

## Формирование графеноподобного слоя SiN на поверхности (111)Si

© В.Г. Мансуров<sup>1</sup>, Ю. Г. Галицын<sup>1</sup>, Т.В. Малин<sup>1</sup>, С.А. Тийс<sup>1</sup>, Е.В. Федосенко<sup>1</sup>,  
А.С. Кожухов<sup>1</sup>, К.С. Журавлев<sup>1,2</sup>, Ildikó Cora<sup>3</sup>, Béla Pécz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Thin Film Physics Department, Institute for Technical Physics and Materials Science, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

E-mail: mansurov@isp.nsc.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 7 мая 2018 г.)

Исследована кинетика образования и термического разложения двумерного нитридного слоя SiN-(8 × 8) на поверхности (111)Si. Структура SiN-(8 × 8) является метастабильной промежуточной фазой при нитридации кремния с образованием стабильной аморфной фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Исследование структуры SiN-(8 × 8) методом сканирующей туннельной микроскопии показывает ее сложное строение, она состоит из адсорбционной фазы (8/3 × 8/3) с латеральным периодом 10.2 Å и сотовой структуры со стороны шестиугольника ~ 6 Å, который развернут относительно адсорбционной фазы на 30°. Измерена ширина запрещенной зоны SiN-(8 × 8), она равна ~ 2.8 эВ, что меньше в сравнении с шириной запрещенной зоны кристаллической фазы β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 5.3 эВ. Измерены межплоскостные расстояния в структуре (AlN)<sub>3</sub>/(SiN)<sub>2</sub> на поверхности (111)Si, равные 3.3 Å в SiN и 2.86 Å в AlN. Такие межплоскостные расстояния указывают на слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие между слоями. Предложена модель структуры SiN-(8 × 8) как плоского графеноподобного слоя, удовлетворяющая как дифракционным, так и микроскопическим данным.

DOI: 10.21883/FTP.2018.12.46748.27

### 1. Введение

Нитрид кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) широко применяется в различных областях, таких как металлургия, медицина, автомобильная промышленность, в качестве высоко-температурной керамики и т.д. В электронной промышленности Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> используется в качестве изолирующих слоев, поскольку Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — один из лучших диэлектриков, имеющий высокое электрическое сопротивление (10<sup>16</sup> Ом·см) и большое напряжение пробоя (10<sup>7</sup> В/см) [1]. Кроме того, слои Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в электронных приборах создают барьер, препятствующий диффузии нежелательных примесей. В последнее время в электронике применяются ультратонкие слои Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в связи с повышением плотности транзисторов в сверхбольших интегральных схемах [2,3].

Ультратонкие высококачественные слои Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> используются в новейших разработках в области нанотехнологий [4–7], например, при формировании наностержней A<sup>III</sup>-нитридов на кремниевой подложке [5,6], при изготовлении полевых электронных приборов на основе графена, позволяющих управлять перекрытием зон в графене при приложении внешнего смещения [7], а также в качестве подложки для формирования графена и силицена без потери высокой подвижности электронов в этих уникальных материалах [8–10]. Особый интерес вызывают двумерные кристаллические слои SiN, перспективные для формирования графеноподобных и ван-дер-ваальсовых кристаллов.

В 1967 г. Ван Боммель и Мейер [11] впервые обнаружили упорядоченную поверхностную структуру нитрида

кремния на (111)Si. В единицах латеральной постоянной решетки поверхности (111) кремния ( $a_{(111)Si} = 3.84 \text{ \AA}$ ) эту структуру можно обозначить как (8 × 8). Позднее Шротт и Фэйн [12,13] изучили образование структуры SiN-(8 × 8), они также обнаружили еще одну упорядоченную структуру, так называемую квадруплетную структуру. В работах [11–13] не было предложено моделей атомного строения структуры SiN-(8 × 8), однако дифракционный рефлекс (0 11/8), наблюдаемый в дифракции медленных электронов (ДМЭ), рассматривался как фундаментальный рефлекс от новой фазы. В дальнейшем изучению структуры SiN-(8 × 8), возникающей на поверхности (111)Si, уделялось большое внимание, были обнаружены и описаны ее „модификации“, такие как (8/11 × 8/11), (8/3 × 8/3) [14–33]. Остановимся на наиболее существенных, на наш взгляд, исследованиях и моделях.

В 1984 г. авторы работ [14–16] первыми предложили модель атомного строения структуры SiN-(8 × 8) [14–16]. В модели предполагалось, что она представляет собой гофрированный бислой SiN, состоящий из нижележащей плоскости атомов Si и вышележащей плоскости атомов N, с латеральной постоянной решетки 2.79 Å, причем  $11 \times a_{SiN} = 8 \times a_{Si}$  (3.84 Å), где  $a_{SiN} = 2.79 \text{ \AA}$ ,  $a_{Si} = 3.84 \text{ \AA}$ . Полагалось, что в этом бислое связи между атомами построены на основе  $sp^3$ -гибридизации атомных орбиталей. Для квадруплетной структуры авторы предложили планарную структуру SiN, в которой все атомы лежат в одной плоскости и соединены  $sp^2$ -гибридизованными атомными орбиталя-

ми. Детали предложенных моделей и устройство интерфейса с поверхностью (111)Si авторы не обсуждали.

