

УДК 537.216.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ПОТОКЕ ТЕЛЛУРА С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© 2024 г. В. И. Михайлов^{а,*}, Л. Е. Поляк^а

^аНИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123098 Россия

*e-mail: vmikh1944@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 18.04.2024 г.

Работа посвящена выяснению соотношения атомов и молекул пара теллура при взаимодействии с различными металлическими подложками (медь, никель). Атомам (Te) и молекулам (Te₂), присутствующим в паровой фазе теллура, при измерениях с помощью масс-спектрометрии соответствуют токи ионов мономеров $J(\text{Te}^+)$ и димеров $J(\text{Te}_2^+)$. Работа выполнена на установке для молекулярно-лучевой эпитаксии с контролем потока десорбции методом масс-спектрометрии и состояния поверхности методом дифракции быстрых электронов. Молекулярный пучок теллура был получен при помощи источника кнудсеновского типа. В настоящей работе показано, что доля мономеров в общем потоке десорбции существенно зависит от температуры подложки. Эта зависимость соответствует энергии диссоциации молекул Te₂ порядка 1.18 эВ. При высоких температурах (900 К) доля мономеров Te может достигать ~85%, а при низких (650 К) ~8%. Это обстоятельство надо учитывать, когда состав паровой фазы из источника пучка может влиять на изучаемые процессы. В частности, при исследованиях с помощью масс-спектрометрии взаимодействия паровой фазы с поверхностью твердого тела, например, в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии CdTe.

Ключевые слова: теллур, масс-спектрометрия, молекулярно-лучевая эпитаксия, мономер, димер, десорбция, энергия диссоциации.

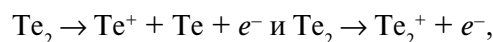
DOI: 10.31857/S1028096024090119, EDN: ENQEQC

ВВЕДЕНИЕ

При получении таких электронных устройств, как транзисторы с высокой подвижностью электронов, лазеры, фотодетекторы важнейшим технологическим этапом является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [1–4]. В частности, для производства приборов фотоники широко используют тонкие пленки материалов группы II–VI/II–VI (CdTe/HgTe). Это вызывает интерес к изучению зависимости электронных и структурных характеристик пленок на основе теллура и теллуридов от условий получения [5–10]. Важная характеристика, которую необходимо контролировать при использовании МЛЭ с источником молекулярного пучка Te — это состав паровой фазы Te. Изучению его изменения в результате взаимодействия атомов и молекул пара теллура с металлическими подложками посвящена настоящая работа.

Равновесная паровая фаза теллура, в основном, содержит двухатомные молекулы — димеры, а количество атомов и молекул из трех и более атомов — незначительно [11–15]. При измерениях с помощью масс-спектрометрии [16, 17] атомам Te и молекулам Te₂ соответствуют токи ионов мономеров $J(\text{Te}^+)$ и димеров $J(\text{Te}_2^+)$.

Ток ионов атомов $J(\text{Te}^+)$ часто используют как меру общего потока теллура, так как он значительно превышает ток ионов молекул $J(\text{Te}_2^+)$. Это связано с тем, что ионизация димеров Te₂ происходит двумя способами:



а чувствительность квадрупольных масс-спектрометров с увеличением массы детектируемых ионов уменьшается. Однако, когда исследуют процессы, на которые состав паровой фазы может

оказывать сильное влияние, требуются дополнительные измерения.

Данные эксперименты проведены на установке для молекулярно лучевой эпитаксии [18, 19]. На нагретую металлическую подложку падает постоянный поток молекул V_s из источника пучка Te. V_1 и V_2 — потоки атомов Te и молекул Te_2 соответственно. Суммарный поток десорбции атомов Te и молекул Te_2 — $(J_1 + 2J_2)$, выраженный в атомах Te, если не происходит конденсации пленки, равен суммарному падающему потоку V_s :

$$V_s = V_1 + 2V_2 = J_1 + 2J_2. \quad (1)$$

С помощью масс-спектрометра регистрируют уходящие с поверхности потоки атомов и молекул Te J_1 и J_2 . В ионном токе $J(Te^+)$ присутствует вклад от димеров Te_2 :

$$J(Te^+) = k_{11}J_1 + k_{12}J_2. \quad (2)$$

Ионный ток от димеров:

$$J(Te_2^+) = k_{22}J_2. \quad (3)$$

Все параметры k_{ij} — константы чувствительности масс-спектрометра (размерностью ион/атом) и не зависят от изменений падающих и уходящих потоков. Настоящая работа посвящена определению вклада от димеров Te_2 в ионный ток $J(Te^+)$.

