

УДК 621.315.592 + 535.37

П.В. Галій, Т.М. Ненчук

Формування міжфазових границь на поверхнях сколювання монокристалічного кремнію

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
79005, Львів, вул. Драгоманова, 50; galii@wups.lviv.ua*

Методами оже-електронної та мас-спектроскопій досліджена кінетика формування міжфазових границь, на поверхнях сколювання монокристалічного кремнію (с-Si), отриманих у високому вакуумі (*in situ*), які контактують з атмосферою залишкових газів надвисоковакуумної камери, контрольованої мас-спектрометрично. Досліджений елементно-фазовий склад поверхонь сколювання с-Si(111) в залежності від часу експозиції у високому вакуумі і від дози електронного опромінення, а також експонованих на повітрі. Зроблено висновок про наявність тонкоплівкових покриттів адсорбатів на поверхнях сколювання *in situ*. Методами кількісної оже-електронної спектроскопії оцінені кількісний компонентний склад міжфазових границь та ефективні товщини.

Ключові слова: формування міжфазових границь, кремній, оже-електронна спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 17.07.2002; прийнята до друку 3.09.2002

I. Вступ

Проблема формування міжфазових границь на поверхнях монокристалічного кремнію (с-Si) є однією з найважливіших в мікроелектронній технології. Метод сколювання у високому вакуумі є одним з найкращих для одержання відносно рівноважних атомарно-чистих поверхонь (АЧП) напівпровідникових та діелектричних кристалів. Характерною особливістю АЧП с-Si є їх енергетична нестабільність і формування двовимірних надграток в першому моношарі поверхні сколювання для насичення розірваних ковалентних зв'язків і прояв високої адсорбційної активності. Тобто в першому моношарі (в площині сколювання) можливі відмінності в розміщенні атомів на поверхні в порівнянні з об'ємом, як результат взаємонасичення розірваних ковалентних зв'язків на поверхні, однак це можливе тільки в надвисокому вакуумі (НВВ) при "відсутності" адсорбатів, насичуючих розірвані зв'язки. Згідно результатів дифракції повільних електронів [1] на поверхні сколювання с-Si(111) у НВВ при кімнатних температурах формується двовимірна надструктура з метастабільною граткою 2×1 . Стабільна структура поверхонь сколювання с-Si(111) досягається після термообробок у НВВ, що дає можливість поверхні досягти більш рівноважного стану. Поверхня сколювання перебудовується в нову структуру, формуючи "надгратку" з періодом в сім разів більшим, ніж об'ємний (так звана структура 7×7). Електронно-енергетичні властивості поверхні

кремнію взаємопов'язані із структурними фазовими переходами, т.б. залежать від атомної будови міжфазової границі напівпровідника і визначають процеси формування міжфазових границь в різних середовищах.

Цілий ряд робіт присвячено дослідженням адсорбційних процесів, та адсорбованих шарів на поверхнях Si в різних газових та рідких середовищах [2-5], оскільки процес адсорбції є більш характерним процесом насичення розірваних зв'язків на поверхнях сколювання с-Si в реальних умовах. В роботі методами оже-електронної та мас-спектроскопій досліджено формування міжфазової границі на поверхнях високовакуумних сколів монокристалічного кремнію.

II. Експериментальний комплекс та методика експериментів

Кінетика формування міжфазових границь досліджувалась на АЧП високо-вакуумних сколів (10^{-8} Тор) с-Si(111), на відміну від досліджень АЧП поверхонь с-Si, отриманих високотемпературним нагрівом у НВВ [1], та іонним бомбардуванням поверхні в [2]. У випадку [1], як відомо, відбувається додаткова реконструкція поверхні. На поверхнях с-Si(111) при сколюванні виникають двовимірні гратки 2×1 , які при наступних нагрівах терплять фазовий

структурний перехід у Si(111)-7×7 [1]). При очищенні поверхні іонним бомбардуванням спостерігається дефектність структури поверхні, т.з. шорсткість. Окрім розпилення, відбувається "забивання" адсорбованих атомів з поверхні в об'єм кристалу і зворотній процес дифузії з об'єму до поверхні внаслідок іонної тряски. Тому отримання АЧП c-Si цими методом є проблематичним. За даними ОЕС, навіть при розпиленні поверхневого шару $\cong 50\text{-}60 \text{ \AA}$, "стороннього" кисню залишається $\cong 1\text{-}3 \%$ [6].

Перевага методу НВВ сколювання для отримання

порядком атомів у вузлах (структурою), що спрощує інтерпретацію отриманих результатів.

Оже-спектри поверхонь записувались в режимі диференціювання $dN(E)/dE$ при роздільній здатності енергоаналізатора типу циліндричне дзеркало $\Delta E/E \cong 0,5 \%$ і енергії збуджуючих електронів 3 кеВ на двокамерному оже-спектрометрі 09ИОС-2 у вакуумі 1×10^{-8} Тор. Основна камера оже-спектрометра, для контролю складу газової атмосфери, доповнена мас-спектрометром МХ7304А (рис. 1). Для отримання АЧП c-Si(111) кристали сколювались по площинах спайності в НВВ камері

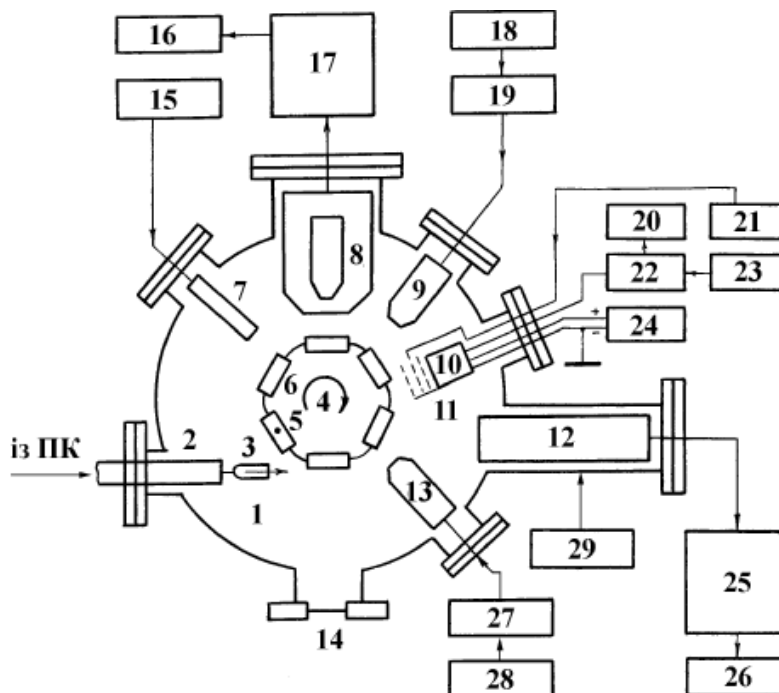


Рис. 1. Функціональна блок-схема установки для комплексного дослідження поверхні твердих тіл (надвисоковакуумна камера оже-спектрометра 09 ИОС-2):

1 – надвисоковакуумна камера; 2 – штанга маніпулятора; 3 – змінний об'єктотримач (сколюючий пристрій); 4 – об'єктотримач карусельного типу; 5 – циліндр Фарадея для вимірювання стуму електронного зонда; 6 – позиціонер зразка; 7 – УФ-джерело (ксенонова лампа КсРМ); 8, 17 – аналізатор циліндричне дзеркало з аксіально розміщеною електронною гарматою (канал оже-електронної спектроскопії); 9 – іонна гармата; 10, 11 – вторинно-електронний помножувач (ВЭУ-6) та трьохсітковий енергоаналізатор (канал екзоелектронної емісійної спектроскопії); 12, 25 – датчик мас-спектрометра (канал мас-спектроскопії); 13 – електронна гармата; 14 – оглядове вікно; 15 – блок живлення лампи (УИП-1); 16, 20, 26 – двокоординатний потенціометр ПДА-1; 18, 19 – джерела живлення іонної гармати; 21 – блок напруги для сітки енергоаналізатора; 22 – підсилювач-перетворювач частота-напруга; 23 – високостабілізоване джерело живлення (ВИП-010); 24 – високовольтний стабілізатор (Б5-24А); 25 – мас-спектрометр МХ7304А; 27, 28 – джерела живлення електронної гармати; 29 – двоканальна система напуску газів (СНА-2).

