

06; 11; 12

Адсорбционные слои воды на поверхности тонких пленок оксида алюминия

© Д.С. Сайко,¹ В.В. Ганжа,¹ С.А. Титов,¹ И.Н. Арсентьев,² А.В. Костюченко,³ С.А. Солдатенко³¹ Воронежская государственная технологическая академия, 394000 Воронеж, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия³ Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: alsajko@box.vsi.ru

(Поступило в Редакцию 10 марта 2009 г.)

Описано влияние ненасыщенных паров воды на кварцевые резонаторы, на поверхности которых путем магнетронного распыления были сформированы оксидные пленки. Описана методика высокопрочных измерений влияния малых концентраций паров на изменение частот кварцевых генераторов. Предложено новое модельное описание процесса адсорбции на поверхности Al_2O_3 . Модель позволяет перечислить слои воды, образующиеся на поверхности, и установить число слоев в зависимости от условий эксперимента. Оценки параметров адсорбции согласуются с известными экспериментальными данными и результатами, полученными в работах других авторов.

PACS: 68.43.Mn; 73.20Hb

Введение

Наноразмерные системы на основе полупроводниковых соединений часто включают в себя в качестве диэлектрического покрытия тонкие пленки оксида алюминия. В ходе технологического процесса изготовления таких систем на поверхности получаемой структуры могут адсорбироваться различные газы, в том числе водяные пары. В [1] показано, что адсорбция воды на поверхности оксида алюминия изменяет спектр поверхностных состояний и заполнение энергетических уровней электронами, что приводит к повышению поверхностной проводимости диэлектрического слоя. Это может отражаться на электрических характеристиках полупроводниковых приборов с диэлектрическим покрытием из оксида алюминия. В [2] с помощью квантово-механических расчетов доказана связь спектра поверхностных состояний с пространственным расположением молекул воды вблизи вакансий в Al_2O_3 .

Поэтому изучение структуры адсорбированных на диэлектрических пленках слоев воды актуально в плане улучшения характеристик полупроводниковых приборов с покрытиями оксида алюминия. Вопрос о геометрии молекул адсорбата важен также для определения природы тех или иных уровней в спектре поверхностных состояний.

Для изучения адсорбционных слоев воды авторами использовался метод пьезоэлектрического микровзвешивания.

Экспериментальная часть

Магнетронное распыление Al_2O_3 проводилось в среде Ar ($1 \cdot 10^{-1}$ Па) при удельной мощности магнетрона

40–70 W · cm⁻². Заземленный металлический столик с укрепленным на нем пьезоэлектрическим резонатором и пластинами-спутниками (монокристаллический кремний КЭФ ориентации (111), кристаллы NaCl) располагались на расстоянии 5–10 см от зоны эрозии источника Al_2O_3 . Время напыления составляло 1200–2400 s, температура металлического столика в зависимости от его положения имела величину 100–200°С. Кремниевые подложки и кристаллы NaCl находились в тепловом контакте со столиком.

Субструктура пленок, напыленных на NaCl, исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100БР. Полученную пленку отделяли от подложки NaCl в дистиллированной воде. Электронограммы определялись в режиме микродифракции. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и электронно-зондовый рентгеновский микроанализ (ЭЗРМА) проводились на электронном микроскопе JEOL-2SM-6380LV.

Изотермы сорбции измеряли на следующем приборе. Замкнутый сосуд, в котором находился исследуемый кварцевый пьезорезонатор, осушался с помощью серной кислоты. Затем емкость с серной кислотой изолировали от измерительного сосуда и в него напускали заданные объемы воздуха с относительной влажностью 100%. После напуска каждой порции определялась частота генерации пьезорезонатора. Как показали отдельные исследования, адсорбционное равновесие в системе влажный воздух–пьезорезонатор с покрытием устанавливается в течение не более 10–20 s. За это время не успевает произойти значительный дрейф частоты генератора, поэтому можно измерить уход частоты порядка нескольких герц, произошедший вследствие адсорбции влаги (частота колебаний генератора составляла 10 MHz). Определение массовой чувствительности пьезорезонатора про-

Результаты электронно-зондового рентгеновского микроанализа

Подложка	Расстояние до мишени, 10^{-2} m	Время обработки в плазме, min	Содержание элементов, %					
			O	Al	Si	As	Cu	Cr
Кремний	5	35	16.81	1.14	82.05	—	—	—
Кремний	10	35	12.90	0.70	86.40	—	—	—
Серебряный электрод пьезоэлектрического резонатора, обработанного в плазме	5	35	56.91	3.68	18.50	20.50	0.23	—
Электрод резонатора, не обработанный в плазме	—	—	43.18	—	32.56	13.70	—	10.57

