

5. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Наличие неоднородностей поверхности оказывает существенное влияние на экспериментальные результаты, получаемые при исследовании различных поверхностных явлений. Большую роль состояние поверхности играет и в технологических процессах. В предыдущих главах были рассмотрены примеры влияния неоднородностей поверхности на адсорбированные процессы, на изменение работы выхода электронов из металлов, на изменение газодинамических характеристик различных объектов. В этой главе будут кратко освещены некоторые вопросы, связанные с приготовлением и очисткой поверхностей твердых тел.

Как в научном, так и в прикладном аспекте важным является приготовление поверхностей с заданными заранее свойствами. Эта задача решается использованием методов очистки в сочетании с методами диагностики поверхности (включая методы контролируемого нанесения поверхностных неоднородностей).

Все методы очистки можно разделить на две группы: методы предварительной очистки и методы вакуумной очистки. В первом случае удаляются наиболее грубые «макроскопические» загрязнения, т.е. неоднородности поверхности, обусловленные технологическими процессами изготовления образцов. При такой очистке всегда существует вероятность повторного загрязнения поверхности. группа вакуумных методов рассматривается как основная для получения чистой поверхности. Эти методы реализуются в высоком вакууме (10^{-6} Па и ниже). Вероятность повторного загрязнения поверхности в высоком вакууме существенно уменьшается.

К методам предварительной очистки поверхности относятся следующие методы:

- 1) механическая обработка (уменьшение размеров микронеровностей путем шлифовки, полировки и т.д.);
- 2) промывка и травление (удаление с поверхности жиров, хлоридов, нитридов и т.д. путем промывки различными растворителями и травления кислотами и щелочами);
- 3) электролитическое осаждение (получение минимального количества неоднородностей в объеме вещества подложки, которая создается путем электролитического осаждения компонентов из растворов повышенной чистоты);
- 4) восстановление вещества из раствора (получение однородных поверхностей путем использования реакции восстановления из соответствующих солей, например, никеля, серебра, меди, хрома).

Самым большим недостатком предварительных методов очистки является то, что в процессе очистки поверхности от одних веществ мы загрязняем ее другими. Например, обезжиренная растворителем поверхность одновременно загрязняется молекулами растворенных веществ, содержащихся в самом растворителе. Травление кислотами вызывает появление физической неоднородности (после травления поверхность остается шероховатой).

Вакуумная очистка поверхности реализуется с помощью следующих методов:

- 1) метод термической десорбции;

- 2) ионное травление;
- 3) метод получения чистой поверхности путем напыления;
- 4) метод очистки с использованием каталитических реакций;
- 5) метод скола в вакууме.

Метод термической десорбции основан на том, что в процессе нагрева поверхности в вакууме до определенных температур происходит разрушение связей физически и химически адсорбированных молекул с поверхностью и понижение концентрации этих молекул вблизи поверхности.

Установлено, что минимальная температура, необходимая для обеспечения полной десорбции с нагретой поверхности, грубо определяется следующим выражением [2]

$$T_d \approx 83,8Q, \quad (5.1)$$

где Q - теплота адсорбции или хемосорбции (кДж/моль), T_d - температура десорбции в К.

Метод термической десорбции чаще применяется для очистки металлических поверхностей, т.к. в этом случае нагрев можно осуществлять путем пропускания электрического тока через образец или индукционно в электромагнитном поле высокой частоты. Это обусловлено и тем, что металлы имеют высокую температуру плавления, а T_d для молекул некоторых газов достаточно высока. В табл. 5.1 в качестве примера приведены температуры обезгаживания поверхностей никеля и вольфрама, покрытых различными газами.

Таблица 5.1

Данные по термодесорбции с поверхности W и Ni

	Q , кДж/моль	T_d , К	$T_{пл}$, К
$W+O$	650	3100	3653
$W+N$	398	1900	
$W+H$	189	90	
$W+C_2H_4$	427	2040	
$W+NH_3$	277	1320	
$Ni+O$	545	2600	1726
$Ni+CO$	147	700	
$Ni+H$	130	620	
$Ni+C_2H_4$	243	1160	
$Ni+NH_3$	155	740	

При отжиге в условиях глубокого вакуума удаляются почти все поверхностные загрязнения – остатки промывочных жидкостей, различных органических и неорганических соединений. Образующиеся летучие продукты откачиваются вакуумными насосами. При достаточно высокой температуре и продолжительности прогрева на поверхности остаются лишь термостойкие химические соединения или элементы (например, углерод).

