

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГРУБЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ Si(100), ИНДУЦИРОВАННОГО АДСОРБЦИЕЙ КИСЛОРОДА ВБЛИЗИ ПОРОГА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО ОКСИДА

В. Д. Борман, Ю. Ю. Лебединский, В. И. Троян*

*Московский государственный инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 ноября 1997 г.

Приведены результаты исследования процессов на поверхности кремния Si(100), взаимодействующего с кислородом вблизи порога зародышеобразования твердого оксида, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показано, что порог зародышеобразования является границей областей температур и давлений кислорода, в которых имеют место фазовый переход образования субмонослойного оксида и переход огрубления, индуцируемый адсорбцией кислорода. Обнаружено, что вблизи порога зародышеобразования на поверхности, покрытой хемосорбированным кислородом, образуются как стохастический шероховатый рельеф, так и квазипериодические структуры. Возникновение шероховатого рельефа при адсорбции кислорода проанализировано в рамках теории фазовых переходов как результат конденсации вакансий. Предложена модель, позволяющая описать качественно, а в некоторых случаях и количественно, динамику процессов на поверхности вблизи порога зародышеобразования.

1. ВВЕДЕНИЕ

Явления, имеющие место при взаимодействии кислорода с поверхностью кремния, вызывают в настоящее время повышенный интерес как с точки зрения фундаментальной науки [1–6], так и в силу многочисленных технологических приложений [7–10]. Известно [11–16], что образование субмонослойного оксида на поверхности Si протекает как фазовый переход первого рода (ФП1). При увеличении температуры вблизи порога зародышеобразования наблюдается переход от образования твердого оксида к образованию летучего оксида SiO [6, 15]. Уход кислорода с поверхности в составе летучего оксида приводит к уменьшению степени заполнения θ_{ch} поверхности хемосорбированным кислородом, и при величине θ_{ch} меньше пороговой θ_{th} фазовый переход окисления прекращается.

Выполненные недавно исследования показали, что общая картина процессов на поверхности кремния при взаимодействии с кислородом вблизи порога зародышеобразования может быть достаточно сложной. Так, наблюдения с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии показали, что при малой экспозиции ($\theta_{ch} \approx 10^{-2}$) кремния в кислороде при комнатной температуре на поверхности Si возникают дефекты, которые выглядят как вакансии, их кластеры и адсорбированные атомы кристалла [17, 18]. При повышенных температурах ($T = 800\text{--}950$ К) и низких давлениях кислорода $p = 10^{-7}\text{--}10^{-8}$ Торр поверхность террас становится шероховатой в атомном

*E-mail: borman@bvd.mephi.ru

масштабе [1, 3, 19]. Известно, что в этих условиях на поверхности кремния образуется лишь десорбирующийся летучий оксид SiO [6]. Поэтому в области высоких температур и низких давлений на поверхности имеет место, по-видимому, переход огрубления. В связи с этим возникает вопрос, является ли порог зародышеобразования лишь границей области p, T , где образуется твердый оксид, или же это граница между областями, где наблюдаются ФП окисления и переход огрубления поверхности.

Принято считать, что причиной возникновения вакансий на поверхности Si является уход атомов кристалла в составе десорбирующихся молекул SiO [1]. Однако при температурах $T = 300$ К скорость десорбции SiO ничтожна (энергия активации десорбции SiO равна $E = 3.5$ эВ [6]), что не позволяет объяснить, используя этот механизм, наблюдаемое в [17, 18] появление вакансий при $T = 300$ К. Другой возможный механизм образования вакансий предложен нами в [20]. Согласно [20], взаимодействие притяжения между адатомами кислорода и вакансиями приводит к уменьшению энергии образования вакансий (E_v) на величину ΔE ($\Delta E < 0$), пропорциональную концентрации кислорода ($|\Delta E| \propto \theta_{ch}$). Поэтому при росте величины θ_{ch} во время экспозиции в кислороде энергия E_v уменьшается и может быть близкой к температуре. Число вакансий при этом должно спонтанно возрастать без преодоления активационного барьера (вакансионная неустойчивость). Известное [21] взаимодействие притяжения между вакансиями в кристалле с дефектами при достаточной концентрации вакансий может привести к образованию вакансионных кластеров, наблюдаемых при $T = 300$ К [17, 18]. Однако в проведенных ранее опытах использованные для исследования морфологии поверхности методики сканирующей туннельной микроскопии и высоковакуумной отражательной электронной микроскопии не позволили контролировать концентрацию адсорбированного кислорода [2, 3, 17–19, 22]. Было высказано предположение [23, 24], что шероховатость поверхности возникает как результат конденсации вакансий, а глубина рельефа определяется числом сконденсировавшихся вакансий в приповерхностном слое в данной точке поверхности.

Из изложенного следует, что ясной картины процессов на поверхности кремния, взаимодействующего с кислородом, сегодня нет. Не ясны также природа порога зародышеобразования твердого оксида, механизма образования оксида, возникновения вакансий и огрубления поверхности.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования динамики образования субмонослойного оксида и шероховатого рельефа на поверхности Si(100) вблизи порога зародышеобразования. Шероховатый рельеф исследовался методом атомно-силовой микроскопии. Для контроля морфологии поверхности использовалась также методика растровой электронной микроскопии. Количество атомов кислорода на поверхности контролировалось с помощью методики, основанной на рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Эта методика позволяла исследовать динамику накопления хемосорбированного кислорода и образования оксида в режиме реального времени при экспозиции в кислороде.

Было установлено, что в исследованной области p, T вблизи порога зародышеобразования при увеличении температуры происходит последовательная смена режимов взаимодействия кремния с кислородом в узком интервале температур $\Delta T \sim 30$ К. Режим формирования твердого оксида сменяется окислением шероховатой поверхности, а затем имеет место образование шероховатого рельефа при отсутствии оксида (разд. 3). Положение порога зародышеобразования в исследованной области p и T установлено экспериментально по температурной зависимости характерного времени (τ_{ox}) образо-

вания твердого оксида. Вблизи порога зародышеобразования твердый оксид образуется с задержкой лишь после экспозиции в кислороде в течение времени t_{th} . При времени экспозиции $t < t_{th}$ на поверхности накапливается хемосорбированный кислород, а время t_{th} увеличивается при увеличении температуры. Установлено также, что шероховатый рельеф возникает на поверхности в присутствии адсорбированного кислорода. В отличие от предсказанного в работах [23, 24] узкого распределения шероховатостей по размерам обнаружено, что в определенных условиях наблюдаемый рельеф характеризуется редкими квазипериодическими глубокими ямами на фоне мелкокомасштабных флуктуаций поверхности.

Анализ процессов на поверхности кремния, взаимодействующего с кислородом, вблизи порога зародышеобразования приведен в разд. 4 и 5. Показано, что полученные в работе экспериментальные данные можно описать как результат конкуренции двух фазовых переходов. Это фазовый переход первого рода роста субмонослойного оксида и индуцированный адсорбцией кислорода фазовый переход огрубления поверхности. Для анализа динамики роста субмонослойного оксида вблизи порога зародышеобразования и определения температуры (давления) этого порога (разд. 4) использована феноменологическая теория Фольмера–Вебера–Зельдовича, в рамках которой было учтено диффузионное взаимодействие островков оксида и затенение ими поверхности [12, 16]. Динамика возникновения шероховатого рельефа анализируется в рамках теории, предложенной в работах [23, 24], как результат конденсации вакансий (разд. 5). Рассмотренная модель процессов на поверхности кремния вблизи порога зародышеобразования позволяет объяснить наблюдаемую смену режимов взаимодействия кислорода с кремнием и обнаруженные особенности рельефа поверхности.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты были выполнены на электронном спектрометре XSAM-800. Рентгеновские фотоэлектронные спектры возбуждались излучением линии K_{α} Mg-источника (1283.6 эВ). Разрешение спектрометра по линии $Au4f_{1/2}$ составляло 0.9 эВ. Калибровка энергетической шкалы проводилась по линии $C1s$ ($E_b = 284.6$ эВ). В качестве образца использовался кремний Si(100) n -типа размером $(4 \times 8 \times 0.3)$ мм³. Очистка образца проводилась стандартным способом. Непосредственно перед установкой образца в камеру спектрометра его поверхность химически очищалась в 5% HF. Перед измерениями образец отжигался в сверхвысоком вакууме в камере спектрометра (10^{-9} Торр, 1300 К). Такая подготовка позволила получить атомарно-чистую поверхность Si(100) в пределах чувствительности методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-спектроскопии.

Для проведения измерений в интервале температур 800–1200 К использовался прямой нагрев электрическим током, который пропускался через пластинку исследуемого кремния толщиной ≈ 300 мкм. Система стабилизации тока позволяла поддерживать температуру образца в процессе измерений с точностью ± 1 К. Эта точность поддержания температуры подтверждалась совпадением зависимостей от времени экспозиции полной интенсивности линий кислорода, полученных при близких, но отличных на $\Delta T = 1$ К температурах.

Методика проведения исследования кинетики начального окисления поверхности Si(100) основана на измерении зависимости максимума интенсивности пика кислорода

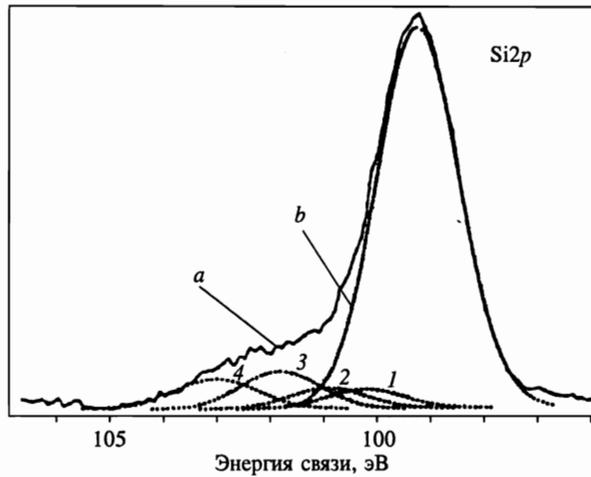


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si2p поверхности Si(100) в различных оксидных состояниях Si^{n+} ($n = 1-4$, пунктирные кривые 1, 2, 3, 4) после экспозиции в кислороде ($t = 100$ с, $p = 10^{-6}$ Торр, $T = 921$ К) (кривая a); b — чистая поверхность

O1s от времени при экспозиции в кислороде в режиме реального времени и достаточно подробно описана в [12]. Соотношение между измеряемыми величинами пиков линий O1s (I_{O}) и Si2p (I_{Si}) и концентрацией кислорода на поверхности Si(100) (калибровка) устанавливалось с использованием методики, описанной авторами в [12]. Дополнительным подтверждением правильности выбранной методики является совпадение наших экспериментальных результатов с данными работы [25], полученными частично в тех же условиях, что и в настоящей работе.

