

# Химическая кинетика процесса нитридации поверхности Si(111) при температурах ниже структурного фазового перехода $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$

© В.Г. Мансуров<sup>1</sup>, Т.В. Малин<sup>1</sup>, Д.Д. Башкатов<sup>1,2</sup>, Д.С. Милахин<sup>1,2,¶</sup>, К.С. Журавлев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

¶ E-mail: dmilakhin@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 20 сентября 2024 г.

Принята к публикации 20 сентября 2024 г.

Выполнено исследование влияния условий формирования кристаллической фазы нитрида кремния на кинетику процесса в результате контролируемой нитридации реконструированной поверхности Si(111)  $(7 \times 7)$  при варьировании температуры подложки в диапазоне 700–800°C. Из анализа дифракционных картин, полученных методом дифракции быстрых электронов на отражение, установлено, что кинетика образования двумерной кристаллической фазы  $(8 \times 8)$  в диапазоне температур 700–800°C отличается от скорости высокотемпературной нитридации и проявляет классическое активационно-реакционное поведение, свидетельствующее о наличии активационного барьера. Определен активационный барьер 0.6 эВ, связанный с теплотой образования подвижного атома кремния из адатомов структуры  $(7 \times 7)$ , участвующего в образовании кристаллической фазы SiN  $(8 \times 8)$  на упорядоченной кремниевой сверхструктуре  $(7 \times 7)$  и предложена кинетическая схема процесса.

**Ключевые слова:** аммиачная молекулярно-лучевая эпитаксия (NH<sub>3</sub>-МЛЭ), кинетика нитридации, кристаллический SiN  $(8 \times 8)$ , кремний Si(111), ДБЭО.

DOI: 10.61011/FTP.2024.07.59177.6328H

## 1. Введение

На сегодняшний день достигнут значительный прогресс в разработке и изготовлении таких приборов, как светоизлучающие диоды [1–4], фотоприемники [5,6] и полевые транзисторы [7,8] на основе гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия и нитрида алюминия (GaN, AlN) на различных подложках, включая кремний (Si). Рост слоев GaN и AlN на подложках Si особенно актуален в связи с возможностью интеграции технологии эпитаксии A<sub>3</sub>-нитридов в развитую кремниевую технологию. Кроме того, довольно высокая теплопроводность, высокое кристаллическое качество и коммерческая доступность пластин большого диаметра делают кремний привлекательным подложечным материалом для A<sub>3</sub>-нитридных применений в конечных устройствах.

Результаты ранних экспериментов по прямому росту AlN на Si(111) при относительно высоких температурах (> 1000°C) показали образование аморфного слоя Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> на границе раздела AlN/Si, что приводило к эпитаксиальному росту структур низкого качества [9]. Кроме того, в работе [10] было показано, что граница раздела AlN/Si оказывает существенное влияние на токи утечки и транспорт носителей по эпитаксиальной структуре в процессе эксплуатации готовых устройств. Позже было установлено, что образование аморфного слоя Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> можно предотвратить путем кратковременной нитрида-

зации кремниевых подложек в потоке аммиака перед ростом кристаллического AlN. Нитридация Si — это процесс, который при соответствующих условиях (температура поверхности и доза аммиака) обеспечивает формирование тонкого (1–2 монослоя) кристаллического слоя SiN с характерной сверхструктурой  $(8 \times 8)$  и предотвращает диффузию Si в растущую пленку AlN [11]. Данный подход особенно актуален при росте A<sub>3</sub>-нитридов методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии (NH<sub>3</sub>-МЛЭ), так как данный метод позволяет точно контролировать малые потоки аммиака в ростовой камере. В работе [12] упоминается, что кристаллические островки SiN, образованные в результате контролируемой нитридации поверхности Si, при последующем осаждении Al превращаются в эпитаксиальные островки AlN, из которых впоследствии вырастает AlN высокого структурного качества. Авторы также отмечают, что последующие слои GaN наилучшего качества были получены, когда рост начинался с предварительного экспонирования поверхности Si(111) в потоке аммиака [12]. Конечное сжимающее напряжение GaN, выращенного на таком слое AlN, остается достаточно высоким, чтобы компенсировать растягивающую составляющую, вызванную охлаждением образца, что в свою очередь предотвращает образование трещин, а также приводит к уменьшению плотности дислокаций [12].

Несмотря на то что в большинстве литературных источников, посвященных росту монокристаллических пленок  $A_3$ -нитридов на Si(111) методом МЛЭ, этап нитридации выделяется как один из важнейших, механизмов формирования кристаллического слоя SiN в процессе нитридации Si уделяется недостаточное внимание. В работе [13] с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) исследованы кинетика и термодинамика процесса нитридации поверхности Si(111) при фиксированном потоке аммиака и варьируемой температуре подложки в диапазоне 850–1150°C. Выявлены две различные стадии процесса нитридации: стадия формирования упорядоченной двумерной кристаллической фазы SiN, которая возникает в результате взаимодействия активных атомов Si на поверхности с молекулами аммиака, и стадия формирования аморфной фазы  $Si_3N_4$ , которая возникает в результате взаимодействия хемосорбированных молекул аммиака с атомами Si, встроенными в кристаллическую решетку. Было обнаружено, что скорость образования упорядоченной кристаллической фазы SiN уменьшается с ростом температуры, а аморфной фазы  $Si_3N_4$  — увеличивается [13]. Данный результат указывает на необходимость смещения процесса нитридации в область более низких температур с целью исключения/замедления образования аморфной фазы  $Si_3N_4$  на границе раздела AlN/Si(111). Авторы в недавней работе [14] исследовали влияние контролируемой нитридации поверхности Si(111) на эпитаксиальный рост зародышевых слоев AlN-на-Si с пониженными растягивающими напряжениями на упорядоченной кристаллической фазе нитрида кремния, сформированной при низком потоке аммиака и температурах подложки в диапазоне 700–900°C, в том числе при температурах ниже 820°C (т.е. ниже температуры сверхструктурного фазового перехода на чистой поверхности кремния  $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$ ). Обнаружено, что снижение температуры нитридации с 900 до 700°C уменьшает остаточное растягивающее напряжение зародышевых слоев AlN почти на 30%, вызванное наличием включений аморфной фазы  $Si_3N_4$  на границе раздела AlN/Si. Полученные результаты указывают, что одной из причин образования трещин в  $A_3$ -нитридных слоях, выращенных на кремниевых подложках, является формирование растянутых слоев AlN с высоким содержанием аморфной фазы  $Si_3N_4$  на границе раздела AlN/Si, что характерно для нитридации кремния при повышенных температурах ( $> 800^\circ\text{C}$ ).

