

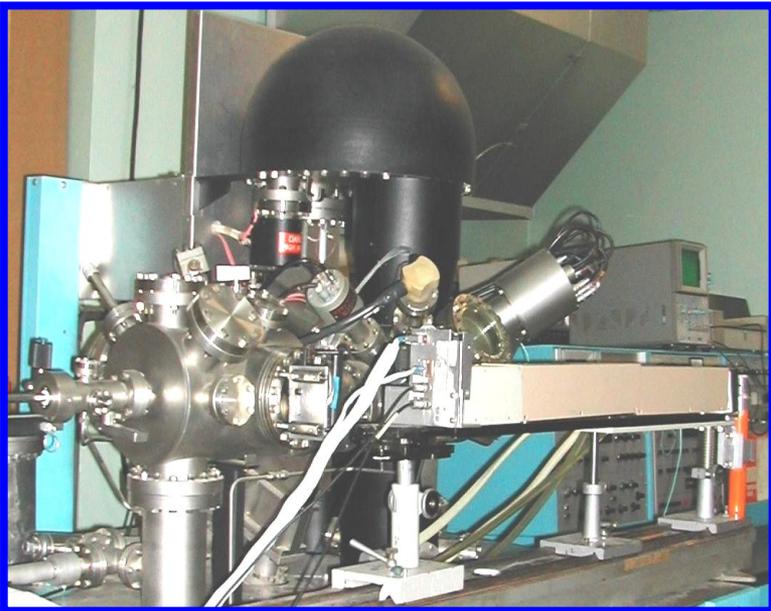
Лекция 2 Методика исследования роста оксида кремния SiO_2 с помощью РФЭС. Калибровка интенсивности фотоэлектронной линии для определения степени покрытия поверхности Si атомами кислорода. Химическое состояние атомов кремния и кислорода. Кинетика роста субмонослойного оксида SiO_2

Представлены:

- **Результаты исследования кинетики образования субмонослойного оксида 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 SiO_2 в режиме реального времени экспозиции в кислороде, а также идентификация химического состояния атомов кремния с помощью РФЭС;**
- **Критические параметры θ_c , t_c , p_c , T_c определяющие переключение режима взаимодействия кислорода с кремнием от хемосорбции к образованию оксида SiO_2 ;**

