



УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНОЙ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ АРГОНОМ И АЗОТОМ НА СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

А.И. Поплавский, А.Я. Колпаков, М.Е. Галкина, И.В. Суджанская,  
И.Ю. Гончаров, Е.Н. Бондарева

Белгородский государственный университет,  
ул. Студенческая, 14, Белгород, 308007, Россия, e-mail: [poplavsky@bsu.edu.ru](mailto:poplavsky@bsu.edu.ru)

**Аннотация.** Приведены результаты исследований влияния процесса распыления Si низкоэнергетичными ионами аргона и азота ( $< 1$  кэВ) на шероховатость поверхности, электропроводность, микротвердость и трещиностойкость. Угол падения ионов, отсчитанный от нормали поверхности мишени, в процессе бомбардировки составлял  $75^\circ \sim 85^\circ$ . Установлено, что выбранный режим ионной очистки оказывает минимальное влияние на свойства исходного материала, сохраняя при этом коэффициент распыления  $Y > 1$  атом/ион.

**Ключевые слова:** ионная бомбардировка, коэффициент распыления, электропроводность, микротвердость, трещиностойкость, шероховатость поверхности.

**Введение.** Очистка поверхности подложек от различного рода загрязнений и окисного слоя путем ионной бомбардировки является неотъемлемой частью технологии нанесения тонких пленок (покрытий) в вакууме для получения атомарно чистой поверхности и повышения их адгезии. Так, подготовка подложки Si путем ионного распыления используется в технологическом процессе получения углеродных алмазоподобных покрытий [1,2].

Процесс ионного распыления сопровождается изменением рельефа поверхности, образованием в приповерхностном слое радиационных точечных дефектов, а также соединений имплантированных ионов с атомами мишени в случае химически активных ионов. Накопление радиационных дефектов в приповерхностной зоне может приводить к их кластеризации и возникновению аморфных областей. При высоких дозах облучения даже медленные ионы с энергией 100 – 500 эВ приводят к аморфизации приповерхностного слоя полупроводников [3,4]. Авторы работы [4] считают, что получить атомарно чистую поверхность можно путем распыления Si (100) ионами Ag с энергией 300 эВ при комнатной температуре, с последующим отжигом дефектов в сверхвысоком вакууме при температуре 700 °С. Однако в технологическом процессе получения покрытий это не всегда можно реализовать, например, при нанесении наноразмерных углеродных алмазоподобных покрытий со свойствами близкими к свойствам природного алмаза, температура подложки не должна превышать 150 °С.

Из вышесказанного следует, что процесс ионной очистки поверхности Si от загрязнений сопровождается модифицированием приповерхностного слоя свойства которого отличаются от свойств материала подложки. В первую очередь, следует ожидать изменений шероховатости поверхности и электропроводности приповерхностного слоя, облучаемого полупроводника. Кроме того, в работах [1,2] установлено, что облучение



кремния ионами аргона и азота приводит к изменению его микротвердости. Облучение кремния ионами аргона с энергией 1 кэВ и дозой свыше 180 Дж/см<sup>2</sup> приводит к снижению микротвердости [1], а облучение кремния ионами азота с такой же энергией и дозой 90 Дж/см<sup>2</sup> приводит наоборот к увеличению микротвердости материала [2].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса распыления кремния ионами аргона и азота и определению влияния ионной бомбардировки на шероховатость поверхности, электропроводность, микротвердость и трещиностойкость Si.

**1. Материалы, оборудование и методика эксперимента.** Объектом исследования являются пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 с ориентацией (100) и электропроводностью – 0,22 (Ом·см)<sup>-1</sup> (БПКЖ.90.01.000 ТУ).

Распыление поверхностного слоя кремния проводили с помощью ионного источника типа «Радикал», которым оснащена установка нанесения покрытий в вакууме УВНИПА-1-001. Источник представляет собой ускоритель с холодным катодом и азимутальным дрейфом электронов. На выходе источник имеет кольцевой пучок ионов диаметром 100 мм, который может быть расходящимся или сфокусированным в зависимости от конфигурации магнитного поля в разрядном промежутке. Источники такого типа формируют немонотонный пучок, средняя энергия ионов в пучке составляет 0,25 - 0,5 от энергии, соответствующей напряжению на разряде [5]. Для повышения равномерности процесса распыления и снижения плотности потока ионов на поверхности подложки, подложка была расположена горизонтально на планетарном механизме вращения, в нижней части поперечного сечения расходящегося ионного пучка. При таком расположении угол падения ионов, отсчитанный от нормали поверхности мишени, в процессе бомбардировки составлял 75° - 85°. Известно, что при таких углах падения коэффициент распыления (Y), определяемый как среднее число атомов, удаленных с поверхности мишени одним ионом достаточно высок [6].