Цель данной работы заключалась в определении кинетики и механизмов формирования кристаллической фазы нитрида кремния со сверхструктурой  $(8 \times 8)$  в процессе нитридации реконструированной поверхности кремниевой подложки  $(7 \times 7)$  при технологически приемлемых температурах для последующего эпитаксиального роста  $A_3$ -нитридов. Так как упорядоченная поверхность кремния со сверхструктурой  $(7 \times 7)$  с очевидностью отличается от поверхности кремния  $(1 \times 1)$  при температурах выше сверхструктурного перехода,

ожидается, что механизмы образования кристаллической фазы нитрида кремния также могут быть различными. Понимание механизмов формирования кристаллической и аморфной фаз  $Si_xN_y$  при разных температурах позволит улучшить контроль процесса нитридации и повысить его воспроизводимость.

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на установке аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии Riber Compact-21  $NH_3$ -МЛЭ с использованием кремниевых Si(111)-подложек диаметром 2" производства фирмы SILTRONIX, (Франция). Подготовка кремниевых подложек к нитридации начиналась с предварительной низкотемпературной химической очистки поверхности по модифицированному методу Ширази [15]. Затем подложки сразу же помещались в загрузочную камеру установки МЛЭ для хранения в вакууме. Перед загрузкой в ростовую камеру кремниевые подложки подвергались температурной обработке в камере предварительного отжига при температуре 450°C в течение 2 ч в остаточной атмосфере при давлении  $(2-5) \cdot 10^{-8}$  Торр для удаления остаточных углеводородных соединений с поверхности и подготовки поверхности Si(111) к последующим технологическим операциям. Далее в течение 20 мин производился отжиг подложки в ростовой камере в условиях сверхвысокого вакуума при температуре  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . Базовое давление в камере составляло  $1.0 \cdot 10^{-9}$  Торр. Наличие атомарно-чистой и упорядоченной поверхности кремния после предварительной температурной обработки регистрировалось в процессе охлаждения подложки ниже 820°C по характерному сверхструктурному переходу  $(1 \times 1) - (7 \times 7)$  на дифракционных картинах (ДК) с использованием метода ДБЭО. ДК поверхности образцов регистрировались с помощью аналитической системы kSA 400, оснащенной ПЗС-камерой высокого разрешения и соответствующим программным обеспечением (k-Space Associates, США).

Нагрев подложки осуществлялся посредством поглощения излучения от нагревателя. Нагреватель выполнен в виде графитовой спирали. Для регистрации спектров свечения нагретых подложек использовался малогабаритный прибор „Ocean Optics USB 4000“, оснащенный многоканальным кремниевым фотодетектором.

В качестве источника активного азота использовался аммиак особой чистоты (99.999%) в комплексе с фильтрами дополнительной очистки фирмы Entegris со степенью очистки аммиака выше чем 99.999999%. Поток аммиака в камеру задавался регулятором фирмы Bronkhorst, работающим в диапазоне 8–400 ст. см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>.

После подготовки кремниевых подложек осуществлялся процесс нитридации поверхности Si(111) с целью изучения эволюции ДК методом ДБЭО в зависимости от времени в процессе формирования кристалли-

ческой и аморфной фаз нитрида кремния при различных температурах подложки 700–800°C. Для этого изменялась интенсивность дифракционных рефлексов вновь сформированного кристаллического нитрида кремния. Зависимость интенсивности дифракционного рефлекса от времени, отображаемая в виде кинетических кривых, позволяет исследовать кинетику химических реакций при наличии кристаллических и аморфных фаз. Процесс построения кинетических кривых подробно описан в работах [13,14].

