

# ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ

В.Г.ЛИФШИЦ

Дальневосточный государственный университет

**Современная физика поверхности связана с адсорбцией, катализом, ростом тонких пленок и т.д. в сверхвысоком вакууме. Достижения в вакуумной технологии дают возможность проводить эксперименты с атомарно-чистой кристаллической поверхностью.**

**Обнаружено, что многие адсорбаты, толщиной от долей до нескольких атомных слоев, образуют упорядоченные сверхтонкие слои со специфической структурой, составом и свойствами, отличными от таковых в массивных материалах.**

**Поверхностные фазы проявляются во многих поверхностных явлениях. Объясняется роль формирования поверхностных фаз в процессах десорбции и поверхностной диффузии.**

**Modern physics of surfaces deals with surface adsorption, catalysis, the growth of thin films and so on in a super-high vacuum. The achievements of vacuum technology give an opportunity to conduct experiments with atomic pure crystalline surfaces.**

**It was found that many adsorbats with a thickness in the range of a portion of an atomic layer to several atomic layers form super thin layers with specific structure, composition and characteristics which differ from the surface ones.**

**The role of the formation of surface phases in the processes of desorption and surface diffusion is explained.**

## ВВЕДЕНИЕ

Сегодня мы “вступим” с вами на поверхность твердого тела. То есть на поверхность полупроводников, металлов и изоляторов. Заметим, что наука о поверхности — это наука очень молодая — ей только чуть более 30 лет. Именно столько (с 1963 г.) выходит наиболее известный журнал “Surface Science” и в прошлом году мы праздновали выход юбилейного 300-го номера журнала. Почему же поверхность вызывает все возрастающий интерес исследователей, инженеров и технологов?

Во-первых, это связано с исследованием адсорбции и катализа, так как поверхность — именно та арена, на которой и происходят эти явления. Значительное увеличение скоростей определенных химических взаимодействий на поверхности, происходящее в присутствии катализаторов, обычно порошков, реализуется вследствие модификации, по крайней мере, одного из реагентов и возрастающей его способности взаимодействовать с другими реагентами в этом состоянии. Здесь же следует упомянуть о формировании упорядоченных покрытий, т.е. покрытий, способных противостоять воздействию коррозионных сред, механических нагрузок, высоких температур и т.д.

Однако главное направление науки о поверхности — это физика полупроводников и создание полупроводниковых приборов. Действительно:

а) именно от состояния поверхности зависит качество полупроводниковых приборов. Неустойчивость свойств поверхности, их неконтролируемые изменения с температурой и под влиянием окружающей среды и вызывают их нестабильность, а зачастую и выход из строя. Поэтому очень важно понимание процессов, происходящих на поверхности полупроводников;

б) наиболее важно то, что поверхность — это всегда граница раздела двух фаз. Следовательно, поверхность полупроводника находится во взаимодействии с обеими фазами, находящимися по обе стороны от нее. Поэтому задача о поверхности по своей природе — не двумерная задача, а трехмерная, и в этой статье это положение будет проиллюстрировано. Пока можно сказать, что поверхность представляет собой новый тонкий полупроводниковый материал, представляющий большой интерес в условиях все возрастающих требований к микроминиатюризации полупроводниковых приборов. Если в начале 70-х годов характерным было исследование физических процессов в

пленках толщиной 50—1000 ангстрем, находящихся на полупроводниковой подложке, то в конце 70-х годов основные задачи микроэлектроники изменились. Наиболее перспективным направлением повышения интеграции стало создание многослойных микроструктур, в том числе схемных слоев с задаваемым в процессе наращивания микрораспределением примесей в едином технологическом цикле в условиях сверхвысокого вакуума. В таких процессах уже необходимо рассматривать явления в поверхностных слоях выращенных структур и исследовать поведение границы раздела полупроводник—очень тонкая (меньше 50 ангстрем) пленка металла или диэлектрика.

### 1. ПОВЕРХНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ

В этом разделе будет рассмотрена терминология и изложены физические идеи о том, что следует называть поверхностью, а что — поверхностной фазой.

Обычно при определении поверхности используют подход Гиббса, основанный на следующей идее: всякая величина, характеризующая поверхностные свойства, определяется как разность макроскопических величин для реального твердого тела, обладающего поверхностями, и гипотетического твердого тела без поверхностей. На практике последняя из величин представляет произведение объемного значения удельной величины на меру протяженности системы. Так, если  $\Psi$  — некая термодинамическая величина, а  $\psi$  — объемное значение этой величины, приходящееся на один атом, то поверхностная величина  $\Psi_P$  определяется как разность  $(\Psi - N\psi)$ , где  $N$  — число атомов в системе. Поясним сказанное на примерах. Атомы на поверхности имеют энергию иную, чем в объеме твердого тела. Если реальная энергия куска твердого тела  $\Psi$ , а энергия одного атома (объемного) —  $\psi$ , то энергия этого же куска твердого тела, состоящего только из объемных атомов, была бы  $N\psi$ . Разность этих величин “реальной” и “только объемной” и относится к поверхности. Другой пример. У атомов на поверхности меньше соседей, чем в объеме. Следовательно, по-другому происходит межатомное взаимодействие, а значит, устанавливаются другие межатомные расстояния между атомами, чем в объеме. А как быть со вторым атомным слоем под поверхностью — ведь и в нем должно быть несколько иное взаимодействие между атомами, другие расстояния и т.д.? И вот тот слой, в котором эти расстояния еще другие, чем в объеме, и следует называть “поверхностью”. Но при этом надо помнить следующее. Если межатомные расстояния в каком-то твердом теле перестают отличаться от объемных, например, на глубине 3-го слоя, то какие-то другие характеристики, например, подвижность электронов, перестает отличаться от объемной лишь, допустим, на глубине 10-го слоя. Таким образом, с одной стороны “толщина” поверхности 3 атом-