монокристалічних АЧП полягає перш за все в можливості починати дослідження одразу ж після отримання "свіжої" чистої поверхні *in situ*. Оскільки сколювання, проводиться при кімнатній температурі, то дифузія об'ємних домішок до поверхні є неефективною і майже повністю відсутня. Крім того, монокристалічні поверхні сколювання за вихідними характеристиками є найбільш відтворюваними і при кімнатних температурах енергетично стабільними і визначеними. Електронним зондом досліджується певна (hkl) грань кристалу із строго означеним

оже-спектрометра *in situ* в контрольованій мас-спектрометром атмосфері залишкових газів. Досліджувався також вплив електронного опромінення на тонкоплівкові покриття на поверхні c-Si.

1.1. Експериментальний комплекс.

Дослідження проводились в основній надвисоковакуумній (НВВ) камері експериментального комплексу для "дослідження елементно-фазового складу поверхні твердих тіл, радіаційних фізико-хімічних процесів на поверхні та процесів формування міжфазових границь". Функціональна

блок-схема комплексу з його НВВ камерою приведена на рис. 1. Комплекс зібраний на базі оже-електронного спектрометра типу 09ИОС-2 з вмонтованими, крім серійного каналу оже-електронної спектроскопії (8, 17), каналами:

- мас-спектрометрії (мас-спектрометр типу МХ7304А) (12, 25);
- каналу напуску газів (балони Ar, O₂, CO та двокавальна система напуску США-2);
- фотоелектронної спектроскопії (ксенонова лампа КсРМ-П з $h\nu = 8,43$ eВ, монохроматор на дифракційній ґратці МУМ-1 (1,55-6,2 eВ) (7, 15);
- екзоелектронної (механо-, фото- та термо-стимульованих) емісійних спектроскопій поверхні (10, 11).

Дослідження проводяться в умовах високого (попередня (шлюзова) камера 10^{-7} Тор) та надвисокого (основна камера 10^{-9} Тор) вакууму, який досягається безмасляними засобами відкачування: два цеолітові сорбційні насоси ЦВА-1-2; два магніторозрядні діодні насоси НМДИ-0,25 для диференційного відкачування попередньої шлюзової та основної НВВ камер; та криосорбційної вузол (азотна пастка і титанові розпилювальні стрижні) в ланці відкачування основної НВВ камери.

Мінімальні граничні концентрації хімічних елементів, які реєструються на поверхні твердих тіл (n_s) методом оже-електронної спектроскопії становлять – 10^{-3} моношару ($n_s \geq 10^{11}$ ат./см² – це еквівалентно об'ємним концентраціям $n_v \geq 10^{17}$ ат./см³). Реєструє хімічні елементи з порядковим атомним номером $Z \geq 3$, при локальності аналізу 20-30 мкм.

Діапазони масових чисел атомів і молекул, які реєструються методом мас-спектрометрії (МХ7304А): основний – $1 \div 200$ ат. од. маси, додатковий – $2 \div 350$ ат. од. маси. Поріг чутливості мас-спектрометра по аргону (Ar) – $7,5 \times 10^{-14}$ Тор, при роздільній здатності ліній мас-спектра – 1 ат. од. маси.

Мінімальні концентрації електронно емісійно-активних дефектів поверхні та приповерхневого шару, спостережувані методом екзоелектронної емісійної спектроскопії становлять $n_s \geq 10^{10} - 10^{11}$ деф./см² ($n_v \approx 10^{15} - 10^{16}$ деф./см³).

1.1.1. Канал мас-спектрометрії. Блок-схема каналу мас-спектрометрії наведена на рис. 1. Датчик мас-спектрометра 12 змонтований через перехідник на фланці Ду100 основної камери, в межах прямої видимості зразка, розміщеного на об'єктотримачі карусельного типу 4. Під'єднання до НВВ камери установки 09ИОС-2 мас-спектрометра МХ7304А та системи напуску газів дає можливість контролювати газову атмосферу камери, крім того, вибрана геометрія експерименту дозволяє досліджувати процеси десорбції, зокрема, електронно- або іонно-стимульованої при опроміненні променями сформованими відповідно електронною (13) або іонною (9) гарматами. Мас-спектрометр типу МХ7304А представляє собою монопольний варіант квадрупольного мас-спектрометра. З виходу мас-

спектрометра 25 сигнал подавався на координату "У" двокоординатного потенціометра ПДА-1 26. Для калібрування чутливості мас-спектрометра по головній лінії опорного газу (аргон) калібрувальний газ напускали в об'єм основної НВВ камери.

1.1.2. Канал оже-електронної спектроскопії. Функціональна блок-схема оже-електронного спектрометра типу 09ИОС-2 включає в себе дисперсійний енергоаналізатор типу циліндричне дзеркало з фокусуванням "вісь-вісь" із вбудованою електронною гарматою 8 (рис. 1). Канал реєстрації ОЕС 17, забезпечує аналогове диференціювання, що дозволяє реєструвати диференційовані криві енергорозподілу електронів, з виходом на двокоординатний потенціометр ПДА-1 16. Крім того, спектрометр дозволяє візуалізувати поверхневий рельєф досліджуваних зразків (вибрати "точку") на телемоніторі, яскравість якого модулюється струмом "поглинутих" електронів, і отримувати фотографії зображення поверхні в "поглинутих" електронах (збільшення пропорційне енергії первинних електронів (при $E_p = 3$ кеВ, збільшення $\times 50$). Іонна гармата 9 з джерелами живлення 18, 19 застосовується для очистки поверхні її розпиленням прискореними ($E_p \leq 5$ кеВ) іонами Ar⁺.

1.2. Методика експериментів. Зразки c-Si(111) 4,5 Ом-см КЕФ розмірами $\approx 8 \times 10 \times 0,4$ мм³ вирізались із стандартної пластини промислового кремнію. Для отримання гладкої поверхні сколу *in situ*, розколювання кристала проводили по заздалегідь наміченому на поверхні зразка скрайбу алмазним різцем на повітрі. Затиснуті в спеціально виготовлені мідні лещата зразки транспортувались у НВВ камеру оже-спектрометра і там (*in situ*) сколювались сталлю голкою по лінії скрайбу, проведеного вздовж площини (111). Кремній має кубічну гранецентровану кристалічну ґратку типу алмазу з "площиною спайності" (111), коли на кожний атом Si, при сколюванні, розривається тільки один ковалентний зв'язок по яких і сколювались зразки. Згідно результатів дифракції повільних електронів такі поверхні структурно впорядковані, т.б. відносяться до АЧП [1].

III. Результати та їх обговорення

Проблема формування міжфазових границь на поверхні c-Si є однією з найважливіших в мікроелектронній технології. Методами оже-електронної та мас-спектрометрії досліджена кінетика формування міжфазової границі, на поверхнях сколювання c-Si(111), отриманих у високому вакуумі, які контактують з атмосферою залишкових газів НВВ камери, контрольованої мас-спектрометрично.

2.1 Мас-спектроскопія атмосфери залишкових газів НВВ камери. Кількісний мас-спектральний аналіз є можливим внаслідок того, що інтенсивність ліній всіх мас в спектрі є пропорційною до їх парціального тиску у камері в області іонізації електронним променем. У зв'язку з різною

ефективністю іонізації молекул, появою осколків, багатократною іонізацією, інтенсивності основних молекулярних ліній в мас-спектрі суміші газів можуть не відповідати безпосередньо парціальним тискам газів. При бомбардуванні молекул газів в іонізаторі електронами з енергією декілька десятків еВ (в МХ7304А – 70 еВ) відбувається як іонізація первинних молекул, так і їх дисоціативна іонізація з утворенням молекулярних та атомних осколків. Наприклад, при бомбардуванні електронами з енергією 40-100 еВ молекул метану утворюються іони: $\text{CH}_4^+(16)$ – 100%, $\text{CH}_3^+(15)$ – 35,8%, $\text{CH}_2^+(14)$ – 18,6%, $\text{CH}^+(13)$ – 7,7%, C^+ – 2,4%, $\text{H}_2^+(2)$ – 3%, а бомбардуванням CO утворюються іони та осколки: $\text{CO}^+(28)$ – 100%, $\text{O}^+(16)$ – 0,9%, $\text{C}^+(12)$ – 4,5% [7, 8].