### 3. Экспериментальные результаты

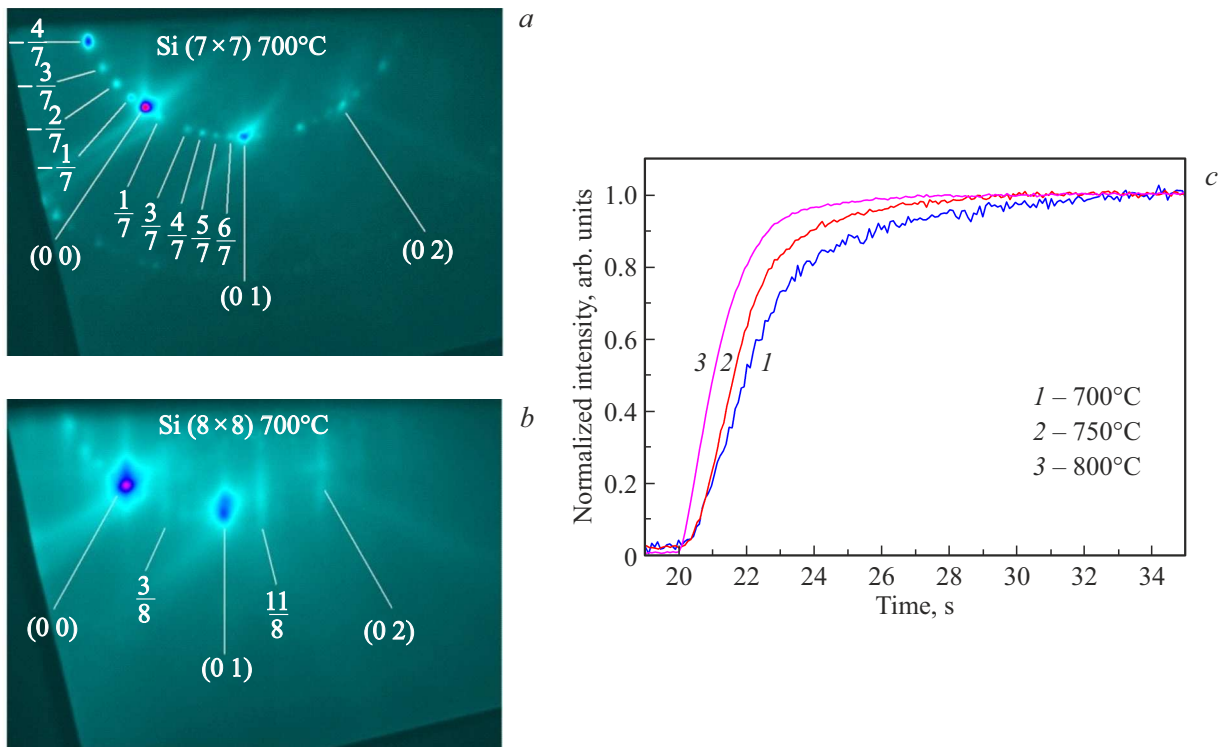
Рассмотрим температурную зависимость скорости формирования сверхструктуры (8 × 8) в процессе нитридации поверхности кремния. Напомним, что ранее наша группа исследовала кинетику формирования двумерного слоя SiN со структурой (8 × 8) при температурах выше температуры структурного фазового перехода (7 × 7) → (1 × 1) на чистой поверхности Si(111) [13]. В работе [13] была предложена модель, описывающая формирование упорядоченного нитридного слоя при взаимодействии адсорбированных радикалов аммиака с подвижными адатомами кремния на поверхности (не путать с неподвижными адатомами кремния в DAS-модели структуры (7 × 7)), в отсутствие активационного барьера. Отметим, здесь DAS означает широко распространенную аббревиатуру общепринятой модели dimer-adatoms-stacking fault для сверхструктуры (7 × 7). Предложенная модель позволила объяснить образование метастабильной графеноподобной структуры (8 × 8) g-Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub> на начальных стадиях нитридации поверхности кремния Si(111) в аммиаке для исследуемого диапазона температур > 850°C, а также рассмотреть кинетические и термодинамические аспекты формирования этой кристаллической фазы [13,16–18]. Недавно наша команда также экспериментально исследовала формирование различных кристаллических и аморфных пассивирующих слоев SiN на поверхности гетероструктур AlGaIn/GaN с двумерным электронным газом с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), УФ фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), в том числе с угловым разрешением (ARPES/ARUPS) [19].

В настоящей работе мы исследовали кинетику процесса формирования сверхструктуры (8 × 8) в диапазоне температур ниже 820°C. Во время подготовки поверхности кремния к процессу нитридации после высокотемпературного (> 1100°C) отжига в ростовой камере подложка охлаждалась до рабочих температур 700–800°C. В процессе охлаждения подложки в условиях сверхвысокого вакуума, когда температура опускалась ниже ~ 820°C (температура структурного перехода (1 × 1) → (7 × 7)), на ДК наблюдался реконструкционный переход от структуры (1 × 1) к высокоупорядоченной сверхструктуре (7 × 7). ДК сверхструк-

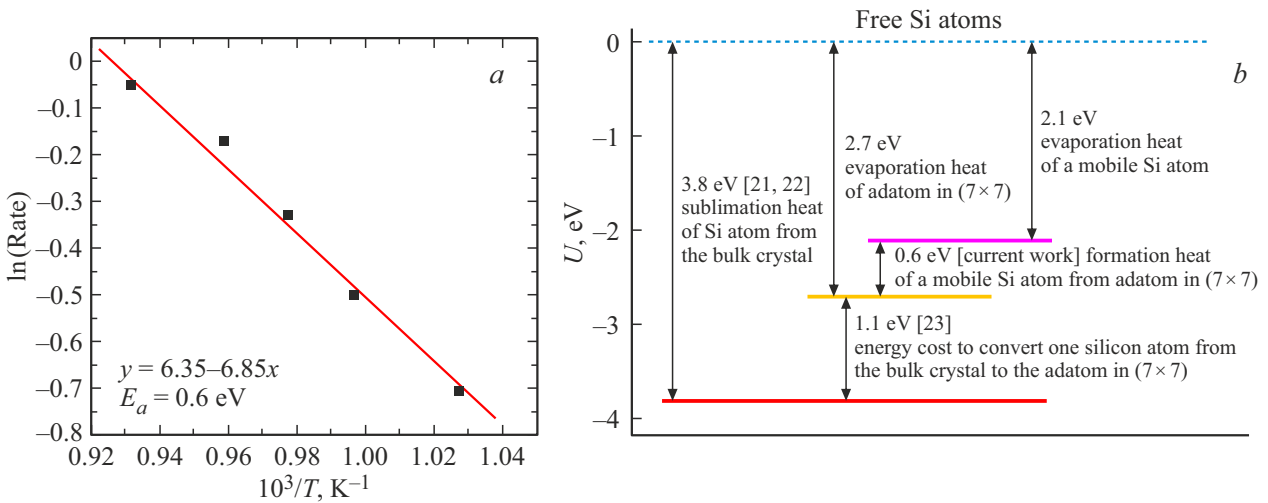
туры кремния (7 × 7) при температуре подложки 700°C до воздействия на поверхность потока аммиака показана на рис. 1, а.

Процесс нитридации поверхности кремния (111) начинался с подачи аммиака на подготовленную поверхность при температуре подложки 700–800°C. При введении аммиака в ростовую камеру на дифракционной картине наблюдалось появление дробных рефлексов, соответствующих образованию сверхструктуры (8 × 8), характерной для упорядоченной двумерной кристаллической фазы нитрида кремния (рис. 1, б). При дальнейшей нитридации поверхности кремния интенсивность рефлексов реконструкции (8 × 8) на ДК увеличивалась, пока не выходила на насыщение. Данная ситуация кардинально отличается от высокотемпературных условий, при которых интенсивность возникающих дробных рефлексов реконструкции (8 × 8) на ДК сначала резко увеличивается, а затем наблюдается медленное снижение интенсивности всех рефлексов на ДК из-за образования на поверхности аморфного слоя нитрида кремния. Наблюдавшийся эффект объяснялся тем, что дифракционные рефлексы образующейся фазы (8 × 8) формируются в результате интерференции плоских волн, рассеянных от нового упорядоченного массива атомов нитрида кремния на поверхности, тогда как атомы образовавшейся аморфной фазы неупорядочены, что приводит к некогерентному рассеянию электронов в (случайных) произвольных направлениях, снижая интенсивность всех рефлексов на ДК.