Образующаяся в результате взаимодействия кислорода с кремнием шероховатость поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии на приборе P4-SPM «Solver». Достигнутое пространственное разрешение в нормальном направлении составляло ± 0.3 нм и в плоскости — ± 1 нм. Угол отклонения поверхности образца от кристаллической поверхности (100) составлял не более 0.1° . Такая точность подтверждается изображением исходной поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (см. рис. 4a). Отметим, что достигнутое пространственное разрешение в нормальном направлении 0.3 нм не позволяло зарегистрировать атомные ступени на поверхности и 2D-островки оксида. Для исследования образующегося рельефа образцы, полученные в сверхвысоковакуумной камере электронного спектрометра, переносились в прибор P4-SPM. При этом их поверхность покрывалась оксидной пленкой толщиной < 2 нм. Величина 2 нм определяет возможности изучения коротковолновых флуктуаций высоты поверхности образующегося рельефа. Для контроля морфологии поверхности использовалась также методика растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп DSM-960).

Для определения состояний кислорода и кремния в процессе начального окисления использовались спектры высокого разрешения линий O1s и Si2p. Как и в [11, 13, 14, 25–28] было установлено, что вблизи поверхности атомы кремния находятся в четырех оксидных состояниях: Si^{n+} , $n = 1, 2, 3, 4$ (см. рис. 1, кривые a, b). Сравнение спектров Si2p, соответствующих чистой и экспонированной поверхностям (рис. 1), показывает,

что в последнем появляется плечо при больших энергиях связи относительно пика $\text{Si}2p$ чистого Si (99 эВ). Это плечо в соответствии с [14], и как видно из рис. 1, возникает вследствие нахождения атомов Si в различных оксидных состояниях: Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} . На рис. 1 пунктирные кривые соответствуют разложению спектра $\text{Si}2p$, как и в [14], по этим состояниям. В спектре кислорода линии $\text{O}1s$ с основным пиком 531.7 эВ при $T = 300$ К также наблюдалось плечо со стороны больших энергий связи. Разложение спектра $\text{O}1s$ на две гауссовы линии показывает, что плечо состоит из пика с энергией связи 533.5 эВ и интенсивностью приблизительно в четыре раза меньшей, чем у основного пика (531.7 эВ). Согласно интерпретации, приведенной в [29], эти два пика соответствуют оксидоподобному мостиковому кислороду и атомарному немостиковому кислороду.

Спектр $\text{Si}2p$, соответствующий этим же экспозициям кислорода ($\epsilon = 100$ Л, $1 \text{ Л} = 10^{-6}$ Торр·с) при комнатной температуре, подобен спектру, полученному на чистой поверхности Si с малым вкладом в интенсивность состояний Si^{1+} и Si^{2+} . Другими словами, при комнатной температуре и относительно малых экспозициях состояния Si^{4+} , соответствующие чистому оксиду SiO_2 , не появляются. При повышенных температурах спектр $\text{O}1s$ представляет собой почти симметричный пик с $E_b = 531.8$ эВ с малым крылом (наплывом) со стороны больших энергий связи. Одновременно в спектре $\text{Si}2p$ появляются состояния Si^{3+} и Si^{4+} (рис. 1), соответствующие оксиду кремния. Эти результаты находятся в согласии с результатами, полученными в [29]. Количество атомов кислорода, находящегося в оксидном и хемосорбированном состояниях, определялось по методике, описанной в [12]. Методика основана на измерении уменьшения интенсивности линии $\text{Si}2p$ при взаимодействии кислорода с поверхностью кремния. При субмонослойных покрытиях поверхности кислородом θ , когда толщина оксидной пленки значительно меньше длины свободного пробега $\text{Si}2p$ -фотоэлектронов, интенсивность I_{Si} линейно уменьшается с увеличением θ . Полагая, что интенсивности линий Si^{3+} и Si^{4+} , соответствующих оксидным состояниям кремния (см. рис. 1), уменьшаются за счет затенения кислородом в оксидном состоянии (θ_{ox}), а Si^{1+} и Si^{2+} — кислородом в хемосорбированном состоянии (θ_{ch}), нетрудно определить соотношение между количеством атомов кислорода, находящихся в хемосорбированном и оксидном состояниях. Таким образом, одновременное исследование линий $\text{Si}2p$ и $\text{O}1s$ позволяет определить количество атомов кислорода, находящихся в оксидном и хемосорбированном состояниях, а также атомов кремния в оксиде кремния.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты были проведены в области p и T вблизи порога зародышеобразования. Эта граница определялась нами экспериментально. В работах [30, 31] порог зародышеобразования твердого оксида устанавливался при достаточно высоких температурах $T > 1100$ К и давлениях $p > 10^{-5}$ Торр. В опытах [30] при переходе через эту границу образования оксида исчезала характерная для чистой поверхности кремния дифракционная картина, наблюдаемая с помощью дифракции медленных электронов. В дальнейшем было установлено, что при температурах вблизи этой границы с поверхности кремния десорбируется летучий оксид SiO, поток которого увеличивается при возрастании температуры [6]. Поэтому существование границы связывают с понижением степени заполнения поверхности хемосорбированным кислородом (θ_{ch}) до значений

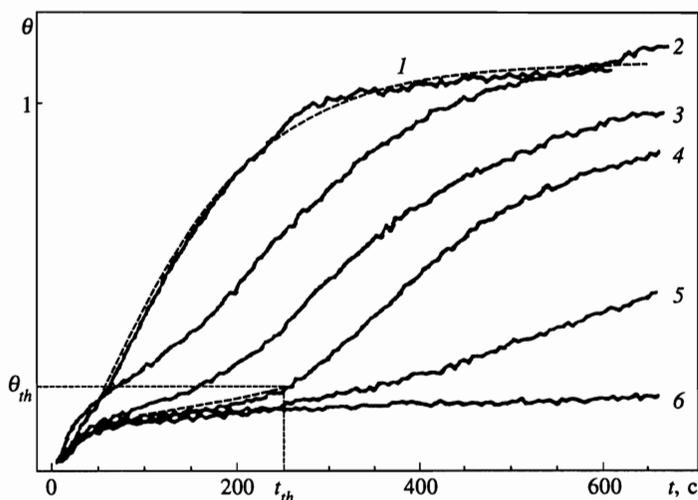


Рис. 2. Зависимость степени заполнения $\theta = \theta_{ch} + \theta_{ox}$ поверхности Si(100) кислородом от времени вблизи порога зародышеобразования ($p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр): 1 — 890 К; 2 — 906 К; 3 — 910 К; 4 — 912 К; 5 — 915 К; 6 — 925 К

меньше порогового (θ_{th}) из-за ухода атомов кислорода с поверхности в составе молекул SiO. Это подтверждается температурной зависимостью $p_{th}(T) = p_0 \exp(-E_0/T)$, где $E_0 = 3.80 \pm 0.2$ эВ [31] — энергия, близкая к энергии активации десорбции молекул SiO, равной $E = 3.5 \pm 0.1$ эВ [6, 32]. Здесь и далее в формулах мы положили постоянную Больцмана $k = 1$. Поскольку при приближении к порогу зародышеобразования уменьшается разность $\theta_{ch} - \theta_{th}$, можно ожидать в соответствии с теорией ФП1 уменьшения скорости роста оксидной фазы и резкого увеличения характерного времени τ_{ox} формирования на поверхности монослоя твердого оксида. В области температур и давлений, исследованной в настоящей работе ($T = 850\text{--}950$ К, $p = (4\text{--}10) \cdot 10^{-7}$ Торр), положение порога зародышеобразования не определено.

На рис. 2 представлены зависимости от времени экспозиции суммарной степени заполнения $\theta = \theta_{ch} + \theta_{ox}$ поверхности кремния кислородом в хемосорбированном и оксидном θ_{ox} состояниях при давлении кислорода $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр, полученные при значениях температуры в узком интервале $\Delta T \approx 35$ К. Видно, что при минимальной температуре $T = 890$ К в этом интервале с увеличением времени экспозиции величина θ достигает предельного значения. Это значение соответствует образованию на поверхности монослоя оксида ($\theta = \theta_{ox} \approx 1$, $\theta_{ch} \approx 0$), что подтверждается наблюдением состояний Si^{4+} , Si^{3+} окисленного кремния. Отметим, что коэффициент прилипания молекул кислорода к поверхности оксида кремния на три порядка меньше, чем для чистой поверхности кремния, поэтому наблюдаемое покрытие при $T = 890$ К и времени экспозиции $t = 800$ с определяется лишь оксидом, т. е. $\theta \approx \theta_{ox}$, а $\theta_{ch} \approx 0$. При максимальной температуре $T = 925$ К в исследуемом интервале за время экспозиции $t = 810$ с оксид на поверхности не образуется, а предельная степень заполнения поверхности хемосорбированным кислородом не превышает 0.15 ($\theta_{ox} \leq 0.15$). Поэтому температурный интервал 919–925 К, в котором происходит переход от режима формирования монослоя твердого оксида к режиму образования на поверхности слоя хемосорбированного кислорода с малой величиной θ_{ch} , является областью порога зародышеобразования твердого оксида

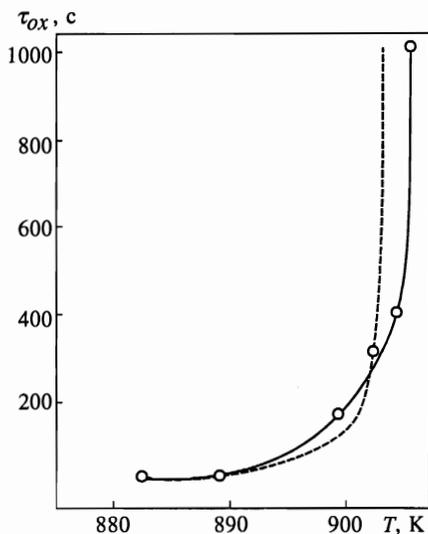


Рис. 3. Зависимость характерного времени окисления τ_{ox} от температуры при $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр. Штриховая кривая построена в соответствии с формулой (2)

при давлении $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр. При увеличении давления область порога зародышеобразования сдвигается в сторону больших температур. Это соответствует зависимости давления p_{th} порога зародышеобразования от температуры.