для масового числа j .

$$k_{ji} = \beta_{ji} \times k_i, \quad (2)$$

де k_i – коефіцієнт чутливості по головній лінії спектру; β_{ji} – відношення інтенсивності лінії з масовим числом j спектру даного газу і до інтенсивності головної лінії.

В розрахунках використовувались відносні коефіцієнти чутливості c_i для головних ліній газів, досліджуваної атмосфери:

$$c_i = k_i / k_0, \quad (3)$$

де k_0 – коефіцієнт чутливості по головній лінії для опорного газу; c_i – залежить тільки від типу газоаналізатора. Калібрування чутливості мас-спектрометра проводили по лінії аргону ($M_{\text{a.o.m.}} = 40$)

Таблиця 1.

Парціальні тиски залишкових газів НВВ камери

водню H_2	- $6,0 \cdot 10^{-9}$ Тор	кисню O_2	- $2,0 \cdot 10^{-10}$ Тор
монооксиду вуглецю CO	- $5,0 \cdot 10^{-9}$ Тор	метану CH_4	- $1,1 \cdot 10^{-10}$ Тор
аргону Ar	- $4,5 \cdot 10^{-10}$ Тор	вуглекислого газу CO_2	- $1,0 \cdot 10^{-10}$ Тор
водяної пари H_2O	- $3,8 \cdot 10^{-10}$ Тор		

В результаті отримується характерний мас-спектр залишкових газів (для метану див. фрагмент мас-спектру 12÷16 а.о.м.), який дає якісну, а при певних обрахунках і кількісну характеристику їх парціальних тисків.

Враховуючи, що мас-спектр атмосфери НВВ камери (рис. 2), яка складається із суміші залишкових

з використанням манометричного перетворювача ПМИ-27. При цьому коефіцієнт k_0 визначається як:

$$k_0 = \frac{U_2 - U_1}{c \times R_{\text{вх.}} \times (P_2 - P_1)}, \quad (4)$$

де U_2, U_1 – інтенсивності ліній з масовим числом 40 при різних тисках P_2, P_1 , відповідно; $R_{\text{вх.}}$ – вхідний опір потенціометра вакуумметра; c – вміст Ar в калібрувальному газі у відносних об'ємних одиницях.

Із використанням відносних коефіцієнтів чутливості одержується система лінійних рівнянь, яка пов'язує інтенсивності піків іонів певних а.о.м. та парціальні тиски газів з такими а.о.м.

$$I_j = k_0 \times \sum_{i=1}^n \beta_{ji} \times c_i \times P_i, \quad (5)$$

На рис. 2 наведений мас-спектр атмосфери залишкових газів НВВ камери на основі якого, розв'язавши систему рівнянь (5), оцінені парціальні тиски окремих газів цієї суміші наведені в таблиці 1.

Низька інтенсивність піку 14 а.о.м., з урахуванням чутливості мас-спектрометра до осколку $\text{N}^+(14)$ та $\text{N}_2^+(28)$ та присутність осколків метану $\text{CH}_4^+(16 \text{ а.о.м.})$, $\text{CH}_3^+(15)$, а значить і $\text{CH}_2^+(14 \text{ а.о.м.})$, дозволяє зробити висновок про незначні парціальні тиски азоту N_2 у НВВ камері. Оскільки зрозуміло, що в цьому випадку пік 14 а.о.м. (атомного осколку $\text{N}^+(14)$ молекулярного азоту $\text{N}_2^+(28)$) мав би бути більш інтенсивнішим. Тому пік 28 а.о.м. в мас-спектрі в основному зумовлений CO^+ , а молекулярні CO та H_2 є основними компонентами залишкових газів НВВ камери оже-спектрометра, що є характерним для металевих вакуумних камер, які відкачуються магніторозрядними іонізаційними насосами. Низькі парціальні тиски азоту $\text{N}_2(28)$ зумовлені ефективною іонізацією (низькими потенціалами іонізації N_2 та N) та відкачуванням іонізаційними магніторозрядними насосами.

Таким чином, основними компонентами атом-

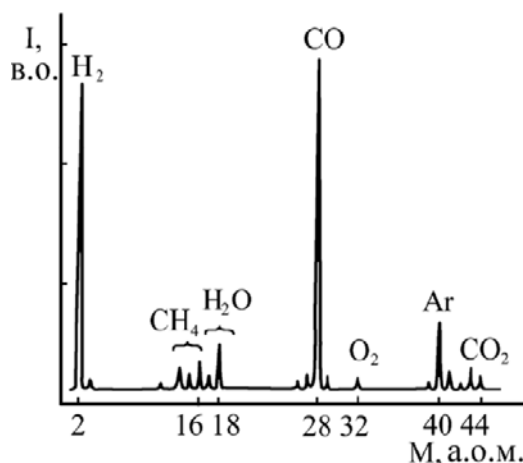


Рис. 2. Мас-спектр атмосфери залишкових газів надвисоковакуумної камери установки. Парціальний тиск CO $5 \cdot 10^{-9}$ Тор.

газів, утворюється внаслідок адитивного накладання мас-спектрів окремих компонентів, тоді інтенсивність ліній мас-спектру газової суміші, яка відповідає масовому числу j запишеться [9]:

$$I_j = \sum_{i=1}^n I_{ji} = \sum_{i=1}^n k_{ji} \times P_i, \quad (1)$$

де I_{ji} – інтенсивність ліній мас-спектру i -того газу, яка відповідає масовому числу j ; P_i – парціальний тиск i -тої компоненти суміші; n – число компонентів у суміші; k_{ji} – коефіцієнт чутливості для i -того газу

сфери залишкових газів і, відповідно, газами до яких експонувались АЧП, отримувані сколюванням *in situ*, є молекулярний водень і моноокис вуглецю. Такий склад атмосфери залишкових газів є характерним для НВВ систем безмасляної відкачки з магніто-розрядними іонізаційними насосами [9]. Зауважимо, що молекулярний водень при кімнатних температурах майже не проявляє адсорбційної активності до поверхонь c-Si [10].

2.2. Кінетика адсорбції на поверхнях надвисоковакуумних сколів c-Si. Кінетика формування

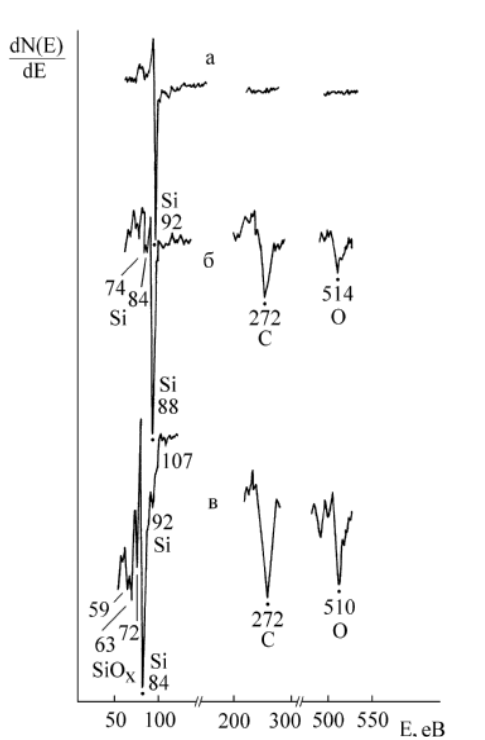


Рис. 3. Спектри оже-електронів поверхонь (111) монокристалічного кремнію c-Si(111): а) надвисоковакуумний скол (НВС) ($P_{CO} \cong 5 \cdot 10^{-9}$ Тор); б) свіжий скол (СВС); в) старий скол (СТС).

