

## ДИНАМИКА ИНДУЦИРОВАННОГО АДсорбЦИЕЙ ПЕРЕХОДА ОГРУБЛЕНИЯ КАК ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ВАКАНСИОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ

*В.Д.Борман, О.В.Тапинская, В.Н.Тронин, В.И.Троян*

*Московский государственный инженерно-физический институт  
115409 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 июня 1994 г.

После переработки 23 сентября 1994 г.

Рассмотрена динамика фазового перехода первого рода в вакансионной подсистеме в приповерхностном слое кремния, который приводит к переходу огрубления его поверхности. Предложено два возможных механизма возникновения пересыщения в вакансионной подсистеме. Найдена фазовая диаграмма перехода и вероятность распределения шероховатостей по высоте и волновому вектору. Предсказаны условия возникновения квазипериодических структур на поверхности и стохастических шероховатостей.

Недавно методом STM было обнаружено [1–3], что при взаимодействии кремния Si(100) с кислородом на поверхности возникают вакансионные поры и при увеличении времени экспозиции поверхность становится шероховатой. Из анализа экспериментальных данных следует, что это явление наблюдается при давлении газа и температуре вблизи (ниже) порога зародышеобразования твердого оксида SiO<sub>2</sub>, для которого, как было показано в [4], в этих условиях индуцированная адсорбцией вакансионная неустойчивость кристалла определяет скачкообразное изменение скорости роста оксида. Роль вакансий в лимитирующей стадии процесса роста островков субмонослойного оксида на поверхности кристалла отмечалась ранее в работах [4,5].

Ниже предложен принципиально новый механизм перехода огрубления поверхности кристалла как фазового перехода в вакансионной подсистеме, пересыщение в которой создается за счет десорбции с поверхности летучих молекул соединения химически активных частиц с атомами кристалла (SiO – в случае кремния). Другим рассмотренным ниже механизмом возникновения пересыщения в вакансионной подсистеме является спонтанное рождение вакансий, индуцированное адсорбцией химически активных частиц [4].

Необходимо отметить, что условия возникновения перехода огрубления при адсорбции химически активных частиц существенно отличаются от условий возникновения этого перехода для поверхностей ряда металлов, который наблюдается в сверхвысоком вакууме при температуре  $T = (0,5 - 0,8)T_{melt}$ . Традиционно переход огрубления описывается как термодинамически равновесный переход типа Костерлица–Таулеса в рамках моделей типа "твердое на твердом" [6].

Динамика перехода огрубления, индуцированного адсорбцией, рассматривается ниже на примере системы кремний–кислород, для которой в литературе есть экспериментальные данные.

В соответствии с работами [1–3] кинетические уравнения для первоначально чистой поверхности кремния, описывающие изменение концентраций адатомов

кислорода ( $n_a$ ), вакансий ( $n_v$ ) и адатомов кремния ( $n_s$ ) от времени имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{n}_a &= Q - \alpha n_a n_s, \\ \dot{n}_v &= D_v \nabla (\nabla n_v + \frac{1}{T} \nabla u n_v) - \gamma n_s n_v + \gamma_1 n_0 n_v^{(0)}, \\ \dot{n}_s &= \alpha n_a n_s - \gamma n_s n_v + \gamma_1 n_0 n_v^{(0)}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $Q$  – поток молекул кислорода на поверхность Si;  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  – скорости десорбции оксида SiO, "залечивания" вакансий и рождения вакансий, соответственно,  $n_0$  – число узлов решетки в слое  $L \simeq 10 \div 30 \text{ \AA}$ , в котором вследствие увеличения коэффициента диффузии вакансий по сравнению с объемом [7] средняя концентрация вакансий не зависит от нормальной координаты,  $n_v^{(0)}$  – равновесная концентрация вакансий. Первый член в уравнении для  $n_v$  описывает диффузию вакансий с учетом их взаимодействия друг с другом, которое в приближении самосогласованного поля представляется в виде

$$u(\mathbf{r}) = \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') g_2^{(\lambda)} n_v(\mathbf{r}'),$$

где  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} \epsilon, & 0 < r \leq a \\ 0, & r > 0 \end{cases}$  – потенциал парного взаимодействия вакансий,  $g_2^{(\lambda)} = e^{-\lambda\epsilon/T}$  – парная корреляционная функция ( $\lambda$  – параметр взаимодействия) [8].

