

УДК 537.533.74

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ АТМОСФЕРНОГО ОКСИДА НА РАСПЫЛЕНИЕ ИОНОВ И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРОВ МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ ИОНАМИ ЦЕЗИЯ

© 2024 г. Б. Г. Атабаев^{a, *}, Р. Джаббарганов^a, А. С. Халматов^{a, **},
А. З. Рахматов^b, А. И. Камардин^c

^aИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова

Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Узбекистан

^bАО “Фотон”, Узэлтехсаноат, Ташкент, 100000 Узбекистан

^cСпециализированное конструкторское бюро “Академприбор”

Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: atabaev.bg@gmail.com

**e-mail: halmatov281285@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 29.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Методом сверхвысоковакуумной масс-спектрометрии вторичных ионов впервые исследованы температурные зависимости распыления отрицательно заряженных кластеров кремний–кислород. В диапазоне температур 100–200°C наблюдали рост выхода отрицательно заряженных кластеров субоксида и диоксида кремния, затем, после максимума при 200°C, вплоть до 800°C экспоненциальное уменьшение выхода. При 800°C выход кластеров оксида кремния прекращается, в то время как десорбция субоксида еще происходит. Выход отрицательных ионов кислорода коррелируют с температурными зависимостями выхода кремний-кислородных кластеров и показывают наличие кислорода, адсорбированного на поверхности и растворенного в объеме кристалла кремния. В работе впервые для оценки вклада этих процессов использован сигнал от отрицательно заряженных димеров кремния, представляющих собой адсорбированный атом кремния на атоме кремния, расположенном в узле кристаллической решетки подложки. Обнаружена температурная зависимость термодесорбции отрицательно заряженных тримеров кремния. По нашему мнению, этот сигнал получен от распадного отрицательного кластерного иона поверхностного дефектного центра (P_b -центра), адсорбированного тетрамера кремния, представляющего собой три атома кремния на поверхности подложки, связанных с дополнительным атомом кремния.

Ключевые слова: распыление, вторичная ионная масс-спектрометрия, кластер, кремний-кислород, эмиссия, отрицательный ион, температурный порог.

DOI: 10.31857/S1028096024070127, **EDN:** EUOXVQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует парадигма четырехступенчатой модели терморазложения атмосферного оксида. Первая ступень — образование мобильных адсорбированных мономеров кремния. Вторая ступень состоит в диффузии мономера к границе островка атмосферного оксида. Третья ступень — реакция мономера кремния с диоксидом кремния на границе чистой (без ок-

сидной) поверхности и островка с образованием субоксида и монооксид кремния как прекурсора к десорбции. Четвертая ступень — десорбция монооксида кремния в газовую фазу. Однако в этой парадигме не учтено зарядовое состояние атмосферного оксида.

Термическое разложение ультратонких оксидных слоев, меньше одного монослоя оксида кремния, может быть ограничено первой ступе-

нию [1, 2], в то время как термическое разложение в термически выращенных толстых слоях, очевидно, ограничивается третьей и четвертой ступенями [3–5].

В работе [5] исследована термодесорбция ультратонких слоев оксида кремния на Si(111), изучен механизм десорбции оксида с поверхности. Слои оксидов, образованные в результате различных химических обработок подложки, термически удаляли в сверхвысоковакуумной камере, и процесс удаления исследовали с помощью электронной оже-спектроскопии. Линейное увеличение заполнения пустот в зависимости от квадрата времени показывает, что рост пустот в оксидном слое контролируется реакцией по периметру пустот. Различие в десорбционном поведении разных оксидов объяснено плотностью пустот.

В работе [6] с помощью усовершенствованной системы сбора данных и синхротронного излучения были исследованы зависимости спектров высокого разрешения Si 2*p* от нагрева со скоростями до 100 К/с в диапазоне до нескольких десятков мс. При исследовании элементарных ячеек размером 7×7 поверхности Si(111), окисленной в O₂ при комнатной температуре до образования 1.4 моно-слоя кислорода изменения спектральной формы Si 2*p* позволили провести детальный химический анализ перераспределения кислорода на поверхности и зарождения, роста и реконструкции чистых (без оксидных) областей кремния.