Для объяснения структуры  $(8/3 \times 8/3)$ , наблюдаемой методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), в работе [17] была предложена модель нитридизованного слоя на поверхности (111)Si с экзотическим составом  $\text{Si}_5\text{N}_3$ . Авторы [18] предложили более детальную модель структуры  $(8/3 \times 8/3)$  на кремнии — модель гофрированного бислоя SiN, и при этом рассмотрели интерфейс между SiN и поверхностью (111)Si. Авторы сделали попытку согласовать особенности структур  $(8/11 \times 8/11)$  и  $(8/3 \times 8/3)$ , наблюдавшихся ранее в ДМЭ и СТМ соответственно. Отметим, что в этой модели предполагается много ненасыщенных оборванных связей между слоем SiN и поверхностью кремния. Авторы работы [19] впервые предположили, что структура  $(8/3 \times 8/3)$  формируется на основе кристаллической решетки  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , однако никакой детальной атомной модели этой структуры и границы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /(111)Si авторы не представили.

Авторы работы [20] в 2001 г. развили более сложную модель структуры  $(8 \times 8)$ , которая в настоящее время широко применяется. Согласно этой модели, структура SiN- $(8 \times 8)$  является монослоем кристаллического  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  толщиной 2.9 Å на поверхности (111)Si, с дополнительным слоем адатомов азота (по 9 адатомов на элементарную ячейку  $(8 \times 8)$ ). Модель также включает атомные пары Si-N в релаксированном слое  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (3 пары на элементарную ячейку). На наш взгляд, мало вероятно, чтобы при высоких температурах ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), при которых формируется и хорошо наблюдается в дифракции структура SiN- $(8 \times 8)$ , на поверхности существовал упорядоченный адсорбированный слой атомов азота, поскольку произойдет образование молекул  $\text{N}_2$  и их десорбция. Напомним, что энергия связи (т. е. глубина потенциальной ямы) в молекуле  $\text{N}_2$  имеет весьма большую величину, 9.77 эВ, что значительно выше характерных энергий хемосорбции и поверхностных барьеров (0.1–2 эВ). Существование атомных пар Si-N, предполагаемых в модели [20], также не нашло подтверждения в недавней работе [10].

В работе [20] и подобных ей, в которых за основу берется слой  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , обычно подчеркивается, что постоянная решетки  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (7.61 Å) приблизительно в 2 раза больше, чем постоянная решетки (111)Si (3.84 Å), что позволяет обеспечить хорошее согласование решеток  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и подложки (111)Si. В некоторых работах такое совпадение постоянных решетки считается достаточным для обеспечения даже эпитаксиального роста  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  до толщин 20–40 Å на подложке (111)Si [21,22]. Более того, было предложено структуру SiN- $(8 \times 8)$  обозначать как  $(4 \times 4)$ , поскольку ее появление связывают с реконструкцией поверхности  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , и, следовательно, выражать ее надо не в единицах постоянной решетки кремния (111), а в единицах постоянной решетки  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [21]. Если принять эту модель, тогда дифракционными методами ДМЭ или ДБЭ (дифракции быстрых электронов) должен хорошо наблюдаться фундаментальный рефлекс

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (0 1), который соответствует дробному рефлексу  $(0 \ 1/2)$  кремния. Однако такой рефлекс при нитридации кремния никогда не наблюдается, но хорошо видны яркие рефлексы  $(0 \ 3/8)$ ,  $(0 \ 5/8)$  и  $(0 \ 11/8)$ . Нет экспериментальных подтверждений существования реконструкции  $(4 \times 4)$  на поверхности монокристалла  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , которая могла бы быть ответственна за наблюдаемую структуру  $(8 \times 8)$  [21]. При исследовании поверхности  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) наблюдалась только структура  $(1 \times 1)$ , но не наблюдалась реконструкция поверхности  $(4 \times 4)$  [23]. В расчетах из первых принципов [24,25] сообщалось о релаксации положения поверхностных атомов на идеальной поверхности (0001)  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , а также об образовании  $\pi$ -связей вместо оборванных связей на поверхности, но нет данных о реконструкции поверхности  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Несмотря на указанные недостатки, именно модели структуры SiN- $(8 \times 8)$ , в основе которых лежит кристаллическая фаза  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , получили широкое распространение [19–33].

Необходимо указать, что отсутствуют термодинамические данные о фазе  $(8 \times 8)$ , не изучены кинетика и механизм образования структуры SiN- $(8 \times 8)$  и ее модификаций  $(8/11 \times 8/11)$ ,  $(8/3 \times 8/3)$ , их области стабильности и термическое разложение. Эти данные могут дать существенную информацию о скоростях поверхностных реакций, о природе активных частиц, участвующих в образовании этих структур. Не выяснено, является ли процесс образования фазы SiN- $(8 \times 8)$  термически активированным. Обычная нитридизация кремния — это термически активированный процесс, в результате которого образуется стабильная аморфная фаза  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Поэтому образование промежуточной структуры SiN- $(8 \times 8)$  до образования аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — это необычный процесс, требующий тщательного изучения. Нам известны всего несколько работ по кинетике образования структур  $(8 \times 8)$ ,  $(8/11 \times 8/11)$ ,  $(8/3 \times 8/3)$  (см., например, работы [17,32,33]). Однако в этих работах исследованы более поздние стадии нитридации включая стадии образования аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Так, например, в недавней работе [32] кинетика исследовалась методами ДБЭ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Однако экспериментальные точки на кинетической кривой показывают процесс начиная с 15-ой минуты нитридации, хотя в картинах ДБЭ, приведенных в той же работе, видно, что образование структуры  $(8/3 \times 8/3)$  происходит в течение 3–8 с.