Уходящие с поверхности потоки J_1 и J_2 и токи масс-спектрометра $J(Te^+)$ и $J(Te_2^+)$ связаны такими соотношениями, которые следуют из (1), (2) и (3):

$$k_{11}J_1 = J(Te^+) - J(Te_2^+)k_{12}/k_{22}, \quad (4)$$

$$V_s = J_1 + 2J_2 = [J(Te^+) - J(Te_2^+)k_{12}/k_{22}]/k_{11} + 2J(Te_2^+)/k_{22},$$

$$S = k_{11}V_s = J(Te^+) + aJ(Te_2^+), \quad (5)$$

где S — суммарный падающий поток, выраженный в единицах ионного тока, $a = (2k_{11} - k_{12})/k_{22} = 2f - d$, $d = k_{12}/k_{22}$, $f = k_{11}/k_{22}$.

Величина $a = (2k_{11} - k_{12})/k_{22}$ показывает насколько отличается $J(Te^+)$ от $k_{11}V_s$, т. е. как характеризует он общий поток Te, а ее знак, что больше — удвоенная вероятность регистрации иона Te^+ от мономера Te — $2k_{11}$ или от димера Te_2 — k_{12} . Измеряя $J(Te^+)$ и $J(Te_2^+)$ при различных температурах подложки T и неизменном падающем потоке можно рассчитать постоянные величины a и S в уравнении (5).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Скорости реакций ассоциации мономеров и диссоциации димеров зависят от температуры образца T . При изменении температуры соотношение димеров и мономеров в уходящих с поверхности потоках изменяется. Диапазон изменения выбран в высокотемпературной области, где не происходит конденсации пленки. На рис. 1 показан типичный пример экспериментальных данных. На рис. 1а и 1б — ионные токи $J(Te^+)$ и $J(Te_2^+)$, записанные при изменении температуры образца от 930 до 700 К. Здесь и далее ионный ток выражен в пА. Там же указаны интервалы для измерения фона, когда закрыта заслонка падающего пучка (M_v) или масс-спектрометра (M_s). На рис. 1в показано изменение температуры образца T . При уменьшении температуры образца ионный ток мономеров уменьшается почти в два раза (рис. 1а), а ионный ток димеров увеличивается более чем в три раза (рис. 1б). В начале замера, при высокой температуре образца ($T = 930$ К), отношение ионных токов $J(Te^+)/J(Te_2^+) = 0.67/0.016 = 42$, а в конце, при $T = 700$ К, $J(Te^+)/J(Te_2^+) = 0.37/0.1 = 3.7$. В данном примере соотношение токов изменяется более чем в 10 раз! Очевидно, что в этих условиях ионный ток мономеров не является мерой общего потока десорбции теллура, который остается постоянным.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено несколько серий описанных выше экспериментов. Образец, на поверхности которого происходят исследуемые процессы, загружали в рабочую камеру через шлюзовую систему и располагали на подложке под названием “спутник”. В настоящей работе использованы два типа подложек: спутник с никелевой фольгой (в тексте он обозначен Ni) и спутник, на который нанесена медная пленка (обозначенный Cu). Температура образца T вычисляли из калибровочной таблицы для термопары нагревателя (T_k) и зависит от конструкции спутника, на котором он закреплен. Для образцов Cu использовали поправку на теплопередачу, установленную в отдельном эксперименте: $T = 0.6T_k + 250$.

