

06;13

Окисление тонкой пленки самария на иридии

© Е.Ю. Афанасьева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 23 января 2014 г.

Методом термодесорбционной спектроскопии изучено взаимодействие тонкой (< 1 nm) пленки самария, напыленной на текстурированную иридиевую ленту, с кислородом. Десорбция атомов Sm с иридия происходит из различных состояний (хемосорбированного, конденсированного, из соединения с иридием, из оксида). Образование оксида наблюдается уже при комнатной температуре. С повышением температуры ($T = 1100$ K) сначала происходит образование соединения самария с иридием, затем кислород взаимодействует с атомами Sm из соединения и происходит „медленный“ (по сравнению с первым процессом) рост оксида.

Самарий и его полуторный оксид (Sm_2O_3) имеют широкое практическое применение. Они используются при производстве лазеров, люминофоров, магнитов, термоэлектрических преобразователей, при изготовлении оптических стекол. Тонкие мембраны Sm_2O_3 используются в биосенсорах [1]. Полуторный оксид самария благодаря высокой диэлектрической проницаемости рассматривается как альтернатива двуокиси кремния в нанoeлектронике [2]. Ранее адсорбция самария на иридии и иридии, покрытом пленкой графена, изучалась в работах [3,4].

В данной работе методом термодесорбционной спектроскопии исследовались особенности роста тонких пленок Sm на иридии и их взаимодействие с кислородом. Экспериментальная установка и методика измерений описаны в работе [5]. Откачка рабочей камеры установки до сверхвысокого вакуума осуществлялась магниторазрядным насосом НОРД-100 и геттерно-ионным насосом орбитронного типа СОН-А-1 с охлаждением жидким азотом. После обезгаживания рабочей камеры давление остаточных газов по показаниям инверсно-магнетронного вакуумметра составляло $P = 1 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Продукты термодесорбции регистрировались импульсным время-пролетным масс-спектрометром. Поток десорбирующихся атомов Sm регистрировался по току ионов Sm^+ , а поток молекул SmO — по току ионов SmO^+ . В качестве подложек использовались текстурированные иридиевые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (111), имеющие размеры $0.02 \times 1.5 \times 40$ mm. Очистка лент углерода проводилась по стандартной методике путем отжига при $T = 2000$ K и давлении кислорода $P = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Самарий пылился из источника, описание которого приведено в [6]. Температуру ленты определяли с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты к комнатной температуре.

Термодесорбционные спектры Sm с Ir, полученные после напыления атомов самария на иридиевую ленту до различных начальных концентраций, представлены на рис. 1, *a* и *b*. Из рисунков видно, что с увеличением концентрации Sm на термодесорбционных кривых последовательно появляются три максимума: β_3 , β_2 и β_1 . Подобный вид термодесорбционных спектров атомов Sm с иридия наблюдался в работе [3], в которой была определена концентрация атомов самария в β_3 -фазе десорбции $N = 0.8 \cdot 10^{14}$ at/cm². Абсолютные значения концентрации атомов самария на иридии (N) определяются из отношения суммарной площади фаз десорбции на термодесорбционной кривой (S) к площади β_3 -фазы десорбции ($S(\beta_3)$), концентрация атомов самария в которой известна: $N = (0.8 \cdot 10^{14})S/S(\beta_3)$. Погрешность измерения концентрации определяется погрешностью измерения площадей термодесорбционных фаз, которая составляет 10%. Концентрация напыленного на иридий самария на рис. 1 представлена в единицах степени покрытия $\theta = N/N_m$, где N — концентрация атомов Sm, осажденных на Ir-ленту, а $N_m \sim 8.75 \cdot 10^{14}$ at/cm² — концентрация атомов Sm в двумерной гексагональной структуре с параметрами, равными грани (0001) объемной решетки α -Sm [7]. Следует отметить, что не согласованные с подложкой гексагональные и псевдогексагональные плотноупакованные структуры в монослое наблюдались при комнатной температуре в процессе адсорбции атомов самария на различных гранях тугоплавких переходных металлов: Sm–Mo(110) [8]; Sm–W(100) [9]. После заполнения β_3 -фазы с небольшой сорбционной емкостью начинается рост β_2 -фазы, а при $\theta > 2$ наблюдается заполнение β_1 -фазы десорбции Sm с Ir. Положение этой фазы на температурной шкале, а также ее неограниченный рост