Таким образом, к настоящему времени имеется значительное количество экспериментального материала о структуре SiN- $(8 \times 8)$ , предложены атомные модели этой структуры, однако интерпретации противоречивы и ни одна из предложенных моделей не описывает весь имеющийся набор экспериментальных данных. В данной работе изучена структура SiN- $(8 \times 8)$ , кинетика и механизмы ее формирования и термического разложения, приводятся экспериментальные доказательства того, что при нитридации (111)Si образуется

метастабильная графеноподобная фаза, построенная на основе  $sp^2$ -гибридизации атомных орбиталей кремния и азота. В работе предложена новая модель структуры SiN-(8 × 8).

## 2. Эксперимент

Эксперименты проводились в установках аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии СВЕ-32 фирмы Рибер и на сканирующем микроскопе СТМ/СТС фирмы Омикрон, установленном в сверхвысоковакуумной камере фирмы Рибер. Экспериментальные исследования *in situ* кинетики образования структуры SiN-(8 × 8) и аморфного слоя  $Si_3N_4$  на поверхности (111)Si в потоке аммиака проводились методом ДБЭ.

Для дифракционных экспериментов использовались нелегированные подложки (111)Si диаметром 2 дюйма. Для СТМ-исследований образцы кремния размером  $12 \times 3 \times 0.4$  мм вырезались из кремниевых подложек *n*-типа проводимости с сопротивлением  $0.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Отклонение поверхности от плоскости (111) не превышало  $0.5^\circ$ . Удаление защитного окисла прогревом в вакууме позволяло воспроизводимо получать атомарно-чистую поверхность Si с реконструкцией (7 × 7). В вакуумной камере образцы предварительно обезгаживались не менее 4 ч при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$ , затем поверхность кремния очищалась прогревом при  $1250^\circ\text{C}$  в течение нескольких секунд при давлении не выше  $(1-2) \cdot 10^{-10}$  Торр. Образцы для СТМ-исследований прогревались прямым пропусканием тока. Калибровка температуры образца проводилась с помощью оптического пирометра. Химическое состояние поверхности кремния после нитридации исследовалось с помощью РФЭС. Для измерения межплоскостных расстояний применялась ПЭМВР.

## 3. Результаты и обсуждение

В наших экспериментах при экспозиции чистой поверхности (111)Si в потоке аммиака в картинах ДБЭ наблюдается образование поверхностной структуры (8 × 8), в согласии с литературными экспериментальными данными, полученными с применением ДМЭ, ДБЭ, СТМ и других методик, описанных во Введении. На рис. 1 представлена дифракционная картина, полученная после экспозиции поверхности при температуре  $T = 1050^\circ\text{C}$  в течение 6 с в потоке аммиака  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  в стандартных условиях. Наряду с фундаментальными рефлексами кремния (00), (01) и (0 $\bar{1}$ ) отчетливо наблюдаются следующие яркие рефлексы нитридной фазы: (0 3/8), (0 5/8), (0 6/8), (0 11/8); более слабо проявляются рефлексы (0 1/8), (0 2/8) и (0 7/8), однако не наблюдается рефлекс (0 4/8). Наряду с изучением статической структуры образующегося нитридного слоя (8 × 8) важную информацию дает исследование кинетики процесса ее образования дифракционным методом.

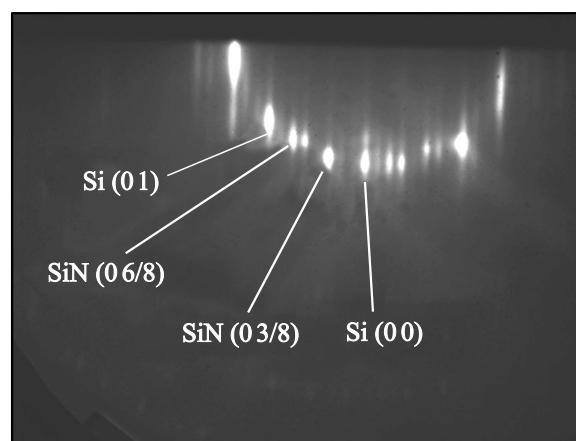
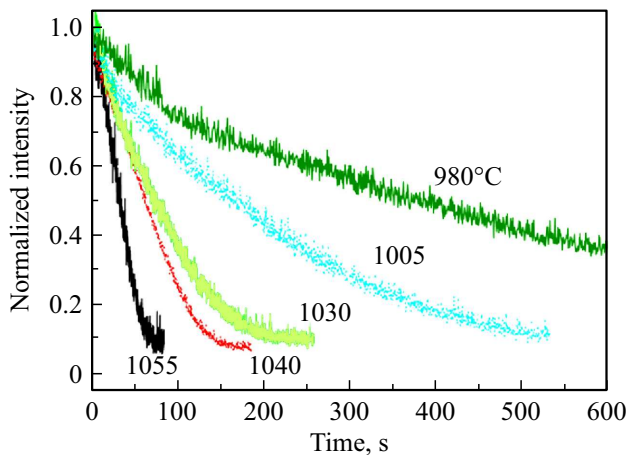


Рис. 1. Дифракционная картина SiN-(8 × 8) (0001)SiN/(111)Si вблизи азимутального направления  $[1 \bar{1} 0]$ .

