

УДК 541.183.2+546.28

© 1991

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ АДСОРБЦИИ H_2O на Si (111) — 7×7

Б. С. Подольский, В. А. Украинцев, А. А. Чернов

Методом термодесорбции исследована кинетика адсорбции H_2O на Si (111)—7×7 при давлениях паров воды $2 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Установлено, что степень хемосорбированного покрытия поверхности водородом и кислородом зависит не только от экспозиции в парах воды, пропорциональной произведению давления пара на время экспозиции, но и от давления пара отдельно. В указанном диапазоне давлений коэффициент прилипания меняется от 0.08 до 0.009 соответственно. Возможный механизм явления состоит в реакции образования адслоя — поверхностной фазы гидросиликата вдоль ступеней. Поверхностная диффузия кремния к полосам этой фазы вдоль ступеней, продиктованная требованиями стехиометрии, должна, если она происходит, вести к зависимости скорости реакции не только от экспозиции, но и от времени, а значит, и от давления.

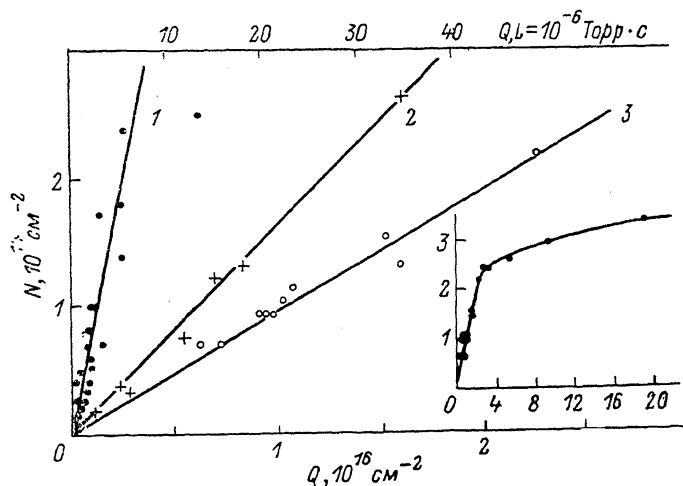
УФ и Оже-электронная спектроскопия различно ориентированных поверхностей цилиндрического образца кремния, имеющего ось направление $\langle 110 \rangle$ и экспонированного в парах воды при температурах 100—900 К [1], обнаружили две стадии адсорбции. Быстрая характеризуется коэффициентом прилипания до единицы при комнатной температуре и длится до экспозиций ~ 2 лэнгмюра при 350 К. Медленная стадия начинается с экспозиций ≥ 2 лэнгмюр (при температуре 350 К), когда покрытие Si(111) диссоциированными молекулами воды еще заметно меньше монослойного. Медленная стадия подробно в [1, 2] не изучалась. Авторы предполагают лишь, что скорость адсорбции на этой стадии лимитируется рождением неких неизвестных дефектов, обусловленных уже адсорбированными частицами воды. Очевидна, однако, и возможность ограничения скорости адсорбции поверхностной или (на поздних стадиях) объемной диффузией. Кроме того, использование цилиндрических образцов в [1, 2] давало возможность определить ориентацию исследуемой области лишь с точностью 5° . Поэтому, имея в виду интересную физику явления и его технологическую значимость, мы предприняли исследование процесса методом термодесорбции. Результатам посвящена эта статья.

1. М е т о д и к а

Опыты велись в сверхвысоковакуумной камере (остаточное давление $P \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Па), оснащенной квадрупольным масс-спектрометром, Оже-спектрометром и прибором для наблюдения дифракции медленных электронов. В качестве образца использовалась прямоугольная пластина монокристаллического кремния марки КЭФ с n -типом проводимости и размерами $20 \times 5 \times 0.32$ мм. Удельное сопротивление 0.5 Ом·см, легирующий элемент — фосфор, ориентация поверхности — (111). После специальной химической обработки образец помещался в вакуумную камеру. Атомарно-чистую поверхность получали после резистивного прогрева образца при температуре ≈ 1550 К в течение 5—15 мин. Качество поверхности контролировалось с помощью дифракции медленных электронов и Оже-спектрометрии. Отношение высот Оже KLL -пика углерода

к *LMM*-пику кремния не превышало 2%. Перед каждой экспозицией очистка резистивным нагревом повторялась. Пары бидистиллированной воды напускались в вакуумную камеру через натекаТЕЛЬ до давлений $2 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Зависимость парциального давления воды от времени при экспозиции записывалась в память компьютера, что позволяло вычислять экспозицию с учетом переходных процессов напуска и откачки паров воды. Остаточное давление перед напуском воды $\approx 2 \cdot 10^{-8}$ Па. Образец при адсорбции находился при комнатной температуре.

