

© Д.В. ЖУРАВСКИЙ, Г.П. ЛАСКИН, К.В. МИСНЮК,
С.Ю. УДОВИЧЕНКО

d.zhuravskij@gmail.com, mordochoes@gmail.com, just_cyрил@inbox.ru, udotgu@mail.ru

УДК 543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ПО КРЕМНИЮ СЛОЕВ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ*

АННОТАЦИЯ. Исследован элементный состав пересыщенных растворов кремния в нитриде кремния. Пересыщенные растворы создавались двумя способами: магнетронным распылением кремниевого катода в присутствии реактивного газа азота и имплантацией ионов кремния в полученные образцы стехиометрического состава $\text{SiN}_{1,33}$ толщиной 60 нм при дозах облучения порядка $(2-5) \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$. Эти технологии позволят в дальнейшем формировать методом равновесных и быстрых термических обработок структуры «нанокристаллы Si в диэлектрике», предназначенные для создания высокоэффективного электролюминесцентного источника света в оптоэлектронике.

Проведены предварительные исследования однородности состава полученных пленок нитрида кремния при их послойном распылении пучком ионов галлия. С помощью вторично-ионной масс-спектрометрии получено распределение элементов по толщине пересыщенного кремнием слоя нитрида кремния и распределение имплантированных ионов кремния по толщине слоя нитрида кремния стехиометрического состава. Точность измерений превышает точность метода обратного резерфордского рассеяния. Исследования состава полученных наноматериалов позволяют оптимизировать режимы отработанных пучково-плазменных технологий для создания светоизлучающих материалов на кремнии с требуемыми параметрами.

SUMMARY. The elemental composition of supersaturated solutions of silicon in silicon nitride has been studied. The supersaturated solutions were obtained in two ways: the method of magnetron sputtering of a silicon cathode in the presence of the reactive gas of nitrogen and the method of silicon ions implantation into the obtained 60 nm-thick samples at irradiation doses of the order of $(2-5) \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$. In the future, these technologies will provide a formation of «Si nanocrystals in a dielectric» structures intended for creation of highly efficient electro-luminescent light source for optoelectronics by using the method of equilibrium and fast thermal treatments.

Preliminary research of the composition homogeneity of the produced silicon nitride films have been carried out by means of the layer-by-layer sputtering of these films with a beam of gallium ions. The distribution of elements over the thickness of the supersaturated silicon layer of silicon nitride and the distribution of implanted silicon ions over the thickness of layer silicon nitride stoichiometric composition have been obtained with the help of secondary-ion mass-spectrometry. Measurement accuracy is

* Работа выполнена при поддержке Международного гранта РФФИ (Россия — Белоруссия), № 12-08-90013-Бел_а

higher than the accuracy of the method of reverse Rutherford scattering. The study of the composition of the obtained nanomaterials allows an optimization of nanomaterials modes of mature plasma beam technologies for creation of silicon-based light-emitting materials with the required parameters.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Эффективный источник света, слой нитрида кремния, ионная имплантация, вторично-ионная масс-спектрометрия

KEY WORDS. An efficient source of light, the layer of silicon nitride, ion implantation, secondary-ion mass-spectrometry.

Разработка способов получения пересыщенных растворов кремния в нитриде кремния и формирование систем «нанокристаллы в диэлектрике» методом термообработки пересыщенных растворов примесей в диэлектриках на основе кремния имеет принципиальное значение для кремниевой оптоэлектроники. Такой подход к модификации оптоэлектронных свойств кремния является новым и имеет большой практический потенциал для создания эффективных источников света на кремнии.

Ранее авторами разработаны режимы магнетронного осаждения слоев SiN_x толщиной 30-100 нм на кремниевые подложки при распылении кремниевого катода и подаче в рабочий объем инертного газа аргона и реактивного газа азота. Получены образцы нитридных пленок стехиометрического состава $SiN_{1,33}$; образцы SiN с пересыщением по кремнию около 7-10% и образцы $SiN_{1,2}$ с пересыщением по кремнию 2-3%. Для создания слоев нитрида кремния контролируемого состава и пониженным электросопротивлением для целей эффективной электролюминесценции использован магнетронный метод реактивного осаждения, предложенный в [1-5]. При магнетронном распылении осаждается нитрид кремния с более равномерным распределением элементов по толщине слоя в сравнении с альтернативным методом химического осаждения из газовой фазы.

Далее была осуществлена имплантация ионов кремния в полученные образцы стехиометрического состава $SiN_{1,33}$ толщиной 60 нм при дозах облучения порядка (2-5) 10^{16} см⁻². Для внедрения кремния в слои нитрида кремния стехиометрического состава использовался имплантационный модуль нанотехнологического комплекса «НаноФаб-100».

Имплантационный модуль фокусированных ионных пучков предназначен для модификации поверхности подложек, совмещающая достоинства технологии ФИП с методом ионного легирования. Он позволяет создавать наноструктуры с заданными свойствами размером порядка десятков нанометров.