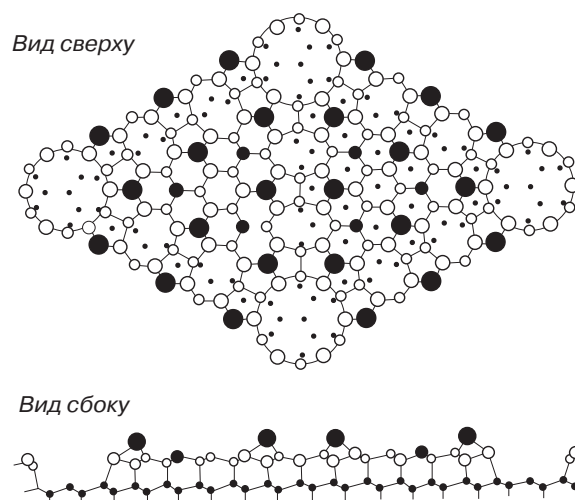


Рис.1. Поверхностная фаза Si(111)7×7.

ных слоя, а с другой — 10 слоев. Что же правильно? И то, и то. То есть, когда Вас спрашивают о толщине поверхностного слоя, следует уточнить — по отношению к какому свойству, параметру и т.д.

Понятие “поверхность” не следует путать с понятием “поверхностная фаза”. Теперь рассмотрим представления о поверхностных фазах [1]. Если, например, рассматриваемая система состоит из двух соприкасающихся объемных однородных частей в различных состояниях, находящихся в равновесии друг с другом, то говорят о двух фазах вещества. На поверхности, как и в объеме твердого тела, процессы протекают в сторону установления термодинамического равновесия, в котором направленное перемещение атомов отсутствует, то есть в сторону образования фазы, в данном случае — поверхностной, находящейся в состоянии равновесия с объемной фазой. Таким образом, можно сказать, что поверхностная фаза: 1) чрезвычайно тонкий слой (порядка атомных толщин), 2) существует в состоянии термодинамической устойчивости с объемом и обладает своей электронной и кристаллической структурами и свойствами. Поверхностной фазе, как и объемной, присущи области температурной и концентрационной устойчивости. В целом можно сказать, что поверхностная фаза — это новое вещество, хотя и состоящее из тех же атомов, что и объемное, но обладающее совсем другими характеристиками. Иногда даже оказывается так, что у полупроводниковой подложки поверхностная фаза обладает металлическими свойствами. На рис.1 приведена в качестве примера поверхностная фаза на пластинке кремния, вырезанной с ориентацией (111). Это так называемая поверхностная фаза Si(111)7×7. Здесь обозначение 7×7 показывает, во сколько раз период решетки поверхностной фазы больше, чем период решетки кремниевой

подложки. Видно, что вид решетки достаточно сложен. Вот именно так сместились поверхностные атомы кремния, чтобы образовать новое поверхностное вещество.

## 2. ДЛЯ ЧЕГО И КАК ПОЛУЧАТЬ “ЧИСТУЮ ПОВЕРХНОСТЬ”

Оказывается, что на воздухе поверхность твердых тел покрывается тонким слоем окисла (до нескольких десятков  $\text{Å}$ ). Это, конечно, меняет все свойства поверхности. Так, например, очень часто металл, покрытый тонкой пленкой окисла на поверхности приобретает полупроводниковые свойства. Поэтому, если нам предстоит изучать свойства поверхности “чистого” вещества, то понятно, что это следует делать в таком вакууме, в котором скорость подвода частиц из окружающей поверхности газовой фазы была невелика. Эту скорость легко оценить из кинетической теории газов. Оказывается, она составляет

$$N = 3,51 \cdot 10^{22} P(T/M)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $N$  — имеет размерность  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $P$  — выражается в миллиметрах ртутного столба,  $T$  — в кельвинах, а  $M$  — молекулярная масса.

Если речь идет о молекулах воздуха, то время адсорбции одного монослоя газа (примерно  $10^{15}$  атом/см<sup>2</sup>) в случае, если все молекулы прилипают к поверхности, составит примерно 3 сек при  $10^{-6}$  мм рт.ст. и почти 1 час при  $10^{-9}$  мм рт.ст. То есть для загрязнения в несколько процентов монослоя в процессе эксперимента порядка часа необходим вакуум, равный (или лучший чем)  $10^{-10}$  мм рт.ст. Такой вакуум называют сверхвысоким и получают его теперь, как правило, в сверхвысоковакуумных установках.

## 3. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СВЕРХВЫСОКОВАКУУМНОЙ УСТАНОВКИ

Основным элементом сверхвысоковакуумной установки является собственно камера, соединенная, как правило, через вентиль шибера типа со сверхвысоковакуумным (например, магнитоэридным) насосом. Непосредственно к камере, через соответствующие трубопроводы, снабженные вентилями, подсоединяются насосы, необходимые для предварительной откачки (как правило, цеолитовые).

Цеолитовые насосы снижают давление от атмосферного до давления —  $10^{-3}$  мм рт.ст., после чего включается магнитоэридный насос, откачивающий систему до  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  мм рт.ст.

