

# СПОСОБ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА Si (111)

А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, А.М. Рахимов

## Аннотация

В работе сообщается о разработанном авторами способе дополнительной очистки поверхности монокристаллов полупроводников, который заключается в предварительной очистке образцов термическим прогревом в сочетании или без ионного травления в сверхвысоком вакууме, затем имплантации низкоэнергетических ионов  $Va^+$  (или других щелочных элементов) и последующем их удалении кратковременным (1 мин.) высокотемпературным ( $T=1550$  К) термическим прогревом. Эффект дополнительной очистки достигается за счет того, что внедренные ионы  $Va^+$  и щелочных элементов, являясь активными, образуют соединения с атомами примесей (O, C, S, N и др.) и удаляются при последующем высокотемпературном прогреве.

**Ключевые слова:** монокристалл, поверхность, сверхвысокий вакуум, имплантация, наноразмер.

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения атомарно чистой поверхности кремния является актуальной, как так результаты экспериментальных исследований и различных технологических операций, проводимых с целью создания приборных элементов на основе кремния, всецело зависят от состояния исходной поверхности кремния. Существуют следующие способы обработки поверхности образцов вне вакуума (*ex situ*): механическая полировка, химическое травление, кипячение в органических растворителях, полоскание в деионизованной воде и т.д., и в вакууме (*in situ*): скотч, прогрев, химическая обработка, ионное распыление [1, 2]. Наиболее простым и широко распространенным методом очистки является высокотемпературный нагрев поверхности исследуемого объекта в сверхвысоком вакууме. Нагрев может осуществляться электронной

бомбардировкой, непосредственным пропусканием электрического тока, тепловым контактом с нагревателем, либо облучением сфокусированным излучением. Вторым наиболее эффективным методом очистки поверхности материала это ионная бомбардировка с последующим отжигом в сверхвысоком вакууме. В большинстве случаев пользуются бомбардировкой ионов инертных газов, в частности  $Ar^+$ . Ясно, что необходимая мощность облучения и доза облучения различны для разных материалов. Поэтому в каждом случае необходимо экспериментально определять эти параметры для конкретного материала. Ионная бомбардировка исследуемой поверхности производится в рабочей камере посредством специальной ионной пушки и системы контролируемого напуска инертного газа [3, 4].

Менее распространенным, но в некоторых случаях единственно приемлемым является метод химических поверхностных реакций. Наиболее освоенная форма метода поверхностных химических реакций это высокотемпературный отжиг в активных средах. Скол в сверхвысоком вакууме является самым прямым способом получения свежей чистой поверхности кристалла. Однако он имеет ряд недостатков, в частности: сколотая поверхность не гладкая и характеризуется высокой плотностью ступеней [3]. Раскалывание кристалла в вакууме как метод получения чистых поверхностей монокристаллов, несмотря на большие преимущества: чистая поверхность, отсутствие какой-либо диффузии, быстрота приготовления атомно чистой поверхности, к сожалению пригоден только для получения ретикулярно плотных плоскостей поверхности кристалла. Так для полупроводниковых соединений типа  $A^3B^5$  расколом в вакууме можно получить лишь (100) поверхности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные измерения проводили в приборе с анализатором типа сферического зеркала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной оже – спектроскопии (ЭОС), спектроскопии упруго рассеянных

электронов (СУРЭ), фото – электронной спектроскопии (ФЭС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) при давлении остаточных газов не более  $10^{-7}$  Па [5, 6]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы GaAs, GaP (111) и Si (111) *n* и *p* – типа с удельным сопротивлением 6000 Ом·см. В технологической камере проводилась очистка поверхности исследуемых материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также имплантация ионов  $\text{Ba}^+$  и щелочных элементов с энергией 0.5 – 5 кэВ, с различной дозой: от  $10^{13}$  до  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Кроме того имелась возможность получения чистой поверхности сколом в сверхвысоком вакууме. Очистку образцов Si проводили термическим прогревом в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течении 60 мин и кратковременно при 1500 К в течении 1 мин.

