

Krzysztof WÓJTOWICZ

BADANIA METODAMI AES I ELS ODDZIAŁYWAŃ WĘGLA I SIARKI
Z POWIERZCHNIĄ (111) KRZEMU

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań powierzchni (111) Si poddanego procesowi wysokotemperaturowego domieszkowania a następnie próżniowemu wygrzewaniu. Badania prowadzono metodami ELS i AES.

Stwierdzono osadzenie się węgla, a podczas próżniowego wygrzewania, tworzenie się Si-S₂.

1. Wstęp

Struktura i skład chemiczny powierzchni ciała stałego determinują możliwości jego zastosowań, np. w mikroelektronice czy jako katalizatory. Czułą metodą służącą do analizy składu chemicznego powierzchni jest spektroskopia Augera, jednak tylko w szczególnych okolicznościach może ona powiedzieć coś o wiązaniach chemicznych na powierzchni, np. autorzy pracy [1] sądzili o wiązaniach na podstawie przesunięć i zmian kształtu pików Augera.

Do identyfikacji wiązań i określenia położenia stanów elektronowych służą metody: spektroskopia fotoelektronów (XPS i UPS) oraz spektroskopia strat energii elektronów (ELS). Metody te najczęściej stosuje się w kombinacji ze sobą i AES-em [2, 3].

Od kilku lat z metod tych intensywnie korzysta się w badaniach powierzchni krzemu, m.in. w badaniach początkowej fazy reakcji Si z tlenem. Zainteresowanie to jest zrozumiałe zważywszy na znaczenie jakie w strukturze Si/SiO₂ ma faza przejściowa. Ibach i Rowe [3] UPS-em i ELS-em określili strukturę energetyczną stanów na powierzchni krzemu z zaadsorbowanym tlenem i z SiO₂. Miyamura ze współpr. [4] badali tymi metodami adsorpcję HCL i HBR na powierzchni krzemu. Z prac tych wynika, że metody te pozwalają, przy niewielkiej tylko dozie arbitralności, określić strukturę elektronową i typy wiązań.

2. Warunki pomiarów

Analizie ELS poddano próbki Si (111). Próbki te wycięte z płytek o grubości 300 μm, były kwadratami o boku 5 mm. Powierzchnie tych próbek preparowane były w sposób opisany w pracy [5].

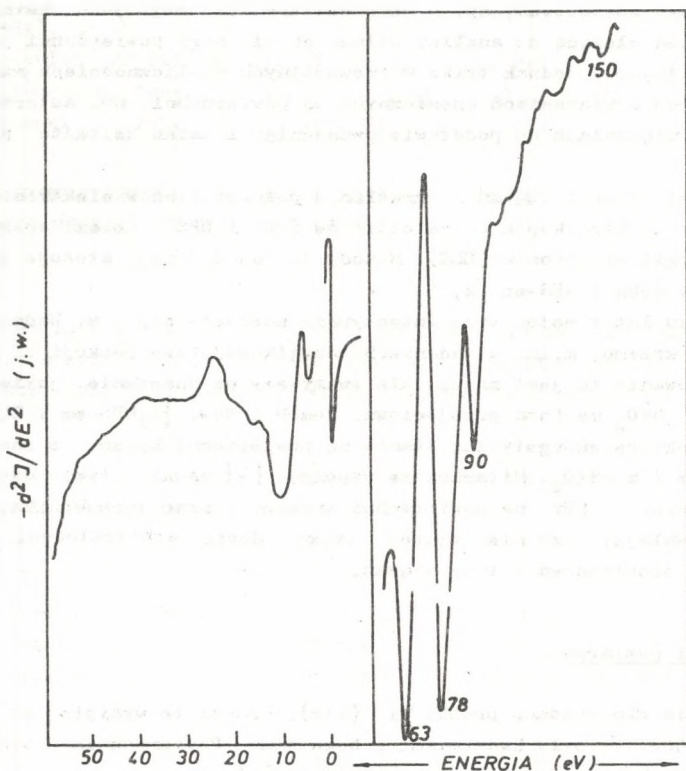
Analiza AES wykonana równolegle z analizą ELS wykazuje na powierzchniach poszczególnych próbek krzemu - 1^o SiO₂ z niewielką ilością zanieczyszczeń - głównie siarki 2^o niewielkie ilości SiO₂, 3^o węgiel i niewielkie ilości siarki i SiO₂.

