

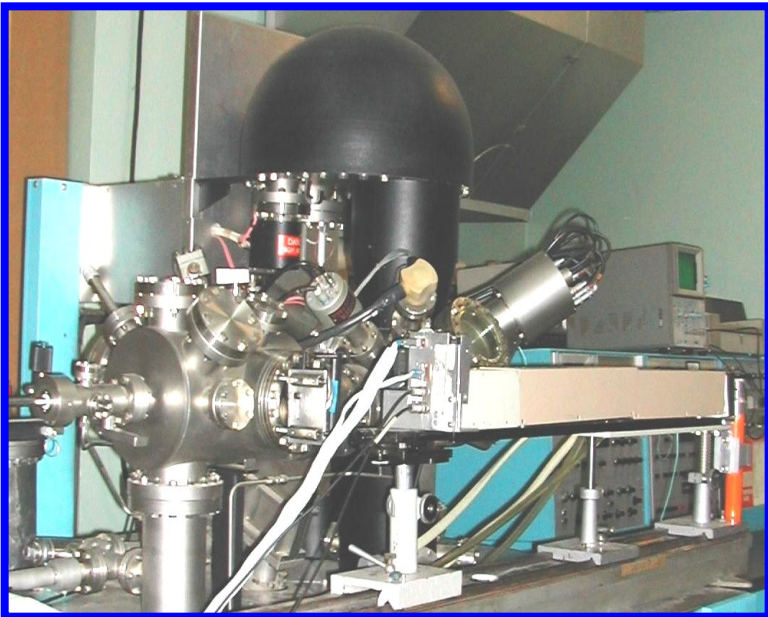
## Лекция 2 Методика исследования роста оксида кремния $\text{SiO}_2$ с помощью РФЭС. Калибровка интенсивности фотоэлектронной линии для определения степени покрытия поверхности Si атомами кислорода. Химическое состояние атомов кремния и кислорода. Кинетика роста субмонослойного оксида $\text{SiO}_2$

Представлены:

- **Результаты исследования кинетики образования субмонослойного оксида  $\text{SiO}_2$  на поверхности  $\text{Si}(001)$  при взаимодействии ее с кислородом;**
- **Метод определения концентрации атомов кремния на поверхности в составе оксида в составе оксида и кристалла;**
- **Динамика накопления хемосорбированного кислорода и образования  $\text{SiO}_2$  в режиме реального времени экспозиции в кислороде, а также идентификация химического состояния атомов кремния с помощью РФЭС;**
- **Критические параметры  $\theta_c$ ,  $t_c$ ,  $p_c$ ,  $T_c$  определяющие переключение режима взаимодействия кислорода с кремнием от хемосорбции к образованию оксида  $\text{SiO}_2$ ;**