### 3.1. Цеолитовые насосы

Действие сорбционных насосов основано на связывании газов на поверхностях и в материалах, специально для этого подготовленных. Такие материалы должны обладать хорошим ( $\approx 1$ ) коэффициентом прилипания, для чего используют элементы с хорошо развитой поверхностью, большой энергией связи, низкой

температурой сорбирующей поверхности. Для улучшения прилипания активируют газы, сообщают молекулам большие скорости, покрывают адсорбированный слой металлом и т.д. Скорость откачки сорбционных насосов пропорциональна площади сорбирующей поверхности. В цеолитовых насосах связывание газов происходит на сильно развитых поверхностях пористых материалов при температуре окружающей среды или при пониженной температуре.

Цеолиты — это природные минералы (гидрированные алюмосиликаты щелочных или щелочно-земельных металлов). Решетка цеолитов образована тетраэдрами  $\text{AlO}_4$  и  $\text{SiO}_4$  и имеет полости и каналы размерами  $\sim 1$  нм, заполненные молекулами воды. После ее удаления получается пористое вещество с очень развитой поверхностью ( $1000 \text{ м}^2$  на 1 г цеолита), способное сорбировать воду и газы. Молекулы воды и газов могут мигрировать по внутренним поверхностям цеолитов, оседая в полостях.

Оказывается, что при понижении температуры увеличивается проницаемость каналов кристаллической структуры, с одной стороны, и эффективность адсорбции — с другой. При  $P = 10^{-1}$  Тор и  $T = 78 \text{ К}$  1 г цеолита поглощает  $\sim 100$  Тор·л азота. При повышении температуры до  $293 \text{ К}$  при  $P = 10^{-1}$  Тор выделится большое количество газа, а в цеолите останется лишь  $10^{-3}$  Тор·л.

Отсюда следует возможность регенерации насыщенного газами цеолита, для чего цеолит следует прогреть в вакууме и хранить в вакууме до следующего применения. Простейший цеолитовый насос представляет собой цилиндрический резервуар, внутри которого размещают цеолит. Внутри резервуара — медные перегородки, разделяющие цеолит. Перегородки из материала с высокой теплопроводностью (медь) быстро нагревают или охлаждают цеолит. Схема цеолитового насоса приведена на рис.2. Трубопровод, ведущий к цеолитовому насосу, снабжен вентилями, позволяющими либо отсе-

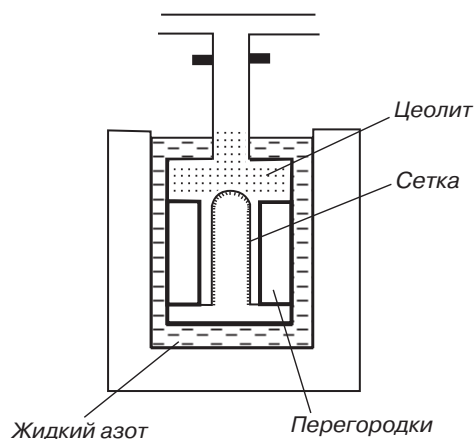


Рис.2. Цеолитовый насос.

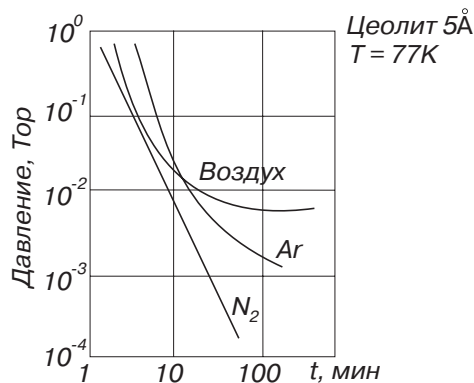


Рис.3. Характеристики откачки разных газов.

кать объем от цеолита (режим регенерации), либо присоединить откачной объем (режим откачки). Предохранительный клапан 3 защищает резервуар от разрушения в случае десорбции газов из цеолита. Подсоединительный патрубок от насоса к системе должен быть выполнен из материала с малой теплопроводностью. Цеолит хорошо откачивает водяной пар, азот, кислород, двуокись углерода, хуже — аргон, и вовсе не откачивает неон, гелий, водород. На рис. 3 приведены характеристики откачки цеолитовым насосом разных газов. Видно, что за одно и то же время, например, порядка часа, давление, которое удастся получить при откачке азота, на 1—2 порядка ниже, чем при откачке аргона и воздуха.

### 3.2. Магнитные электроразрядные насосы

Магнитные электроразрядные насосы относят к ионным насосам с холодным катодом. В них под действием высокого напряжения, в разреженном газе между двумя электродами появляется электрический тлеющий разряд. При этом происходит ионизация газа, образуются ионы и электроны. Разряд поддерживается благодаря тому, что ионы, ударяясь о поверхность катода, вызывают эмиссию из него электронов. Эмиссия электронов приводит к дальнейшей ионизации газа, которая, в свою очередь, способствует эмиссии электро-

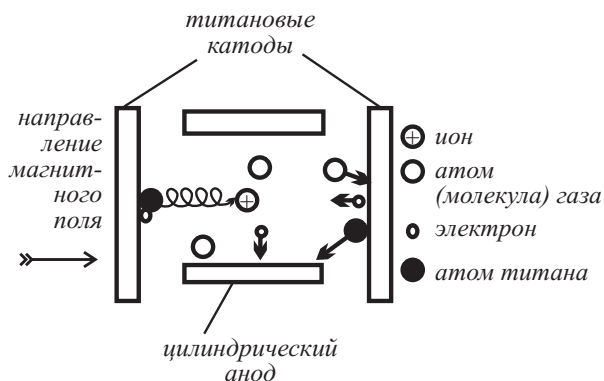


Рис.4. Магнитный электроразрядный насос.