Analizę przeprowadzano w warunkach i przy parametrach opisanych w pracy [5] - AES i [6] - ELS.

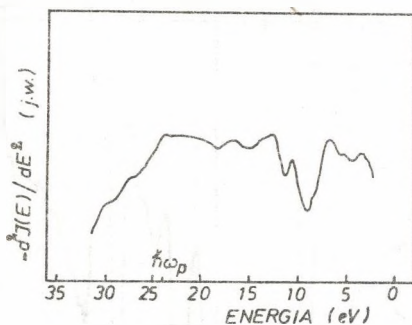
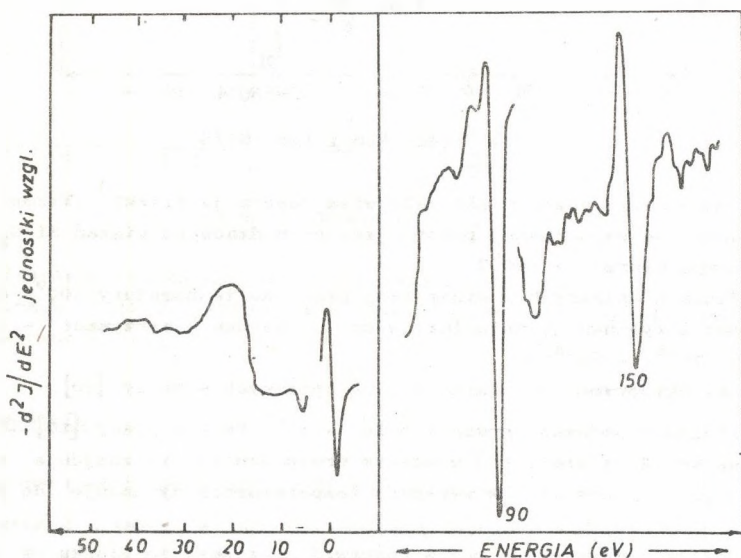
Widma ELS wykonywano przy wynikających z pracy [6] optymalnych parametrach, tzn. $I_p = 0,15 \mu A$, $E_p = 100 \text{ eV}$, $V_{p-p} = 0,8 \text{ V}$.

3. Wyniki pomiarów i dyskusja

Rys. 1. przedstawia widmo ELS powierzchni Si pokrytej warstwą SiO₂, obok widmo AES. Szacując na podstawie stosunku pików SiO₂ (78 eV) i Si (91 eV) w widmie AES, grubość warstwy SiO₂ wynosi ok. 20 Å [7, 8]. Widmo ELS takiego układu jest podobne do otrzymanych przez innych badaczy [9, 10].

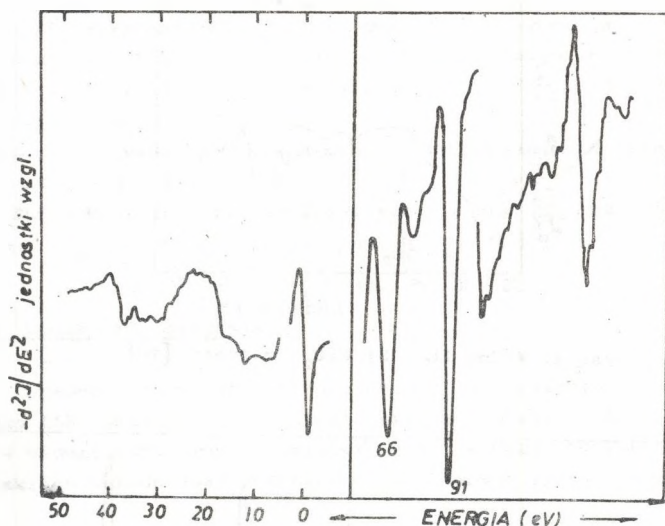


Rys. 1. Widmo ELS i AES powierzchni Si pokrytej SiO₂

Rys. 2. Widmo ELS Si/SiO₂ z pracy [10]