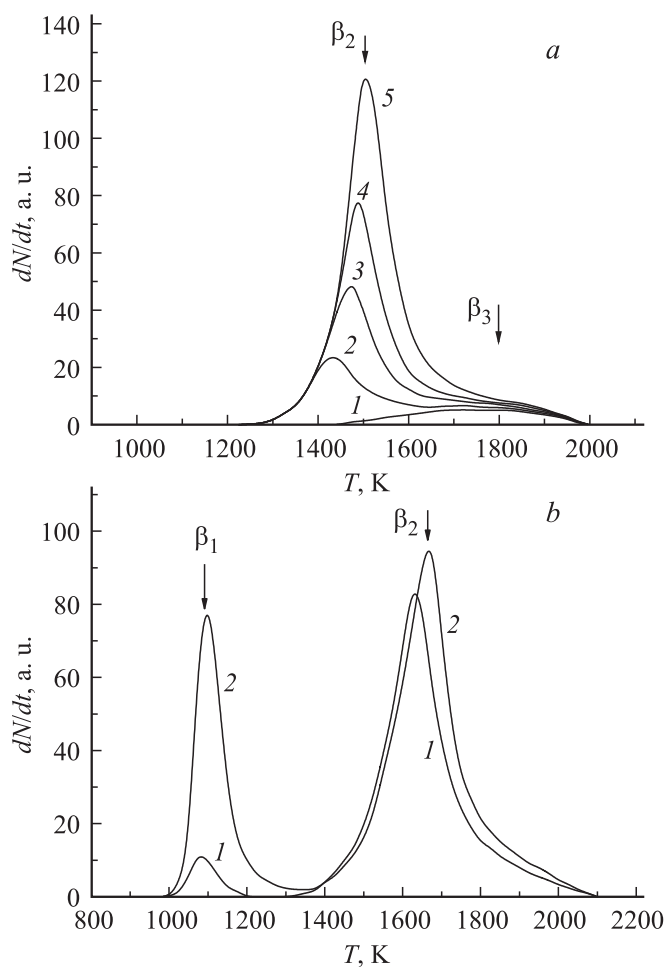


Рис. 1. Термодесорбционные спектры атомов Sm с Ir для различных значений начальной степени покрытия θ : *a*: 1 — 0.07, 2 — 0.17, 3 — 0.25, 4 — 0.37, 5 — 0.55; *b*: 1 — 2.0, 2 — 3.6. Температура адсорбции $T = 300$ К, скорость нагрева $350 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

позволяют сделать вывод, что она соответствует испарению атомов самария из конденсированного состояния. Фаза β_2 , также неограничен-

но растущая в условиях данного эксперимента, связана, по нашему мнению, с десорбцией атомов Sm из образовавшегося в процессе нагрева объемного соединения самария с иридием. На существование соединения SmIr_2 указывается в [10]. Предположение авторов работы [3] о возможности десорбции Sm в этой фазе из объемных кристаллитов самария на иридии представляется маловероятным вследствие большой разницы в положении на температурной шкале пиков β_1 и β_2 . Фаза β_3 связана с десорбцией хемосорбированных на поверхности Ir атомов Sm. Далее с увеличением начальной степени покрытия θ атомы Sm в процессе нагрева диффундируют в приповерхностную область ленты с образованием соединения. Скорость реакции на начальном этапе превышает скорость десорбции из конденсированного состояния, поскольку до $\theta = 2$ практически весь Sm десорбируется в β_2 -фазе, связанной с десорбцией из соединения (кривая 1, рис. 1, b). По мере увеличения начальной концентрации самария рост β_2 -фазы замедляется. По-видимому, диффузия атомов Sm сквозь слой образовавшегося соединения начинает лимитировать скорость его роста. Как следствие, наблюдается десорбция из конденсированного состояния (β_1 -фаза).

