

02;11;12

©1994

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ СЕРЫ И КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ (100)W

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

В работе [1] нами был обнаружен и описан эффект конкуренции атомов С и Si на поверхности (100)W, приводящий к вытеснению углерода в объем подложки, в состоянии твердого раствора. В [2] было показано, что аналогичный эффект наблюдается и на поверхности рения и, видимо, носит весьма универсальный характер.

Интересным и актуальным представляется выяснить, будет ли указанным образом вытесняться отличный от углерода адсорбат, например сера, которая является традиционной примесью во многих металлах.

Приборы и методы исследования

Эксперименты проводили в условиях сверхвысокого вакуума ($P_{\text{ост}} < 10^{-10}$ Тор) в Оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \leq 0.1\%$) [3] на текстурированной W ленте с гранью (100) на поверхности, имеющей поверхностную концентрацию атомов металла $N_W \simeq 1 \cdot 10^{15}$ см⁻². Ленту очищали отжигом в O₂ ($P_{O_2} \sim 10^{-6}$ Тор) при $T = 1500$ К и последующим отжигом в СВВ при $T = 2700$ К. После очистки никаких загрязнений на поверхности не обнаруживалось. Кремний напылялся сублимацией со штабика, его поток абсолютно калибровался [4]. Атомы серы на поверхности появлялись при разложении H₂S на нагретой поверхности металла.

Адсорбция серы на (100) вольфраме

Нагрев вольфрамовой ленты в атмосфере H₂S ($p_{H_2S} \sim 10^{-6}$ Тор) при $T \sim 1200$ К приводит к распаду молекул H₂S, десорбции водорода и накоплению на поверхности атомов серы. Процесс протекает вплоть до накопления на поверхности вольфрама атомов серы в концентрации, равной $N_s^* = 1 \cdot 10^{15}$ ат/см². Указанное покрытие имеет стехиометрию WS и названо нами поверхностным сульфидом. Дальнейшая выдержка ленты в атмосфере H₂S не

приводит к увеличению концентрации серы на поверхности сверх N_s^* , видимо из-за прекращения диссоциации молекул H_2S на поверхностном сульфиде. Полученная концентрация N_s не зависит также и от температуры вольфрамовой ленты в интервале 1000–1500 К при экспозиции в парах H_2S . В специальных опытах с применением температурной вспышки (до $T \simeq 2700$ К) и регистрацией методом ЭОС продуктов десорбции на расположенной вблизи другой (чистой) вольфрамовой ленте показано, что атомы серы не накапливаются в объеме вольфрама при применяемых в опытах температурах 1000 – 1500 К и давлениях паров H_2S ($P_{H_2S} = 1 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ Тор). Абсолютную концентрацию N_s определяли в опытах при напуске в прибор паров CS_2 ($P_{CS_2} \sim 10^{-8}$ Тор), когда температура вольфрамовой ленты была 300 К и на поверхности ленты образовывались очень малые покрытия CS_2 ($\theta < 0.1$). Абсолютная концентрация углерода на поверхности определялась in Situ путем сравнения с эталоном: монослоем графита на Ir, содержащем $N_c = 3.86 \cdot 10^{15}$ см⁻² [3]. Учитывая, что $N_s = 2N_c$, было легко получить абсолютно калиброванный оже-сигнал и для серы. Действительно, полученное покрытие серы на вольфраме имеет поверхностную концентрацию $N_s^* = 1 \cdot 10^{15}$ ат/см² и стехиометрию WS по отношению к поверхности (100)W.

Адсорбция кремния на (100) вольфраме

Как показано в [2,4], напыление атомов Si на W (100) при $T = 1200 - 1400$ К приводит к росту поверхностного силицида вольфрама. Вплоть до некоей концентрации N_{Si}^* все упавшие на поверхность атомы Si остаются в адслое, формируя поверхностный силицид (кривая 1 на рис. 1), после ее достижения все вновь поступающие атомы растворяются в объеме металла. На (100)W $N_{Si}^* \simeq 1 \cdot 10^{15}$ см⁻², что соответствует стехиометрии WSi.

Очень интересно отметить, что адсорбция всех трех, сильно различающихся по природе неметаллических атомов — C, Si и S на нагретом до $T = 1200$ К W(100) приводит к образованию поверхностных химических соединений подобного состава — WC [1], WSi и WS. При этом, видимо, атомы всех трех адсорбатов (Si, C и S) занимают на грани (100)W одинаковые адсорбционные центры — глубокие ямы между четырьмя поверхностными атомами металла [5].

Высокотемпературная адсорбция кремния на поверхностном сульфиде вольфрама

На рис. 1 представлены результаты напыления кремния на поверхностный сульфид WS (кривые 2 и 3) и на чистый вольфрам (кривая 1) при $T = 1400$ К. Видно, что напыление первых же порций кремния на поверхность приводит к уменьшению оже-сигнала серы, причем при напыленных дозах $N_{Si} \cdot t \sim 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² он обращается практически в ноль, свидетельствуя об отсутствии серы на поверхности. Обращает на себя внимание то, что оже-сигнал кремния, особенно на начальном участке кривой напыления, растет заметно медленнее, чем при аналогичном напылении на чистый W. Это значит, что лишь некоторая доля атомов Si, поступивших на поверхность, остается в адслое. Завершение формирования поверхностного силицида требует дозы $N_{Si} = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻², вдвое большей, чем на чистом W, и совпадает с моментом ухода серы с поверхности металла. Уходящая с поверхности сера замещается кремнием, и поэтому оже-сигнал подложки (W) остается практически неизменным.

