

# Кинетика отжига осажденного слоя при наличии термодесорбции и диффузии частиц в подложку

© Н.Д. Потехина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 ноября 1998 г.)

На основе теории теплопроводности получены зависимости Оже-сигнала и потока десорбции атомов адсорбата от времени отжига и от констант скоростей приповерхностных реакций и диффузии в объем. Показано, что лишь при поверхностно-контролируемом уходе адатомов в объем спад Оже-сигнала со временем линеен с  $\sqrt{t}$ , что и наблюдалось при отжиге Si/Ta. Показано, что начальное распределение адатомов в объеме, полученное во время нагрева адслоев разной толщины до температуры отжига, почти не сказывается на зависимости измеряемых сигналов от времени, но проявляется в их зависимости от температуры отжига. Найдена связь между временем растворения адпленки при нагреве и ее толщиной.

Проникновение адсорбированных атомов в подложку существенно усложняет анализ спектров температурно-программируемой десорбции (ТПД). Извлечение информации о кинетических параметрах процессов проникновения в объем, выхода из объема, диффузии и десорбции становится возможным лишь с помощью численного моделирования, как это предложено в работах [1,2]. Большое количество параметров, содержащихся в модельном расчете (предэкспоненты  $k_i^0$  и энергии активации  $E_i^0$  всех четырех процессов), затрудняет нахождение нужного набора кинетических констант. Необходимо привлечение дополнительных экспериментальных данных, которые может дать отжиг адсорбированной пленки при постоянной температуре. Наблюдаемые при этом изменения Оже-сигнала от атомов адсорбата вблизи поверхности и изменение потока десорбции определяются теми же кинетическими параметрами, что и спектры ТПД. Однако из-за отсутствия аналитических формул, связывающих экспериментальные данные с кинетическими параметрами, анализ этих данных выполнялся приближенно, на качественном или полуколичественном уровне [3–8], несмотря на то что в работе [3] был выполнен расчет некоторой модели процесса отжига. Результаты этого расчета были представлены лишь в виде интегралов, что затрудняло их использование. Цель нашей работы — получение аналитических формул, необходимых для анализа экспериментов по отжигу адсорбированных пленок. Постоянство температуры во время отжига позволяет использовать для этой цели методы теории тепло- и массопереноса [9,10].

## 1. Постановка задачи

Адслой нанесен на поверхность при низкой температуре, при которой невозможны ни диффузия адатомов в объем подложки, ни их десорбция. Производится нагревание образца. При температуре  $T_0$  начинается проникновение адатомов в объем. Отжиг происходит при температуре  $T > T_0$ , когда становится заметной десорбция адатомов ( $T = \text{const}$ ).

Для описания этого процесса введем константы скоростей десорбции ( $k_d$ ), перехода из адслоя в первый приповерхностный слой подложки ( $k_1$ ), а из него обратно на поверхность ( $k_2$ ) или в объем ( $k_m$ ). Коэффициент диффузии связан с вероятностью скачков между узлами внутри объема соотношением  $D = a_0^2 k_m$ , где  $a_0$  — постоянная решетки в подложке. Полагаем, что адслой отстоит от приповерхностного слоя тоже на расстоянии  $a_0$ , а отсчет объемной координаты  $x$  начинается с приповерхностного слоя.

Необходимо найти концентрацию частиц в адслое  $N(t)$  и внутри объема  $n(x, t)$  в зависимости от скоростей всех указанных процессов. Расчет будем производить для двух случаев, (I) и (II).

I) В первом случае используем континуальное приближение без выделения адсорбирующей плоскости, когда между кинетическими константами предполагается выполнение соотношения

$$k_1 = k_2 = k_m > k_d. \quad (\text{I})$$

В этом случае роль адплоскости играет поверхностный ( $x = 0$ ) слой толщиной  $a_0$  с концентрацией в нем  $N(t) = a_0 n(0, t)$ . Здесь диффузия и десорбция идут непосредственно с поверхности континуума, и мы решаем лишь одно диффузионное уравнение для  $n(x, t)$ .

II) В случае, когда диффузия в объем лимитирована приповерхностными процессами, выполняется неравенство

$$k_m > k_2 > k_1 > k_d, \quad (\text{II})$$

так как только при таком соотношении констант кинетика десорбции зависит и от диффузии в объем, и от приповерхностных процессов. Действительно, при  $k_m < k_2$  диффузия в объем затруднена и не играет роли, а при  $k_d > k_1$  адслоем слетает с поверхности до начала диффузии в объем. При  $k_2 < k_1$  частицы застревают в объеме, почти равномерно заполняя его. Таким образом, неравенство (II) отражает самый сложный случай, когда все упомянутые процессы одинаково важны. Тогда функции  $N(t)$  и  $n(x, t)$  определяются из системы двух связанных уравнений.

## 2. Решение задачи в континуальном приближении

2.1. Влияние нагревания на диффузию в объеме. Пленка адсорбата, нанесенная на поверхность при низкой температуре, является источником частиц для объема во время нагревания системы от  $T_0$  до  $T$ . Распределение частиц в объеме при постоянном коэффициенте диффузии  $D = \text{const}$  определяется уравнением

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

а также граничными и начальными условиями.