Отсутствие твердого оксида при максимальной в опытах температуре T_{max} может быть связано как с тем, что $T_{max} > T_{th}$ при данном давлении кислорода, так и с тем, что время наблюдения (максимальное время экспозиции) было меньше характерного времени τ_{ox} формирования монослоя оксида. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость от температуры времени τ_{ox} достижения суммарной степени заполнения величины $\theta = 0.7$. Время τ_{ox} мы определяли как характерное время формирования монослоя оксида. Из рисунка видно, что при приближении температуры к значению $T_{th} = 905$ К величина τ_{ox} резко увеличивается. Поэтому температуру $T_{th} = 905$ К можно считать температурой порога зародышеобразования при давлении $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр.

Как показали исследования спектров Si2p и O1s линий для области температур $902 < T < 920$ К, кислород на поверхности находится как в хемосорбированном, так и в оксидном состояниях, а сама поверхность становится шероховатой (см. рис. 4). В этой области температур окисление при экспозиции в кислороде приводит к необратимым изменениям морфологии поверхности. Повторное окисление поверхности в тех же режимах после удаления субмонослойного оксида стандартным методом нагрева при $T > 1200$ К в вакууме при $p = 10^{-9}$ Торр не дает воспроизведения зависимостей $\theta(t)$, представленных на рис. 2.

Отметим, что температура $T = 902$ К в пределах ошибки измерений совпадает с той, при которой наблюдается резкое увеличение времени формирования монослоя оксида ($T = 905$ К, см. рис. 3). Таким образом, вблизи порога зародышеобразования есть область температур, в которой одновременно образуется твердый оксид и формируется шероховатый рельеф поверхности. При меньших температурах образуется лишь твердый оксид на гладкой поверхности, а при бóльших — лишь шероховатый рельеф в условиях хемосорбции кислорода.

Обсудим теперь, как изменяется динамика накопления кислорода на поверхности

при переходе от максимальной температуры к минимальной в опытах вблизи порога

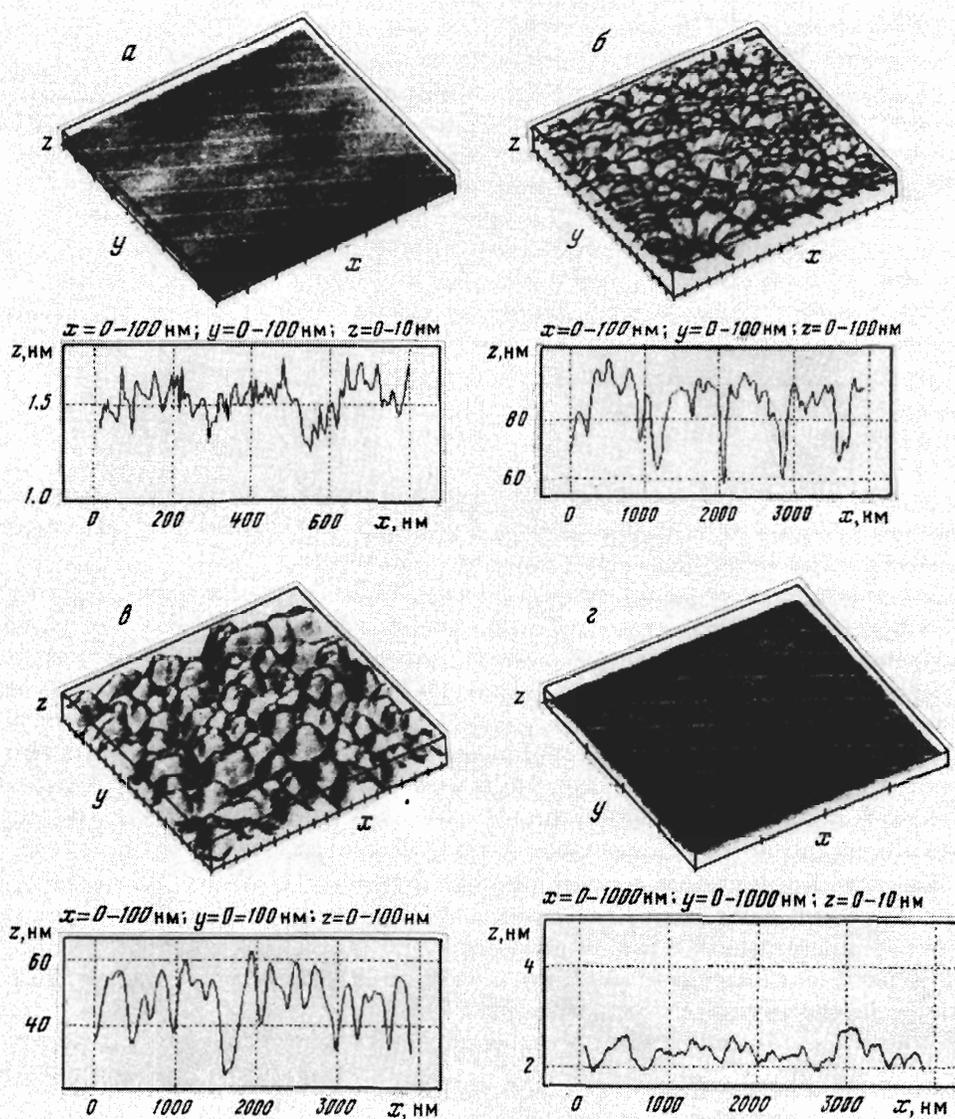


Рис. 4. Изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии, и профили шероховатости поверхности кремния Si(100) при давлении кислорода $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр: а — исходная поверхность; б-г — после прогрева в кислороде при температурах 915 К (б), 925 К (в), 945 К (г) зародышеобразования. Из рис. 2 следует, что при минимальной и максимальной температурах степень заполнения поверхности кислородом описывается кривыми $\theta(t)$ с

насыщением. При минимальной температуре зависимости $\theta(t)$ характеризуются временем τ_{ox} формирования монослоя оксида, а при минимальной температуре — временем τ_{ch} достижения стационарной концентрации хемосорбированного кислорода. Зависимости $\theta(t)$ при промежуточных температурах дополнительно характеризуется временем τ_{th} , при котором наблюдается резкое изменение скорости накопления кислорода. При временах экспозиции больших t_{th} на поверхности появляются состояния кремния (Si^{3+} , Si^{4+}), характерные для твердого оксида. Поэтому степень покрытия θ_{ch} , при которой наблюдается скачок скорости накопления, можно считать пороговым покрытием начала фазового перехода окисления кремния вблизи порога зародышеобразования. Отметим, что скорость накопления кислорода в начальный момент роста оксида при $t \geq t_{th}$ слабо зависит от температуры. Как видно из рис. 2, при увеличении температуры время t_{th} увеличивается.

Результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии поверхности Si(100) после экспозиции в кислороде в условиях опытов вблизи порога зародышеобразования приведены на рис. 4. Для исходно гладкой поверхности измеренное изменение высоты поверхности на длине сканирования $3 \cdot 10^3$ нм составляет 0.2–0.3 нм (см. рис. 4а), что не превышает величины пространственного разрешения прибора в нормальном направлении. Характерной особенностью рельефа поверхности после взаимодействия с кислородом при $p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр, $T = 925$ К и времени экспозиции $t = 800$ с являются почти периодически расположенные на поверхности кристалла редкие глубокие ямы на фоне мелкомасштабных флуктуаций высоты поверхности. Средняя глубина ям составляет $h \approx 30$ нм, а расстояние между ямами $l \approx 800$ нм. Шероховатый рельеф поверхности появляется после взаимодействия с кислородом во всей исследованной области порога зародышеобразования. Характерная высота рельефа на плоскости 4×4 мкм² составляет < 30 нм, а характерный линейный размер вдоль плоскости < 250 нм. При более высоких температурах $T > 940$ К поверхность после экспозиции в кислороде в пределах точности измерений остается гладкой (см. рис. 4).

Из изложенного следует, что вблизи порога зародышеобразования в опытах при постоянном давлении кислорода с увеличением температуры происходит последовательная смена режимов взаимодействия кислорода с поверхностью Si(100). Режим формирования твердого оксида на гладкой поверхности сменяется режимом образования оксида на шероховатой поверхности, а при дальнейшем повышении в исследованной области температур происходит лишь огрубление поверхности в присутствии хемосорбированного кислорода. Отметим также, что вблизи порога зародышеобразования оксид появляется не в начале экспозиции в кислороде, а с некоторой задержкой по времени t_{th} . До момента времени t_{th} кислород на поверхности накапливается лишь в хемосорбированном состоянии.

4. РОСТ СУБМОНОСЛОЙНОГО ОКСИДА ВБЛИЗИ ПОРОГА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Рост субмонослойного оксида на поверхности в рамках феноменологической теории Фолмера–Вебера–Зельдовича фазовых переходов первого рода был рассмотрен подробно в работах [12, 16]. Согласно представлениям, развитым в этих работах, образование субмонослойного оксида происходит путем $2D$ -роста островков, которые экспериментально наблюдались в ряде работ [14, 18, 25, 26, 32, 33]. Нормальный рост островков оксида можно не учитывать, так как коэффициент прилипания кислорода к поверх-

ности SiO_2 на три порядка меньше, чем для чистой поверхности $\text{Si}(100)$ [34]. Доставка адсорбированного кислорода к периметру островка происходит за счет поверхностной диффузии. Атомы кислорода захватываются островками оксида и одновременно в островки встраиваются атомы кристалла, находящиеся в избытке в его окружении. Поэтому скорость роста островков определяется пересыщением адсорбированного кислорода.

