Исследование начальной стадии окисления иттрия методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов

© М.Н. Михеева, В.Г. Назин, А.С. Кипароидзе

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2002 г.)

Измерены спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) чистой поверхности металлического иттрия и их изменения на начальных стадиях окисления поверхности. Измерения проводились при энергиях первичного пуска электронов E_p от 200 до 1000 eV. На спектрах видны высокочастотные и низкочастотные пики. При окислении в спектрах ХПЭЭ наблюдаются большие сдвиги положений основных особенностей. Пики, соответствующие объемным потерям энергии, смещаются при окислении в область больших энергий. Так же сдвигается пик, соответствующий низкочастотным поверхностным колебаниям, но сдвиг осуществляется в область малых энергий с монотонным уменьшением интенсивности пика по мере увеличения дозы окисления. Различие между спектрами при разных E_p объясняется увеличением глубины выхода электронов из образца при увеличении E_p.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований № 01-02-17307.

Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных оксидах нестехиометричского состава [1] привело к значительному увеличению интереса к исследованию окислов различных металлов. Кроме того, исследование поверхности чистого металла и его взаимодействия с кислородом является чрезвычайно важной задачей для решения проблем физики поверхности и материаловедения, более точного изучения свойств металлов, и, в частности, их взаимодействия с окружающей средой. Ранее мы исследовали процесс окисления металлического лантана [2]; были выяснены интересные особенности электронной структуры. Поэтому целесообразно было бы сравнить эти данные с результатами для очень близкого по электронной конфигурации элемента — иттрия. Интерес к иттрию стимулируется также тем, что началось использование окиси иттрия в качестве изолирующего диэлектрического слоя в современных технологических процессах при изготовлении микросхем.

Целью настоящей работы является проведение исследований электронной структуры металлического иттрия и ее изменений в процессе его окисления методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ).

Исследования выполнялись на станции фотоэлектронной спектроскопии на курчатовском источнике синхротронного излучения. Использовался поликристаллический образец иттрия высокой чистоты (содержание иттрия 99.9%), который представлял собой массивный прямоугольник размером 10×15 mm и толщиной 4 mm. Поверхность очищалась оригинальным методом при помощи вольфрамовой щетки (1200 проволок диаметром 0.037 mm). За один цикл очистки с поверхности образца удалялся слой толщиной $\sim 2-5\,\mu$m. Следует отметить, что после очистки окисленной поверхности отсутствовала фотоэлектроная эмиссия из состояний, соответствующих окислу, характерная для недостаточно чистых поверхностей образцов. Следовательно, выбранный метод очистки поврехности образца позволял получать действительно чистую, хотя не идеально гладкую, поверхность. Во время измерений остаточное давление газов в камере составляло $\sim 10^{-10}$ Torr. Такие вакуумные условия позволяют проводить измерения на чистой поверхности иттрия в течение $1-1.5$ h, после чего становится заметным рост эмиссии, соответствующий появлению окисла, который образуется за счет взаимодействия с газами остаточной атмосферы.

Окисление образцов осуществлялось путем напуска чистого кислорода (кислород получался путем нагрева окиси меди CuO, которая при температурах свыше 500°C разлагается на медь и кислород) в исследовательскую камеру в течение $14-400$ s. Содержание кислорода в камете определялось с помощью масс-спектрометрического анализа непосредственно во время окисления. Окисление проводилось за один напуск кислорода как малыми дозами, так и сразу большими (до 45 L; $1\,L = 10^{-6}$ Torr $\cdot$ s). Доза в 1 L (ленгмюр) означает, что за определенное время t при соответствующем давлении p ($p \cdot t = 1$ L) на исследуемом веществе нарастает примерно один монослой газа при условии, что коэффициент аккомодации равен единице. Если же этот коэффициент меньше единицы, то реальное количество кислорода, адсорбированного на поверхности, может быть значительно меньше, чем рассчитанное в ленгмюрах. Для измерения спектров образцов с разными дозами окисления перед каждым напуском кислорода производилась очистка поверхности образца иттрия.

