

УДК 541.538

МЕТОД КОНТРОЛЯ АДсорбЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО МИКРОВОЛНОВЫМ СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ

© 2001 г. А. М. Косцов, О. М. Косцова, М. Н. Левин

Установлена высокая чувствительность спектров отражения микроволнового излучения к наличию адсорбированного слоя на отражающей поверхности твердого тела. Показана возможность количественного контроля адсорбции на поверхности твердых тел по изменению коэффициента отражения в коротковолновом диапазоне 26—37 ГГц. Разработан измерительный комплекс для реализации предложенного способа. Возможности метода продемонстрированы на примере адсорбции влаги поверхностью кристаллического кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы адсорбции из газовой фазы на поверхности твердых тел чрезвычайно чувствительны к физико-химическому состоянию реальной поверхности адсорбента [1, 2]. Важнейшая роль адсорбции во многих природных и технологических процессах определяет необходимость разработки эффективных методов исследования этого явления. В настоящее время арсенал методов исследования поверхности адсорбентов включает все виды оптической спектроскопии, рентгеновскую спектроскопию, электронную микроскопию и всевозможные электрохимические методы.

Для исследования влияния сорбционных свойств поверхности твердых тел представлялось целесообразным привлечение методов микроволновой спектроскопии, обладающих, как известно [3], высокой чувствительностью к вращательным и низкочастотным колебательным спектрам молекул в газовой фазе, в том числе к наличию и состоянию молекул воды в исследуемой среде.

Целью работы явилось выяснение возможности исследования сорбционных свойств поверхности твердых тел методами микроволновой спектроскопии в диапазоне крайне высоких частот (КВЧ).

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для реализации метода был разработан измерительный комплекс, в состав которого входят измерительная волноводная ячейка с системой обдува образца воздухом с регули-

руемым уровнем влажности, колонка с осушителем воздуха, «водяная баня» для насыщения воздуха влагой и стандартный измеритель КСВН панорамный Р2-65 для определения коэффициента отражения микроволнового излучения. Предусмотрена возможность задания влажности, температуры и расхода продуваемого воздуха через ячейку воздушного потока, а также обдув образца воздухом, насыщенным парами летучих химических соединений. Предложено характеризовать адсорбционную способность поверхности изменением коэффициента отражения

Генератор качающей частоты (ГЧК) возбуждает в волноводе основной тип волны H_{10} с частотой, меняющейся в диапазоне 26-37 ГГц. Система автоматической регулировки мощности (АРМ) обеспечивает поддержание постоянного уровня выходного сигнала генератора во всем диапазоне частот.

В режиме измерения поглощения (ослабления волны) образец размещается перед ответвителем прошедшей волны, как это показано на рис. 1. При измерении отраженной волны образец размещается за этим ответвителем, то есть секции (3) и (4) волновода меняются местами.

Блок-схема установки для измерения микроволновых спектров приведена на рис. 1.

Принцип измерения основан на раздельном детектировании сигналов падающей и прошедшей (или отраженной) волн. Малые сигналы, пропорциональные мощности падающей и поглощенной (или отраженной) волн,

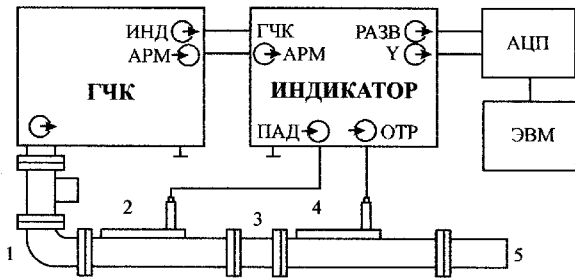


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения КВЧ-спектров: 1 — волновод, 2 — направленный детектор падающей волны, 3 — исследуемый объект, 4 — направленный детектор прошедшей волны, 5 — нагрузка волновода

отбираются соответствующими направленными ответвителями без искажения основной волны. В индикаторе осуществляется детектирование и усиление отобранных сигналов — напряжений падающей U_1 и прошедшей (или отраженной) U_2 волн и их вывод через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) на персональный компьютер Pentium-II, используемый для построения спектров отражения и поглощения по измеряемым данным.

Коэффициент отражения R рассчитывается по значению коэффициента стоячей волны напряжения (КСВН) следующим образом [4]:

$$R = \frac{КСВН - 1}{КСВН + 1}. \quad (1)$$

Поглощение в образце характеризуется параметром затухания N , который с учетом поглощения в пустом волноводе и отражения от образца определяется по формуле [4]:

$$N = 10 \lg(U_2/U_1)^2 - 10 \lg(U_n/U_1)^2 - 10 \lg(1-R), \quad (2)$$

где, второй член — поправка на поглощение в пустом волноводе, а третий — поправка на отражение.