Фазовый переход образования субмонослойного оксида протекает при постоянном потоке кислорода из газа на поверхность. Из-за диффузионного взаимодействия островков через поле концентрации адсорбированного кислорода и затенения поверхности растущими островками критический размер островков увеличивается при увеличении времени экспозиции. Лимитирующим рост процессом является захват островками атомов кислорода. Следуя [12, 16], зависимость степени покрытия поверхности оксидом θ_{ox} от времени экспозиции t вблизи порога зародышеобразования при $\theta_{ch} \geq \theta_{th}$ можно записать в виде

$$\theta_{ox} = \left(1 - \frac{\theta_{th}}{\theta_0}\right) \text{th}^2 \frac{t}{\tau_{ox}}, \quad (1)$$

$$\tau_{ox} = \frac{A}{\sqrt{\pi N \theta_{0\nu}}} (T_{th} - T)^{-1/2}, \quad \theta_0 = Qs\tau. \quad (2)$$

Здесь $\tau = (\alpha + Qs\Omega)^{-1}$, α — скорость ухода кислорода с поверхности, Ω — сечение адатома кислорода, N — поверхностная плотность островков оксида, ν — скорость захвата адатомов кислорода островками на его периметре, θ_{th} и T_{th} — пороговая степень заполнения поверхности адатомами кислорода и температура порога зародышеобразования; τ_{ox} — характерное время роста оксида; $Q = p/\sqrt{2\pi mT}$ — поток кислорода к поверхности кремния из газовой фазы, s — коэффициент прилипания, A — константа, не зависящая от $T_{th} - T$. Температура порога зародышеобразования при постоянном давлении определяется выражением

$$p = p_0 \exp(-E_\alpha/T_{th}), \quad (3)$$

где E_α — энергия активации процесса ухода адатомов кислорода с поверхности. Выражение (3) при $E_\alpha = 3.8 \pm 0.2$ эВ удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные в [31] при более высоких давлениях и температурах, чем в проведенных нами опытах.

В условиях проведенных экспериментов ($p \approx 10^{-6}$ Торр и $T \approx 900$ К) предположения о влиянии островков оксида друг на друга, $L \approx l$ ($L = \sqrt{D\tau}$ — характерная длина диффузии адатомов кислорода за время τ , $l \approx N^{-1/2}$ — расстояние между островками), и о лимитировании процесса роста островков временем встраивания кислорода в оксид, $\nu L/D \ll 1$, используемые при получении зависимости (2), выполняются. Действительно, при $L \approx l \approx 10^{-6}$ см (согласно [1, 3] можно оценить $N \approx 10^{12}$ см $^{-2}$) коэффициент диффузии адатомов будет иметь значение $D \approx L^2/\tau \approx 10^{-11}$ см 2 /с ($\alpha \approx 10^{-1}$ с $^{-1}$ [6] и $\Omega s Q \approx 10^{-2}$ с $^{-1}$), которому соответствует вполне разумная величина энергии активации $E \approx 1.7$ эВ. Неравенство $\nu \ll D/L \approx 10^{-5}$ см/с также выполняется уже при энергии активации $E = 1.8$ эВ захвата атома кислорода островком, связанным с переходом атома кремния из его состояния в кристаллической решетке в оксид, для которого $E \approx 1.83$ эВ.

Из выражений (2) и (3) видно, что при приближении к порогу зародышеобразования ($T \rightarrow T_{th}$) степень покрытия поверхности оксидом SiO_2 стремится к нулю, а время окисления быстро увеличивается ($\tau_{ox} \rightarrow \infty$). Этот результат является общим для ФП1 и не зависит от сделанных предположений.

На границе области порога зародышеобразования, как видно из рис. 2, зависимость (1) (штриховая кривая) удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Эта зависимость описывает также экспериментальные данные и при более низких температурах вдали от порога зародышеобразования [12]. Качественно совпадают экспериментальная и теоретическая (2) зависимости $\tau_{ox}(T)$ (рис. 3). Однако величина T_{th} , найденная из опыта, больше теоретического значения, вычисленного в соответствии с (3). Не совпадают даже качественно зависимости $\theta_{ox}(t)$ при $T > 915$ К. В этой области температур наблюдается задержка начала окисления. Формирование оксида начинается лишь при $t \geq t_{th}$ и $\theta_{ch} \geq \theta_{th}$. И, наконец, как видно из рис. 2, при повышении температуры ($T \rightarrow T_{th}$ и $\theta_{ch} \rightarrow \theta_{th}$) скорость окисления $k = d\theta_{ox}/dt$ вблизи порога зародышеобразования практически не убывает. Это противоречит зависимости (2), из которой следует, что $k \propto (\theta_{ch} - \theta_{th})^{3/2}$ и поэтому $k \rightarrow 0$ при $\theta_{ch} \rightarrow \theta_{th}$.

Эти особенности окисления следует, по-видимому, связывать с огрублением поверхности кремния при температурах $T > 915$ К. Если, следуя [23, 24], описывать огрубление поверхности как результат конденсации вакансий, то для объяснения аномалий окисления вблизи порога зародышеобразования необходимо проанализировать динамику накопления вакансий при адсорбции кислорода. За время экспозиции $t < t_{th}$ на поверхности накапливается адсорбированный кислород. Известно, что вакансии образуются вследствие ухода с поверхности атомов кристалла в составе молекул SiO (см., например, [1]). В соответствии с [6] эти молекулы образуются в результате короткодействующего взаимодействия адатомов кислорода с адатомами кристалла Si. Адатомы кристалла Si появляются в результате выхода атома кристалла Si из первого атомного слоя при термической активации в положение адсорбированного атома кристалла на террасе с образованием вакансий в первом атомном слое. Следовательно, в результате десорбции молекул SiO в первом атомном слое будет образовываться избыточное число вакансий. Согласно [20], учет в приближении среднего поля дальнедействующего взаимодействия между вакансиями и адатомами кислорода приводит к следующему выражению для равновесной плотности $n_v^{(0)}$ вакансий при адсорбции кислорода:

$$\begin{aligned} n_v^{(0)} &= n_0 \exp(-E_{eff}/T), \\ E_{eff} &= E_0 - \theta_{ch} T \exp(U_{a-v}/T), \end{aligned} \quad (4)$$

где U_{a-v} — глубина прямоугольной потенциальной ямы, моделирующей взаимодействие между адатомами кислорода и вакансиями. Величина U_{a-v} неизвестна. Ниже для расчетов выбиралась $U_{a-v} \approx 0.1-0.5$ эВ.

В соответствии с (4) равновесная плотность вакансий увеличивается с ростом θ_{ch} . При степени заполнения поверхности кислородом, равной

$$\theta_{ch}^v = \frac{E_0}{T} \exp\left(-\frac{U_{a-v}}{T}\right), \quad (5)$$

величина эффективной энергии образования вакансий становится близкой к температуре, и число вакансий и адсорбированных атомов кристалла может спонтанно без преодоления активационного барьера возрастать (вакансионная неустойчивость).

Таким образом, вблизи порога зародышеобразования при малом времени экспозиции в кислороде $t < t_{th}$ до начала окисления на поверхности появляются частицы трех сортов: вакансии, адатомы кислорода и кристалла Si, плотности которых n_v , n_a , n_s отличаются от равновесных значений. Уравнения, описывающие динамику накопления этих частиц на поверхности, состоящей из плоских террас и ступеней, для $t < t_{th}$ могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \dot{n}_a &= Qs(1 - \theta_{ch}) - \varepsilon n_a n_s, \\ \dot{n}_v &= \gamma_1 n_v^{(0)} n_s^{(0)} - \gamma n_v n_s - \omega n_v, \\ \dot{n}_s &= -\varepsilon n_a n_s + \gamma_1 n_v^{(0)} n_s^{(0)} - \gamma n_v n_s + G. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь ε , γ , γ_1 — скорости десорбции молекул SiO, генерации и аннигиляции пар вакансия–адатом Si соответственно, $n_v^{(0)}$ и $n_s^{(0)}$ — равновесные плотности вакансий и адатомов Si. В соответствии с [6] образование молекул SiO учтено в первом уравнении (6) как результат короткодействующего взаимодействия адатомов кислорода и адатомов кремния ($\varepsilon n_a n_s$). Последний член в уравнении для n_v учитывает уход вакансий в объем кристалла, $\omega = D_v/a^2$ ($D \propto \exp(-E_b/T)$). Поток G атомов кремния со ступеней на террасы в приближении малости частоты ухода атома из положения у ступени в положение на изломе по сравнению с частотой ухода атома на террасу описывается выражением [35]

$$G = g(n_s^{(0)} - n_s), \quad g = \omega_0 \frac{1}{a_k \lambda n_0} \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right), \quad (7)$$

где ω_0 — дебаевская частота, λ^{-1} — число ступеней на единицу длины поверхности, a_k^{-1} — число изломов на единицу длины ступени, E_g — потенциальный барьер перехода атома из положения у ступени на террасу, n_0 — плотность атомов поверхности кристалла.

При отсутствии потока кислорода на поверхность ($Q = 0$, $n_a = 0$) система уравнений (6) имеет равновесное решение

$$n_s = n_s^{(0)}, \quad n_v = n_v^{(0)}. \quad (8)$$

Полученное численное решение уравнений (6) позволяет проанализировать динамику изменения концентрации частиц на поверхности кремния до момента образования твердого оксида ($t \leq t_{th}$). Процессы десорбции молекул SiO, рождения (аннигиляции) пар вакансия–адатом кремния и ухода вакансий в объем являются активационными. Для численного решения выбирались следующие соответствующие значения энергий активаций этих процессов: $E_s = 3.6$ эВ, $E_\gamma = E_{\gamma_1} = 1.2$ эВ, $E_b = 1.5$ эВ. Эти значения лежат в пределах разброса величин, приведенных в работах [6, 36, 37]. Величина E_g была оценена в соответствии с [36] и принималась равной 2.8 эВ.