Все операции с образцом и измерения проводились при комнатной температуре. Для измерения спектров электронов использовался энергоанализатор фирмы Perkin-Elmer 15-255GAR со встроенной электронной пушкой. Энергетическое разрешение энергоанализатора составляет менее 0.1 eV при энергиях от 0 до 1500 eV. Встроенная в первый каскад анализатора электронная

пушка при энергии электронов E_p от 5 до 5000 eV позволяет измерять спектры ХПЭЭ (в моде на отражение). Для измерения оптического поглощения использовалось синхронное излучение, монохроматизированное аналогично [3]. Спектры измерялись в режиме счета электронов в зависимости от их кинетической энергии в каждой точке спектра; управление работой энергоанализатора и запись спектров осуществлялись при помощи микроЭВМ.

Спектры ХПЭЭ для образца иттрия показаны на рис. 1 и 2. Представлены спектры, измеренные при энергиях первичного пуска электронов $E_p = 200$ (рис. 1) и 1000 eV (рис. 2) при комнатной температуре. По оси абсцисс отложена энергия вторичных электронов, по оси ординат — величина $I/I_{\max}$ для каждого спектра (сигнал каждого спектра отнесен к его максимальной интенсивности). Полный спектр ХПЭЭ показан на рис. 1 (кривая *7*). Энергетическая ширина на полувысоте пика упругоотраженных электронов (кривая *7* на рис. 1) не превышает 0.65 eV, т. е. спектры измерены при энергетическом разрешении примерно 0.65 eV. Спектры записывались в режиме счета электронов в каждой точке спектра. Шаг по энергии составлял 0.05 eV. По шкале энергий за нуль принималась энергия упругоотраженного пика. На рис. 1, 2 (кривые *1*) изображены спектры ХПЭЭ для образца иттрия с очищенной поверхностью, на которых видны высокочастотные и низкочастотные пики. Высокочастотный пик при энергии ~ 12.4 eV соответствует возбуждению объемного плазмона, а появление низкочастотного пика с энергией ~ 3.9 eV является результатом наложения поверхностного плазмона на $d-d$-межзонный переход [4]. Доля возбуждений, приходящихся на низкочастотный плазмон в спектре с энергией $E_p = 1000$ eV, мала. На этом спектре он слабо выделяется на левом склоне объемного плазмона. Данное обстоятельство связано с тем, что при такой энергии длина поверхностных потерь энергии меньше. При энергии первичных электронов $E_p = 200$ eV поверхностный плазмон интерферирует с $d-d$-межзонным переходом и появляется суммарный пик. Вид спектра хорошо согласуется с результатами расчета спектров ХПЭЭ [4] и экспериментальными результатами [5,6]. Расчет проведен для объемных электронных состояний иттрия, однако многие особенности хорошо согласуются с данными для поверхности чистого иттрия. В работе [7] на основании оптических измерений были рассчитаны спектры ХПЭЭ как для объемных, так и для поверхностных состояний. Эти рассчитанные спектры [7] соответствуют нашим данным, полученным при разных энергиях первичного пучка электронов. При $E_p = 200$ eV в спектре наблюдаются пики при энергиях 3.3 и 12.4 eV, а при $E_p = 1000$ eV — пики при энергиях 3.9 и 12.3 eV.