Система (1) может быть записана в безразмерном виде:

$$\dot{x} = 1 - \nu xz, \quad \dot{y} = D' \Delta y - \mu(y_0 - zy), \quad \dot{z} = -zy + (y_0 - zy),$$

где  $x = \alpha \tau_a n_a$ ,  $y = \gamma \tau_a n_v$ ,  $z = \gamma \tau_v n_s$  – безразмерные концентрации адатомов кислорода вакансий и адатомов кремния, соответственно;  $\tau_a = (Q\alpha)^{-1/2}$ ,  $\tau_v = (n_0\gamma)^{-1}$  – характерные времена изменения числа адсорбированных частиц и рождения вакансий, соответственно. Безразмерные параметры  $\mu$  и  $\nu$  равны:

$$\mu = \frac{\tau_a}{\tau_v}, \quad \nu = \frac{\tau_a \tau_\gamma}{\tau_v \tau_d},$$

где  $\tau_\gamma = (n_s^{(0)}\gamma)^{-1}$  – характерное время залечивания вакансий и  $\tau_d = (\alpha n_s^{(0)})^{-1}$  – характерное время десорбции SiO. Выполненные в соответствии с данными обзора [3] оценки показывают, что при характерных для экспериментов температуре  $T = 1000 \text{ K}$  и давлении кислорода  $P \simeq 10^{-6}$  торр величины параметров  $\mu$  и  $\nu$  равны:  $\mu = 10^6 \gg 1$  и  $\nu \simeq 10^{-2} \ll 1$  ( $\tau_a \simeq 50 \text{ с}$ ,  $\tau_v \simeq 10^{-4} \text{ с}$ ,  $\tau_\gamma \simeq 10^{-6} \text{ с}$ ,  $\tau_d \simeq 10 \text{ с}$ ). В этих условиях при достаточно большой ширине террас на поверхности кристалла ( $l \simeq 10^{-4} \text{ см}$ ), что имеет место в эксперименте, во втором уравнении системы (1) диффузией можно пренебречь ( $l^2/D \simeq 10^{-3} \text{ с} \gg \tau_\gamma$ ,  $D \simeq 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $T = 1000 \text{ K}$ ), и пространственно-однородное решение системы (1) можно представить в виде

$$n_a^s(t) = Qt,$$

$$n_v^s(t) = n_v^{(0)} \tau_\gamma \tau_v^{-1} e^{t^2/2\tau_a^2},$$

$$n_s^*(t) = n_s^{(0)} e^{-t^2/2\tau_a^2}. \quad (2)$$

Из (2) следует, что на начальной стадии происходит накопление адсорбированных частиц по линейному закону. При этом количество вакансий на поверхности увеличивается быстрее, чем по экспоненциальному закону, за время  $t$  порядка характерного времени  $\tau_a$ . Количество адсорбированных атомов кристалла стремится к нулю по этому же закону за это же время.

Характерное время развития неустойчивости в рассматриваемой системе, как будет показано ниже, составляет по порядку величины  $10^{-6}$  с, что значительно меньше характерного времени увеличения концентраций  $n_a$  и  $n_v$  (порядка  $\sim 10$  с). Учитывая сказанное выше, для анализа устойчивости малые отклонения  $\delta n_a$  и  $\delta n_v$  от квазистационарного решения (2) можно представить в виде  $\delta n_a \sim e^{\lambda_1 t}$ ,  $\delta n_v \sim e^{\lambda_2 t}$ , и, переходя к фурье-представлению, получим

$$(\lambda_1 + \alpha n_s^*) \delta n_a = 0,$$

$$[\lambda_2 + \tilde{D}_v(k) + \gamma n_s^*] \delta n_v = 0, \quad (3)$$

где

$$\tilde{D}_v(k) = D_v k^2 \left[ 1 + \frac{2}{3} \pi a^3 n_s^* (1 - e^{\epsilon/T}) f(k) \right], \quad (4)$$

$$f(k) = 3 \left[ \frac{\sin ka}{(ka)^3} - \frac{\cos ka}{(ka)^2} \right] \quad (5)$$

( $a$  - параметр решетки).