Если на поверхности перед началом диффузии образован тонкий слой

$$f_a(x) = N_a^0 \delta(x) \text{ (cm}^{-2}\text{)}, \quad (2)$$

то к моменту  $t$  его расплывание в объеме описывается функцией [9,10]

$$f_b(x, t) = \frac{N_a^0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3)$$

а при постоянной концентрации частиц на поверхности,  $n(0, t) = n_1$ , функцией

$$f_1(x, t) = n_1 \Phi^*\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (4)$$

где  $\Phi^*(y) = 1 - \Phi(y)$ ;  $\Phi(y) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^y \exp(-u^2) du$  — интеграл вероятности.

Однако при нагревании системы коэффициент диффузии также зависит от времени в соответствии с законом Аррениуса,

$$D(T) = D_0 \exp[-E_m/kT(t)], \quad (5)$$

где  $E_m$  — энергия активации миграции (диффузии) примесей в объеме. Известно [10,11], что и в этом случае распределение диффундирующих частиц определяется уравнением (1), если в нем заменить время на переменную  $\tau$ ,

$$\tau = \int_0^t \frac{D(t')}{D_0} dt = \int_0^t \exp\left[-\frac{E_m}{kT(t')}\right] dt'. \quad (6)$$

Действительно, произведя замену  $\partial/\partial t = (D(T)/D_0) \times \partial/\partial \tau$ , получим уравнение диффузии в виде

$$\frac{\partial n(x, \tau)}{\partial \tau} = D_0 \frac{\partial^2 n(x, \tau)}{\partial x^2}. \quad (7)$$

Если начальное и граничное условия не зависят от времени, то решения к моменту  $\tau = \tau(t)$  записываются в прежнем виде (4) и (3) с заменой  $t$  на  $\tau(t)$  и  $D$  на  $D_0$ , т.е. с заменой  $Dt$  на  $D_0\tau$ .

При линейном росте температуры со временем

$$T = T_0(1 + \beta t) \quad (8)$$

можно приближенно получить явную зависимость  $\tau$  от  $t$  из уравнения (6). Заменяя  $t'$  на переменную  $y = (1 + \beta t')^{-1}$  и введя обозначение  $\epsilon = E_m/(kT_0)$ , получим из (6) [11,12]

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{1}{\beta} \int_1^y e^{-\epsilon y} \frac{dy}{y^2} \\ &= \frac{e^{-\epsilon y}}{\epsilon \beta y^2} \left[ 1 - \frac{2}{\epsilon y} + \frac{6}{\epsilon^2 y^2} - \dots \right]_1^{(1+\beta t)^{-1}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Учитывая, что  $\epsilon \gg 1$ , оставляем только главный член этого ряда

$$\tau = \tau(t) \approx \tau_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad \text{где } \tau_0 = \frac{kT_0}{E_m \beta} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2. \quad (10)$$

Из (10) с учетом (5) имеем равенство

$$D_0 \tau = D(T) \tau_0 \equiv D \tau_0, \quad (11)$$

где  $\tau_0$  также зависит от  $T$ , но слабо по сравнению с экспонентой. Тогда распределение частиц в объеме к моменту начала отжига (с учетом подогрева от  $T_0$  до  $T$ ) запишутся по-прежнему в виде (1), (3), но с заменой  $Dt$  на  $D(T)\tau_0$ .

До сих пор не учитывалось, что концентрация частиц на поверхности адсорбента при  $x = 0$  тоже может зависеть от температуры, а следовательно, от времени нагрева, если она определяется предельной растворимостью  $n_c$  адсорбата,  $n_c(x, t)|_{x=0} = n_c(T)$ , которая, как правило, растет с ростом  $T$ . Если зависимость  $n_c(T)$  можно представить в виде

$$n_c(T) = n_c^0 \exp(-W/kT), \quad (12)$$

где  $W$  — теплота растворения, то ее легко записать в виде функции от  $\tau$  при нагреве. Для этого в формулу (12) вместо экспоненты подставим отношение  $(\tau/\tau_0)$  из (10)

$$n(T) = n_c^0 (\tau/\tau_0)^{W/E_m} = \phi(\tau). \quad (13)$$

Найденную функцию приведенного времени  $\phi(\tau)$  подставим в формулу Дюамеля [9,10], определяющую концентрацию в объеме при заданном  $\phi(\tau)$

$$f(x, \tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\mu_0}^{\infty} \phi\left(\tau - \frac{x^2}{4D_0\mu^2}\right) e^{-\mu^2} d\mu, \quad (14)$$

где  $\mu_0 = x/(2\sqrt{D\tau_0})$ . В нашем случае, согласно (13),

$$\phi\left(\tau - \frac{x^2}{4D_0\mu^2}\right) \approx n_c^0 \left[ \left(\tau - \frac{x^2}{4D_0\mu^2}\right) / \tau_0 \right]^{W/E_m}, \quad (15)$$

где слабой зависимостью  $\tau_0$  от  $T$ , а следовательно, от  $\tau$  пренебрежем.