Зависимость интенсивности дифракционных рефлексов от времени, т.е. экспериментальные кинетические кривые нитридации поверхности кремния, представленные на рис. 1, в, были построены с помощью программно-аппаратного комплекса kSA 400 (k-Space Associates, США), который позволяет регистрировать эволюцию дифракционной картины во время обработки поверхности Si аммиаком и затем обрабатывать запись с ДК. В процессе обработки выбиралась область ДК с рефлексом 11/8 (рис. 1, б), характерным для SiN, и регистрировалось изменение интенсивности данного рефлекса от времени. Выбор дробного рефлекса 11/8 структуры (8 × 8) основан на его визуальной яркости по сравнению с другими рефлексами SiN. Из анализа ДК обнаружено, что поведение скорости образования двумерной кристаллической фазы (8 × 8) в диапазоне температур 700–800°C, т.е. ниже структурного фазового перехода (7 × 7) → (1 × 1) (как характерного перехода поверхности чистого кремния), отличается от кинетики высокотемпературной нитридации выше этого перехода. Изменение скорости образования кристаллической фазы SiN (8 × 8) с температурой в аррениусовых координатах при относительно низких температурах (700–800°C) в потоке аммиака 27 ст. см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> показано на рис. 2, а. Процедура оценки скорости образования кристаллической фазы SiN (8 × 8) в процессе нитридации поверхности Si(111) подробно описана в работе [20]. Повышенный поток аммиака (27 ст. см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>) был



**Рис. 1.** *a* — ДК сверхструктуры  $(7 \times 7)$  кремния при температуре подложки  $700^\circ\text{C}$  до воздействия на поверхность потока аммиака. *b* — ДК поверхности нитризованного кремния в потоке аммиака  $27 \text{ ст. см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  с реконструкцией  $(8 \times 8)$ . *c* — экспериментальные кинетические кривые процесса нитризации поверхности кремния в потоке аммиака  $27 \text{ ст. см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  при разной температуре подложки,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 700, 2 — 750, 3 — 800. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).



**Рис. 2.** *a* — аррениусова зависимость скорости образования кристаллической фазы SiN  $(8 \times 8)$  от температуры на поверхности кремния с реконструкцией  $(7 \times 7)$ . *b* — схематичная энергетическая диаграмма для атомов кремния, находящихся в различных состояниях кристаллического Si(111) и на его поверхности.

выбран намеренно, чтобы скорость процесса образования кристаллической фазы нитрида кремния наверняка лимитировалась только подвижными адатомами кремния на поверхности, а не адсорбированными радикалами аммиака.

Проявление нормальной активационно-реакционной кинетики (т.е. скорость реакции увеличивается с ростом температуры), свидетельствующее о наличии активационного барьера, показано на рис. 2, *a*. Из аррениусовой зависимости определена эффективная энергия активации

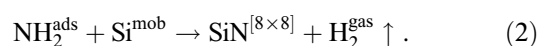
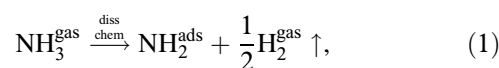
$E_a \approx 0.6$  эВ. Предэкспоненциальный множитель составляет  $\sim 5 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ . Определенное здесь значение эффективной энергии активации можно рассматривать как необходимые усредненные затраты на преодоление барьера при превращении неподвижных адатомов кремния в DAS-структуру ( $7 \times 7$ ) в слабо связанные или подвижные адатомы, которые затем участвуют в формировании структуры ( $8 \times 8$ ), учитывая, что ранее была обнаружена безактивационная кинетика реакции образования ( $8 \times 8$ ) при взаимодействии подвижных адатомов кремния с аммиаком при более высоких температурах [13].

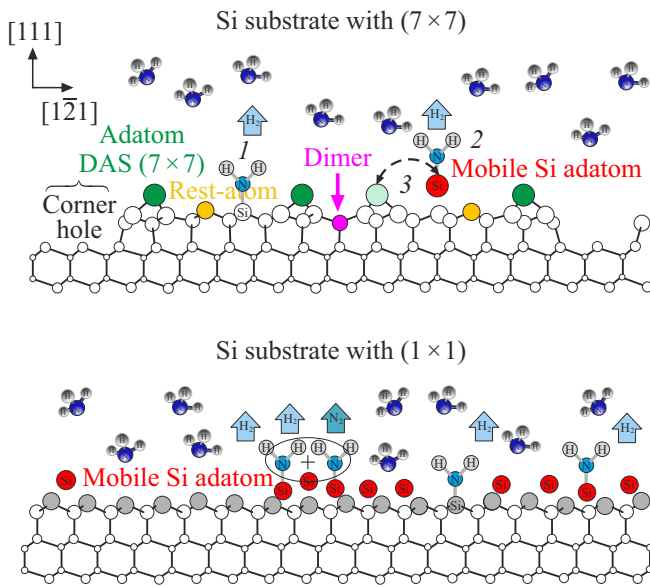
Энергетическая диаграмма для атомов кремния (усредненная полная энергия одиночного атома кремния при взаимодействии с окружающими атомами кремния в кристаллической решетке) в различных состояниях кристаллического Si(111) и на его поверхности схематически показана на рис. 2, *b*. Если за нуль или начало отсчета энергии нашей системы выбрать группу покоящихся атомов кремния (нулевая кинетическая энергия), расположенных достаточно далеко друг от друга, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием (нулевая потенциальная энергия), тогда „эффективную“ энергетическую схему атомов на поверхности можно представить следующим образом: самая высокая энергия затрат 3.8 эВ на 1 атом соответствует сублимации атома (или работе, необходимой для удаления атома кремния из кристалла на достаточно большое расстояние), находящегося в объеме кристалла кремния [21,22]. Уровень 2.7 эВ (на 1.1 эВ выше в сравнении с энергией сублимации объемного атома кремния) соответствует теплоте испарения адатомов структуры ( $7 \times 7$ ), тогда 1.1 эВ — энергетические затраты, необходимые для перевода атома кремния из узла кристаллической решетки в положение адатома структуры ( $7 \times 7$ ). Это наблюдение согласуется с данными Чжао с соавт. [23], полученными из расчетов: разница между энергией связи объемного атома (–4.62 эВ) и адатома DAS-структуры ( $7 \times 7$ ) (около –3.55 эВ) составляет около 1.1 эВ. Даже при наличии ошибки в определении абсолютных значений энергии, эта разница, полученная в рамках одинаковых расчетов, представляется вполне обоснованной. Еще выше по энергии находятся подвижные адатомы кремния, при этом 2.1 эВ (3.8–1.7 эВ) — энергетические затраты, необходимые для испарения подвижного атома кремния с поверхности (111) кристалла Si. Тогда 0.6 эВ (2.7–2.1 эВ) соответствует теплоте образования подвижного атома кремния из адатомов структуры ( $7 \times 7$ ). Это значение хорошо согласуется с экспериментальной энергией активации, определенной в настоящей работе. Отметим также, что значение  $1.1 + 0.6 = 1.7$  эВ хорошо согласуется с оцененной ранее величиной теплоты образования подвижных адатомов кремния, при их генерации на поверхности из узлов кристаллической решетки при повышенных температурах  $> 850^\circ\text{C}$  [13]. Стоит также упомянуть то, что ранее Учиды с соавт. [24] также исследовали различия стабильных (неподвижных) и диффундирующих атомов кремния, адсорбированных на

