

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКИ НИТРИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ Zn/O ИМПЛАНТАЦИИ

© 2026 г. В. В. Привезенцев^{a,*}, А. А. Фирсов^a, В. С. Куликаускас^b, В. В. Затекин^b,
Д. А. Киселев^c, С. С. Старухина^c, А. Н. Терещенко^d

^aНаучно-исследовательский институт системного анализа Национального научного центра
“Курчатовский институт”, Москва, 117218 Россия

^bИнститут ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^cУниверситет науки и технологий МИСИС, Москва, 119049 Россия

^dИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2025 г.

После доработки 22.11.2025 г.

Принята к публикации 22.11.2025 г.

Приведены результаты синтеза субмикронных частиц в пленке нитрида кремния на кремниевой подложке, имплантированной ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 60 кэВ и кислорода $^{16}\text{O}^+$ с дозой $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 20 кэВ. Пленка Si_3N_4 наносилась на кремниевую подложку плазменно-химическим методом из газовой фазы. Затем имплантированные образцы отжигались в среде Ag в диапазоне температур 400–800°C. Профили имплантированной примеси и элементов пленки определялись методом резерфордского обратного рассеяния. Морфология поверхности образцов была исследована с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Для идентификации полученных в процессе отжига фаз использовалась фотолюминесценция.

Ключевые слова: кремниевая подложка, пленка Si_3N_4 , Zn/O имплантация, субмикронные частицы, отжиг, оксид цинка.

DOI: 10.7868/S3034573126030083

ВВЕДЕНИЕ

Уже сравнительно давно известно [1], что оксид цинка ZnO обладает уникальными свойствами: он является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи между электроном и дыркой в экситоне (60 мэВ). Поэтому нанокластеры (НК) этого материала привлекают большое внимание из-за их возможного применения в микро- и оптоэлектронных устройствах. Оксид цинка также обладает сорбционным эффектом [2] и в форме наночастиц является ферромагнетиком уже при комнатной температуре [3]. Поэтому НК ZnO перспективны при создании газовых и химических датчиков для биологии и медицины [4–6] и устройств спинтроники [7]. В настоящее время известно также применение нанокластеров ZnO

в солнечных элементах [8]. В прозрачных матрицах, например кварце, НК оксида цинка обычно создаются методом ионной имплантации с последующей термообработкой в окислительной среде [9–13].

В данной работе приводятся результаты исследования формирования субмикронных частиц оксида цинка в пленке $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ методом последовательной Zn/O имплантации.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка Si_3N_4 толщиной 200 нм предварительно наносилась на кремниевую подложку газо-фазным методом (PECVD). Подложка представляет собой полированную пластину (100) кремния, выращенного по Чохральскому, толщиной

380 мкм с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см. Реакционная камера откачивается до давления 2.5×10^{-3} Па. Затем вводился рекреационный газ SiH_4 , разбавленный 90% Ar и высокочистым N_2 . В этой газовой смеси происходит химическая реакция под действием активации ВЧ-плазмы, причем частота ВЧ-источника питания составляла 13.56 МГц.

Импантация пленки нитрида кремния проводилась на установке HVE 350. Образцы размером 10×10 мм сначала легировались ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой 5×10^{16} см $^{-2}$ и энергией 60 кэВ, а затем ионами кислорода $^{16}\text{O}^+$ с дозой 7×10^{16} см $^{-2}$ и энергией 20 кэВ. Затем образцы отжигались в среде Ar с шагом 100°C в течение одного часа на каждом шаге в диапазоне температур 400–800°C. Отжиг проводился для стимулирования реакции образования оксида цинка.

Профили имплантированного цинка исследовались методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия с энергией 700 кэВ.

Морфология поверхности образцов была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Россия) в полуконтактной моде, сигнал поверхностного потенциала регистрировался на втором проходе в режиме Кельвин-моды на высоте 50 нм от поверхности пленок. При измерениях использовался кантилевер марки NSG10/Pt (НТ-МДТ СИ) с жесткостью 8 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 210 кГц. Обработка полученных изображений осуществлялась в программе Gwyddion (версия 2.60) [14].

Для идентификации образующихся после имплантации фаз цинка и дефектов использовалась фотолюминесценция (ФЛ) с накачкой He–Cd лазером с длиной волны 325 нм при 4.2 К в видимом диапазоне длин волн 350–800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

POP-исследования

На рис. 1 представлены экспериментальный спектр резерфордовского обратного рассеяния после Zn/O имплантации и модельный спектр (POP) после имплантации вместе с парциальными спектрами элементов образца, рассчитанный по программе SIMNRA [15]. На этом рисунке (справа налево) представлены зоны рассеяния Zn (каналы 700–750). Далее следует “ступенька” на канале 600, отвечающая началу рассеяния от пленки нитрида кремния. Затем идет вторая “ступенька” (канал 420), соответствующая началу

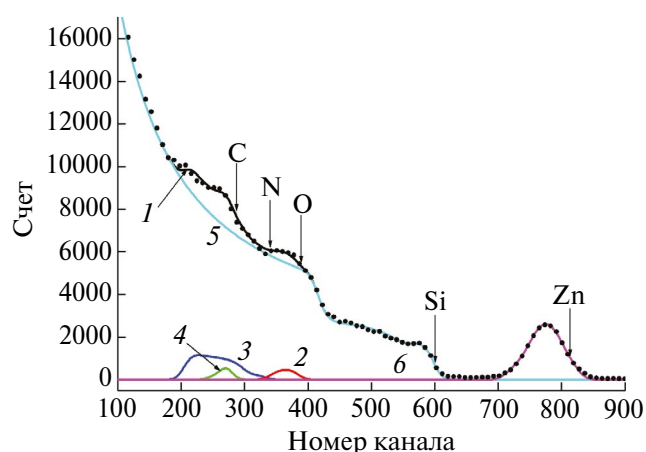


Рис. 1. Модельный POP-спектр после Zn/O имплантации (1) вместе с экспериментальными точками; 2, 3, 4, 5, 6 — парциальные спектры элементов O, N, C, Si, Zn соответственно.