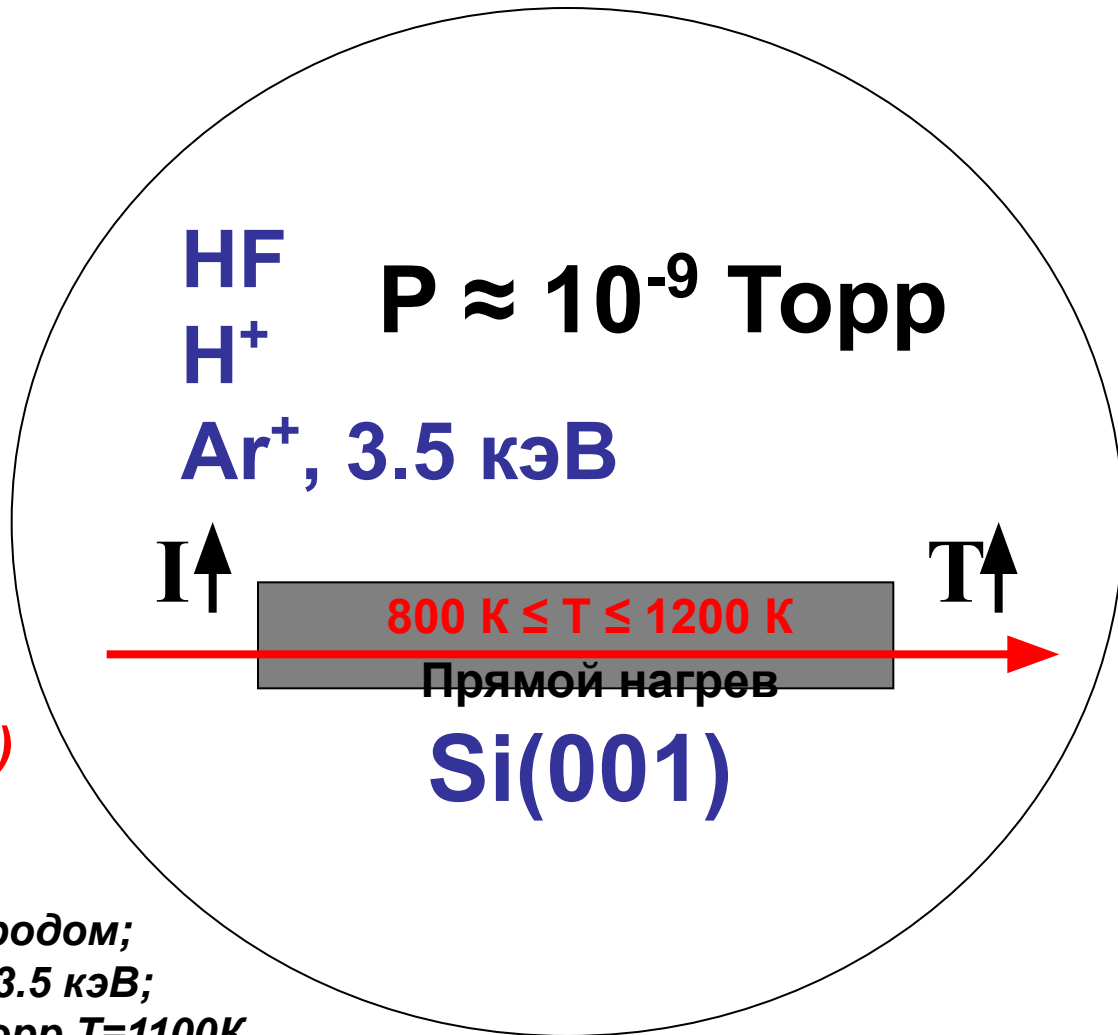


# Сверхвысоковакуумный электронный спектрометр XSAM-800 (РФЭС+ОЭС+СРМИ+СРЭО)



**Очистка поверхности и  
получение чистого Si(001)**

- 1) Снятие естественного оксида путем травления в HF;
- 2) Пассивация поверхности водородом;
- 3) Травление ионами аргона Ar<sup>+</sup>, ~3.5 кэВ;
- 4) Вакуумный отжиг при  $p=10^{-9}$ , Торр  $T=1100\text{K}$