Кинетика образования нитридной пленки при нитридации уже исследовалась нами ранее методом ДБЭ в работе [33]. Было обнаружено, что дробные рефлексы структуры SiN-(8 × 8) появляются в картинах ДБЭ в течение нескольких секунд (5–7 с). При дальнейшей нитридации в тех же условиях дифракционная картина в течение нескольких минут гаснет, что объясняется формированием аморфного слоя  $Si_3N_4$ . Было показано, что в образовании структуры SiN-(8 × 8) основную роль играют подвижные адатомы кремния, находящиеся в равновесии с поверхностью кремния при заданной температуре. Степень заполнения поверхности фазой SiN-(8 × 8) увеличивается с температурой, которая и определяется равновесной концентрацией подвижных адатомов кремния. Была также определена теплота образования подвижных адатомов Si 1.7 эВ. Так как скорость образования структуры SiN-(8 × 8) высокая, равновесная концентрация подвижных адатомов кремния не успевает восстановиться.

В данной работе мы изучили стабильность фазы SiN-(8 × 8) при различных температурах. Прежде всего обратим внимание, что образование структуры SiN-(8 × 8) при экспозиции чистой поверхности кремния (1 × 1) в потоке аммиака при высокой температуре происходит в результате фазового перехода, когда на поверхности накопится достаточное количество связей Si–N, как было показано в нашей предыдущей работе [33]. Поскольку после быстрого процесса образования упорядоченной структуры SiN-(8 × 8) в потоке аммиака происходит медленное образование более стабильной аморфной фазы  $Si_3N_4$  с энергией активации 2.4 эВ [33], можно заключить, что фаза SiN-(8 × 8) является метастабильной. Этот экспериментальный факт не согласуется с предполагаемым эпитаксиальным ростом кристалла  $\beta$ - $Si_3N_4$  на поверхности кремния при нитридации [21,22]. Для проверки метастабильности фазы SiN-(8 × 8) мы изучили кинетику



**Рис. 2.** Эволюция интенсивности рефлекса (0 3/8) в процессе термического разложения фазы SiN-(8 × 8) при различных температурах.

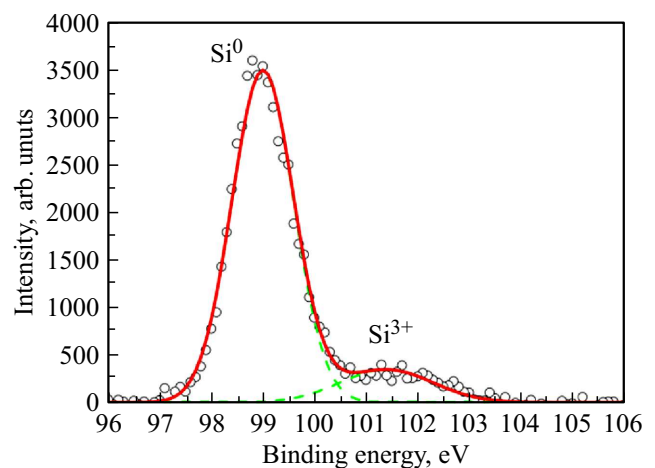
ее разложения в вакууме. В этих экспериментах наблюдалось восстановление картины (1 × 1) чистой поверхности кремния при прогреве образцов выше 980°C. На рис. 2 представлены кинетические кривые термического разложения фазы SiN-(8 × 8). Кинетические кривые аппроксимировались спадающей экспонентой интенсивности  $I(t) = I_0 \exp[-k(T)/t]$ , где  $t$  — время,  $k = k_0 \exp(-E_a/k_B T)$  — кинетическая константа разложения фазы SiN-(8 × 8),  $T$  — температура поверхности,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Определены энергия активации термического разложения SiN-(8 × 8),  $E_a = 4.03$  эВ, и предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 2.4 \cdot 10^{13}$  1/с. Энергия активации оказалась близка к известной энергии связи Si-N 4.5 эВ [6]. Поскольку энергия активации разложения не может быть меньше теплоты образования фазы SiN-(8 × 8) ( $E_a \geq \Delta H$ ), следовательно,  $\Delta H \leq 4$  эВ. Отметим, что теплота образования  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет ~ 8 эВ [34], т.е. значительно больше оцененной здесь теплоты образования фазы SiN-(8 × 8), что подтверждает ее метастабильность. Интересно, что энергия активации поверхностного процесса термического разложения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ~ 4 эВ [34], совпадает с измеренной нами энергией активации разложения SiN-(8 × 8). Совпадение энергий активации свидетельствует о том, что в обоих случаях лимитирующей стадией процесса является разрыв связи Si-N. Однако предэкспоненциальный множитель термораспада фазы SiN-(8 × 8) на 6 порядков выше, чем для поверхностного разложения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, равный  $3.9 \cdot 10^7$  1/с [34], следовательно, термораспад фазы SiN-(8 × 8) не совпадает с процессом поверхностного разложения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Отметим также, что измеренный нами предэкспоненциальный множитель имеет нормальное значение ~  $10^{13}$  1/с, что предполагает простой механизм разложения SiN-(8 × 8). Происходит разрыв связей Si-N и рекомбинация атомов азота с образованием молекулы N<sub>2</sub>.