Для чистого металлического иттрия проведено также измерение поглощения света методом CFS (метод квантового выхода) в области энергий фотонов 10–20 eV. Спектр поглощения обычно хорошо согласуется со спектром ХПЭЭ. На спектре, показанном на рис. 3, виден

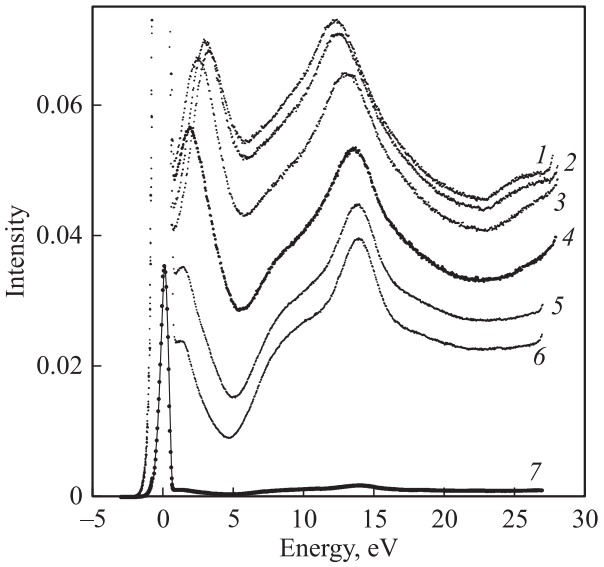

Рис. 1. Спектры ХПЭЭ поверхности иттрия при различных дозах окисления (L): *1* — 0, *2* — 5.5, *3* — 9.3, *4* — 15.2, *5* — 22.7, *6* — 45. *7* — то же, что и *6*, в масштабе, позволяющем выделить пик упругоотраженных электронов. Энергия первичного пучка электронов $E_p = 200$ eV.

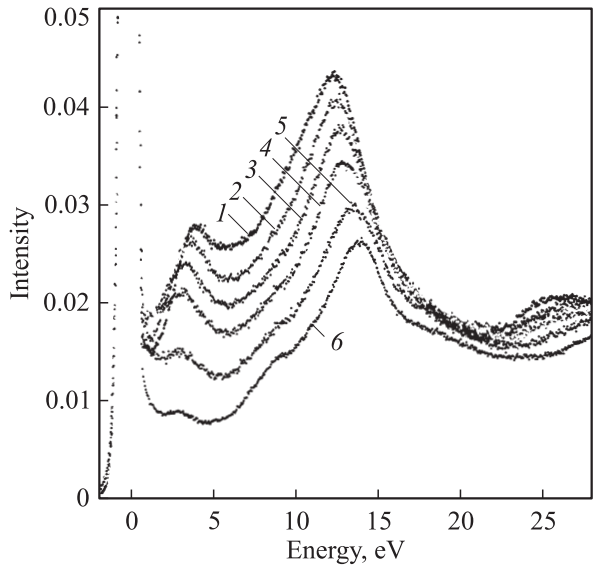

Рис. 2. Спектры ХПЭЭ поверхности иттрия при различных дозах окисления (L): *1* — 0, *2* — 6.7, *3* — 18.4, *4* — 34.6, *5* — 55.1, *6* — 145.5. $E_p = 1000$ eV.

один пик, соответствующий увеличению поглощения света образцом при возбуждении объемного плазмона. Положение максимума (12.5 eV) поглощения хорошо согласуется с данными спектроскопии ХПЭЭ (рис. 1, 2) для чистого образца иттрия. При энергиях фотонов менее 10 eV и более 22 eV полезный сигнал был очень малым, что привело к большим ошибкам на краях спектра. Следует отметить, что глубина проникновения света в образец гораздо больше, чем глубина выхода фо-