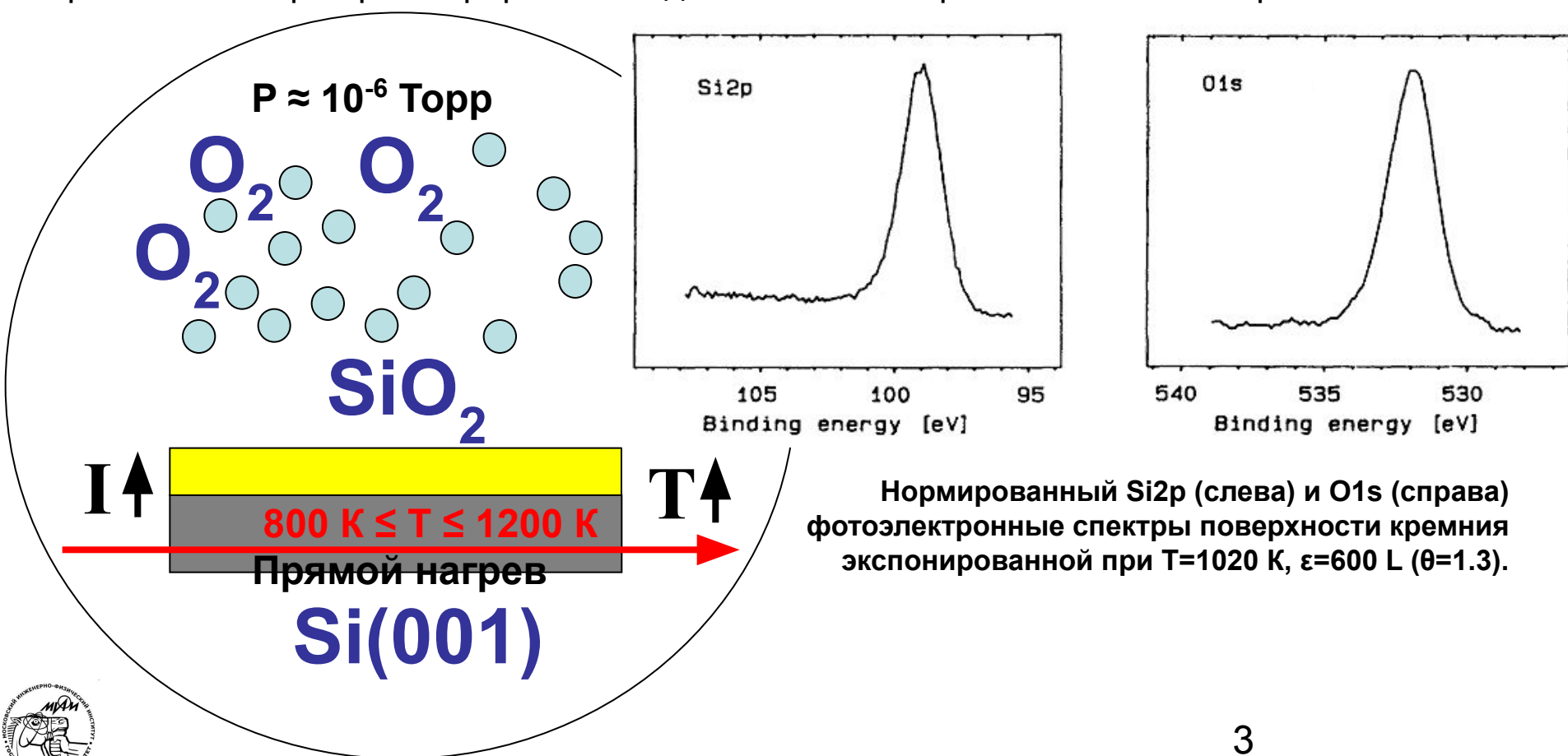


**РФЭС  $hu = 1253.6 \text{ эВ}$**



## Измерение интенсивности линий Si2p и O1s как функции времени экспозиции (t)

Измерение интенсивности пика O1s РФЭС линии ( $I_0$ ) как функции времени экспозиции (t) производилось в режиме реального времени одновременно с напуском кислорода ( $p = 10^{-6}$  Торр) в камеру анализатора. Для этого запись интенсивности  $I_0$  максимума линии O1s, проводилась в режиме с низкой разрешающей способностью энергоанализатора, что позволяло определять общую концентрацию поверхностного кислорода). По истечению времени  $t=10$  минут (экспозиции  $\varepsilon=600$  L ( $1L=10^{-6}$  Торр · с)), напуск кислорода прекращался. После завершения измерения зависимости  $I_0(t)$  для контроля состояний кислорода и кремния повторно регистрировались детальные спектры линий O1s и Si2p.