### Результаты и их обсуждение

Авторами было проведено сравнение спектров ЭОС и картин ДМЭ для поверхностей GaAs, GaP (111), Si (111), очищенных различными способами. В качестве примера на рис.1



Рис.1. Поверхность

приведена картина ДМЭ от поверхности GaAs (110), полученной расколом в вакууме  $5 \cdot 10^{-8}$  Па, которая наблюдалась при энергии электронов 33 эВ. Проведенные эксперименты показали, что расколом очень сложно получить большие участки с гладкой поверхностью. Как правило, раскол кристалла приводит к образованию многочисленных ступеней скола на получаемой поверхности. Очевидно, что ограниченное применение метода раскалывания

кристалла в вакууме исключает этот метод из числа универсальных методов получения чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов. Таким образом, по нашему мнению, наиболее привлекательным своей простотой способом очистки является метод высокотемпературного отжига в сверхвысоком вакууме. Каковы же основные характеристики состояния поверхности полупроводниковых кристаллов при очистке методом высокотемпературного прогрева в вакууме? Метод ДМЭ слабо контролирует наличие на исследуемой поверхности примесных атомов или молекул. Исключение составляют атомные поверхностные структуры типа (1x1), которые наблюдаются при низкотемпературном отжиге. Для полупроводниковых кристаллов результаты исследования состава методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) однозначно свидетельствуют о присутствии на поверхности большого количества примесных атомов кислорода и углерода. Существуют два источника примеси на поверхности кристалла. Во-первых, окружающая среда, либо среда, используемая для предварительной обработки, во-вторых, сам кристалл, примесные атомы которого из объема могут диффундировать в приповерхностную область. Обычно присутствующие после предварительной обработки кристалла GaAs примеси

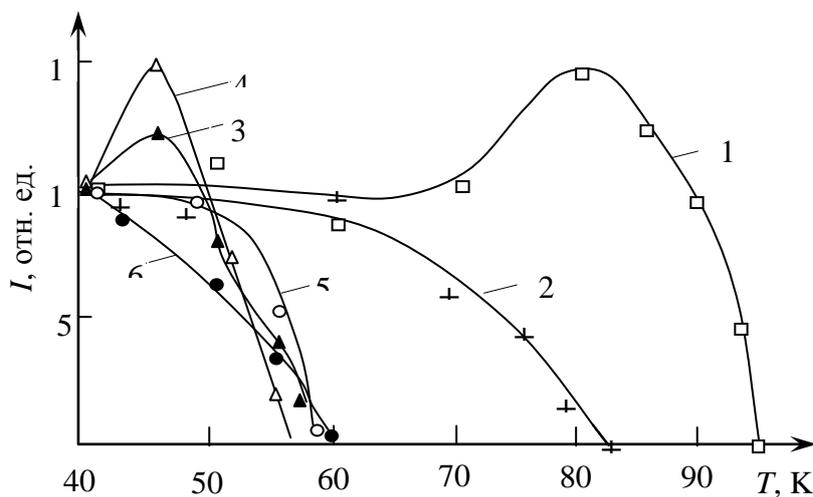


Рис.2. Поверхность

полностью удаляются в процессе отжига при температурах  $\sim 600$  К. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности линий оже–электронов ряда примесных атомов, присутствующих на поверхности GaAs (111) от температуры нагрева в высоком вакууме.