Зависимость степени заполнения поверхности адатомами кислорода ($\theta_{ch} = n_a/n_0$) как функция времени экспозиции приведена на рис. 2 (штриховая кривая). Видно, что полученные экспериментальные зависимости полной степени заполнения поверхности кислородом ($\theta + \theta_{ox}$) удовлетворительно описываются расчетной зависимостью $\theta(t)$ до времен начала окисления $t \leq t_{th}$. Следовательно, можно полагать, что при $t \leq t_{th}$ кислород находится в хемосорбированном состоянии. Этот вывод подтверждается и

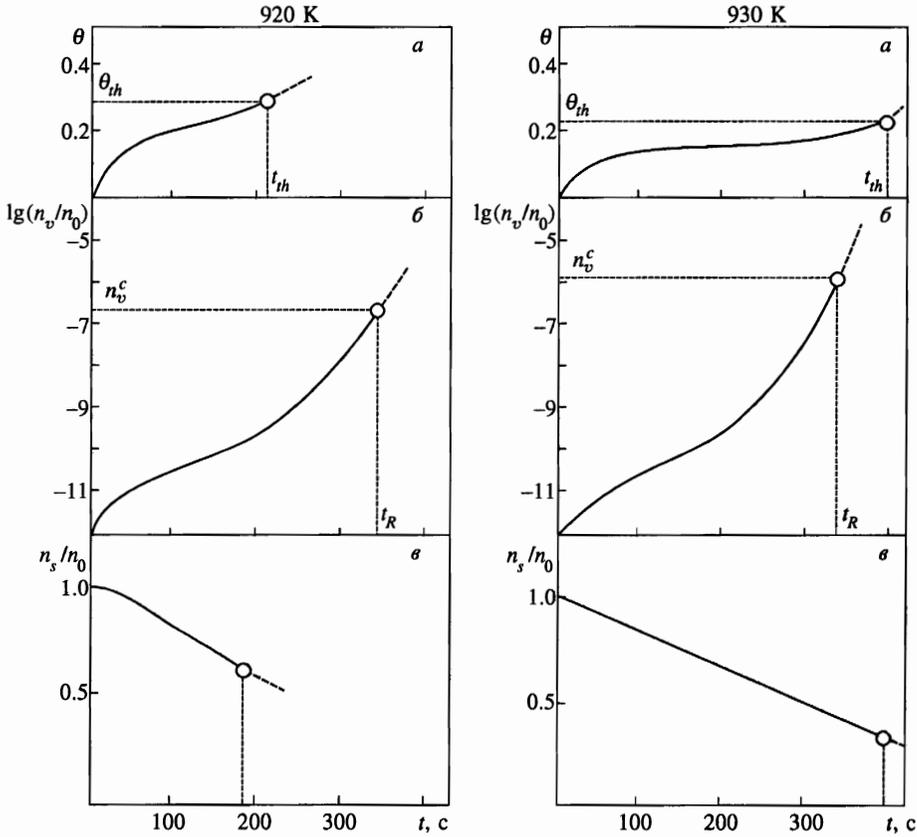


Рис. 5. Зависимости степени покрытия поверхности хемосорбированным кислородом θ (а), концентрации поверхностной плотности вакансий n_v (б) и плотности адсорбированных атомов n_s (в) от времени экспозиции при $p = 10^{-6}$ Торр для температур 920 и 930 К; t_{th} — время экспозиции, когда достигается условие (5)

отсутствием состояний кремния Si^{3+} и Si^{4+} в рентгеновских фотоэлектронных спектрах при $t < t_{th}$.

Расчетные зависимости степени заполнения поверхности кислородом, концентраций вакансий и адатомов кремния от времени экспозиции для температур 920 и 930 К при $p = 10^{-6}$ Торр представлены на рис. 5. Видно, что как при повышенных, так и при пониженных температурах в области порога зародышеобразования при увеличении времени экспозиции число вакансий и адатомов кислорода увеличивается, а число адатомов кремния уменьшается. Это обусловлено образованием летучих молекул SiO . Из рисунка также видно, что при низких температурах (920 К) вблизи порога зародышеобразования время t_{th} достижения пороговой степени заполнения $\theta_{ch}(t_{th}) = \theta_{th}$ меньше времени t_R , когда величина θ_{ch} достигнет значения θ_{ch}^v , определяемого соотношением (5). В этих условиях на поверхности растет оксид при малой плотности вакансий. Поверхность при этом может остаться атомно-гладкой. При больших температурах (930 К) имеет место обратное соотношение $t_{th} > t_R$. Тогда спонтанный рост плотности вакансий начинается раньше окисления и величина n_v может достичь такого значения,

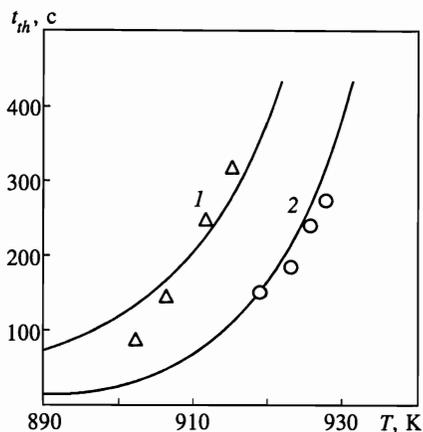


Рис. 6. Зависимость времени достижения порогового покрытия поверхности (t_{th}) хемосорбированным кислородом от температуры при давлениях $6 \cdot 10^{-7}$ Торр (1) и 10^{-6} Торр (2). Точки — экспериментальные данные для этих давлений

что возможна конденсация вакансий и на поверхности образуется шероховатый рельеф. Это явление рассмотрено подробно в разд. 5.

Рассчитанные зависимости времени достижения порогового значения (θ_{th}) окисления от температуры при двух давлениях ($p = 6 \cdot 10^{-7}$ Торр и 10^{-6} Торр) представлены на рис. 6. Видно, что большему давлению соответствует более высокая температура достижения величин t_{th} , что находится в согласии с экспериментальными результатами, приведенными на этом же рисунке. Отметим, что полученные в расчетах зависимости потока молекул SiO от времени экспозиции при разных температурах качественно описывают экспериментальные данные [6, 32]. Это также подтверждает правильность учета основных процессов на поверхности, включенных в уравнения (6).

Обсудим особенности окисления кремния вблизи порога зародышеобразования. Медленное изменение величины θ_{ch} на временах $\tau \leq t_{th}$ позволяет сделать вывод о квазистационарном характере протекания ФП образования SiO₂ вблизи порога зародышеобразования. Поэтому для описания условий начала ФП окисления можно провести усреднение первого уравнения (6), описывающего изменение величины n_a , представляя зависимость $n_s(t)$ медленно убывающей со временем линейной функцией на временах $t \sim t_{th}$. В результате такого усреднения в первом уравнении (6) концентрацию $n_s(t)$ можно заменить на $\langle n_s(t_{th}) \rangle = (n_s^{(0)} + n_s^{th}(t_{th}))/2$. Квазистационарное решение усредненного уравнения (6) для \dot{n}_a позволяет определить условие начала ФП окисления: $\theta_{ch}(t_{th}) = \theta_{th}$. Выражение (2) для степени покрытия поверхности оксидной фазы θ_{ox} нетрудно обобщить на случай слабой неравновесности величин n_s и n_v для области порога зародышеобразования путем замены в исходном уравнении (6) для \dot{n}_a и в последующих формулах величины α соответствующей величиной $\alpha = \varepsilon \langle n_s(t_{th}) \rangle$. Тогда в области порога зародышеобразования зависимость величины θ_{ox} от давления, температуры, степени заполнения поверхности кислородом и времени экспозиции представляется формулами (1) и (2), однако окисление начинается в момент времени $t = t_{th}(T, p)$, что и наблюдается в выполненных экспериментах (см. рис. 2). Экспериментальный факт неубывания в области порога зародышеобразования скорости окисления k , противоречащий выводам теории, можно объяснить тем, что в этой области температур времена t_{th} и t_R сравнимы. Поэтому два фазовых перехода — окисления и огрубления поверхности — наблюдаются одновременно, что соответствует установленному в

проведенных опытах окислению шероховатой поверхности, которая должна быть обогащена вакансиями. Поскольку образование твердого оксида SiO_2 является результатом короткодействующего взаимодействия вакансии с попавшим в нее кислородом [20], в этих условиях лимитирующая окисление скорость встраивания (ν) атома кислорода в вакансию на периметре островка должна увеличиваться.

5. ОГРУБЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ Si(100) ВБЛИЗИ ПОРОГА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

Проанализируем теперь условия возникновения и геометрические характеристики шероховатого рельефа, образующиеся после экспозиции поверхности в кислороде. Образование шероховатого рельефа происходит в условиях постоянного потока молекул кислорода на поверхность, что обеспечивает выполнение условия (5) безактивационного (спонтанного) образования вакансий на поверхности. Поэтому поверхность кремния при адсорбции кислорода становится источником, а не стоком вакансий, который всегда протекает как активируемый процесс. Зависимость объемной плотности одиночных вакансий $n_v(t, z)$ в приповерхностном слое от расстояния z до плоской поверхности ($z = 0$) и времени t экспозиции в кислороде до начала огрубления поверхности определяется стандартным решением [38] уравнения диффузии

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 n_v}{\partial z^2}$$

с граничными условиями $n_v(t, 0) = (n_v)_{z=0}/a$ (здесь $(n_v)_{z=0}$ — зависящая от времени поверхностная плотность вакансий, удовлетворяющая системе уравнений (6)) и начальным условиям $n_v(0, z) = n_v^{(0)}$, где $n_v^{(0)}$ — объемная равновесная плотность вакансий.

Зависимость плотности вакансий на поверхности от времени экспозиции получена в разд. 4 без учета взаимодействия между вакансиями. Для определения условий их конденсации необходимо учесть это взаимодействие. Взаимодействие ($v-v$) вакансий в объеме кристалла обсуждалось ранее в работе [21]. В неидеальном кристалле, содержащем дефекты типа примеси замещения, корреляции во взаимном расположении вакансий приводят к эффективному дальнедействующему ($r \gg a$) притяжению вакансий. На расстоянии $r \sim a$ вакансии отталкиваются, поскольку невозможно поместить две вакансии в одном узле. Известно, что в приповерхностной области кристалла кремния имеют место явления релаксации и реконструкции, а при адсорбции кислорода при $T \geq 900$ К в приповерхностном слое толщиной ≤ 100 нм наблюдаются растворенные атомы кислорода [37]. Поэтому будем полагать, что взаимодействие между вакансиями в приповерхностном слое кристалла носит такой же характер, как и в объеме неидеального кристалла. Отметим, что о притяжении вакансий на поверхности кремния свидетельствует наблюдение вакансионных кластеров методом сканирующей туннельной микроскопии [2, 17, 18].

Ниже, как и в работах [23, 24], для описания взаимодействия двух вакансий будет использован модельный потенциал

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty, & r < a, \\ -\varepsilon, & a \leq r \leq b, \\ 0, & r > b. \end{cases} \quad (9)$$

В соответствии с [21] для оценок будем полагать, что величина a в (9) порядка межатомного расстояния, величина области притяжения ограничена условием $b \leq 10a$, а $\varepsilon \sim 0.1$ эВ.