Для субмонослойных покрытий ( $\theta \ll 1$ ) эффективная толщина слоя атомов кислорода  $d \approx 0.3$  нм существенно меньше чем длина свободного пробега фотоэлектронов Si  $\lambda_{ок} \approx 2,4$  нм, (кинетической энергии  $E_{Si} = 1150$  эВ), так что  $d/\lambda = 10^{-1} \ll 1$  и следовательно интенсивность  $I_{Si}$  уменьшается линейно с увеличением  $\theta$ :

$$I_{Si} = I_{Si}^0 (1 - \mu\theta)$$

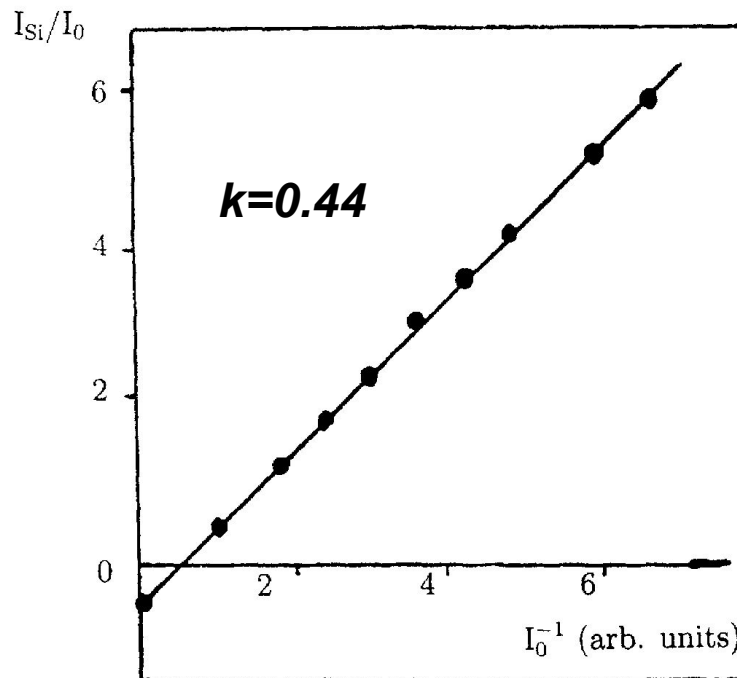
$\theta = n_O/n_S$  – степень покрытия поверхности кремния кислородом,  $n_O$  и  $n_S$  – поверхностная концентрация кислорода и атомов кремния на поверхности Si, соответственно,  $\mu = d/\lambda_{ок}$  – коэффициент, учитывающий ослабление сигнала от подложки монослоем окисла толщ  $d$ .

