

І.П. КОВАЛЬ, Ю.А. ЛЕНЪ, М.Г. НАХОДКІН, М.О. СВІШЕВСЬКИЙ,  
М.Ю. ЯКОВЕНКО

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем  
(Просп. Глушкова, 4-г, Київ 03022; e-mail: len@mail.univ.kiev.ua)

## ВЗАЄМОДІЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ Si(001), ВКРИТОЮ МОНОШАРАМИ ХРОМУ ТА ТИТАНУ

УДК 53.023

*Подано результати експериментальних досліджень початкових етапів взаємодії молекулярного кисню при експозиціях до  $10^7$  Л (Ленгмюр) з поверхнею Si(001), вкритою моношарами хрому або титану. На основі експериментальних даних розраховано коефіцієнт прилипання молекулярного кисню та показано, що на поверхні Si(001), вкритій моношаром титану, утворюються не тільки оксиди кремнію, а й оксиди титану. Дослідження проводились за допомогою методу електронної оже-спектроскопії.*

*Ключові слова:* окислення, хром, титан, кремній.

### 1. Вступ

Вивчення взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кремнію з тонким шаром адсорбованих на ній домішкових атомів, зокрема атомів елементів IV, V груп та перехідних металів, є важливим як для подальшого вдосконалення технології молекулярно-променевої епітаксії, так і для розуміння фундаментальних основ процесів адсорбції.

Силіциди перехідних металів, такі як силіциди хрому, марганцю, титану, заліза, кобальту, знаходять застосування при виготовленні і розробці сучасних інтегральних схем, оскільки вони мають малий питомий опір, високу термічну стабільність, надійний контакт з кремнієм та структурну стабільність при зміні температури. Останнім часом найбільшу увагу приділяють вивченню силіцидів хрому та титану, оскільки дані елементи, їх сплави та сполуки широко застосовуються в сучасних надвеликих інтегральних схемах. Наприклад, титан входить до складу сполук, які використовують для металізації та створення надтонких бар'єрних шарів на кремнії. Це такі багатоскладові сполуки, як Ti-Pt, Ti-Pd-Au, Ti-Pt-Au [1].

Зміна форми оже-ліній, яка має місце в титані, є цікавою з точки зору зв'язку цих змін з хімічним оточенням атомів титану. Залежно від температур формування силіцидів, можуть утворюватися сполуки з різною стехіометрією, що, в свою

чергу, впливає на механізми формування оксидів у системах метал-кремній [2]. Тому пошук відповідей між формою оже-ліній і стехіометрією поверхневих сполук є важливим в подальших дослідженнях.

Експерименти з окисленням кремнію, вкритого плівками Cr та Ge [3-6], показали, що наявність на поверхні надтонкої плівки хрому чи германія може збільшувати швидкість накопичення кисню на декілька порядків величини порівняно з чистою поверхнею кремнію Si(001) вже при кімнатних температурах [3].

Разом з тим, нині бракує інформації про окислення в присутності інших практично важливих перехідних металів, таких як, зокрема, Ti. Отже, метою даної роботи є дослідження взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кремнію, вкритою субмоношаровим покриттям Cr та Ti при різних експозиціях O<sub>2</sub> при кімнатній температурі за допомогою методу електронної оже-спектроскопії. Також в роботі досліджено зміни в формі оже-ліній титану, зокрема поведінка сателітних оже-ліній Ti(354 eV) та Ti(364 eV) із збільшенням експозиції в атмосфері кисню, з метою визначення в подальшому стехіометрії оксидів титану, що утворюються.

### 2. Методика експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження виконувались у робочій камері надвисоковакуумної установки з безмасляною відкачкою, яка виготовлена на базі

серійного оже-спектрометра 09ИОС-2. Контроль за складом атмосфери залишкових газів та чистотою кисню та аргону, які напускалися в процесі експериментів у робочу камеру надвисоковакуумної установки, здійснювався за допомогою квадрупольного мас-спектрометра МС-7303. Тиск залишкових газів у цій системі в процесі проведення експерименту не перевищував  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  мм рт. ст.

Хром та титан наносили на поверхню Si(001) методом термічного напилення із прямонакального джерела. Конструкція джерел для напилення контрольованих кількостей перехідних металів більш детально описана в [7].