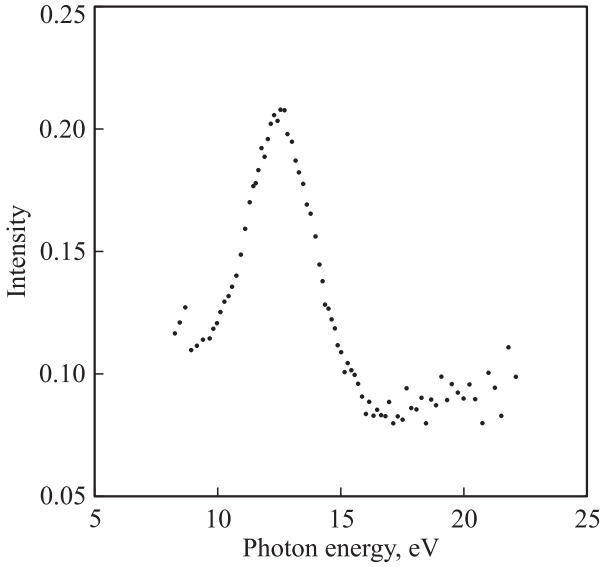

Рис. 3. Спектр оптического поглощения металлического иттрия.

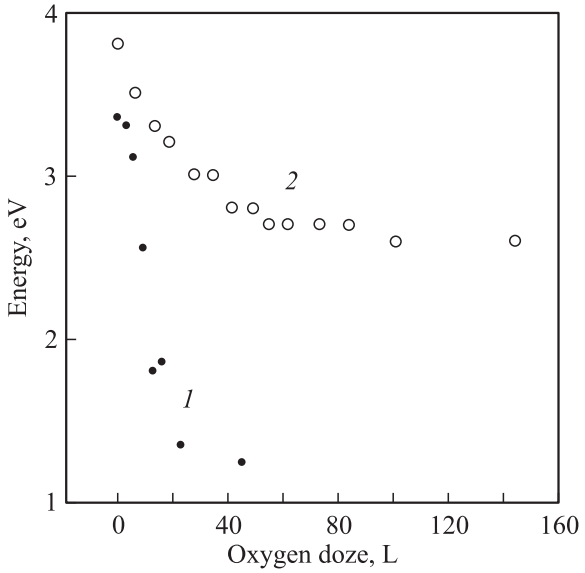

Рис. 4. Зависимости энергий низкочастотных пиков в спектрах ХПЭЭ поверхности иттрия от дозы окисления для $E_p = 200$ (*1*) и 1000 eV (*2*).

тоэлектронов, и составляет примерно 40–80 nm в этой области энергий фотонов.

На рис. 1 и 2 показаны также спектры ХПЭЭ иттрия с разной степенью окисления предварительно очищенной поверхности, измеренные при энергиях падающих на образец электронов $E_p = 200$ и $E_p = 1000$ eV. При увеличении дозы напускаемого кислорода структура спектра меняется, что отражают промежуточные кривые *2–6*.

Для этой серии кривых наблюдаются существенные сдвиги положений обоих пиков. Пики, соответсвующие объемным потерям энергии, смещаются при окислении в область более высоких энергий. При больших дозах окисления сдвиг ярче выражен и появляется дополнительный пик при энергии $\sim 6-8$ eV на левом склоне объемного плазмона. Это явление объясняется межзонным переходом из окисной зоны на электронные состояния выше уровня Ферми. Так же сдвигается пик, соответствующий низкочастотным поверхностным колебаниям, но сдвиг осуществляется в область малых энергий с монотонным уменьшением интенсивности пика по мере увеличения дозы окисления. На рис. 4 показаны изменения энергии низкочастотного пика в спектрах на рис. 1 и 2 при увеличении дозы кислорода. При малых дозах окисления энергии низкочастотных пиков при разных E_p отличаются незначительно. Однако при дальнейшем увеличении дозы происходит „расщепление“ низкочастотного пика на две составляющие ветви с различными энергиями при насыщающих дозах кислорода. Однако следует заметить, что эти ветви измерены при различных энергиях первичного пучка электронов. Для интерпретации этого поведения необходимо отметить, что глубина проникновения электронов в твердое тело существенно зависит от энергии этих электронов. Для электронов с $E_p = 200$ eV глубина поникновения обычно равна 0.5–1 nm, а для электронов с $E_p = 1000$ eV может составлять 3–4 nm. Тогда все данные рис. 4 могут быть объяснены, если предположить, что толщина окисного слоя при увеличении доз кислорода более 40 L изменяется незначительно и составляет величину больше глубины проникновения для электронов с $E_p = 200$ eV и меньше глубины проникновения для электронов с $E_p = 1000$ eV. В этом случае низкочастотный пик при $E_p = 200$ eV будет соответствовать возбуждению поверхностного плазмона на границе окисел–вакуум, а при $E_p = 1000$ eV — возбуждению плазмонов на границе раздела металл–окисел. Следует отметить, что энергия низкочастотного пика меньше, чем величина запрещенной зоны окисла, составляющая около 4.5 eV.

