

УДК 535.34—32:546.621

ТОНКАЯ СТРУКТУРА УЛЬТРАМЯГКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ СИСТЕМЫ Si—SiO₂

Филатова Е. О., Виноградов А. С., Зимкина Т. М.

Как показано в предыдущих работах [1—3], ближняя тонкая структура спектров отражения в области энергий, соответствующих краям поглощения атомов, содержит информацию о химическом состоянии атома, поэтому методика рентгеновского отражения может быть использована для решения аналитических задач при изучении поверхности.

В настоящей работе проведено исследование монокристалла кремния Si с поверхностными пленками SiO₂ разной толщины. Одним из благоприятных моментов при изучении именно системы Si—SiO₂ является существенное различие по виду и энергетическому положению деталей ближней тонкой структуры спектров отражения Si и SiO₂ в области $L_{2,3}$ -края поглощения кремния [2—3], вследствие чего по спектру отражения оказывается возможным отличить Si от SiO₂ и определить толщину поверхностного слоя, участвующего в формировании ближней тонкой структуры спектров отражения.

Все измерения выполнены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре типа РСМ-500 [4] с энергетическим разрешением $E=0,3$ эВ. Образцы для исследования получены методом окисления плоскости (111) кремния в атмосфере сухого кислорода при температуре 1050°. Известно [5], что в этом случае рост окисла происходит преимущественно на границе раздела Si—SiO₂. Получен набор образцов с толщиной окисной пленки в интервале 7—2000 Å. Толщину слоя SiO₂ на поверхности кремния измеряли эллипсометрическим методом на установке ЛЭФ-2. Следует отметить, что для приготовления образцов использовали пластины монокристаллического кремния марки КМД с диаметром 28 мм и толщиной ~0,2 мм, нарезанные от одного слитка. Все пластины проходили одинаковую обработку, и их поверхность соответствовала 13 классу чистоты.

С помощью методики, описанной в работе [1], исследованы рентгеновские спектры отражения системы Si—SiO₂ в области SiL_{2,3} (2p)-краев поглощения элементарного кремния и его окисла (область энергий квантов 98—110 эВ). Результаты измерений представлены на рис. 1 в виде энергетических зависимостей коэффициента отражения R . Для наглядности рисунка из полученной серии спектров отражения выбраны спектры образцов, имеющие следующие толщины окисных слоев (Å): 7±5, 25±5, 50±5, 63±5, 87±5, 124±10, 150±10, 240±20, 1750±10. Все спектры получены при скользящем угле падения излучения на образец $\theta=4^\circ$. Как следует из предыдущих исследований [2, 3], ближняя тонкая структура в области энергий 100—104 эВ принадлежит чистому кремнию Si, а в области энергий 104—110 эВ — SiO₂.

При сопоставлении полученных спектров прежде всего следует обратить внимание на постепенный переход от структуры, характерной для ближней тонкой структуры монокристаллического кремния, к структуре, характерной для ближней тонкой структуры SiO₂, по мере увеличения толщины пленки SiO₂ от 7 до 150 Å. В промежуточной области толщин слоев SiO₂ наблюдается ряд спектров, представляющих собой суперпози-