Таким образом, из (3) следует, что собственные моды линеаризованное системы имеют вид

$$\lambda_1 = -\alpha n_s^*, \quad \lambda_2 = -[\tilde{D}_v(k) + \gamma n_s^*]. \quad (6)$$

В соответствии с (2)  $n_s^* \rightarrow 0$  при  $t \gg \tau_a$  и, следовательно, неустойчивость ( $\lambda_2 > 0$ ) имеет место только в вакансионной подсистеме, когда

$$\tilde{D}_v(k) < 0. \quad (7)$$

согласно (4), (5) в пределе малых волновых векторов ( $ka \rightarrow 0$ ) это неравенство будет иметь место, когда концентрация вакансий достигает значения

$$n_v^c = \frac{3}{2\pi a^3 (e^{\epsilon/T} - 1)} \simeq 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad (8)$$

( $\epsilon \simeq 1$  эВ,  $a \simeq 3$  Å,  $T \simeq 1100$  К).

Используя метод функционала плотности [9], можно получить уравнение для амплитуды неустойчивой моды  $\xi = \delta n_v$ , которое описывает развитие вакансионной неустойчивости и является уравнением для параметра порядка вакансионной подсистемы:

$$\dot{\xi}_k = -\tilde{D}_v(k) \xi_k + \frac{\partial \tilde{D}_v}{\partial n_v} \xi_k^2 + \frac{2}{n_0} \frac{\partial \tilde{D}_v}{\partial n_v} \xi_k^3. \quad (9)$$

С учетом (4), (8) это уравнение при  $ka \rightarrow 0$  сводится к уравнению для параметра порядка типа Ландау-Гинзбурга, описывающему случай образования пор:

$$\dot{\xi} = -D_v \Delta (\mu \xi + b \xi^2 + \Gamma \xi^3), \quad (10)$$

где

$$\mu = \frac{2}{3} \pi a^3 n_v^* (e^{\epsilon/T} - 1), \quad b = \frac{2}{3} \pi a^3 (1 - e^{\epsilon/T}), \quad \Gamma = \frac{4}{3} \frac{\pi a^3}{n_0} (1 - e^{\epsilon/T}).$$

Известно [10], что уравнение (10) описывает кинетику зарождения и роста вакансионных пор в случае малых пересыщений. Коэффициенты в (10) вычислены через кинетические параметры уравнений (1). Это позволяет описать наблюдаемое в работе [3] образование вакансионных пор при взаимодействии кремния с кислородом.

Развитие вакансионной неустойчивости при больших пересыщениях  $n_v > n_v^c$  описывается уравнением, которое следует из (9) и (5):

$$\dot{\xi}_k = \bar{D}_v k^2 \left\{ \left[ \frac{n_v}{n_v^c} f(k) - 1 \right] \xi_k + \frac{1}{n_0} e^{\epsilon/T} \xi_k^2 - \frac{1}{n_0^2} e^{\epsilon/T} f(k) \xi_k^3 \right\}. \quad (11)$$

В линейном по  $\xi$  приближении:

$$\dot{\xi}_k = -R(k) \xi_k \quad (12)$$

и  $R(k) = D_v k^2 [1 - \eta f(k)]$ .

$\eta = n_v/n_v^c$  - имеет смысл пересыщения вакансионной подсистемы. Решение уравнения (12) записывается как

$$\xi_k(t) = A(k) e^{-R(k)t}. \quad (13)$$

Поэтому по аналогии с вводимой в теории спиnodального распада [11] функцию  $R(k)$  можно назвать коэффициентом усиления неустойчивости, а развитие неустойчивости при  $R(k) < 0$  (см. рис.1) можно трактовать как спиnodальный распад в вакансионной подсистеме.