На рис. 2 и 3 представлены термодесорбционные спектры атомов Sm с начальной степенью покрытия $\theta = 1.2$ после выдержки в кислороде при $T = 300$ К и $T = 1100$ К в течение различных времен. Взаимодействие напыленного на иридий самария с кислородом приводит к появлению нового термодесорбционного пика (β_4). При этом следует отметить, что в процессе термодесорбции наряду со слетом атомов Sm в масс-спектре наблюдаются молекулы SmO, которые десорбируются в одной фазе (кривая 3, рис. 3). Положение этой фазы на температурной шкале совпадает с положением β_4 -фазы десорбции Sm. Этот факт указывает на то, что атомы самария, регистрируемые на кривой термодесорбции в высокотемпературной β_4 -фазе, являются продуктом диссоциации молекул SmO при ионизации электронным ударом в источнике масс-спектрометра. Десорбирующиеся молекулы SmO, в свою очередь, могут являться продуктом термического разложения полупрозрачного оксида самария (Sm_2O_3). Известно, что Sm_2O_3 в парах образует монооксид (SmO), атомарный кислород и атомы металла [11].

С увеличением времени выдержки в кислороде пленки самария при $T = 300$ К (кривые 2 и 3, рис. 2) происходит уменьшение количества самария, десорбирующегося в β_2 -фазе (десорбция из соединения Sm с Ir) и увеличение количества Sm, десорбирующегося в β_4 -фазе (десорб-

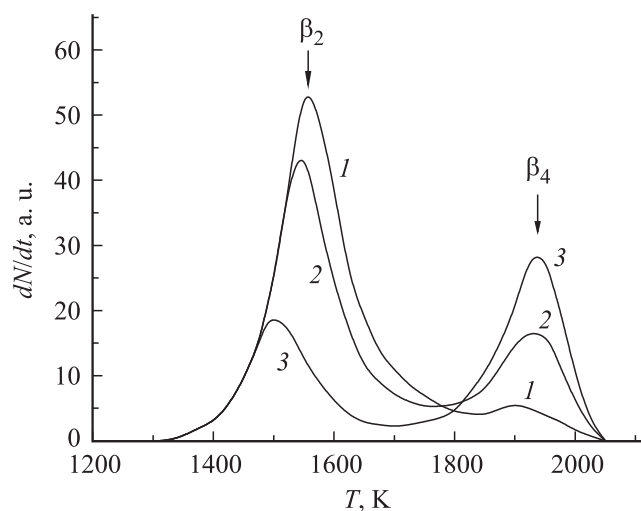


Рис. 2. Термодесорбционные спектры атомов Sm с Ir для начальной степени покрытия $\theta = 1.2$ и различных времен выдержки при комнатной температуре в кислороде ($P = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr) t , min: 1 — 20, 2 — 6, 3 — 16. Кривая 1 — выдержка в кислороде до напыления самария; кривые 2 и 3 — после напыления самария. Температура адсорбции Sm $T = 300$ K, скорость нагрева $350 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

ция из оксида). Термодесорбционная кривая 1 на рис. 2 снята после выдержки в кислороде ($P = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr) при $T = 300$ K иридиевой ленты в течение 20 min и последующего напыления пленки самария до $\theta = 1.2$. Количество самария, регистрируемого в β_4 -фазе, в этом случае будет определяться концентрацией хемосорбированных на поверхности иридия атомов кислорода. Эта концентрация для выбранного времени выдержки (20 min) достигает насыщения (монослойного покрытия), поскольку дальнейшее увеличение времени экспозиции в кислороде иридиевой ленты до напыления пленки самария не приводит к росту β_4 -пика десорбции. Из рис. 2 видно, что количество атомов Sm, регистрируемых в β_4 -фазе, невелико (кривая 1) по сравнению со случаем, когда в кислороде выдерживались предварительно напыленные на Ir пленки Sm (кривые 2, 3). Таким образом, можно предположить, что образование оксида самария происходит в процессе экспозиции в кислороде пленки самария на иридии при комнатной температуре.