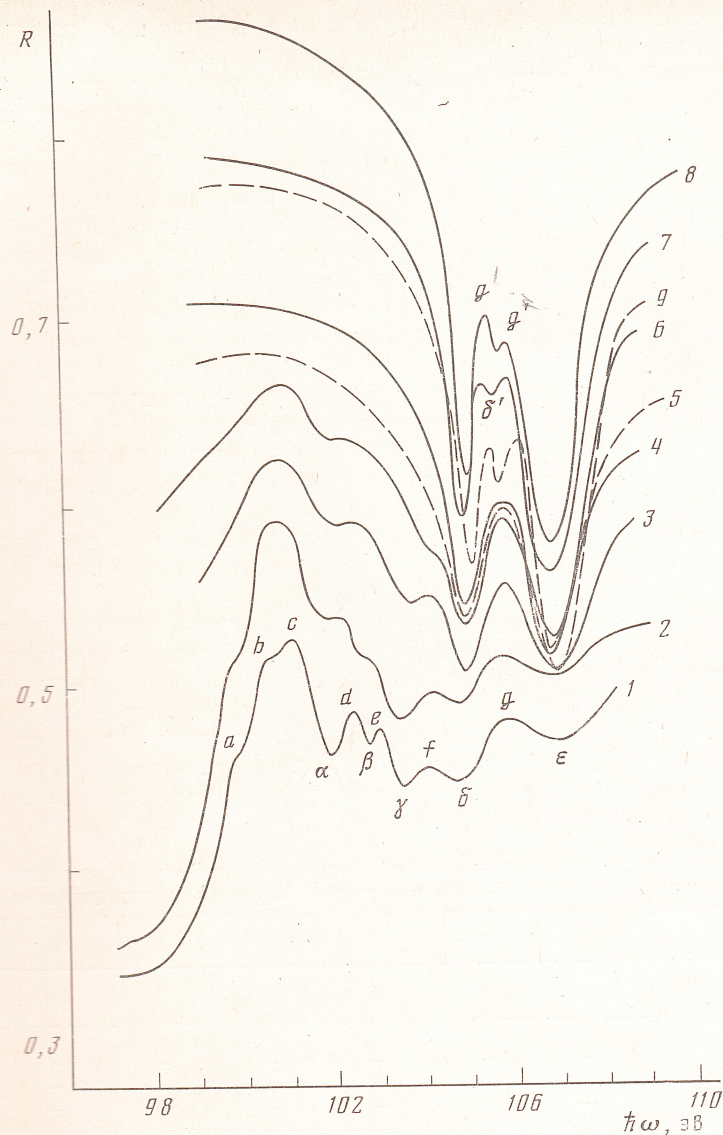


Рис. 1. Ближняя тонкая структура $L_{2,3}$ -спектров отражения монокристалла кремния с поверхностными пленками SiO_2 разной толщины (Å): 1 — 7, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 63, 5 — 87, 6 — 124, 7 — 150, 8 — 240, 9 — 1750

цию структур Si и SiO_2 . С увеличением толщины окисной пленки толщина слоя кремния, участвующего в формировании ближней тонкой структуры рассматриваемой системы уменьшается, что приводит к расширению и к постепенному замазыванию ближней тонкой структуры кремния. По мере увеличения толщины слоя окисла, участвующего в отражении, наблюдается улучшение разрешения деталей в ближней тонкой структуре SiO_2 . Так, только начиная с толщины 150 Å в спектре хорошо выявляется дублетная структура линий δ — δ' , соответствующая спин-дублетному расщеплению $L_{2,3}$ -уровней Si [3,6]. Как следует из приведенной таблицы, величина $E_{\delta-\delta'}$ хорошо согласуется с известной величиной спин-орбитального расщепления $L_{2,3}$ -уровня атома кремния, равной 0,6 эВ [7]. Кроме того, определена зависимость разрешения спин-дублетного расщепления L_1 - и L_3 -уровней атома кремния от толщины слоя окисла, участ-

вующего в отражении. Можно предположить, что наблюдаемый эффект связан с существованием переходного слоя, который характеризуется неупорядоченной структурой ближайшего окружения атомов кремния. По мере увеличения толщины слоя происходит формирование тетраэдрического окружения кремния атомами кислорода, что составляет основу структуры SiO_2 [8]. В пользу этого предположения свидетельствует сужение деталей δ - ϵ в спектре отражения (рис. 1).

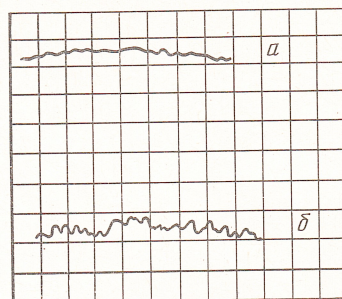


Рис. 2. Профилограммы для образцов с толщиной окисной пленки, равной 240 Å (a) и 1750 Å (b)

Как следует из приведенных на рис. 1 результатов, в ближней тонкой структуре SiO_2 наблюдается спин-орбитальное расщепление δ - δ' для толщин окисных слоев, больших 150 Å. Это позволяет считать, что, начиная с толщины порядка 150 Å, в формировании структуры спектра отражения не участвует переходный слой с неупорядоченной структурой SiO_2 .