Зависимость  $R(k)$  для  $\eta = 1, 3$  представлена на рис.1. Видно что неустойчивыми становятся все моды с величинами  $k$  удовлетворяющими неравенство  $0 < k < k_c$ ,  $k_c a = 1, 66$ . Величина критического волнового вектора  $k_c$  зависит от  $\eta$  и может быть найдена из уравнения  $\eta^{-1} = f(k_c a)$ . Из (13) следует, что наиболее быстро развивается неустойчивость моды  $\xi_{k_m}$ , соответствующей минимуму  $R(k_m a)$  при  $k_m \simeq k_c/\sqrt{2}$ . Оценки показывают, что с увеличением пересыщения от 1,1 до 1,5 характерный размер возникающих в вакансионной системе неоднородностей  $\lambda_m = 2\pi/k_m$  убывает с  $\lambda_m = 9, 1a$  до 4, 8a.

В соответствии с (2), (8) величина пересыщения  $\eta$  зависит от давления газа, времени экспозиции и температуры. Поэтому для любых заданных значений  $k_c$  может быть построена поверхность, ограничивающая снизу область значений переменных  $P, T, t$ , для которых имеет место развитие неустойчивости вакансионной подсистемы (фазовая диаграмма системы). Такая поверхность определяется уравнением

$$\eta(P, T, t) f(k_c) = 1. \quad (14)$$

Согласно (2), (8) это уравнение может быть записано в виде

$$P t^2 e^{-E/T} + \epsilon/T = C(k_c a). \quad (15)$$

Здесь  $C(k_c a)$  - функция, легко определяемая с учетом выражений (2), (5), (8),  $E$  - энергия активации процесса образования и десорбции молекул летучих

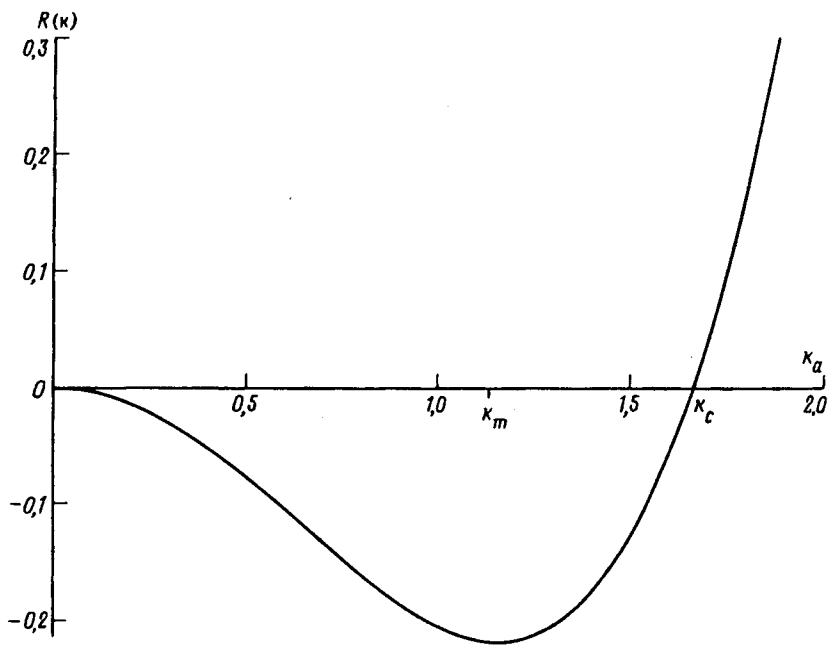


Рис.1. Зависимость коэффициента усиления  $R$  от волнового вектора  $k$  для пересыщения  $\eta = 1,3$

продуктов. При записи (15) предполагалось, что энергии активации процессов "залечивания" и образования вакансий близки.

Фазовая диаграмма системы, построенная согласно (15) для  $k_m = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ ,  $\eta = 1,3$ , представлена на рис.2. Минимумы зависимостей  $P(T)$  и  $t(T)$  при  $t = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , соответственно, связаны с конкуренцией двух процессов: накопления вакансий при образовании и десорбции молекул летучих продуктов и процесса распада вакансионных комплексов. Поэтому как в области низких, так и в области высоких температур для получения заданного значения  $\eta$  требуется либо большие значения давления газа, либо большее время экспозиции. Поверхности, соответствующие меньшим значениям  $k_m$  лежат в соответствии с (14) выше изображенной на рис.2.