міжфазових границь, а точніше вуглецево-кисневих покриттів на поверхнях сколів c-Si(111), отриманих *in situ*, оцінювалась за зміною в часі співвідношень інтенсивностей оже-пиків I_C/I_{Si} , I_O/I_{Si} , I_O/I_C . Оскільки "новими" елементами, які на АЧП c-Si(111) через тривалий проміжок часу після сколювання реєструються, є вуглець та кисень, а основними адсорбційно активними компонентами для поверхонь c-Si при кімнатних температурах є CO, O₂, H₂O, CH₄. Відповідні кінетики, отримані на протязі семи годин, після сколювання *in situ*, при парціальних тисках адсорбційно активних компонент (див. табл. 1) і їх продовження ($t_{експ.} \geq 27$ год.), наведені на рис. 3. Молекулярний водень (H₂) не є адсорбційно активним для чистих поверхонь c-Si при кімнатній температурі. Так само як і германій, чисті кремнієві поверхні адсорбують атомарний водень з утворенням пасивуючого моношару [1,10]. "Швидка" кінетика адсорбції з формуванням моношару адсорбату завершується приблизно через 4 години після

сколювання, з виходом відношень I_C/I_{Si} на рівень $\cong 1,4 \times (I_C/I_{Si})^*$ і $I_O/I_{Si} - \cong 0,8 \times (I_O/I_{Si})^*$ від рівня відповідних відношень для свіжосколених поверхонь. Для порівняння, проведений оже-аналіз поверхонь c-Si сколотих *in situ*, зразу ж після сколювання (АЧП), свіжосколених (СВС), коли час експозиції на повітрі $t_{експ.} \leq 15$ хв., а також експонованих в лабораторному середовищі протягом $t_{експ.} \leq 3-5$ діб, поверхонь так званих старих сколів (СТС) (рис. 4).

Оже-спектри реальних поверхонь c-Si з

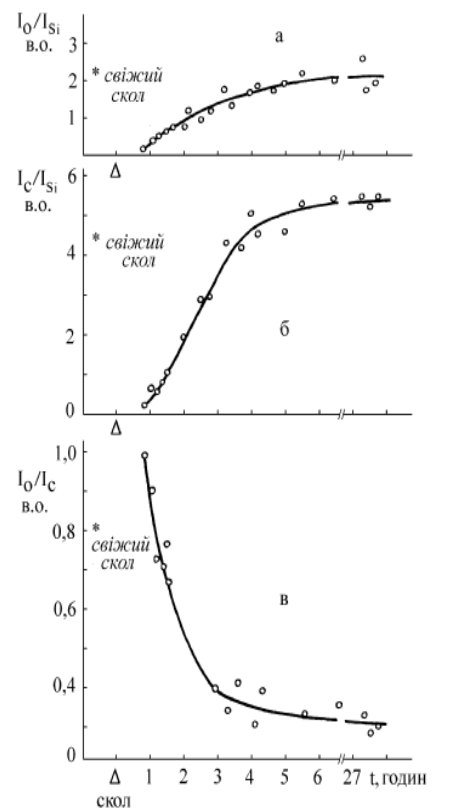


Рис. 4. Кінетика адсорбції CO на поверхні надвисоковакуумного сколу (НВС) монокристалічного Si ($P_{CO} \cong 5 \cdot 10^{-9}$ Тор). Зірочками позначені відповідні відношення, які характерні для поверхонь свіжих сколів (СВС) c-Si(111).

природними окислами та забрудненнями, (СВС та СТС), які не піддавались іонному травленню, а тільки прогріву при температурах 650-700 К у високому вакуумі порівнювались зі спектрами тонкоплівкових покриттів на поверхнях c-Si(111) одержаними *in situ*, та АЧП (рис. 4). Характерним для оже-спектрів поверхонь c-Si(111), отриманих сколюванням у високому вакуумі, є інтенсивний пік атомарно-чистого кремнію Si(92 eV) без будь-яких слідів кисню і вуглецю (рис. 4а). На поверхнях c-Si(111) сколотих *in situ* і там експонованих, адсорбується протягом $\cong 4$ годин моношарова плівка, компонентами якої є кисень та вуглець, і про що свідчить вихід залежностей I_C/I_{Si} , I_O/I_{Si} на насичення при $t_{експ.} > 4$ год (рис. 3). Для поверхонь СВС ($t_{експ.} \leq 15$ хв.) характерними є піки кремнію у слабозв'язаному з киснем

стані: $\text{Si}(L_{2,3}VV)$ -переходи з енергією 74-88 еВ та кисню $\text{O}(514 \text{ еВ})$ і вуглецю $\text{C}(272 \text{ еВ})$ (рис. 4б), а для поверхонь так званих старих сколів (СТС) ($t_{\text{експ.}} \leq 3\text{-}5$ діб) характерними є піки Si (59-84 еВ), який перебуває у сильнозв'язаному з киснем стані, а також кисню та вуглецю (рис. 4в), що свідчить про доволі товстий шар природного окислу і вуглецевих забруднень. Наявність адсорбованого кисню в більшій чи меншій мірі зв'язаного з поверхнями сколювання $\text{c-Si}(111)$ підтверджується як присутністю його оже-піків $\text{O}(508\text{-}514 \text{ еВ})$, а також значними зсувами в енергетичному положенні піків оже-електронів $\text{Si}(L_{2,3}VV)$ від 92 еВ (для АЧП) в бік менших енергій до - 59-84 еВ [3, 4]. Тобто зсувами в бік оже-переходів з участю валентних електронів, які забезпечують зв'язки Si-O та електронів остовного $L_{2,3}$ рівня кремнію ($\text{Si}(L_{2,3}VV)$ -переходи з енергією 59-84 еВ) і "гасінням" оже-піку $\text{Si}(L_{2,3}VV; 92 \text{ еВ})$ в залежності від ступеня окислення SiO_x і адсорбції вуглецю $\text{C}(272 \text{ еВ})$ (рис. 4).

зробити висновок, що поверхня СВС "пасивується" хемосорбованим тонкоплівковим покриттям $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$. Внаслідок чого конкуруюча адсорбція вуглецевовмісних газів CO , CO_2 , CH_4 та інших вуглеводнів, присутніх в лабораторній атмосфері, на поверхні СВС кремнію є значно меншою, ніж на сколах $\text{c-Si}(111)$, отриманих *in situ* (табл. 2). Зміни відношення $I_{\text{O}}/I_{\text{C}}$ в часі (рис. 3в) для сколів *in situ* свідчить про конкуруючу, ймовірно, адсорбцію CO ($P_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-9}$ Тор) і O_2 ($P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-10}$ Тор) безпосередньо після сколювання, коли відношення $I_{\text{O}}/I_{\text{C}}$ зменшується при одночасному зростанні відношень $I_{\text{C}}/I_{\text{Si}}$, $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$. Оцінений коефіцієнт прилипання CO до поверхні $\text{c-Si}(111)$ при $P_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-9}$ Тор становить $\alpha = 2,9 \times 10^{-2}$. Справедливий висновок, що для поверхонь c-Si , отриманих *in situ*, є характерним формування вуглецево-кисневих покриттів адсорбатів. Очевидно, що адсорбційні особливості поверхонь сколів c-Si зумовлені кристалічною структурою і характеристиками електронного спектру його

Таблиця 2

Кількісний оже-аналіз тонкоплівкових покриттів на поверхнях монокристалічного кремнію $\text{c-Si}(111)$. Модель тонкоплівкового покриття $\text{a-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$

Зразок	Склад тонкоплівкового покриття, %	Ефективна товщина тонкоплівкового покриття, нм (товщина моношару $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y} \cong 0,25 \text{ нм}$ [17])
$\text{c-Si}(111)$, сколений у високому вакуумі (час експоз. ≥ 7 год.)	Si-37; O-19; C-44	0,25
c-Si , сколений на повітрі (час експозиції ≤ 15 хв.)	Si-10; O-36; C-54	0,31
c-Si^* сколений на повітрі (час експоз.) $\leq 3\text{-}5$ діб) (очищений)	Si-32; O-32; C-36	0,64
c-Si сколений на повітрі (час експозиції $\leq 3\text{-}5$ діб)	Si -13; O-11; C-76	0,87

Поверхні СВС c-Si характеризуються меншою кількістю атомів вуглецю в адсорбованому шарі, ніж поверхні сколоті *in situ* із сформованим моношаром покриття, для якого запропоноване модельне його подання у вигляді суміші $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ (рис. 5). Подібне подання зумовлене тим, що поверхня сколювання $\text{c-Si}(111)$ не є атомно-гладкою і на ній присутні як підняті, так і опущені атоми Si [11] і, як показують дослідження, існують особливості у властивостях таких поверхонь після формування покриттів та міжфазових границь $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$. Тому "вбудова" внаслідок адсорбційних та дифузійних процесів вуглецево-кисневих адсорбатів у верхній атомно-шорсткий шар c-Si , з формуванням якісно відмінного тонкоплівкового покриття $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ з дещо іншими властивостями, цілком можлива. Оже-аналіз поверхні такого сколу, отриманого *in situ*, навіть після наступної експозиції системи $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$ при $P_{\text{CO}} \cong 10^{-3}\text{-}10^{-4}$ Тор показує відсутність змін у співвідношеннях інтенсивностей оже-піків компонент.