В работе [6] показано схематическое описание процессов, происходящих во время пространственно неомогенной десорбции. Согласно прежней точке зрения, различные каналы реакции с различной энергией активации должны быть обнаружены, когда нагрев образцов происходит с высокой скоростью и кинетика доминирует над термодинамикой. Когда же реконструированная область поверхности кремния окисляется при комнатной температуре, как в настоящей работе, поверхность получает относительные распределения субоксидов с соразмерным весом для метастабильного компонента летучей монооксида кремния Si₂⁺.

Так как активационный процесс и кинетические явления зависят от времени и температуры, переход происходит при более высокой температуре и более высокой скорости нагрева, потому что сокращается время нахождения образца при каждой температуре. Температурные зависимости для четырех состояний окисления Si подобны таковым при медленном нагреве 2.5 К/с. При 1081 К сигнал от Si₂⁺ становится меньше чувстви-

тельности рентгеноэлектронного спектрометра синхротрона, что на ~34 К раньше, чем наблюдали для сигнала от Si₄⁺ при медленном нагреве.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследована эмиссия отрицательно заряженных кластерных ионов при распылении поверхности Si(111) щелочными ионами цезия. Такой выбор ионов связан с пониженной работой выхода и увеличением чувствительности регистрации отрицательных ионных кластеров оксидов кремния. Ток первичных ионов составлял 1 мкА/см². Остаточное давление при сверхвысоком вакууме составляло ~10⁻⁸ мм рт. ст. (безмасляная откачка). Экспериментальные исследования температурных зависимостей эмиссии распыленных кластеров проводили на специально разработанной нами установке для масс-спектрометрии, позволяющей получить информацию об особенностях вторичной эмиссии отрицательных ионов при бомбардировке косвенно нагреваемых мишеней из различных материалов с положительными ионами. Выбранный метод дает возможность исследовать во время нагрева мишени характеристики как ионных, так и нейтральных составляющих распыления. Погрешность получения экспериментальных результатов определяется шумом вторично-электронного умножителя и составляет 1% интенсивности пика вторичных ионов в масс-спектрах. Подробное описание методики вторичной ионной масс-спектрометрии приводится в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые методами статической сверхвысоковакуумной (СВВ) масс-спектрометрии, масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) измерены температурные зависимости распыления отрицательно заряженных частиц кремния, кислорода, кластеров кремния и кластеров кремний–кислород атмосферного оксида.

Показано, что с ростом температуры выход ионов кремния из образца достигает насыщения, ионов кислорода — уменьшается экспоненциально, кластеров кремния — увеличивается линейно, кластеров кремний–кислород — экспоненциально уменьшается. Последний экспериментальный факт указывает на термостимулированный процесс распыления атмосферного оксида монокристалла кремния. Поверхность монокристалла кремния после атмосферного окисления при комнатной температуре, согласно механизму Мотта, содержит островки кремния и атмосферного оксида. При бомбардировке ионами цезия проис-

ходит нейтрализация зарядов на окисленной поверхности, и процессы, связанные с полевым механизмом окисления Мотта, прекращаются.

Ранее нами были проведены эксперименты по высокотемпературной (до 1000°C) очистке подложек кремния и увеличению степени кристалличности поверхности методом напыления при комнатной температуре и последующей десорбции в зависимости от толщины тонкой пленки германия [8–13]. Показано, что в случае использования монослойной пленки германия эффективной толщины, равной 3 Å, происходит низкотемпературная очистка атмосферного оксида, что позволяет убрать точечные дефекты поверхности монокристалла кремния.

На основе полученных в настоящей работе экспериментальных результатов (табл. 1), показано, что с ростом температуры выход отрицательных ионов кремния линейно растет в диапазоне 100–400°C и достигает насыщения в диапазоне 400–1000°C.

В настоящее время в связи с развитием полупроводниковой нанотехнологии и производством чипов для суперкомпьютеров проводят фундаментальные и прикладные исследования модели поверхностного термического распада островкового атмосферного оксида кремния в сверхвысоком вакууме [14–19]. Применим островковую модель чистой поверхности в атмосферном оксиде монокристалла кремния. Тогда регистрируемый общий сигнал отрицательных ионов состоит из двух компонент: термодесорбции кремния с чистой поверхности образца и термодесорбции кислорода с атмосферного оксида кремния. По

соотношению сигнала отрицательных ионов кремния и кислорода определяли площадь чистой и окисленной поверхности кремния с учетом степени ионизации, зависящей от энергии сродства к электрону распыляемых атомов.