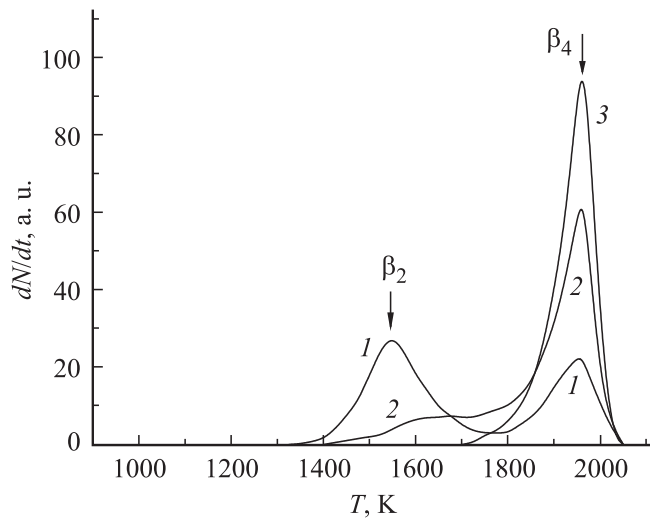


Рис. 3. Термодесорбционные спектры атомов Sm (1 и 2) и молекул SmO (3) для начальной степени покрытия $\theta = 1.2$ и различных времен последующей выдержки при $T = 1100$ К в кислороде ($P = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr) t, min : 1 — 6; 2, 3 — 16. Температура адсорбции Sm $T = 300$ К, скорость нагрева $350 \text{ К} \cdot \text{s}^{-1}$.

Необходимо отметить, что увеличение температуры ленты, при которой происходит экспозиция в кислороде, от комнатной до $T = 1100$ К не приводит к значительному росту скорости окисления. Это следует из сравнения соотношения пиков β_2 и β_4 на термодесорбционных кривых (рис. 2 и 3), полученных после одинаковых экспозиций. Скорость окисления в первом случае, по-видимому, ограничивает низкая температура, а во втором — образование соединения Sm с Ir при нагреве ленты до $T = 1100$ К, последующее окисление самария из которого и приводит к образованию оксида. Энергия активации десорбции молекул SmO, определенная по фронту термодесорбционного пика в приближении нулевого порядка кинетики десорбции, оказалась равной $E_{des} = 5.4 \pm 0.2 \text{ eV}$. Это значение совпадает со значением энергии активации десорбции молекул SmO с окисленного вольфрама [6].

Таким образом, показано, что атомы самария до степеней покрытия $\theta < 0.2$ десорбируются с поверхности иридия из хемосорбированного состояния. При $\theta > 0.2$ атомы Sm в процессе нагрева при регистра-

ции термодесорбционных спектров диффундируют в приповерхностный слой и образуют соединение с иридием. При этом следует отметить, что по мере увеличения начальной концентрации атомов Sm скорость образования соединения уменьшается и для $\theta \geq 2$ наблюдается десорбция самария из конденсированного состояния. При адсорбции кислорода окисление самария наблюдается при комнатной температуре. Увеличение температуры, при которой происходит экспозиция в кислороде до $T = 1100$ К, приводит к образованию соединения самария с иридием, затем кислород взаимодействует с атомами Sm из соединения с образованием оксида.

Список литературы

- [1] Jer-Chyi Wang, Yu-Hsuan Lin, Yu-Ren Ye, Chao-Sung Lai, Chi-Fong Ai, Wen-Fa Tsai // *Sen. Actuators*. В. 2014. V. 191. P. 666–672.
- [2] Constantinescu C., Ion V., Galca A.C., Dinescu M. // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. P. 6393–6397.
- [3] Абдуллаев Р.М., Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. // *ФТТ*. 1978. Т. 20. В. 8. С. 2343–2356.
- [4] Orudzhov A.K., Dashdemirov A.O., Elchieva A.K. // *Russian Microelectronics*. 2009. V. 38. P. 130–133.
- [5] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Потехина Н.Д. // *ФТТ*. 2004. Т. 46. В. 8. С. 1498–1503.
- [6] Афанасьева Е.Ю. // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. В. 6. С. 63–69.
- [7] Логинов М.В., Митцев М.А., Плешков В.А. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. В. 10. С. 3125.
- [8] Stenborg A., Bauer E. // *Surf. Sci*. 1987. V. 189/190. P. 570.
- [9] Казанцев А.П., Митцев М.А. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. В. 7. С. 1986.
- [10] Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Первое дополнение. М.: Металлургия, 1970. С. 136. (*Elliott R.P. Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. New York–St. Louis–San Francisco–Toronto–London–Sydney: McGraw–HillBook Company).
- [11] Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. С. 492–500.