Rys. 3. Widmo ELS i AES Si/S

Wykazuje ono obecność pików k_{wp} i innych pików charakterystycznych dla SiO₂, jak to widać na rys. 1 oraz podobnym rys. 2 (z pracy [10]). Widma ELS i AES powierzchni krzemu z siarką przedstawiają rysunki 3 i 4. Zamieszczone widma Augera różnią się na obu rysunkach obecnością pików 66 eV. Widma ELS nie różnią się w wyraźny sposób. Widmo podobne do przedstawionego na rys. 4 opisali Fujiwara i Ogata [10] i interpretowali go jako pochodzące od wiązań w Si-S₂. Nie obserwowali oni pików AES 66 eV. Badania opisane w pracy [10] dotyczyły adsorpcji siarki do 1 manowarstwy przy następującym po adsorpcji próżniowym wygrzewaniu, do temperatury 700°C.



Rys. 4. Widmo ELS i AES Si/S

Do tej temperatury następowała całkowita desorpcja siarki. Widmo ELS interpretowane we wspomnianej pracy, jako pochodzące od wiązań Si S₂ otrzymano w temperaturze ≈ 550°C.

W badaniach opisanych w niniejszej pracy do temperatury 600°C obserwowano widmo z rysunku 3, natomiast widmo z rysunku 4 otrzymano w temperaturze ok. 750°C - 800°C.

Warunki eksperymentu różniły się od opisanych w pracy [10].

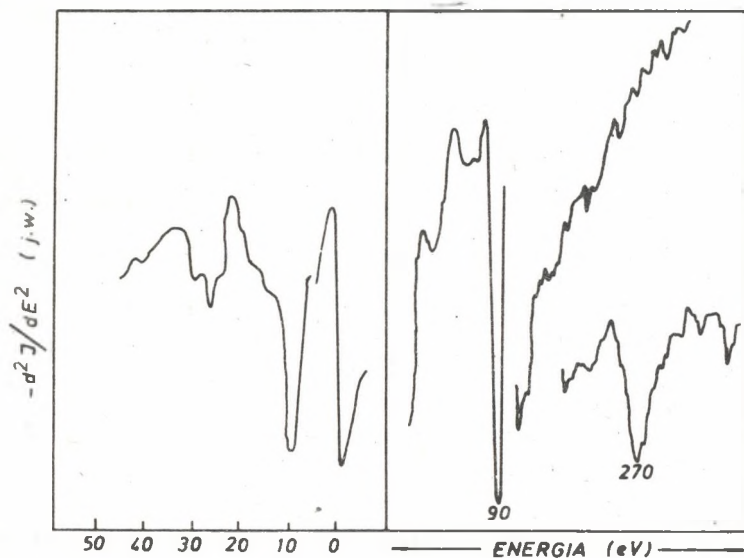
1° ciśnienie podczas ogrzania było ≈ 10⁻⁴ Pa - w pracy [10] - 10⁻⁷ Pa

2° jak wynika z pracy [5] w naszym przypadku siarka znajduje się również w objętości próbki i w wyższych temperaturach dyfunduje do powierzchni.