На нитридизованной поверхности (111)Si со структурой SiN-(8 × 8) методом РФЭС измерялись химические сдвиги основных уровней в атомах кремния (Si2p) и азота (N1s). На рис. 3 показан РФЭС-спектр структуры SiN-(8 × 8), полученной при нитридации в течение 6 с при температуре 1050°C. В спектре пик Si<sup>0</sup> соответствует объемному кремнию, положение этого фотоэлектронного пика на шкале энергий связи имеет значение 99 эВ; кроме того, отчетливо наблюдается плечо (Si<sup>3+</sup>) с положением пика около 101.3 эВ. Это значение соответствует атомам кремния, связанным с 3 атомами азота. Известно, что энергия связи Si2p в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (где кремний связан с четырьмя атомами азота) имеет значение в диапазоне 101.7–102 эВ, т.е. больше, чем в нашем случае [26,35–37]. Мы оценили также состав SiN-(8 × 8), который оказался близок к составу SiN (т.е. [Si] : [N] ≈ 1 : 1) с небольшим обогащением по кремнию, т.е. состав SiN-(8 × 8) не соответствует составу [Si] : [N] = 0.75, как должно быть в слое Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

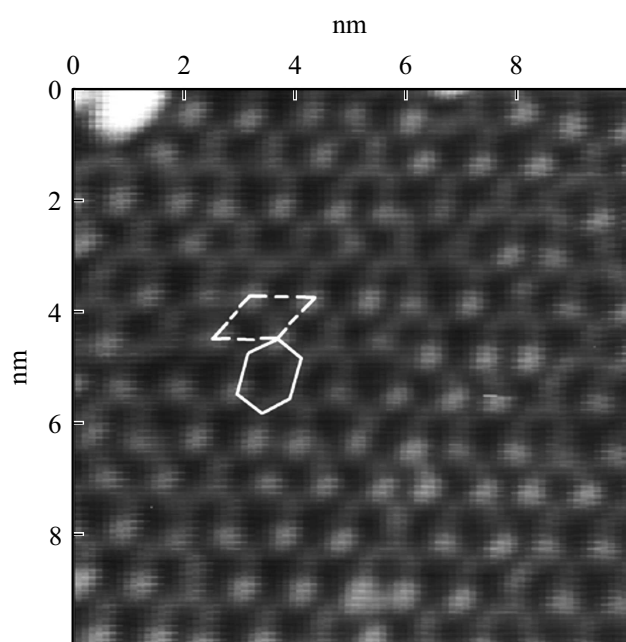
Атомное строение структуры SiN-(8 × 8) в реальном пространстве мы исследовали методами СТМ и ПЭМВР.

Изображение структуры SiN-(8 × 8), измеренное методом СТМ при напряжении на образце  $V_s = -3$  В, т.е. в заполненных состояниях, показано на рис. 4. Отчетливо проявляется периодическая структура (8/3 × 8/3) с расстоянием между ближайшими соседними светлыми „шарами“ ~ 10.2 Å, в согласии с литературными данными [10,17,18,21,22]. Однако мы обнаружили дополнительную сотовую структуру, шестиугольные ячейки которой развернуты на 30° относительно элементарных ячеек структуры (8/3 × 8/3). Длина стороны ячейки сотовой структуры составляет ~ 6 Å, расстояние между центрами соседних ячеек 10.2 Å, т.е. такое же, как и сторона элементарной ячейки (8/3 × 8/3).

Поскольку наблюдаемые „шары“ структуры (8/3 × 8/3) светлее ячеек сотовой структуры, можно предположить, что „шары“ лежат наверху сотовой структуры. Мы предполагаем, что светлые „шары“ яв-



**Рис. 3.** РФЭС-спектр Si2p нитридизованной поверхности со структурой SiN-(8 × 8).



**Рис. 4.** СТМ-картина структуры SiN-(8 × 8), измерения при  $V_s = -3$  эВ. Сплошной линией показана ячейка сотовой структуры, сторона гексагона  $\sim 6$  Å. Штриховой линией показана элементарная ячейка фазы адсорбированных атомов кремния с периодом 10.2 Å.

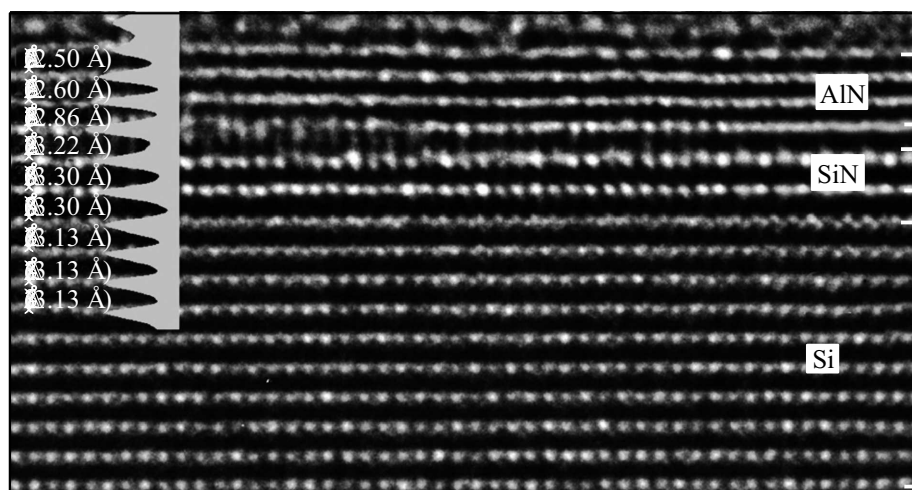
ляются адсорбированными атомами кремния на сотовой структуре. Эти адатомы кремния подвижны, поскольку на рисунке видны как вакансии, т.е. узлы, не занятые адатомами кремния, так и адатомы, расположенные на расстояниях 6 Å, т.е. в ближайших узлах ячейки сотовой структуры.