Порівняння відношень інтенсивностей оже-піків $I_{\text{C}}/I_{\text{Si}}$, $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$, $I_{\text{O}}/I_{\text{C}}$ для СВС та сколів *in situ* (при сформованому моношарі адсорбату), дозволяє

поверхні [1-5]. Поверхні сколоті *in situ* із спортованим покриттям $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$, експонувались до лабораторної атмосфери протягом 15 хв. Оже-аналіз таких поверхонь показує, що відношення $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$ і $I_{\text{C}}/I_{\text{Si}}$ в 1,5 і 4 рази, відповідно, більші, ніж для вихідних. Для них спостерігається подальше зменшення відношення $I_{\text{O}}/I_{\text{C}}$, а отже збільшення кількості вуглецю. Тобто на шар $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$, попередньо адсорбований *in situ*, адсорбується не кисень, CO , CO_2 або пари H_2O , як для СВС, а вуглеводні лабораторної атмосфери (метанова група та ін.). Поверхня c-Si "пасивована" *in situ* шаром $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ стає більш сприйнятливою до забруднень вуглеводнями. Тому справедливим є висновок, що для поверхонь c-Si , отриманих сколюванням навіть у високому і надвисокому вакуумі, є характерним формування вуглецево-кисневих покриттів адсорбатів. Це необхідно враховувати при розробці тонкоплівкових наноелектронних технологій на основі кремнію, навіть коли вони орієнтовані на технологічні процеси у високому та надвисокому вакуумі.

Очевидно, що відсутність плівки адсорбованих газів на АЧП після її одержання тим або іншим

методом, можна гарантувати тільки в тому випадку, якщо тривалість експерименту, чи технологічного циклу є меншою за час осадження одного шару (моношару) атмосфери залишкових газів. Практично цього можна досягти в умовах НВВ при $P \leq 10^{-9}$ Тор, при тривалості експерименту $\cong 0,5-1$ година. В цьому випадку число частинок залишкових газів, які досягають поверхні, становить не більше декількох часток моношару $\cong 0,05-0,1$. Ці вимоги легко оцінити, виходячи із кінетичної теорії газів, оскільки кількість молекул, які досягають 1 см^2 поверхні за 1 с (n , мол. $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$):

$$n = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{P}{(T \cdot M)^{1/2}}, \quad (6)$$

де k – стала Больцмана, m – маса, а M – молекулярна вага молекул, T – температура газу (К), P – тиск газу в (Тор). Відповідно, мінімальний час необхідний для формування моношару адсорбату на поверхні зразка, (с):

$$t = \frac{N}{\alpha \cdot n} = \frac{N \cdot (T \cdot M)^{1/2}}{\alpha \cdot 3,513 \cdot 10^{22} \cdot P}, \quad (7)$$

де N – кількість молекул в щільно упакованому адсорбованому моношарі, α – коефіцієнт прилипання молекул до поверхні ($\alpha \leq 1$). Якщо всі досягаючі поверхню молекули адсорбуються на ній, тоді $\alpha = 1$. Кількість молекул N в такому повністю заповненому щільно упакованому шарі залежить від розмірів адсорбованих частинок і становить для молекул: H_2O , CH_4 , CO_2 приблизно $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; CO , O_2 , N_2 і Ar $\cong 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ і H_2 , He $\cong 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [10]. При $M = 28-29$ – "середній молекулярній вазі" основних залишкових газів (CO , H_2 , N_2) вакуумних систем з безмасляними засобами відкачування і кімнатній температурі та приймаючи число частинок в моношарі приблизно рівним $8 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15} \text{ ат./см}^2$, отримаємо, що згідно (7) час формування моношару адсорбату можна оцінити як:

$$t_m \cong \frac{3}{\alpha} \cdot 10^{-6} \cdot P^{-1} \quad (8)$$

Час адсорбції моношару (t_m , с) є обернено пропорційний тиску залишкових газів (P , Тор). Так наприклад, час адсорбції моношару при $\alpha = 1$ становить приблизно 3 с – при $P = 1 \cdot 10^{-6}$ Тор, майже 1 годину ($\cong 51 \text{ хв.}$) – $P = 10^{-9}$ Тор та $8,1$ години – $P = 10^{-10}$ Тор. Це означає, що якщо всі частинки газу, які досягають поверхні, дійсно "прилипають" до неї, то для її забруднення на декілька процентів моношару адсорбату ($\theta = 0,05-0,1$ – ступінь покриття) за час експерименту $t = 0,5-1$ година необхідний вакуум $1 \cdot 10^{-9} - 10^{-10}$ Тор і кращий. Хоча ці припущення відносяться до найбільш жорстких несприятливих умов, оскільки $\alpha \leq 1$, однак, вони мають сенс, так як багато поверхонь напівпровідників легко реагують з воднем та моноокисом вуглецю – основним компонентом атмосфери залишкових газів НВВ камер з безмасляними засобами отримання вакууму. Отже, такі жорсткі умови є справедливими, і є потреба дотримання вакуумних умов – $P = 10^{-9} - 10^{-10}$ Тор в напівпровідникових нано- та мікроелектронних

технологіях.

Таким чином, мінімальний час за який може сформуватись моношар адсорбату при парціальному тиску CO $5 \cdot 10^{-9}$ Тор і $\alpha = 1$ становить $\cong 7 \text{ хв.}$ Однак, в реальних умовах експерименту цей час, значно більший, оскільки $\alpha \ll 1$. Зокрема, за даними [1,10] для Ge і Si коефіцієнт прилипання O_2 становить $10^{-1} - 10^{-3}$. Оцінений нами за формулами (5)-(7) та експериментальними кінетиками формування моношару ($\cong 4$ год) з виходом кривих I_C/I_{Si} , I_O/I_{Si} , I_O/I_C на насичення для c-Si(111) при адсорбції CO інтегральний $\alpha = 2,9 \cdot 10^{-2}$.

Товщини тонкоплівкових покриттів розраховувалась за результатами ОЕС на основі методики вперше запропонованої в [12,13]. Необхідним наближенням у цьому випадку є те, що при наявності кількох різних шарів адсорбатів на поверхні кристалу, кожен з них характеризується певною ефективною товщиною як неперервна гомогенна плівка. Внаслідок цього, наприклад, для аналізу композиції моноадсорбент – моноадсорбат достатньо системи двох рівнянь з якої можна вирахувати ефективну товщину шару адсорбату. Товщина такого покриття (кількість моношарів) оцінюється як ефективна товщина поділена на товщину моношару. Модельне представлення квазімоношарового покриття наведено на рис. 5. Вибір моделі зумовлено

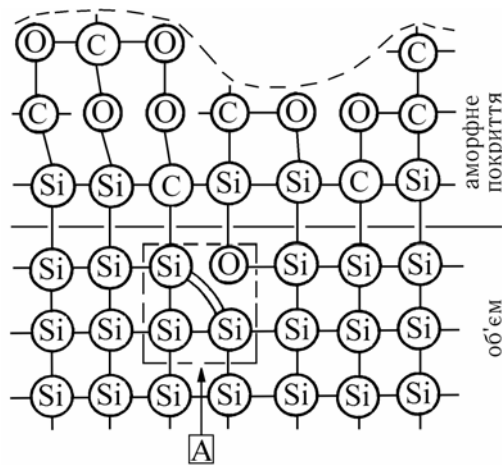


Рис. 5. Модельне представлення квазімоношарової міжфазової границі сформованої на поверхні монокристалічного кремнію: 1 - кристал Si з моделлю A($\text{V}_{\text{Si}}\text{O}$) - центру; 2 - шар адсорбату $\text{a-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ (система $\text{a-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$).