Проведенные оценки показывают, что для характерных времен развития неустойчивости в кремнии, взаимодействующем с кислородом, в области  $P$  и  $T$ , соответствующих рис.2, справедливо неравенство  $R^{-1}(k_m a) \ll \tau_a$ . Так энергия активации диффузии вакансий  $E_v \approx 1 \text{ эВ}$  [12] и при  $T = 900 \text{ К}$ ,  $P = 10^{-7} \text{ Тор}$ ,  $k_m = 4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$  величина  $R^{-1}(k_m a) \approx 10^{-6} \text{ с}$ , тогда как  $\tau_a \approx 50 \text{ с}$ . Поэтому представляется интересным проанализировать формирование поверхности кристалла при его взаимодействии с химически активными частицами вблизи таких значений  $P$ ,  $T$ ,  $t$ , когда  $n_v \approx n_v^c$ .

Введем высоту шероховатости, отнесенную к единице поверхности  $h = aL\xi$ . Уравнение, описывающее динамику возникновения и развития шероховатости поверхности в соответствии с (11) можно записать в следующем виде:

$$\dot{h} = -D_v k^2 \frac{\partial F_k}{\partial h}, \quad (16)$$

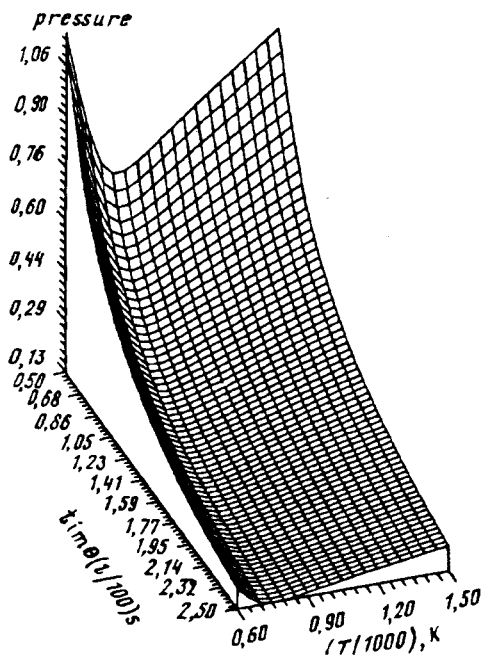


Рис.2. Фазовая диаграмма ( $P, T$  и  $t$ ) для  $k_m \approx 4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$  и  $\eta = 1,3$

где

$$F_k + k = \frac{1}{2} \lambda(k) h^2 - \frac{1}{a n_0} \exp(\epsilon/T) h^3 + \frac{1}{a^2 n_0^2} \exp(\epsilon/T) h^4, \text{ и } \lambda(k) = 1 - \eta f(k).$$

$F_k$  имеет смысл "свободной энергии" шероховатой поверхности. Видно, что  $F_k$  по виду совпадает со свободной энергией, анализируемой в теории фазовых переходов первого рода и, следовательно, анализ динамики поведения данной системы сводится к известному.

Решение уравнения  $\partial F_k / \partial h = 0$  имеет три корня:

$$h_1 = 0, \quad h_{2,3} = \frac{3}{8} a n_0 \left( 1 \mp \sqrt{1 - \frac{16}{9} \lambda(k) e^{-\epsilon/T}} \right).$$

Они определяют состояния гладкой ( $h = h_1$ ) и шероховатой ( $h = h_3$ ) поверхностей. Состояние гладкой поверхности ( $h = h_1$ ) при адсорбции кислорода оказывается метастабильным, а величина барьера зародышеобразования пор  $F(h = h_2)$  при  $n \cdot f(k) \rightarrow n_c$  стремится к нулю.