Реальный образец содержит все виды неоднородностей поверхности. Рассмотрим в качестве примера процессы, происходящие на поверхности при термической очистке в вакууме (рис. 5.1).

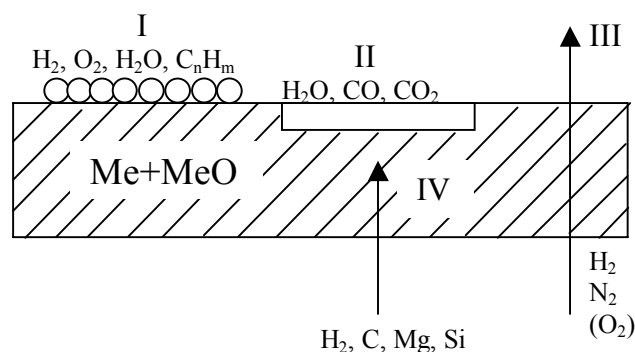


Рис. 5.1. Процессы на поверхности при термической десорбции

В таблице 5.2 приведены некоторые характеристики процессов, сопровождающих термическую десорбцию.

Таблица 5.2

Некоторые характеристики термодесорбции
с поверхности никеля

Группа газов	Причина выделения	Кол-во (м ³ , Па/кг)	Время и °С	Выделяющиеся газы	Причина загрязнения
I	Десорбция с поверхности	$(4-40) \cdot 10^{-3}$	2-3 мин 300-500	N_2, O_2, H_2O, C_nH_m	Физические неоднородности
II	Реакции на поверхности	1-100	несколько часов, 800-900	CO, CO_2, H_2O	Примеси, окислы
III	Диффузия из объема, сегрегация (выход на поверхность)			$\left\{ \begin{array}{l} H_2, N_2, (O_2) \\ C, Mg, Si \end{array} \right.$	Растворы
IV					

Очищенный образец при выносе его в атмосферу при комнатной температуре начинает адсорбировать газы.

К недостаткам метода термической десорбции относится то обстоятельство, что он требует создания высоких температур, зачастую превышающих температуру плавления металла. Исключение составляют тугоплавкие металлы: *W, Mo, Ta, Ti, V*. Кроме того, применение метода термической десорбции может приводить к существенному изменению структуры поверхности за счет испарения атомов металла и явления рекристаллизации. Следует иметь также в виду, что высокотемпературный нагрев образца ускоряет процесс диффузии примесных атомов к поверхности, что приводит к ее загрязнению.

Метод термической десорбции нашел оригинальное применение в устройстве Апкера, позволяющем определять время и скорость заполнения монослоя примесными молекулами остаточных газов в глубоком вакууме [2]. Апкер ввел дополнительную вольфрамовую нить в ионизационный вакуумметр. Чередую нагрев нити с ее остыванием за время Δt , Апкер следил за изменением

давления \ddot{p} в замкнутом объеме вакуумметра. В момент нагрева нити давление возрастало за счет десорбции примесных атомов с поверхности вольфрама.

Если построить график зависимости \ddot{p} от $\dot{A}t$ при различных средних давлениях остаточных газов в системе, то получаются возрастающие кривые с насыщением (рис. 5.2).