Явление возникновения шероховатого рельефа при адсорбции кислорода как результат фазового перехода конденсации вакансий было рассмотрено нами в работах [23, 24]. Более подробное изложение теории заслуживает отдельного рассмотрения. Здесь ниже для описания полученных экспериментальных данных приведен лишь анализ условий возникновения шероховатого рельефа (огрубления поверхности), обсуждается возможный механизм явления, обнаруженные особенности шероховатого рельефа и причины смены режимов взаимодействия кремния с кислородом вблизи порога зародышеобразования твердого оксида.

Фазовый переход конденсации вакансий был описан [24] в рамках теории Ландау. Параметром порядка ξ является отклонение δn_v плотности вакансий $\tilde{n}_v(t, \mathbf{r})$ при образовании вакансионных кластеров в приповерхностном слое кристалла от значения средней плотности n_v одиночных вакансий:

$$\xi(t, \mathbf{r}) \equiv \delta n_v(t, \mathbf{r}) = \tilde{n}_v(t, \mathbf{r}) - n_v. \quad (10)$$

Рождающиеся вакансии накапливаются на поверхности за время экспозиции $t \sim t_R$ и диффундируют в приповерхностный слой кристалла. Величина n_v зависит от расстояния до поверхности z и времени экспозиции t и определяется соотношением между скоростями процессов при накоплении (см. разд. 4) и диффузии вакансий. Рассмотрим сначала фазовый переход конденсации вакансий в пространственно-однородной системе с постоянной по объему, но зависящей от времени средней концентрацией одиночных вакансий:

$$n_v = \overline{n_v(t, z)}^z = n_v(t).$$

Такое упрощение позволяет объяснить смену режимов (окисление — огрубление) взаимодействия кислорода с кремнием, существование верхней температурной границы наблюдения шероховатого рельефа и обнаруженные особенности рельефа поверхности. Как будет ясно из изложенного ниже, в условиях опытов характерное время (τ^{RT}) развития фазового перехода конденсации вакансий много меньше характерного времени t_R накопления одиночных вакансий. Поэтому будем полагать также, что за малое характерное время ($t \sim \tau^{RT}$) развития флуктуаций $\delta n_v(t, \mathbf{r})$ величина n_v не изменяется и может рассматриваться как квазистационарная, а аргумент t ($t \sim t_R \gg \tau^{RT}$) функции $n_v(t)$ лишь определяет значение n_v в момент времени t_R начала конденсации вакансий. Тогда

$$\xi(t, \mathbf{r}) = \delta n_v(t, \mathbf{r}) = \tilde{n}_v(t, \mathbf{r}) - n_v(t_R). \quad (11)$$

При таком определении параметра порядка величина ξ/n_0 (n_0 — плотность атомов кристалла) имеет смысл доли атомов в единице объема замещенных сконденсировавшимися вакансиями в приповерхностном слое толщиной H , в котором происходит фазовый переход конденсации вакансий. Так как формируются открытые поры (см. ниже), то глубина h образующегося шероховатого рельефа в данной точке поверхности пропорциональна плотности сконденсировавшихся вакансий в этой точке:

$$h = \xi H / n_0. \quad (12)$$

Поэтому параметр порядка с точностью до множителя совпадает с высотой шероховатого рельефа.

В рамках теории Ландау [39] рассматривается феноменологическое разложение свободной энергии по параметру порядка вблизи точки фазового перехода. Использованный в [23, 24] метод функционала плотности, развитый в [40] для слабонеравновесной системы взаимодействующих между собой классических броуновских частиц в среде, позволяет вычислить коэффициенты этого разложения. В [23, 24] получено уравнение движения для фурье-образа $\xi_k(t)$ параметра порядка:

$$\frac{\partial \xi_k}{\partial t} = -D_v k^2 \frac{\partial F_k}{\partial \xi_k}, \quad (13)$$

$$F_k = \frac{1}{2} \lambda_k \xi_k^2 + \frac{1}{3} B \xi_k^3 + \frac{1}{4} \Gamma \xi_k^4. \quad (14)$$

В выражении (14) для F_k пропорциональные ξ_k^3 , ξ_k^4 члены являются «стабилизирующими» новое состояние приповерхностного слоя толщиной H (12) с шероховатой поверхностью. Коэффициенты λ , B и Γ в выражении (14) для F_k зависят от параметров ε и b модельного потенциала (9) взаимодействия вакансий:

$$\lambda_k = 1 - \frac{n_v}{n_v^c} f(kb), \quad B = \frac{1}{n_v^c}, \quad \Gamma = \frac{2}{(n_v^c)^2}. \quad (15)$$

Здесь

$$n_v^c = \frac{3}{4\pi b^3} \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1}, \quad f(kb) = 3 \left[\frac{\sin(kb)}{(kb)^3} - \frac{\cos(kb)}{(kb)^2} \right]. \quad (16)$$

В соответствии с (14)–(16) свободная энергия $\mathcal{F} = TF$ является функцией концентрации n_v одиночных вакансий и поэтому зависит от давления газа, температуры и времени экспозиции в кислороде. Используя (13)–(16), можно найти условие фазового перехода — конденсации вакансий. Для этого необходимо проанализировать решения уравнений

$$F_k(\xi_k) = 0, \quad (17)$$

$$\partial F_k / \partial \xi_k = 0. \quad (18)$$

В опытах при $p, T = \text{const}$ при увеличении времени экспозиции первоначально гладкой поверхности в кислороде плотность n_v одиночных вакансий возрастает, а величина λ_k (см. (15)) уменьшается. При достаточно малых величинах n_v , когда $\lambda_k > B^2/4\Gamma$, уравнение (18) имеет один корень $\xi_k = 0$, соответствующий согласно (12) единственному устойчивому состоянию подсистемы вакансий — состоянию гладкой поверхности. При $\lambda_k = B^2/4\Gamma$ возникает второй минимум функции $F_k(\xi_k)$, соответствующий дополнительному метастабильному состоянию поверхности. При еще меньшем значении $\lambda_k = 2B^2/9\Gamma$ функция $F(\xi_k)$ касается оси ξ_k в двух точках: $\xi_{k1} = 0$ и $\xi_{k2} = (2/3)B/\Gamma$. Это означает, что состояния гладкой поверхности $\xi_k = 0$ и шероховатой поверхности $\xi_k = \xi_{k2} = n_v^c/3$ становятся энергетически одинаково выгодными. Эти состояния разделены потенциальным барьером зародышеобразования Q , определяемым значением F в максимуме при

$$\xi_{k3} = \frac{B}{6\Gamma} = \frac{n_v^c}{12}.$$

При значении $\lambda_k = 2B^2/9\Gamma$ величина барьера равна

$$Q = TF(\xi_{k2}) = \frac{(n_v^c)^2 T a^6}{18 \cdot 64} \simeq 10^{-2} \frac{T a^6}{b^6} \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1}. \quad (19)$$

Из (19) следует, что в случае дальнедействующего притяжения вакансий, описываемого потенциалом (9), при значениях параметров $b \sim 10a$ и $\varepsilon \sim 0.1$ эВ для температур $T \leq 10^3$ К величина Q/T много меньше единицы. Поэтому переход из состояния гладкой поверхности с $\xi_k = 0$ в состояние шероховатой поверхности с $\xi_k = 2B/3\Gamma = n_v^c/3$ может происходить без преодоления барьера зародышеобразования. В этом смысле процесс возникновения шероховатого рельефа на поверхности похож на релаксацию неустойчивых состояний при спинодальном распаде [41].

Из изложенного следует, что фазовый переход конденсации вакансий должен начинаться в момент времени t_R экспозиции в кислороде при температуре T и давлении p , когда концентрация одиночных вакансий $n_v(t, T, p)$ удовлетворяет с учетом (17), (18) соотношению

$$\lambda_k = \frac{2B^2}{9\Gamma} = \frac{1}{9} = 1 - \frac{n_v(t_R, T, p)}{n_v^c} f(kb). \quad (20)$$

Функция $f(kb)$ принимает максимальное значение, равное единице, при $k = 0$ (см. (16)). Поэтому условие (20) образования пространственной неоднородности поверхности с волновым вектором k близким к нулю (когда $f(kb) = 1$) выполняется при минимальной концентрации вакансий, равной

$$n_v(t_R, T, p) = \frac{8}{9} n_v^c(T). \quad (21)$$

На начальной стадии развития фазового перехода, когда флуктуации плотности вакансий малы, в уравнении (13) можно оставить лишь один линейный по ξ_k член справа. Поэтому характерное время τ_k для k -й моды параметра порядка на начальной стадии развития фазового перехода определяется выражением

$$\tau_k = (\lambda_k D_v k^2)^{-1}. \quad (22)$$

С учетом (16) для малых $kb \ll 1$ это выражение можно записать в виде

$$\tau_k^{-1} \approx \eta \left[\left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + \frac{(kb)^2}{10} \right] k^2 D_v, \quad \eta = \frac{n_v}{n_v^c}. \quad (23)$$

Из (23) следует, что для $\eta \leq 1$, когда $\lambda_k \geq 0$ при любых малых k величина τ_k^{-1} положительна, причем $\tau_k^{-1} \rightarrow 0$ при $kb \rightarrow 0$. Это означает, что при $0 < \lambda_k \leq 1/9$, когда выполняется «энергетическое» условие фазового перехода (20), система вакансий оказывается во флуктуационной области, причем имеет место критическое замедление, т. е. частота релаксации стремится к нулю при возрастании геометрического масштаба флуктуаций.