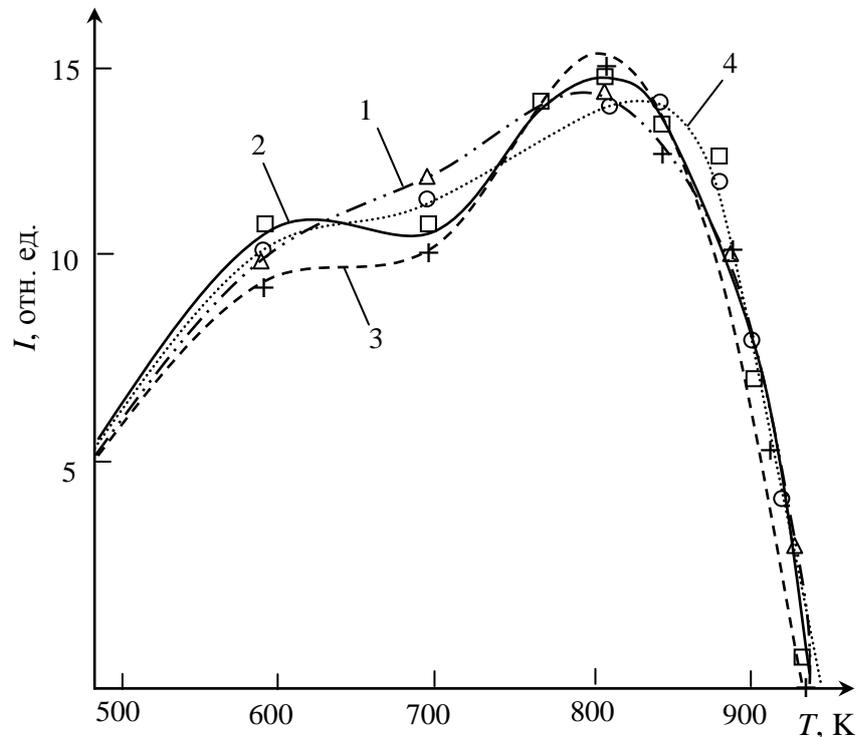


Рис.3. Поверхность

Обычно атомы кислорода и углерода в виде молекул покрывают толстым адсорбционным слоем очищаемую поверхность кристалла. Температура  $\sim 600$  К достаточна для десорбции указанных молекул с поверхности GaAs. Однако, наряду с десорбцией, повышение температуры от 600 К до 900 К приводит к разложению молекул с выделением атомов углерода и кислорода. При этих температурах возможны как процессы диффузии продуктов разложения в объем материала, так и процессы диффузии объемных примесей к поверхности. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности линии оже – электронов примесных атомов углерода на: (100) – (кривая 1), (110) – (2), (111) – (3) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  – (4) поверхностях GaAs от температуры отжига в вакууме. Аналогичные зависимости интенсивности оже линии примесных атомов кислорода на различных гранях GaAs от температуры отжига приведены на рис. 4. Из рис. 3 видно, что примесные атомы углерода не

только устойчивы к высокотемпературному нагреву, но их концентрация растет в температурном интервале 750 – 850 К для GaAs поверхностей. Повышение поверхностной концентрации углерода иногда приводит к образованию новых атомных поверхностных структур. Так в результате нагревания GaP (111) при температуре 900 К наблюдалось образование атомной поверхностной структуры GaP (111) – (2x2), стабильной до 950 К. Значительное увеличение интенсивности линии оже – электронов атомов углерода при отсутствии следов линии оже – электронов атомов кислорода в ЭОС спектрах, неизменность масс – спектра остаточных газов позволяет предполагать, что источником примеси является сам кристалл GaP. Прогрев при температурах 850 – 900 К способствует диффузии примесных атомов углерода из объема к поверхности кристалла GaP, которые и образуют атомную поверхностную структуру GaP (111) – (2x2). При более высоких температурах (>900 К) процессы десорбции намного преобладают над процессами разложения, причем даже если в результате разложения молекулы в реакции взаимодействия кислорода с атомами поверхности образуется окисел, то он также десорбируется с поверхности кристалла. Именно при данных температурах вероятна реакция "выжигания" углерода, т.е. химическая реакция с остаточным кислородом, а вероятнее с двуоксидом углерода с образованием монооксида углерода, который удаляется с поверхности [7]. Поэтому для поверхностей Si, Ge и соединений  $A^3B^5$ , имеющих высокие значения температуры испарения к которым относятся GaP, GaAs и твердые растворы на их основе, вопрос о «кислородном» и «углеродном» загрязнении стоит не так остро. Как свидетельствуют данные ЭОС (рис. 4) поверхности вышеуказанных соединений очищаются от примесных атомов кислорода высокотемпературным нагревом в вакууме.