Подставим (15) в (14), вынесем  $\tau$  за скобки и с учетом (13) получим

$$f_c(x, \tau_0) \approx n_c(T) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\mu_0}^{\infty} \left(1 - \frac{\mu_0^2}{\mu^2}\right)^m e^{-\mu^2} d\mu, \quad (16)$$

где  $m = W/E_m > 1$  и  $D_0\tau$  заменено на  $D\tau_0$ , согласно (11). Разлагая бином в ряд и интегрируя этот ряд, можно показать, что функция (16) при  $x \rightarrow 0$  ( $\mu_0 < 1$ ) близка к функции

$$f_c^0(x, \tau_0) = n_c(T) \Phi^* \left[ x / (2\sqrt{D\tau_0}) \right], \quad (17)$$

описывающей распределение в объеме в гипотетическом случае, когда на границе имеется постоянная плотность, равная предельной концентрации при конечной температуре  $T$ ,  $n(0) = n_c(T) = \text{const}$ . Вдали от поверхности ( $\mu_0 > 1$ ) функция  $f_c(x, \tau_0)$  спадает как  $\exp(-\mu_0^2)/(\mu_0^3\sqrt{\pi})$ , т.е. в  $\mu_0^2$  раз быстрее, чем  $\Phi^*(\mu_0)$  [12].

Таким образом, учет экспоненциального роста плотности на границе с ростом температуры приводит к более сжатому распределению в объеме, чем в формуле (17). В Приложении определено количество растворенного адсорбата за время нагрева от  $T_0$  до  $T$  из толстой пленки с учетом зависимости (12) для граничной концентрации

$$Q(T, m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_c(T) \sqrt{D\tau_0} \gamma(m), \quad (18)$$

где  $\gamma(m) < 1$  определяется формулой (П.5),  $\tau_0 = \tau_0(T)$ . В Приложении из (18) с учетом зависимости (12) для  $n_c(T)$  получена связь (П.7) между толщиной пленки и температурой  $T_s$ , при которой она растворяется в подложке при нагревании.

2.2. Описание процесса отжига при  $T = \text{const}$ . Время нагревания системы до температуры отжига  $T$  обозначим через  $t_1$ , а отсчет времени при описании отжига  $t$  будем вести от момента перехода к  $T = \text{const}$ . Решение уравнения диффузии определяется теперь начальным условием  $n(x, t)_{t=0} = f(x, \tau_0)$  и граничными условиями

$$n(\infty, t) = 0, \quad D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_d a_0 n(0, t) \quad (19)$$

или  $\partial n / \partial x|_{x=0} = hn(0, t)$ , где  $h = k_d a_0 / D$  — "коэффициент излучения" в теории теплопроводности. Решение имеет вид [9,10]

$$\begin{aligned} n(x, t) = & \int_0^{\infty} \frac{f(x', \tau_0)}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[ \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) \right. \\ & \left. + \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{4Dt}\right) \right] dx' - h \exp(h^2 Dt + hx) \\ & \times \int_0^{\infty} f(x', \tau_0) \Phi^* \left( \frac{x+x'}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) dx' \quad (20) \end{aligned}$$

и может описывать распределение частиц в пластине лишь в случае, когда частицы не доходят до второй

границы пластины и она не влияет на их распределение вблизи  $x = 0$ , что при отжиге часто выполняется.

Поток слетающих с поверхности частиц определяется формулой

$$J(t) = k_d a_0 n(x, t)_{x=0} = h D n(0, t), \quad (21)$$

где, согласно (20),

$$\begin{aligned} n(0, t) = & \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} f(x, \tau_0) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx - h \exp(h^2 Dt) \\ & \times \int_0^{\infty} f(x, \tau_0) e^{hx} \Phi^* \left( h\sqrt{Dt} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx. \quad (22) \end{aligned}$$

Для больших времен при  $h\sqrt{Dt} > 1$  выражение (22) упрощается: используя во втором слагаемом асимптотику [12]

$$\Phi^*(y) = e^{-y^2} \frac{1}{y\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2y^2}\right), \quad \text{при } y > 1, \quad (23)$$

и разложение  $[h\sqrt{Dt} + x/(2\sqrt{Dt})]^{-1}$  по  $x/(2\sqrt{Dt}) < 1$ , получим в первом приближении вместо (21)

$$\begin{aligned} J(t) \Big|_{h\sqrt{Dt} > 1} \approx & \frac{1}{2t\sqrt{\pi Dt}} \\ & \times \int_0^{\infty} f(x, \tau_0) \exp(-x^2/4Dt) (h^{-1} + x) dx. \quad (24) \end{aligned}$$

Мы рассмотрим три разных приближения (А, В, С) для функции  $f(x, t_1) \equiv f(x, \tau_0)$ .

Приближение А. Простейшим является приближение (2), когда монослой предполагается неизменным при нагреве до температуры отжига  $T$ . При этом во время отжига одновременно начинаются и диффузия в объем, и десорбция,  $t_1 = \tau_0 = 0$ , а распределение частиц в объеме описывается функцией, полученной при подстановке (2) в (20),

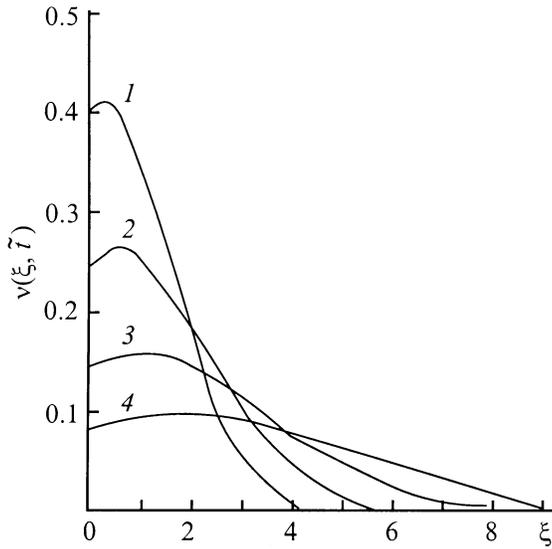
$$\begin{aligned} n_a(x, t) = & N_a^0 \left[ \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) / \sqrt{\pi Dt} \right. \\ & \left. - h e^{h^2 Dt + hx} \Phi^* \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) \right], \quad (25) \end{aligned}$$