Интересно остановиться на спектре отражения для кристалла кремния с пленкой

SiO_2 толщиной 87 Å. Как видно из рис. 1, рассматриваемый спектр соответствует той ситуации, когда в формировании ближней тонкой структуры участвуют слои только окисной пленки. Следовательно, толщина пленки SiO_2 порядка 90 Å соответствует глубине слоя, участвующего в формировании ближней тонкой структуры спектра отражения для скользящего угла падения $\nu=4^\circ$. Зная эту величину, можно оценить глубину формирования ближней тонкой структуры спектров отражения, полученных для других углов скользящего падения.

Энергетические положения деталей ближней тонкой структуры спектров отражения системы Si-SiO₂ в области $L_{2,3}$ -порога ионизации (эВ)

Линии	l, Å								
	7	25	50	63	87	124	150	240	1750
a	99,80	99,80	—	—	—	—	—	—	—
b	100,57	100,81	100,92	100,60	—	—	—	—	—
c	101,48	—	—	—	—	—	—	—	—
d	102,37	102,49	102,30	102,54	—	—	—	—	—
e	102,97	102,85	102,30	102,54	—	—	—	—	—
f	104,00	104,48	104,01	—	—	—	—	—	—
g	105,84	105,66	105,77	105,72	105,72	105,72	105,42	105,54	105,54
g'	—	—	—	—	—	—	105,91	105,99	106,13
δ	104,66	104,76	104,86	104,83	104,85	104,87	104,89	105,01	105,09
δ'	—	—	—	—	—	—	105,47	105,69	105,69
ε	107,04	106,85	106,87	106,80	106,80	106,81	106,80	106,74	106,89

Интересно также проследить за изменением величины коэффициентов отражения R рассматриваемой системы. Как следует из рис. 1, коэффициенты отражения непрерывно растут по мере увеличения толщины окисной пленки до толщины SiO_2 , примерно равной 240 Å. При дальнейшем увеличении толщины окисла наблюдается незначительное уменьшение коэффициентов отражения R . Одной из возможных причин этого явления может быть ухудшение качества поверхности пленки по мере увеличения ее толщины. Для проверки выказанного предположения исследованы поверхности пленок в диапазоне 200–2000 Å на профилометре типа М.283. На рис. 2 представлены профилограммы образцов с толщиной окисной пленки, равной 240 и 1750 Å. Из сравнения шероховатости поверхностей

рассматриваемых образцов (у первого образца поверхность соответствует 13 классу чистоты, у второго — 12 классу) следует правильность высказанного предположения: тонкой пленке соответствует лучшая поверхность.

Таким образом, рентгеновские спектры отражения системы Si—SiO₂ в области $L_{2,3}$ -края поглощения Si содержат в себе информацию о составе и качестве слоя, в котором происходит формирование ближней тонкой структуры спектров отражения, а также о шероховатости поверхности. Кроме того, они могут быть использованы для оценки толщины окисного слоя на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А. С., Филатова Е. О., Зимкина Т. М. Физ. тв. тела, 1982, т. 24, с. 1718.
2. Филатова Е. О., Виноградов А. С., Сорокин И. А., Зимкина Т. М. Физ. тв. тела, 1983, т. 25, № 5, с. 1280.
3. Виноградов А. С., Филатова Е. О., Зимкина Т. М. Физ. тв. тела, 1983, т. 25, № 4, с. 1120.
4. Лукирский А. П., Брытов И. А., Комяк Н. И. В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1967, вып. 2, с. 4.
5. Основы технологии кремниевых интегральных схем / Под ред. Бургера Р., Донована Р. М.: Мир, 1969. 54 с.
6. Брытов И. А., Ромащенко Ю. Н. Физ. тв. тела, 1978, т. 20, с. 664.
7. Bearden J. A., Burr A. F. Rev. Mod. Phys., 1967, v. 39, p. 125.
8. Bianconi A. Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 41.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
6.IV.1983

FINE STRUCTURE OF ULTRASOFT X-RAY REFLECTION SPECTRA OF THE Si-SiO₂ SYSTEM

Filatova E. O., Vinogradov A. S., Zymkina T. M.

Near fine structure of reflection spectra of the Si—SiO₂ system is studied in the $L_{2,3}(2p)$ -absorption edge region of Si. It is shown that the X-ray reflection spectra contain information on the composition and quality of the layer, wherein the reflection spectra near fine structure forms, and on the surface roughness. These spectra can also be employed to estimate the surface oxide layer thickness.