нов. Проходящий через насос электрический ток образован главным образом электронами (из-за их высокой подвижности) и приблизительно пропорционален давлению газа. В процессе разряда материал катода распыляется, оседая на стенках насоса и электродах, т.е. действует как чистая сорбирующая поверхность (рис.4).

Распыление металла в условиях ионизации молекул газа обеспечивает их хорошую откачку. В определенной степени и неактивные газы удаляются в результате их внедрения в поверхность и замуровывания распыляемым веществом. Количество распыляемого вещества примерно пропорционально току, т.е. давлению газов. Это означает, что процесс распыления металла — саморегулирующийся и зависит от степени полученного вакуума.

Эффект откачки значительно улучшается, если разряд происходит в магнитном поле. При этом путь электронов от катода к аноду значительно увеличивается, увеличивается количество столкновений электронов с молекулами, а значит, и число ионов, образованных электронами.

Обычно магнитные электроразрядные насосы работают в области давлений ниже  $10^{-4}$  Тор. Заметим, что образец попадает в сверхвысокий вакуум из атмосферы, т.е. “грязный”, и его надо очистить. Как правило, для этого используют один из способов: скол, нагрев, ионную бомбардировку, химическую обработку. При сколе в вакууме можно получить очень чистую поверхность. Однако часто при этом на поверхности реализуется структура, отличная от таковой, получаемой при прогреве. Кроме того, неудачный скол может привести к высокой плотности ступеней на поверхности, существование которых определяет множество разнообразных поверхностных процессов. Нагрев — хороший метод для удаления десорбцией множества чужеродных частиц. Кроме, конечно, тех, температура десорбции которых выше температуры плавления образца. Метод распыления эффективен при удалении большого числа слоев, но не следует забывать, что при этом частично разрушается сама поверхность изучаемого образца. Метод химической очистки состоит в напуске в камеру газов, реагирующих с примесью с образованием слабосвязанных адсорбатов, которые могут быть термически десорбированы. Этот метод используют реже, чем остальные.

### 4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим, какими же методами можно изучать поверхность. Обычно нас интересует структура поверхности (имеется в виду реальная и кристаллическая, т.е. дефекты на поверхности и кристаллическая решетка), химический состав и электронная структура. Именно так и разделяются методы исследования, взаимно дополняя друг друга, хотя некоторыми из них можно проводить анализ поверхности с получением совокупности приведенных выше характеристик. Мы рассмот-

рим здесь только несколько часто используемых методов, помня о том, что всего сейчас существует несколько десятков разнообразных методов исследования поверхности.

#### 4.1. Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)

Суть метода в том, что атом, имеющий вакансию на внутреннем уровне, может перейти в невозбужденное состояние безрадиационным путем — с испусканием электрона. Такой процесс впервые 70 лет назад обнаружил французский ученый Пьер Оже, однако сам метод начал использоваться лишь в 70-х годах. Схема оже-перехода представлена на рис.5. После ионизации К-уровня первичным электроном и заполнения образовавшейся вакансии электроном, например, с уровня  $L_1$ , высвободившаяся энергия может быть передана другим электронам, например, находящимся на уровнях  $L_{2,3}$ . Если эта энергия достаточна, электрон может вылететь из кристалла в вакуум. Это и есть оже-электрон, а такой переход называется  $KL_1L_{2,3}$ -переход.

Оже-спектроскопия построена на анализе распределения вылетевших оже-электронов по энергиям. Поскольку большая часть электронных уровней носит дискретный характер, метод дает информацию об энергетическом расположении уровней, а следовательно, о химическом составе вещества. Измерение величины тока испускаемых оже-электронов позволяет, в принципе, производить не только качественные, но и количественные исследования, что делает метод ОЭС пригодным для анализа элементного состава. Низкоэнергетические оже-электроны сильно поглощаются уже в одном монослое вещества и могут испускаться только из нескольких поверхностных слоев. Таким образом, метод оже-спектроскопии является методом анализа элементного состава тонкой приповерхностной области толщиной 0,5—2,0 нм. Это свойство, а также быстрота получения информации, высокая чувствительность, возможность получения сведений обо всех элементах на поверхности при  $z > 2$ , о состоянии и количестве этих элементов делают метод ОЭС весьма эффективным методом исследования.

#### 4.2. Дифракция медленных электронов (ДМЭ)

Это один из наиболее известных методов анализа, тесно связанный с методом ОЭС и прекрасно его дополняющий. Если ОЭС отвечает на вопросы: что находится на поверхности, где и в каком состоянии, то метод ДМЭ позволяет ответить на вопросы: есть ли на поверхности упорядоченные структуры и что с ними происходит во время эксперимента. Метод ДМЭ, благодаря низким значениям энергии электронов, их малому проникновению в кристалл, несет информацию о самом поверхностном слое и поэтому весьма удобен для анализа поверхности. Любая регулярная поверхность с дальним порядком действует как атом-

