

© 1992

РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ АДСОРБЦИЮ МОЛЕКУЛ N_2 И H_2O НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА Si

Б. М. Трахбром

Проведены исследования взаимодействий, сопровождающих адсорбцию молекул H_2O и N_2 на поверхности монокристаллического Si. На основании анализа ИК-спектров пропускания делается заключение об образовании радикалов NH , NH_2 при 90—100 К, связанных межмолекулярной водородной связью, а также ионов N_2^- , NO^+ . Реакции с образованием последних протекают интенсивнее с повышением температуры. Нагрев образца до $-10^\circ C < T < +10^\circ C$ приводит к исчезновению из спектра Si поглощения в поверхностном слое, что объясняется десорбцией.

Поведение молекул воды на поверхности кристалла Si представляет научный и практический интерес, привлекая внимание многих исследователей, в частности [1—5]. Авторы [1] на основании исследований, проводимых методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии, утверждают, что при 100 К осуществляется физическая адсорбция молекул H_2O . Наличие SiOH на поверхности (111) кристалла кремния при температурах < 300 К показано в работе [3]. Методом ИК-спектрофотометрии обнаружено, что молекулы воды, адсорбированные на поверхности (100) Si, диссоциируют при комнатной температуре, при этом образуются SiH и SiOH [2]. Методами термодесорбционной, вторично-ионной масс-спектрометрии, оже-электронной спектроскопии на поверхностях (100) и (111) обнаружены H_2 и SiO, возникающие вследствие диссоциации H_2O [4, 5]. Изучалась кинетика адсорбции молекул воды на поверхности Si [4].

В представленной работе проведены исследования методом ИК-спектрофотометрии реакций, сопровождающих адсорбцию H_2O и N_2 на поверхности монокристаллического кремния. Полученные результаты сопоставлялись с аналогичными исследованиями, проведенными на кристаллах KCl.

Изучались кристаллы Si как *n*-; так и *p*-типа. Исследовалась адсорбция на поверхностях (111) и (100). Поверхность площадью 22×12 мм вначале механически полировалась, затем очищалась. Далее образец, помещенный в специально сконструированный криостат [6], обдувался парами азота, содержащими молекулы воды. Исследования проводились на приборе ИКС-22 (спектральный диапазон $450\text{—}5000\text{ см}^{-1}$) в интервале температур 90—320 К.

В процессе обдува кристалла Si при 90—100 К парами азота, содержащими молекулы воды, в спектре обнаруживается появление полосы поглощения с максимумом вблизи 3150 см^{-1} (рис. 1). По мере выдерживания образца в данных условиях интенсивность поглощения в указанной области растет (рис. 2). Наблюдается ступенька при 3280 см^{-1} . По мере роста интенсивности положение максимума с центром вблизи 3150 см^{-1} смещается в сторону меньших энергий. Одновременно возникает и растет широкая полоса поглощения с максимумом у 780 см^{-1} . Никакого поглощения в области внутримолекулярных колебаний свободных молекул воды или связанных друг с другом водородной связью не наблюдалось. Появляется также полоса поглощения около 2350 см^{-1} , но не всегда. Она не коррелирует с полосами при 3150 и 780 см^{-1} . Интенсивности ее

Волновое число, см^{-1}

4000

2000

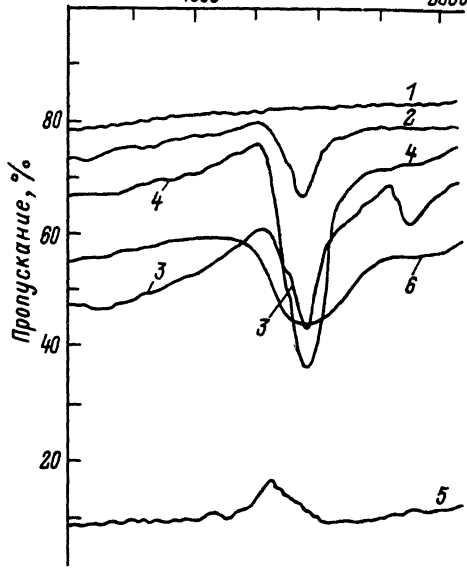


Рис. 1. Спектры пропускания кристалла Si при разных температурах.

T, K : 1 — 300, 2 — 95, 3 — 130, 4 — 173, 5 — 220, 6 — 273.

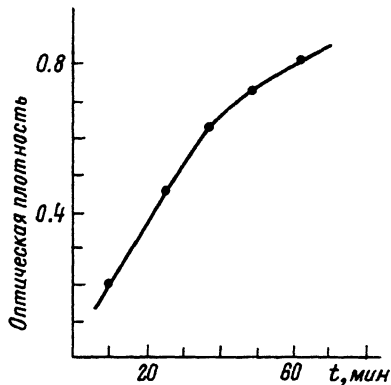


Рис. 2. Накопление со временем центров, ответственных за поглощение при 3150 см^{-1} в поверхностном слое Si. Температура 95 К.

