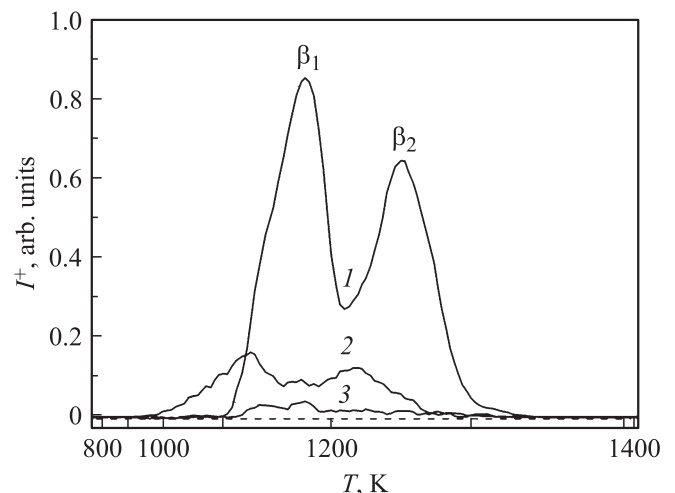


Рис. 5. Термодесорбционные спектры структур O_2 -Yb-Si(111). Толщина пленок иттербия 16 ML, доза кислорода 360 L. По оси абсцисс указаны температуры структур в процессе регистрации спектров, по оси ординат — значения токов ионов Yb^+ (1), YbO^+ (2) и YbSiO^+ (3) на выходе масс-спектрометра. Средняя скорость нагрева структур в интервале температур 1100–1300 K составляла 18.6 K/s.

ратуры, ТД-спектры молекул, подобные приведенным на рис. 5, будут смещены относительно аналогичных спектров Yb в сторону более низких температур. Этот вывод подтверждается рис. 5.

Результаты, приведенные на рис. 3–5, дают возможность высказать некоторые соображения, касающиеся процессов, протекающих в структурах O_2 –Yb–Si(111) при их нагреве в процессе регистрации ТД-спектров. Во-первых, наличие в масс-спектрах линий молекулярных ионов YbO^+ и $YbSiO^+$ указывает на то, что при повышенных температурах на поверхности могут образовываться как чисто оксидные, так и силикатные с участием кислорода фазы. Во-вторых, слабая зависимость интенсивности максимумов β_1 и β_2 в ТД-спектрах (рис. 4) от дозы кислорода (для пленок кислорода 16 ML она изменялась в 6 раз от 60 до 360 L) может указывать на то, что заметной диффузии кислорода в объем пленок иттербия при комнатной температуре не происходит и, следовательно, весь кислород в структурах O_2 –Yb–Si(111) сосредоточен на поверхности в хемосорбированном слое. Но тогда возникает вопрос о том, почему в ТД-спектрах этих структур максимум β_2 имеет такую большую величину. Действительно, согласно проведенным оценкам в случае пленок иттербия с $d(Yb) = 16$ ML из высокотемпературной фазы (максимум β_2) испаряется 43% (или $5.4 \cdot 10^{16}$ атомов Yb с 1 cm^2) всех атомов Yb в случае дозы 60 L и 47% (или $5.9 \cdot 10^{16}$ атомов Yb) при дозе 360 L. С другой стороны, если при комнатной температуре кислород сосредоточен в основном в адсорбированном слое, то его количество не должно существенно превышать величину $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Из этих оценок сразу следует вывод, что имеющегося на поверхности кислорода недостаточно для того, чтобы образовалось $5.4 \cdot 10^{16}$ молекул YbO при дозе 60 L или $5.9 \cdot 10^{16}$ тех же молекул при дозе 360 L. Тем более этого кислорода будет недостаточно для формирования основного полутормого оксида Yb_2O_3 . Из этого следует, что высокотемпературный максимум в ТД-спектрах структур O_2 –Yb–Si(111) не может быть обусловлен испарением атомов Yb из чисто оксидных фаз. Вероятнее всего, на поверхности при нагреве формируются силикатные фазы [20], в которых каким-то образом участвует кислород. В результате испарения атомов Yb из этих сложных фаз и формируется в ТД-спектрах максимум β_2 , смещенный относительно силицидного пика β_1 в область более высоких температур. Возможность формирования на поверхности силикатных фаз при повышенных температурах подтверждается регистрацией в масс-спектрах ионов $YbSiO^+$.

Естественно предположить, основываясь на качественном сходстве ТД-спектров структур O_2 –Yb–Si(111) и CO –Yb–Si(111), что и в случае последних при повышенных температурах из иттербия, кремния и кислорода, образующегося при частичном разложении молекул CO , формируются сложные силикатные соединения, испарение атомов Yb из которых происходит при более высоких температурах, чем из силицида. Однако исходя

из того, что связь в CO более сильная, чем в молекулах O_2 , можно предположить также, что разложение молекул монооксида углерода при повышенных температурах происходит менее интенсивно. И это в конечном счете приводит к тому, что высокотемпературный максимум β_2 в ТД-спектрах структур CO –Yb–Si(111) имеет существенно меньшую интенсивность, чем аналогичный максимум в спектрах структур O_2 –Yb–Si(111).

4. Заключение

Исследования, проведенные с помощью метода ТДС, подтвердили и дополнили сделанные в ряде наших предыдущих работ [1–5] выводы, что молекулы O_2 и CO при адсорбции на пленках иттербия нанометровой толщины не диссоциируют на атомы при комнатной температуре и модифицируют свойства рассмотренных пленок, находясь на их поверхности в хемосорбированном состоянии. Диссоциация молекул (полная или частичная) происходит при повышенных температурах. Высвободившийся при этом кислород вступает в реакции с иттербием и кремнием, в результате чего образуются сложные силикатные соединения, которые разлагаются при еще более высоких температурах.

Список литературы

- [1] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **51**, 795 (2009).
- [2] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [3] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 1202 (2010).
- [4] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 569 (2011).
- [5] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 1224 (2011).
- [6] B.D. Padalia, J.K. Gimzewski, S. Affrosman, W.C. Lang, L.M. Watson, D.J. Fabian. Surf. Sci. **61**, 468 (1976).
- [7] L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht, S.B.M. Hagström. Phys. Rev. B **21**, 1408 (1980).
- [8] G. Strasser, E. Bertel, F.P. Netzer. J. Catalys. **79**, 420 (1983).
- [9] F.P. Netzer, G. Strasser, J.A.D. Mathew. Solid State Commun. **45**, 171 (1983).
- [10] Y. Takakuwa, S. Suzuki, T. Yokotsuka, T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 687 (1984).
- [11] J. Schmidt-May, F. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. Phys. Rev. B **30**, 5560 (1984).
- [12] R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Schüßler-Langeheine, Z. Hu, G. Kaindl. Chem. Phys. Lett. **292**, 507 (1998).
- [13] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. Пер. с англ. Мир, М. (1989). 568 с.
- [14] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **54**, 378 (2012).
- [15] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 168 (2008).
- [16] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [17] J.B. Hudson, J.S. Sandejas. J. Vac. Sci. Technol. **4**, 230 (1967).
- [18] The characterization of high temperature vapours / Ed. J. Margrave. John Wiley & Sons, N.Y. (1967). 555 p.
- [19] Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). 599 с.
- [20] F.P. Netzer. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 991 (1995).