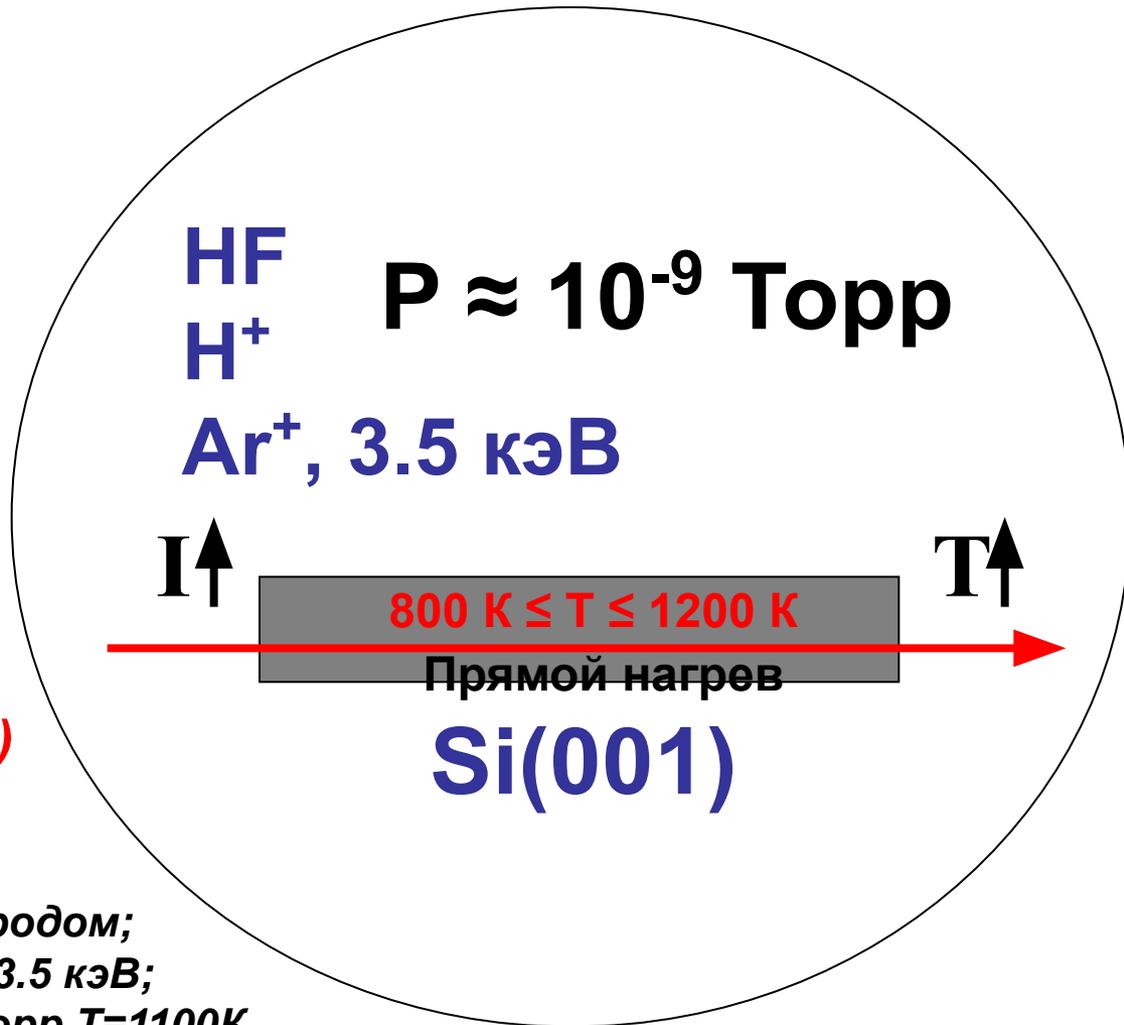


Сверхвысоковакуумный электронный спектрометр XSAM-800 (РФЭС+ОЭС+СРМИ+СРЭО)



