

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.613:669.154

ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ХЕМОСОРБЦИЯ АЗОТА  
НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111)

© 2020 г. О. Г. Ашхотов<sup>a,\*</sup>, И. Б. Ашхотова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

\*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Приведены результаты по азотированию поверхности кремния, полученной обработкой пучком низкоэнергетических (100–700 эВ) ионов азота, образованного источником с электронным возбуждением. Плотность потока  $N^+$  на азотируемый образец не превышала 4.0 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что после указанного воздействия на поверхности кремния формируется монослойная пленка нитрида кремния, о чем свидетельствуют результаты профилирования, расчет поверхностной концентрации и энергетический сдвиг оже-пика кремния на 6.1 эВ.

*Ключевые слова:* диэлектрические пленки, кремний, ионы, азот, нитрид, синтез, ионная бомбардировка, распыление

DOI: 10.31857/S0044453720020041

Поиск оптимальных методов синтеза нитрида на поверхности кремния является актуальной задачей, так как диэлектрические пленки находят широкое применение в электронике и микроэлектронике в качестве изолирующего, маскирующего и пассивирующего слоев [1]. Известны методы синтеза  $Si_3N_4$ , среди которых можно отметить метод непрерывного и импульсного тлеющего разряда и азотирование в плазме [2]. Также в технологиях используют ионную имплантацию через облучение кремния ионами азота с энергиями ~10–200 кэВ и дозой ~ $10^{18}$  см<sup>-2</sup>. В этом случае в [3] получали “захороненный” слой  $Si_3N_4$  стехиометрического состава, отделяющий тонкий ~200 нм слой Si, используемый для создания в нем микроэлектронных схем. Перечисленные методы позволяют получать нитридные пленки на поверхности металлов и полупроводников, однако в процессе азотирования образцы подвергаются прогреву от 700 К и выше. Высокотемпературными являются и методы прямого взаимодействия кремния с азотом или аммиаком, химического осаждения из газовой фазы [4].

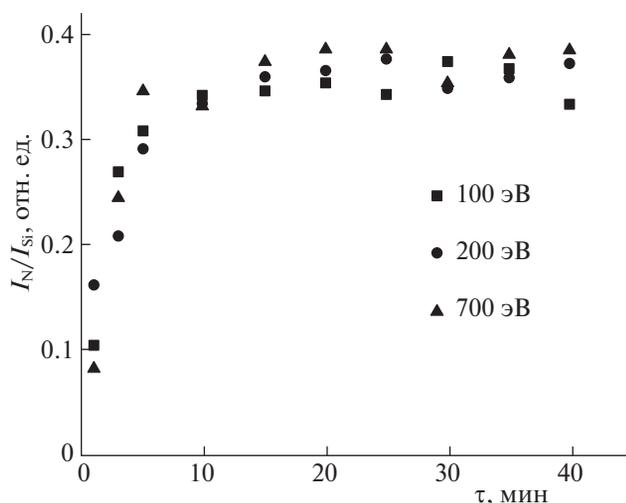
Из изложенного следует, что в существующих в настоящее время методах синтеза  $Si_3N_4$  используются ионы азота при значительном разогреве полупроводниковой пластины. Между тем, на практике востребован и низкотемпературный нитрид кремния, который можно использовать в качестве материала барьера в наногетероструктурах или барьера между плавающим и управляю-

щим затворами в флэш-накопителях, работающих на принципе туннелирования электронов между затворами [5]. По этой причине, в настоящей работе исследовали кинетику ионно-стимулированной хемосорбции азота на кремнии (298–673 К) с использованием низкоэнергетических ионов  $N^+$  (100–700 эВ).

В качестве объектов исследования использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-002 с ориентацией (111) чистотой не хуже 99.99%. Образцы вырезались из стандартных пластин толщиной 350 мкм. Поверхность образцов подвергалась химической очистке перед установкой в держатель в рабочей камере спектрометра.