водилось путем нанесения термическим испарением в вакууме тонкого слоя Al на его поверхность и измерения толщины слоя методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Значение массовой чувствительности составило $1200 \cdot 10^9$ Hz/kg, в то время как рассчитанная по известному уравнению Соурбери [3] теоретическая величина равна $750 \cdot 10^9$ Hz/kg. Отклонение экспериментального значения от теоретического обусловлено вкладом периферийной области резонатора в экспериментально определенную величину, в то время как уравнение Соурбери оперирует с покрытием, нанесенным только на область металлического электрода.

В ходе плазмохимической обработки некоторое количество вещества конденсируется на кварцевый резонатор, так как его частота после обработки изменяется на величину, соответствующую осаждению слоя Al_2O_3 толщиной 30–40 nm. Обработанные в плазме пластины кремния и кварцевые пьезорезонаторы исследовали методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Так как наиболее чувствительной областью пьезокварцевого резонатора является металлический контакт, то исследовалась именно его поверхность. Результаты исследований представлены в таблице. Для сравнения приведены значения ЭЗРМА поверхности аналогичных кварцевых резонаторов, не прошедших обработку в ВЧ-плазме. Как следует из таблицы, после обработки на поверхности как кремниевых пластин, так и металлического электрода кварцевых резонаторов появляется алюминий или его соединения.

Появление в спектре рентгеновского излучения кварцевых пьезорезонаторов линий, соответствующих кремнию и кислороду, связано с тем, что размер области возбуждения ($1-2 \mu\text{m}$) сравним с толщиной металлического электрода. Поэтому рентгеновское излучение испускает не только электрод, но и некоторая область кварцевой подложки под ним. Кажущееся нарушение стехиометрии SiO_2 , возможно, вызвано поглощением в металлической пленке излучения кислорода и кремния.

Большое содержание кислорода на поверхности кремния, по всей вероятности, вызвано плазмохимическим

окислением кремния, происходящим параллельно с осаждением Al_2O_3 , что подтверждается эллипсометрическими и электрофизическими исследованиями полученных структур.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что на кристаллах NaCl в ходе плазмохимической обработки образуются сплошные пленки толщиной около 40 nm (толщина пленок оценивалась исходя из микроскопии их торцевой части).

На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии и электронограммы, характеризующие морфологию и структуру слоев, из которых видна их аморфная структура. Средний размер крупной моды куполообразных неровностей $0.1-0.3 \mu\text{m}$. По данным РЭМ, неровности с такими же характерными размерами появляются и на серебряном электроде после обработки в плазме, что дает основание предположить, что на поверхности обработанного в плазме металлического электрода образуются те же пленки, что и на NaCl.

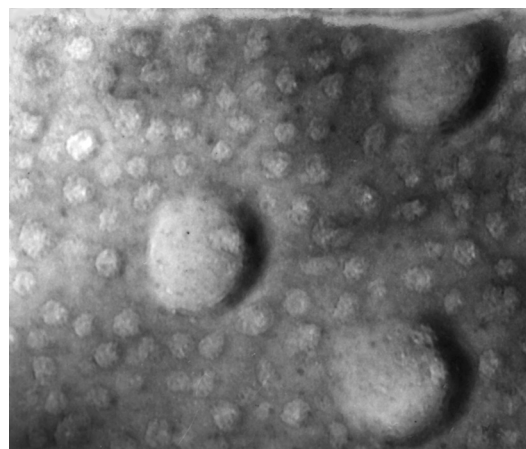


Рис. 1. Микроструктура тонких пленок Al_2O_3 , полученных ВЧ реактивным магнетронным распылением из поликорковой мишени.

