

541.27+546.224+621.315

**ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,
СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

© 2007 Ф.Н. Дульцев*

*Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск**Статья поступила 20 июня 2006 г.*

Методом молекулярной механики ММ2 рассчитан адсорбционный комплекс, образующийся на поверхности диоксида кремния при адсорбции таких газов, как H_2O , O_2 , NH_3 , HF . Полученные результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными, а также объясняют причину уменьшения толщины пленок при адсорбции и подтверждают высказанную нами гипотезу о реконструкции приповерхностного слоя, которая стимулируется адсорбированной молекулой.

Ключевые слова: моделирование адсорбционного комплекса, реконструкция поверхности, диоксид кремния, теплота адсорбции.

Поверхность полупроводника является границей двух фаз. Как ко всякой границе, к ней можно подходить с двух сторон: со стороны твердого тела и со стороны газовой фазы. Свойства поверхности определяются тем, что под ней, и тем, что над ней, она находится в равновесии с обеими фазами. Научиться управлять каталитическими свойствами поверхности — одна из задач химической промышленности, поскольку почти все химические производства основаны на использовании каталитических процессов.

Соприкосновение газовой фазы с поверхностью приводит к адсорбции газовых частиц на поверхности. Это вызывает изменение свойств самой поверхности. Понятие адсорбции достаточно широкое и объединяет разные явления. В случае физической адсорбции адсорбируемая молекула и решетка адсорбента могут рассматриваться как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбат может трактоваться в этом случае как возмущение, и задача может решаться методами теории возмущений, в то время как при хемосорбции адсорбированная молекула и решетка образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как единое целое. Пример таких расчетов, основанных на теории Волькенштейна [1, 2], показан в работе [3]. Процессы на поверхности важны при разработке газовых сенсоров, а также при синтезе или сухом травлении тонких слоев. В настоящее время уже сложилось представление об основных закономерностях протекания процессов при химическом осаждении из газовой фазы как о сложной многостадийной и многомаршрутной реакции, которая включает стадии взаимодействия в адсорбционном слое и превращения в реакционной зоне на поверхности растущего слоя [4].

В данной работе была смоделирована перестройка поверхности диоксида кремния, стимулированная адсорбированной молекулой. Методом молекулярной механики ММ2 рассчитан адсорбционный комплекс, аналогично тому, как это было сделано в работе [5]. Результаты, полученные моделированием, хорошо соответствуют экспериментальным результатам и объясняют причину уменьшения толщины пленок SiO_2 при адсорбции таких газов, как H_2O , O_2 , NH_3 , HF , а также подтверждают высказанную нами ранее гипотезу о реконструкции приповерхностного слоя, которая стимулируется адсорбированным газом.

* E-mail: fdultsev@thermo.isp.nsc.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбаты. Промышленный аммиак очищали пропусканием через колонки с NaOH, активированным углем и далее подвергали двукратной переконденсации над металлическим натрием [6]. Кислород очищали многократной низкотемпературной вакуумной дистилляцией. Фтористый водород получали термолизом предварительно обезвоженного кислого фторида натрия NaHF₂ [7]. Деионизованная вода, очищенная на мембранных фильтрах (0,2 мкм), имела удельное сопротивление ≈18 МОм·см.

Установка. Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров проведены на спектрометре ADES-500, оснащенный камерой подготовки образцов. Поверхность очищали бомбардировкой ионами Ag⁺ с энергией 5 кэВ в течение 20 мин. В измерительной камере вакуум был не хуже 10⁻⁹ Торр, заданную температуру образца (25—420 °С) устанавливали в течение 2 ч и контролировали хромель-алюмелевой термопарой, расположенной на держателе вблизи образца. Для возбуждения использовали K_α-линию Mg (1253,6 эВ) при мощности 300 Вт. Фотоэлектроны регистрировали полусферическим анализатором при энергии пропускания 20 эВ. Время записи спектра 30 мин.

Эксперименты проводили в высоковакуумной камере с быстродействующим автоматическим эллипсометром ЛЭФ-701, который имел длину волны λ = 632,8 нм с углом падения луча φ₀ = 70°. Давление остаточных газов в системе не превышало P ≈ 1·10⁻⁶ Торр. После проведения серии напусков камеру вновь откачивали до давления ≈10⁻⁶ Торр, и образец выдерживали при T = 500 °С в течение 2 ч.