Предварительно вакуумную камеру откачивали до давления порядка 1 · 10<sup>-3</sup> Па, а затем проводили процесс ионного облучения образцов Si аргоном и азотом в течение 15 мин. Напряжение разряда в ионном источнике – 2 кВ, средняя плотность ионного тока – 14 мкА/см<sup>2</sup>. Наличие на поверхности кремния окисного слоя, а также других диэлектрических включений, может приводить к аккумулярованию заряда и возникновению электрических пробоев. Поэтому, чтобы снизить вероятность электрических пробоев, подложка находилась под плавающим потенциалом. В процессе ионного облучения температура подложки не превышала 50 °С.

Массу образцов до и после травления определяли взвешиванием на электронных аналитических весах МВ 210-А с погрешностью ± 0,1 мг. Электропроводность измеряли четырехзондовым методом. Измерение микротвердости, а также средней длины трещин, образующихся при микроиндентировании образцов, проводили на микротвердомере DM8 при нагрузках на индентор: 0,1; 0,25; 0,5 Н. Время выдержки под нагрузкой – 15 с. Среднюю длину трещин из 20 измерений определяли на основании подсчета их общего числа и длины.

Поверхность образцов исследовали на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Ntegra Aura в режиме отображения сопротивления растекания. Оптическая схема регистрации отклонений кантилевера позволяет обеспечить предельное разрешение по



вертикали  $\Delta Z \approx 0,03$  нм, что существенно меньше толщины одного монослоя Si (100), которая составляет 0,136 нм. Сканирование проводили кантилевером DCP11 с проводящим алмазоподобным покрытием, имеющим сопротивление 0,5-1 Ом·см. Радиус кривизны зондирующего острия  $R=100$  нм позволяет обеспечить предельное латеральное разрешение  $d = \sqrt{8R\Delta Z} \approx 5$  нм. Напряжение между образцом и кантилевером - 3 В. Поле сканирование  $5 \times 5$  мкм.

Компьютерное моделирование процессов ионной бомбардировки кремния проводили с использованием программного пакета SRIM (The stopping and range of ions in matter) [7].

**2. Результаты и их обсуждение.** Экспериментально измеренная скорость распыления Si (100) составила 2,64 нм/мин при облучении ионами аргона и 1,54 нм/мин при облучении ионами азота. Если выразить скорость распыления через коэффициент распыления, то получается 2,51 и 1,46 атом/ион для ионов аргона и азота, соответственно.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента распыления ( $Y$ ) кремния падающими под углом  $80^\circ$  относительно нормали поверхности ионами аргона и азота, полученные путем компьютерного моделирования атомных столкновений в среде программы SRIM. Параметры моделирования: плотность Si – 2,33 г/см<sup>3</sup>; энергия смещения атома – 22 эВ, энергия связи – 2,2 эВ; поверхностная энергия связи – 3,2 эВ. Из результатов моделирования следует, что повышение энергии ионов с 0,2 до 1 кэВ приводит к существенному повышению коэффициентов распыления. Коэффициент распыления Si аргоном выше, чем азотом, причем с повышением энергии эта разница увеличивается. Количество отраженных ионов аргона составило около 40 %, а азота около 50 %.

Если сопоставить экспериментально определенные коэффициенты распыления с результатами моделирования, то они соответствуют энергиям ионов 420 эВ в случае аргона и 340 эВ для азота, что соответствует характеристикам источника.

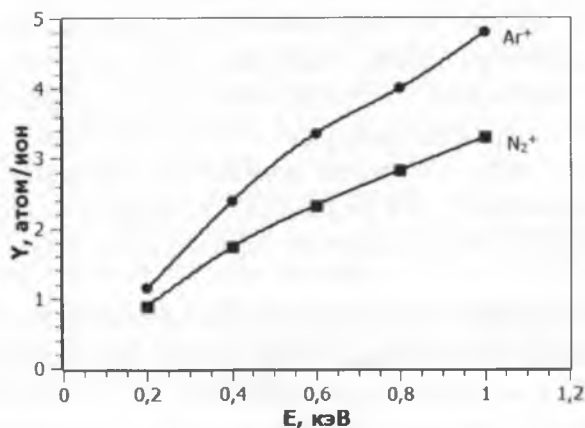


Рис. 1. Коэффициент распыления Si ионами аргона и азота, падающими под углом  $80^\circ$ , отсчитанным от нормали поверхности.

Ниже представлены результаты исследований свойств образцов исходного кремния и



после ионной бомбардировки аргоном и азотом. Электропроводность является одной из наиболее структурно-чувствительных характеристик материала. Электропроводность поверхности исходного образца составила  $0,06 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$  (табл. 1), что значительно меньше паспортных данных электропроводности кремния --  $0,22 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ . Данная разница связана с наличием естественного окисного слоя на поверхности кремния, толщина которого по данным работы [8] для Si (100) составляет 4–5 нм. После облучения ионами Ag электропроводность поверхности образца повысилась до  $0,20 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , что практически соответствует объемной электропроводности Si. Образцы, подвергнутые бомбардировке ионами N, обладают более низкой электропроводностью поверхности, сравнимой с электропроводностью исходной окисленной поверхности Si (табл. 1).