поверхности Si(111) —  $7 \times 7$  методом сканирующей туннельной микроскопии. В работе, в частности, приводятся оценки активационных барьеров для скачкообразных переходов одиночных адатомов Si между различными позициями в пределах одной из половин (fault или unfault) элементарной ячейки DAS-структуры ( $7 \times 7$ ), приведенные величины варьируются от 0.31 до 0.78 эВ. Кроме того, была определена энергия активации для скачка одиночного адатома между соседними половинами DAS-структуры — 1.14 эВ [25]. Таким образом, значение 0.6 эВ, оцененное в настоящей работе, не выбивается из обсуждаемых в литературе величин.

В более широком и, вероятно, более точном смысле обнаруженная в представленных экспериментах эффективная энергия активации 0.6 эВ — это энергия, необходимая для создания условий для успешного формирования ячеек структуры ( $8 \times 8$ ) на основе существующей структуры ( $7 \times 7$ ). Напомним, что структура ( $7 \times 7$ ) чистой поверхности кремния все еще остается стабильной фазой в исследуемом температурном диапазоне  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . В целом превращение сложной кремниевой сверхструктуры с большой поверхностной элементарной ячейкой в другую большую элементарную ячейку ( $8 \times 8$ ) нитрида кремния не является простой химической реакцией или однократным действием, и такой сложный процесс, скорее всего, включает множество более простых подэтапов или элементарных актов. Однако предложенный здесь подход позволяет сформулировать простую кинетическую модель процесса нитридации и объяснить появление и включить в рассмотрение активационный барьер в этом пониженном температурном диапазоне  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  по сравнению с повышенными температурами в работе [13].

Тогда кинетика нитридации поверхности кремния со сверхструктурой ( $7 \times 7$ ) в диапазоне исследуемых температур может быть описана в рамках модели среднего поля, принимая упрощающее предположение об активации структурного перехода за счет превращения фиксированных адатомов структуры ( $7 \times 7$ ) в подвижные и химически более активные адатомы кремния с последующим безактивационным формированием структуры ( $8 \times 8$ ) при их взаимодействии с аммиаком. Схематичное представление, участвующих в процессе компонентов и реакций между ними на поверхности, изображено на рис. 3. В кинетическую схему включены следующие химические реакции: диссоциативная хемосорбция аммиака на поверхность кремния Si(111) (1), суммарный процесс образования и накопления связей Si-N из подвижных адатомов кремния и хемосорбированного аммиака с последующим их упорядочением в структуру ( $8 \times 8$ ) (2):





**Рис. 3.** Схематичное представление процесса нитридации поверхности кремния со сверхструктурой  $(7 \times 7)$  в верхней части рисунка, где показаны рассматриваемые компоненты и химические реакции: диссоциативная хемосорбция аммиака на поверхности Si(111) (1), образование связей Si-N из подвижных адатомов кремния с их последующим упорядочением в структуру  $(8 \times 8)$  (2) и процесс генерации/рекомбинации подвижных адатомов кремния  $\text{Si}^{\text{mob}}$  на поверхности сверхструктуры  $(7 \times 7)$  (3). Для сравнения приведена схема процесса нитридации поверхности кремния со структурой  $(1 \times 1)$ .

Кроме того, мы ввели процесс генерации/рекомбинации подвижных адатомов кремния  $\text{Si}^{\text{mob}}$  на поверхности сверхструктуры  $(7 \times 7)$  (3):



Несмотря на то что в предложенную здесь кинетическую схему была добавлена только одна эффективная стадия — реакция (3), связанная с определенной в настоящей работе энергией активации  $E_a \approx 0.6$  эВ, ситуация при пониженных температурах меняется в сравнении с кинетической моделью, описанной в работе [13]. Напомним, что в области высоких температур ( $> 820^\circ\text{C}$ ) формирование упорядоченной двумерной кристаллической фазы SiN осуществляется безактивационно в результате взаимодействия активных (подвижных) адатомов Si, присутствующих исходно на поверхности в избытке, с хемосорбированными радикалами аммиака. Параллельно происходит формирование аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с низкой скоростью в результате более глубокого взаимодействия радикалов аммиака с атомами Si из кристаллической решетки. В области низких температур (ниже сверхструктурного перехода  $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$ ) для формирования упорядоченной двумерной кристаллической фазы SiN, согласно нашей модели, сначала неподвижные адатомы кремния в DAS-структуре  $(7 \times 7)$  преобразуются в более активные подвижные адатомы на

поверхности, далее процесс образования  $(8 \times 8)$  похож на высокотемпературный процесс. Однако образованием аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  можно пренебречь из-за еще большего снижения скорости этого процесса, в силу продемонстрированной ранее высокой энергии активации этого процесса, а именно 2.4 эВ [13]. Кроме того, в экспериментальных дифракционных картинах и на кинетических кривых образование аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  никак не проявилось.