Первым этапом термического разложения атмосферного оксида является образование адсорбированных атомов кремния и диффузия к границе окисленной области. В настоящей работе впервые для оценки вклада этих процессов использован сигнал от отрицательно заряженных димеров кремния, представляющих собой адсорбированный атом кремния на атоме кремния в узле решетки подложки. Выход димеров кремния резко линейно увеличивается в диапазоне 100–400°C и линейно растет с меньшей скоростью в диапазоне 400–1000°C. Этот результат показывает, что первый этап термического разложения состоит из двух процессов с различными энергиями активации.

Следующим важнейшим результатом является впервые обнаруженная нами температурная зависимость термодесорбции отрицательно заряженных тримеров кремния. По нашему мнению, этот сигнал представляет собой распадный отрицательный кластерный ион поверхностного дефектного центра, так называемого P_b -центра, адсорбированного тетрамера кремния — три атома кремния на поверхности, замкнутых на вершине дополнительным атомом кремния. Этот центр является продуктом окисления поверхности монокристалла кремния, сигнал от этого центра имеет место в нашем эксперименте во всем диапазоне температур от 100–1000°C с одной энергией активации SiO и отражает степень дефектности поверхности за счет окислительных процессов [20].

На рис. 1 показаны температурные зависимости выхода отрицательно заряженных кластеров кремний–кислород. В диапазоне температур 100–200°C наблюдали рост, затем, после максимума при 200–800°C, выход кластеров субоксида и диоксида кремния экспоненциально уменьшается. При 800°C выход кластеров оксида кремния прекращается, в то время как субоксида еще наблюдается. Выход отрицательных ионов кислорода коррелирует с температурными зависимостями выхода кремний-кислородных кластеров и показывает наличие адсорбированного на поверхности и растворенного в объеме кислорода. Следует отметить, что образование отрицательных ионов при распылении атмосферного оксида происходит по механизму разрыва кремний-кислородных связей и зависит от сродства к электрону кремния и кислорода. Таким образом, кремний из оксидного слоя преимущественно распыляется в виде положительных ионов, а кислород — отрицатель-

Таблица 1. Температурные зависимости выхода отрицательных ионов и отрицательно заряженных кластеров кремния при бомбардировке ионами цезия

$T, ^\circ\text{C}$	Si	Si ₂	Si ₃
100	96	20	8
200	103	78	25
300	118	105	37
400	127	115	46
500	129	122	54
600	129	127	62
700	129	134	70
800	129	140	79
900	129	147	89
1000	129	152	103

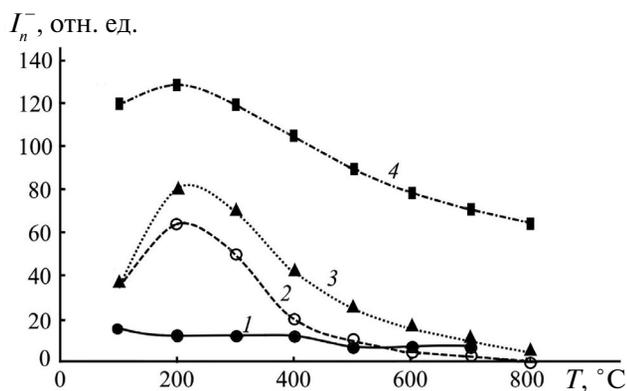


Рис. 1. Температурные зависимости выхода поверхностного оксидного и объемного субоксидного кластеров кремния и кислородных и углеродных примесей (1 — C; 2 — SiO₂; 3 — Si₂O; 4 — O).

ных, и состав атмосферного оксида представляет собой смесь кремний-кислородных кластеров различной валентности. Наши результаты подтверждены данными о терморазложении атмосферного оксида, полученными из эксперимента, проведенного с использованием синхротронного излучения [6].

Кластер субоксида представляет собой димер кремния с растворенным в объеме междоузельным кислородом. Кластер диоксида кремния является поверхностным кластером атмосферного оксида. Таким образом, согласно результатам масс-спектрометрии, при температуре отжига 800°C происходит разложение и термодесорбция атмосферного оксида.