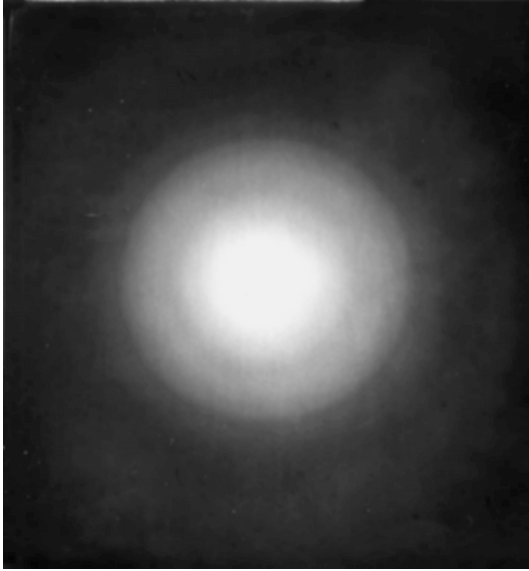


Рис. 2. Дифрактограмма пленок Al_2O_3 , полученных магнетронным ВЧ-распылением (режим микродифракции).

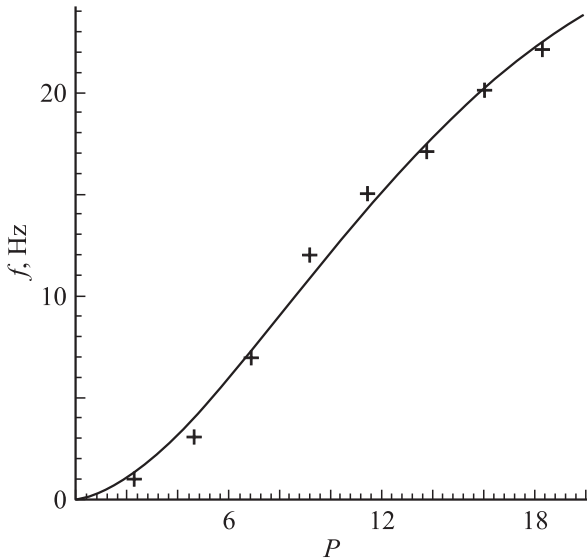


Рис. 3. Зависимость изменения частоты пьезорезонатора от давления паров воды („+“ — данные эксперимента, сплошная линия отвечает модельным представлениям). Давление указано в процентах от давления насыщенных паров воды.

Поскольку пленки оптически прозрачны, они немалочисленные. Из таблицы следует, что такими пленками могут быть слои Al_2O_3 либо, что менее вероятно, SiO_2 с примесью алюминия, образующиеся на металлическом электроде в результате вторичного распыления кварца.

Так как по данным РЭМ исходная поверхность серебряного электрода является шероховатой с размерами шероховатостей, большими толщины осажденных пленок, возможны разрывы их сплошности. Это подтверждается измерениями поверхностной дифференциальной проводимости полученных образцов.

Далее проводились адсорбционные измерения. Эксперимент проводился при нормальном давлении, при температуре 25°C . Измерения начинались с относительной влажности 0.23%. После этого проводились измерения на десяти образцах. Усредненное изменение частоты пьезорезонаторов при адсорбции показано на рис. 3. При вторичном проведении эксперимента с тем же образцом величина Δf несколько уменьшается.

Теоретический анализ

Данные эксперимента дают основания полагать, что большую часть поверхности металлического электрода занимает осажденная пленка, которая гораздо активнее адсорбирует воду, чем исходная поверхность. Рассмотрим взаимодействие поверхности с водой. Будем руководствоваться следующими представлениями. Пусть вероятность присоединения молекулы к предыдущему i -му слою есть p_i , $q_i = 1 - p_i$ (первым слоем считается поверхность). Составим большую статистическую сумму, учитывая, что пока не заполнена „ячейка“ предшествующего слоя, не может быть заполнена соответствующая „ячейка“ следующего слоя. Для n слоев получим

$$Z = \sum_{N_1+N_2+\dots+N_{n+1}=N} \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_{n+1}!} q_1^{N_1} (p_1q_2)^{N_2} \times (p_1p_2q_3)^{N_3} \dots (p_1 \dots p_n q_{n+1})^{N_{n+1}} e^{\mu\beta(0N_1+1N_2+\dots+nN_{n+1})}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/(kT)$, μ — энергия, необходимая для того чтобы извлечь молекулу из газа.