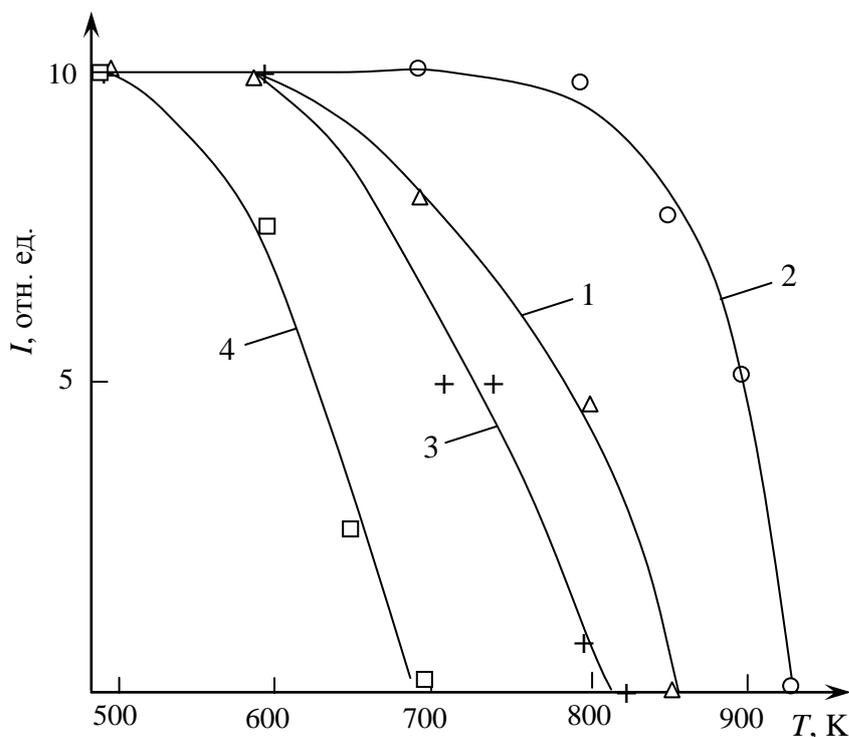


Рис.4. Поверхность

Высокотемпературный отжиг в вакууме не только стимулирует процессы диффузии атомов как из объема к поверхности, так и с поверхности в объем материала, но и способствует разложению сложных химических соединений с вероятной десорбцией одного из компонент. Более универсальный метод получения чистых поверхностей монокристаллических полупроводниковых соединений – ионная бомбардировка с последующим отжигом в вакууме. Ясно, что благодаря отрыву поверхностных атомов в результате ионной бомбардировки, метод наиболее эффективен для удаления примесных атомов с исследуемой поверхности.

Однако, не следует забывать, что ионная бомбардировка генерирует большое количество различных поверхностных дефектов. Основное количество дефектов ликвидируется в процессе последующего отжига. Однако, температурная обработка может активизировать и вредные процессы, например, диффузию примесных атомов или точечных дефектов с поверхности в объем исследуемого кристалла. В качестве примера можно привести поверхность Si *p* – типа, на которой после ионной бомбардировки и отжига всегда образуется слой *n* – типа [8].

Наиболее технологически сложным, но во многих случаях единственным методом получения чистых поверхностей полупроводниковых соединений V группы и  $A^3B^5$  является молекулярно – лучевая эпитаксия (МЛЭ). Условия сверхвысокого вакуума, контролируемые процессы осаждения и роста позволяют осуществлять наращивание слоев полупроводникового соединения с требуемым состоянием поверхности растущего слоя. Однако при этом возникает проблема консервации выращенной поверхности слоями защитного покрытия. Защитные слои при этом должны удовлетворять следующим требованиям: 1) не взаимодействовать необратимо с чистой поверхностью полупроводникового кристалла при температурах нанесения и удаления защитного покрытия, 2) долгое время быть устойчивым к влаге и воздушной среде, 3) температура удаления защитного покрытия должна быть ниже, чем температура разложения или плавления материала полупроводника. Идея использования защитных покрытий принадлежит Соммеру [9], который предложил атомно чистую поверхность кристаллов Si покрывать защитными слоями щелочно–галогидных соединений и восстанавливать атомночистую поверхность полупроводника простым реиспарением защитного покрытия.