В нашем случае бомбардировка ионами цезия приводит к имплантации атомов цезия в атмосферный оксид с образованием цезий-кислородных легколетучих соединений и нейтрализацией поверхностного заряда. Последнее обстоятельство прекращает рост атмосферного оксида по полевому механизму Мотта — образование отрицательных ионов кислорода на поверхности и последующей электродиффузией в поле положительных ионов металла или, в нашем случае, междоузельных положительных ионов кремния.

В [6] приведена расшифровка пиков рентгеноэлектронных спектров оксидов кремния при возбуждении синхротронным излучением, соответствующих различным химическим состояниям оксидных кластеров кремния в атмосферном окисле кремния. Степень окисления можно определить по энергетическому положению пика Si 2p. В результате могут быть выявлены следующие состояния: нейтральные атомы кремния SiO (пик 2p³

и 2p¹); субоксидный кластер Si₂O с однозарядным ионом кремния Si₁⁺; метастабильная молекула монооксида кремния SiO с двухзарядным ионом кремния Si₂⁺; промежуточный оксидный кластер Si₂O₃ с трехзарядным ионом кремния Si₃⁺ и, наконец, оксидный кластер SiO₂ с четырехзарядным ионом кремния Si₄⁺.

В настоящей работе в масс-спектрах наблюдали сигналы от отрицательно заряженных кластеров Si₂O и SiO₂, кроме метастабильного кластера монооксида кремния, вклад которого незначителен в спектры химических состояний оксидных кластеров кремния в атмосферном окисле кремния. Вторая причина отсутствия пика отрицательного иона SiO⁻ в масс-спектрах связана высокой вероятностью нейтрализации термодесорбирующих молекул при электронном обмене с поверхностью.

Показанные температурные зависимости десорбции оксидных кластеров (рис. 1), позволяют сделать вывод, что разработанная новая низкотемпературная технология подходит для вакуумно-термической очистки атмосферного оксида поверхности монокристалла кремния за счет нейтрализации заряда оксида и удаления углерода на чистой поверхности монокристалла кремния.

Согласно полученным экспоненциальным температурным зависимостям, процесс десорбции оксидных кластеров можно разделить на три этапа: образование адатомов кремния на реконструированной поверхности; их диффузия к границе атмосферного оксида; последующая термодесорбция легколетучей монооксида кремния.

Нами также исследованы температурные зависимости десорбции углерода, водорода, гидрида кремния и гидроксильного радикала. Впервые методом масс-спектрометрии вторичных ионов экспериментально обнаружено терморазложение оксидной пленки на поверхности монокристалла кремния с участием диффундирующих к окисленной поверхности молекул водорода с химической реакцией с оксидом кремния и образования десорбирующихся отрицательных ионов гидрида кремния с максимумом при 400°C и монотонно уменьшающегося сигнала отрицательных ионов гидроксильного радикала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов *in situ* показано, что с повышением температуры оксидные кластеры атмосферного оксида