тим, що поверхня сколювання c-Si(111) не є атомно-гладкою і на ній присутні як підняті, так і опущені атоми Si, а також мають місце адсорбційно-дифузійні процеси.

2.3. Ефективна товщина та кількісний компонентний склад міжфазових границь. На основі аналізу адсорбційних покриттів на АЧП c-Si(111) методом ОЕС необхідно допустити, що реальний поверхневий шар представляє собою суміш окислів кремнію SiO_x [1-5], і атомів вуглецю на c-Si, тобто досліджується система $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$, причому

верхнє покриття $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ можна вважати аморфним $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ [4,14].

Якщо в покритті і підкладці міститься один і той же елемент (Si) задача ускладнюється, оскільки в струм оже-електронів цього елемента дають вклад відповідно дві складових у невизначеній пропорції.

Але при аналізі вищезгаданої системи задача полегшується тим, що підкладка $c\text{-Si}$ і окисел Si_yO_x характеризуються різними енергіями оже-піків Si (92 eV і 76 eV, відповідно). Тому, амплітуди оже-піків для системи покриття – підкладка $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$ можуть бути подані у вигляді:

$$\begin{aligned} I_{\text{Si}(76)} &= N_{\text{Si}(\text{вб.})} \times S_{\text{Si}} \times I_{\text{Ag}} \times (1 - \exp(-h/\lambda_{\text{Si}(76)})) \\ I_{\text{O}} &= N_{\text{O}} \times S_{\text{O}} \times I_{\text{Ag}} \times (1 - \exp(-h/\lambda_{\text{O}})) \\ I_{\text{C}} &= N_{\text{C}} \times S_{\text{C}} \times I_{\text{Ag}} \times (1 - \exp(-h/\lambda_{\text{C}})) \\ I_{\text{Si}(92)} &= N_{\text{Si}(\text{hp.})} \times S_{\text{Si}} \times I_{\text{Ag}} \times (1 - \exp(-h/\lambda_{\text{Si}(92)})) \\ N_{\text{Si}(\text{вб.})} + N_{\text{O}} + N_{\text{C}} &= 1 \\ N_{\text{Si}(\text{hp.})} &= 1 \end{aligned} \quad (9)$$

де N_i – концентрації елементів у відносних одиницях, S_i – відповідні коефіцієнти елементної чутливості, I_{Ag} – амплітуда оже-піку еталону (Ag), λ_i – відповідні довжини вільного пробігу оже-електронів в матеріалі покриття, h – товщина покриваючого шару.

Оскільки для оцінки товщини покриття використовуються амплітуди оже-піків, отримані в одному

циклі вимірювання, то можливим є виключення невідомих інтенсивностей I_{Ag} і нормування амплітуд оже-піків I_i на амплітуду оже-піку підкладки $I_{\text{Si}(92)}$. В результаті отримуємо рівняння:

$$\left\{ \frac{I_{\text{Si}(76)}}{I_{\text{Si}(92)}} \times \frac{\exp(-h/\lambda_{\text{Si}(92)})}{[1 - \exp(-h/\lambda_{\text{Si}(76)})]} + \frac{I_{\text{O}} \times S_{\text{Si}}}{I_{\text{Si}(92)} \times S_{\text{O}}} \times \frac{\exp(-h/\lambda_{\text{Si}(92)})}{[1 - \exp(-h/\lambda_{\text{O}})]} + \frac{I_{\text{C}} \times S_{\text{Si}}}{I_{\text{Si}(92)} \times S_{\text{C}}} \times \frac{\exp(-h/\lambda_{\text{Si}(92)})}{[1 - \exp(-h/\lambda_{\text{C}})]} \right\} \times N_{\text{Si}(\text{hp.})} = 1 \quad (10)$$

Невідомим параметром рівняння (10) є шукана товщина покриваючого підкладки шару h (нм). Довжина вільного пробігу оже-електронів з різними енергіями (76 eV), (92 eV), (272 eV), (508 eV) у матеріалі покриття отримується з відповідних рівнянь [15], кількісний склад покриття в наближенні гомогенності розраховується методом чистих стандартів з матричними поправками [15].

Кількісний оже-аналіз складу поверхонь $c\text{-Si}$ проведений на основі експериментальних оже-спектрів. Для цього використаний метод чистих стандартів з матричними поправками [15], який вперше запропонований в [16]. Аналіз проведений виходячи з умови, що реальна міжфазова границя являє собою аморфну суміш кремнію, кисню та вуглецю – система $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ на кремнії. Розв'язання системи рівнянь, які пов'язують амплітуди оже-піків компонент покриття $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$ та глибини виходу відповідаючих їм оже-електронів (9), (10) дозволили оцінити ефективні товщини тонкоплівкових покриттів $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$, прийнявши товщину моношарового покриття $\text{Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ рівною 0,25 нм [17], а також їх склад. Отримані ефективні товщини покриттів та їх склад наведені в таблиці 2.

Розраховані ефективні товщини покриттів $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ отримані в плоскій гомогенній моделі, в якій складний рельєф поверхні сколювання $c\text{-Si}$ не врахований. Тому, можливо, отримані дещо завищені ефективні товщини покриттів. Присутність в покриттях вуглецю у великій кількості підтверджує складність рельєфу і велику ефективну площу адсорбуючих поверхонь $c\text{-Si}$, яка в площині зондування променя "сприймається" як плоска. З тої причини, отриманий дещо високий процентний вміст вуглецю в покриттях на поверхнях сколювання $c\text{-Si}(111)$ in situ.

2.4. Вплив електронного опромінення на формування міжфазових границь. Для уникнення впливу на кінетику формування міжфазової границі електронно-стимульованих процесів, зумовлених зондуючим променем, кожний наступний оже-спектр записувався в новій точці поверхні зразка з контрольним записом спектру в точках вже зондованих. Крім того, струм зондування променя $\cong 0,5 \mu\text{A}$ ($j_p \cong 10^3 \text{ A/m}^2$) вибирався меншим, ніж граничне значення ($\cong 1 \mu\text{A}$) зміни характеру зв'язку адсорбат-адсорбент при адсорбції кисню на поверхнях $\text{Si}(100)$ і $\text{Si}(111)$ [2].

Кінетика електронно-стимульованих процесів, що проходять під дією зондуєчого променя ($E_p = 3$ кеВ, $j_p \approx 10^3$ А/м², $t \leq 70$ хв) на поверхнях НВС с-Si(111), з шаром адсорбованим у НВВ і експонованих до лабораторної атмосфери наведена на рис. 6.

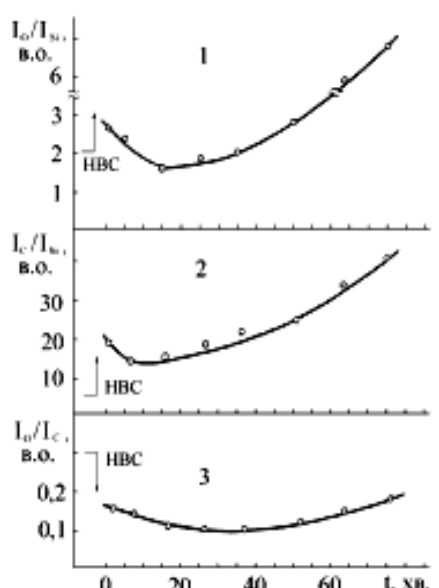


Рис. 6. Кінетика електронно-стимульованих процесів на поверхнях надвисоко-вакуумного сколу (НВС) с-Si(111), з моношаром адсорбату, сформованим у НВВ, експонованих до лабораторної атмосфери ($t_{\text{експоз.}} = 15$ хв). Стрілками вказано характер зміни відповідних відношень при експозиції на повітрі.