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

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

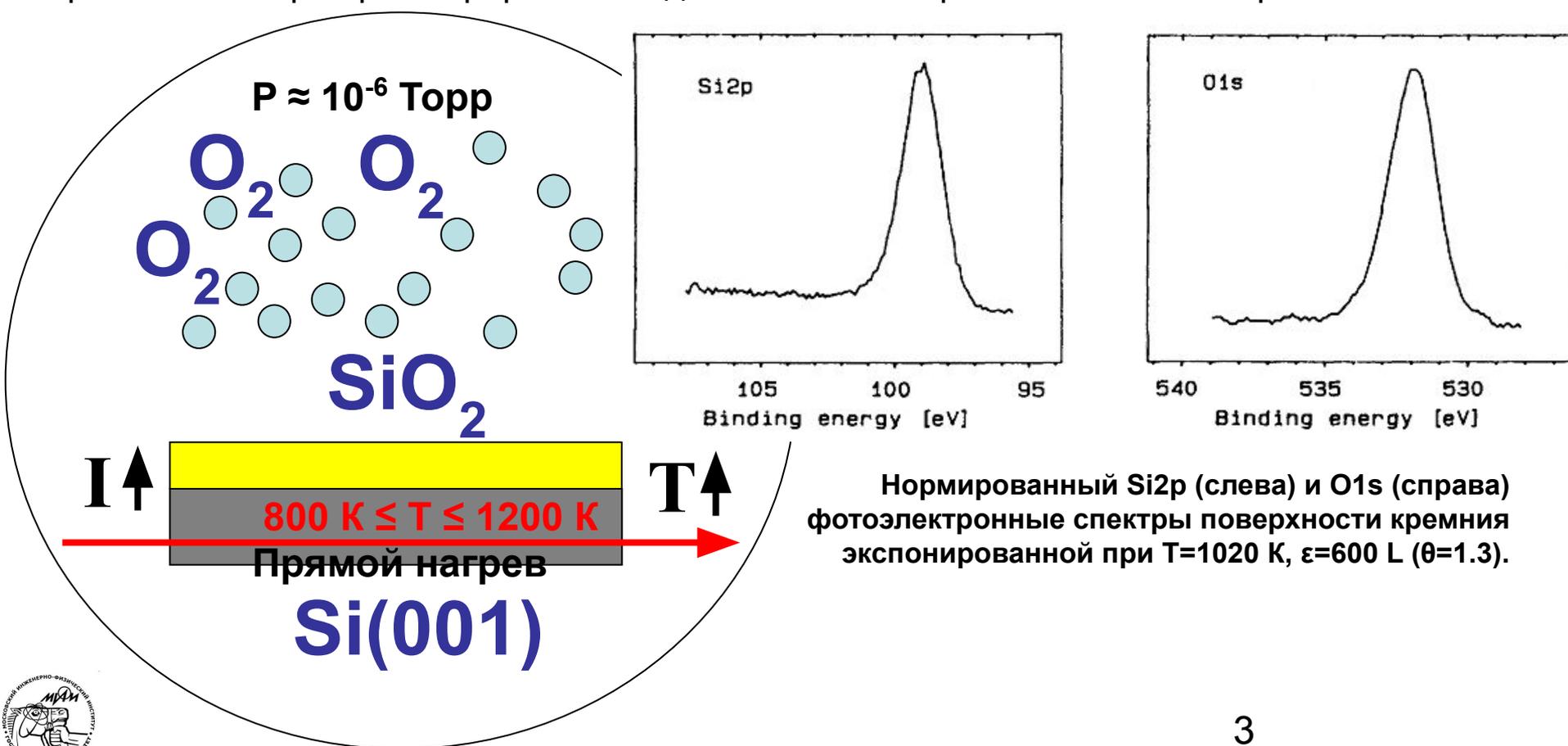


РФЭС $hu = 1253.6 \text{ эВ}$



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 θ :

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

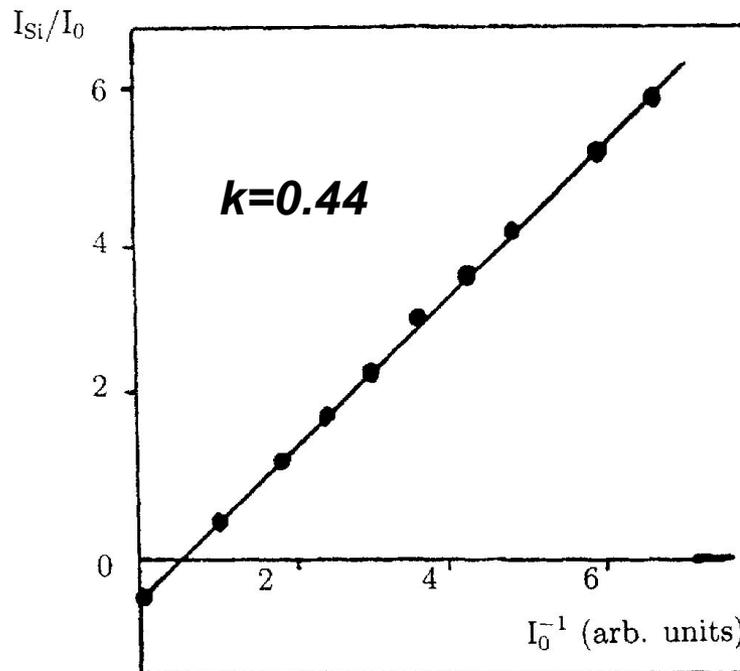
$\theta = n_O/n_S$ – степень покрытия поверхности кремния кислородом, n_O и n_S – поверхностная концентрация кислорода и атомов кремния на поверхности Si, соответственно, $\mu = d/\lambda_{ок}$ – коэффициент, учитывающий ослабление сигнала от подложки монослоем окисла толщ d .

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

$T(E_{Si})$ – 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, σ_{Si} – сечение фотоионизации основного уровня Si2p и β – 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.