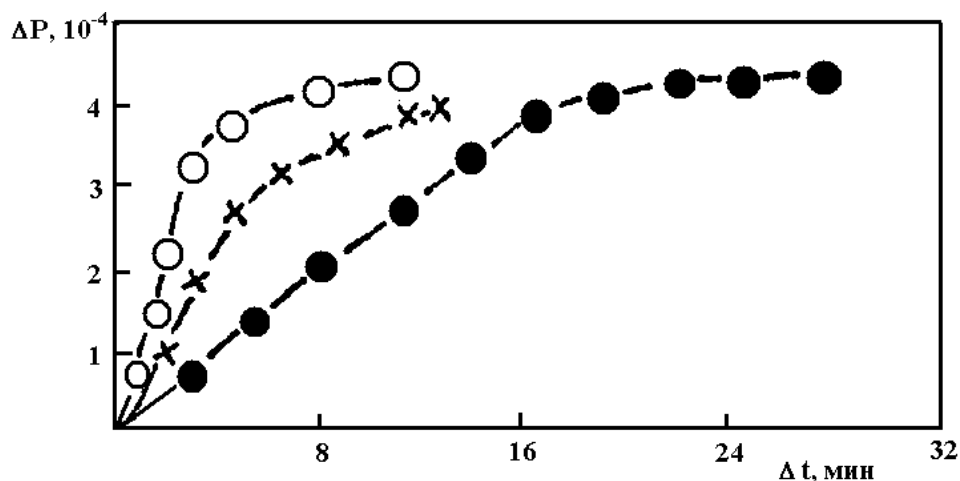


Рис. 5.2. Зависимость максимумов импульсов давления \ddot{p} , получаемых при вспышке молибденовой нити, от продолжительности времени охлаждения $\dot{A}t$ между вспышками:

- 1 - $p = 2 \cdot 10^{-6}$ Па;
- 2 - $p = 6,6 \cdot 10^{-7}$ Па;
- 3 - $p = 2,4 \cdot 10^{-7}$ Па

Насыщение соответствует максимальному \ddot{p} , равному полному эффекту адсорбции – десорбции при нагреве и полном остывании нити. Величину $\dot{A}t_m$, при которой наблюдается насыщение, можно интерпретировать как время, необходимое для создания монослоя чужеродных атомов на поверхности нити.

Связь между скоростью образования монослоя и величиной импульса давления в манометре Апкера можно найти по формуле

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta t} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V}{S} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t}, \quad (5.2)$$

где γ - число центров адсорбции на единице поверхности, S - площадь поверхности нити, V - объем системы, k - постоянная Больцмана, T - температура в отсутствие вспышки.

Метод Апкера нашел широкое применение в исследовании поверхности и получил название метода тепловой вспышки. Этот метод пригоден в диапазоне давлений ниже 10^{-4} Па, когда время заполнения поверхности до монослоя существенно больше длительности интервалов между нагревающими импульсами. В сочетании с масс-спектрометром метод тепловой вспышки позволяет определить качественный (а в отдельных случаях и количественный) состав примесных атомов, содержащихся на поверхности.

Эффективным методом очистки поверхности является ионное травление, или бомбардировка поверхности в высоком вакууме ионами с энергией $10^2 - 10^5$ эВ. Реализация этого метода основана на организации ионных потоков, которые, попадая на мишень, распыляют поверхностный слой, удаляя тем самым адсорбированные атомы и окисные пленки. По тому, как организуется поток ионов, различают несколько способов ионного травления.

Глеющий разряд. Процесс распыления в этом случае наблюдается на катоде и называется «катодным распылением». Давление газа, ионы которого используются для травления, составляет $(10 - 10^3)$ Па, т.е. длина свободного пробега молекул газа мала по сравнению с характерным размером разрядного объема. Поэтому возможны многократные столкновения между газовыми частицами в разряде, что в свою очередь может привести к образованию многократных ионов и к ионизации распыленных частиц. По этой причине невозможно произвести количественную оценку эффекта распыления, т.е. вычислить коэффициент распыления S (отношение количества выбитых атомов к числу бомбардирующих ионов). Поскольку в разряде ионы имеют различную энергию, невозможно определить зависимость S от энергии падающих ионов. Удаление материала с поверхности происходит по одному или по всем трем основным механизмам в зависимости от природы поверхности, природы и энергии ионов и т.д. Первый механизм наиболее очевиден – это физическое распыление, т.е. удаление с поверхности атомов вследствие передачи импульса от ионов высокой энергии атомам или молекулам, находящимся на поверхности. Второй – известен как химическое распыление (плазменное травление). В действие этого механизма вовлечена химическая реакция между падающими ионами газа и находящимися на поверхности атомами с образованием летучего соединения, которое удаляется в процессе откачки. Примером такой реакции является удаление углерода или органических соединений с поверхности в кислородном разряде путем образования CO , CO_2 , OH и т.д. Третий механизм – это простая термическая десорбция вследствие возрастания температуры поверхности при ионной бомбардировке.