Очищення поверхні зразка від поверхневих плівок здійснювалось шляхом розпорощення пучком іонів аргону з енергією 1 кеВ з високотемпературним відпалом методом спалаху, коли температура різко піднімалась до 1200 °С, а далі з інтервалом 5 хв знижувалась на 100 °С до 700 °С і потім поступово до кімнатної.

Кількісною мірою швидкості накопичення кисню поверхнею Si(001), вкритою моношарами перехідних металів Ti та Cr, є коефіцієнт прилипання молекулярного кисню, метод розрахунку якого наведено нижче.

Введемо такі позначення:  $I(\text{Si})$  – інтенсивність оже-лінії кремнію,  $I(\text{Ti})$  – інтенсивність оже-лінії титану та  $I(\text{O})$  – інтенсивність оже-лінії кисню. Якщо  $I_0(\text{Si})$  – початкова інтенсивність оже-електронів чистої поверхні Si, то після напилення плівки титану товщиною  $d$  інтенсивність оже-електронів  $I(\text{Si})$  буде зменшуватись у  $k$  разів, де

$$k = \frac{I(\text{Si})}{I_0(\text{Si})}. \quad (1)$$

Після окислення поверхні кремнію з напиленою плівкою титану, вважаємо, що на поверхні утворився насичений оксид кремнію  $\text{SiO}_2$ , який, в свою чергу, зменщує інтенсивність оже-лінії кремнію від підкладки. На рис. 1 наведено схему утворення оксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  під шаром титану.

Коефіцієнт  $k$  визначається за допомогою виразу:

$$k = e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}}, \quad (2)$$

де  $d$  – товщина плівки Ti або Cr,  $\theta$  – вхідний кут аналізатора електронів типу циліндричного дзеркала,  $\theta = 42^\circ$ ,  $\lambda$  – довжина вільного пробігу оже-електронів Si в шарі  $\text{SiO}_2$ , чисельне значення якої

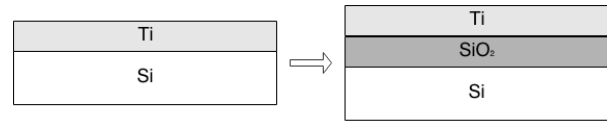


Рис. 1. Схема розташування шарів Ti та  $\text{SiO}_2$  на Si(001) в процесі утворення оксиду кремнію

визначаємо за допомогою програмного забезпечення QUASES-IMFP-TRP2M [8].

Для того, щоб врахувати це зменшення інтенсивностей внаслідок непружного розсіяння в шарі металу і визначити  $I_0$  для кисню і кремнію, виміряні інтенсивності оже-ліній  $I(\text{Si})$  та  $I(\text{O})$  було поділено на  $k$ .

Коефіцієнтом прилипання  $\eta$  називаємо відношення кількості частинок  $N_1$ , що залишаються на одиниці площі поверхні зразка за одиницю часу до потоку молекул кисню  $N_2$ :

$$\eta = \frac{N_1}{N_2}. \quad (3)$$

Вважаємо, що на поверхні весь кисень взаємодіє з кремнієм, утворюючи  $\text{SiO}_2$ , тому кількість молекул, що потрапили на поверхню, можна оцінити за допомогою співвідношення:

$$N_1 = 2n_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2}, \quad (4)$$

де  $n_{\text{SiO}_2}$  – концентрація атомів кисню в шарі  $\text{SiO}_2$  товщиною  $d_{\text{SiO}_2}$ .

Загальна кількість частинок, що вираховується як потік за одиницю часу на одиничну площу, визначається за формулою:

$$N_0 = 2It \quad (5)$$

(в одній молекулі  $\text{O}_2$  2 атоми кисню), де  $I$  – потік частинок,  $t$  – час.

Враховуючи те, що

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} kT}}, \quad (6)$$

де  $P$  – тиск,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура (293 К),  $m$  – маса молекули  $\text{O}_2$  та підставляючи вирази (4) та (5) в формулу (3), отримуємо вираз для КП:

$$\eta = \frac{d_{\text{SiO}_2}}{tP} \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \sqrt{2\pi M_{\text{O}_2} RT}, \quad (7)$$