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

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

$$\lambda_{Si} = 1,3 \text{ нм}$$

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

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

$$\cos \beta = 1$$

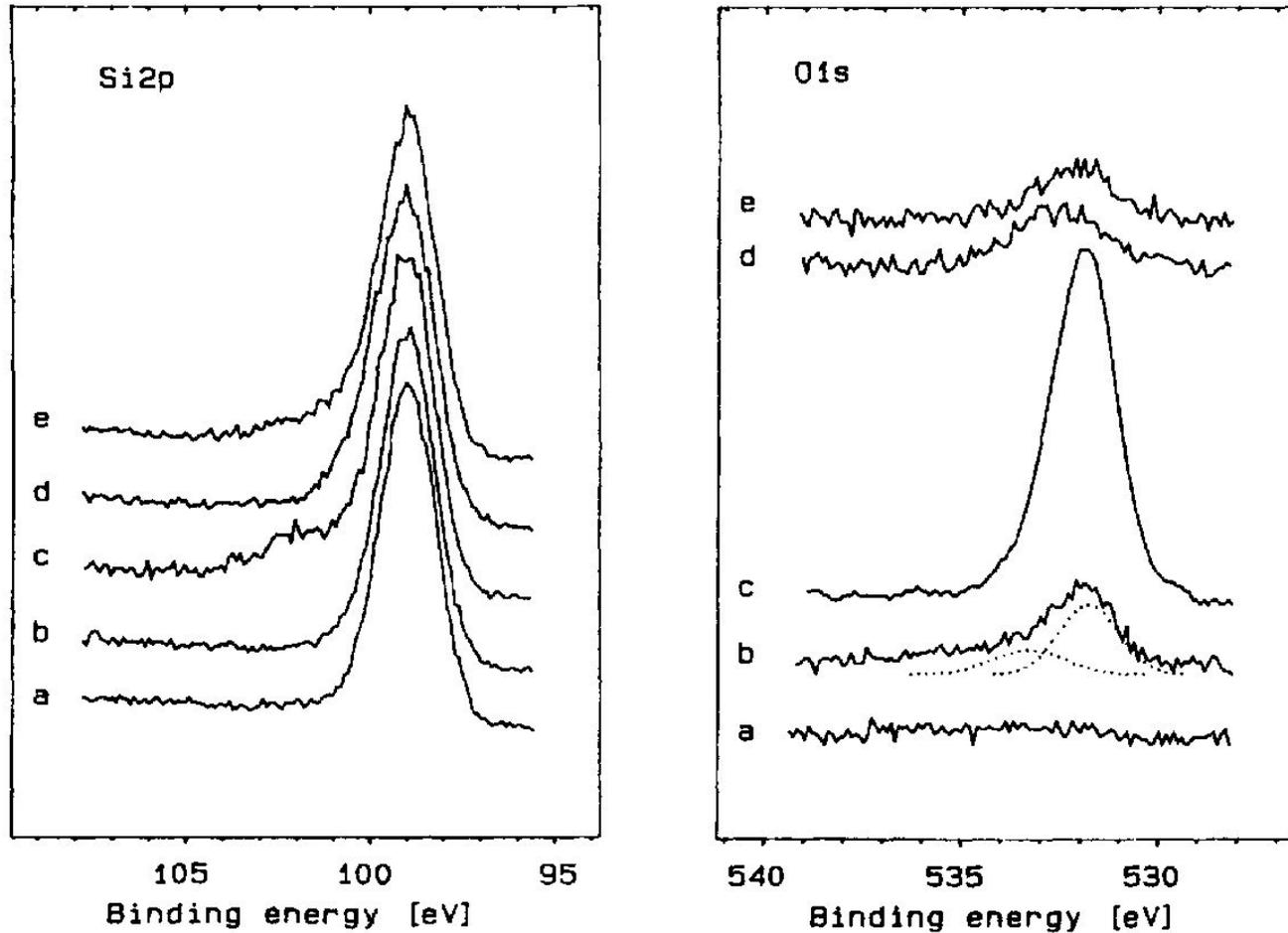
$$T(E_K) \sim E_K$$

$$\mu = 0.14$$

Это значение μ используется, для определения степени покрытия θ по интенсивности

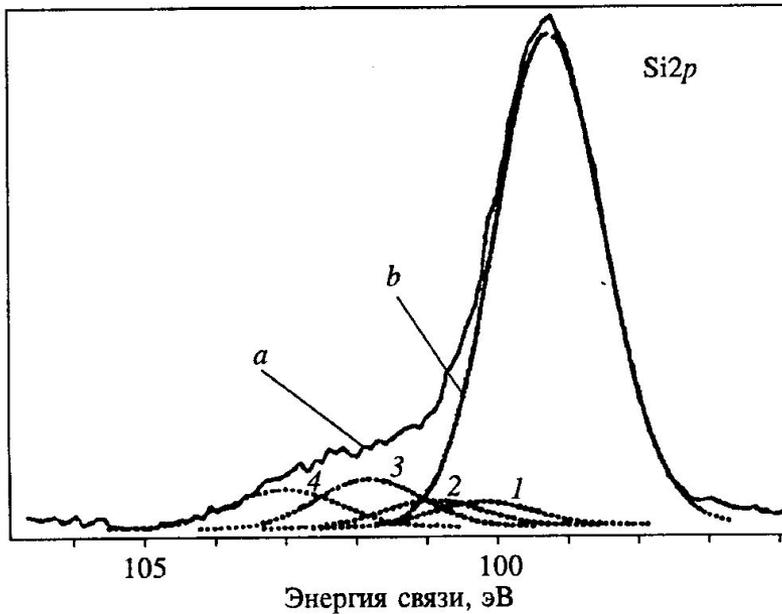


Химические состояния атомов кремния и кислорода.