Газовый разряд низкого давления в магнитном поле. Чтобы уменьшить эффект многократного столкновения в газовой плазме и исключить ионизацию распыленных атомов, применяют газовый разряд при давлении $(1 - 10^{-1})$ Па.

Поскольку при этом длина свободного пробега молекул газа примерно равна размеру разрядного промежутка или больше, то вследствие этого уменьшается вероятность ионизации газа электронами. Для создания плотного потока ионов при бомбардировке, предотвращения процессов многократной перезарядки разрядный промежуток помещают в постоянное магнитное поле, параллельное направлению разряда. Энергия ионов в этом случае должна быть достаточно высока, поскольку в магнитном поле их траектория может измениться, и ионы будут попадать на мишень неравномерно.

Метод плазмы. Плазма низкого давления ($10^{-1} - 10^{-2}$ Па) получается с помощью ртутного дугового разряда между анодом и жидким ртутным катодом. Разряд стабилизируется и поддерживается с помощью вспомогательного анода. Сетка, помещенная между анодом и катодом, позволяет изменять плотность плазмы вблизи анода. В этом случае вокруг мишени образуется ионное облако и происходит травление. Кинетическая энергия ионов определяется напряжением между мишенью и анодом.

Метод ионных пучков. Этот метод основан на применении специальных устройств, называемых ионными пушками. В ионной пушке, которая находится

в вакууме, ионизируются молекулы газа (например, аргона), ионы ускоряются электростатическим полем, коллимируются в пучок известной геометрии и направляются на очищаемую поверхность.

Для расчета скорости распыления вещества бомбардируемой поверхности под действием ионов используется коэффициент распыления [2,8]. Этот коэффициент зависит от массы иона, массы атома поверхности, энергии ионов, угла их падения. Если ток I падающих ионов и время облучения мишени t мишени известны, то коэффициент распыления S (атом/ион) может быть определен из соотношения

$$S = 26,6 \frac{\Delta m}{A \cdot I \cdot t}, \quad (5.3)$$

где Δm - потеря массы вещества мишени, выражается в микрограммах, I - в микроамперах, t - в часах, A - массовое число атома мишени (кг/моль).

Поскольку глубина проникновения ионов в процессе травления поверхности значительна (ионы Ar^+ при $E_k = 10^3$ эВ проникают в медный образец на глубину ~ 1 нм), то обычно после ионной бомбардировки проводят отжиг образца с целью удаления имплантированных атомов обратной диффузией. Ионная очистка и отжиг поверхности производится в атмосфере остаточных газов с давлением ниже 10^{-7} Па для избежания повторного загрязнения поверхности хемосорбентами.

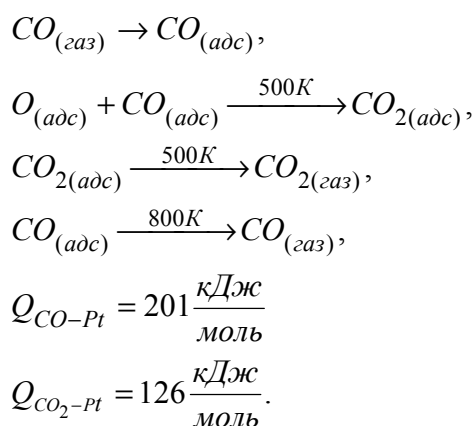
Другой недостаток метода ионных пучков – это появление физических неоднородностей на поверхности при бомбардировке. Например, бомбардировка монокристаллического слоя золота ионами с энергией $E_k = 12$ кэВ превращает его в поликристаллический слой. А при бомбардировке монокристаллического образца серебра ионами аргона эффект разрушения кристаллической структуры наблюдается при энергиях от 12 эВ до 4 кэВ. При этом происходит разбиение кристалла на зоны размером ~ 10 нм различной кристаллографической ориентации. Устранение некоторых видов физической неоднородности, вызванной ионной бомбардировкой, может быть обеспечено термическим отжигом образца в вакууме.