$$I_{Si}^0 = T(E_{Si}) \cdot C_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot \lambda_{Si} \cdot \cos\beta,$$

$T(E_{Si})$  – функция пропускания спектрометра,  $E_{Si}$  – кинетическая энергия фотоэлектронов Si2p,  $\lambda_{Si} = 1,3$  нм [13] – длина свободного пробега фотоэлектронов в кремнии,  $C_{Si}$  – объемная концентрация кремния,  $\sigma_{Si}$  – сечение фотоионизации основного уровня Si2p и  $\beta$  – угол между нормалью к образцу и осью анализатора.

$$I_{Si} / I_O = I_{Si}^0 / I_O - k \quad k = \mu \frac{T(E_{Si}) \sigma_{Si} C_{Si} \lambda_{Si} \cos\beta}{T(E_O) \sigma_O n_S^4}$$





Зависимость отношения интенсивности кремния ( $I_{Si}$ ) к кислороду ( $I_O$ ) от обратной интенсивности кислорода.

$$\sigma_0 = 2.85 \sigma_{C1s}$$

$$\sigma_{Si} = 0.573 \sigma_{C1s}$$

$$\lambda_{Si} = 1,3 \text{ нм}$$

$$C_{Si} = 4.99 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$$

$$n_s = 6.8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ [для Si(100)]}$$