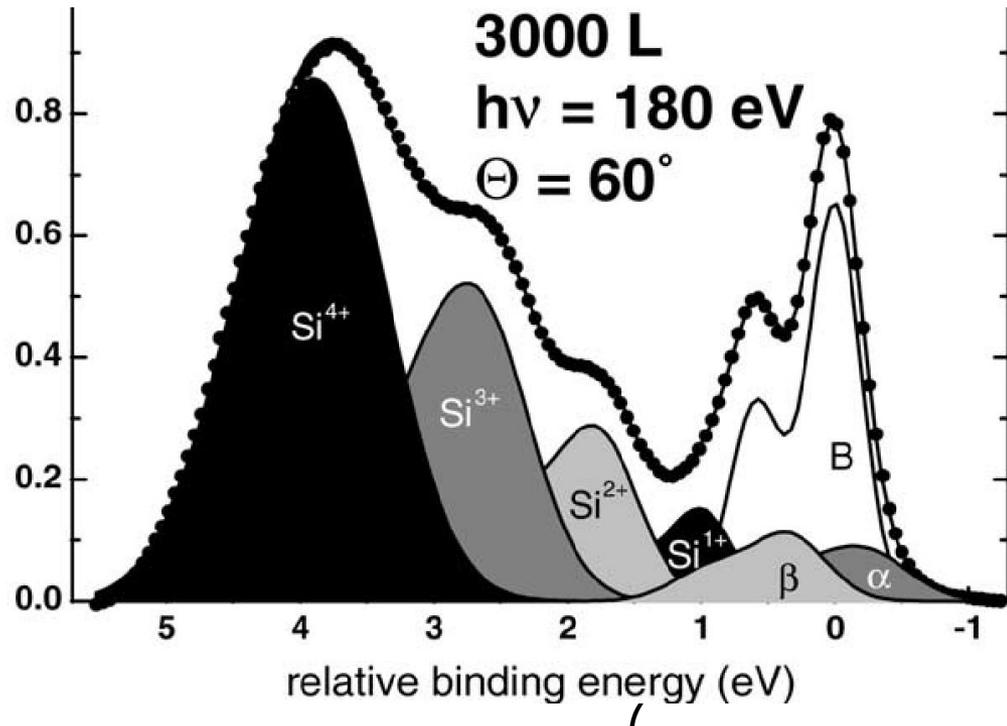


Нормированный Si2p (слева) и O1s (справа) фотоэлектронные спектры. (a) чистая поверхность; (b) экспонированная при комнатной температуре, $\epsilon=600$ L, $1L=10^{-6}$ Torr ($\theta=0,4$); ; (c) экспонированная при $T=1020$ K, $\epsilon=600$ L ($\theta=1.3$); (d) после вакуумного отжига при $T=1020$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

Химические состояния атомов кремния и кислорода.