Газы напускали в камеру в ходе эксперимента в импульсном режиме при закрытых магниторазрядном и цеолитовом насосах. Давление при напусках не превышало ≈10 Торр. После проведения измерений газ откачивали из реакционной камеры цеолитовым насосом до давления ≈10⁻³ Торр, затем образец выдерживали в течение 5 мин при T = 500 °С (для экспериментов с температурой поверхности ниже 500 °С), и экспериментальный цикл повторяли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование структуры адсорбционного комплекса проводили методом молекулярной механики (ММ2). В качестве исходной молекулы для расчетов брали фрагмент кристобалита, который по своей структуре близок к термическому окислу SiO₂ [8]. Оптимизацию структуры этого фрагмента проводили методами MNDO/PM3. Фрагмент показан на рис. 1, а. На рис. 1, б показан фрагмент адсорбционного комплекса. В табл. 1 приведены результаты расчетов изме-

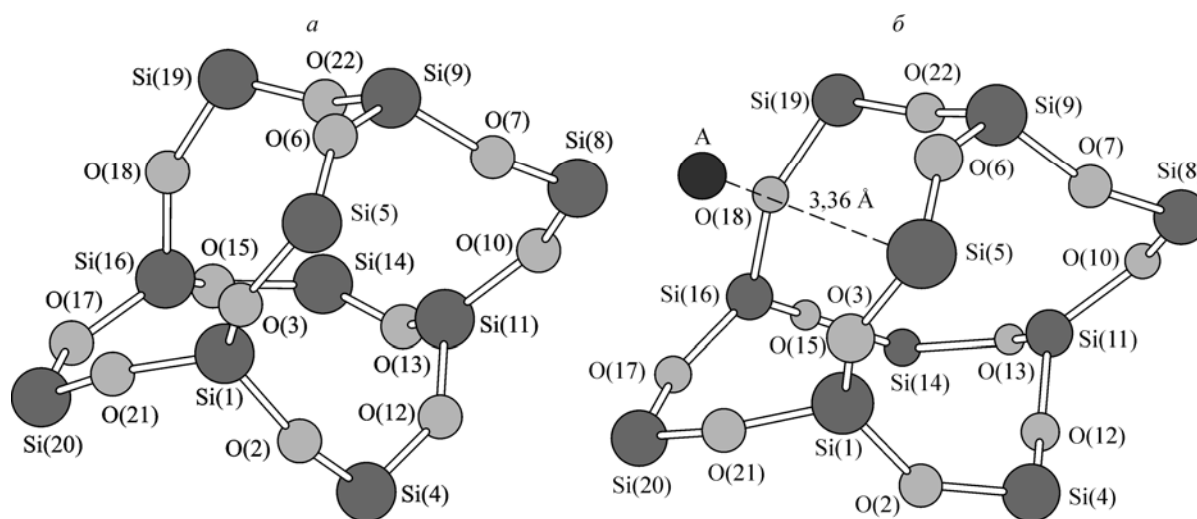


Рис. 1. Структура кристобалита, используемая в расчетах — а; структура адсорбционного комплекса — б (А — адсорбируемая молекула). Нумерация атомов соответствует приведенной в табл. 1

Т а б л и ц а 1

Изменение угла Si—O—Si при адсорбции газа, град.

Угол	Si1—O3—Si5	Si8—O7—Si9	Si4—O12—Si11	Si14—O15—Si16	Si16—O17—Si20	Si9—O22—Si19
С адсорбированной молекулой	138,8	152,8	156,3	149,9	148,9	166,6
Чистое вещество	135,6	147,6	142,7	134,5	133,0	154,1
Изменение угла	3,2	5,2	13,6	15,4	15,9	12,5

нения некоторых важных углов Si—O—Si как для исходной молекулы, так и при адсорбции молекулы газа. Расчеты приведены только для молекулы H₂O, поскольку для остальных газов поведение примерно такое же. Видно, что в среднем угол Si—O—Si увеличивается при адсорбции на 3—16°.

