

Изучение динамики десорбции хлора с поверхности Cu(111)

Н. С. Комаров, Б. В. Андрюшечкин, Т. В. Павлова, К. Н. Ельцов.

Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова Российской Академии Наук

Исследования взаимодействия галогенов с монокристаллическими гранями металлов были начаты еще в 70-х годах прошлого века. Мотивация такого рода работ была связана с важной ролью реакций галоген+металл в катализе, а также в технологиях сухого травления в микроэлектронике.

В данной работе рассматривается система Cl/Cu(111), основные поверхностные структуры для которой считаются установленными. На основании данных термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии (ТПД) и оже-электронной спектроскопии (ЭОС) [1, 2], удалось выявить наличие двух химических состояний хлора на поверхности Cu(111): хемосорбированный хлор ($Cl_{адс}$) и хлорид меди (CuCl). На основе анализа данных ТПД было установлено, что хлорид меди десорбируется с поверхности в диапазоне температур (420-520 К) в виде тримеров Cu_3Cl_3 [2]. В экспериментах по термодесорбции монослойного покрытия хлора существует расхождение. В частности, в работе [1] отмечалось, что хлор десорбируется с поверхности Cu(111) в атомарной форме (Cl). Позднее Ельцов и др. [2] показали, что основным продуктом десорбции являются молекулы CuCl. Недавно в работе Павловой и др.[3] процесс десорбции монослоя хлора с поверхности Cu(111) был рассмотрен теоретически. Было установлено, что хлор, действительно, десорбируется с поверхности вместе с атомом меди, т.е. в виде молекул CuCl. Кроме того были рассмотрены возможные каналы десорбции, вычислены энергии десорбции из различных хлорных структур для различных продуктов десорбции в интервале от 0.03 до 0.42 монослоев (МС). К сожалению, имеющихся экспериментальных данных по ТПД для системы Cl/Cu(111) [1,2] недостаточно, для установления какие из теоретически предложенных каналов десорбции хлора реализуются в реальном эксперименте. В этой связи целью данной работы являлось проведение прецизионного эксперимента с целью получения набора ТПД спектров, описывающих десорбцию хлора из различных поверхностных структур, включая как монослойное покрытие, так и хлоридные структуры.

Эксперимент проводился в СВВ камере с использованием квадрупольного масс спектрометра Riber Q-156. Базовое давление в камере во время проведения эксперимента было не хуже чем 2×10^{-10} Торр. Линейный нагрев образца со скоростью 1К/s осуществлялся с использованием источника питания TDK-Lambda. Образец Cu(111) был закреплен на 4х степенном манипуляторе с возможностью охлаждения до 160К и нагрева до 1000К. Для контроля температуры поверхности образца на нем была жестко закреплена хромель-алюмелевая термопара. В качестве образца использовался монокристалл меди (111), ориентированный с точность 0.2° . Для подготовки чистой поверхности Cu(111) применялись циклы ионного травления (Ar^+ , 1кэВ, 10 мин) и нагрева до температуры 950К. Адсорбция молекулярного хлора на поверхность образца производилась из объема камеры.

На рис.1 представлены спектры термодесорбции ($m/e=98$), полученные для до монослойной степени покрытия хлором поверхности Cu(111). Помимо $m/e=98$ в масс спектрометре детектировались ионы с $m/e=100, 35, 37, 63, 65$. При начальной степени покрытия (≤ 0.08 МС) пик десорбции имеет максимум при температуре 856 К. Положение пика не меняется при изменении степени покрытия, что соответствует кинетике десорбции первого порядка. При степени покрытия хлором от 0.08 МС до 0.33 МС (когда на поверхности Cu(111) завершается образование соразмерной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ из атомов хлора) положение максимума сдвигается в область более низких температур до 835 К (десорбция второго порядка). Дальнейшее увеличение степени покрытия до насыщенного монослоя (0.42 МС) приводит к уширению пика термодесорбции, при этом положение пика не меняется, что снова соответствует первому порядку кинетики десорбции. В работе [3] была теоретически исследована десорбция различных продуктов реакции (Cl, Cl_2 , CuCl, $CuCl_2$) с поверхности Cl/Cu(111) в диапазоне (0.03 – 0.42) МС и было установлено, что энергия активации десорбции минимальна при удалении хлорида меди (CuCl) с края атомной ступени: при низкой степени покрытия (0.03 МС) она равна 2.92 эВ (~ 965 К) и уменьшается до 2.59 эВ (~ 840 К) с увеличением степени покрытия до 0.42 МС. Сопоставление полученных спектров десорбции с данными работы [3] позволяет однозначно утверждать, что с хлорированной поверхности меди хлор слетает только в виде соединений с медью (CuCl или Cu_3Cl_3) и что источником стока являются края атомных ступеней.