В таблице 1 приведены атомные поверхностные структуры, которые наблюдались авторами при исследовании процессов очистки поверхностей полупроводниковых кристаллов. Специфической особенностью атомной структуры чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов является образование различных сверхструктур, параметры элементарных ячеек которых превышают параметры элементарных ячеек соответствующих атомных плоскостей в объеме кристалла. Очевидно, что ответственность за образование этих поверхностных атомных сверхструктур лежит на ковалентных химических связях, которые существуют между атомами полупроводников и полупроводниковых соединений. Действительно, ненасыщенные ковалентные химические связи у поверхностных атомов полупроводникового кристалла настолько нестабильны, что поверхностные атомы спонтанно перестраиваются с образованием более стабильной атомной конфигурации.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что очистка поверхности кристаллов прогревом при температуре ниже температуры плавления образца приводит к перераспределению примесей в объеме образца или даже к их сегрегации на поверхности с последующим образованием очень прочных соединений, а ионное распыление, являясь эффективным методом очистки, разрушает структуру поверхности [2]. Поэтому нами была поставлена задача разработать новый способ дополнительной очистки (*in situ*) поверхности полупроводниковых кристаллов, в частности кремния Si (111).

Поставленная задача нами была решена созданием на поверхности предварительно очищенных термическим прогревом в два этапа Si (111) и Si (100) геттерирующего слоя путем имплантации ионов  $Va^+$  (или щелочных элементов) с энергией  $E_0=0.5\div 1$  кэВ и с высокой дозой облучения  $D\approx 10^{16}\div 10^{17}$  см<sup>-2</sup> в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов  $10^{-7}$  Па. В результате чего в приповерхностной области кремния создается геттерирующий слой с высокой концентрацией атомов Ва или щелочных элементов, которые являясь химически активными, образуют соединения с атомами кремния и неконтролируемых примесей (О, N, S, С и др.) и после прогрева при  $T=1500$  К в течении 60 – 120 секунд они испаряются из приповерхностной области Si (111).

На рис. 5 приведены спектры оже – электронов для поверхности кремния, не подвергнутой термической очистке в вакууме (спектр 1), после проведения термической очистки в вакууме  $10^{-7}$  Па в два этапа: длительно (в течение 1 часа) при  $T=1000$  К и кратковременно (в течение 0.5–1 мин) при  $T=1500$  К (спектр 2) и кремния подвергнутого очистке предлагаемым нами способом (спектр 3). Видно, что в спектре исходного кремния до очистки имеются оже–пики: пик кремния в диоксиде кремния  $SiO_2$  при  $E=76$  эВ с большой интенсивностью; пик кремния  $L_{2,3VV}$  при  $E=92$  эВ, пик серы S при  $E=150$  эВ, пик углерода С при  $E=272$  эВ, и пик кислорода О при  $E=508$  эВ. Проведение термической

очистки в два этапа приводит к исчезновению окисной плёнки (пик при 76 эВ исчезает, рис.5),