изменение которой для различных времен отжига показано на рисунке для параметра  $h_0 = h\lambda_1 = 0.2$  в зависимости от  $\xi = x/\lambda_1$  и  $\tilde{t}$ , где  $\lambda_1$  — длина диффузионного пути за 1 с,  $\tilde{t} = t/1$  с — безразмерная переменная, величина которой определяется числом секунд, прошедших после начала отжига.

Разложение (25) по  $x/(2\sqrt{Dt}) < 1$  дает с точностью до  $h^2 x^2/2$  линейный рост плотности примеси у поверхности,

$$n(x, t) \approx n(0, t)(1 + hx), \quad \text{при } x < x_h, \quad (26)$$

что видно из рисунка и что согласуется с граничным условием (19). Область линейного роста  $x_h$  ограничена



Распределение приведенной плотности  $\nu(\xi, \tilde{t}) = n(x, t)\lambda_1/N_a^0$  в объеме для различных времен отжига в безразмерных переменных  $\xi = x/\lambda_1$ ,  $\tilde{t} = t/1\text{ s}$ , где  $\lambda_1 = \sqrt{D \cdot 1\text{ s}}$ .  $\tilde{t}$ : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 8.

условиями  $hx \ll 1$ ,  $x/(2\sqrt{Dt}) \ll 1$  и определяется наименьшей из величин  $x_h = \min(\lambda_1/h_0, 2\lambda_1\sqrt{\tilde{t}})$ . Из рисунка видно, что для малых  $\tilde{t} < (2h_0)^{-2}$  она расширяется с ростом  $t$ .

Приближение В. Если учитывать расплывание монослоя во время нагрева от  $T_0$  до  $T$  с коэффициентом диффузии  $D[T(t)]$ , то начальное распределение в соответствии с (3) и (11) дается функцией

$$f_b(x, \tau_0) = \frac{N_a^0}{\sqrt{\pi D \tau_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau_0}\right), \quad (27)$$

а его изменение при отжиге, а также зависимость  $n(0, t)$  определяются подстановкой (27) в формулы (20) и (22) соответственно

$$\begin{aligned} n_b(0, t) &= \frac{N_a^0}{\sqrt{\pi D(t + \tau_0)}} - h \exp(h^2 Dt) \frac{N_a^0}{\sqrt{\pi D \tau_0}} \\ &\times \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x'^2}{4D\tau_0} + hx'\right) \\ &\times \Phi^*\left(\frac{x'}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right) dx'. \end{aligned} \quad (28)$$

Распределение  $n(x, t)$  аналогично изображенному на рисунке, но со смещенными на  $\tau_0$  значениями  $t$ . В области линейного роста концентрация в объеме по-прежнему определяется формулой (26).

Приближение С. При отжиге толстой пленки адсорбата начальное распределение, полученное при нагреве до  $T$ , описывается функцией (16), которая у поверхности близка к функции (17), а затем спадает более резко. Это приводит к уменьшению доли хвостовой

части подынтегральной функции в интегралах (22) и (24). Однако мы используем при их вычислении вместо (16) приближенную функцию (17), что дает нам лишь верхнюю оценку этих интегралов.

Анализ точного распределения  $n_c(x, t)$  показал, что оно имеет более широкий и пологий максимум при  $x \geq x_h$ , чем на рисунке, но у поверхности сохраняется линейный рост плотности адсорбата в объеме в соответствии с формулой (26).

Теперь сравним выражения для потоков десорбции при различных исходных распределениях  $f(x, \tau_0)$  (2), (27), (17) для приближений А, В, С соответственно.

При  $h\sqrt{Dt} < 1$  второй член в (22) является поправочным, поэтому вычисляем его приближенно, используя разложение функции  $\Phi^*(B + z)$  при  $z < 1$ , а также интеграл 6.282 из [12] для вычисления  $n_b(0, t)$ . В результате для приведенных потоков  $\tilde{J}_{a,b}(t) = J_{a,b}(t)/[a_0 k_d N_a^0]$  (см<sup>-1</sup>) получим следующие зависимости:

$$\tilde{J}_a(t) = 1/\sqrt{\pi Dt} - h(1 - 2h\sqrt{Dt/\pi}); \quad (29)$$

$$\tilde{J}_b(t) \approx 1/\sqrt{\pi D(t + \tau_0)} - (2h/\sqrt{\pi}) \arctg \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \quad (30)$$

или

$$\tilde{J}_b(t) \approx \begin{cases} (\sqrt{\pi D \tau_0})^{-1}(1 - 2h\sqrt{Dt/\pi}), & t < \tau_0; \\ (\sqrt{\pi Dt})^{-1}(1 - \pi h\sqrt{Dt}), & t_h > t > \tau_0. \end{cases} \quad (31)$$

Для приближения С

$$\begin{aligned} J_c(t) &\simeq h\sqrt{D}2n_c(T)/\pi \left[ \arctg \sqrt{\tau_0/t} \right. \\ &\left. - h\sqrt{\pi D}(\sqrt{t} + \sqrt{\tau_0} - \sqrt{t + \tau_0}) \right] \end{aligned}$$

