

05;06

Исследование естественного окисла на поверхности монокристаллического кремния (111) и (100) марки КЭФ (111) и марки КДБ методом спектроскопии отражения

© *Е.О. Филатова, А.А. Соколов, Е.Ю. Тарачева, И.В. Багров*

Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: feo@EF14131.spb.edu

Поступило в Редакцию 11 июля 2008 г.

Методом спектроскопии отражения рентгеновских лучей проведен анализ состояния поверхности стандартных пластин кремния (110) и (100) марки КЭФ и (100) марки КДБ, обработанных в полирующем растворе, состоящем из смеси двух кислот (50% HF и 70% HNO₃) с объемными концентрациями 1:3 соответственно. Анализировалась тонкая структура спектров отражения образцов в области $L_{2,3}$ -порога ионизации кремния. Экспериментально установлена ориентационная зависимость толщины естественного окисного слоя на поверхности кремния.

PACS: 61.05.cm

Спектроскопия отражения ультрамягкого рентгеновского излучения, являясь одним из методов спектроскопии неглубоких остовных уровней (энергия связи составляет десятки–сотни eV), может быть успешно использована для проведения экспрессного неразрушающего послойного фазового химического анализа приповерхностных слоев твердых тел. Известно, что тонкая структура спектров отражения чувствительна к химическому состоянию поглощающего атома, его ближайшему окружению и нарушениям кристаллической структуры [1].

Целью данной работы является экспериментальное изучение состояния поверхности стандартных пластин кремния разных марок и с разной отражающей плоскостью.

Измерения проводились на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 в специальной камере-приставке с использованием

тормозного излучения рентгеновской трубки. Изучены спектральные зависимости коэффициента отражения $R(E)$ при фиксированном угле скользящего падения θ на отражатель и согласованном положении детектора 2θ . Коэффициенты отражения R определялись как отношение интенсивностей падающего и отраженного пучков. Регистрация падающего и отраженного излучения осуществлялась двумя детекторами (вторично-электронные умножители каналового типа ВЭУ-6 с фотокатодами CsI). Исследование тонкой структуры спектров отражения проводилось в районе $L_{2,3}$ -порога ионизации Si с энергетическим разрешением ~ 0.2 eV. Точность определения энергетических положений деталей структуры спектров отражения составляла 0.1 eV; относительная величина статистических флуктуаций скорости счета $\Delta N/N \sim 2\%$; ошибка в угловом отсчете для отражателя, определяющаяся погрешностью выставления нулевого положения, 0.2° . Измерения проведены при углах скользящего падения 4 и 6° , что соответствует глубинам формирования отраженного пучка порядка 7 и 9 nm соответственно.

Были изучены стандартные заводские пластины кремния (111) и (100) марки КЭФ (удельное сопротивление $\sim 7.5 \Omega \cdot \text{cm}$) и (111) марки КДБ (удельное сопротивление $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$), обработанные в полирующем растворе, состоящем из смеси двух кислот (50% HF и 70% HNO₃) с объемными концентрациями 1:3 соответственно. На рис. 1, *a* приведены Si $L_{2,3}$ -спектры отражения для трех пластин, измеренные при угле скользящего падения 4° . Из приведенного рисунка следует хорошая корреляция спектров трех пластин по общему виду структуры и энергетическим положениям ее деталей. Однако детальный анализ спектров указывает на различное проявление мелких деталей структуры $a - f$ в спектрах отражения пластин с различной отражающей плоскостью ((111) или (100)). Видно, что в спектрах отражения пластин с отражающей плоскостью (111) наблюдается четко выраженная структура, которая, согласно [2,3], связана с наличием дальнего порядка в монокристалле кремния. В то же время в спектре отражения пластины с ориентацией (100) указанная структура сильно замазана. Детали структуры $b - c$ и $d - e$ практически не разрешаются.