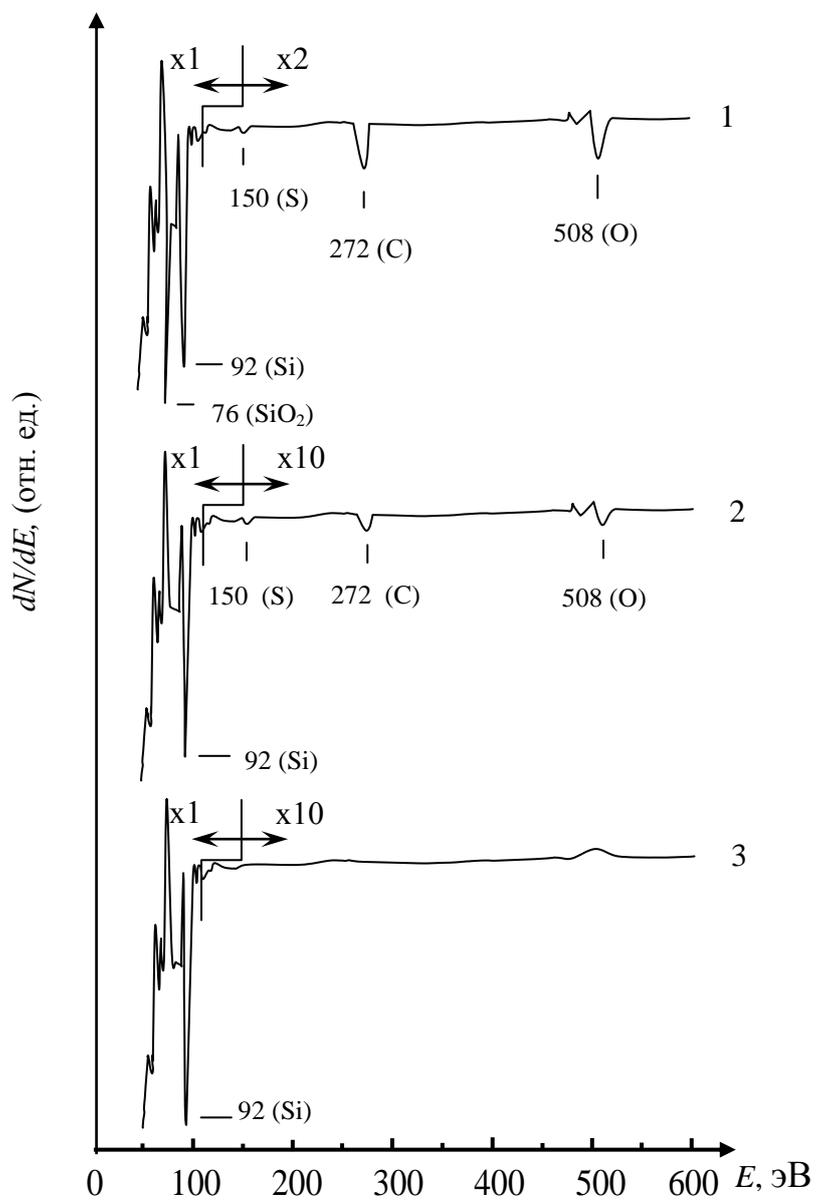


Рис.5. Поверхность

а интенсивность оже – пиков примесей S, C и O уменьшается в 10 и более раз. Предлагаемый нами способ очистки заключается в проведении имплантации ионов  $Va^+$  (или щелочных элементов) в кремний, предварительно очищенный термическим прогревом в два этапа, с энергией  $E_0=1$  кэВ и дозой  $10^{16}-10^{17}$  см<sup>-2</sup> и в последующем термическом прогреве при 1500 К в течении 1-2 минуты. Как видно из спектра 3, такая обработка позволяет практически полностью очистить поверхность от примесей. Данный вывод подтверждается картинками дифракции медленных электронов (ДМЭ), полученными от поверхности подвергнутой термической очистке в высоком вакууме (рис. 6а) и поверхности Si (111) подвергнутой очистке предлагаемым нами способом (рис. 6б), последняя оказывается более контрастной чем картина ДМЭ от поверхности Si (111). Т.е. предлагаемый способ дополнительной очистки позволяет не только получить чистую поверхность Si (111), но и существенно улучшить её кристаллическое совершенство.

### Заключение

Проведено сравнение различных способов получения чистых поверхностей Si (111) и соединений  $A^3B^5$ : скол кристалла в сверхвысоком вакууме, ионное травление, высокотемпературный термический прогрев, МЛЭ. Проанализированы достоинства и недостатки каждого из способов очистки поверхности. Разработан новый способ дополнительной очистки поверхности кремния, который заключается в создании в (предварительно очищенной традиционным высокотемпературным термическим прогревом) приповерхностной области Si (111) геттерирующего слоя, путем имплантации ионов  $Va^+$  (или щелочных элементов) с энергией  $E_0=0.5\div 1$  кэВ с высокой дозой облучения  $D\approx 10^{16}\div 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при давлении остаточных газов  $10^{-7}$  Па. При этом в приповерхностной области кремния создается геттерирующий слой с высокой концентрацией атомов Va или щелочных элементов, которые являясь химически активными, образуют соединения с атомами кремния и неконтролируемых примесей (O, N, S, C и др.) и после прогрева при  $T=1500$  К в течение

60 – 120 секунд испаряются из приповерхностной области Si (111), приводя к дополнительной очистке и улучшению кристаллического совершенства поверхности кремния.

*Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментального проекта Ф-2-31 РУз.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оура К., Лифшиц Г.В., Саранин А.А. и др.* Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
2. *Мальшева И. А.* Технология производства микроэлектронных устройств. М.: Энергия, 1980. 454 с.
3. *Luth H.* Surfaces and interfaces of solid materials. / 3rd ed. В.; Heidelberg Springer, 1995. 495 p.
4. *Roth A.* Vacuum technology. Amsterdam Elsevier, 1990. 554 p.
5. *Рысбаев А.С., Нормурадов М.Т., Насриддинов С.С.* Свойства силицидных пленок, созданных низкоэнергетической имплантацией ионов металла в кремний // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42. № 1. С.125.
6. *Нормурадов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С.* Сверхвысоковакуумная установка для комплексного исследования поверхности и отработки технологии получения ионно-имплантированных структур. // Изв. АН УзССР. Сер. Физ-мат. 1986. № 4. С. 70.
7. *Mityagin A.Yu.* Investigation of surface states in A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> semiconductors by low energy electron spectroscopy methods. // Abstracts VI Czechoslovak conference on electronics and vacuum physics. Bratislava. 1976. P.191.
8. *Wonch W.* On the physics of clean Si surfaces / Festhorper problem. 1973. 241 p.
9. Патент № 3712700 (США). cl. 316/19 *Sommer A.U.* // от 11. 1973.

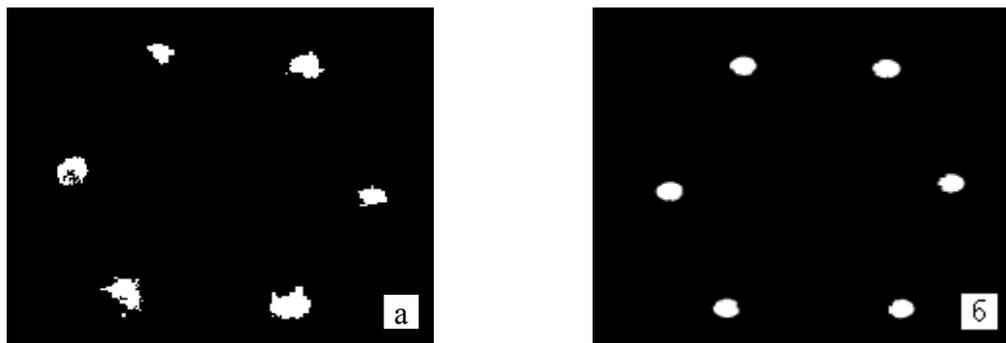


Рис.6. Поверхность

### Подписи к рисункам

**Рис. 1.** Картина ДМЭ от атомночистой поверхности GaAs (110), полученной расколом в вакууме.

**Рис.2.** Зависимости интенсивности линий оже – электронов ряда примесей атомов присутствующих на GaAs (111) поверхности от температур нагрева в вакууме: С (кривая 1), О (2), Р (3), S (4), N(5), К (6).

**Рис. 3.** Зависимости интенсивности линии оже – электронов примесных атомов углерода на (100) – кривая 1, (110) – 2, (111) – 3 и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) – (4) GaAs поверхностях от температуры отжига в вакууме.

**Рис. 4.** Зависимости интенсивности линии Оже – электронов примесных атомов кислорода на (100) – кривая 1, (110) – (2), (111) – (3) и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) – (4) GaAs поверхностях от температуры отжига в вакууме.