$$\cos \beta = 1$$

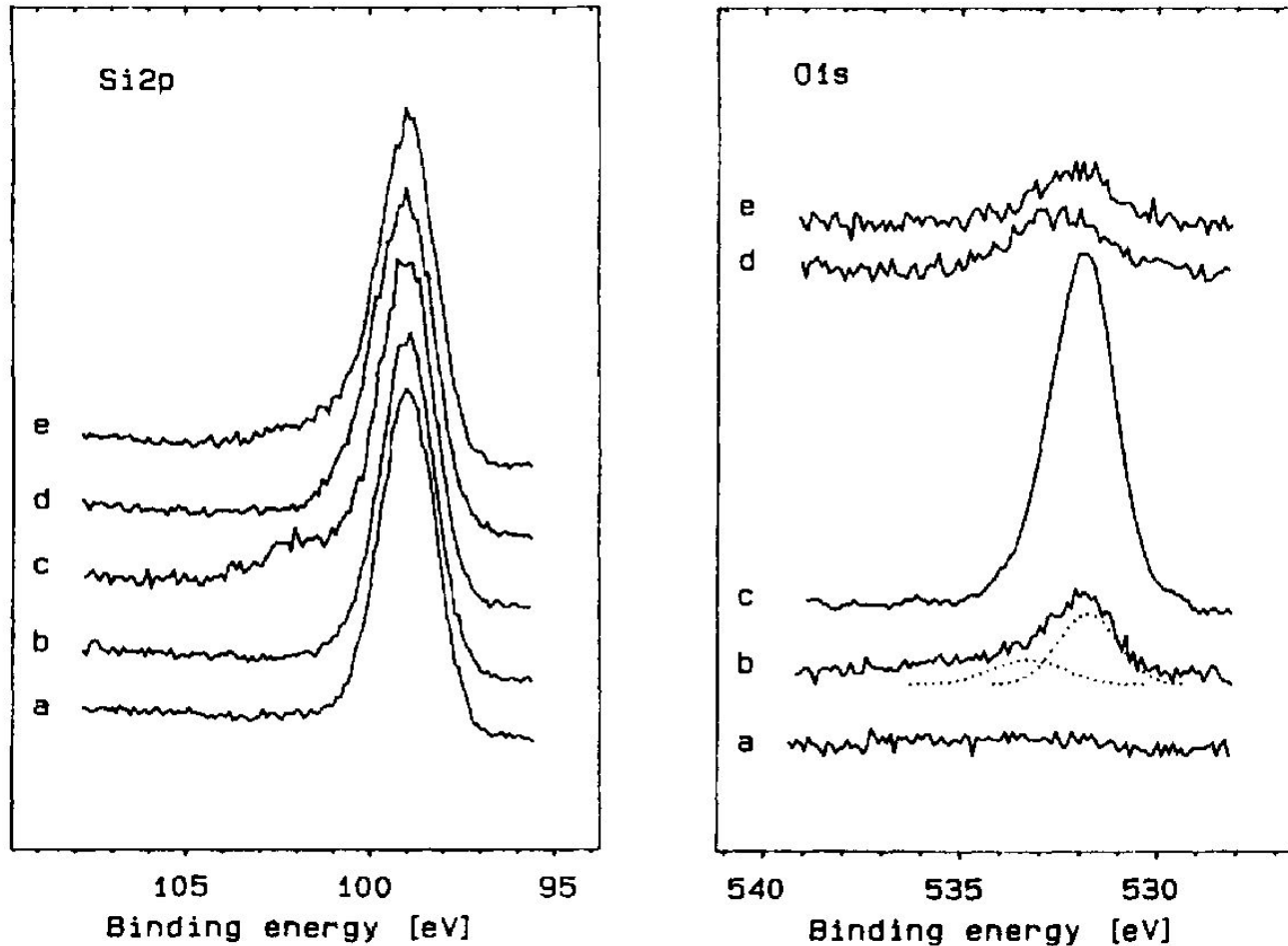
$$T(E_K) \sim E_K$$

$$\mu = 0.14$$

**Это значение  $\mu$  используется, для определения степени покрытия  $\theta$  по интенсивности**



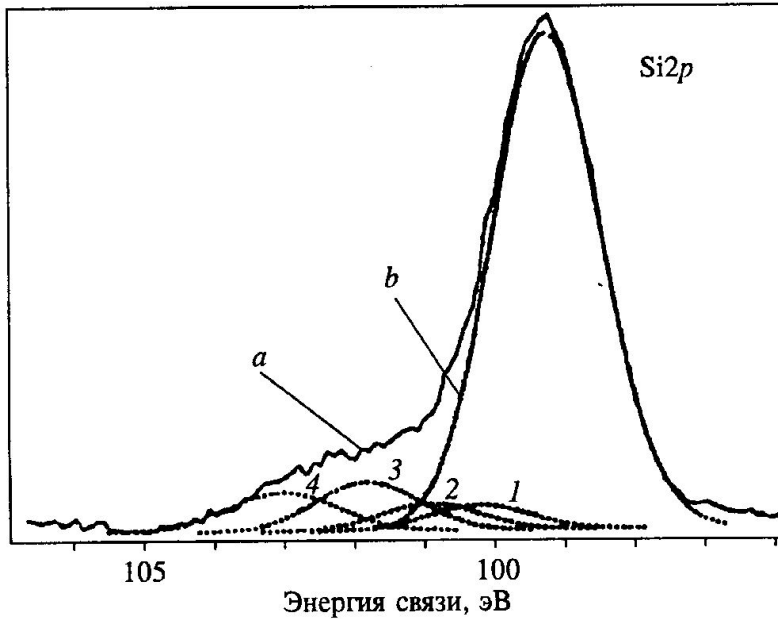
## Химические состояния атомов кремния и кислорода.