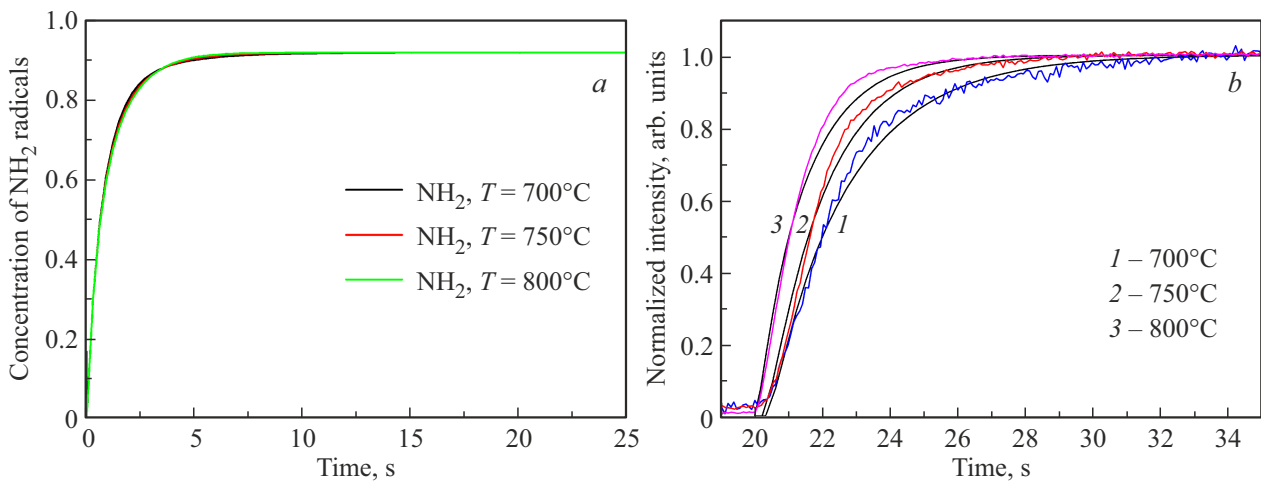
Тогда, с учетом вышесказанного, скорости изменения концентраций промежуточных продуктов этих реакций и скорость образования конечной структуры  $(8 \times 8)$  могут быть описаны следующим набором дифференциальных уравнений, где изменение покрытия поверхности адсорбированными радикалами аммиака описывается уравнением (4):

$$\frac{d[\text{NH}_2^{\text{ads}}]}{dt} = k_{1,\text{ads}} \cdot F_{\text{NH}_3} \cdot (1 - [\text{NH}_2^{\text{ads}}]) - k_{2,\text{des}} \cdot [\text{NH}_2^{\text{ads}}]^2 - k_3 \cdot [\text{NH}_2^{\text{ads}}] \cdot [\text{Si}^{\text{mob}}], \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{SiN}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{NH}_2^{\text{ads}}] \cdot [\text{Si}^{\text{mob}}], \quad (5)$$

где  $d[\text{NH}_2^{\text{ads}}]/dt$  — скорость изменения концентрации радикалов аммиака, адсорбированных на поверхности кремния,  $k_{1,\text{ads}}$  — константа скорости адсорбции аммиака на свободных адсорбционных местах  $(1 - [\text{NH}_2^{\text{ads}}])$ ,  $F_{\text{NH}_3}$  — поток  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{NH}_2^{\text{ads}}]$  — концентрация радикалов аммиака,  $k_{2,\text{des}}$  — константа скорости рекомбинации радикалов аммиака с последующей десорбцией продуктов реакции в виде молекул водорода и азота,  $k_3$  — константа скорости образования кристаллического нитрида кремния,  $[\text{Si}^{\text{mob}}]$  — концентрация подвижных адсорбированных атомов кремния, не встроенных в кристаллическую решетку на поверхности,  $d[\text{SiN}]/dt$  — скорость ( $v_{\text{SiN}}$ ) изменения концентрации кристаллического нитрида кремния от времени. Все концентрации нормированы на полное число адсорбционных мест на поверхности.

Если рассматривать  $F = k_{1,\text{ads}} \cdot F_{\text{NH}_3}$  как поток именно адсорбированных в результате диссоциативной хемосорбции молекул (радикалов) аммиака, которые участвуют в процессе образования кристаллической фазы SiN, то константа перед потоком активного аммиака становится тождественно равной единице. Кроме того, при относительно низких температурах можно предположить относительно низкую десорбцию аммиака и второй член уравнения (4)  $k_{2,\text{des}} \cdot [\text{NH}_2^{\text{ads}}]^2 \rightarrow 0$  (очевидно, что он будет меньше значений, полученных при температурах  $\geq 850^\circ\text{C}$ ). Однако точное значение константы  $k_{2,\text{des}}$  заранее неизвестно, и можно варьировать этот параметр в относительно узких пределах, близких к нулю. Константа  $k_3$  считается не зависящей от температуры (энергия активации  $E_{a3} = 0$ ), в соответствии с предыдущими результатами, представленными в работе [13], и, вероятно, является достаточно высокой, сравнимой



**Рис. 4.** *a* — расчетная временная зависимость концентрации радикалов  $\text{NH}_2$ , адсорбированных на поверхности кремния. *b* — сопоставление с расчетными кривыми (гладкие кривые) экспериментальных кинетических кривых (ломаные кривые с наличием шума), полученных *in situ* методом ДБЭО в процессе нитридации поверхности кремния в потоке аммиака  $27 \text{ ст. см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  при разной температуре подложки, °C: 1 — 700, 2 — 750, 3 — 800.