Напуск газов в камеру приводил к изменению поляризационных углов Δ и Ψ, при этом углы менялись до некоторых максимальных значений в зависимости от давления газа и температуры образца. После откачки реакционной системы поляризационные углы релаксировали к их начальным значениям, соответствующим исходной поверхности диоксида кремния. Подобное поведение системы свидетельствует об обратимости процессов адсорбции NH₃, O₂, HF и H₂O. При увеличении давления адсорбционные эффекты увеличивались, и при давлении выше 2 Торр изотермы выходили на насыщение, величина которого зависела от температуры. Изменение углов Δ и Ψ соответствует уменьшению толщины и увеличению показателя преломления. По проведенным нами оценкам с использованием модели простой однослойной отражающей системы уменьшение толщины при этом составило ~0,2 %, а увеличение *n* для пленок с *d* = 1000 Å составило 0,02.

На рис. 2 показана зависимость предельных изменений поляризационных углов от температуры. Для HF адсорбционный эффект наблюдался практически во всем температурном интервале 20—600 °С, тогда как адсорбция NH₃, O₂ и H₂O происходила лишь при температуре выше 100—150 °С. В интервале температур 150—250 °С наблюдалось увеличение адсорбционного эффекта с ростом температуры образца, а при дальнейшем увеличении температуры адсорбционный эффект уменьшался для всех адсорбатов. Температурные зависимости имеют обратимый характер. Они могут быть получены как в процессе последовательного повышения температуры, так и при охлаждении.

На рис. 2 приведены данные только для термического диоксида кремния, поскольку установлено, что различие в адсорбционных свойствах слоев SiO₂, полученных термическим осаждением и осаждением из газовой фазы, исчезает после предварительного прогрева образцов.

Для исключения влияния возможных артефактов были проведены дополнительные эксперименты; они описаны в работе [9].

На рис. 3 показано изменение химического сдвига Si2*p*-уровня (104,3 эВ) при изменении температуры поверхности слоев SiO₂ от 20 до 400 °С, полученное из спектров РФЭС. Изменение химического сдвига наблюдается обратимо при многократных циклах нагрева и охлаждения образца и не обусловлено аппаратными эффектами, так как для компоненты Si2*p*-уровня (*E* ≈ 99,4 эВ), соответствующей неокисленному кремнию, изменения химического сдвига при нагреве не наблюдается.

К приведенным выше результатам можно добавить данные, полученные в работах [13, 14], где рентгенографическими методами было показано наличие структурного фазового перехода в аморфном SiO₂ при температуре 200 °С типа α—β-фазового перехода в кристобалите. Наличие фазового перехода играет важную роль не только при адсорбции, но также

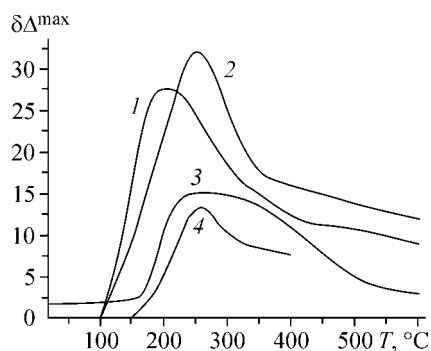


Рис. 2. Предельные изменения поляризационных углов в зависимости от температуры для газов: 1 — O₂, 2 — NH₃, 3 — HF, 4 — H₂O

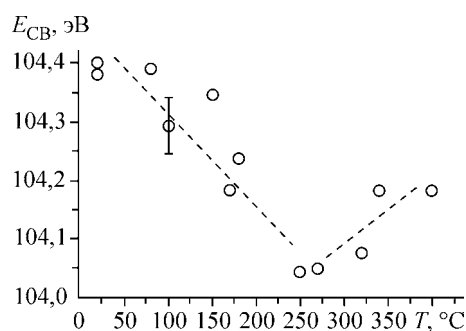


Рис. 3. Изменение химического сдвига Si2p-уровня (104,3 эВ) при изменении температуры поверхности слоев SiO₂ от 20 до 400 °С (по данным РФЭС)

при росте пленок из газовой фазы — CVD, cat-CVD. Так, в работах [3, 12] нами было показано, что температура 200 °С является критической при росте слоев SiO₂ из газовой фазы, процессы синтеза слоев выше и ниже этой температуры сильно различаются по скорости роста, а полученные слои различаются своей пористой структурой.