или

$$\frac{J_c(t)}{k_d a_0 n_c(T)} \leq \begin{cases} [1 - (2/\pi)\sqrt{t/\tau_0} - 2h\sqrt{Dt/\pi}], & t < \tau_0; \\ 2/\pi\sqrt{\tau_0/t}(1 - h\sqrt{\pi D \tau_0} - \tau_0/3), & t_h > t > \tau_0. \end{cases} \quad (32)$$

При  $h\sqrt{Dt} > 1$  [ $t > t_h = (h^2 D)^{-1}$ ] подставляем функции (2), (27) и (17) в интеграл (23) для приближений А, В, С соответственно

$$J_a(t) \approx N_a^0/[2ht\sqrt{\pi Dt}], \quad (33)$$

$$J_b(t) \approx N_a^0(1 + 2h\sqrt{D\tau_0/\pi})/[2ht\sqrt{Dt}], \quad (34)$$

$$J_c(t) \leq Q(T)(1 + h\sqrt{\pi D \tau_0}/2)/[2ht\sqrt{\pi Dt}], \quad (35)$$

где  $Q(T) = n_c(T)2\sqrt{D\tau_0/\pi}$  — полное количество адсорбата, растворенного за время  $t_1$  прогрева стержня с распределением (17) в объеме. Для реального распределения (16) это количество в соответствии с (18) умножается на коэффициент  $\gamma(m) < 1$ . Однако если

при нагреве до начала отжига весь адслой растворился в объеме, то  $Q(T)$  в (35) надо заменить на величину  $Q = n_1 \bar{l}$ , где  $\bar{l}$  — эффективная толщина пленки с учетом испарения адатомов при нагреве (П.8).

Полученные результаты показывают, что вид начального распределения практически не сказывается на характере зависимости  $J(t)$ : при  $t < \tau_0$  поток убывает линейно с  $\sqrt{t}$ , при  $t_h > t > \tau_0$  — пропорционально  $1/\sqrt{t}$ , а при  $t > t_h$  — меняется как  $(2ht\sqrt{Dt})^{-1}$ , где  $h = a_0 k_d / D$ .

Оценим величины  $\tau_0$  и  $t_h$ . При больших температурах отжига, когда  $T > T_0$  и при  $E_m / (kT_0) > 1$  из формулы (10) следует, что величина  $\tau_0$  меньше времени нагрева  $t_1$ , которое, как правило, меньше времени отжига,  $t > t_1 > \tau_0$ . С другой стороны, величина  $t_h = (h^2 D)^{-1} = k_m / k_d^2$  при  $k_m > k_d$  оказывается примерно равной времени полной очистки подложки от адсорбата ( $t_{des} \approx k_d^{-1}$ ). Поэтому в начале отжига зависимость потока от времени в континуальном приближении всегда соответствует случаю  $t_h > t > \tau_0$ .

Оже-сигнал от атомов в объеме экспоненциально спадает с ростом  $x$ ,  $I_A(x) \approx \exp(-px)$  и определяется слоем  $\lambda_A = 1/p$ , толщина которого меньше  $x_h$  ( $p$  — показатель затухания Оже-сигнала). Поэтому для всех рассмотренных выше случаев при вычислении Оже-сигнала от растворенного адсорбата

$$I_A(t) = I_A^0 \int_0^\infty n(x, t) e^{-px} dx \quad (36)$$

в качестве  $n(x, t)$  при отжиге можно использовать зависимость (26), которая после ее подстановки в (36) приводит к формуле

$$I_A(t) \approx [I_A^0 (n(0, t) / p)] (1 + h/p), \quad (37)$$

где  $p$  — показатель затухания Оже-сигнала. Сравнение с точным вычислением интеграла (36) для распределения (25) в приближении А подтверждает справедливость этого приближения. Таким образом, зависимость Оже-сигнала от времени определяется в континуальном приближении изменением плотности  $n(0, t)$ , которая во всех рассмотренных нами случаях начального распределения частиц в объеме меняется как  $1/\sqrt{t}$  для характерного в экспериментальных условиях времени измерения. В то же время на эксперименте для Si/Ta [8] наблюдался линейный спад Оже-сигнала с  $\sqrt{t}$ . Поэтому перейдем к рассмотрению задачи с выделенным адслоем, когда вероятности разных процессов подчиняются неравенству (II).

### 3. Решение задачи в случае поверхностно-ограниченных реакций

В этом разделе ограничимся рассмотрением адсорбции монослоя, поэтому будет удобно иметь дело с приведенными концентрациями, отнесенными к одной

ячейке поверхности. Вместо  $N_a(t)$  используем степень заполнения поверхности  $\theta(t) = a_0^2 N_a(t)$ , а вместо объемной концентрации  $n_a(x, t) \text{ см}^{-3}$  — величину  $n(x, t) (\text{см}^{-1}) = n_b(x, t) a_0^2$ . Тогда  $a_0 n(0, t)$  — степень заполнения приповерхностного слоя подложки. Решаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \partial\theta/\partial t &= -(k_d + k_1)\theta + k_2 a_0 n(0, t); \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (38)$$

с условиями  $n(\infty, t) = 0$ ;  $n(x, 0) = 0$ ;  $\theta|_{t=0} = 1$ .