Облучение поверхности кремния ионами  $N^+$  проводили с помощью источника с электронным возбуждением газа в ионизационной камере [6], на выходе которой с помощью ионно-оптической системы формировался пучок ионов диаметром 8 мм. Ионный источник размещался в рабочей камере спектрометра. Этот источник использовался также для удаления примесного слоя и профилирования поверхностных слоев образцов. В этом случае использовались ионы  $Ag^+$  с энергией 600 эВ при плотности тока 5 мкА/см<sup>2</sup>.

Образец загружали в сверхвысоковакуумную камеру спектрометра, предварительно откачанную до давления порядка  $1 \times 10^{-8}$  Па. После загрузки проводили ионное облучение образцов Si



**Рис. 1.** Отношение интенсивностей  $I_N/I_{Si}$  в зависимости от времени бомбардировки ионами азота с разной энергией при плотности тока  $2 \text{ мкА/см}^2$  и температуре образца  $298 \text{ К}$ .

ионами  $\text{Ag}^+$  в течение 30 мин с целью удаления естественного окисного слоя, а также других примесных включений. После получения чистой поверхности Si, образец подвергался бомбардировке ионами азота с энергиями 100–700 эВ и плотностями тока  $1\text{--}4 \text{ мкА/см}^2$ . В процессе ионного облучения  $\text{N}^+$  температура подложки не превышала  $300 \text{ К}$ . Шероховатость поверхности образцов при бомбардировке кремния ионами азота практически не изменялась. Для оценки влияния температуры на сорбционные процессы образец прогревался до  $573 \text{ К}$  с 30 мин выдержкой при требуемой температуре.

Поверхности полученных образцов исследовали с помощью электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [6]. Для регистрации оже-спектров использовался энергоанализатор заряженных частиц типа “цилиндрическое зеркало” с электронно-оптической системой ось–ось [7]. Диаметр падающего электронного пучка с максимальной энергией  $E = 1 \text{ кэВ}$  составлял  $0.5 \text{ мм}$  при токе  $I_p = 3 \text{ мкА}$ .

Вначале экспериментально оценили скорость распыления Si ионами азота в интервале энергий 100–700 эВ. В указанном интервале энергий скорость, выраженная в единицах коэффициента распыления, составила  $1.0\text{--}2.0$  атом/ион соответственно, что согласуется с данными [8]. Компьютерное моделирование атомных столкновений в системе SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) [9] показало, что большая часть вакансий, образованных в результате смещений атомов кремния, залегает в непосредственной близости к поверхности. Увеличение энергии ионов азота от

100 до 700 эВ приводит к их внедрению на глубину от  $1.2 \text{ нм}$  до  $4.2 \text{ нм}$  и увеличению толщины дефектного слоя приблизительно в 2 раза соответственно. Количество внедренных в Si ионов азота было на порядок ниже количества собственных межузельных атомов.

Для реализации ионно-стимулированного процесса формирования тонких пленок обычно используют два источника — наносимого материала и пучка ионов инертного газа, чаще аргона [10]. Ионы аргона предназначены для генерации точечных дефектов, которые являются центрами конденсации напыляемого материала. В нашем случае, в отличие от традиционной схемы ионной стимуляции, ограничились одним компонентом — азотом, который использовали и для генерации поверхностных дефектов и в качестве адсорбата.

В процессе ионного воздействия на поверхность кремния получали оже-спектры, из которых рассчитывали отношения интенсивностей оже-пиков  $I_N/I_{Si}$ , коррелирующие с поверхностными концентрациями азота. Рисунок 1 иллюстрирует зависимость  $I_N/I_{Si}$  от времени бомбардировки ионами азота с энергиями 100, 200, 700 эВ. Для всех изученных энергий  $\text{N}^+$  ход экспериментальных точек практически одинаков в пределах погрешности измерения. Рост поверхностной концентрации азота наблюдался до 15 мин бомбардировки и далее отношение  $I_N/I_{Si}$  практически не изменялось.

Результаты, схожие с приведенными на рис. 1, были получены и при облучении поверхности кремния ионами азота (100–700 эВ,  $2 \text{ мкА/см}^2$ ) при разных температурах (298, 373, 473, 573 К). Единственное отличие от кинетических кривых на рис. 1 заключалось в том, что при температурах больше комнатной отношение  $I_N/I_{Si}$  возрастало в течение первых 5 мин, пока не достигало значений  $\sim 0.35$ .