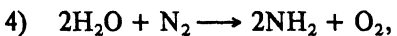
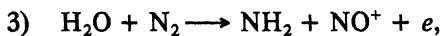
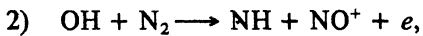
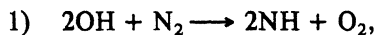
в проводимых повторных аналогичных экспериментах сильно различаются. По мере повышения температуры образца от 100 К вероятность появления поглощения при 2350 см^{-1} увеличивается, растет интенсивность и наблюдается ее смещение к 2300 см^{-1} . Увеличивается интенсивность полосы с центром вблизи 3150 см^{-1} , что сопровождается смещением ее максимума в сторону меньших энергий. Растет также поглощение при 780 см^{-1} . В спектре возникает широкая полоса поглощения вблизи 4800 см^{-1} (рис. 1). Растет коэффициент экстинкции, связанный с рассеянием, характер которого свидетельствует о наличии крупных скоплений, возникающих вследствие адсорбции молекул на поверхности кристалла кремния. При 150—170 К спектры изменяются. Исчезает полоса при 4800 см^{-1} , сильно уменьшается рассеяние, почти исчезает поглощение в области $2350\text{—}2300 \text{ см}^{-1}$. В результате же дальнейшего повышения температуры поглощение в области $3150\text{—}3280 \text{ см}^{-1}$ уширяется и смещается к $2900\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$. Опять растет рассеяние. При температуре 220—240 К пропускание минимально. Но в области 3400 см^{-1} пропускание присутствует (рис. 1, кривая 5). Возможно, это связано с хемилюминесценцией, сопровождающей процессы взаимодействия в скоплениях-кластерах в поверхностном слое. При дальнейшем повышении температуры поглощение исчезает, рассеяние, в интервале температур $-10 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ из спектра исчезают все полосы поглощения. Чем меньше по величине интенсивность поглощения вблизи 3150 см^{-1} , наблюдаемого при 90—100 К, тем при более низкой температуре исчезают полосы поглощения.

В работе [7] полосу поглощения вблизи 3100 см^{-1} , появляющуюся в спектрах кристалла Si при 90 К в условиях аналогичного эксперимента, приписывают ионам $(\text{OH})^+$, возникающим вследствие диссоциации адсорбированных молекул воды. Но более детальные экспериментальные исследования, проводимые в широком температурном интервале в представляемой работе, убеждают в том, что этот вывод является поспешным. Внутримолекулярным колебаниям ионов

$(\text{OH})^+$ соответствует поглощению при 3088 см^{-1} [8]. Как отмечалось выше, по мере накопления поглощающих центров полоса при 3150 см^{-1} смещается в длинноволновую область. Этот факт и уширение полосы свидетельствуют о сильной водородной связи. В случае межмолекулярной водородной связи частоты внутримолекулярных валентных колебаний ν смещаются на величину, достигающую 0.1ν [9]. Поэтому за поглощение при 3150 см^{-1} не могут быть ответственны ионы $(\text{OH})^+$, так же как и $(\text{OH})^-$ и OH вследствие более высоких частот внутримолекулярных колебаний [8].

Радикалу NH соответствует внутримолекулярное колебание $\nu = 3266 \text{ см}^{-1}$, а $\text{NH}_2 - \nu_1 = 3380$, $\nu_2 = 1499$, $\nu_3 = 3220 \text{ см}^{-1}$ [8]. Можно предположить, что в основном NH являются ответственными за поглощение 3150 см^{-1} . В случае большой интенсивности полосы при 3150 см^{-1} и ступеньки вблизи 3280 см^{-1} наблюдается также слабое поглощение в области $1500\text{--}1560 \text{ см}^{-1}$, которое должно быть вызвано колебаниями ν_2 радикалов NH_2 , ступенька при $3280 \text{ см}^{-1} - \nu_1$, а $\nu_3 \text{ NH}_2$ лежит в области валентных колебаний NH . Смещение ν_1 , ν_3 к низким энергиям, $\nu_2 - \nu_1$ к высоким вызвано образованием межмолекулярных связей. Широкое же поглощение вблизи 780 см^{-1} обусловлено крутильными колебаниями $(\nu_r) \text{ NH}$, обычно проявляющимися в этой области спектра при наличии водородной связи [9].