На рис. 2 показаны результаты первичной обработки всех серий экспериментов для Ni и Cu. Средние значения ионных токов $J(Te^+)$ в зависимости от температуры подложки T даны на рис. 2а, а для $J(Te_2^+)$ — на рис. 2б. Для обеих металлических подложек (никель и медь) получено: $a = 3.8$.

Согласно выражениям (3) и (4) потоки Te — J_1 и Te_2 — J_2 связаны с экспериментальными значе-

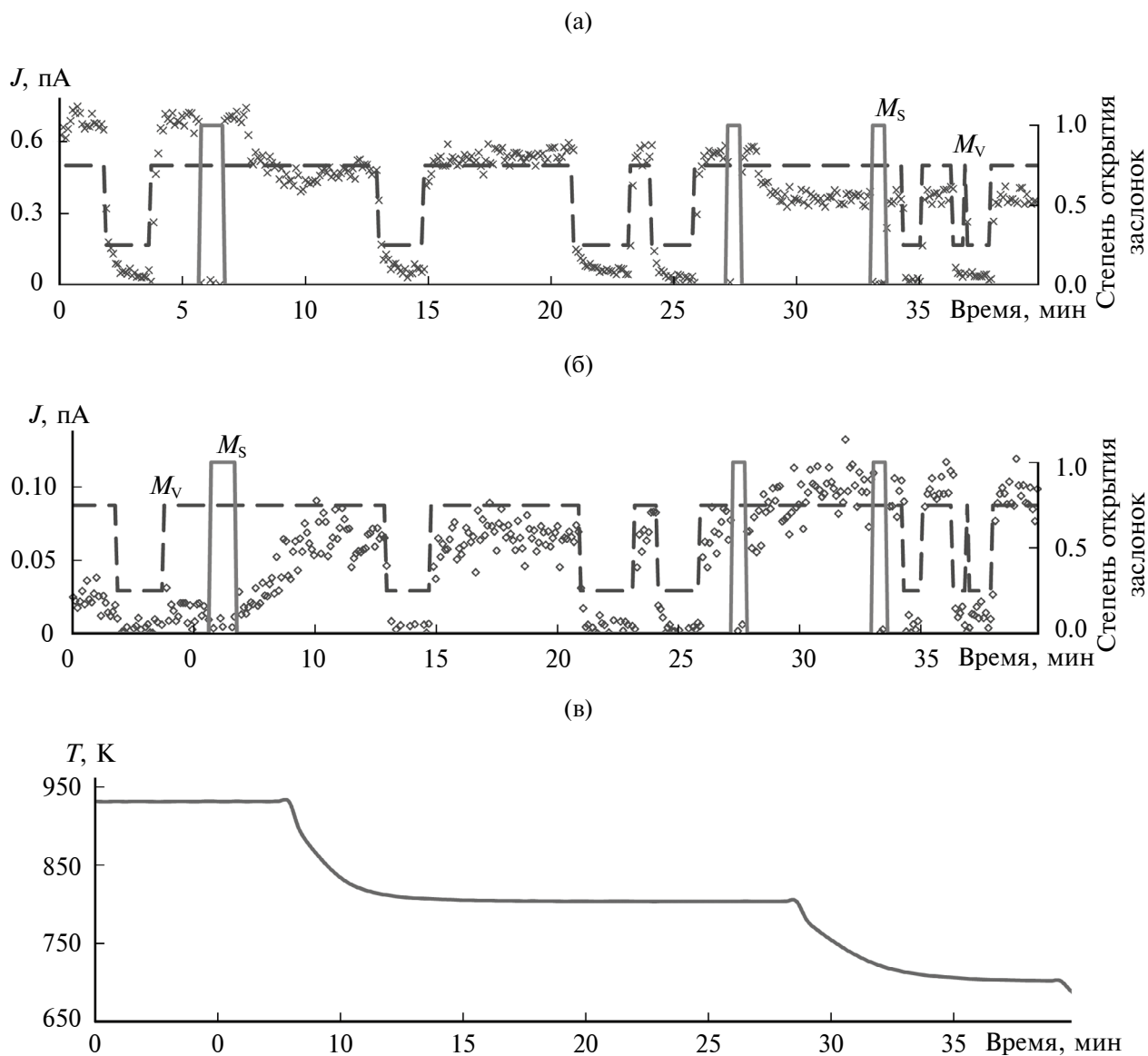


Рис. 1. Пример экспериментальных данных (ось ординат слева, точками): изменение ионных токов $J(\text{Te}^+)$ (а) и $J(\text{Te}_2^+)$ (б) и изменение температуры подложки T (в) в зависимости от времени. На оси ординат справа (сплошные линии) показано положение заслонок падающего пучка Te (M_V) и масс-спектрометра (M_S).