Измерения проводятся методом полного заполнения сечения волновода, предложенного в [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве модельного объекта исследования для выяснения и демонстрации возможности метода в качестве адсорбента был выбран кристаллический полупроводниковый кремний. Исследовалась адсорбция влаги на поверхности образца при продуве влажного воздуха через ячейку.

Полированные пластины кремния КЭФ-0.3 диаметром 100 мм, толщиной $d = 400$ мкм, с

кристаллографической ориентацией плоскостей $\langle 111 \rangle$ вырезались из слитка бездислокационного кристаллического кремния, полученного вытягиванием из расплава по методу Чохральского (Cz-Si). Прямоугольные образцы размером $7,2 \times 3,4$ мм, соответствующим поперечному сечению волновода, вырезались из центральной части пластин.

Для изучения сорбционных свойств образец помещался в измерительную ячейку (3), представляющую собой отрезок волновода, заглушенный радиопрозрачным, водонепроницаемым материалом. Исследуемый образец заполнял все сечение волновода. Через измерительную ячейку продувался воздух, влажность которого могла контролироваться от предельно низкой (сухой воздух) до 100%. Влажность продуваемого воздуха контролировалась психрометром. Осушение воздуха осуществлялось его продувкой через колонку с силикагелем. Для получения 100% влажности воздух продувался через барботер, в котором происходило его насыщение парами воды. При этом были обеспечены условия безконденсатной продувки воздуха через измерительную ячейку.

Эксперимент проводился в следующей последовательности. Исходный образец помещался в измерительную ячейку волноводного тракта. Ячейка с образцом продувалась сухим воздухом в течение 30 минут, после чего измерялись спектры отражения и поглощения. Дальнейшая продувка сухим воздухом не приводила к изменению спектров. Затем ячейка с образцом продувалась воздухом со 100% степенью влажности. Характерные спектры исходных (то есть не подвергавшихся обработке ИМП) образцов представлены на рис. 2а.

Продувка влажным воздухом приводила к снижению коэффициента отражения микроволнового излучения.

Существенно то, что спектры смещались по шкале интенсивности практически без искажений формы, то есть изменения коэффициента отражения. Значение ΔR было постоянным во всем исследуемом диапазоне частот.

Величина смещения ΔR зависела от продолжительности продувки влажным воздухом и достигала насыщения ΔR_s за время продувки ~ 5 мин, характеризуя предельную способность поверхности к адсорбции влаги.

Смещение микроволновых спектров отражения и поглощения от времени продувки

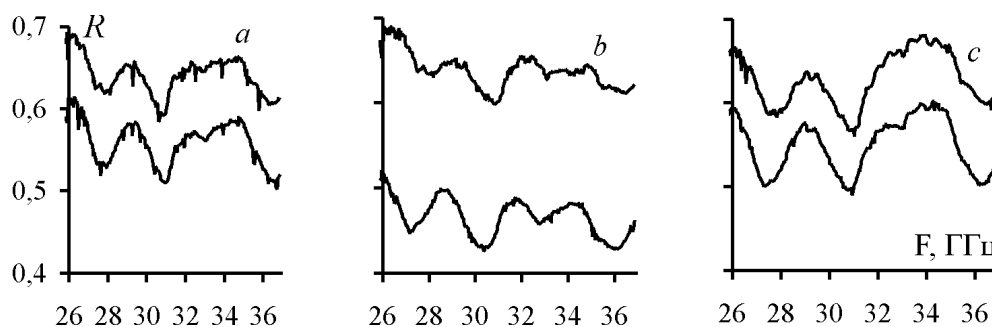


Рис. 2. Спектры отражения микроволнового излучения кристаллом Cz-Si: *a* — до воздействия ИМП; *b* и *c* — через 200 и 400 часов после ИМП-обработки. Верхние кривые соответствуют сухой, а нижние — влажной поверхности кристалла

воздухом с заданной влажностью ΔR_s предлагается использовать в качестве количественной характеристики адсорбционной способности поверхности кристалла.

Повторение цикла продувки ячейки с образцом сухим и влажным воздухом показало, что процессы адсорбции и десорбции влаги поверхностью кремния полностью обратимы.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что микроволновые спектры отражения в исследуемом диапазоне частот чувствительны к адсорбируемой влаге, а параметр ΔR_s может быть использован для количественной характеристики сорбционных свойств поверхности кристаллов кремния.

Высокая чувствительность микроволновых спектров к адсорбции влаги и обратимость процессов адсорбции и десорбции позволила провести исследования изменения сорбционных свойств образцов во времени, многократно повторяя цикл продувки ячейки с одним и тем же образцом сухим и влажным воздухом.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Известно, что воздействие относительно слабых (<1 Тл) импульсных магнитных полей (ИМП) на кристаллы кремния вызывает в них долговременный многоэтапный распад пересыщенного твердого раствора кислорода, сопровождающийся перестройкой всей микроструктуры кристалла кремния [5, 6]. Иницируемое воздействием ИМП преобразование дефектной структуры кристалла сопровождается долговременными немонотонными изменениями физико-химических свойств его поверхности [7]. В частности, наблюдалась колеба-

тельная релаксация поверхностной проводимости кремния после воздействия импульсов слабого магнитного поля [8], обнаружен эффект временного изменения гидрофобности поверхности кремния [9].