При «вспышке» температуры, осуществлявшейся импульсом электрического тока 10 А через образец, масс-спектрометр регистрирует молекулы H_2 и SiO. Относительные количества десорбируемых молекул H_2 и SiO были близки друг к другу.



Зависимости плотности адсорбированных на Si (111) — 7×7 молекул ($H+OH$) от экспозиции молекулами H_2O при различных давлениях воды (Па): $2 \cdot 10^{-9}$ ÷ $2.6 \cdot 10^{-7}$ (1), $\approx 2.6 \cdot 10^{-6}$ (2), $\approx 5.2 \cdot 10^{-6}$ (3).

На вставке — зависимость плотности (единицы — 10^{14} см^{-2}) адсорбированных на Si (111) — 7×7 молекул ($H+OH$) от экспозиции (единицы — 10^{16} см^{-2}) молекулами H_2O при $P \approx 5.2 \cdot 10^{-6}$ Па.

Время нарастания парциального давления водорода при вспышке 0.1—0.2 с, тогда как характерное время откачки десорбированного водорода из вакуумной системы 4 с. Поэтому количество десорбированного газа пропорционально сопровождавшему импульс нагрева скачку парциального давления или соответствующего ионного тока. Для абсолютной калибровки метода вспышки мы напускали в вакуумную систему порцию метана (CH_4). При этом мы измеряли объем, давление, температуру и вычисляли число молекул напускаемого газа. Время нарастания парциального давления метана при напуске 0.2—0.3 с, время откачки ≈ 4 с. Полученная таким образом калибровка скачка парциального давления по числу напускаемых в вакуумную систему молекул позволяла вычислить число десорбированных при вспышке молекул. При этом учитывалась независимо определенная относительная чувствительность используемого в экспериментах масс-спектрометра к молекулярному водороду и метану.

Разогрев образца и его молибденового держателя был визуализирован и обработан с помощью тепловизора с временным разрешением 0.04 с. Во время максимальной скорости десорбции водорода (время от начала вспышки ≈ 0.25 с, температура образца ≈ 700 К) температура молибденового держателя не превышала 500 К. Температура держателя образца достигает 700 К только через ≈ 0.5 с от начала вспышки на стадии откачки из вакуумной системы водорода, десорбированного с образца. Таким образом, паразитной десорбцией с держателя образца можно пренебречь. Заметная паразитная десорбция с подводящих электрических проводов

наблюдается лишь через несколько минут после начала пропуска через них используемого при вспышке электрического тока, т. е. также не существенна.

2. Результаты измерений

На рисунке представлена поверхностная концентрация N (см^{-2}) адсорбированных молекул воды как функция дозы $Q = Pt / (2\pi mkT)^{1/2}$ ударов, полученной поверхностью от молекул воды. Здесь P — давление пара H_2O , m — масса этой молекулы, T — температура пара, t — время экспозиции, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. На вставке к рисунку приведена $N(Q)$ при $P = 5.2 \cdot 10^{-6}$ Па для максимально достигнутых доз. Тенденция к насыщению есть и для других давлений.

Аппроксимируя начальные участки $N(Q)$ прямыми (см. рисунок), получим коэффициент прилипания $S = (\partial N / \partial Q)_{P=\text{const}}$. Для разных давлений $S = 0.08$ (1), 0.016 (2), 0.009 (3). Точки, описываемые приближенно прямой 1, отвечают давлениям $2 \cdot 10^{-9}$ Па $\leq P \leq 2.6 \cdot 10^{-7}$ Па. Большая экспериментальная погрешность не позволила описывать эти данные отдельно. Таким образом, на начальных стадиях медленной адсорбции коэффициент прилипания тем выше, чем меньше давление паров. Другими словами, степень покрытия и коэффициент прилипания оказываются функциями не только экспозиции (дозы $Q \sim Pt$), но и давления P или, что то же самое, времени экспозиции t как таковых.

По мере адсорбции рефлекс структуры 7×7 тускнеют и при больших покрытиях остаются лишь рефлекс $\text{Si}(111) - 1 \times 1$.