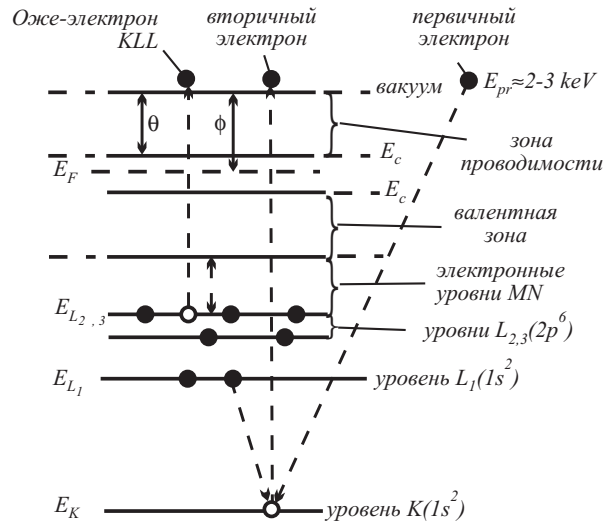


Рис.5. Схема Оже-перехода  $KL_1L_{2,3}$

ная решетка, вынуждая медленные электроны дифрагировать. В результате появляется дифракционная картина. Яркие рефлекссы соответствуют наличию на поверхности периодичности с периодом, равным межатомному расстоянию в массивном кремнии. Но на поверхности атомы кремния образуют поверхностную фазу, период решетки которой в 7 раз больше расстояний между атомами кремния в объеме. Появляется дополнительная периодичность, что и отражается на картине ДМЭ в виде появления суперрефлекссов меньшей интенсивности с расстояниями между ними в 7 раз меньшими, чем между яркими (основными) рефлекссами. Так как картина ДМЭ дает обратную решетку рассматриваемой поверхности, наличие таких суперрефлекссов означает существование на реальной поверхности монокристаллического кремния дополнительной структуры (сверхрешетки) с периодом в 7 раз большим, чем в объемном кремнии, что мы и видели на рис.1. Разумеется, если на поверхности монокристаллического кремния упорядоченно расположатся чужеродные атомы, это сразу же отразится на картине ДМЭ. На рис.6 мы видим результат нанесения в равновесных условиях одного монослоя золота на эту же поверхность Si(111)7×7 в сверхвысоком вакууме. Образуется уже другая структура, с периодичностью в корень из трех раз большей, чем у объемного кремния. К тому же новая решетка поверхности относительно основной на 30 градусов. Вот так располагаются атомы золота на монокристалле кремния, если их нанести один монослой, а подложку нагреть! И метод ДМЭ “видит” это!

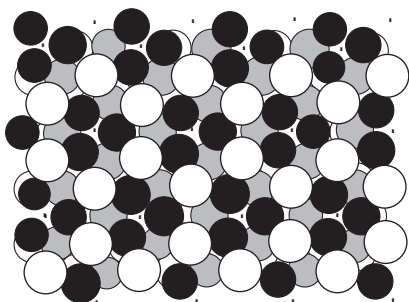


Рис. 6. Si(111)+3x+3—Au. Кристаллическая структура.

#### 4.3. Характеристические потери энергии электронами (ХПЭ)

Характеристические потери энергии электронами — это те энергетические потери, которые испытывает электрон, отражаясь от поверхности кристалла или проходя через тонкую пленку вещества. Потери называются характеристическими, так как энергия потери в первом приближении не зависит от энергии первичного пучка, а ее величина характерна для данного вещества. Рассмотрим положение пиков ХПЭ в общем распределении вторичных электронов по энергиям, рис. 7.

Первая группа — группа истинно вторичных электронов, группа 2 — оже-электроны, 3 — электроны, испытывавшие характеристические потери энергии, 4 — упруго отраженные электроны. Характеристические потери могут быть вызваны межзонными переходами и плазменными колебаниями. Последние представляют значительный интерес, так как несут информацию о частоте плазменных колебаний, на которые и расходуется часть энергии электронов, посылаемых на твердое тело. Часть этих электронов (потерявших на возбуждение плазменных колебаний квант энергии — плазмон) и наблюдаются в группе 3. Из эксперимента можно определить энергию этой потери, а следовательно, и концентрацию электронов, участвующих в плазменных колебаниях, т.к. частота плазменных колебаний равна

$$(12.56Ne^2/m)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $N$  — концентрация электронов, а  $e$  и  $m$  — их заряд и масса соответственно.

Понятно, что это очень заманчиво: получать сведения об электронной концентрации на поверхности, ее

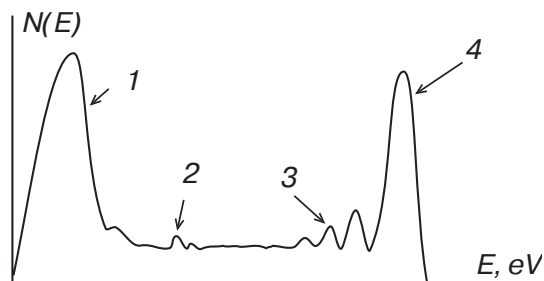


Рис. 7. Спектр вторичных электронов.

изменении по глубине в приповерхностном слое. Однако до полного понимания природы спектров ХПЭ пока еще далеко.

#### 4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Процесс фотоэлектронной эмиссии состоит в переводе связанного электрона в незаполненную зону с помощью рентгеновского или ультрафиолетового кванта. Метод оказывается пригодным для анализа приповерхностного слоя, а при уменьшении угла вылета электронов — и для анализа самого поверхностного слоя. При этом оказывается возможным определять химический состав поверхности, а в ряде случаев и ее электронную структуру. В упрощенных выражениях можно сказать, что метод РФЭС просто отражает плотность заселенных электронных состояний на поверхности, смещенную вверх по шкале энергий на энергию кванта.