Протягом перших 15 хв опромінення спостерігається "очистка" поверхні від адсорбованого шару із зменшенням відношень I_0/I_{Si} та I_c/I_{Si} (рис. 6). При цьому десорбція кисню, адсорбованого на повітрі, продовжується протягом 35 хв. Про це свідчить кінетика відношення I_0/I_c , а також енергетичний зсув піку Si(L_{2,3}VV) від 88 еВ до 90 еВ в процесі опромінення. Подібний характер очищення відомий для поверхонь Si, покритих природним окислом SiO₂, однак у цьому випадку він пов'язаний з деструкцією окислу ($E_p = 2$ кеВ, $j_p = 20$ А/м² і $E_p = 0,3-1$ кеВ, $j_p = 10^3-10^5$ А/м² [18]), а також спостерігався нами на СТС кремнію. При цьому одним з факторів, який лімітує швидкість зміни елементного складу поверхні SiO₂ є процес десорбції кисню.

На відміну [6,18], де процеси стимульовані електронним променем приводять до незворотних змін на поверхні Si з природним окислом, що спостерігалось протягом 40 хв. від початку опромінення, у нашому випадку спостерігається наступний ріст адсорбованого шару для $t_{\text{опромін.}} > 40$ хв. Очевидно, останнє зумовлене перебудовою шару a-Si_yO_xC_{1-x-y}, адсорбованого на поверхні с-Si, що пов'язане з трансформацією зв'язків, характерних для "первинного" адсорбату, під дією опромінення. В результаті на поверхні збільшується концентрація вільних ненасичених зв'язків, що сприяє подальшому перебігу адсорбційних процесів за участю молекул

СО газової атмосфери НВВ камери.

2.5. Обговорення результатів. Дослідження взаємодій на поверхні с-Si(111) при формуванні міжфазової границі у високому вакуумі і з'ясування фазово-елементного складу поверхонь із застосуванням поверхнево-чутливих методів, сприяє прогресу кремнієвих технологій в галузі нано-і мікроелектроніки.

Очевидно, що всі наведені вище адсорбційні особливості поверхонь сколів с-Si обумовлені кристалічною структурою і характеристиками електронного спектру його поверхні. В кремнії, як і в інших напівпровідниках з алмазоподібною ґраткою, зв'язки між атомами визначаються тетраедричною симетрією і мають sp³-гібридну композицію. Всі чотири зв'язки еквівалентні і рівнонасичені. Утворення вільної поверхні приводить до втрати на ній тетраедричної симетрії і появи обірваних валентностей (по одній на атом для грані (111)). Наявність останніх викликає сильне збурення всіх гібридних зв'язків, що тягне за собою зміну їх композиції і одночасно приводить до зниження енергії. Це обумовлює перебудову ґратки на поверхні (2×1) і зміну електронного і фононного спектрів. В результаті, концентрація поверхневих електронних станів (ПЕС) на АЧП с-Si є дуже високою – 10¹⁴-10¹⁵ см⁻², вони групуються в дві зони ПЕС, розділені енергетичною щільністю 0,2 еВ [162] і на яких відбувається адсорбція.

Залежно від того, чим є адсорбат по відношенню до с-Si донором чи акцептором, він взаємодіє з орбіталами пустих або заповнених ПЕС, зменшуючи їх концентрацію. У випадку структури 2×1 с-Si(111), яка утворюється при сколюванні, в якості адсорбційних центрів здатні виступати як атоми із обірваною s-орбітальною (заповненою) – припідняті, так і p-оболонкою (пустою) – опущені [1]. Тобто, як для кисню (активний акцептор), так і моноокису вуглецю (донор або акцептор) [19] існує можливість адсорбуватись на поверхні сколу кремнію з утворенням міцних хімічних зв'язків. Спостережувана, згідно ОЕС, тенденція до селективності поверхонь с-Si відносно адсорбції кисню, з точки зору енергетики зв'язків, є вигіднішою. Атомний радіус с-Si при четвертій координації і ковалентному зв'язку становить 1,175 Å (іонний радіус Si⁴⁺ – 0,39 Å) [20].

Внаслідок великого радіусу атома кремнію заряд його ядра екранований, тому кремній має тенденцію віддавати свої валентні електрони, зокрема, кисню. У зв'язку з цим електронегативність кремнію значно менша, ніж у його найближчого аналога вуглецю і близька до такої як в металів IV групи (C – 2,5; Si – 1,8; Sn – 1,7; Pb – 1,5). Міцність деяких зв'язків Si (в ккал/моль): Si-O – 88,2 ккал/моль, тоді як Si-C – 69,3; Si-H – 70,4; а Si-Si – всього 42,2 (1 еВ/молекулу = 23,06 ккал/моль). Подібні зв'язки у випадку вуглецю: C-O – 84,0 ккал/моль, C-C – 83,1; C-H – 98,8. Значна міцність зв'язку Si-O обумовлює основні риси адсорбційної активності кремнію, зокрема, велику кількість окисних станів, таких як Si₃-Si-O; Si₂-Si-O₂; Si-Si-O₃; Si-O₄ [6]. Відомо, що кисень при адсорбції

на АЧП кремнію (коефіцієнт прилипання $\cong 10^{-3}-10^{-1}$ [1]) утворює аморфний шар SiO_x , який складається з різних сполук Si і змінює спектр ПЕС. Зв'язок Si-Si набагато слабший, ніж зв'язок C-C і ланцюжки з атомів кремнію розриваються набагато легше, ніж вуглецеві, особливо якщо є можливість утворення зв'язку Si-O_x. Сила зв'язку Si-Si на поверхні послаблена внаслідок регібридизації і перекачування частини електронної густини валентного Si-Si зв'язку в більш сильний зв'язок Si-O [1,2,10]. Важливим є порівняння полярності деяких зв'язків Si і C. Ступінь "іонності" зв'язків Si-O (50 %), Si-C (12 %); Si-H (2,5 %); C-O (22 %); C-H (4 %).

Багатофазність поверхонь c-Si після хімічного травлення, промивання в дистильованій воді просушування та зберігання на повітрі, добре вивчена [10,21]. Відмічається присутність в тонкоплівкових окисних покриттях товщиною 20-30 Å як SiO_2 так і SiO_x фаз. Однак, в моноокисній фазі гібридні орбіталі Si в молекулах SiO відповідають π - і σ -зв'язкам, подібно як в молекулі CO, і утворення стійкої тримірної фази SiO неможливо. Те, що називають моноокисом, швидше всього є сумішшю SiO_2 з надлишком Si. Природні окисні покриття реальної поверхні c-Si представляють собою аморфні плівки, утворені повними і неповними тетраедрами SiO_x ($1 < x \leq 4$), а їх товщина залежить від умов травлення та експозиції на повітрі. Окисні плівки сильно насичені молекулами води і гідроксильними та гібридними групами, які різними способами входять в їх склад. Вода може бути зв'язана з атомами Si координаційними зв'язками, знаходиться в порах окису крім того, наявні молекули води пов'язані з гідратованими поверхнями c-Si водневими зв'язками [10].

В [22] методом РФЕС встановлено, що після хімічного травлення c-Si у водному розчині HF, крім видалення природних окислів, спостерігається збільшення товщин вуглецевмісних забруднень з ≈ 3 до 9 Å, і які складаються в основному з вуглеводнів (CH_x). Склад поверхневих покриттів і їх товщина залежать від методу отримання та обробки поверхонь c-Si. Пластили c-Si, які перед завантаженням оброблялись в киплячому трихлоретилені, потім хімічно травились в 0,01 мол. розчині CrO_3 в HF і промивались в бідистильованій воді містять значно менше вуглецевих забруднень (c-Si*, табл. 2). Отримані результати, добре корелюють з подібними, отриманими іншими методами для c-Si. Так в [22] методом ВІМС досліджено склад поверхневих забруднень c-Si хімічно травленого в HF і промитого в дистильованій воді. Аналіз проводився в НВВ при малій швидкості розпилення поверхні $\cong 1$ Å/хв. В спектрах ВІМС для c-Si, які поміщались в апарат безпосередньо зразу ж після процедур травлення, промивання і просушування присутні хімічні елементи і сполуки, які вказують на те, що зразки все таки є сильно окисленими і забрудненими гідрокarbonатами. Про це свідчать піки іонів O⁻, OH⁻,

SiOH⁻, і SiO₂⁻, разом з піками C⁻, C₂⁻, CH⁻, C₂H₂⁻. Після іонного стравлювання шару $\cong 15$ Å інтенсивність усіх цих піків зменшується майже в два рази, окрім галогенних (F⁻, Cl⁻).