Исследования методом СЗМ в режиме отображения сопротивления растекания тока по поверхности также свидетельствуют о более высокой проводимости поверхности Si, подвергнутого бомбардировке ионами Ag (табл.1).

Таблица 1

Результаты измерения электропроводности  $\sigma$ , и СЗМ исследований поверхности:  
 $i$  - среднее значения тока по поверхности,  $S_a$  - среднеарифметическая шероховатость

Образец	$\sigma$ , $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	Результаты СЗМ	
		$i$ , нА	$S_a$ , нм
Исходный	0,06	0,06	0,08
После облучения ионами Ag	0,20	0,16	0,11
После облучения ионами N	0,09	0,06	0,09

Среднее значение тока на поверхности почти в три раза выше, чем в исходном образце и образце после облучения ионами N. В тоже время, среднеарифметическая шероховатость поверхности после распыления Ag увеличилась в сравнении с шероховатостью исходного образца (табл.1). На рис. 2 представлена гистограмма высот поверхности Si (распределение точек по высоте в области сканирования), после облучения ионами Ag. Разброс по высоте для подавляющего большинства точек поверхности лежит в диапазоне 0,5–1,6 нм, а пик гистограммы приходится на 1,1 нм. Пики гистограмм высот поверхности исходного Si и после облучения ионами N смещены в сторону меньших высот. Таким образом, выбранный нами режим распыления кремния ионами азота не приводит к изменению шероховатости поверхности, а в случае ионов аргона к ее незначительному увеличению.

В табл. 2 представлены результаты измерений микротвердости образцов и длины трещин, образующихся в процессе микроиндентирования, при разных нагрузках на индентор. Микротвердость Si, измеренная при нагрузках 0,1 и 0,25 Н, у образцов подвергнутого ионному облучению оказалась несколько выше в сравнении с исходным образцом, что может быть результатом ионного уплотнения приповерхностного слоя. При нагрузке 0,5 Н микротвердость всех трех образцов имеет одно и то же значение. Сравнивая полученные данные с результатами работы [2], в которой наблюдалось повышение микротвердости кремния (> 30%) после бомбардировки ионами азота, можно констатировать, что выбранный нами режим ионного распыления является «щадящим» и не

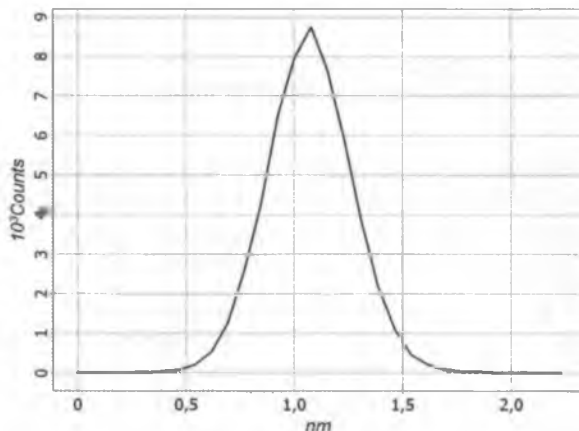


Рис. 2. Гистограмма высот поверхности Si после распыления ионами Ag.

приводит к заметным изменениям микротвердости. Установлено, что ионная бомбардировка кремния не оказывает влияния на его трещиностойкость, разброс значений средних длин трещин образцов лежит в пределах погрешности измерений (табл. 2).

Таблица 2

Результаты измерения микротвердости HV и средней длины трещин L

Образец	HV, ГПа / L, мкм		
	0,1Н	0,25Н	0,5Н
Исходный образец	12,4 / 0,14	11,5 / 2,67	11,4 / 5,32
После облучения ионами Ag	13,5 / 0,16	12,4 / 2,43	11,2 / 5,50
После облучения ионами N	13,4 / 0,19	12,6 / 2,40	11,3 / 5,60

Оценить толщину возникающего под действием ионной бомбардировки дефектного слоя можно путем компьютерного моделирование атомных столкновений в среде программы SRIM [7]. На рис. 3 представлены мгновенные разностные профили распределения вакансий и межузельных атомов в Si. Угол падения ионов аргона отсчитанный от нормали поверхности – 80°, энергия – 0,2 и 1 кэВ. Большая часть вакансий, образованных в результате смещений атомов кремния, залегает непосредственно вблизи поверхности на глубине, соответствующей 1 – 2 параметрам решетки Si. Далее располагается слой насыщенный межузельными атомами. Количество внедренных в Si ионов бомбардирующего газа на порядок ниже количества созданных собственных межузельных атомов. Увеличение энергии ионов от 0,2 до 1 кэВ приводит к увеличению толщины дефектного слоя приблизительно в 2 раза.