Мы измерили также вольт-амперные характеристики туннельного тока в СТМ и обнаружили увеличение „бестокового зазора“ до  $\sim 2.8$  эВ между заполненными и пустыми состояниями по сравнению с чистой поверх-

ностью (111)Si, где он равен 1.1 эВ. Обратим внимание, что эта величина заметно меньше ширины запрещенной зоны Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5–5.3 эВ).

На рис. 5 представлено ПЭМВР-изображение кристаллической структуры, состоящей из двух монослоев SiN и трех монослоев AlN, эпитаксиально выращенных на поверхности (111)Si. Видно, что расстояние между поверхностным слоем кремния и слоем SiN, а также между слоями SiN составляет 3.3 Å, что заметно больше толщины монослоя в кристалле  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2.9 Å) и больше межплоскостных расстояний в Si (3.13 Å). Следовательно, взаимодействие между поверхностью кремния и слоем SiN является более слабым, чем ковалентное химическое взаимодействие, и носит ван-дер-ваальсов характер. Обратим внимание, что расстояние между слоями SiN и AlN составляет 3.22 Å, а расстояние между слоями AlN составляет 2.86 Å, что также заметно больше, чем толщина монослоя в кристалле AlN (2.49 Å). Ранее в работе [38] для формирования графеноподобного слоя AlN нами уже использовался нитридизованный слой кремния со структурой SiN-(8 × 8) в качестве подложки. Если бы слой SiN-(8 × 8) имел оборванные ненасыщенные связи, тогда невозможно было бы получить графеноподобные слои AlN.

На основе анализа литературных данных и новых данных, полученных в данной работе, мы предлагаем новую модель структуры SiN-(8 × 8), основанную на  $sp^2$ -гибридизации атомных орбиталей кремния и азота. Известно, что атом азота в кристалле  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> связан с 3 атомами кремния в плоской конфигурации [39,40], угол между связями близок к 120°, т.е. атомные орбитали азота находятся в  $sp^2$ -гибридизации. С другой стороны, атомные орбитали кремния также могут находиться в  $sp^2$ -гибридизации, как, например, в силцине [41–43] или как атомы кремния, связанные с азотом на поверхности  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [24,25]. Ранее мы уже подчеркивали, что образование метастабильной фазы SiN происходит с участием подвижных адатомов кремния.



**Рис. 5.** Картина ПЭМВР слоев графеноподобного SiN на поверхности (111)Si. Межплоскостные расстояния в SiN 3.3 Å.



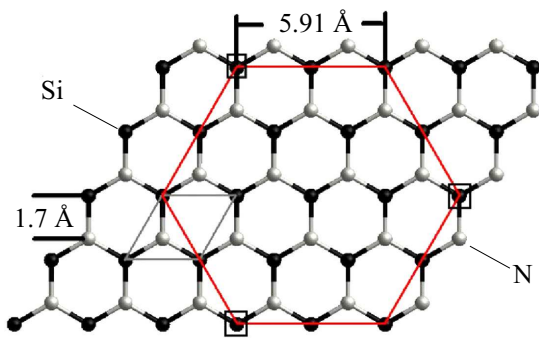


Рис. 6. Модель графеноподобного слоя SiN.

Другими словами, в образовании этой фазы не участвуют „неподвижные“ поверхностные атомы, находящиеся в узлах кристалла кремния. Этот процесс аналогичен образованию силицена на поверхности (111) серебра, где подвижные адатомы кремния образуют различные промежуточные силициновые фазы [44], прежде чем образуется аморфный или кристаллический кремний при дальнейшем нанесении кремния. Подобным образом, как было показано нами [33], метастабильная фаза SiN ( $sp^2$ ) является промежуточной, прежде чем образуется стабильная фаза  $Si_3N_4$ , в которой атомные орбитали кремния преобразуются из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридизованные орбитали.

Таким образом, данные ВРЭМ показывают, что фаза SiN имеет плоскую графеноподобную структуру, слои которой слабо взаимодействуют с поверхностью кремния. Данные РФЭС также подтверждают, что атом кремния связан с 3 атомами азота и, следовательно, имеет  $sp^2$ -гибридизацию.