#### 4.5. Метод электронной микроскопии — анализ угольных реплик

Здесь мы остановимся только на методе угольных реплик, позволяющих получать “слепок” с поверхности. В этом методе на поверхность образца напыляется тонкий слой углерода, на который затем наносится слой желатины. В ряде случаев, после высушивания, удается отделить угольную реплику с желатиной от подложки, после чего обычно реплика оттеняется каким-либо тяжелым металлом (это значит, что несколько монослоев металла наносится на эту реплику со стороны углерода под углом). Затем растворяется желатина, а пленка анализируется в электронном микроскопе на просвет. Число прошедших через пленку электронов определяется рельефом поверхности, что и позволяет наблюдать за рельефом поверхности.

#### 4.6. Метод ионной спектроскопии

В большинстве случаев в этом методе в качестве бомбардирующих ионов используются ионы инертных газов гелия, неона, аргона с энергиями от нескольких сот электрон-вольт до нескольких килоэлектрон-вольт. При этом изучается передача кинетической энергии этих ионов атомам поверхности. Несмотря на то, что атомы в твердом теле связаны между собой, кинетика первичного столкновения иона с атомом поверхности достаточно точно описывается как простое двухчастичное соударение свободных атомов. Длительность соударения мала, энергия взаимодействия велика, а локальные связывающие силы малы. Поэтому на основе законов сохранения энергии и импульса можно определить массу рассеивающих атомов, т.е. произвести анализ поверхности. При этом, конечно, надо учитывать, что в таком взаимодействии возможны каскадные явления, эффекты распыления, частичной аморфизации поверхности и пр. Другим способом анализа является получение атомов отдачи, вызывающих кас-

кадные явления, т.е. столкновения, при которых часть мишени движется. Если эти движущиеся атомы находятся близко от поверхности, а векторы их скорости направлены наружу — они вылетают из поверхности. Причем прямое выбивание ионом — явление редкое. Чем выше энергия атомов отдачи, тем больше глубина, где они раньше были. Ясно, что чем тяжелей мишень, тем глубина выхода ионов меньше.

#### 4.7. Сканирующая туннельная микроскопия

Этот метод был предложен в 1982 г. Биннигом и Рорером и теперь стал одним из мощнейших и чувствительнейших методов исследования поверхности. В этом методе металлическая игла подводится к образцу на такое близкое расстояние, когда уже волновые функции атомов иглы и подложки начинают перекрываться. Между иглой и образцом прикладывается небольшое напряжение и ток, протекающий между иглой и образцом, фиксируется. Сканирование иглы вдоль поверхности образца позволяет получить сведения об атомной структуре поверхности, а также судить и об ее электронной структуре. Этот метод хорош для определения локальных позиций атомов верхнего слоя, однако довольно трудно при этом разобраться, к какому именно материалу относится зафиксированное изображение. Можно сказать, что у этого метода еще все впереди.

### 5. ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ И РОЛЬ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ В ЭТИХ ПРОЦЕССАХ

Мы рассмотрим здесь только два поверхностных процесса — десорбцию и диффузию и увидим, как оказывается, что формирование поверхностных фаз определяет эти процессы.

#### 5.1. Десорбция

Обычно считается, что процесс покидания поверхности атомами адсорбата при отжиге подчиняется экспоненциальному закону. Посмотрим, так ли это? Проведем эксперимент с пленкой индия, напыленной на поверхность чистого кремния в сверхвысоком вакууме. Для анализа процессов на поверхности будем использовать методы ДМЭ и ОЭС. На рис.8 приведены результаты измерения концентрации индия и анализ поверхностных структур, формирующихся при отжиге образца при 450°C. При необходимости будем наблюдать за поверхностью образца в оптический микроскоп.

В процессе отжига в первые несколько секунд вся поверхность покрывается поверхностной упорядоченной фазой  $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-In}$  с концентрацией In — 50%. На поверхности также находятся островки In, в которые собрались все остальные атомы, не вошедшие в состав фазы. Эти островки покрывают всего лишь 5%

площади, а пространство между ними покрыто поверхностной фазой  $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-In}$ . Из рисунка видно, что в первые 6 минут отжига концентрация индия не меняется. В это время десорбция атомов In из поверхностной фазы компенсируется притоком атомов индия из островков. Картина ДМЭ при этом, естественно, остается той же. Далее все островки индия истощились — и мы видим, как начинает падать концентрация атомов In на поверхности. При этом картина ДМЭ опять-таки остается прежней! Это значит, что на поверхности остается поверхностная фаза  $1 \times 1\text{-In}$ , но часть индиевых атомов из нее десорбировались, не нарушив решетки. Когда же концентрация атомов In достигает критической величины и уже поверхностная фаза  $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-In}$  существовать не может — происходит ее резкое преобразование в менее плотную фазу  $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$  с концентрацией 25%, а избыточные атомы легко десорбируются, т.к. слабо связаны с подложкой (а атомы, входящие в состав поверхностных фаз, крепко связаны с подложкой и не слетают с поверхности). На рис.8 это сопровождается скачкообразным изменением концентрации. После того, как с поверхности слетели все атомы In, не входящие в состав поверхностной фазы, начинается более медленная десорбция атомов, входящих в состав поверхностной фазы  $4 \times 1$ . И так далее. Таким образом, мы видим, что десорбционная кривая — это не простая экспонента. При десорбции тонких пленок следует различать десорбцию атомов, входящих в состав поверхностных фаз и не входящих в них. Следовательно, формирование поверхностных фаз определяет процесс десорбции.