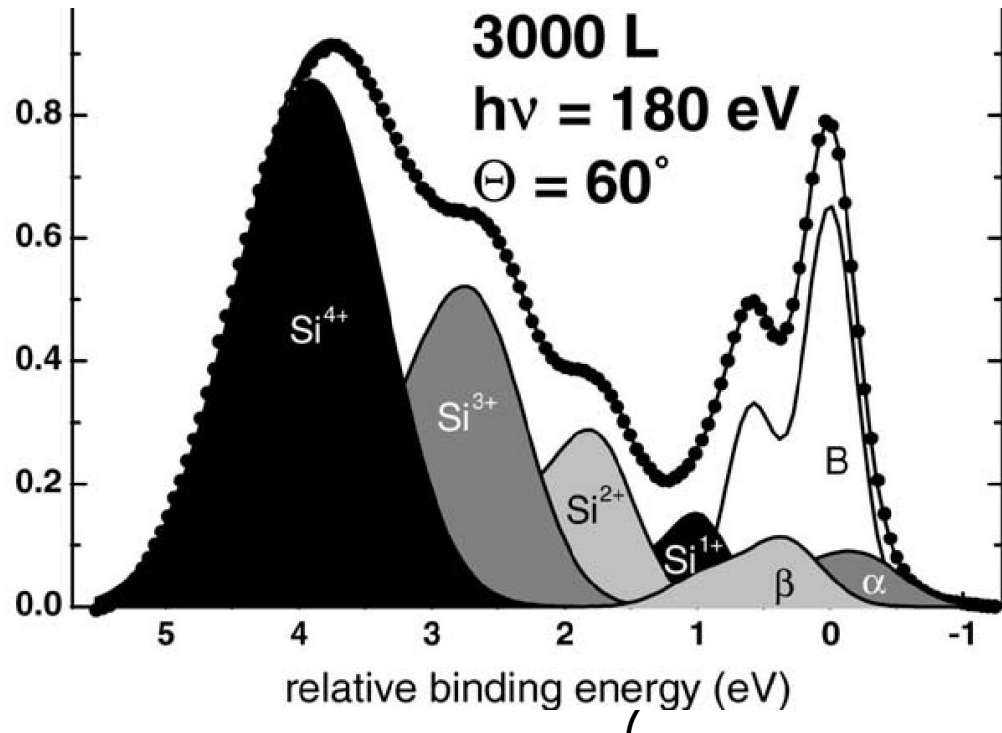
Нормированный Si2p (слева) и O1s (справа) фотоэлектронные спектры. (a) чистая поверхность; (b) экспонированная при комнатной температуре,  $\epsilon=600$  L,  $1L=10^{-6}$  Torr ( $\theta=0,4$ ); ; (c) экспонированная при  $T=1020$  K,  $\epsilon=600$  L ( $\theta=1.3$ ); (d) после вакуумного отжига при  $T=1020$  K в течение 10 мин; (e) снова экспонированная при  $T=1090$  K,  $\epsilon=600$  L.



## Химические состояния атомов кремния и кислорода.



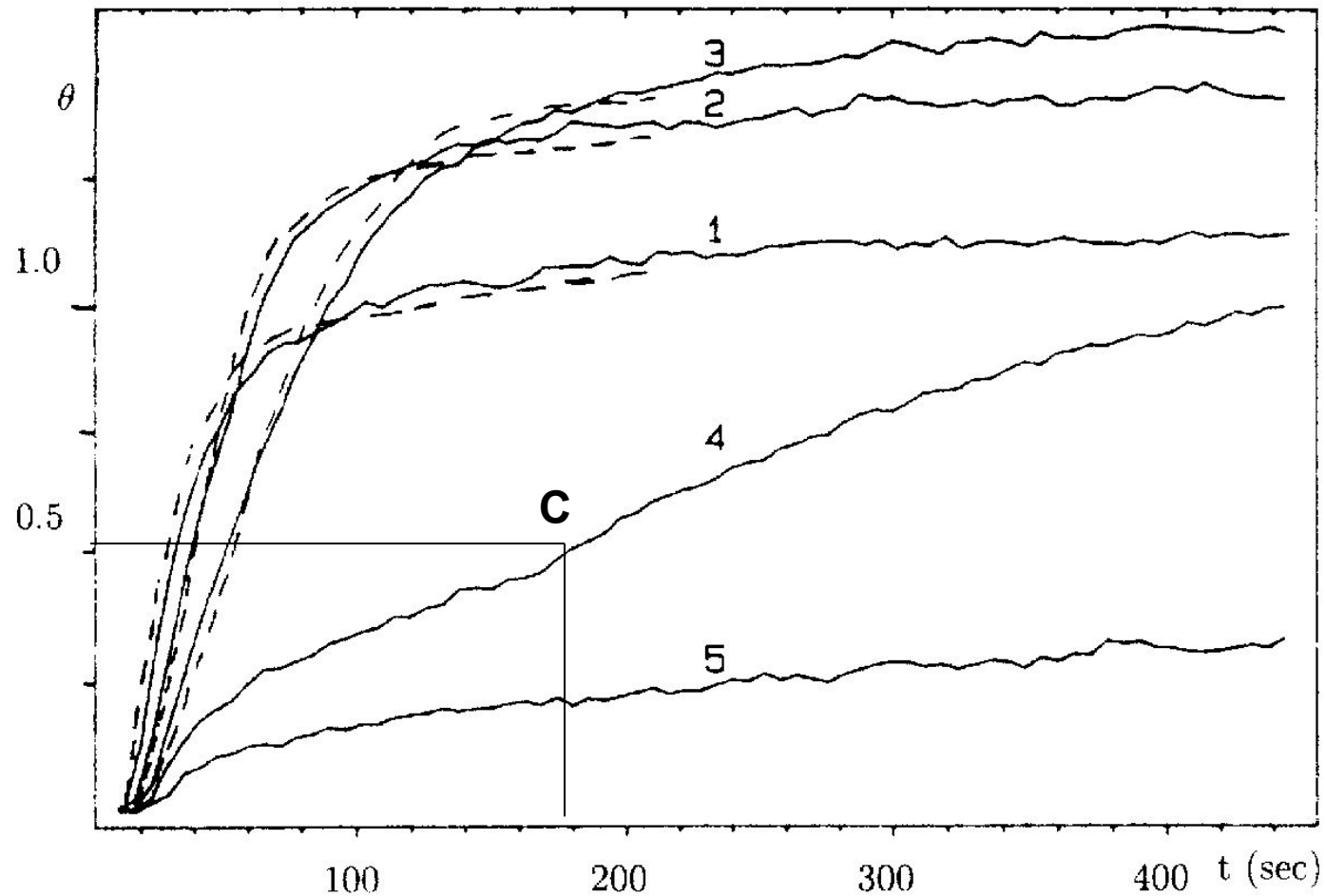
РФЭ спектр Si 2p линии пленки SiO<sub>2</sub>, полученной при экспозиции 3000L в кислороде поверхности Si(001). Энергия возбуждения  $h\nu = 180$  эВ, угол выхода фотоэлектронов  $\Theta = 60^\circ$ . Измеренный спектр (точки) представляет разложенный на химически сдвинутые компоненты соответствующие разным степеням окисления кремния Si<sup>n+</sup>.