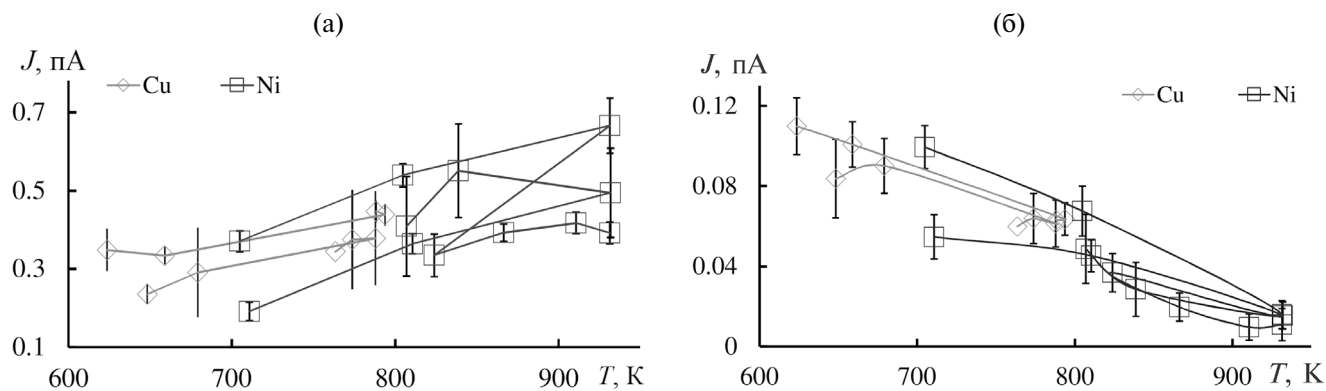


Рис. 2. Данные первичной обработки для подложек Ni и Cu : средние значения ионных токов $J(\text{Te}^+)$ (а) и $J(\text{Te}_2^+)$ (б) в зависимости от температуры образца T .

ниями ионных токов $J(\text{Te}^+)$ и $J(\text{Te}_2^+)$. Если в адсорбционном слое на поверхности подложки устанавливается равновесие реакции $\text{Te}_2 = \text{Te} + \text{Te}$, то зависимость константы равновесия K_r этой реакции от температуры имеет экспоненциальный характер и определяется энергией реакции: $K_r = c \exp(b/T)$. Соотношение потоков Te_2 и Te $F_{kr} = J_1^2/J_2$ пропорционально K_r :

$$F_{kr} = [J(\text{Te}^+) - J(\text{Te}_2^+)]^2/J(\text{Te}_2^+) \sim c \exp(b/T), \quad (6)$$

где c — коэффициент пропорциональности, зависящий от калибровок установки и масс-спектрометра; $b = E/k$, $k = 8.62 \times 10^{-5}$ эВ/К — константа Больцмана; $E = 1.18$ эВ — энергия диссоциации Te_2 .

На рис. 3 в логарифмическом масштабе показана аппроксимирующая функция $F_{\text{ap}} = \ln c + b/T$, где параметр $d = 2.5$ выбран с помощью соответствующего расчета по экспериментальным точкам. Полученное значение энергии диссоциации E согласуется с данными работ по исследованию Te в условиях, приближенных к равновесным [20, 21].

Для обеих металлических подложек (никель и медь) получены следующие параметры: $a = 3.8$, $d = k_{12}/k_{22} = 2.5$, $f = k_{11}/k_{22} = (a + d)/2 = 3.15$.

ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ

К экспериментальным ошибкам следует отнести некоторое непостоянство интенсивности молекулярного пучка Te . В результате некоторых флуктуаций температуры охлаждающих экранов рабочей камеры, экранов источника Te в процессе измерения серии поток мог немного изменяться.

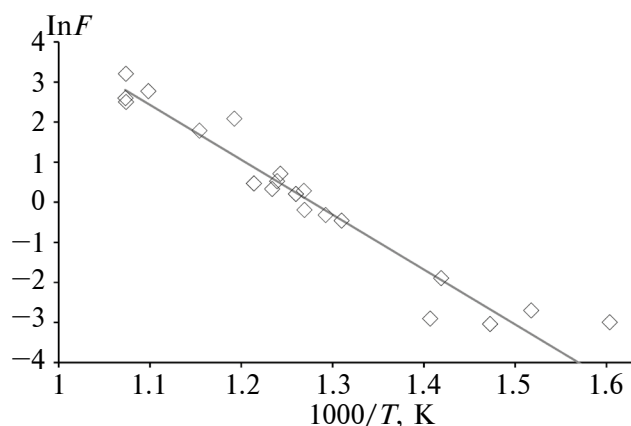


Рис. 3. Эквивалент константы равновесия реакции $\text{Te}_2 = \text{Te} + \text{Te}$: экспериментальные значения функции ионных токов F_{kr} (точками) и аппроксимирующая кривая F_{ap} (сплошная).

Однако влияние этих колебаний на регистрируемый ионный ток для большинства экспериментов было соизмеримым со статистическим шумом ионного тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают диапазон изменения потоков мономеров и димеров при различных температурах эксперимента T . Поток мономеров возрастает в 10 раз при повышении T от 650 до 900 К, а димеров уменьшается в 5 раз. Значения ионных токов $J(\text{Te}^+)$ и $J(\text{Te}_2^+)$ при указанных температурах образца и результат расчета потоков атомов ($k_{11}J_1$) и суммарного ($k_{11}V_s$) по рис. 1 и 2 приведены в табл. 1. Поток частиц при 650 К состоит на ~8% (0.05 пА/0.65 пА) из мономеров и ~92% из димеров, а при 900 К мономеры составляют 85% (0.55 пА/0.65 пА) от общего потока.

Таблица 1. Токи ионов Te^+ и Te_2^+ в пА при разных температурах подложки

T , К	$J(\text{Te}^+)$	$J(\text{Te}_2^+)$	$k_{11}J_1$, согласно формуле (4)	$k_{11}V_s$, согласно формуле (5)
650	0.3	0.1	0.05	0.65
900	0.6	0.02	0.55	0.65

Еще раз отметим, что при 650 К ионный ток $J(\text{Te}^+)$ в три раза превышает ионный ток димеров $J(\text{Te}_2^+)$, а реальный поток атомов в 10 раз меньше потока димеров. В этом случае может быть оправдано применение оценки суммарного потока ионным током мономеров $J(\text{Te}^+)$, а поток считать состоящим из димеров. Однако при высоких температурах (900 К) поток состоит в основном из мономеров. Таким образом, наши данные указывают на то, что доля мономеров, десорбирующихся с поверхности при высоких температурах, может быть значительна и необходимо ее учитывать, как при исследовании с помощью масс-спектрометрии процессов эпитаксии CdTe [10, 19], так и при определении зависимости характеристик пленок от условий их получения.