Сумма отвечает распределению молекул, когда в первом слое не занято N_1 мест, во втором — $N_1 + N_2$ мест и т.д. В $(n+1)$ -м слое нет занятых мест. Запишем сумму в виде

$$Z = \left(q_1 + p_1q_2e^{\mu\beta} + p_1p_2q_3e^{2\mu\beta} + \dots + \prod_{i=1}^n p_i q_{n+1} e^{n\mu\beta} \right)^N. \quad (2)$$

Введем обозначения

$$\frac{q_i}{p_i} = \alpha P_i, \quad e^{\mu\beta} = \alpha P. \quad (3)$$

Известно [4], что

$$\alpha = \frac{1}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}.$$

Заметим, что по постановке задачи $q_{n+1} = 1$. Тогда (2) примет вид

$$Z = \left(\sum_{m=1}^{n+1} \prod_{i=1}^{m-1} \left(\frac{q_i}{P_i} \right) q_m P^{m-1} \right)^N = \left(\prod_{i=1}^{n+1} q_i \right)^N \left(\sum_{m=1}^{n+1} \prod_{i=1}^{m-1} \left(\frac{P}{P_i} \right) \prod_{j=m+1}^{n+1} \frac{1}{q_j} \right)^N, \quad (4)$$

где параметры P имеют размерность давления.

Среднее число адсорбированных молекул определится выражением

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = P \frac{\partial}{\partial P} \ln Z. \quad (5)$$

Выпишем выражения для доли занятых мест $\theta = \bar{N}/N$ при различных значениях n .

$$\theta_1 = \frac{P}{P + P_1}, \quad (6)$$

$$\theta_2 = \frac{P_2 P + 2P^2}{P_1(\alpha^{-1} + P_2) + P_2 P + P^2}, \quad (7)$$

$$\theta_3 = \frac{P_2(\alpha^{-1} + P_3)P + 2P_3 P^2 + 3P^3}{P_1(\alpha^{-1} + P_2)(\alpha^{-1} + P_3) + P_2(\alpha^{-1} + P_3)P + P_3 P^2 + P^3}. \quad (8)$$

Величина θ_n есть среднее количество молекул в n слоях, расположенных над одной „ячейкой“ на поверхности, площадь которой отвечает размерам одной молекулы воды.

В случае, когда $P_i = P_1$, т.е. вероятности заполнения одинаковы для всех слоев, имеем

$$\theta_n = P \left(\frac{n\alpha^{-1}P^{n-1} - (n+1)P^n}{P_1(\alpha^{-1} + P_1)^n + (\alpha^{-1} - P)P^n} + \frac{1}{\alpha^{-1} + P_1 - P} \right). \quad (9)$$

Из (9) следует $\lim_{P \rightarrow \infty} \theta_n = n$. Данное соотношение выполняется в общем случае и отвечает физическим представлениям о фазовом переходе. Заметим, что фазовый переход произойдет при давлении $P \ll P_1$. С учетом этого формула (9) при больших значениях n соответствует уравнению БЭТ [5] (уравнению полимолекулярной адсорбции).

Для проверки данной модели адсорбции необходимо было провести квантово-механические расчеты для определения энергии связи молекулы воды с поверхностью Al_2O_3 .

Для квантово-механического моделирования был взят кластер Al_2O_3 , состоящий из 12 атомов алюминия и 18 атомов кислорода, и молекула H_2O , осажденная на поверхности (100). Вычисления проводились в рамках расширенного метода Хюккеля. Его выбор обусловлен следующими соображениями: простота и скорость вычислений и хорошая точность при его использовании на соединениях, состоящих из легких атомов.

В качестве начального кластера Al_2O_3 для моделирования поверхности был выбран состоящий из 60 атомов, обеспечивающих полную трансляционную симметрию, и взята стандартная константа Хюккеля $k = 1.75$ [6], ее выбор обусловлен отсутствием заполненных d -орбитали. Расчет энергетических состояний в таком кластере привел к хорошему согласию с ранее выполненными работами по моделированию энергетических состояний в корунде [7], но требовал большого времени для вычислений, после этого были убраны атомы, наиболее удаленные от поверхности, на которой планировалось

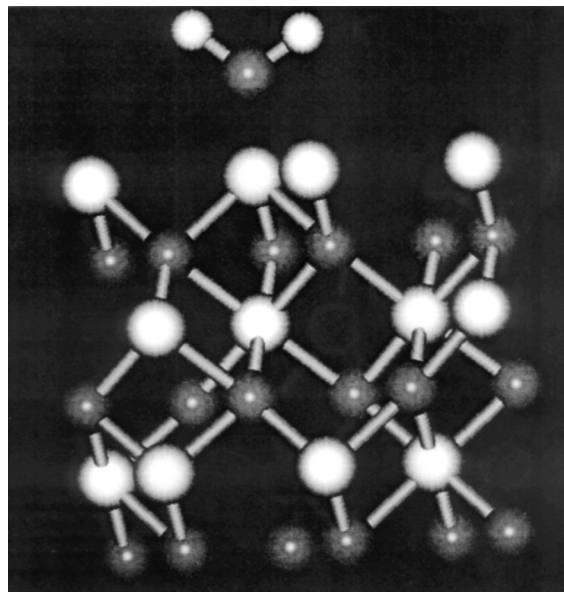


Рис. 4. Устойчивое положение молекулы воды над поверхностью корунда по результатам расчетов.