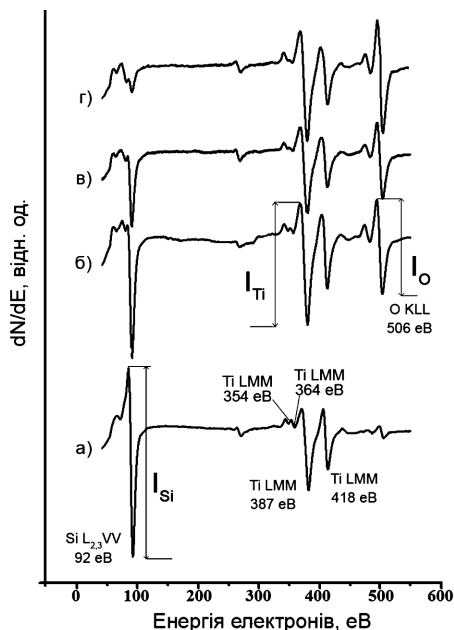


Рис. 2. Ділянки  $dN/dE$  оже-спектрів кремнію для поверхні Si(001), вкритої плівкою титану, при різних експозиціях в атмосфері кисню: а – 0 Л, б – експозиція 5 Л, в – експозиція 500 Л, г – експозиція 100000 Л

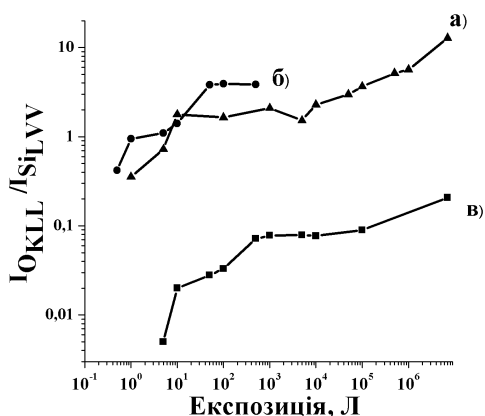


Рис. 3. Залежність відношення інтенсивностей оже-ліній  $I_{O}/I_{Si}$  від експозиції молекулярного кисню для систем: а – Si(001)–Ti–O<sub>2</sub>; б – Si(001)–Cr–O<sub>2</sub>; в – чиста поверхня Si

де  $\rho_{SiO_2}$  – густина SiO<sub>2</sub>,  $M_{SiO_2}$  – молярна маса SiO<sub>2</sub>,  $M_{O_2}$  – молярна маса O<sub>2</sub>,  $R$  – універсальна газова стала.

Підставивши в (7) відомі чисельні значення, остаточно отримаємо вираз для КП:

$$\eta = \frac{d_{SiO_2} [nm]}{tP [L]} \cdot 7,325. \quad (8)$$

Товщини плівок хрому, титану та оксиду кремнію SiO<sub>2</sub> обчислювалися за допомогою методу кількісної електронної оже-спектроскопії, описаного в [9]. Товщина плівок хрому та титану при проведенні досліджень була приблизно 0,2 нм. Підстановка значень  $d_{SiO_2}$  у (8) при даній експозиції дає змогу знайти значення коефіцієнта прилипання.

### 3. Результати та їх обговорення

На рис. 2 зображено оже-спектри кремнію для поверхні Si(001), яка вкрита плівкою титану, напиленою при кімнатній температурі, при різних експозиціях молекулярного кисню (1 Л = = 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. · с). Видно, що в спектрах присутні оже-лінії кремнію Si LVV (92 eV), титану Ti LMM (387 та 418 eV) та кисню O KLL (506 eV). Із збільшенням експозиції зростає інтенсивність оже-лінії кисню O KLL та зменшується інтенсивність оже-лінії кремнію Si LVV, що може свідчити про утворення нової фази – оксиду кремнію.

На рис. 3 наведено залежність відношення інтенсивностей оже-ліній кисню та кремнію ( $I_{O\ KLL}/I_{Si\ LVV}$ ) від експозиції в молекулярному кисні субмоношарового покриття хрому на кремнії Cr/Si(001) (б), чистої поверхні Si(001) (а) та субмоношарового покриття титану на кремнії Ti/Si(001) (в).

З рис. 3 видно, що накопичення кисню на поверхні кремнію з субмоношаровим покриттям хрому та титану, відбувається набагато швидше вже при експозиціях 10–100 Л порівняно з чистою поверхнею кремнію Si(001). Також видно, що із збільшенням експозиції, процес зростання інтенсивності оже-лінії кисню поступово починає уповільнюватись. Це можна пояснити тим, що на поверхні вже утворився шар насиченого оксиду кремнію SiO<sub>2</sub>, і подальше зростання цього шару обмежене не тільки дисоціацією молекулярного кисню, а й дифузією кисню крізь шар SiO<sub>2</sub>.