Анализ процессов при адсорбции и десорбции показал, что энергия активации процесса, происходящего при адсорбции, которая определяется из температурной зависимости скоростей $\partial(\delta\Delta)/\partial t$ при $\delta\Delta \rightarrow 0$, для всех адсорбатов в интервале температур 100—250 °С составляет $\approx 14 \pm 1,5$ ккал/моль. Аналогичным образом определенная величина энергии активации процесса десорбции составляет $\approx 3,9 \pm 1$ ккал/моль. На основании этих данных построены диаграммы изменения энергии при адсорбции газов (рис. 4). Хотя эти величины имеют оценочный характер, поскольку определены в достаточно узком температурном интервале, тем не менее можно утверждать, что энергия активации процесса при адсорбции больше, чем при десорбции. Такое явление наблюдал Де Бур при исследовании адсорбции водорода на стекле [13] и сделал вывод о возможности эндотермической адсорбции. Результаты настоящей работы показывают, что при реализации этой модели теплота адсорбции $\Delta H \approx 10$ ккал/моль, что хорошо совпадает с расчетными величинами (табл. 2). Необходимо отметить, что, моделируя адсорбцию HF, мы рассматривали молекулу димера. Расчет для мономерного HF давал результаты, не согласующиеся с экспериментальными наблюдениями: адсорбционный комплекс не образовывался, расчетная теплота адсорбции ΔH была ~ 1 ккал/моль. Возможно, с димеризацией и связано отличие в поведении адсорбции HF от других газов (см. рис. 2, 3).

Адсорбция NH₃, O₂, HF и H₂O на SiO₂ при температурах выше 250 °С протекает практически безактивационно и имеет обратимый характер. Именно это является одной из причин резкого различия свойств пленок, полученных при температуре 150 и 200 °С.

Эндотермический эффект процессов при температуре ниже 250 °С и выраженная неспецифичность адсорбции газов с весьма различными химическими свойствами дают возможность видеть причину наблюдаемых закономерностей в изменении структуры приповерхностной области SiO₂, которое стимулируется адсорбированным газом. Это явление, известное в области катализа

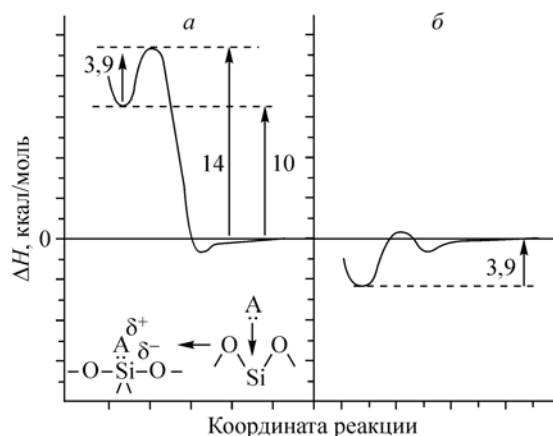


Рис. 4. Схема изменения энергии при адсорбции, полученная из адсорбционных и десорбционных кривых, для разных диапазонов температур: а — 20—250 °С, б — выше 250 °С

Т а б л и ц а 2
Результаты расчетов теплоты адсорбции
 ΔH , ккал/моль методом ММ2

Адсорбированная молекула	H ₂ O	NH ₃	(HF) ₂	O ₂
ΔH	10±1,5	8±1,5	12,4±1,5	9,5±1,5

ность кремнекислородной сетки при температурах ниже области вязкоупругого течения определяется изменением среднестатистического значения угла Si—O—Si: этот угол лежит в диапазоне от 135 до 160° (см. табл. 1), или 140—180° согласно данным работы [15]. Такое изменение сопровождается и перераспределением зарядов на атомах кремния и кислорода. Справедливо и обратное: изменение ионности связи Si—O вызывает изменение угла Si—O—Si (см. табл. 1). С этим мы связываем эндотермический эффект адсорбционного взаимодействия, обнаруженный в работе [9].