на поверхности монокристалла кремния уменьшаются и при 800°C полностью отсутствуют. В диапазоне температур 100–200°C наблюдается рост выхода отрицательно заряженных кластеров субоксида и диоксида кремния, затем, после максимума при 200°C, вплоть до 800°C выход частиц экспоненциально уменьшается. При 800°C выход кластеров оксида кремния прекращается, в то время выходы субоксида еще происходит. Таким образом, можно сделать вывод, что разработана технология низкотемпературной 800°C вакуумной очистки атмосферного оксида поверхности монокристалла кремния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson K., Engel T. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 339.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.339>
2. Johnson K.E., Wu P.K., Sander M., Engel T. // Surf. Sci. 1993. V. 290. P. 213.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90705-O](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90705-O)
3. Hibino H., Uematsu M., Watanabe Y.J. // Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 113519.
<https://doi.org/10.1063/1.2397283>
4. Xue K., Xu J.B., Ho H.P. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 485709.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485709>
5. Irajizad A., Taghavinia N., Ahadian M., Mashaei A. // Semicond. Sci. Technol. 2000. V. 15. P. 160.
<https://www.doi.org/10.1088/0268-1242/15/2/314>
6. Gallet J.J., Silly M.G., el Kazzi M., Bornel F., Sirotti F., Rochet F. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-017-14532-4>
7. Engstrom J.R., Bonser D.J., Nelson M.M., Engel T. // Surf. Sci. 1991. V. 256. P. 317.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90875-S](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90875-S)
8. Nimatov S.J., Garafutdinova I.A., Atabaev B.G., Rumi D.S. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2001. V. 16. P. 775.
9. Atabaev B.G. Gaipov S. Sharopov U.B. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 10. P. 52.
10. Abdullaeva M.K., Atabaev B.G., Djabbarganov R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 62. P. 43.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(91\)95925-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95925-4)
11. Atabaev I., Tin Ch.-Ch., Atabaev B., Saliev T.M., Bakhranov E.N., Matchanov N., Lutpullaev S.L., Zhang J., Saidkhanova N.G., Yuzikaeva F.R., Nuritdinov I., Islomov A., Amanov M.Z., Rusli E., Kumta A. // Mater. Sci. Forum. 2009. V. 600–603. P. 457.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.600-603.457>
12. Rumi D.S., Nimatov S.J., Garafutdinova I.A., Atabaev B.G. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2004. V. 4. P. 82.
13. Atabaev B., Gaipov S.G., Boltaev N.N., Khozhiev Sh.T. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2001. V. 16. P. 737.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27760879>
14. Атабаев Б.Г., Джаббарганов Р., Ахмаджонова М.Х., Назаркулова К.У. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2021. № 3. С. 57.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021030031>
15. Мустафаев Г.А., Оракова М.М., Нагаплежева Р.Р. Исследование технологии очистки поверхности пластин кремния в HF-растворах. // Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы науки и образования в условиях современных вызовов”, Москва, 2021. С. 105.
16. US7452810B2 (United States). Ko K.o, Won J., Um H., Jung J., Park S. Samsung Electronics Co Ltd. // 2008.11.18.
17. US20130316533A1 (United States). Zheng B., Sundarrajan A., Fu X. Applied Materials Inc. // 2014.07.08.
18. US5510277A (United States). Cunningham J.E., Goossen K.W., Jan W.Y., Walker J.A. AT&T Corp. // 1996.04.23
19. IAP 05720 (Узбекистан). Способ дополнительной очистки поверхности монокристаллов кремния, Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж. Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р. // 30.11.2018.
20. Джаббарганов Р., Атабаев Б.Г., Исаханов З.А., Шаропов У.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 87.
<https://www.doi.org/10.1134/S0207352819070047>

The Effect of Atmospheric Oxide Thermodesorption on Negative-Ion Atomic and Cluster Sputtering of Silicon Single Crystal by Cesium Ions

B. G. Atabaev^{1, *}, R. Djabbarganov¹, A. S. Khalmatov^{1, **}, A. Z. Rakhmatov², A. I. Kamardin³

¹Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan

²“Photon” Company, Uzeltekhsanoat, Tashkent, 100000 Uzbekistan

³Specialized Design Bureau “Academpribor”, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan

*e-mail: atabaev.bg@gmail.com

**e-mail: halmatov281285@mail.ru

The temperature dependences of the sputtering of negative ions of silicon-oxygen clusters were studied for the first time by the method of ultrahigh-vacuum mass spectrometry of secondary ions. In the temperature range of 100–200°C, an increase is observed, then after a maximum at 200°C to 800°C, the yield of negative-ion clusters of suboxide and silicon dioxide decreases exponentially. In this case, the yield of silicon oxide clusters stops, while yields of suboxide are still observed. The yields of negative oxygen ions correlate with the temperature dependences of the yield of silicon–oxygen clusters and show the presence of oxygen adsorbed on the surface and dissolved in the bulk. In this work, for the first time, to assess the contribution of these processes, a signal from negatively charged silicon dimers, which are an adsorbed silicon atom on a silicon atom at a substrate lattice site, was used. We have discovered the temperature dependence of thermal desorption of negatively charged silicon trimers. In our opinion, this signal represents a decay negative cluster ion of a surface defect center, the so-called P_b -center, of an adsorbed silicon tetramer — three silicon atoms on surface, closed at the top by a silicon addition atom.

Keywords: sputtering, secondary ion mass spectrometry, cluster, silicon-oxygen, emission, negative ion, temperature threshold.