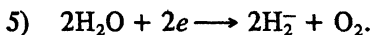
Поскольку поверхность кристалла Si обычно частично покрыта комплексами SiOH , можно предположить, что при $90\text{--}100 \text{ K}$ в условиях описанного эксперимента протекают следующие реакции:



где e — электрон, передаваемый решетке.

Свободным ионам NO^+ соответствует внутримолекулярное колебание при 2377 см^{-1} [8]. Поглощение, наблюдаемое при 2350 см^{-1} и смещающееся по мере увеличения его интенсивности к 2300 см^{-1} , следует приписать ионам NO^+ ; наблюдаемое же смещение обусловлено взаимодействием ионов и радикалов.

Появление широкого поглощения с повышением температуры образца при 4800 см^{-1} следует связать с ионами H_2^- . Неактивному в ИК-спектре поглощения внутримолекулярному колебанию молекулы водорода соответствует $\sigma = 4200 \text{ см}^{-1}$ [8]. В случае же H_2^- должно появляться поглощение, но в области более высоких энергий вследствие усиления силовых постоянных тех же колебаний. Можно допустить следующий механизм образования ионов H_2^- :



Исчезновение же полос, приписываемых H_2^- и NO^+ , сопровождаемое увеличением интенсивности полосы поглощения с максимумом вблизи 3150 см^{-1} , надо полагать, обусловлено возможностью следующих взаимодействий:



Известно, что системы с Н-связью содержат различные ассоциированные формы, находящиеся в подвижном равновесии. Изменение температуры на несколько градусов, приводящее к незначительному сдвигу равновесия, может изменить число молекул и ионов в ассоциате и характер их взаимодействий [9]. В описанных выше взаимодействиях в поверхностном слое кристалла Si и их изменениях с температурой определяющую роль играет Н-связь. Процессы, протекающие при нагреве Si до температуры, близкой к 0 °С, и сопровождаемые исчезновением из спектра всех наблюдаемых полос поглощения, не изучены детально. Но предполагается, что они связаны с десорбцией с поверхности NH и NH₂.

Интересным представляется тот факт, что в спектрах кристаллов KCl, у которых поверхность свежего скола (100) обдувалась парами азота, содержащими молекулы H₂O, при 90—100 К возникают полосы поглощения с максимумами вблизи 3150 и 2350 см⁻¹. По мере повышения температуры образца соотношение между их интенсивностями изменяется (рис. 3).

Итак, в результате адсорбции молекул H₂O и N₂ на поверхности кристалла KCl также возникают NH и NO⁺. Ассоциаты, образуемые этими радикалами и ионами в поверхностном слое, квазиизолированы от кристалла, поэтому ИК-поглощение, создаваемое ими в случае Si и KCl, качественно одинаково.

Список литературы

- [1] Schmeisser D. // Surface Sci. 1984. V. 147. N 1. P. 197—210.
- [2] Chabal Y. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 6. P. 3677—3680.
- [3] Абраменков А. Д., Фогель Я. М., Стриха В. И., Забашта В. М., Ткаченко В. М. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 8. С. 2395—2396.
- [4] Подольский В. С., Украинцев В. А., Чернов А. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 116—119.
- [5] Лозовский А. Д., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 61. № 6. С. 1714—1716.
- [6] Бузукашвили И. И., Карумидзе Г. С., Трахброт Б. М. // Приборы и техника эксперимента. 1987. № 3. С. 249.
- [7] Карумидзе Г. С., Трахброт Б. М. // Сообщения АН ГССР. 1984. Т. 114. № 3. С. 521—523.
- [8] Краснов К. С., Тимошкин В. С., Данилова Т. Г., Кандожко С. В. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., 1968. 253 с.
- [9] Пиментал Дж., Мак-Киллан О. Водородная связь. М., 1964. 462 с.

Институт физики АН Грузии
Тбилиси

Поступило в Редакцию
1 октября 1991 г.

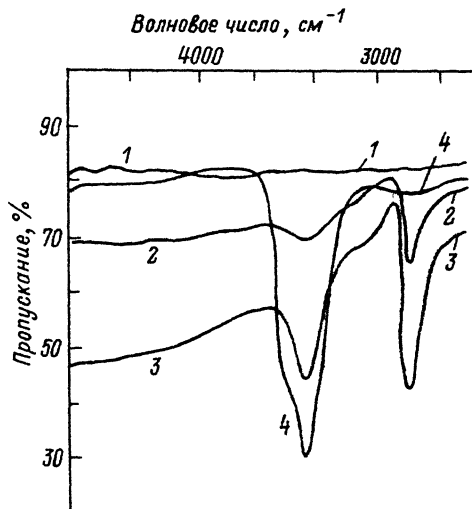


Рис. 3. Спектры пропускания кристалла KCl при разных температурах.

Т, К: 1 — 300, 2 — 93, 3 — 115, 4 — 183.