В [6,23], вивчаючи окисли на поверхні c-Si, встановлено: стехіометрія природнього окислу відрізняється від очікуваного SiO_2 і відповідає формулі $\text{Si}_{1,2}\text{O}$; всі поверхні c-Si, окрім окислів, містять також забруднення вуглецю і фтору, які потрапляють на поверхню при механічних обробках і хімічному травленні. Тобто на реальній поверхні c-Si завжди присутня аморфна суміш з Si-O-C [4,14,24].

IV. Висновки

Оже-електронною та мас-спектроскопією встановлено, що для поверхонь c-Si(111) отриманих сколюванням навіть у високому і надвисокому вакуумі є характерним формування аморфних вуглецево-кисневих покриттів адсорбатів $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$.

На поверхнях c-Si(111), одержаних сколюванням у високому вакуумі встановлена присутність кристалічної фази атомарно-чистого кремнію при часах експозиції поверхонь сколювання протягом $t \leq 1-2$ год. у високому вакуумі, а також формування фаз кремній-киснево-вуглецевих аморфних тонкоплівкових покриттів $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ при $t_{\text{експоз.}} \geq 3,5-4$ год.

Реальна поверхня c-Si експонована тривалий час на повітрі не є гомогенною вона містить аморфні тонкоплівкові покриття з окислів кремнію і адсорбатів. На реальних поверхнях c-Si експонованих на повітрі встановлено: для свіжосколотих (СВС) поверхонь (час експозиції $t_{\text{експоз.}} \leq 15$ хв.) характерним є кремній, слабозв'язаний з киснем, а для поверхонь старих сколів (СТС) ($t_{\text{експоз.}} \geq 3-5$ діб) характерним є кремній, який перебуває у сильно-зв'язаному з киснем стані, а також в обох випадках присутній вуглець, що в цілому формує фазу аморфних тонкоплівкових покриттів $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ з ефективними товщинами $\leq 0,86$ нм. Крім того, в деяких точках таких поверхонь присутні сліди хлору, фтору та азоту.

Поверхня c-Si(111) "пасивована" в атмосфері залишкових газів НВВ камери шаром $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ стає більш сприйнятливою до забруднень вуглеводнями (гідрокarbonатами).

Електронне опромінення спричинює початково заповнення електронних пасток та деструкцію шару $a\text{-Si}_y\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$ з утворенням нових центрів адсорбції. В результаті на поверхні збільшується концентрація вільних ненасичених зв'язків, що сприяє подальшому перебігу адсорбційних процесів за участю молекул газової атмосфери НВВ камери.

- [1] Б.А. Нестеренко, В.Г. Ляпин, *Фазовые переходы на свободных гранях и межфазовых границах в полупроводниках*, К.: Наукова думка (1990).
- [2] H. Ibach, J.E. Rowe, Electronic Transitions of Oxygen Adsorbed on Clean Silicon (111) and (100) Surfaces // *Phys. Rev.* **9**(4), pp. 1951-1957 (1974).
- [3] P.V. Galiy, T.I. Lesiv, L.S. Monastyrskii, T.M. Nenchuk, I.B. Olenych, Surface Investigations of Nanostructured Porous Silicon // *Thin Solid Films*, **318**(2), pp. 113-116 (1998).
- [4] П.В. Галій, Електронно-емісійна спектроскопія поверхонь поруватого кремнію // *Український фізичний журнал*, **45**(8), с. 985-993 (2000).
- [5] H. Errehaz, Ph. Sonnet, C. Minot, Initial stage of NH₃ adsorption on Si(111)-7×7 // *Surface Sci.* **454-456**, pp. 358-362 (2000).
- [6] T. Bekkay, E. Sacher, A. Yelon, Surface Reactions During the Argon Ion Sputter Cleaning of Surface Oxidized Crystalline Silicon (111) // *Surface Sci.* **217**(1-2), pp. L377-L381 (1989).
- [7] Р. Моррисон, Р. Бойд. *Органическая химия*, М: Мир (1974).
- [8] G.F. Weston, Measurement of ultra-high vacuum. Partial pressure measurements // *Vacuum*. **30**(2), pp. 49-67 (1979).
- [9] Л.Н. Розанов. *Вакуумная техника*, М.: Высшая школа (1990).
- [10] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, М.: Наука (1978).
- [11] С.Ю. Булаченко, М.Л. Зосім, П.В. Мельник, М.Г. Находкін, СТМ-зображення залишкових атомів на поверхні Si(111) 7×7 та можливість дослідження атомів на дні кутових ям // *Український фізичний журнал*, **43**(11), сс. 1465-1468 (1998).
- [12] C.C. Chang, General Formalism for Quantitative Auger Analysis // *Surface Sci.* **48**(1), pp. 9-21 (1975).
- [13] O. Millo, A. Many, Y. Goldstein, Quantitative Analysis of Adsorbed Layers by Auger Electron Spectroscopy // *Journ. Vacuum Sci. and Technol.* **7**(4), pp. 2688-2694 (1989).
- [14] P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, J.M. Stakhira, Thermostimulated Exoelectron Studies of Porous Silicon // *Phys. Status Solidi (b)* **212**(1), pp. R7-R8 (1999).
- [15] П.В. Галій, Т.М. Ненчук, Визначення відносних поверхневих концентрацій компонент гомогенних сполук за відносною інтенсивністю оже-піків хімічних елементів // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, **32**, сс. 112-122 (1999).
- [16] М.Ю. Барбашов, В.А. Горелик, О.Д. Протопопов, Количественный оже-анализ гомогенных систем // *Электронная техника. Сер. 8*, **2**(80)-**3**(81), сс. 141-152 (1980).
- [17] С.С. Гельбух, В.Н. Гусятников, Использование оже-спектроскопии для анализа состава поверхности полупроводников после УФ-озоновой очистки // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **4**, сс. 41-44 (1995).
- [18] Н.А. Цаль, Деструкция диэлектрических соединений под действием электронной бомбардировки, **3**(198), М.: ЦНИИ "Электроника" (1979).
- [19] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов, *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях*, М.: Наука (1991).
- [20] Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*, М.: Высшая школа (1973).
- [21] P.V. Galiy, T.N. Nenchuk, J.M. Stakhira, J.M. Spitkovsky, Dislocations and Exoemission Properties of Silicon // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **8**, сс. 61-65 (1993).
- [22] В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, Л.А. Вьюков, А.М. Маркеев, Ю.Ю. Лебединский, О.И. Науменко, Низкотемпературное фотонно-индуцированное удаление углерода с поверхности кремния // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **1** сс. 22-28 (1995).
- [23] R. Stuck and P. Siffert, Characterization of Silicon by Ion Beam Techniques // *Prog. Crystal Growth and Charact.* **8**(1), pp. 11-57 (1984).
- [24] Е.В. Жованник, В.С. Куликаускас, И.Н. Николаев, Структура переходной области Pb-(111)Si при лазерном напылении палладия // *Физика и химия обработки материалов*, **5**, сс. 48-52 (1998).

П.В. Галій, Т.М. Ненчук

P.V. Galiy, T.M. Nenchuk

Formation of Interphase Boundaries on Surfaces Split of Silicon Monocrystalline

*Ivan Franko Lviv National University, physics department,
50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, galiy@wups.lviv.ua*

By both methods Auger-electron and mass-spectrometry is research kinetics of shaping of the interphase boundaries on surfaces split of monocrystalline silicon (c-Si), obtained in high vacuum (*in situ*), which the camera inspected mass-spectrometry contact to atmosphere of residual gases superhigh vacuum camera. An investigated element-phase structure of surfaces split c-Si (111) in a dependence from an exposure time in high vacuum and from a dose of an electronic exposure, and also exposure on an air. The conclusion about presence of thin-film coatings adsorbent on surfaces split *in situ* is made. By methods quantitative Auger-electron spectrometry estimate quantitative component structure of the interphase boundaries and effective thicknesses.