При записи условия на границе  $x = 0$  учтем, что при выполнении неравенства (II) частицы быстрее покидают первый слой объема, чем поступают в него из адслоя. Поэтому на границе  $x = 0$  можно использовать условие непрерывности потока или отсутствие накопления частиц со временем в этой плоскости. Тем самым мы пренебрегаем временем установления квазистационарной концентрации в плоскости  $x = 0$  и имеем для  $n(0, t)$  уравнение

$$a_0 \frac{\partial n(0, t)}{\partial t} = k_1 \theta - k_2 a_0 n(0, t) + D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0. \quad (39)$$

Применяя к уравнениям (38), (39) преобразование Лапласа

$$\tilde{f}(x, s) = \int_0^\infty f(x, t) e^{-st} dt$$

и решая систему алгебраических уравнений для преобразованных по Лапласу функций  $\tilde{\theta}(s)$  и  $\tilde{n}(x, s)$ , получим ее решение [3]

$$\tilde{\theta}(s) = \theta_0 / \left[ S + k_1 \frac{\sqrt{sD}}{\sqrt{sD} + a_0 k_2} + k_d \right]; \quad (40)$$

$$\tilde{n}(x, s) = \frac{\theta_0 k_1 \exp(-x\sqrt{s/D})}{(s + k_1)\sqrt{sD} + a_0 k_2 s + k_d(\sqrt{sD} + a_0 k_2)}. \quad (41)$$

Этих функций нет в известных таблицах изображений [13,14], и точное решение для оригиналов может быть записано только в виде неберущихся интегралов [3], поэтому делаем приближения, исходя из формул (40), (41). Во-первых, предположим, что члены, содержащие  $k_d$  в знаменателе, меньше остальных и их можно учесть разложением дроби в ряд по отношению  $k_d$  к остальным слагаемым знаменателя. Во-вторых, учтем, что отжиг продолжается от нескольких секунд до нескольких минут, т.е. при  $t > 1$  с. Следовательно, в интегралах обращения, куда входит множитель  $\exp(-st)$  или  $\exp(-\rho t)$ , где  $\rho = \text{Re}(s)$  главный вклад вносят области с малыми  $\rho \sim 1/t < 1$ .

Для зависимости степени покрытия  $\theta$  от времени рашающим является соотношение величин  $a_0 k_2$  и  $\sqrt{sD}$  в (40). Если  $a_0 k_2 \ll \sqrt{sD}$ , то изображению (40) соответствует оригинал  $\theta(t) \approx \theta_0 \exp[-(k_1 + k_d)t]$ , что означает пренебрежение обратным потоком частиц из

объема в адсорбции. Однако такой режим возможен лишь в самом начале проникновения, когда объем пуст и  $t < t^* = D/(a_0k_2)^2$ . Этот промежуток времени значительно меньше 1 с и уменьшается с ростом  $T$ . Например, при параметрах, использованных в работе [3] для O/Ta, получим  $t^* \approx 10^{-9}$  с. Поскольку при отжиге рассматриваются времена  $t > 1$  с, то выполняется, скорее всего, обратное неравенство,  $a_0k_2 \gg \sqrt{sD}$  или  $t > t^*$ . Тогда в отсутствие десорбции ( $k_d \approx 0$ ) изображению  $\tilde{\theta}(s) \approx \theta_0/\sqrt{s(s+b)}$  соответствует решение [13]

$$\theta_1(t) \approx \theta_0 e^{b^2 t} \Phi^*(b\sqrt{t}), \quad \text{где } b = k_1\sqrt{D}/(a_0k_2). \quad (42)$$

Разлагая (40) в ряд по отношению  $k_d/(s+b\sqrt{s})$ , учтем с помощью таблиц [13,14] влияние десорбции в первом приближении. Затем можно показать, что при  $b\sqrt{t} < 1$  зависимость  $\theta(t)$  выражается формулой

$$\theta(t) \approx \theta_0 \left[ 1 - \frac{2b}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} + (b^2 - k_d)t - \frac{4b^3 t^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{2k_d}{b^2} \right) \right], \quad (43)$$

справедливой на начальных этапах отжига, но при  $t \geq 1$  с. При этом (в пренебрежении членом  $\sqrt{sD}$  по сравнению с  $a_0k_2$  в формуле (41)) из  $\tilde{n}(x, s) \approx \exp(-x\sqrt{s/D}/(s+b\sqrt{s}))$  для заполнения объема получим решение [15]

$$n(x, t) \approx \frac{\theta_0 k_1}{a_0 k_2} \exp(b^2 t + bx/\sqrt{D}) \times \Phi^* \left( b\sqrt{t} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (44)$$

В теории тепло- или массопереноса [9,10] выражение (44) описывает распределение в объеме, если на границе задана функция

$$a_0 n(0, t) \approx \frac{k_1}{k_2} \theta_1(t) = \theta_0 \frac{k_1}{k_2} e^{b^2 t} \Phi^*(b\sqrt{t}). \quad (45)$$

Уравнение (45) совместимо с принятым при решении граничным условием (39), если потоки частиц между адсорбцией и объемом значительно больше потока диффузии,  $k_1\theta \approx k_2 a_0 n(0, t) \gg -D(\partial n/\partial x)|_{x=0}$ . Этот режим возможен, когда объем уже частично заполнен и градиент распределения при  $x \approx 0$  очень мал, т.е. при  $t > t^*$ .