РФЭ спектры Si2p поверхности Si(001) в различных оксидных состояниях Si<sup>n+</sup> (n=1 - 4, пунктирные кривые 1,2,3,4) после экспозиции в кислороде (t=100 с, P=10<sup>-6</sup> Торр, T=921 K) (кривая а); чистая поверхность (кривая б).



## Кинетика накопления кислорода

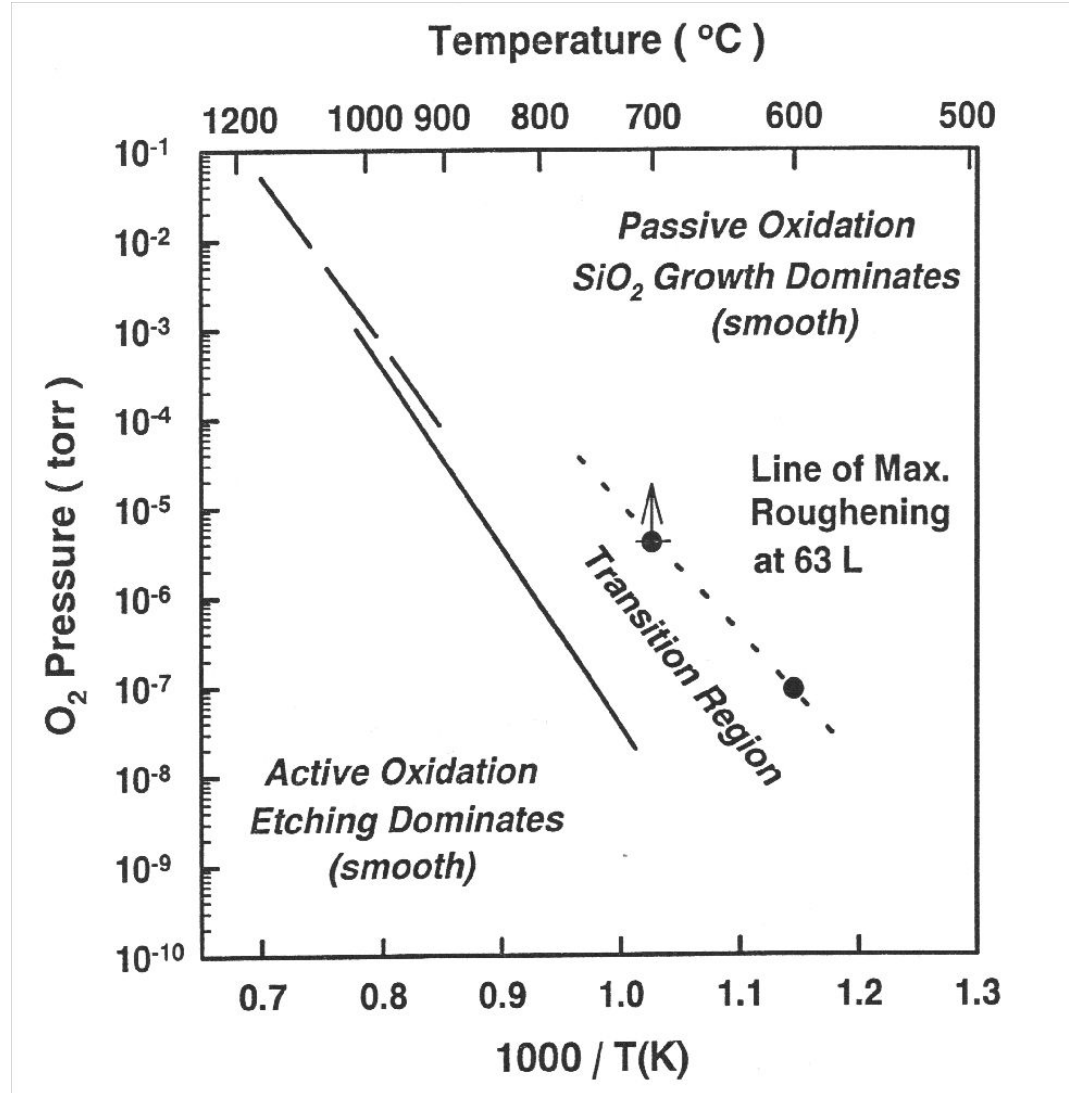
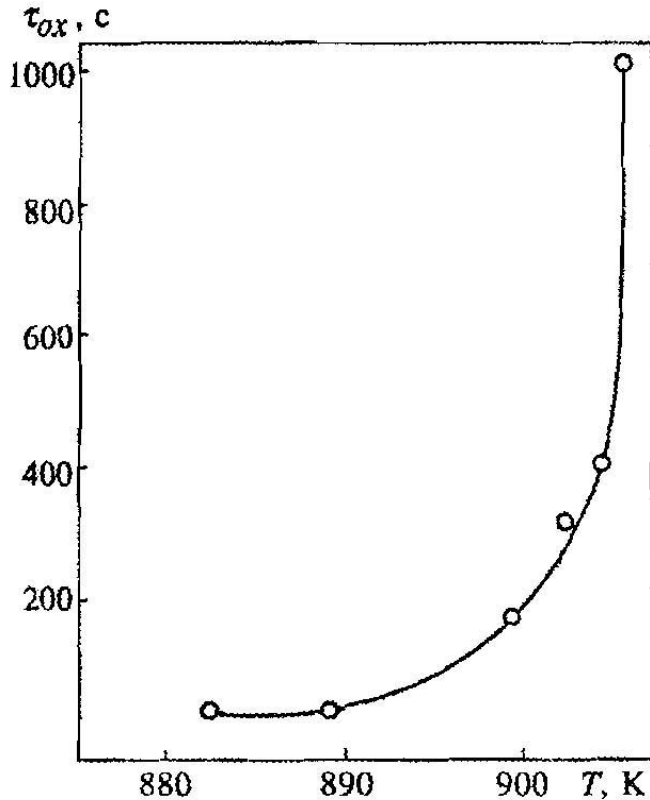


Зависимость кислородного покрытия от времени при  $T=970$  К (1), 1050 К (2), 1110 К (3), 1150 К (4), 1190 К (5). Сплошная линия - эксперимент; штриховые линии соответствуют расчетным зависимостям  $\theta=C_1t \tanh^2(C_2t)$  [см. (1-44)] с параметрами -  $C_1=1.05$ ,  $C_2=3.8 \times 10^{-2}$  с $^{-1}$  (970 К);  $C_1=1.3$ ,  $C_2=2.3 \times 10^{-2}$  с $^{-1}$  (1050 К);  $C_1=1.4$ ,  $C_2=1.1 \times 10^{-2}$  с $^{-1}$  (1110 К)





Зависимость характерного времени окисления от температуры при давлении  $6 \cdot 10^{-7}$  Торр



P-T диаграмма окисления поверхности Si(001). Сплошная линия и штриховая линия представляют «критическую линию», которая разделяет пассивный и активный режимы окисления. Линия, представленная точками, определяет условия при которых наблюдается максимальное огрубление при дозе 63L O<sub>2</sub> и локализована выше критической линии.