Где же это важно? Например, при формировании поверхностной фазы на подложке со строгим стехиометрическим (т.е. формульным) содержанием чужеродных атомов. Ясно, что при этом следует напылить на поверхность этих атомов несколько больше, чем следует, а затем отжечь при температуре активной десорбции атомов, не входящих в состав поверхностной фазы. На поверхности останется только искомая поверхностная фаза. А вот зачем нужна такая повер-

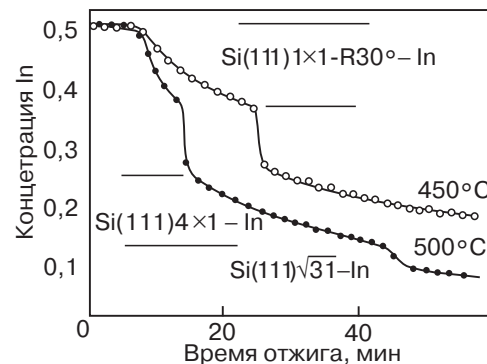


Рис.8. Десорбция индия с поверхности  $\text{Si}(111)$ .

хностная фаза, мы рассмотрим в нашей следующей статье.

## 5.2. Гетеродиффузия и формирование поверхностных фаз

Мы не будем здесь останавливаться подробно на явлении диффузии вообще и поверхностной диффузии в частности. Об этом написаны многие и многие монографии. Видимо, нет нужды и в неких теоретических описаниях процесса диффузии, ибо всегда следует помнить, что знания — это то, что мы помним, когда забываем, чему нас учили. А уравнения, увы, забываются быстро. Здесь хотелось бы рассказать только о некоторых физических идеях гетеродиффузии, т.е. как и почему диффундируют чужеродные атомы по поверхности.

Все же одно простое уравнение приведем:

$$I = -D \, dc/dx, \quad (3)$$

где  $I$  — диффузионный поток,  $D$  — коэффициент диффузии, характерный для данного материала, состава и состояния поверхности,  $dc/dx$  — градиент концентрации диффундирующих атомов. Т.е. поток диффундирующих атомов тем больший, чем больше отличие в величинах концентраций в соседних точках по направлению диффузии. Знак “—” показывает, что процесс идет в сторону уменьшения концентраций, т.е. в направлении их выравнивания.

В последнее десятилетие диффузия на поверхности кремния привлекает большое внимание исследователей в связи с практической значимостью процессов, определяемых поверхностной миграцией. С диффузионными процессами связаны представления о стабильности работы полупроводниковых приборов. Диффузия по поверхности кремния лежит в основе многих технологических приемов в микроэлектронике, например, как создание гомо- и гетероэпитаксиальных слоев, легирование и др. Особо важную роль играют процессы поверхностной гетеродиффузии при разработке физико-технических основ трехмерных интегральных схем. Хорошо известно, что для осуществления эпитаксии (т.е. наращивания монокристаллической пленки кремния) поверхность образца должна быть нагрета до довольно высоких температур (873—1273 К). При таких температурах могут быть значительными эффекты, связанные с поверхностной диффузией. Рассмотрим простой пример. Пусть предельно допустимая величина области размытия (диффузионная зона)  $\lambda \approx 1$  мкм (ориентировочное расстояние между элементами микросхемы); время, за которое происходит диффузионное размытие,  $\sim 10^{-3}$  с (время выращивания одного монослоя при скорости роста  $\sim 10$  мкм/мин, после чего диффузия становится приповерхностной, а затем объемной). Значение коэффициента поверхностной диффузии, при котором поверхностная топография будет нарушена, составит (при условии, что  $\lambda \approx (Dt)^{1/2} \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, то есть вполне разумную

величину. Таким образом, для решения вопроса о сохранении топографии поверхности необходимо выяснение принципиальной возможности поверхностной диффузии различных элементов по кремнию, определение диффузионных констант, выяснение закономерностей, определяющих характер миграционных процессов.

Процесс диффузионного перемещения атомов вдоль кристаллической поверхности является в высокой степени чувствительным к ее структуре и ориентации. Кроме того, при диффузии в условиях субмонослойных покрытий, когда система подложка—диффузанта имеет сложную фазовую диаграмму поверхности, должен проявиться процесс формирования поверхностных фаз. С увеличением степени покрытия атомы металла, совместно с поверхностными атомами кремния, последовательно формируют все более плотные поверхностные фазы. Структурные превращения приводят к изменению электронных свойств поверхности. Это, в свою очередь, может сказаться на характере поверхностной миграции атомов.

А теперь рассмотрим процесс поверхностной гетеродиффузии на примере диффузии атомов золота по поверхности кремния. В эксперименте напылим на поверхность кремния в условиях сверхвысокого вакуума полосу золота толщиной 10 монослоев и шириной 1 мм. После этого произведем отжиг образца. В результате отжига атомы золота диффундируют в область поверхности чистого кремния. Но там, где их концентрация оказывается достаточной с образуется поверхностная фаза и уже эти атомы золота перестают принимать участие в процессе диффузии. Однако процесс диффузии продолжается (диффундируют уже атомы, не входящие в состав поверхностной фазы). Ситуация сходна со случаем присутствия горки песка на поверхности смолы. Если подует ветер, песчинки начнут двигаться, но прилипнут к смоле, а следующие уже будут двигаться по прилипшим песчинкам. Здесь, конечно, ситуация более сложная, потому что, если на поверхности уже образовавшейся поверхностной фазы набралось достаточное количество атомов золота — происходит преобразование этой фазы в более плотную (вспомним, в десорбции было наоборот). Таким образом, на поверхности оказываются две различные поверхностные фазы: более плотная возле полосы и более редкая следом за ней. Значит, атомам золота из полосы приходится диффундировать то по более плотной фазе, то по менее плотной. Это разные поверхностные фазы, а следовательно, атомы золота бегут по ним с разной скоростью, см. рис.9, чему соответствуют разные наклоны на диффузионных кривых.