с единицей, что предполагает высокую вероятность образования связи Si-N при столкновении на поверхности подвижных адатомов Si с адсорбированными радикалами аммиака. Тогда пара связанных дифференциальных уравнений, описывающих поведение концентрации адатомов кремния в структуре  $(7 \times 7)$  и подвижного адатома, может быть выражена следующим образом:

$$\frac{d[\text{Si}^{\text{mob}}]}{dt} = k_4 \cdot [\text{Si}^{7 \times 7}] - k_5 \cdot [\text{Si}^{\text{mob}}] - k_3 \cdot [\text{NH}_2^{\text{ads}}] \cdot [\text{Si}^{\text{mob}}], \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{Si}^{7 \times 7}]}{dt} = -k_4 \cdot [\text{Si}^{7 \times 7}] + k_5 \cdot [\text{Si}^{\text{mob}}], \quad (7)$$

где  $k_4(T) = k_{04} \cdot \exp(-E_a/k_B T)$  — температурно-зависимый процесс превращения неподвижного адатома Si в подвижный на поверхности со структурой  $(7 \times 7)$ ,  $k_5$  — вероятность обратного процесса — присоединения подвижного адатома Si к подходящему участку на элементарной ячейке  $(7 \times 7)$  в позицию неподвижного адатома. Покрытие поверхности кристаллической структурой SiN  $(8 \times 8)$  описывается уравнением (5). Здесь мы полностью пренебрегли разложением SiN, так как значения температуры ростовой поверхности относительно низкие.

Процесс нитридации поверхности чистого кремния начинается, как обычно, в момент подачи аммиака. До этого момента при заданной температуре на поверхности устанавливается равновесная (установившаяся) концентрация  $[\text{Si}^{\text{mob}}]$ , которая определяется соотношением констант  $k_4$  (может быть взята из эксперимента по температурной зависимости) и  $k_5$  (может быть взята из подгонки к форме кинетических кривых) и выражается

уравнением (8):

$$[\text{Si}^{\text{mob}}] = \frac{k_4 \cdot [\text{Si}^{7 \times 7}]}{k_5(1 + \frac{k_4}{k_5})}. \quad (8)$$

Результаты расчетов по предложенной схеме в программном комплексе Mathcad могут быть обобщены следующим образом: 1) набор эффективных констант выбран следующим образом:  $k_{1,\text{ads}} = 1$ ,  $k_{2,\text{des}} = 0.1$ ,  $k_3 = 1.7$ ,  $k_4(T) = k_{04} \cdot \exp(-E_a/k_B T) = 1.8 \cdot 10^3 \cdot \exp(-0.67/k_B \times (T + 273))$ ,  $k_5 = 0.6$ ; 2) продемонстрировано достаточно быстрое установление стационарной концентрации  $[\text{NH}_2^{\text{ads}}]$  (рис. 4, *a*); 3) экспериментальная температурная зависимость скорости образования структуры  $(8 \times 8)$  при температурах  $T \leq 800^\circ\text{C}$  воспроизводится достаточно хорошо (рис. 4, *b*). Подчеркнем, что экспериментальные кинетические кривые (ломаные кривые с наличием шума) сравниваются с расчетными (гладкие кривые), где варьируется только температура поверхности (константы фиксированы). Видно неплохое согласие экспериментальных и расчетных кривых.

Таким образом, предложенная относительно простая кинетическая схема процесса нитридации реконструированной поверхности Si $(7 \times 7)$ , хотя и не позволяет точно определить элементарные кинетические константы, тем не менее становится возможным достаточно хорошо описать набор экспериментальных кинетических данных, полученных в настоящей работе.

#### 4. Заключение

В данной работе исследована кинетика формирования двумерного кристаллического слоя SiN со структурой  $(8 \times 8)$  при температурах ниже структурного фазового перехода  $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$  на чистой поверхности

Si(111). Обнаружено, что поведение образования двумерной кристаллической фазы ( $8 \times 8$ ) в выбранном диапазоне температур отличается от высокотемпературной нитридации проявлением нормальной активационно-реакционной кинетики (т.е. скорость реакции увеличивается с ростом температуры), свидетельствующей о наличии активационного барьера. Из анализа кинетических кривых нитридации поверхности Si определен активационный барьер 0.6 эВ, рассматриваемый как необходимые энергетические затраты на превращение неподвижных адатомов кремния в DAS-структуру ( $7 \times 7$ ) в подвижные адатомы, которые впоследствии участвуют в формировании структуры ( $8 \times 8$ ), в отличие от безактивационной кинетики реакции образования ( $8 \times 8$ ) при взаимодействии подвижных адатомов кремния с аммиаком при высоких температурах  $> 850^\circ\text{C}$ . Предложен механизм формирования кристаллической фазы нитрида кремния со сверхструктурой ( $8 \times 8$ ) в процессе нитридации реконструированной ( $7 \times 7$ ) поверхности кремниевой подложки в виде графической схемы, включающей химические реакции диссоциативной хемосорбции аммиака на реконструированной поверхности Si(111), образование связей Si-N из подвижных адатомов кремния с их последующим упорядочением в структуру ( $8 \times 8$ ) и процесс генерации/рекомбинации подвижных адатомов кремния  $\text{Si}^{\text{mob}}$  на поверхности сверхструктуры ( $7 \times 7$ ).