Спектр термодесорбции от пленки хлорида меди сформированной на поверхности Cu(111) состоит из трех пиков с максимумами при 463 К, 593 К и 835 К. Как уже было установлено в работе [2], низкотемпературный пик с максимумом при 463 К связан с сублимацией хлорида меди, а широкий пик при 835 К обусловлен десорбцией хемосорбированного хлора. Однако, промежуточный пик имеющий максимум при 593 К наблюдался впервые. Мы связываем его с десорбцией кластеров поверхностного хлорида, формирующегося после насыщения хемосорбированного покрытия.

В работе установлено: 1) хлор в процессе термопрограммируемой десорбции с поверхности Cu(111) слетает только в виде соединений с медью (CuCl или Cu_3Cl_3) и источником стока являются края атомных ступеней; 2) в спектре термодесорбции от пленки хлорида меди впервые был обнаружен при 593 К соответствующий десорбции кластеров поверхностного хлорида, формирующегося после насыщения хемосорбированного покрытия.

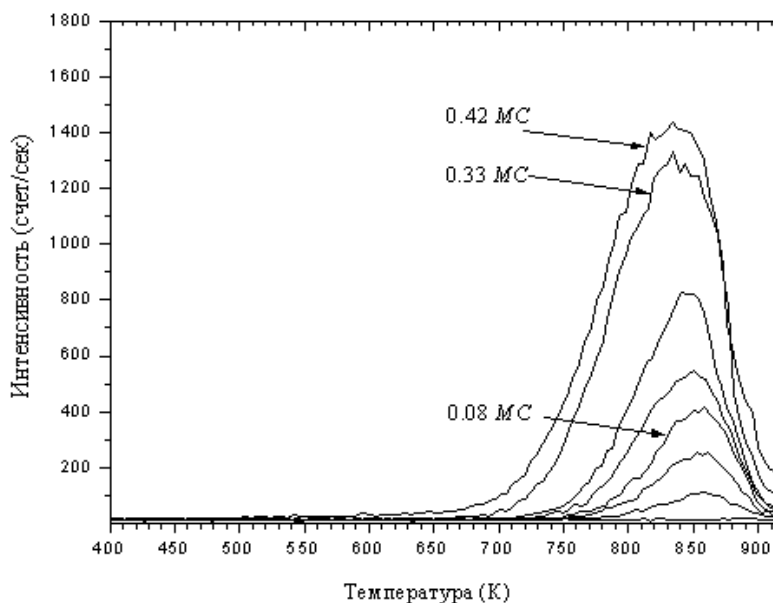


Рисунок 1: Спектры термодесорбции ($m/e=98$), полученные для до монослойной степени покрытия хлором поверхности Cu(111).

Литература:

1. *Goddard P.J., Lambert R.M.* Adsorption-desorption Properties and Surface Structural Chemistry of Chlorine on Cu (111) and Ag(111)// *Surf. Sci.* 1977. V. 67, P. 180–194.
2. *El'tsov K.N., Zueva G.Y., Klimov A.N., Martynov V.V., Prokhorov A.M.* Reversible Coverage-Dependent Cu+Clads \rightarrow CuCl Transition on Cu(111)/Cl₂ Surface// *Surf. Sci.* 1991. V. 251-252, P. 753–758.
3. *Pavlova T.V., Andryushechkin B.V., Zhidomirov G.M.* First-Principle Study of Adsorption and Desorption of Chlorine on Cu(111) Surface: Does Chlorine or Copper Chloride Desorb?// *J. Phys. Chem. C*, 2016. V. 120 (5), P. 2829–2836.