Модель графеноподобного слоя SiN представлена на рис. 6. Длина связи Si–N в кристалле  $\beta$ - $Si_3N_4$  лежит в диапазоне 1.704–1.767 Å [39]. Учитывая, что в плоских гексагональных структурах при добавлении  $\pi$ -связи происходит укорочение связи, в модели мы выбрали значение длины связи Si–N 1.707 Å. Это значение определяет длину стороны элементарной ячейки графеноподобной структуры SiN —  $2.956 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 1.707 \text{ \AA}$ , а также определяет сторону шестиугольника со стороной  $5.91 \text{ \AA} = 2\sqrt{3} \cdot 1.707 \text{ \AA}$ , который наблюдается в СТМ-изображении как ячейка сотовой структуры размером  $\sim 6 \text{ \AA}$  (см. рис. 4). Выбранная длина связи также хорошо согласуется с периодом  $10.2 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 5.91 \text{ \AA}$  адсорбированной фазы ( $8/3 \times 8/3$ ). На рисунке квадратами очерчены положения атомов кремния в адсорбированной фазе ( $8/3 \times 8/3$ ). Легко увидеть, что предложенная модель согласуется и с данными ДБЭ: например, яркий рефлекс ( $0 - 3/8$ ) на рис. 1 соответствует вектору обратной решетки адсорбированной фазы  $1/10.2 \text{ \AA}^{-1}$ , рефлекс ( $0 - 6/8$ ) соответствует вектору обратной решетки  $1/5.1 \text{ \AA}^{-1}$ , где  $5.1 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 2.956 \text{ \AA}$ .

## 4. Заключение

Таким образом, в работе исследованы кинетика образования и термического разложения двумерного нитридного слоя на поверхности (111)Si. Показана метастабильность фазы SiN-( $8 \times 8$ ). Проведены СТМ-исследования атомной структуры SiN-( $8 \times 8$ ), которые показали наличие двух фаз: адсорбционной фазы ( $8/3 \times 8/3$ ) с периодом  $10.2 \text{ \AA}$ , и фазы с сотовой структурой и стороной ячейки  $\sim 6 \text{ \AA}$ , повернутой относительно адсорбционной на  $30^\circ$ . Измерена ширина запрещенной зоны SiN-( $8 \times 8$ ) —  $2.8 \text{ эВ}$ , что меньше в сравнении с запрещенной кристаллической фазы  $\beta$ - $Si_3N_4$  ( $5.3 \text{ эВ}$ ). Экспериментально измерено межплоскостное расстояние между слоями SiN в ван-дер-ваальсовом кристалле —  $3.3 \text{ \AA}$ . Предложена новая графеноподобная модель структуры SiN-( $8 \times 8$ ), которая согласуется с экспериментальными данными как дифракции, так и микроскопии. Полученные результаты будут полезны технологам для оптимизации начальных этапов эпитаксиального роста A<sup>III</sup>-нитридов (GaN, AlN, InN) на кремниевой подложке, а также при создании и исследовании новых графеноподобных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 17-02-00947, 18-52-00008).

## Список литературы

- [1] *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, ed. by R. Doering, Y. Nishi (Cleveland, CRC, 2007).
- [2] T.P. Ma. IEEE Trans. Electron Dev., **45**, 680 (1998).
- [3] Y. Yeo, Q. Lu, P. Ranade, H. Takeuchi, K.J. Yang, I. Polishchuk, T. King, Ch. Hu, S.C. Song, H.F. Luan, D. Kwong. IEEE Electron Dev. Lett., **22** (5), 227 (2001).
- [4] W. Guo, M. Zhang, A. Banerjee, P. Bhattacharya. Nano Lett., **10**, 3355 (2010).
- [5] T.-W. Yeh, Y.-T. Lin, L.S. Stewart, P.D. Dapkus, R. Sarkissian, J.D. O'Brien, B. Ahn, S.R. Nutt. Nano Lett., **12**, 3257 (2012).
- [6] S. Shetty, M. Kesaria, J. Ghatak, S.M. Shivaprasad. Cryst. Growth Des., **13**, 2407 (2013).
- [7] W. Zhu, D. Neumayer, V. Perebeinos, P. Avouris. Nano Lett., **10**, 3572 (2010).
- [8] M. Yang, C. Zhang, Sh. Wang, Y. Feng, Ariando. AIP Advances, **1**, 032111 (2011).
- [9] F. Filippone. J. Phys. Condens. Matter, **26**, 395009 (2014).
- [10] R. Flammini, P. Allegrini, F. Wiame, R. Belkhou, F. Ronci, S. Colonna, D.M. Trucchi, F. Filippone, S.K. Mahatha, P.M. Sheverdyayeva, P. Moras. Phys. Rev. B, **91**, 075303 (2015).
- [11] A.J. van Bommel, F. Meyer. Surf. Sci., **8**, 381 (1967).
- [12] A.G. Schrott, J.S.C. Fain. Surf. Sci., **111**, 39 (1981).
- [13] A.G. Schrott, J.S.C. Fain. Surf. Sci., **123**, 204 (1982).
- [14] M. Nishijima, H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi. Surf. Sci., **137**, 473 (1984).
- [15] M. Nishijima, K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi. Surf. Sci., **158**, 422 (1985).