**Рис. 5** Спектры оже – электронов, полученные: от исходной поверхности Si (111) (спектр 1), от поверхности Si (111), очищенной термическим прогревом в два этапа: длительно при 1000 К и кратковременно при 1500 К (спектр 2) и от поверхности Si (111), полученной после термического прогрева при  $T=1500$  К Si (111), предварительного

имплантированного ионами  $\text{Ba}^+$  с энергией  $E_0=1$  кэВ и дозой облучения  $D=10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  – (спектр 3).

**Рис.6** Картины ДМЭ, снятые: после очистки Si (111) термическим прогревом в два этапа – а; после термического прогрева при  $T=1500$  К Si (111), предварительного имплантированного ионами  $\text{Ba}^+$  с энергией  $E_0=1$  кэВ и дозой облучения  $D=10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  – б.

**Таблица 1.** Атомные структуры, наблюдаемые после различных обработок на чистых поверхностях полупроводниковых кристаллов

Si (100)	(1x1)	1) термическая очистка при 900 К
	(2x2)	1) высокотемпературная очистка в вакууме в два этапа: длительно при 1000 К и кратковременно при 1500 К
Si (100)	(2x1)	скол в вакууме
Si (111)	(2x1)	скол в вакууме
Si (111)	(7x7)	высокотемпературная очистка в вакууме в два этапа: длительно при 1000 К и кратковременно при 1500 К
Ge (100)	(1x1)	низкотемпературный отжиг при 800 К
	(2x2)	отжиг в вакууме при 1200 К
GaAs (100) и Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> As при 0 ≤ x ≤ 0.18	(1x1)	1) низкотемпературный отжиг при 600 К
	(8x2)	1) отжиг в вакууме при 900 К
		2) после удаления защитного покрытия при 650 К
		3) процесс роста плёнки GaAs
	(2x2)	1) процесс роста плёнки GaAs
		1) отжиг в вакууме при 950 К

	(2x8)	2) ионная бомбардировка и отжиг при 900 К
		3) удаление защитных покрытий при высоких температурах
		4) процесс роста плёнки GaAs
GaP (100)	(1x1)	низкотемпературный отжиг при 600 К
	(4x4)	1) отжиг в вакууме при 850 К
		2) ионная бомбардировка, отжиг при 800 К
	(2x4)	3) отжиг в вакууме при 900 К
4) ионная бомбардировка, отжиг при 800 К		
InP (100)	(1x1)	1) отжиг в вакууме при 800 К
		2) ионная бомбардировка, отжиг при 700 К
	(8x2)	ионная бомбардировка, отжиг при 650 К и быстрое охлаждение
	(1x4)	ионная бомбардировка, отжиг при 700 К и быстрое охлаждение
InSb (100)	(8x2)	Удаление защитного покрытия
	(2x8)	Удаление защитного покрытия, отжиг при 650 К
GaAs (110) и Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> As при 0 ≤ x ≤ 0.18	(1x1)	1) раскол в вакууме
		2) отжиг в вакууме при 600 К
		3) ионная бомбардировка, отжиг при 550 К
GaAs (111)	(1x1)	1) отжиг в вакууме при 600 К
		2) ионная бомбардировка, отжиг при 500 К
	(2x2)	1) отжиг в вакууме при 800 К
	(1x1)	1) отжиг в вакууме 700 К

GaP (111)		2) ионная бомбардировка, отжиг при 600 К
	(2x2)	1) отжиг в вакууме при 900 К
InP (111)	(1x1)	1) отжиг в вакууме при 700 К
		2) ионная бомбардировка
InAs (111)	(1x1)	ионная бомбардировка, отжиг при 700 К
	(2x2)	ионная бомбардировка, отжиг при 800 К
GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	(1x1)	очистка в вакууме при 600 К
GaP ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	(2x2)	очистка в вакууме при 900 К
CdS (11 $\bar{1}$ )	(1x1)	отжиг в вакууме при 700 К
	(2x2)	отжиг в вакууме при 800 К
GaP ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	(1x1)	ионное распыление и последующий прогрев при 900 К