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания FWGW-2022-0015 „Аммиачная молекулярно-лучевая эпитаксия GaN-гетероструктур на подложках кремния для силовых и СВЧ транзисторов“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Zhou, X. Zhao, P. Du, Z. Zhang, X. Liu, S. Liu, L.J. Guo. *Nanoscale*, **14** (13), 4887 (2022). DOI: 10.1039/D1NR08221C
- [2] V. Jmerik, D. Nechaev, A. Semenov, E. Evropeitsev, T. Shubina, A. Toropov, M. Yagovkina, P. Alekseev, B. Borodin, K. Orekhova, V. Kozlovsky, M. Zverev, N. Gamov, T. Wang, X. Wang, M. Pristovsek, H. Amano, S. Ivanov. *Nanomaterials*, **13** (6), 1077(2023). DOI: 10.3390/nano13061077
- [3] J.W. Yang, A. Lunev, G. Simin, A. Chitnis, M. Shatalov, M. Asif Khan, J.E. Van Nostrand, R. Gaska. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (3), 273 (2000). DOI: 10.1063/1.125745
- [4] B. Fan, X. Zhao, J. Zhang, Y. Sun, H. Yang, L.J. Guo, S. Zhou. *Laser Photon. Rev.*, **17** (3), 2200455 (2023). DOI: 10.1002/lpor.202200455
- [5] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, J.W. Yang, R. Gaska, D. Kuksenkov, H. Temkin, I.K. Shmagin, Y.C. Chang, J.F. Muth, R.M. Kolbas. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (5), 551 (1998). DOI: 10.1063/1.120755
- [6] T. Li, Y. Lu, Z. Chen. *Nanomaterials*, **12** (23), 4169 (2022). DOI: 10.3390/nano12234169
- [7] K.-S. Im, S.P. Reddy Mallem, J.-S. Choi, Y.-M. Hwang, J.-S. Roh, S.-J. An, J.-H. Lee. *Nanomaterials*, **12** (4), 643 (2022). DOI: 10.3390/nano12040643
- [8] T. Egawa, N. Nakada, H. Ishikawa, M. Umeno. *Electron. Lett.*, **36** (21), 1816 (2000). DOI: 10.1049/el:20001282
- [9] H. Lahrèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart. *J. Cryst. Growth*, **217** (1–2), 13 (2000). DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00478-4
- [10] H. Umeda, A. Suzuki, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, T. Tanaka, D. Ueda. *2010 Int. Electron Devices Meeting, 2010*, Technical Digest (San Francisco, CA, USA, 2010) p. 20–5. DOI: 10.1109/IEDM.2010.5703400
- [11] S. Pal, C. Jacob. *Bull. Mater. Sci.*, **27** (6), 501 (2004). DOI: 10.1007/BF02707276
- [12] A. Le Louarn, S. Vezian, F. Semond, J. Massies. *J. Cryst. Growth*, **311** (12), 3278 (2009). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.04.001
- [13] V.G. Mansurov, T.V. Malin, Y.G. Galitsyn, A.A. Shklyayev, K.S. Zhuravlev. *J. Cryst. Growth*, **441**, 12 (2016). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.02.007
- [14] D. Milakhin, T. Malin, V. Mansurov, Y. Maidebura, D. Bashkatov, I. Milekhin, S. Goryainov, V. Volodin, I. Loshkarev, V. Vdovin, A. Gutakovskii, S. Ponomarev, K. Zhuravlev. *Surf. Interfaces*, **51**, 104817 (2024). DOI: 10.1016/j.surfin.2024.104817
- [15] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133** (4), 666 (1986). DOI: 10.1149/1.2108651
- [16] V. Mansurov, Y. Galitsyn, T. Malin, S. Teys, D. Milakhin, K. Zhuravlev. *Appl. Surf. Sci.*, **571**, 151276 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151276
- [17] V.G. Mansurov, Y.G. Galitsyn, T.V. Malin, S.A. Teys, K.S. Zhuravlev, I. Cora, B. Pecç. In: *2D Materials* (p. 31). IntechOpen (2018). DOI: 10.5772/intechopen.81775
- [18] V. Mansurov, T. Malin, S. Teys, V. Atuchin, D. Milakhin, K. Zhuravlev. *Crystals*, **12** (12), 1707 (2022). DOI: 10.3390/cryst12121707
- [19] V. Mansurov, T. Malin, V. Golyashov, D. Milakhin, K. Zhuravlev. *Appl. Surf. Sci.*, **640**, 158313 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158313
- [20] D.D. Bashkatov, T.V. Malin, V.G. Mansurov, D.S. Milakhin, K.S. Zhuravlev. *2023 IEEE 23rd Int. Conf. of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM), 2022*, Technical Digest (Novosibirsk, Russian Federation, 2023) p. 200. DOI: 10.1109/EDM58354.2023.10225173
- [21] P.D. Desai. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15** (3), 967 (1986). DOI: 10.1063/1.555761
- [22] A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin. *Surf. Sci.*, **213** (1), 157 (1989). DOI: 10.1016/0039-6028(89)90256-2
- [23] Y.F. Zhao, H.Q. Yang, J.N. Gao, Z.Q. Xue, S.J. Pang. *Surf. Sci.*, **406** (1–3), L614 (1988). DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00237-4
- [24] H. Uchida, S. Watanabe, H. Kuramochi, J. Kim, K. Nishimura, M. Inoue, M. Aono. *Phys. Rev. B*, **66** (16), 161316 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.161316



[25] T. Sato, S.I. Kitamura, M. Iwatsuki. J. Vac. Sci. Technol. A, **18** (3), 960 (2000). DOI: 10.1116/1.58228

Редактор А.Н. Смирнов

## Chemical kinetics of the Si(111) surface nitridation process at temperatures below the structural phase transition

$(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$

V.G. Mansurov<sup>1</sup>, T.V. Malin<sup>1</sup>, D.D. Bashkatov<sup>1,2</sup>,  
D.S. Milakhin<sup>1,2</sup>, K.S. Zhuravlev<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Novosibirsk State Technical University,  
630073 Novosibirsk, Russia

**Abstract** A study was carried out on the influence of the conditions of formation of the crystalline phase of silicon nitride on the kinetics of the process as a result of controlled nitridation of the reconstructed Si(111)  $(7 \times 7)$  surface with varying substrate temperature in the range of 700–800°C. From the analysis of the diffraction patterns obtained by the reflection high-energy electron diffraction technique, it is found that the formation kinetics of the two-dimensional  $(8 \times 8)$  crystalline phase in the temperature range of 700–800°C differs from that of the high-temperature nitridation and exhibits normal activation-reaction behaviour, indicating the presence of an activation barrier. The activation barrier of 0.6 eV associated with the formation heat of a mobile silicon atom from the adatoms of the  $(7 \times 7)$  structure involved in the formation of the SiN  $(8 \times 8)$  crystalline phase on the ordered silicon  $(7 \times 7)$  superstructure has been determined and a kinetic scheme of the process has been proposed.