Эффект ИМП-индуцированного изменения гидрофобности поверхности кристаллического кремния был успешно использован для осаждения на поверхности кристаллического кремния тонких пленок оксидов и сульфидов металлов термическим распылением водных растворов соответствующих тиокарбамидных комплексов [9]. В тоже время кинетика ИМП-индуцированных изменений сорбционных свойств поверхности кремния оставалась невыясненной.

В данной работе образцы подвергались воздействию ИМП с амплитудой индукции $B_0 = 0,4$ Тл, длительностью импульсов $\tau = 10$ мкс и частотой следования $f = 50$ Гц. Длительность ИМП обработки составляла 30 с. Обработка, измерения и хранение образцов осуществлялись при комнатной температуре.

До обработки ИМП исследуемые спектры образца не изменялись во времени. Кратковременная (30 сек) обработка образца ИМП привела к долговременным (сотни часов) изменениям спектров отражения микроволнового излучения. Спектры микроволнового отражения образцов, обработанных ИМП, представлены, соответственно, на рис. 2b и рис. 2c в различные моменты времени после обработки ИМП.

Воздействие ИМП на кристаллы кремния приводит к временному повышению их адсорбционной способности, которая затем сменяется устойчивым снижением способности поверхности к адсорбции влаги до уровня не

превышающего адсорбционную способность исходного образца. Процесс изменения сорбционных свойств кристалла продолжается сотни часов при комнатной температуре.

Основным результатом воздействия является существенное увеличение смещения спектров отражения через сотни часов после воздействия ИМП с достижением максимального изменения ΔR_s через 200—250 часов после ИМП-обработки (рис. 2b).

Долговременные изменения адсорбционной способности кристалла, обработанного ИМП, характеризуются изменением коэффициента отражения ΔR_s микроволнового излучения, представлены на рис. 3.

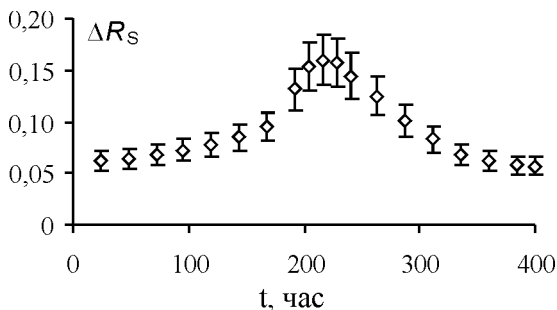


Рис.3. Зависимости изменения коэффициента отражения ΔR_s микроволнового излучения кристаллом Cz-Si от времени после воздействия ИМП

Повышение сорбционных свойств поверхности кристалла кремния в результате его обработки ИМП можно объяснить следующим образом.

Согласно модельным представлениям [6] воздействие импульсного магнитного поля на микроструктуру кристаллов Cz-Si связано с возбуждением Si-O связей междуузельного кислорода, которое приводит к тому, что

часть атомов кислорода покидает междуузельное положение с образованием подвижных кислородно-вакансионных центров (O-V центров). Возникающий при этом дефицит вакансий в объеме кристалла компенсируется генерацией дополнительных вакансий на поверхности. Последний процесс неизбежно сопровождается активацией сорбционных процессов, что в свою очередь может приводить к существенному изменению физико-химических свойств поверхности пластины, обработанной импульсным магнитным полем, включая её сорбционные характеристики. Повышение адсорбции атмосферной влаги поверхностью кремния в результате его обработки ИМП ранее было зафиксировано по возрастанию ИК-поглощения на адсорбированных гидроксильных группах [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 568 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. — 310 с.
3. Gordy W., Cook R.L., Microwave molecular spectra. — N.Y.: Willey, 1984.
4. Косцов А. М. // Изв. РАН. Сер. Физ. — 2000. — Т. 64, № 9. — С. 1712—1713.
5. Levin M. N., Maslovsky V. M. // MRS Proc. — 1994. — V. 319. — P. 429—434.
6. Левин М. Н., Зон В. А. // ЖЭТФ. — 1997. Т. 111, № 4. — С. 1373—1398.
7. Levin M. N., Zon V. A. // MRS Proc. — 2000. — V. 583. — P. 278—284.
8. Данилюк А. Л., Нарейко А. И. // Поверхность. — 1996. № 9. — С. 27—33.
9. Левин М. Н., Семенов В. Н., Наумов А. В. // ПЖТФ. — 2001. — Т. 27, № 7. — С. 35—40.