- [16] K. Edamoto, S. Tanaka, M. Onchi, M. Nishijima. Surf. Sci., **167**, 285 (1986).
- [17] E. Bauer, Y. Wei, T. Muller, A. Pavlovska, I.S.T. Tsong. Phys. Rev. B, **51**, 17891 (1995).
- [18] Y. Morita, H. Tokumoto. Surf. Sci., **443**, L1037 (1999).
- [19] B. Rottger, R. Kliese, H. Neddermeyer. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 1051 (1996).
- [20] H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C.M. Wei, Y.C. Chou. Phys. Rev. Lett., **86**, 2818 (2001).
- [21] X. Wang, G. Zhai, J. Yang, N. Cue. Phys. Rev. B, **60**, R2146 (1999).
- [22] X.-S. Wang, G. Zhai, J. Yang, L. Wang, Y. Hu, Z. Li, J.C. Tang, X. Wang, K.K. Fung, N. Cue. Surf. Sci., **494** (2), 83 (2001).
- [23] A. Ziegler, C. Kisielowski, R.O. Ritchie. Acta Materialia, **50**, 565 (2002).
- [24] A.A. Bagatur'yants, K.P. Novoselov, A.A. Safonov, J.V. Cole, M. Stoker, A.A. Korkin. Surf. Sci., **486**, 213 (2001).
- [25] V.M. Bermudez. Surf. Sci., **579**, 11 (2005).
- [26] J.W. Kim, H.W. Yeom. Phys. Rev. B, **67**, 035304 (2003).
- [27] G.L. Zhao, M.E. Bachlechner. Phys. Rev. B, **58**, 1887 (1998).
- [28] J.S. Ha, K.-H. Park, W.S. Yun, E.-H. Lee, S.-J. Park. J. Vac. Sci. Technol. B, **15**, 1893 (1997).
- [29] J.S. Ha, K.-H. Park, W.S. Yun, E.-H. Lee, S.-J. Park. Appl. Phys. A, **66**, S495 (1998).
- [30] C.-L. Wu, J.-L. Hsieh, H.-D. Hsueh, S. Gwo. Phys. Rev. B, **65**, 045309 (2002).
- [31] M. Yang, R.Q. Wu, W.S. Deng, L. Shen, Z.D. Sha, Y.Q. Cai, Y.P. Feng, S.J. Wang. J. Appl. Phys., **105**, 024108 (2009).
- [32] S. Shetty, S.M. Shivaprasad. J. Appl. Phys., **119**, 055306 (2016).
- [33] V.G. Mansurov, T.V. Malin, Yu.G. Galitsyn, A.A. Shklyayev, K.S. Zhuravlev. J. Cryst. Growth, **441**, 12 (2016).
- [34] H.D. Batha, E.D. Whitney. J. American Ceramic Soc., **56** (7), 365 (1973).
- [35] L. Kubler, J.L. Bischoff, D. Bolmont. Phys. Rev. B, **38**, 13113 (1988).
- [36] D. Bolmont, J.L. Bischoff, F. Lutz, L. Kubler. Surf. Sci., **269/270**, 924 (1992).
- [37] H. Lee, Ch. Kuo, H. Shiu, Ch. Chen, Sh. Gwo. Appl. Phys. Lett., **95**, 222104 (2009).
- [38] V. Mansurov, T. Malin, Yu. Galitsyn, K. Zhuravlev. J. Cryst. Growth, **428**, 93 (2015).
- [39] R. Grun. Acta Cryst. B, **35**, 800 (1979).
- [40] H.M. Jennings, J.O. Edwards, M.H. Richman. Inorg. Chimica Acta, **20**, 167 (1976).
- [41] P. De Padova, C. Quaresima, B. Olivieri, P. Perfetti, Guy Le Lay. Appl. Phys. Lett., **98**, 081909 (2011).
- [42] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, Ch. Léandri, B. Ealet, Guy Le Lay. Appl. Phys. Lett., **96**, 183102 (2010).
- [43] M. Houssa, G. Pourtois, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans. Appl. Phys. Lett., **97**, 112106 (2010).
- [44] B. Feng, Z. Ding, Sh. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu. Nano Lett., **12**, 3507 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

## Graphene-like SiN layer formation on (111)Si surface

V.G. Mansurov<sup>1</sup>, Yu.G. Galitsyn<sup>1</sup>, T.V. Malin<sup>1</sup>, S.A. Teys<sup>1</sup>, E.V. Fedosenko<sup>1</sup>, A.S. Kozhukhov<sup>1</sup>, K.S. Zhurevlev<sup>1,2</sup>, Ildikó Cora<sup>3</sup>, Béla Pécz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Rzhanov Institute of Semiconductors Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> Thin Film Physics Department, Institute for Technical Physics and Materials, Science Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

**Abstract** The formation and thermal decomposition kinetics of a SiN-(8 × 8) structure on the (111)Si surface was studied. A two-dimensional nitride layer SiN-(8 × 8) is a metastable intermediate phase appearing before formation of stable amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase. Investigations of the (8 × 8) structure by scanning tunnel microscopy method show that the SiN-(8 × 8) consists of two phases: adsorption phase (8/3 × 8/3) with a lateral period of 10.2 Å, and honeycomb structure with a hexagon side of ~ 6 Å, which is rotated by 30° relative to the adsorption phase. The band gap for the SiN-(8 × 8) of 2.8 eV was measured, which is smaller than the band gap for the β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase of 5.3 eV. The interplanar spacings in the structure (AlN)<sub>3</sub>/(SiN)<sub>2</sub> on Si was measured by HRTEM, being 3.3 Å for the SiN layers and 2.86 Å for the AlN layers. These interplanar spacings denote a weak Van der Waals interaction between the layers. A model of SiN-(8 × 8) structure is proposed as a flat graphene-like layer that is in agreement both diffraction and microscopic data.