Na podstawie powyższego można postawić hipotezę, że siarka z krzemem na jego powierzchni tworzy w temperaturze 750°C-800°C strukturę krystaliczną (pik 66 eV), której istotą jest wiązanie SiS_{2i} w niższych temperaturach (~ 550°C) występuje pojedyncze wiązanie SiS₂. Rys. 5 obrazuje widmo ELS dla powierzchni Si pokrytej węglem - obok widmo AEZ, gdzie pik 270 eV odpowiada węglowi. Piki na widmie ELS 7 eV, 31, 54 eV korespondują z widmem C amorficznego otrzymanego w pracy [11]. Jednak oprócz tego występują piki 11, 36 eV.

Wydaje się, że na powierzchni krzemu oprócz amorficznego C występuje również Si C.

Badana próbka Si była podobna wygrzewaniem w temperaturze 1100°C w obecności m.in. zniszków węgla 5. Jak pokazują badania Baloga z współpracownikami [12] węglowodory w niższych temperaturach (900°C-1100°C) po-



Rys. 5. Widmo ELS Si/C

wierzchni krzemu rozkładają się pozostawiając warstwę węgla, a w wyższych temperaturach $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ – 1350°C dają SiC. Byłoby to potwierdzeniem powyższych obserwacji.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania ELS i AES wykazały, że:

1. Siarka z krzemem na jego powierzchni tworzy w temperaturze do 600°C wiązania SiS_2 a w wyższych temperaturach - 750°C – 800°C krystaliczny SiS_2 z którym związany jest pik Augera 66 eV.

2. Związki węgla reagując z powierzchnią dają w wyższych temperaturach (1100°C) SiC a w niższych temperaturach warstwę węgla amorficznego.

LITERATURA

- [1] F. Netzer, R. Willa: Proc. III Intern. Vac. Congress VII Intern. Conf. of Solids Surf. Vienna 1977 s. 177.
B. Carriere i in.: Surf. Sci. 58 (1976) 618.
- [2] J. Wienskowski: Phys. Stat. Sol. (b) 88 (1978) 169.
- [3] H. Ibach, J. Rone: Phys. Rev. 13 10 (1974) 710.
- [4] M. Miyamura i in.: Surf. Sci. 72 (1978) 243.

- [5] S. Kończak, K. Wójtowicz: ZN Politechniki Śląskiej, s. M-F 29 (1982) 31.
- [6] K. Wójtowicz: ZN Politechniki Śląskiej, s. M-F.
- [7] G. Oertel, E. Weber: Phys. St. Sol. 43 (1977) 141.
- [8] C. Chung: Surf. Sci. 48 (1975) 9.
- [9] N. Lieske, R. Hezel: Thin Sol. Films 61 (1979) 197 J. Appl. Phys. 51 (1980) 2256.
- [10] F. Fujiwara, M. Ogata: Surf. Sci 72 (1978), 157, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4360.
- [11] H. Maguire, G. Cillie: J. Phys. C 2 (1976) 135.
T. Haas i in.: J. Appl. Phys. 43 (1972) 1853.
- [12] M. Balog i in.: J. Electron. Mater. (USA) 2 (1980) 669.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЙ УГЛЕРОДА И СЕРЫ
НА ПОВЕРХНОСТЬ (111) КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ AES И ELS

Р е з ю м е

В настоящей работе были представлены результаты исследований поверхности (111) Si подверженной процессам высокотемпературного легирования, а затем вакуумной выдержки. Исследования велись методами AES и ELS.

Было обнаружено осаждение углерода, а во время вакуумной выдержки - возникновение SiS₂.

THE INVESTIGATIONS BY MEANS OF AES AND ELS METHODS CONCERNING THE
INFLUENCE OF CARBON AND SULPHUR ON THE SURFACE (111) OF SILICON

S u m m a r y

The paper presents the results concerning the investigation of the surface (111) Si subjected to the process of high-temperature doping and then to vacuous soaking. The investigations were carried out by means of ELS and AES methods. The sedimentation of carbon was ascertained as well as the formation of SiO₂ while vacuous soaking.

Recenzent: Prof. dr hab. Jerzy Strojek

Wpłynęło: 08.07.1982 r.