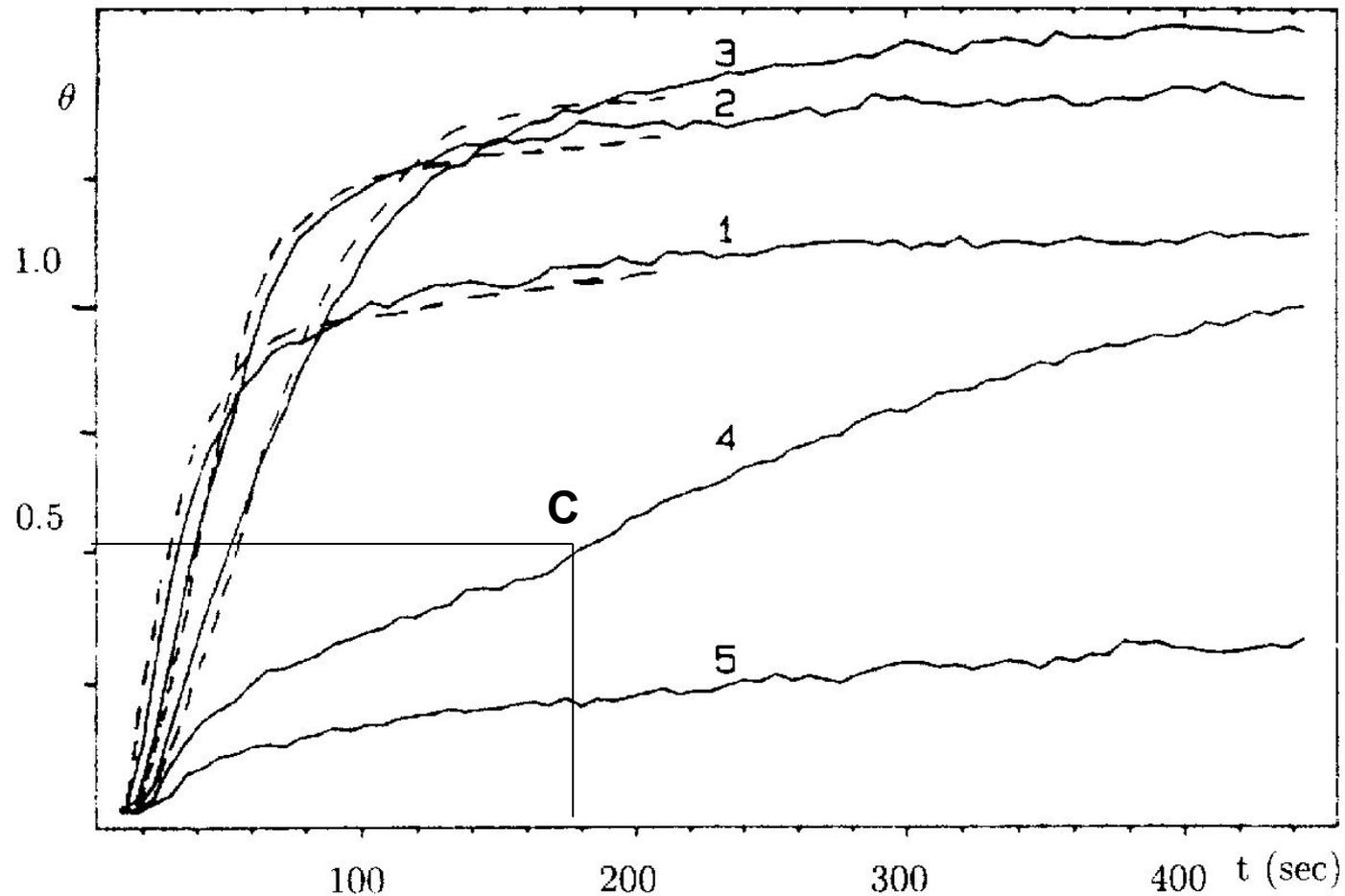
РФЭ спектр Si 2p линии пленки SiO₂, полученной при экспозиции 3000L в кислороде поверхности Si(001). Энергия возбуждения $h\nu = 180$ эВ, угол выхода фотоэлектронов $\Theta = 60^\circ$. Измеренный спектр (точки) представляет разложенный на химически сдвинутые компоненты соответствующие разным степеням окисления кремния Siⁿ⁺.