Оже-сигнал от атомов адсорбата в рассматриваемом случае (II) с выделением отдельного уравнения для  $\theta(t)$  записывается в виде

$$I_A(t) = I_A^0 N_0 \left[ \theta(t) + e^{-p(a_0+a_1)} \int_0^\infty e^{-px} n(x, t) dx \right], \quad (46)$$

где  $N_0$  — плотность адатомов в монослое,  $N_A(t) = N_0\theta(t)$ ,  $a_1$  — диаметр адатомов. Множитель перед интегралом учитывает экранирование примеси в приповерхностном слое  $x = 0$  атомами подложки и

адсорбата. Подставив (44) в (46), получим с помощью интеграла 1.5.2.3 из [15]

$$\int_0^\infty e^{-px} n(x, t) dx = \frac{\theta_0 k_1}{a_0 k_2 (p - b/\sqrt{D})} \times \left[ e^{b^2 t} \Phi^*(b\sqrt{t}) - e^{p^2 D t - b^2 t} \Phi^*(p\sqrt{Dt}) \right]. \quad (47)$$

Поскольку длина диффузии за время отжига гораздо больше глубины проникновения Оже-сигнала и  $p\sqrt{Dt} \gg 1$ , то вклад объема в Оже-сигнал определяется первым слагаемым и пропорционален  $\theta_1(t)$  из (42). В первом приближении в начальные моменты отжига имеем из (42), (46) и (47)

$$I_A(t) \approx I_A^0 N_0 \theta_0 \left[ 1 - \frac{2b\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} + (b^2 - k_d)t + \dots \right] \times \left( 1 + \frac{k_1 \exp[-p(a_0 + a_1)]}{p a_0 k_2} \right), \quad (48)$$

где  $p \gg b/\sqrt{D} = k_1/(a_0k_2)$ . Из (48) следует, что Оже-сигнал уменьшается линейно по отношению к  $\sqrt{t}$ . Именно такая зависимость была найдена при отжиге монослоя Si/Ta в работе [8]. Это значит, что проникновение Si в Ta является процессом, лимитированным пограничной кинетикой с соотношением (II) между константами реакций.

Количество десорбированных частиц к моменту  $t < 1/b^2$  определим из (43)

$$M_{des}(t) = k_d \theta_0 N_0 \times \left[ t - \frac{4bt^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} + \frac{(b^2 - k_d)t^2}{2} + \dots \right]. \quad (49)$$

#### 4. Обсуждение и сравнение с экспериментом

В работе сравниваются зависимости от времени Оже-сигнала и потока десорбции, вычисленные в континуальном приближении, когда свойства диффузионной среды сохраняются вплоть до поверхности (случай I) и в приближении поверхностно-ограниченных реакций, когда вероятности обмена адатома с объемом меньше вероятностей перескоков внутри объема (случай II).

Показано, что концентрация адатомов на поверхности убывает в начале отжига, в первом случае пропорционально  $1/\sqrt{t}$ , а во втором случае — линейно с  $\sqrt{t}$ . Зависимость Оже-сигнала от времени в начале отжига определяется зависимостью  $n(0, t)$  или  $\theta(t)$  при  $t < (h^2 D)^{-1}$  и  $t < 1/b^2$  ( $b = k_1\sqrt{D}/(a_0k_2)$ ) для случаев (I) и (II) соответственно.

На эксперименте [8] для Si/Ta найдена зависимость  $I_A(t)$ , характерная для случая (II). Сравнивая наклон графиков 5 в работе [8] для  $I_A(\sqrt{t})$  с формулой (48), для системы Si/Ta получим

$$E_1 - E_2 + E_m/2 \approx 1.9 \text{ eV};$$

$$b^0 = k_1^0 \sqrt{k_m^0/k_2^0} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1/2},$$

или

$$E_1 - E_2 \approx (1.9 \text{ eV} - E_m/2) > 0,$$

что соответствует неравенству (II). При этом оправдано и принимаемое нами приближение  $t < b^{-2}$  в формулах (43)–(49) для начальных моментов отжига, так как  $b^{-2}(T) \approx 10^3 - 10^2 \text{ s}$  при  $T \approx 1500 - 1700 \text{ K}$ .

На последних этапах отжига поток десорбции определяется выходом частиц из объема, поэтому для него и в случае II справедливы формулы (24), (34), (33), полученные в приближении непрерывной среды. При этом  $J(t) \sim \bar{Q}/(t\sqrt{Dt})$ , где  $\bar{Q}$  — количество ушедших в объем частиц с  $1 \text{ cm}^2$  во время нагрева до температуры отжига. Таким образом, в работе показано, что выделение адсорбированного слоя и решение системы уравнений (38) и (39) качественно изменяют зависимость Ожесигнала от времени лишь в начальные моменты времени, когда десорбция мала.

Получены формулы для времени растворения адсорбированного слоя и для начального распределения частиц в объеме с учетом зависимости предельной концентрации от температуры во время нагрева. Выяснено, какие соотношения между кинетическими параметрами системы можно получить из сравнения с экспериментом.

В заключение приношу благодарность В.Н. Агееву за интерес к работе и полезные критические замечания и А.Ю. Потехину за помощь в работе.

Работа выполнялась при поддержке программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-2.12).