Увеличение плотности тока в ионном пучке также сказывалось в течение первых пяти минут облучения  $\text{N}^+$  (вставка на рис. 2), причем большим плотностям ионного тока соответствуют более высокие скорости роста концентрации азота на поверхности образцов.

ЭОС позволяет определить химическое состояние с помощью энергетических сдвигов энергии связи на внутренних уровнях из-за переноса заряда, который происходит при образовании разных химических соединений. В случае нитрида кремния этот сдвиг по данным [11] составляет  $6.0 \text{ эВ}$ . По нашим данным энергия оже-пика Si —  $L_{III}M_{2,3}M_{2,3}$  после бомбардировки ионами азота составляет  $85.9 \text{ эВ}$ , а для чистого Si —  $92.0 \text{ эВ}$ , что согласуется с результатами, полученными в [11]. Эксперименты показали, что энергетическое положение оже-пика Si зависит как от энергии

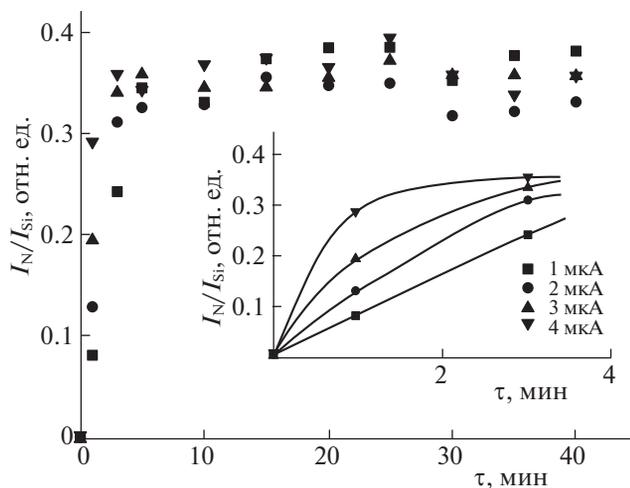


Рис. 2. Зависимости отношения интенсивностей  $I_N/I_{Si}$  от времени бомбардировки пучком ионов азота с энергией 700 эВ разной плотности тока.

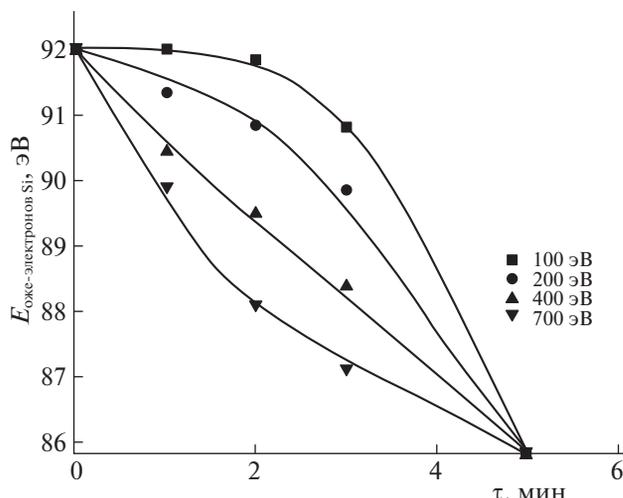


Рис. 3. Энергетическое положение оже-пика Si в зависимости от энергии  $N^+$  и времени ионной бомбардировки.

ионов азота, так и от времени бомбардировки (рис. 3). При бомбардировке ионами азота с  $E = 100$  эВ с временем до 1 мин энергетическое положение соответствовало чистому кремнию ( $L_{III}M_{2,3}M_{2,3} - 92.0$  эВ) при том, что на спектрах уже присутствовал оже-пик азота ( $KL_{2,3}L_{2,3} - 379.0$  эВ). Увеличение энергии  $N^+$  (200–700 эВ) при времени облучения менее 1 мин приводило к смещению пика кремния в сторону меньших энергий. Через 5 мин ионной бомбардировки, независимо от энергии ионов, оже-пик фиксировался на  $E = 85.9$  эВ, которая характерна для нитрида кремния [11], и далее энергия оже-пика азота уже не изменялась.