Метод получения чистых поверхностей путем напыления. В наиболее простом варианте процедура напыления сводится к разогреву напыляемого вещества, которое помещается на ленте или проволоке из тугоплавкого материала. Атомы вещества испаряются и за счет кинетической энергии переносятся к поверхности подложки, где они оседают, образуя пленку. Перед началом напыления производится длительный отжиг в вакууме 10^{-7} Па материала подложек с целью их очистки. В идеальном варианте целесообразно провести вакуумную переплавку напыляемого вещества для исключения возможных химических неоднородностей. Удобными для напыления являются легкоплавкие металлы типа Zn , Ag , Ni , Pt , Au и окислы типа Al_2O_3 и SiO_2 . Для получения чистой поверхности и сохранения ее в течении достаточно длительного промежутка времени необходимо в процессе напыления поддерживать вакуум 10^{-6} Па. Этот метод и его различные модификации (например, метод ионно-плазменного напыления) получили широкое распространение в технологических процессах и научно-исследовательской практике.

Метод очистки с использованием каталитических реакций. Этот метод применяется в тех случаях, когда использование других методов очистки невозможно или требуется существенно снизить температуру нагрева

поверхности при ее термической очистке. Например, для очистки напыленного на подложку слоя никеля от кислорода необходимо осуществить нагрев образца до 2600 К (табл. 5.1), что значительно выше температуры плавления никеля (1726 К). применение ионной бомбардировки в данном случае привело бы к частичному или полному разрушению слоя никеля. Если требуется сохранить электрические параметры слоя, то нежелательно и повторное напыление. В подобных случаях используют каталитические химические реакции, протекающие в адсорбированном слое на очищаемой поверхности. В этих реакциях происходит разрушение стойких окислов металлов и нитридов. В качестве конечных продуктов восстановительных реакций фигурируют вещества с малой энергией связи в адсорбированном состоянии, что позволяет существенно снизить температуру прогрева очищаемой поверхности.

Рассмотрим пример удаления хемосорбированного O_2 с поверхности Pt слабым нагревом в атмосфере CO . В этом случае на поверхности протекают следующие реакции



В этой реакции энергия связи атомов в молекуле CO_2 составляет около 490 кДж/моль. Энергия связи систем Pt – атомарный кислород и $Pt-CO$ вместе равны 591 кДж/моль (390+201). Таким образом, чтобы восполнить разницу, составляющую 101 кДж/моль, нужно нагреть Pt до 500 К, а чтобы удалить с поверхности продукты реакции и избыточное CO нужно разорвать связь в 168 кДж/моль, т.е. нагреть поверхность до температуры 800 К. преимущество такого способа очистки поверхности очевидно, поскольку температура десорбции кислорода с поверхности Pt составляет 1860 К, а температура плавления Pt равна 2042 К. сравнительно близкие значения указанных температур практически исключают применение метода термической десорбции для данной системы.

Метод скола является одним из распространенных методов подготовки поверхности в вакууме. Хрупкие монокристаллические материалы, в особенности полупроводники, легко расколоть по определенным кристаллографическим направлениям с помощью специального устройства. В результате скола в условиях сверхвысокого вакуума можно подготовить гладкие поверхности в атомарно чистом состоянии с площадью в несколько квадратных миллиметров.

Метод скола монокристалла применяется в основном при структурных и электрических измерениях. Образец располагается на держателе в вакуумной камере, где он предварительно подвергается дегазации, и затем скалывается

ударником в виде молоточка или лезвия, который приводится в действие снаружи вакуумной камеры. На кристаллах, требующих больших усилий для скола, предварительно делается надрез в том месте, где планируется сделать скол. При раскалывании кристалла в сверхвысоком вакууме может выделяться газ и вследствие этого кратковременно повышаться давление в камере. Например, при раскалывании кристаллов германия давление возрастает от 10^{-5} до 10^{-3} Па, а при раскалывании кристаллов кремния оно изменяется от 10^{-6} до 10^{-5} Па. При снижении этого эффекта кристаллы предварительно прогреваются в вакууме.

На сколотой поверхности кристалла нарушается стабильное равновесие атомов, так как во время скола возникает пластическая деформация, приводящая к локальным дефектам вблизи поверхности. Последующим отжигом образца метастабильную структуру переводят в равновесное состояние. Свежие поверхности скола часто бывают заряженными и эмитируют электроны и кванты в течение длительного времени. Эти процессы могут влиять на химическую активность чистой поверхности. Поэтому при изучении физико-химических процессов на поверхности, полученной методом скола, необходимо учитывать возможность появления таких поверхностных состояний и кристаллической перестройки поверхности.