При $\eta \geq 1$, когда $\lambda_k < 0$, величина τ_k отрицательна и имеет смысл характерного времени возрастания, а не затухания флуктуаций (см. рис. 7). В соответствии с (23) это имеет место для мод с величиной волнового вектора k , удовлетворяющей неравенствам

$$0 < (kb)^2 < (kb)_0^2 = 10(1 - 1/\eta). \quad (24)$$

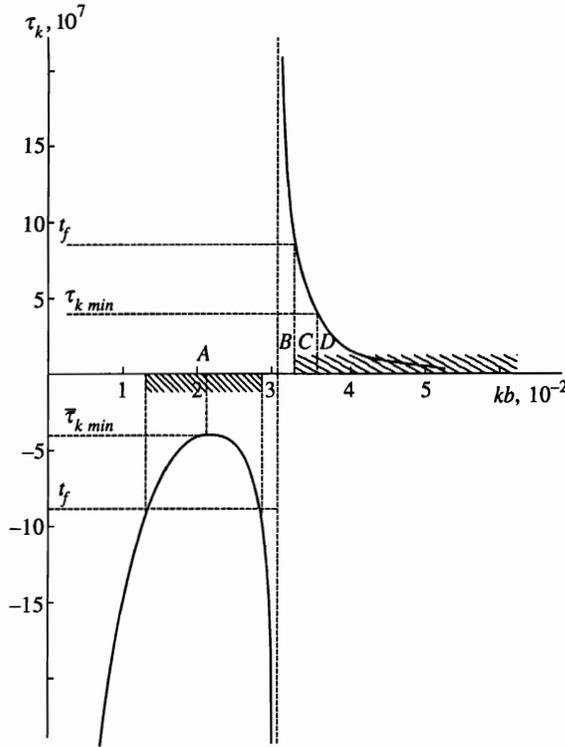


Рис. 7. Зависимость характерного времени развития k -й моды параметра порядка $\bar{\tau}_k = \tau_k(b^2/D_v)^{-1}$ от kb , построенная согласно формуле (23) при $\eta - 1 = 10^{-4}$; введены обозначения: $(kb)_{min} - A$; $(kb)_0 - B$; $(kb)_f - C$; $(kb)_{min}\sqrt{3} - D$

Эти моды параметра порядка становятся неустойчивыми. Наиболее быстро должна развиваться мода с волновым вектором

$$(kb)_{min}^2 = 5(1 - 1/\eta), \tag{25}$$

для которой характерное время $|\tau_k|$ принимает минимальное значение $|(\tau_k)_{min}|$, равное

$$|(\tau_k)_{min}| = \frac{20}{3} \frac{b^2}{D_v} \frac{1}{(kb)_{min}^4} \frac{1}{\eta}. \tag{26}$$

В соответствии с (23) при $\eta \geq 1$ и $\lambda_k < 0$ одновременно с развитием неустойчивых мод с $k \approx k_{min}$ должны иметь место более мелкомасштабные флуктуации плотности вакансий (см. рис. 7) с характерными временами релаксации $\tau_k \leq |(\tau_k)_{min}|$, для которых волновой вектор k удовлетворяет неравенству

$$(kb)^2 \geq 3(kb)_{min}^2. \tag{27}$$

Таким образом, образующаяся структура шероховатого рельефа при $n_v \geq n_v^c$ ($\eta \geq 1$) должна определяться развитием неустойчивых мод с узким распределением по k вблизи $k \approx k_{min}$ и мелкомасштабных флуктуаций с волновыми векторами, удовлетворяющими неравенству (27).

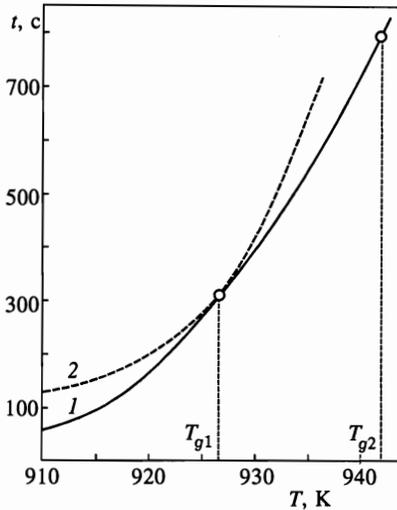


Рис. 8. Зависимость времени t_R достижения критической концентрации n_v^c (кривая 2) и времени экспозиции t_{th} начала окисления (кривая 1) от температуры

Энергия активации диффузии вакансий в кремнии составляет $E_b \approx 1.5$ эВ [36], и при $T = 900$ К коэффициент диффузии $D_v \approx 10^{-7}$ см²/с. Поэтому из оценок следует, что если в результате фазового перехода конденсации вакансий на поверхности образовался шероховатый рельеф с максимальным характерным размером $L = 5 \cdot 10^2$ нм (см. рис. 4), то при значении $b = 3$ нм получается $(kb)_{min} \approx 4 \cdot 10^{-2}$, $|\tau_{k min}| \approx 6$ с, а $\eta - 1 \approx 10^{-4}$.

Отметим, что время накопления вакансий $t_R \sim 10^2$ с (см. рис. 5). Поэтому в условиях проведенных опытов $t_R \gg |\tau_{k min}|$ и плотность одиночных вакансий n_v можно рассматривать при определении условий конденсации как квазистационарную, что и предполагалось выше при получении уравнения (13).

Обсудим теперь наблюдаемую смену режимов взаимодействия кислорода с кремнием от окисления к огрублению поверхности. Соотношение $n_v(t_R) = n_v^c$ ($\eta = 1$), которое определяет условие появления неустойчивых растущих мод при конденсации вакансий, дает с учетом решения уравнения (6) для концентрации $n_v(t)$ и выражения (16) для $n_v^c(T)$ зависимость t_R от давления кислорода и температуры. Для $p = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр зависимость $t_R(T)$, соответствующая условию $n_v(t_R) = n_v^c$ приведена на рис. 8. На этом же рисунке приведена также зависимость времени экспозиции $t_{th}(T)$ начала окисления (время достижения величины $\theta_{ch} = \theta_{th}$ порога зародышеобразования оксида). Из рисунка видно, что при низких температурах ($T < T_{g1}$) время $t_R > t_{th}$, т. е. поверхность начнет покрываться растущим оксидом раньше, чем будет достигнута концентрация вакансий, необходимая в соответствии с (20) для развития неустойчивых мод. При низких температурах мала скорость G образования адсорбированных атомов кристалла и скорость десорбции молекул SiO [6]. Образующиеся при достижении времени экспозиции t_{th} островки оксида являются стоками для адсорбированных атомов кислорода. Поэтому их концентрация понижается при образовании островков и достижение условия (5) спонтанного образования вакансий становится в дальнейшем невозможным.

При температуре $T > T_{g1}$ время $t_R < t_{th}$ и на поверхности появляется шероховатый рельеф раньше, чем достигается условие порога зародышеобразования твердого оксида. При этом на поверхности увеличивается число ступенек — источников адатомов крис-

талла, уменьшается среднее расстояние между ступеньками, и в соответствии с уравнениями (6), (7) должен возрасти поток молекул SiO, десорбирующихся с поверхности. Это соответствует наблюдаемому большему (более чем на порядок) потоку десорбирующихся молекул SiO для шероховатой поверхности по сравнению с гладкой [6]. В итоге, после огрубления поверхности концентрация адсорбированного кислорода уменьшится и условие порога зародышеобразования твердого оксида не может быть достигнуто.

Свободными параметрами модели являются параметры потенциалов $a-v$ - и $v-v$ -взаимодействия $U_{a-v} = 0.3$ эВ, $U_{v-v} = 0.1$ эВ, $b = 10a$. Изменение величин этих параметров приводит к сдвигу температуры T_{g1} относительно пороговой температуры T_{th} , однако величина T_{g1} остается меньше T_{th} в силу того, что время $\tau_{ox} \propto (T_{th} - T)^{-1/2}$. Поэтому вблизи порога зародышеобразования при температуре меньшей, чем температура порога окисления при данном давлении, должен иметь место переход от режима образования твердого оксида к режиму огрубления поверхности. Это соответствует нашим результатам наблюдения перехода от окисления к огрублению в области температур и давлений выше зависимости $p_{th}(1/T)$. При $U_{a-v} = 0$ образование вакансий в рассматриваемой модели процессов происходит за счет десорбции молекул SiO как следствие нарушения баланса образования пары вакансия-адсорбированный атом кристалла. В этом случае при выбранных кинетических параметрах модели плотность вакансий n_v не достигает критических значений n_v^c для роста неустойчивых мод.

Зависимость температуры T_{g1} от давления является границей областей для режимов окисления плоской поверхности и огрубления поверхности, индуцируемого адсорбцией кислорода. В обсуждаемой области температур и давлений эта граница заменяет границу порога зародышеобразования, определяемую соотношением (3). Однако в рамках рассматриваемой модели процессов найти точно новую границу $T_{g1}(p)$ нельзя, поскольку эта модель неприменима при $t_R \sim t_{th}$. В окрестности T_{g1} островки оксида и шероховатый рельеф должны развиваться одновременно. Это соответствует наблюдаемому окислению шероховатой поверхности. В этой области температур и давлений при описании процессов на поверхности необходимо учитывать взаимодействие двух параметров порядка, соответствующих фазовым переходам окисления и огрубления.

В рамках рассмотренной модели существует и верхняя граница области температур, при которых должно наблюдаться образование шероховатого рельефа. Это температура T_{g2} на рис. 8. При повышении температуры увеличиваются скорости образования и десорбции SiO и, следовательно, уменьшается величина достигаемой концентрации атомов кислорода на поверхности. Вместе с тем величина θ_{ch}^v , при которой эффективная энергия образования вакансий $E_{eff} \propto T$, также увеличивается при росте T (см. (6)). Поэтому при температуре выше определенной (T_{g2}) условия (6) спонтанного образования и конденсации вакансий не могут быть выполнены. Тогда поверхность кристалла останется гладкой, что соответствует результатам наших опытов (см. рис. 4з). В связи с этим результатом можно обратить также внимание на эксперименты [1], в которых установлена температура $T = 950$ К при $p = 5 \cdot 10^{-8}$ Торр, ниже которой наблюдается огрубление террас, выше — лишь ступеней, а поверхность террас остается гладкой. В рамках рассмотренной модели огрубление ступеней не может быть описано, поскольку наличие ступеней учитывалось лишь в усредненном источнике G (см. (7)) адсорбированных атомов кристалла.

Обсудим теперь наблюдаемые геометрические характеристики шероховатого рельефа (см. рис. 4). В рамках рассмотренной модели вследствие высокой скорости безбарьерного спонтанного образования вакансий процесс увеличения плотности одиночных

вакансий должен продолжаться на временах $t \sim \tau_k$ и после достижения условия $n_v = n_v^c$ появления неустойчивых мод. Поэтому формирование рельефа с конечными характерными размерами происходит при продолжающемся накоплении вакансий на поверхности и в приповерхностном слое кристалла. Как отмечалось выше, развитие шероховатого рельефа приводит к наблюдаемому [6] увеличению более чем на порядок потока испаряющегося оксида SiO и, следовательно, уменьшению степени покрытия θ_{ch} кислородом поверхности. Поэтому в определенный момент времени t_f после начала конденсации вакансий покрытие θ_{ch} может стать меньше θ_{ch}^v , тогда условие спонтанного образования вакансии нарушается и плотность вакансий становится меньше n_v^c — порога их конденсации. В процессе формирования рельефа изменится и поток вакансий с поверхности в приповерхностный слой, где происходит их конденсация. Для определения времени t_f развития рельефа и зависимости от времени спектра флуктуаций высоты поверхности необходимо заново вычислить плотности частиц n_a , n_s , n_v в масштабе времени t_f с учетом их зависимостей от параметра порядка ξ , которые являются по существу учетом кривизны возникающей шероховатости. Отметим, что соответствующих такой постановке задачи экспериментальных данных нет. Поэтому ее решение и более полный анализ динамики образования рельефа заслуживают отдельной работы. Здесь же мы обсудим лишь простые следствия развиваемой модели огрубления поверхности, уже позволяющие понять причины возникновения изображенного на рис. 4б рельефа, который характеризуется редкими, почти периодически расположенными глубокими ямами на фоне мелкомасштабных флуктуаций поверхности.