Аналізуючи відношення кількості хемосорбованих атомів кисню, що знаходяться на поверхні, до загальної кількості атомів, що надходить до поверхні під час експозиції, було отримано ряд значень коефіцієнта прилипання атомів кисню на поверхні Si(001), покритої субмоношаровим покриттям хрому та титану. Так, на рис. 4 проілюстровано залежності коефіцієнта прилипання молекулярного кисню від експозиції в кисні на відпаленій

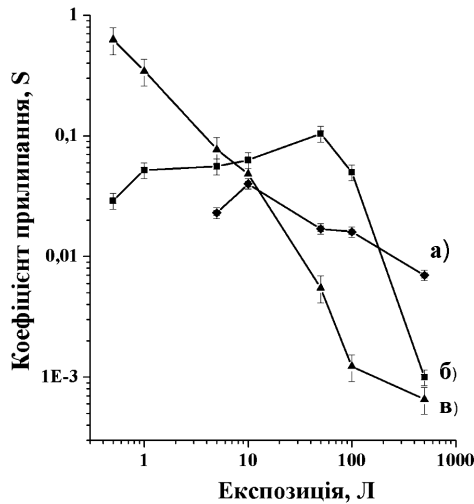


Рис. 4. Залежність коефіцієнта прилипання молекулярного кисню від експозиції в логарифмічному масштабі: а – Si(001)–Cr, відпалена при 450 °С; б – Si(001)–Cr невідпалена; в – Si(001)–Ti невідпалена

при 450 °С і на невідпаленій поверхні Cr/Si(001), а також на невідпаленій поверхні Ti/Si(001).

З рис. 4 видно, що при малих експозиціях КП більший, ніж при великих. При зростанні експозиції значення КП зменшується.

Найбільші коефіцієнти прилипання для відпаленої системи Cr/Si(001) спостерігаються при експозиції в 10 Л і становлять ~0,04, після чого спостерігається поступове спадання величини до значення ~0,007 при експозиції в 500 Л. Залежність для невідпаленої системи Cr/Si(001) має схожий характер, але необхідно звернути увагу на те, що найбільше значення коефіцієнта прилипання досягається вже при експозиції в 50 Л та становить ~0,1, що на порядок перевищує відповідну величину для відпаленої системи. Для порівняння зазначимо, що коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на чистій поверхні Si(001) становить близько 0,0001 при кімнатній температурі. Для системи Ti/Si(001) найбільше значення коефіцієнта прилипання становить ~0,62 при експозиції 0,5 Л, далі при збільшенні експозиції, йде стрімке спадання, і вже при експозиції 5000 Л коефіцієнт прилипання становить 0,0012.

Як було показано в [10], хімічний склад оксидів титану в залежності від експозиції можна визначити за виглядом та зсувом головного оже-піка титану (418 eV), наведеного на рис. 5. Але ми використовуємо інший метод, запропонований в [11]. Він полягає у тому, що розглядаються зміни у формі сателітів титану 354 eV та 364 eV. При окисленні вони набувають форму, зображену на рис. 6. Для визначення кількості оксидів титану в цьому методі вводиться така формула:

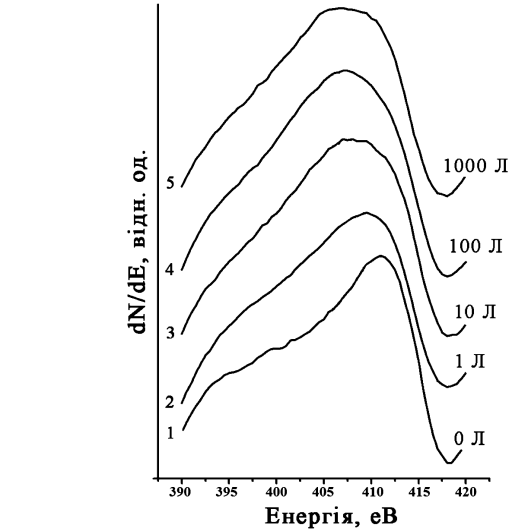


Рис. 5. Зміна оже-піка титану від експозиції в атмосфері кисню та відповідність утвореним оксидам: 1 – Ti, 2 – Ti<sub>0,75</sub>O, 3 – TiO, 4 – Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 – Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