Для предварительной оценки степени пересыщения кремнием слоев нитрида кремния можно применить экспрессный неразрушающий оптический метод — метод эллипсометрии, используемый в технологии микроэлектроники для контроля диэлектрических слоев. По значению показателя преломления, определяемого этим методом, можно судить о степени пересыщения кремнием нестехиометрических слоев нитрида кремния [6]. Однако этот метод оказывается неэффективным, поскольку оптические свойства пленок SiN_x зависят не только от общего количества избыточного кремния, но и от того, в каком виде избыточный кремний находится в пленке — в кластерах или случайным образом распределен по атомной сетке [7].

Распределение элементного состава по толщине слоя можно исследовать методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Источником ошибок при использовании этого метода являются: разброс энергии падающего ионного пучка, разрешение детектора, неоптимальные геометрические условия эксперимента, использование программных продуктов для обработки энергетических спектров и инструментальные погрешности. Погрешность измерения толщины пленки и профиля распределения элементов по глубине методом РОР не превышает 7,2% [8].

Альтернативным методу РОР является метод вторично-ионной масс-спектрометрии, погрешность которого не превышает 3%. Более высокая точность этого метода обусловлена наличием только инструментальных погрешностей при калибровке масс-анализатора.

Анализ количественного состава слоя нитрида кремния толщиной 60 нм с пересыщением по кремнию и имплантированного ионами кремния слоя нитрида кремния стехиометрического состава проводился в модуле фокусированных ионных пучков (ФИП) с помощью послойного распыления пучком ионов галлия и системы вторично-ионной масс-спектрометрии.

Модуль фокусированных ионных пучков со сканирующим электронным микроскопом и системой вторично-ионной масс-спектрометрии предназначен для модификации поверхности посредством резки и травления ионным пучком, а также исследования структуры и состава наноматериалов.

Сначала в условиях послойного распыления пленки нитрида кремния ионным пучком с шагом 1 нм исследовался состав слоя нитрида кремния $SiN_{1,33}$ и слоев с пересыщением по кремнию с помощью системы вторично-ионной масс-спектрометрии. Как следует из рисунка 1, отношение числа атомов кремния к числу атомов азота по толщине слоя $SiN_{1,33}$ практически не изменяется. Такая же однородность распределения элементов по толщине слоя наблюдается и в пересыщенных кремнием образцах.

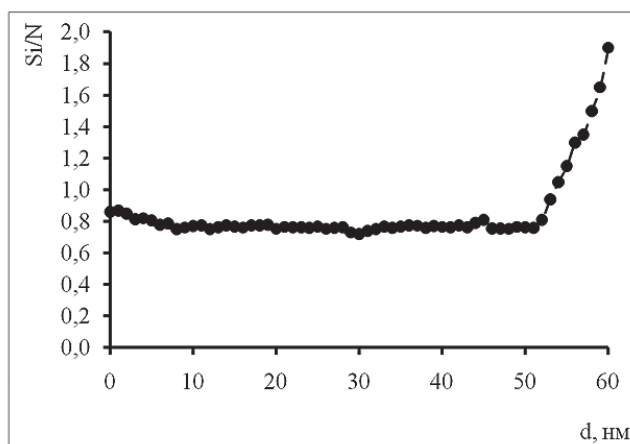


Рис.1. Изменение отношения числа атомов кремния к числу атомов азота по толщине слоя

Затем с помощью этой же системы исследовалось распределение внедренных ионов кремния по толщине композитного материала $SiN_{1,33} / Si$.

На рис. 2 точки отражают экспериментальное распределение внедренных ионов кремния, а сплошная кривая — распределение, полученное из расчетов методом Монте-Карло с помощью программного продукта [9,10].

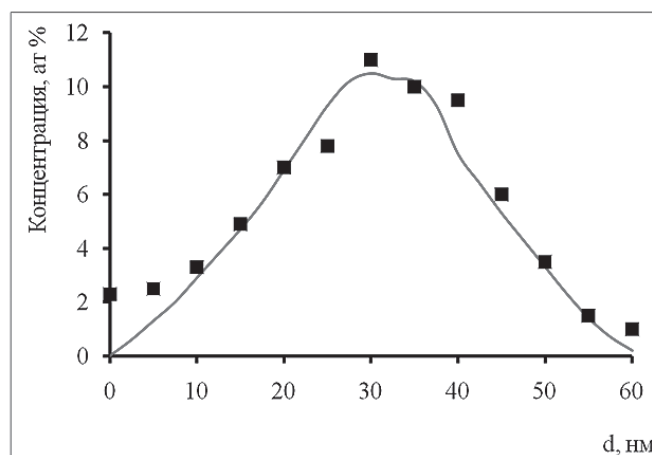


Рис. 2. Распределение внедренных ионов кремния по толщине слоя нитрида кремния стехиометрического состава: кривая в виде точек — экспериментальное распределение; сплошная кривая — расчетное распределение

Получены разрешающая способность 2 нм дискретного метода послойного распыления и точность измерения количественного состава материала толщиной 30—100 нм с помощью системы вторично-ионной масс-спектрометрии 3%, которая превышает точность метода обратного резерфордовского рассеяния.