моделировать процесс адсорбции молекулы воды. После повторения моделирования на кластере из 30 атомов наблюдалось сохранение энергетической структуры корунда. После этого приступили к моделированию процесса адсорбции. Для этого добавляли в модель молекулы воды и проводили минимизацию полной энергии системы в зависимости от положения молекулы воды относительно поверхности. При этом использовали алгоритм минимизации Polak–Ribiere [8]. Были получены следующие характеристики, расстояние молекулы от поверхности составило $a = 2.1$ Å, ориентация молекулы показана на рис. 4.

После нахождения минимума энергии состояния системы соответствующее значение энергии фиксировалось. После расчета энергии системы, где молекула воды не взаимодействовала с поверхностью Al_2O_3 , разница энергий систем принималась за энергию связи.

Далее первая молекула закреплялась. В систему добавлялась еще одна молекула воды, находящаяся над первой. После этого процедура минимизации энергии повторялась для молекул воды, находящейся во втором и третьем адсорбционных слоях.

Для уточнения энергии системы в устойчивом положении были проведены вычисления *ab initio*. Использовался базис 3-21G. Полученные значения приведены ниже и находятся в хорошем согласии с предыдущими вычислениями, выполненными в настоящей работе.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального исследования процесса адсорбции воды представлены на рис. 3.

При исследовании процессов адсорбции формулы для значений θ_n позволяют определить число слоев, прини-

мающих участие в процессе адсорбции, и определить их характеристики. Для вычислений удобно перейти к безразмерным переменным $x_i = \alpha P_i = \frac{q_i}{p_i} = e^{\beta E_i}$, $x = \alpha P$. Тогда кривая изотермы адсорбции в трехуровневой схеме определится из формулы (8):

$$f(x) = 19 \frac{x(x_2 + x_2 x_3 + 2x_3 x + 3x^2)}{x_1(1 + x_2 + x_3 + x_2 x_3) + x(x_2 + x_2 x_3) + x^2 x_3 + x^3}, \quad (10)$$

где коэффициент 19 определяется из эксперимента как значение, отвечающее образованию монослоя.

Квантово-механические вычисления в рамках метода Хюккеля для молекул воды на поверхности Al_2O_3 приводят к значению энергии связи $|E_1| = 122.35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Зная эту величину, вычислим $x_1 = 0.37 \cdot 10^{-21}$ при температуре $T = 298 \text{ K}$. После последовательно проведенной оптимизации по параметрам x_i ($i > 1$) были получены следующие результаты.

В предположении, что процесс адсорбции происходит в одном или двух слоях (формулы (6) и (7)), полученная зависимость $f(x)$ качественно отличается от экспериментальных результатов. Для трех слоев на поверхности Al_2O_3 зависимость (10) представлена на рис. 3. Значения параметров $x_2 = 1 \cdot 10^{-14}$, $x_3 = 8.6 \cdot 10^{-6}$ при величине невязки, равной 3 единицам в указанных на рис. 3 размерностях. Для четырех слоев воды параметр x_4 не определяется по аппроксимации данных эксперимента.

По указанным значениям параметров определим энергию связи для каждого из слоев: $E_2 = 79.61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $E_3 = 28.91 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Энергия E_1 , E_2 , E_3 составляет соответственно 1.26, 0.83 и 0.3 eV. Последовательность заполнения слоев определяется их энергией связи с предыдущим слоем.