Спектры ХПЭЭ при энергии первичного пуска электронов $E_p = 1000$ eV (рис. 2) свидетельствуют о том, что даже при дозах окисления свыше 100 L наблюдается заметное изменение спектров. Данный факт связан с тем, что при $E_p = 1000$ eV значительно увеличивается длина пробега электронов в твердом теле и соответственно возрастает в несколько раз (по сравнению со случаем $E_p = 200$ eV) эффективная толщина слоя, анализиуемая этим методом. Поэтому насыщение в спектрах наступает при значительно бóльших дозах окисления, когда будет окислен более толстый слой металла. Кривые *6* на рис. 1 и 2 соответствуют спектру ХПЭЭ сильно окисленной поверхности образца. На этих спектрах, так же как и на остальных, хорошо видны оба пика, но их интенсивность по сравнению со спектром *1* уменьшилась, что связано с появлением на поверхности образца окисной пленки большей толщины. Вид спектра хорошо согласуется с данными работы [6] для объемного плазмона окисла иттрия. К сожалению, плохое энергетическое разрешение (> 1 eV) в [5] не позволило

автору этой работы выявить особенность спектра вблизи упругого пика, четко наблюдаемую в нашем случае. Для поверхности иттрия с максимальными дозами окисления при $E_p = 200$ eV в спектре наблюдаются пики при энергиях 1.3 и 13.7 eV, а при $E_p = 1000$ eV — пики при энергиях 2.8 и 14 eV. Возможно, существует и дальнейший рост окисла в глубь образца, но полученные данные не позволяют этого утверждать. По всей видимости, образующийся на поверхности окисел близок к стехиометрическому составу Y_2O_3, однако возможны небольшие отклонения, в пользу чего может свидетельствовать наблюдание поверхностного плазмона с энергией 1.3 eV в спектре при $E_p = 200$ eV, обычно не наблюдаемого при исследовании образцов массивного окисла. Весь процесс окисления в основном очень близок к таковому при окислении лантана [2], однако существует некоторое отличие, связанное с тем, что поверхность иттрия является менее активной и насыщение по сигналу окисла наблюдается при значениях доз окисления на порядок более высоких.

Список литературы

[1] J.G. Bednorz, K.A. Muller. Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
[2] В.Г. Назин, М.Б. Цетлин, М.Н. Михеева, Л.Л. Лев, Д.С.-Л. Ло, Н. Хайес, С. Доунс. Поверхность *9*, 102 (1996).
[3] С.Н. Иванов, В.В. Михайлин, М.Н. Михеева, В.П. Моряков, В.Г. Назин, И.В. Наумов, А.Ю. Стогов, Ю.Ф. Тарасов, И.И. Шпиньков. ПТЭ *4*, 231 (1988).
[4] И.И. Мазин, Е.Г. Максимов, С.Н. Рашкеева, Ю.А. Успенский. Металлооптика и сверхпроводимость **190**, 30 (1988).
[5] M.S. Lynch, J.B. Swan. Aust. J. Phys. **21**, 811 (1968).
[6] B. Brousseau-Lahave, C. Collex, J. Frandon, M. Gasgnier, P. Trebbia. Phys. Stat. Sol. (b) **69**, 257 (1975).
[7] J.W. Weaver, C.G. Olson. Phys. Rev. B **15**, 590 (1977).