На рис. 4 приведена схема изменения энергии при адсорбции газов на поверхности для интервалов температур ниже и выше температуры фазового перехода 250 °С; там же изображены возможные структуры, качественно отражающие характер изменений при адсорбции молекулы газа А, обладающей неподеленной парой электронов. Переход из начального в конечное состояние отвечает движению по координате реакции справа налево. Следуя представлениям, развитым в работе [16], заключаем, что адсорбционная связь на дегидроксилированной поверхности SiO₂ образуется за счет смещения неподеленной пары молекулы А на вакантную 3d-орбиталь кремния. Учтем при этом, что взаимодействие наиболее эффективно лишь на атоме Si, окруженном кислородными атомами, у которых угол Si—O—Si мало отличается от 144° (см. табл. 1), что означает относительно слабое $d\pi$ — $p\pi$ -перекрывание 3d-орбитали кремния и неподеленной пары электронов соседнего мостикового атома кислорода. Возникновение адсорбционной связи означает появление на атоме Si эффективного отрицательного заряда, и это влечет за собой реконструкцию связей у ближайших кремнийкислородных тетраэдров, которая приводит к увеличению углов Si—O—Si и сокращению межатомных расстояний.

Это подтверждается и данными, полученными из РФЭС, из которых следует, что при $T > 200$ °С величина химического сдвига линии Si2p (104,4 эВ, см. рис. 3) возрастает и составляет 0,3 эВ. Этот факт указывает на такое изменение структуры поверхности, при котором на атоме кремния возрастает эффективный отрицательный заряд. Кроме того, это подтверждают и результаты моделирования, в частности, увеличение угла Si—O—Si при адсорбции и изменение кратности связи, что также указывает на увеличение $d\pi$ — $p\pi$ -перекрывания.

Экспериментально указанные особенности наблюдаются как уменьшение толщины слоя и увеличение показателя преломления при адсорбции. По-видимому, такая реконструкция и определяет эндотермический эффект адсорбции. По оценкам, проведенным на основании эллипсометрических измерений, реконструкция поверхности, вызванная процессом адсорбции, должна распространяться на слой толщиной около 10 Å.

Потенциальная кривая выше температуры 250 °С, т.е. выше точки фазового перехода, имеет весьма обычный вид, характеризующий процесс с небольшой теплотой адсорбции. При этом адсорбционная емкость поверхности падает по той причине, что при сильно выраженном $d\pi$ — $p\pi$ -перекрывании резко уменьшается способность атомов кремния к образованию донорно-акцепторных связей с адсорбатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн Ф.Ф. // Успехи физ. наук. – 1966. – **90**, № 2. – С. 275 – 289.
2. Wolkenstein T. Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption. – N. Y.: Consultants, 1991. – P. 35 – 182.
3. Rothschild A., Komem Y. // Sensors and Actuators. – 2003. – **B93**. – P. 362 – 369.
4. Dultsev F.N., Vasilyeva L.L., Nenashva L.A. // Thin Solid Films. – 1998. – **315**. – P. 72 – 76.

как изменение свойств поверхности твердых тел под воздействием реакционной среды, описано в работах [1, 14].

В общих чертах природа структурного перехода на поверхности слоя SiO₂ может быть обсуждена при учете специфики силоксановой связи. Согласно нашим расчетам (MNDO/PM3), лабиль-

5. Дульцев Ф.Н. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 575 – 577.
6. Белый В.И., Захарчук Н.Ф., Смирнова Т.П., Юделевич И.Г. // Электронная промышленность. – 1980. – **11—12**. – С. 35.
7. Бакланов М.Р., Дульцев Ф.Н., Могильников К.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим.наук. – 1987. – **1**. – С. 25.
8. Gerber Th., Himmel B. // J. Non-Cryst. Sol. – 1986. – **83**. – P. 324.
9. Dultsev F.N., Repinsky S.M., Kruchinin V.N. et al. // Mater. Lett. – 1991. – **11**, N 3—4. – P. 119 – 123.
10. Gerber Th., Himmel B., Wiss Z. // Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock Naturwiss. – 1987. – **36**, N 1. – P. 14 – 26.
11. Gerber Th., Himmel B., Lorent H., Stachel D. // Cryst. Res. Technol. – 1988. – **23**, N 10/11. – P. 1293.
12. Dultsev F.N., Vasilyeva L.L., Nenasheva L.A. // J. Electrochem. Soc. – 1998. – **145**. – P. 2569.
13. De Boer J.H. // Adv. Catal. – 1957. – **9**. – P. 472.
14. Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. – 1980. – **21**, № 1. – С. 5.
15. Boyd I.W. // Electron. Lett. – 1987. – **23**, N 8. – P. 411.
16. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М.: Наука, 1970.