Представляется очевидным недостаточность модели для адекватного описания процесса адсорбции при более высоких давлениях паров воды. По результатам эксперимента нельзя исключить возможность присутствия SiO_2 как на поверхности металлического электрода, так и на периферийной части резонаторов. Поэтому модель, учитывающая только один тип на поверхности, адсорбирующей воду, является недостаточной. Для того чтобы уточнить границы применимости модели, были проделаны дополнительные вычисления. В рамках модели Хюккеля для молекул воды на поверхности SiO_2 вычислены значения энергии связи, они оказались порядка $12.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Если предположить, что поверхность покрыта слоем оксида кремния, то изотерма адсорбции, полученная в рамках предложенной модели, является линейной функцией давления паров воды, и при любом выборе параметров будет располагаться ниже экспериментальных точек в рассматриваемом диапазоне давлений. Из этих рассуждений следует физическая картина процесса. Пусть на поверхности имеется пленка Al_2O_3 с островками SiO_2 . В процессе адсорбции при малых давлениях паров воды сначала заполняются состояния с наибольшей энергией связи. По приведенным выше

данным, эти состояния находятся на поверхности Al_2O_3 . По мере повышения давления состояния заполняются и на определенном этапе начинают давать вклад состояния на поверхности SiO_2 .

Приведенные выше оценки показывают, что до того как участки поверхности SiO_2 будут давать вклад в изотерму адсорбции, на поверхности Al_2O_3 образуется несколько слоев воды.

В указанной области модель вполне адекватна, а при более высоких давлениях необходимо учесть присутствие состояний другой природы.

Выводы

Опираясь на приведенные рассуждения, авторы предлагают следующую картину процесса. В указанной выше области давлений паров воды на поверхности оксидных пленок молекулы воды образуют три адсорбированных слоя, энергия десорбции которых существенно различается. Первый слой образуется в результате хемосорбции молекул воды. Третий слой имеет энергию десорбции, отвечающую ван-дер-ваальсову межмолекулярному взаимодействию. Второй слой должен иметь гибридную электронную структуру. По данным ИК-спектроскопии [9], энергия водородной связи молекул воды на поверхности Al_2O_3 составляет порядка $19.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (пик при $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), что вполне согласуется с полученными результатами. Несомненно, спектр энергий связи для адсорбированных молекул весьма размыт. Последовательная модель должна учитывать указанное размытие. Авторы полагают, что полученные результаты свидетельствуют о возможности ее применения для адекватного описания процессов адсорбции незаряженных молекул на поверхности твердых тел.

Полагается также, что достаточно оснований для утверждения, что процесс адсорбции при указанных условиях определяется тремя слоями воды на поверхности пленки, осажденной на кварцевом пьезорезонаторе в процессе плазмохимического распыления Al_2O_3 .

Так как процессы адсорбции, согласно результатам пьезоэлектрического взвешивания, проходят в одном слое воды, в то время как, согласно модели, задействовано три слоя воды на поверхности Al_2O_3 , то наиболее вероятный механизм адсорбции — островковый с образованием центров адсорбции вблизи неоднородностей пленки.

Поскольку результаты квантово-механических расчетов хорошо согласуются с теоретически полученной изотермой адсорбции в рамках рассматриваемой модели без каких бы то ни было дополнительных предположений, следует заключить, что смоделированная атомная структура поверхности Al_2O_3 является адекватной и данная модель может быть использована при исследовании электронного строения как атомарно чистой поверхности, так и в задаче адсорбированных атомов.

Взаимное расположение атомов на поверхности аморфного корунда к настоящему времени изучено недо-

статочны для детального исследования хвостов энергетических зон. Целью настоящей работы было определение атомной структуры поверхности Al_2O_3 при наличии на нем слоя воды, так и при отсутствии такового. Следующий этап исследований состоит в сравнении энергии локализованных электронных состояний в указанных случаях и определении степени влияния адсорбированной воды на структуру электронных уровней в запрещенной зоне.

Список литературы

- [1] Григоришин И.Л., Мардилович П.П., Мухуров Н.И., Трохимцев А.И. // Изв. АН БССР. Сер. Физ.-мат. наук. 1984. № 3. С. 61–64.
- [2] Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
- [3] Sauerbrey G.G. // Z. Phys. 1959. Bd 155. S. 206–221.
- [4] Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
- [5] Бринауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция. М.: ИЛ, 1948. 781 с.
- [6] Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М. Высш. шк. 1979. 409 с.
- [7] Mombourquette M.J., Wiel J.A. // Can. J. Physics. 1985. Vol. 63. № 4. P. 1282–1293.
- [8] Polak E. Computational Methods in Optimization. NY: Academic Press, 1971.
- [9] Vlaev L., Damianov D., Mohamed M.M. // Colloids and surfaces. 1989. Vol. 27. P. 427–437.