Уход атомов серы из адслоя необратим: ни термодесорбция кремния, ни отжиги при более низких температурах не приводят к появлению в спектре оже-пиков серы. Это радикально отличает протекающие процессы от наблюдавшихся в [1,2] вытеснений кремнием углерода в объем металла, в растворенное состояние: после термодесорбции кремния углерод выходил на поверхность в прежнем количестве.

Предполагаемая схема процессов в адслое представлена на рис. 2. Видимо, на поверхности образуются молекулы летучего моносulfида кремния (SiS) с сильной связью между атомами S и Si. Десорбция этих молекул и уносит из адслоя атомы серы. Напыляемый кремний распределяется по двум каналам — часть, реагируя с серой в адслое, десорбируется в виде молекул моносulfида, часть, занимая освобождающиеся адсорбционные места, строит поверхностный силицид. Для полного удаления серы с поверхности требуется кремния в количестве $N_{Si} = 1 \cdot 10^{15}$ см⁻², равном первоначальному количеству серы в адслое. Такое же количество адатомов Si ($1 \cdot 10^{15}$ см⁻²) необходимо, чтобы заполнить фазу поверхностного силицида. Это и объясняет почти двухкратное увеличение дозы Si, необходимое для завершения процесса, по сравнению с адсорбцией на чистом металле.

Указанный эффект совместного удаления из адслоя двух неметаллических сильно связанных примесей, родственной окислению адсорбированного углерода с образованием CO, следует учитывать при анализе процессов сегрегации в

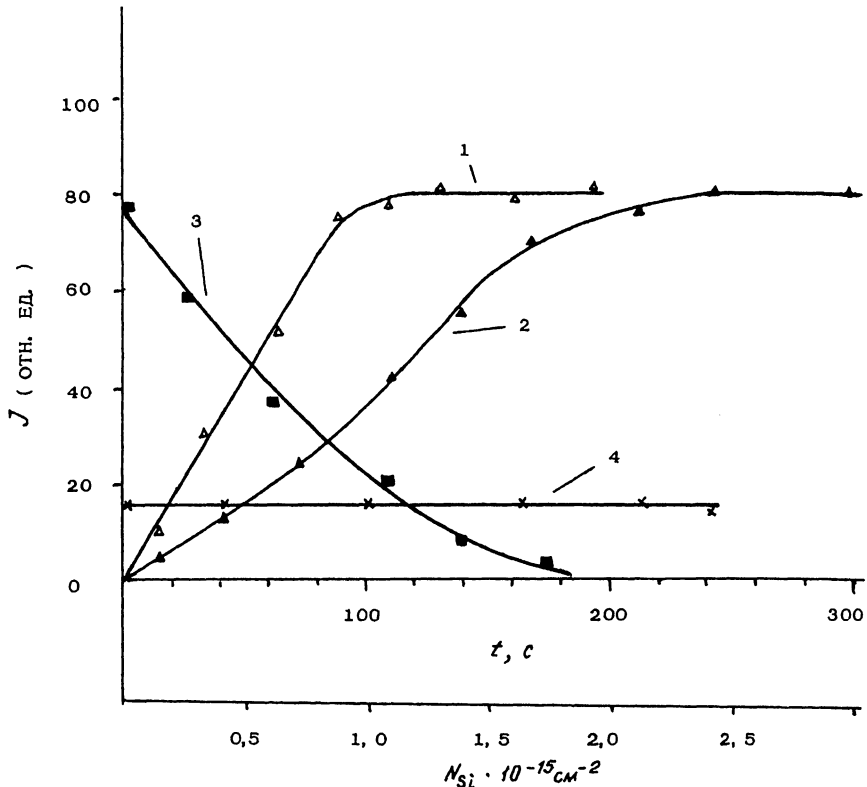


Рис. 1. Изменение интенсивностей кремния (кривая 1 и кривая 2), серы (кривая 3) и вольфрама (кривая 4) при напылении атомов Si на поверхностный сульфид WS (2, 3 и 4) и чистый W (1) при $T = 1400 \text{ K}$. Плотность потока $\nu_{Si} = 8.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$.

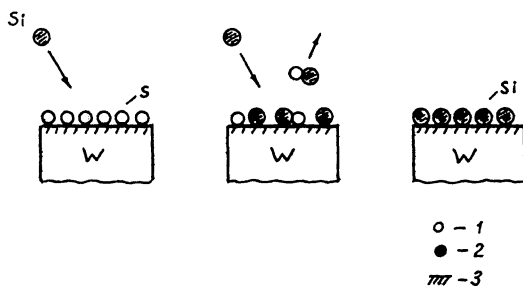


Рис. 2. Предполагаемая схема процессов при адсорбции кремния на поверхностный сульфид WS при $T = 1400 \text{ K}$. 1 — атом серы; 2 — атом кремния; 3 — вольфрамовая подложка.

сплавах, в тонкопленочной и микроэлектронной технологии.

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Афанасьев 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.
- [2] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 7. С. 52-57.
- [3] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Applied Surf. Sci. 1994. V. 78. N 4. P. 287-295.
- [4] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7-14.
- [5] Kelly D.G., Salmeron S., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1986. V. 175. P. 465.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
23 мая 1994 г.