Из изложенного следует, что формирование рельефа происходит в нестационарных условиях, когда зависящий от времени источник вакансий на поверхности прекращает свою работу в момент времени t_f . Наблюдение развитого шероховатого рельефа означает, что $t_f > |\tau_{k \min}|$ и концентрация вакансий на поверхности $(n_v)_{z=0}$ достигает величины, удовлетворяющей условию $n_v \geq n_v^c$ ($\eta \geq 1$) появления неустойчивых мод. Если предположить, как это было сделано ранее, что плотность вакансий в некотором слое не зависит от расстояния z до поверхности, то для времен $t_f \geq |\tau_{k \min}|$ образующийся рельеф формируется в результате роста неустойчивых мод с величиной волнового вектора k в интервале Δk в окрестности $(kb)_{\min}$ (см. (25)) и релаксации флуктуаций мод с величинами волновых векторов $(kb)_f \geq \sqrt{3}(kb)_{\min}$. При увеличении отношения $t_f/|\tau_{k \min}|$ растет интервал Δk и уменьшается $(kb)_f$. Это соответствует наблюдаемому рельефу на рис. 4в и не соответствует рельефу на рис. 4б, поскольку отношение характерного расстояния L между глубокими ямами к характерному размеру $L_f = 2\pi/k_f$ мелкомасштабных флуктуаций составляет $L/L_f \geq 4$.

В результате диффузии вакансий с поверхности в глубь кристалла на расстоянии h от поверхности плотность $(n_v)_h < (n_v)_{z=0}$. Образование рельефа с глубиной h означает, что на этой глубине $(n_v)_h \geq n_v^c$ и $t_f \approx |\tau_{k \min}|$. Поэтому в соответствии с (23) на расстоянии h от поверхности неустойчивыми становятся моды с величиной k , близкой к k_{\min} , причем значение $(kb)_{\min}$ меньше, чем на поверхности, так как меньше величина $\eta - 1$ (см. (25)). Из этого следует, что должны наблюдаться открытые вакансионные поры, а рельеф характеризуется большей чем $\sqrt{3}$ величиной отношения L/L_f , т.е. должны появиться редкие глубокие ямы на фоне мелкомасштабных флуктуаций высоты поверхности. Это соответствует наблюдаемому рельефу, представленному на рис. 4в.

Глубина редких ям может быть оценена как максимальная глубина H (см. (12)), на которой достигается концентрация n_v^c , соответствующая началу развития неустойчивых мод:

$$H \sim (t_f D_b)^{1/2} \quad (28)$$

(здесь D_b — коэффициент диффузии вакансий в объеме кристалла). Поскольку за время t_f успевает образоваться структура рельефа с максимальным размером L , соответствующим среднему расстоянию между редкими глубокими ямами, то

$$t_f \sim L^2/D_s \quad (29)$$

(D_s — коэффициент диффузии вакансий на поверхности). Из (28), (29) следует, что отношение глубины редких ям к среднему расстоянию между ними равно

$$H/L \sim (D_b/D_s)^{1/2}.$$

Для кремния величины энергий активации диффузии равны $E_b \approx 1.5$ эВ [37] и $E_s = 0.7$ эВ [36]. Поэтому для температуры $T = 900$ К величина отношения $L/H \approx 30$. Это соответствует нашим результатам наблюдения образовавшегося рельефа (см. рис. 4б).

Таким образом, предложенная модель огрубления поверхности, индуцированного адсорбцией кислорода, как результат фазового перехода конденсации вакансий позволяет объяснить смену режимов взаимодействия кислорода с кремнием, существование верхней температурной границы области наблюдения огрубления и причины возникновения рельефа с глубокими редкими ямами на фоне коротковолновых флуктуаций высоты поверхности. Отметим, что для объяснения этих обнаруженных особенностей явления не потребовалось вычисления конечного времени формирования рельефа t_f и учета зависимости плотности одиночных вакансий (и других частиц) от параметра порядка ξ , т. е. зависимости источников/стоков от кривизны поверхности. Это связано, по-видимому, с тем, что процесс формирования наблюдаемого рельефа завершается в течение времени $t_f \geq |\tau_{k \min}|$, а область Δk неустойчивых мод не изменяется сильно за счет изменения источников/стоков вакансий из-за образования рельефа. Проведенный анализ является традиционным при интерпретации таких свойств процессов распада неустойчивых состояний, для описания которых достаточным является определение условий начала распада и выявление неустойчивых, развивающихся мод параметра порядка.

Авторы благодарны А. В. Хмелеву, В. Н. Рябokonю, Р. В. Лапшину, принимавшим участие в экспериментах, В. В. Россинскому за участие в некоторых расчетах, В. Н. Тронину, О. В. Тапинской и А. В. Емельянову за обсуждение теоретических аспектов работы. Авторы признательны за частичную финансовую поддержку Российскому научному центру «Научно-исследовательский институт физических проблем». Работа была выполнена в рамках направления «Поверхностные атомные структуры» подпрограммы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», финансируемой Министерством науки РФ.

Литература

1. K. Wurm, R. Kliese, Y. Hong et al., Phys. Rev. B **50**, 1567 (1994).
2. J. V. Seiple and J. P. Pelz, Phys. Rev. Lett. **73**, 999 (1994).
3. A. Feltz, U. Memmert, and R. J. Behm, Surf. Sci. **314**, 34 (1994).
4. Y. Ono, M. Tabe, and H. Kageshina, Phys. Rev. B **48**, 14291 (1993).
5. H. C. Lu, E. P. Gusev, E. Garfunkel et al., Surf. Sci. Technol. **10**, 215, (1995).
6. T. Engel, Surf. Sci. Rep. **18**, 94 (1993).
7. Y. Enta, Y. Takegawa, T. Suemitsu et al., Appl. Surf. Sci. **100/101**, 449 (1996).
8. C. J. Sofield and A. M. Stoneham, Semicond. Sci. Technol. **10**, 215 (1995).
9. M. Niwa, T. Kouzaki, M. Udagawa et al., Jap. J. Appl. Phys. **33**, 388 (1994).
10. *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-Based Devices: Towards Atomic-Scale Understanding* (Tech. Program and Abstracts Advance Research Workshop supported by NATO Science Affairs Division), St. Peterburg, Russia (1997).
11. F. Lutz, L. Kubler, and J. L. Bischoff, Phys. Rev. B **40**, 11747 (1989).
12. V. D. Borman, E. P. Gusev, Yu. Yu. Lebedinski, and V. I. Troyan, Phys. Rev. B **49**, 5415 (1994).
13. G. Hollinger and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **28**, 3651 (1983).
14. F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi et al., Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988).
15. J. R. Engstrom, D. J. Bonser, and T. Engel, Surf. Sci. **268**, 238 (1992).
16. В. Д. Борман, Е. П. Гусев, Ю. Н. Девятко и др., Поверхность **8**, 22 (1990).
17. Ph. Avouris and D. Cahill, Ultramicroscopy **42-44**, 838 (1992).
18. Ph. Avouris, In-Whan Lyo, and F. Bozso, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 424 (1991).
19. K. Ohkubo, Y. Igari, S. Tomoda et al., Surf. Sci. **260**, 44 (1992).
20. V. D. Borman, E. P. Gusev, Yu. N. Devyatko, V. N. Tronin, and V. I. Troyan, Surf. Sci. Lett. **301**, L239 (1994).
21. Yu. N. Devyatko and V. N. Tronin, Phys. Scripta **41**, 355 (1990).
22. F. M. Ross, J. M. Gibson, and R. D. Twisten, Surf. Sci. **310**, 243 (1994).
23. V. D. Borman, O. V. Тапинская, V. N. Tronin, and V. I. Троян, Phys. Low-Dim. Struct. **6**, 7 (1994).
24. В. Д. Борман, О. В. Тапинская, В. Н. Тронин, В. И. Троян, Письма в ЖЭТФ **60**, 699 (1994).
25. F. Lutz, J. L. Bischoff, L. Kubler, and D. Bolmont, Phys. Rev. B **40**, 10356 (1989).
26. M. Tabe, T. T. Chiang, I. Lindau, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **34**, 2706 (1986).
27. H. Ibach, H. D. Bruchmann, and H. Wagner, Appl. Phys. A **29**, 113 (1982).
28. P. J. Grunthaner, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner, and N. M. Johnson, J. Appl. Phys. **61**, 629 (1987).
29. G. Hollinger, J. F. Morar, F. J. Himpsel et al., Surf. Sci. **168**, 609 (1986).
30. J. J. Lander and J. Morrison, J. Appl. Phys. **33**, 2089 (1962).
31. F. W. Smith and G. Ghidini, J. Electrochem. Soc. **129**, 1300 (1982).
32. M. P. D'Evelyn, M. M. Nelson, and T. Engel, Surf. Sci. **186**, 75 (1987).
33. F. M. Leiblsle, A. Samsavar, and T. C. Chiang, Phys. Rev. B **38**, 5780 (1988).
34. P. Gupta, C. H. Mak, P.A. Coon, and S. M. George, Phys. Rev. B **40**, 7739 (1989).
35. Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, *Диффузионные процессы на поверхности кристалла*, Энергоатомиздат, Москва (1984).
36. A. Pimpinelli and J. Villain, Physica A **204**, 521 (1994).
37. В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, В. Н. Мукашев, *Дефекты в кремнии и на его поверхности*, Наука, Москва (1990).
38. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики*, Наука, Москва (1977).
39. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
40. Ю. Н. Девятко, В. Н. Тронин, ЖЭТФ **98**, 1570 (1990).
41. В. П. Скрипов, А. В. Скрипов, УФН **128**, 193 (1979).