## Приложение

Найдем полное количество  $Q(T)$  ( $\text{cm}^{-2}$ ), растворенного при нагреве адсорбата к моменту достижения температуры  $T$ . При этом распределение адсорбата в объеме во время нагревания описывается формулой (16), а величина  $Q(T)$  определяется интегралом по  $x$

$$Q(T, m) = \int_0^\infty f_c(x, T) dx = n_c(T) \frac{4\sqrt{D\tau_0}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\mu_0 \times \int_{\mu_0}^\infty \left(1 - \frac{\mu_0^2}{\mu^2}\right)^m e^{-\mu^2} d\mu. \quad (\text{П.1})$$

Преобразуем интеграл в (П.1), меняя в нем порядок интегрирования и вводя переменную  $z = \mu_0/\mu$  вместо  $\mu_0$ ,

$$I = \int_0^\infty \mu e^{-\mu^2} d\mu \int_0^1 (1 - z^2)^m dz. \quad (\text{П.2})$$

Интеграл по  $z$  сводится к Бэ́та-функции [12]

$$B(1/2, m+1) = 2 \int_0^1 (1 - z^2)^m dz = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(m+1)}{\Gamma(m+3/2)}. \quad (\text{П.3})$$

Тогда вместо (П.1) имеем

$$Q(T, m) = \frac{2\sqrt{D\tau_0}}{\sqrt{\pi}} n_c(T) \gamma(m), \quad (\text{П.4})$$

где введено обозначение

$$\gamma(m) = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(m+1)}{2\Gamma(m+3/2)} \quad (\text{П.5})$$

и величина  $\tau_0$  связана с  $T(t)$  формулой (10). Коэффициент  $\gamma(m) = 1$  при  $m = 0$ , т.е. при  $W = 0$ , и уменьшается с ростом  $W$  от  $2/3$  при  $m = 1$  до  $0.4$  при  $4 < m < 5$ . Подставляя (12), (5) и (8) вместо  $n_c(T)$ ,  $D(T)$  и  $T(t)$  в уравнения (П.4) и (10), можно получить время  $t_s$  растворения пленки плотностью  $Q = n_1 l$  (где  $n_1$  — концентрация адсорбата,  $l$  — толщина пленки)

$$1 + \beta t_s = (E_m + 2W) / \left[ kT_0 \ln \left[ 4n_c^0 D_0 \tau_0 / (\pi Q^2) \right] \right] \quad (\text{П.6})$$

и связь между толщиной пленки и температурой, при которой она растворяется в подложке,

$$\frac{E_m + 2W}{2} \left( \frac{1}{kT_{2s}} - \frac{1}{kT_{1s}} \right) = \ln \frac{T_{2s} l_1}{T_{1s} l_2}. \quad (\text{П.7})$$

Из (П.6) следует, что время растворения пленки растет с ростом энергий активации  $E_m$  и  $W$  и с уменьшением  $T_0$  и  $\beta$ , что физически разумно. Растворение пленки заканчивается, когда в поверхностном слое остается покрытие  $\theta_c = a_0^3 n_c(T)$ , которое гораздо меньше единицы,  $\theta_c \ll 1$ , так как  $n_c(t) \ll (a_0)^{-3}$ . При этом Ожесигнал адсорбата мал и составляет долю  $\theta_c$  от монослойного. Практическое использование уравнения (П.6) может быть затруднено отсутствием данных об  $n_c(T)$ .

Количество десорбированных из толстой пленки частиц при ее нагреве от  $T_1$  до  $T_2$  определим по аналогии с выводом формулы (10)

$$\Delta Q_{des} = k_d(T_2) n_1 a_0 \tau_2 \times \left[ 1 - \frac{T_1^2}{T_2^2} \exp \left( -\frac{E_d(T_2 - T_1)}{kT_1 T_2} \right) \right], \quad (\text{П.8})$$

где  $\tau_2 = (kT_2^2)/(\beta E_d T_0)$ . Тогда эффективная толщина растворенной пленки уменьшится,  $n_1 \bar{l} = n_1 l - \Delta Q_{des}$ .

## Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, А.Ю. Потехин, Н.Д. Потехина. Поверхность *1*, 31 (1987).
- [2] В.Н. Агеев, А.Ю. Потехин, Н.Д. Потехина. Поверхность *1*, 5 (1991).
- [3] А.И. Губанов. ФТТ **15**, 7, 740 (1973).
- [4] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, Е.В. Рутков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность *5*, 7 (1987).
- [5] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. Письма в ЖТФ **12**, 9, 565 (1986).
- [6] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, С.М. Соловьев, А.К. Григорьев. ФТТ **35**, 2, 481 (1993).
- [7] Е.Ю. Афанасьева, Н.Д. Потехина, С.М. Соловьев. ФТТ **37**, 2, 463 (1995).
- [8] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Low-Dim. Struct. **4/5**, 75 (1996).
- [9] Т. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. Наука, М. (1964). 487 с.
- [10] А.И. Райченко. Математическая теория диффузии в приложениях. Наук. думка, Киев (1981). 396 с.
- [11] P.A. Redhead. Vacuum **12**, 203 (1962).
- [12] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, суммы, рядов и произведений. Наука, М. (1971). 1108 с.
- [13] Г. Дёч. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. Наука, М. (1971). 288 с.
- [14] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Таблицы интегральных преобразований. Т. 1. Наука, М. (1969). 343 с.
- [15] А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Маричев. Интегралы и ряды. Наука, М. (1981). 796 с.