Следует также обратить внимание на наличие в спектрах отражения всех пластин деталей структуры α, β в области энергий 105–110 eV. В случае пластины с ориентацией (100) указанная структура имеет собственную тонкую структуру. Анализ энергетического положения

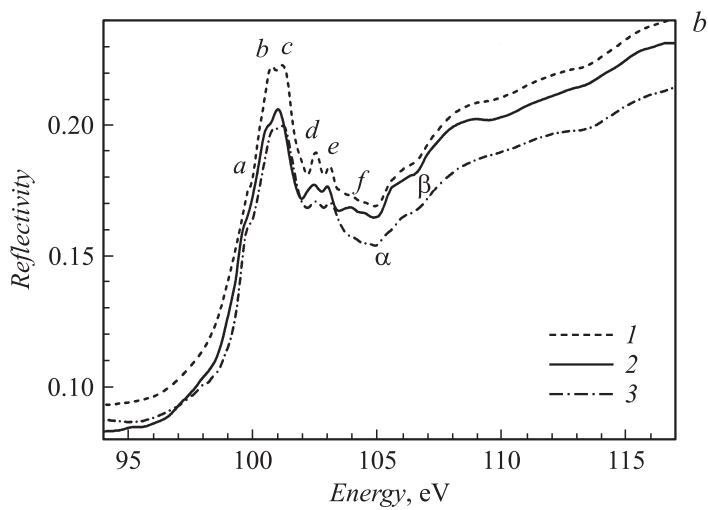
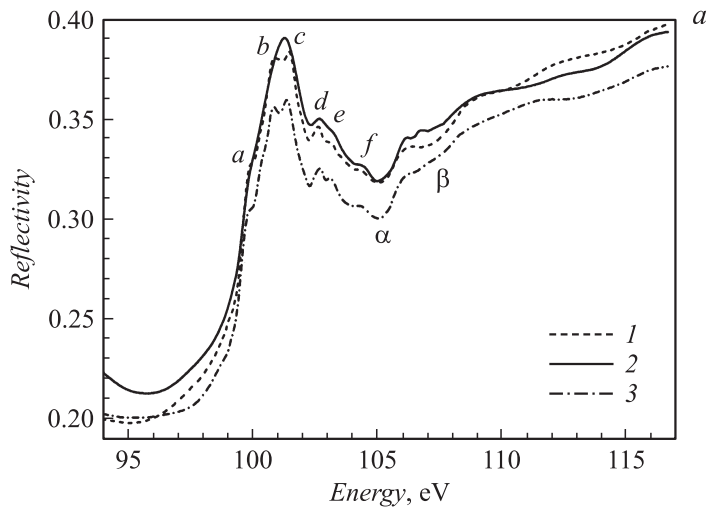


Рис. 1. Si $L_{2,3}$ -спектры отражения пластин кремния различных марок: 1 — (111) КЭФ, 2 — (100) КЭФ, 3 — (111) КДБ. Измерения проведены при угле скользющего падения: a — 4° , b — 6° .

провалов α , β позволяет связать данную структуру со структурой окисной пленки на поверхности кремния [4]. Наличие же дополнительных мелких деталей в структуре α , β указывает на различную стехиометрию окислов на поверхностях (111) и (100).

На рис. 1, *b* приведены Si $L_{2,3}$ -спектры отражения пластин кремния, измеренные при угле скользющего падения 6° . Глубина формирования отраженного пучка при угле скользющего падения 6° увеличивается до 9–10 nm [4]. Видно, что контрастность структуры спектров отражения в этом случае практически не зависит от типа отражающей плоскости и хорошо согласуется со структурой монокристаллического кремния. Во всех трех спектрах обнаруживаются лишь слабые следы структуры окисной пленки.

Было выдвинуто предположение об образовании естественного окисла существенно разной толщины на пластинах с разной отражающей плоскостью во время пребывания их на воздухе. Анализ ковалентных связей на поверхностях кремния (111) и (100) указывает на то, что поверхность с отражающей плоскостью (100) обладает большей химической активностью по сравнению с плоскостью (111). В кремнии в плоскости (100) оказываются оборванными две из четырех связей, в то время как в плоскости (111) — только одна.