Корреляционная функция высот шероховатостей имеет вид

$$\langle \delta h |^2 \rangle = \left( \frac{\partial^2 F_k}{\partial h^2} \right)^{-1} = \begin{cases} \approx 1/\lambda, & \text{при } h = h_1 \\ \approx e^{-\epsilon/T}, & \text{при } h = h_3 \end{cases}. \quad (17)$$

При  $n f(k) \rightarrow n_c f(k)^{-1}$  величина корреляционной функции в точке  $h = h_1$  расходится и конечна в точке  $h = h_3$ .

Вероятность распределения шероховатостей  $W$  по высоте  $h$  в зависимости от  $k$  может быть получена как стационарное решение уравнение Фоккера-Планка, соответствующее уравнению Ланжевена для  $h$ . В гауссовом

приближении  $W$  имеет вид

$$W(h, k) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta(h-h_s)}, \quad (18)$$

где  $\beta(k) = -2\lambda(k) + 3e^{-\epsilon/T} h_3$ .

При пересыщениях  $\eta \simeq 1$  ( $n_v \simeq 10^{-4}$  и  $T = 969$  К) вероятность  $W(h, k)$  имеет форму узкого пика, что означает возникновение на поверхности квазипериодических структур с периодом близким к  $\lambda_m \simeq 2\pi/k_m \simeq 20 \text{ \AA}$  и высотой рельефа  $h \simeq 20 \text{ \AA}$ . При понижении температуры и, следовательно, увеличении  $\eta$  в соответствии с (14) неустойчивыми становятся все моды  $0 < k < k_c$  и распределение вероятности  $W(h, k)$  описывает нерегулярный рельеф поверхности. Повидимому, ему соответствует установленная в работе [3] нерегулярная структура поверхности кремния, возникающая при взаимодействии Si с кислородом.

В заключении отметим, что согласно [4] вакансионная неустойчивость может быть индуцирована адсорбцией кислорода на Si. Как показывают расчеты в этом случае в (4) выражение для  $n_v^s(t)$  следует заменить на:

$$n_v^s(t) = n_v^{(0)} \tau_v^{-1} \exp \left[ \frac{V_{av} n_0 \tau_p t}{T \tau_a^2} + \frac{t^2}{2\tau_a^2} \right]. \quad (19)$$

где  $V_{av}$  – потенциал взаимодействия атома-вакансия,  $\tau_p = (\epsilon n_0)^{-1}$  – характерное время рождения вакансий за счет ухода SiO. Таким образом, для этого механизма меняется лишь зависимость  $n_v(t)$  на режиме накопления вакансий. Однако полученные выше результаты по динамике образования и характеристикам шероховатых поверхностей остаются такими же. Различить эти два механизма можно исследуя диаграмму перехода огрубления.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е.П.Гусеву, обратившему наше внимание на ряд цитируемых здесь работ, проф. А.П.Александрову за плодотворное обсуждение.

1. A.Feltz, U.Memmert, and R.J.Berlin, Chem. Phys. Lett. **192**, 271 (1992).
2. M.Udaoawa, M.Niwa, and J.Sumita, J. Appl. Phys. **32**, 282 (1993).
3. T.Engel, Surf. Sci. Rep. **18**, 93 (1993).
4. V.D.Borman, E.P.Gusev, Yu.N.Devyatko, et al., Surf. Sci. Lett. **301**, L239 (1994).
5. В.Д.Борман, Е.П.Гусев, Ю.Ю.Лебединский и др., ЖЭТФ **95**, 1378 (1989).
6. E.H.Conrad, Progr. in Surf. Science **39**, 656 (1992).
7. Ю.Н.Девятко, О.В.Тапинская, Известия АН СССР, серия физ. **54**, 1414 (1990).
8. Р.Балеску, Статистическая механика, М.: Мир, 1979.
9. Ю.Н.Девятко, В.Н.Тронин, ЖЭТФ **98**, 256 (1990).
10. А.З.Паташинский, Б.И.Шумило, ЖЭТФ **77**, 1417 (1979).
11. В.П.Скрипов, А.В.Скрипов, УФН **128**, 1993 (1979).
12. Е.Томсон, Радиационные дефекты в металлах, сплавах, М.: Мир, 1979.