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



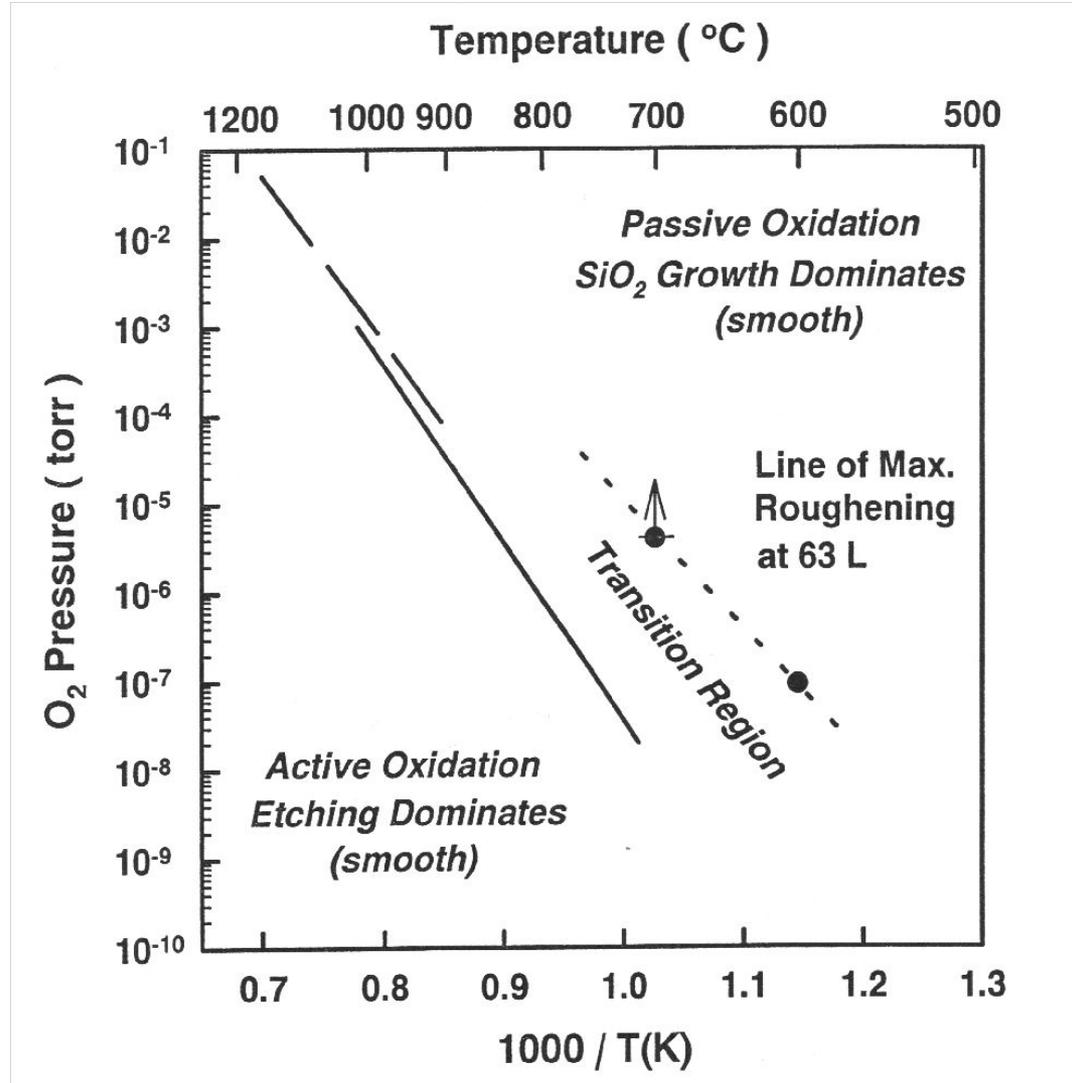
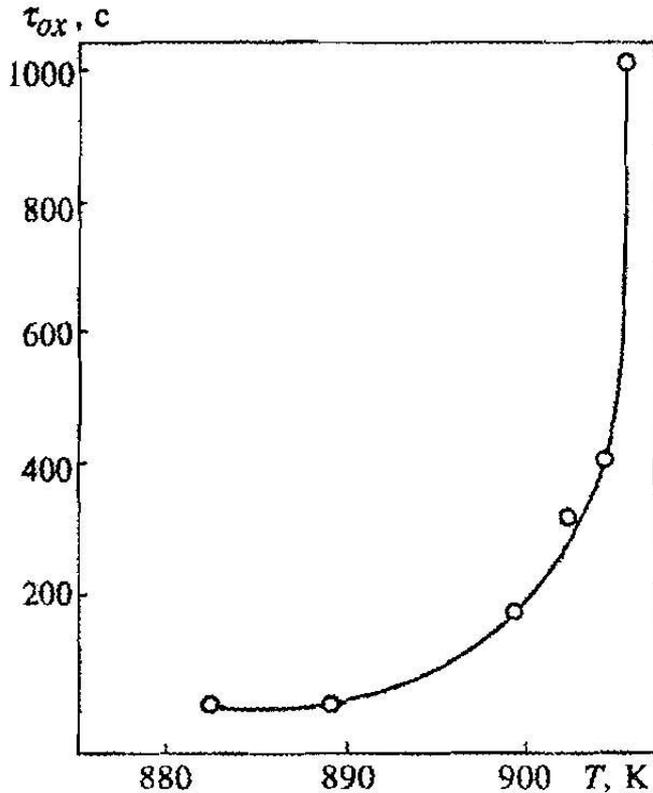
Кинетика накопления кислорода



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 O₂ и локализована выше критической линии.