Ну и для чего это все? А для того, чтобы, понимая происходящее, управлять диффузионным процессом. Например, можно создать такие температурные условия, что диффузия по более плотной фазе будет намного быстрее, чем по менее плотной. Это приведет к то-



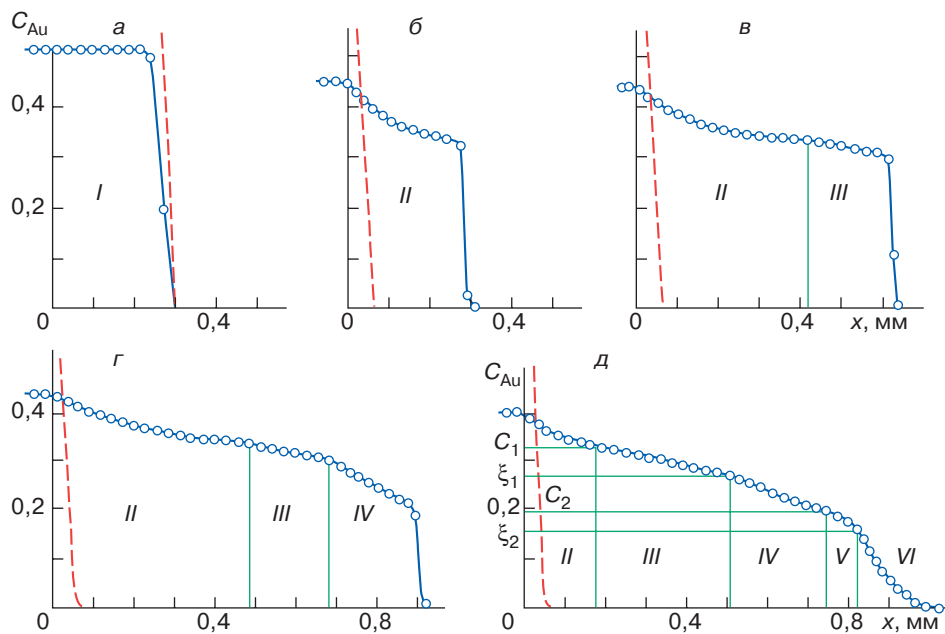


Рис.9. Поверхностная диффузия золота на Si(111): а — 500 °С, 60 мин; б — 660 °С, 40 мин; в — 700 °С, 22 мин; г — 800 °С, 10 мин; д — 900 °С, 8 мин. Области существования структур: I —  $(6 \times 6) + 3x + 3$ ; II —  $+3x + 3$ ; III —  $+3x + 3 + (5 \times 1)$ ; IV —  $(5 \times 1)$ ; V —  $(5 \times 1) + (7 \times 7)$ ; VI —  $(7 \times 7)$ .

му, что на поверхности будет распространяться только более плотная фаза. А это значит, можно наносить строго фиксированную концентрацию поверхностных атомов методом диффузионной разгонки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечно, в этой статье не было возможности подробно описать все поверхностные процессы, где существование поверхностных фаз проявлялось бы со всей очевидностью. Пришлось остановиться и на том, что такое поверхность и поверхностная фаза, как получить чистую поверхность и как ее исследовать. Однако, по-видимому, и приведенных данных достаточно, чтобы понять необходимость учета образования поверхностных фаз в самых различных процессах на поверхности. По сути дела, на поверхности разыгрываются практически те же события, что и в объеме вещества: образуются различные фазы, обладающие своими характеристиками, определяющими характер процессов. Особенно наглядно это проявляется в процессах гетеродиффузии. Так как вдоль поверхности свойства поверхности близки к объемным, процессы гетеродиффузии протекают аналогично гетеродиффузии в объеме с образованием объемных фаз. Отличие состоит в самих фазах (на поверхности — поверхностных, а в объеме — объемных), а также в величинах диффузионных коэффициентов, естественно, больших на поверхно-

сти. В направлении, перпендикулярном поверхности, происходит, например, процесс адсорбции. Этот процесс аналогичен добавлению малого количества атомов в объем. При некотором, достаточно большом количестве таких атомов, в объеме формируются новые фазы. Этот процесс аналогичен смене поверхностных фаз при адсорбции на поверхности. Объемные процессы изучались уже многие десятилетия. С другой стороны, поверхностные процессы сейчас изучать уже легче. Представляется, что на пути сравнения характеристик объемных и поверхностных процессов и будет достигнут прогресс в понимании происходящего в объеме твердого тела и на его поверхности.

### ЛИТЕРАТУРА

- Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V. Surface phases on Silicon. Preparation, Structures and properties. John Wiley and Sons, 1994.
- Бинниг Б., Рорер Г. Растровый туннельный микроскоп. "В мире науки", 1985, № 10, с. 26—33.
- Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. М.: Машиностроение, 1981.
- Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. М.: Мир, 1988.
- Ашкинази Л.А. Вакуум для науки и техники. М.: Наука, 1987, Библиотечка "Квант", вып. 58.