ВЫВОДЫ

Приведенные температурные зависимости ионных токов четко указывают на значительное изменение состава пара десорбции теллура при изменении температуры образца в диапазоне 600–900 К. Характер этой зависимости соответствует равновесному состоянию реакции диссоциации теллура с энергией ~1 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Работа проведена с использованием оборудования ЦКП подразделения “Кристаллография и фотоника”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y.-H., Smith D.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. P. 030803. <https://www.doi.org/10.1116/6.0000802>
2. Arthur J.R. // Surf. Sci. 2002. V.500. P. 189. [https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4)
3. Herman M.A., Sitter H. Molecular Beam Epitaxy. Springer-Verlag, 1989. 453 p.
4. Эсаки Л., Джойс Б.А., Хекингботтом Р., Менх У., Чо А.И., Ченг Л., Плог К. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. / Ред. Алферов Ж.И., Шмарцев Ю.В. М.: Мир, 1989. 582 с. ISBN 5-03-000737-7
5. Kumagai Y., Imada S., Baba T., Kobayashi M. // J. Cryst. Growth. 2011. V. 323. P. 132.
6. Zhu X., Wu J., Hu Q., Hao X., Li W., Liu C., Su R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. P. 063410. <https://doi.org/10.1116/6.0001257>
7. Кожмякин Г.Н., Белов Ю.С., Артемов В.В., Труфанова М.К., Волчков И.С. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 473. <https://doi.org/10.31857/S0023476122030122>
8. Kornienko V., Oklobia O., Irvine S., Jones S., Munshi A., Sampath W., Abbas A., Curson K., Robertson S., Tse Y.Y., Barth K., Bowers J., Walls M. // Thin Solid Films. 2024. V. 793. P. 140277.
9. Talwar D.N., Lu N., Ferguson I.T., Feng Zh.Ch. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. P. 063401. <https://doi.org/10.1116/6.0001145>
10. Herman M.A., Kozhukhov A.V., Sadowski J.T. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 174. P. 768.
11. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Наука, 1961. 396 с.
12. Гельман Ю.А., Сенько А.Ф., Виноградов В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 4. С. 181.
13. Neubert A. // High Temperature Science. 1978. V. 10. P. 261.
14. Иванов Ю.М., Ванюков А.В. Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: Металлургия, 1973. 168 с.
15. Alikhanian A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 73.
16. Рик Г.Р. Масс-спектрокопия. М.: Гос. Изд. Техн.-теор. литературы, 1953. 296 с.
17. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. Москва: ИЛ, 1957. 416 с.
18. Гельман Ю.А., Дымищ Ю.М., Самохвалов Ю.Ф., Сенько А.Ф., Виноградов В.Ф., Лифшиц И.Е., Станишевский Э.Я., Чернов А.А. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 5. С. 181.
19. Михайлов В.И., Поляк Л.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 43. <https://doi.org/10.31857/S102809602107013X>
20. El Sayed S.A. // The Open Thermodynamics Journal. 2013. V. 7. P. 88. <https://doi.org/10.2174/1874396X01307010088>
21. Viswanathan R., Sai Baba M., Darwin D., Raj A., Balasubramanian R., Narasimhan T.S.L., Mathews C.K. // Spectrochimica Acta. B. 1994. V. 49. P. 243.

Determination of the Ratio of Atoms and Molecules in a Tellurium Beam Using a Mass Spectrometer

V. I. Mikhailov^{1,*}, L. E. Polyak¹

¹NRC “Kurchatov institute”, Moscow, 123098 Russia

*e-mail: vmikh1944@yandex.ru

The work is devoted to clarifying the ratio of atoms and molecules of tellurium vapor in interaction with various metal substrates (copper, nickel, atoms (Te) and molecules (Te₂) present in the tellurium vapor phase, in mass spectrometric measurements correspond to ion currents of monomers $J(\text{Te}^+)$ and dimers — $J(\text{Te}_2^+)$. The work was performed on a molecular beam epitaxy unit with desorption flow control by mass spectrometry and surface condition by fast electron diffraction. A molecular tellurium beam was obtained using a Knudsen type source. In this work, it is shown that the proportion of monomers in the total desorption beam significantly depends on the temperature of the substrate. This dependence corresponds to the dissociation energy of Te₂ molecules of the order of 1.18 eV. At high temperatures (900 K), the proportion of Te monomers can reach 85%, and at low temperatures (650 K) — 8%. This circumstance should be taken into account when the composition of the vapor phase from the beam source can affect the processes under study. In particular, in mass spectrometric studies of the interaction of the vapor phase with the surface of a solid, for example, in the process of molecular beam epitaxy of CdTe.

Keywords: tellurium, mass spectrometry, molecular beam epitaxy, monomer, dimer, desorption, dissociation energy.