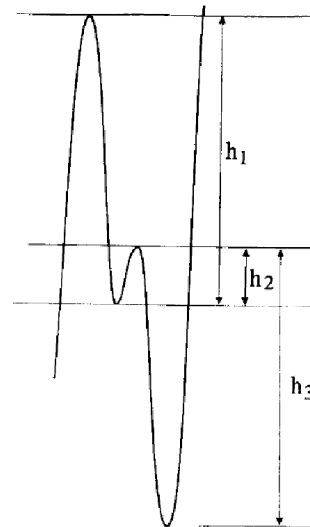


Рис. 6. Сателіти оже-ліній Ti 354 eV та 364 eV в SrTiO<sub>3</sub>. Деталі позначень аналогічні [11]

стимуємо інший метод, запропонований в [11]. Він полягає у тому, що розглядаються зміни у формі сателітів титану 354 eV та 364 eV. При окисленні вони набувають форму, зображену на рис. 6. Для визначення кількості оксидів титану в цьому методі вводиться така формула:

$$\Omega = \frac{h_2 + h_3}{h_1}, \quad (9)$$

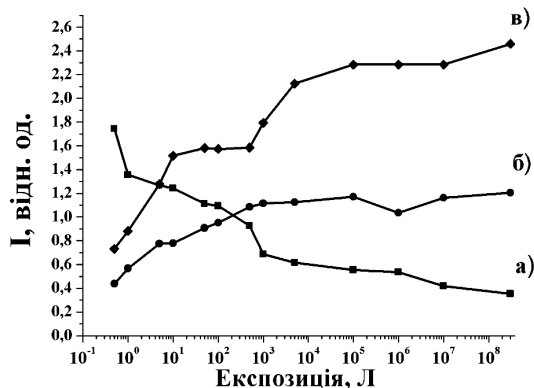


Рис. 7. Залежність параметра  $\Omega$ ,  $O(510 \text{ eV})/Ti(387 \text{ eV})$  та  $O(510 \text{ eV})/Ti(418 \text{ eV})$  від експозиції в атмосфері кисню: а –  $\Omega$ , б –  $O(510 \text{ eV})/Ti(386 \text{ eV})$ , в –  $O(510 \text{ eV})/Ti(418 \text{ eV})$

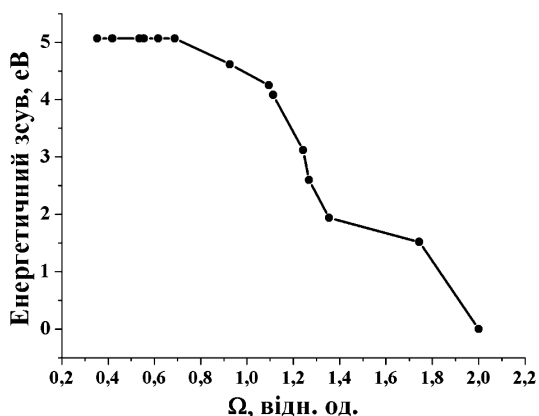


Рис. 8. Взаємозв'язок між параметром  $\Omega$  і ступенем окиснення (енергетичним зсувом оже-лінії) титану

де значення  $h_1$ ,  $h_2$  та  $h_3$  визначаються у відповідності з рис. 6.

Для одержання початкової інформації про закономірності перебігу процесів окислення в системі, необхідно з'ясувати, яким чином змінюються співвідношення інтенсивностей оже-лінії при окисленні. На рис. 7 наведені такі залежності: відношення інтенсивності оже-лінії кисню 510 eV до інтенсивності оже-лінії титану 386 eV; відношення інтенсивності оже-лінії кисню 510 eV до інтенсивності оже-лінії титану 418 eV; та параметра омега від експозиції окислення. Як видно, відношення кисню до титану зростають із збільшенням експозиції, що свідчить про збагачення киснем системи та збільшення його концентрації. Більш яскраво це видно на відношенні  $O(510)/Ti(418)$ .

Параметр  $\Omega$  поводить себе навпаки – із збільшенням експозиції і, відповідно, ступеня окислення він зменшується аналогічно [11]. Можна очікувати, що подібна поведінка характерна не тільки для дослідженої в [11] системи оксидів титану у складі  $SrTiO_3$ , а і для систем  $Ti-O_2$  загалом.