3. Обсуждение

Согласно [1, 2] быстрая стадия адсорбции заканчивается при экспозиции $\leq 2L$, т. е. при $Q \leq 10^{15}$ см^{-2} . В наших опытах эта стадия должна находиться вблизи от начала координат на рисунке, но не проявляется. Причина состоит, по-видимому, в том, что наши образцы отклонены от ориентации (111) на $\approx 15^\circ$, тогда как на цилиндрических образцах [1, 2] эффективная анализировавшаяся поверхность отличалась от сингулярной грани (111) на $\approx 5^\circ$. Поэтому плотность ступеней на наших образцах в ≈ 20 раз ниже. Если поверхностная реакция адсорбции воды идет вдоль ступеней, то соответственно ниже должно быть и количество адсорбированной фазы. Эти количества уже находятся ниже предела чувствительности нашей аппаратуры.

Основная обсуждаемая здесь первая медленная стадия адсорбции представлена прямыми на рисунке и начальным линейным участком $N(Q)$ (см. вставку к рисунку). Наконец, при $Q > 3 \cdot 10^{16}$ см^{-2} наступает вторая еще более медленная стадия, в процессе которой покрытие стремится к насыщению, не достигнутому на вставке к рисунку.

Резкий переход от линейного участка $N(Q)$ к нелинейному происходит при $N \approx 2.2 \cdot 10^{14}$ см^{-2} . Если предположить (для грубой оценки), что каждая молекула воды, диссоциируя, занимает два одновалентных посадочных места на $\text{Si}(111) - 1 \times 1$ (плотность последних $7.8 \cdot 10^{14}$ см^{-2}), то плотность монослойного покрытия должна быть порядка $3.9 \cdot 10^{14}$ см^{-2} , что не противоречит вставке к рисунку. При этой оценке резкий переход к нелинейности $N(Q)$ отвечает довольно высокому покрытию ≈ 0.6 монослоя. Как известно [3], такой тип перехода свидетельствует о существовании адмолекул воды в предсостоянии адсорбции. Время жизни таких молекул на поверхности определяется ван-дер-ваальсовой энергией адсорбции и потому гораздо меньше всех характерных времен экспозиции. Поэтому число попыток реакции со стороны молекул воды должно быть пропорционально экспозиции Q поверхности в парах воды и не должно зависеть дополнительно от давления паров или, что эквивалентно, от времени экспозиции самих по себе. Такая дополнительная зависимость,

однако, обнаружена (см. рисунок) и, следовательно, должна быть обусловлена не скоростью поступления молекул воды к местам реакции, а другими причинами.

Мы предполагаем, что такой причиной является поверхностная диффузия атомов кремния к адсорбционной двумерной фазе, образующейся вдоль ступеней. Атомная структура этой фазы неизвестна. По данным УФЭС, среднее число атомов кремния на один атом кислорода в ней близко к 1 (против 0.5 на Si (100)) [2]. Отсюда предположение [2], что на Si (111) (в отличие от Si (100)) атомы кислорода «встроены в решетку». Это подтверждает исчезновение рефлексов ДМЭ для Si (111)— 7×7 . Наши масс-спектры термодесорбции показывают, что соотношение адсорбированного водорода и кислорода близко к стехиометрическому для воды. Таким образом, образуется двумерный гидросиликат. Его состав неизвестен, но маловероятно, чтобы поверхностная плотность в нем атомов Si точно отвечала бы Si (111)— 7×7 , тем более что рефлекс ДМЭ этой фазы по мере адсорбции исчезают.

Поэтому для формирования этого двумерного гидросиликата, которое должно наиболее легко идти вдоль ступеней, требуется поверхностная диффузия атомов Si.

Если, например, поверхностная плотность Si в адфазе отвечает таковой в Si (111)— 1×1 , то при реакции с Si (111)— 7×7 на каждую двумерную ячейку 7×7 из 49 атомов должны поступать дополнительно 4 атома [4]. Количество атомов Si, поступивших (или покинувших) контур реакции вдоль полоски ступени или островка новой фазы, пропорционально $t^{1/2}$. Чем выше давление P пара воды, тем меньше время t для достижения заданной дозы $Q \sim Pt$ (см. рисунок), тем меньше атомов кремния диффузионно поступает к контуру реакции за это время, тем меньше количество химически связанных молекул воды N к данному моменту t . Эта последовательность отвечает переходу от прямой 1 к 3 на рисунке.

На второй, самой медленной, стадии адсорбции возможно также участие объемной диффузии в твердой фазе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ranke W., Schmeisser D. // Surf. Sci. 1985. V. 149. N 2/3. P. 485—499.
- [2] Ranke W., Xing Y. R. // Surf. Sci. 1985. V. 157. N 213. P. 339—352.
- [3] Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл—газ. М.: Мир, 1981. 539 с.
- [4] Haneman D. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 1045—1086.

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
25 июня 1990 г.