Выполненное профилирование поверхности кремния после воздействия ионами азота показало, что толщина пленки во всех экспериментах составляет 1 монослой. По-видимому, с этим связан тот факт, что независимо от того какой параметр (энергия, плотность тока ионов, температура образца) изменялся, при достижении стационарного режима распыления значение  $I_N/I_{Si}$  было одинаковым.

Как уже отмечалось, из приведенных кинетических кривых (рис. 1, 2) видно, что в образованной пленке отношение  $I_N/I_{Si}$  составляет  $\sim 0.35$ . Если рассчитать поверхностную концентрацию полученного слоя, используя уравнение, учитывающее матричные эффекты [6], то получим отношение поверхностных концентраций  $X_N/X_{Si} = 0.26$ , что значительно отличается от теоретического  $X_N/X_{Si}$  для  $Si_3N_4 - 1.33$ . Различие объясняется тем, что длины свободного пробега оже-электронов Si (0.3 нм [12]) и азота (1.7 нм [12]) отличаются почти в 6 раз, что требует соответствующей корректировки величины  $I_N/I_{Si}$ , обусловленной

зависимостью отношения интенсивностей от толщины покрытия на поверхности кремния. Выполненные расчеты показали, что учет толщины покрытия при расчете поверхностной концентрации азота дает  $X_N/X_{Si}$ , близкое к отношению для  $Si_3N_4$ .

Таким образом, в данной работе показано, что при бомбардировке поверхности материала химически активными ионами одновременно протекают два взаимосвязанных и конкурирующих процесса: физическое распыление материала, способствующее активизации поверхности образца за счет создания точечных дефектов и химическое взаимодействие Si с активными частицами. В начальные моменты времени бомбардировки при малых энергиях ионов азота генерируется незначительное количество центров химической связи при одинаковой плотности потока ионов азота, что приводит к преимущественно физической адсорбции частиц азота (например, рис. 3, кривая для 100 эВ). В этот период времени, как и следовало ожидать, количество дефектов растет с возрастанием плотности ионного тока. С увеличением времени облучения растет количество поверхностных дефектов и преобладающими становятся хемосорбционные процессы, приводящие к образованию монослойной пленки нитрида кремния. Это подтверждается проведенным оже-анализом, позволившим рассчитать поверхностные концентрации азота, близкие к стехиометрии нитрида кремния и показавшим наличие химических сдвигов, обусловленных образованием монослойной пленки  $Si_3N_4$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов А.С., Виноградов А.Я., Голубев В.Г. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1996. Т. 30. Вып. 11. С. 1943.
2. *Бурачевский Ю.А., Золотухин Д.Б.* // Докл. ТУСУ-Ра. 2012. № 1 (25). Ч. 1. С. 40.
3. *Сдобняков В.В.* Радиационно-стимулированное формирование нитрида кремния в кремнии при последовательном облучении встречными пучками ионов азота и аргона. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород. 2006.
4. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1995. 64. (4). С. 311.
5. *Ковальчук Н.С.* // Доклады БГУИР. 2008. № 4 (34). С. 60.
6. *Ашхотов О.Г.* Поверхностные характеристики р-металлов и их двойных сплавов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик. 1997. 147 с.
7. *Зашквара В.В., Редькин В.С., Маратканова К.М.* // Изв. АН Каз.ССР. 1979. № 6. С. 89.
8. *Поплавский А.И., Колтаков А.Я., Галкина М.Е. и др.* // Научные ведомости. Серия: Математика. Физика. 2012. № 23(142). Вып. 29. С. 164.
9. <http://www.srim.org>.
10. *Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В., Савченко Н.Ф.* // Нанотехнологии: разработка, применение. 2010. № 1. Т. 2. С. 15.
11. *Madden H.H., Nelson G.C.* // Application of Surface Science 1982. V. 11/12. P. 408.
12. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Sci. 1987. V. 192. P. 849.