Согласно модели, предложенной в работах [5,6], образующийся на поверхности кремния окисный слой структурно сильно зависит от ориентации кристалла. Взаимодействие кислорода с поверхностью Si(100) приводит к появлению атомов кремния, химически связанных с двумя, тремя и даже четырьмя атомами кислорода, которые становятся центрами кристаллизации окисной фазы сложного состава. В итоге формируется окисный слой, состоящий из всех окисных фаз кремния. Толщина этого окисного слоя может достигать величины 4–5 nm. В то же время из работ [6,7] известно, что межфазовая граница SiO₂/Si(111) является атомно-резкой и состоит практически из одного моноатомного слоя, который тем не менее содержит атомы всех окисных состояний. Формирование такой границы авторы объясняют, опираясь на модель статистического замыкания друг на друга висячих связей поверхности Si(111) и поверхности аморфной пленки SiO₂.

В связи с вышесказанным все три пластины Si были промыты в 48%-ном водном растворе HF непосредственно перед измерениями. На рис. 2 приведены Si $L_{2,3}$ -спектры отражения пластин Si КЭФ разных ориентаций, измеренные после обработки в плавиковой кислоте. Из

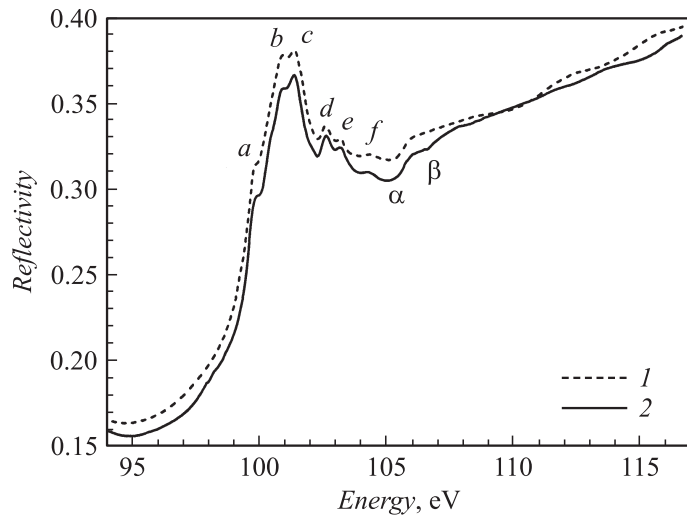


Рис. 2. Si $L_{2,3}$ -спектры отражения пластин кремния марки КЭФ после промывки в растворе HF, измеренные при угле скользющего падения 4° : 1 — (111), 2 — (100).

рисунка видно, что наблюдаемые прежде различия в тонкой структуре обсуждаемых спектров отражения практически исчезли. Можно выделить следующие закономерности в спектрах отражения Si КЭФ после обработки образцов в плавиковой кислоте: 1) в спектрах отражения и Si(111), и Si(100) наблюдаются четко выраженные мелкие детали структуры $b-c$ и $d-e$; 2) абсолютное значение коэффициента отражения в обоих спектрах несколько уменьшилось в максимуме основной полосы; 3) отмечается увеличение величины L_3 -скачка поглощения (~ 100 eV). Все перечисленные закономерности свидетельствуют об удалении с поверхности кремния окисной пленки [4].

Полученные результаты указывают на существование ориентационной зависимости толщины естественного окисного слоя кремния и являются экспериментальной демонстрацией модели межфазовой границы в $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ и $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$.

Данная работа была выполнена в рамках проекта МНТЦ № 3401.

Список литературы

- [1] *Filatova E.O., Shulakov A.S.* // Brilliant Light in Life and Material Sciences. Springer, 2007. P. 371–381.
- [2] *Frederick C. Brown, Om P.Rustgi.* // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. N 8. P. 497–500.
- [3] *Frederick C. Brown, Bachrach R.Z., Skibowski M.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 10. P. 4781–4788.
- [4] *Филатова Е.О., Шулаков А.С., Лукьянов В.А.* // ФГТ. 1998. Т. 40. В. 7. С. 1360–1363.
- [5] *Engel T.* // Surf. Sci. Rep. 1993. V. 18. P. 91–144.
- [6] *Imata S., Ischizaka A.* // J. Appl. Phys. 1996. N 9. V. 79.
- [7] *Hollinger G., Himpfel F.J.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28.