Таким образом, разработан способ создания растворов кремния с требуемым пересыщением в слоях нитрида кремния. Проведены предварительные исследования состава полученных наноматериалов с целью оптимизации режимов отработанных технологий для создания светоизлучающих материалов на кремнии с требуемыми параметрами (многослойных структур, включающих слои, пересыщенные кремнием, и тонкие барьерные слои для локализации рекомбинационных процессов носителей заряда в квантовых ямах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат. 1989. 328 с.
2. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М.: Техносфера, 2007. 93 с.
3. Сейдман Л.А. Механизм роста пленок нитрида кремния при реактивном магнетронном распылении // Электронная техника. 1985. Сер. 2. №5 (178). С. 44-47.
4. Сейдман Л.А. Получение пленок нитрида кремния реактивным распылением на постоянном токе // Электронная промышленность. 1984. №4 (132). С. 15-20.
5. Колесов Е.И., Сейдман Л.А. Способ плазменного реактивного нанесения пленок в вакууме // Авторское свидетельство от 15.07.1994. № 1163656.
6. Гриценко В. А. Атомная структура аморфных нестехиометрических нитридов и оксидов кремния // Успехи физических наук. 2008. Т. 178 Б. №7. С. 727-737.

7. Ефремов М.Д., Володин В.А., Марин Д.В., Аржанникова С.А., Камаев Г.Н., Кочубей С.А., Попов А.А. Вариация края поглощения света в пленках SiNx с кластерами кремния // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. №2. С. 202-207.

8. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: Издательство Московского университета, 2005. 640 с.

9. Ласкин Г.П., Кузнецов А.П. Моделирование процесса ионно-плазменного легирования // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. №6. С. 64-67.

10. Ласкин Г.П. Создание компьютерной программы для моделирования процесса ионно-плазменного легирования // М-лы международной науч.-практич. конф., посв. 40-летию НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». Мн., 28 февраля 2011. С. 138-139.

REFERENCES

1. Danilin, B.S. *Primenenie nizkotemperaturnoj plazmy dlja nanesenija tonkih plenok* [The use of low-temperature plasma for the deposition of thin films]. M.: Jenergoatomizdat, 1989. 328 p. (in Russian).

2. Berlin, E.V., Dvinin, S.A., Sejdman, L.A. *Vakuumnaja tehnologija i oborudovanie dlja nanesenija i travlenija tonkih plenok* [Vacuum technology and equipment for etching and deposition of thin films]. M: Tehnosfera, 2007. 93 p. (in Russian).

3. Sejdman, L.A. The growth mechanism of silicon nitride films under reactive magnetron sputtering. *Jelektronnaja tehnika — Electronic Engineering*. 1985. № 5 (178). Pp. 44-47. (in Russian).

4. Sejdman, L.A. Production of silicon nitride films by reactive sputtering under D.C. *Jelektronnaja promyshlennost' — Electronic Industry*. 1984. №4(132). Pp. 15-20. (in Russian)

5. Kolesov, E.I., Sejdman, L.A. The method of plasma jet of the films in a vacuum // author's Certificate from 15.07.1994. № 1163656. (in Russian).

6. Gricenko, V.A. Atomic structure of the amorphous nonstoichiometric silicon nitrides and oxides. *Uspehi fizicheskikh nauk — Successes of physical sciences*. 2008. Vol. 178 B. №7. Pp. 727-737. (in Russian).

7. Efremov, M.D., Volodin, V.A., Marin, D.V., Arzhannikova, S.A., Kamaev, G.N., Kochubej, S.A., Popov, A.A. The variation of the absorption edge of light in the SiNx films with clusters of silicon. *Fizika i tehnika poluprovodnikov — Physics and Technology Semiconductors*. 2008. Vol. 42. № 2. Pp. 202-207. (in Russian).

8. Kadyrzhанov, K.K., Komarov, F.F., Pogrebnyak, A.D., Rusakov, V.S., Turkebaev, T.Je. *Ionno-luchevaja i ionno-plazmennaja modifikacija materialov* [Ion-beam and ion-plasma modification of materials]. M.: Moscow University Publ. 2005. 640 p. (in Russian).

9. Laskin, G.P., Kuznecov, A.P. Simulation of ion-plasma doping. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2010. №6. Pp. 64-67. (in Russian).

10. Laskin, G.P. The creation of a computer program to simulate the process of ion-plasma doping [Sozdanie komp'juternoj programmy dlja modelirovanija processa ionno-plazmennogo legirovanija]. *M-ly mezhd. nauch.-praktich. konf. «Prikladnye problemy optiki, informatiki, radiofiziki i fiziki kondensirovannogo sostojanija»* (Int. scientific and practical conf. «Applied problems of optics, computer, radio physics and condensed matter physics»). Minsk, 2011. Pp. 138-139. (in Russian).