На рис. 8 зображено взаємозв'язок між параметром  $\Omega$  і ступенем окислення (енергетичним зсувом оже-лінії) титану. У відповідності з рис. 5 енергетичний зсув лінії титану можна зіставити із зсувом, який в даному енергетичному діапазоні може бути віднесений до оксиду титану певної стехіометрії.

Це означає, що на основі розрахунку параметра  $\Omega$ , можна визначити хімічний склад титану. Це надає ще один метод встановлення фактів формування оксидів титану на поверхні кремнію, що дозволяє не тільки підтвердити наявність, а й ідентифікувати конкретні оксиди титану.

#### 4. Висновки

Встановлено, що субмоношарові плівки титану або хрому, адсорбовані на поверхні  $Si(001)$  при кімнатній температурі, пришвидчують процес окислення кремнію. Показано, що коефіцієнт прилипання молекулярного кисню на поверхні  $Si(001)$ , вкритій субмоношаровим покриттям хрому або титану, на три порядки перевищує відповідну величину для чистої поверхні  $Si(001)$ . Вперше було продемонстровано, що за допомогою співвідношення параметрів сателітів оже-ліній  $Ti(354 \text{ eV})$  та  $Ti(364 \text{ eV})$  титану, нанесеного на поверхню кремнію, можна отримати інформацію про стехіометрію оксидів титану в системі  $Si(001)-Ti-O_2$ .

1. X. Liu, K. Song, R.W. Davis, M.H. Hu, and Chung-En Zah, *Electronic Components and Technology Conference. Proceedings 54<sup>th</sup>* **1**, 798 (2004).
2. B.-Z. Li, S.-F. Zhou, F. Hong, G.-B. Jiang, P. Liu, A.-M. Zhang, and M. Chao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 1974 (1988).
3. І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін, *Вісник Київського університету, Серія: фіз.-мат. науки.* **4**, 255 (2007).
4. J. Engstrom, D. Bonser, M.M. Nelson, and T. Engel, *Surf. Sci.* **256**, 317 (1991).
5. C.H. Choi, D.-J. Liu, J.W. Evans, and M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8730 (2002).

6. J. Engstrom, D. Bonser, and T. Engel, Surf. Sci. **268**, 238 (1992).
7. І.П. Коваль, Ю.А. Лен, М.Г. Находкін, Вісник Київського університету, Серія: фіз.-мат. науки **1**, 275 (2006).
8. <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tp2m/>.
9. О.Д. Протопопова, В.А. Горелик, Атлас оже-спектров чистых материалов (Научно-исследовательский институт, 1981).
10. C.N.R. Rao and D.D. Sarma, Phys. Rev. B **25**, 2927 (1982).
11. Z. Tass, G. Horvath, and V.K. Josepovits, Surf. Sci. **331–333**, Part A, 272 (1995).

Одержано 22.10.14

*И.Ф. Коваль, Ю.А. Лен,  
Н.Г. Находкин, Н.А. Свишевский, Н.Ю. Яковенко*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО  
КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ Si(001),  
ПОКРЫТОЙ МОНОСЛОЯМИ ХРОМА И ТИТАНА

## Резюме

Поданы результаты экспериментальных исследований начальных этапов взаимодействия молекулярного кислорода при экспозициях до  $10^7$  Л (Ленгмюр) с поверхностью Si(001), покрытой монослоями хрома или титана. На осно-

вании экспериментальных данных вычислен коэффициент прилипания молекулярного кислорода и показано, что на поверхности Si(001), покрытой монослоями титана, формируются не только оксиды кремния, а и оксиды титана. Исследования выполнялись с помощью метода электронной оже-спектроскопии.

*I.P. Koval, Yu.A. Len,  
M.G. Nakhodkin, M.O. Svishevs'kyi, M.Yu. Yakovenko*

INTERACTION OF MOLECULAR  
OXYGEN WITH Si(001) SURFACE COVERED  
WITH A CHROMIUM OR TITANIUM MONOLAYER

## Summary

The results of experimental researches concerning the initial stages of the interaction between the Si(001) surface covered with a chromium or titanium monolayer and molecular oxygen at exposures to  $10^7$  L (Langmuir) are reported. On the basis of experimental data, the coefficient of molecular oxygen sticking is calculated. It is shown that not only silicon but also titanium oxides are formed on the Si(001) surface covered with a titanium monolayer. The researches are carried out, by using the Auger electron spectroscopy method.