### Выводы.

1. Очистка кремния низкоэнергетичной ионной бомбардировкой под малыми углами к поверхности оказывает минимальное влияние на свойства исходного материала, сохраняя при этом коэффициент распыления  $Y > 1$  атом/ион, и может быть использована, например, для подготовки поверхности в технологическом процессе получения наноразмерных покрытий на кремнии вакуумно-дуговыми методами.

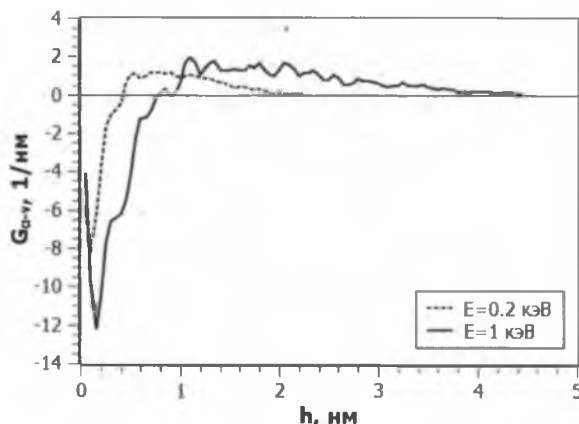


Рис. 3. Мгновенные разностные профили распределения вакансий и межузельных атомов в Si, образованных бомбардировкой ионами Ag с энергией 0,2 и 1 кэВ, падающими под углом  $80^\circ$ , отсчитанным от нормали поверхности.

2. Шероховатость поверхности кремния практически не меняется при распылении ионами азота и повышается в случае применения аргона.
3. Распыление кремния ионами аргона предпочтительнее в том случае, когда необходимо обеспечить электропроводность поверхности такую же, как и в объеме.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. (соглашение № 14.А18.21.0940 о предоставлении гранта), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках госконтракта №16.552.11.7087 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

#### Литература

1. Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Колпаков А.Я., Поплавский А.И. Микротвердость кремния после ионного облучения и нанесения углеродного покрытия // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – №10. – С.12-15.
2. Колпаков А.Я., Дручинина О.А., Харченко В.А. Влияние облучения ионами азота и нанесения наноразмерного углеродного покрытия на микротвердость и трещиностойкость кремния // Российские нанотехнологии. – 2009. – 4. – С.72-75.
3. Аброян И.А. Влияние ионной бомбардировки на физические свойства полупроводников // УФН. – 1971. – 104;1. – С.15-50.
4. Kim J.C., Ji J.-Y., Kline J.S., Tucker J.R., Shen T.-C. Preparation of atomically clean and flat Si (100) surfaces by low-energy ion sputtering and low-temperature annealing // Applied Surface Science. – 2003. – 220. – P.293–297.
5. Виноградов М.И., Маишев Ю.П. Вакуумные процессы и оборудование ионно- и электронно-лучевой технологии / М.: Машиностроение, 1989. – 56 с.
6. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел. Пер. с англ./ Под ред. Р. Бериша / М.: Мир, 1984. – 336 с.
7. <http://www.srim.org>



8. Филатова Е.О., Соколов А.А., Тарачева Е.Ю., Багров И.В. Исследование естественного окисла на поверхности монокристаллического кремния (111) и (100) марки КЭФ (111) и марки КДБ методом спектроскопии отражения // Письма в ЖТФ. – 2009. – 35;2. – С.36-41.

**INFLUENCE OF LOW-ENERGY ION BOMBARDMENT  
OF ARGON AND NITROGEN ON THE PROPERTIES OF SILICON**

**A.I. Poplavskiy, A.Ya. Kolpakov, M.E. Galkina, I.V. Sudzhanskaya,  
I.Yu. Goncharov, E.N. Bondareva**

Belgorod State University,  
Studencheskaya St., 14, Belgorod, 308007, Russia, e-mail: [poplavsky@bsu.edu.ru](mailto:poplavsky@bsu.edu.ru)

**Abstract.** Investigation results of the Si sputtering process influence by low-energy ions of argon and nitrogen ( $<1$  keV) on surface roughness, conductivity, microhardness and fracture toughness are proposed. The incidence angle of ions measured from the normal to the target surface, during the bombardment was  $75^\circ - 85^\circ$ . It is found that the selected mode of ion cleaning has minimal influence on properties of the original material while the sputtering coefficient has been  $Y > 1$  atom / ion.

**Key words:** ion bombardment, the sputtering coefficient, electrical conductivity, microhardness, fracture toughness, surface roughness.