рассеяния от Si подложки. На фоне рассеяния от кремния получены области рассеяния от имплантированного кислорода O (каналы 340–400), элемента пленки нитрида кремния — азота N (каналы 180–340) и, наконец, от углеводородных загрязнений C на поверхности пленки (каналы 250–290).

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры POP пленки Si_3N_4 на Si подложке после имплантации и отжига с вышеуказанными параметрами. На этом спектре хорошо видны не только зона Zn (каналы 660–860), но и “ступенька”, отвечающая кремниевой подложке (канал 600), и область, отвечающая содержанию азота в пленке нитрида кремния (каналы 320–420), и, наконец, “излом” (около канала 260), соответствующий со-

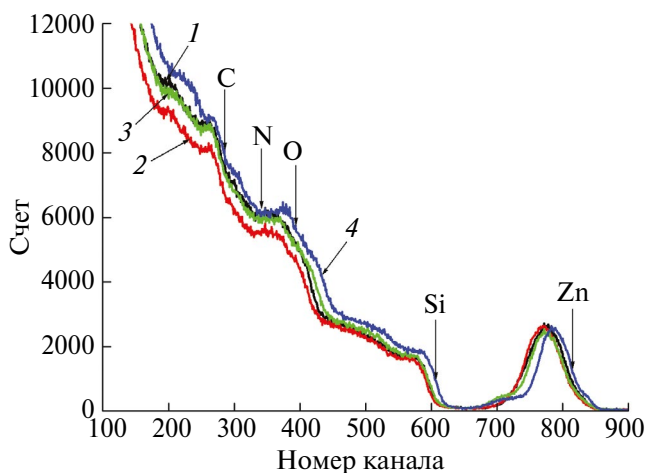


Рис. 2. Экспериментальные POP-спектры: после имплантации цинком и кислородом (1) и после отжига при 400 (2), 600 (3) и 800°C (4).

держанию кислорода в пленке нитрида кремния. Имплантированный кислород тяжело различить данным методом, так как его рассеяние на спектре накладывается на рассеяние от кремниевой подложки. Вблизи канала 280 наблюдается пик, отвечающий углероду.

Согласно программе SRIM-2013 [16] при использованных параметрах имплантации распределение цинка имеет нормальную форму с максимумом при $R_p(\text{Zn}) = 30.1$ нм и размытии $S_{tr}(\text{Zn}) = 8.7$ нм, а распределение кислорода имеет нормальную форму с максимумом при $R_p(\text{O}) = 32.5$ нм и размытии $S_{tr}(\text{O}) = 14.4$ нм (рис. 3). На рис. 4 представлены экспериментальные POP-спектры зоны Zn после Zn/O имплантации (1) и после отжига при температурах соответственно 400 (2), 600 (3) и 800°C (4). Анализ экспериментальных спектров POP кривых на рис. 4 показывает, что профиль Zn после имплантации является действительно симметричным и имеет гауссову форму.

В процессе отжига профили цинка изменяются. Как известно, подвижность Zn довольно слабо зависит от температуры в диапазоне 400–600°C и начинает сильно изменяться при 700°C и выше только в том случае, если цинк находится в атомарном состоянии. В нашем случае он преимущественно связан с кислородом в молекуле оксида цинка, и поэтому эти молекулы менее подвижны. При более высоких температурах (выше 700°C) Zn становится очень подвижным, ввиду того что он обладает смешанным механизмом диффузии (например, в кремнии вакансионно-междоузельным). Диффузия цинка может усиливаться за счет наличия радиационных дефектов после

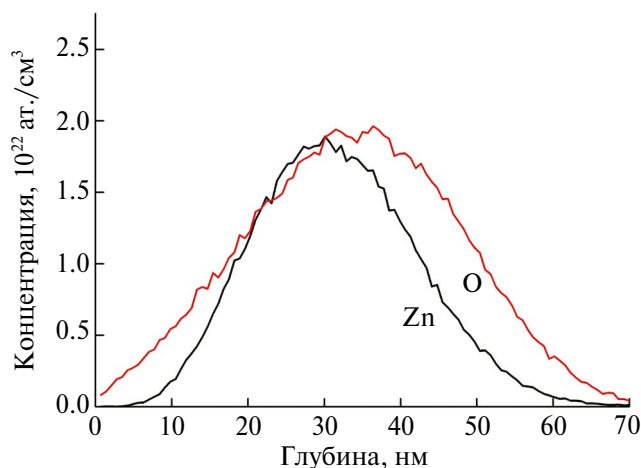


Рис. 3. Модельные профили имплантированных цинка и кислорода, вычисленные с использованием программы SRIM.

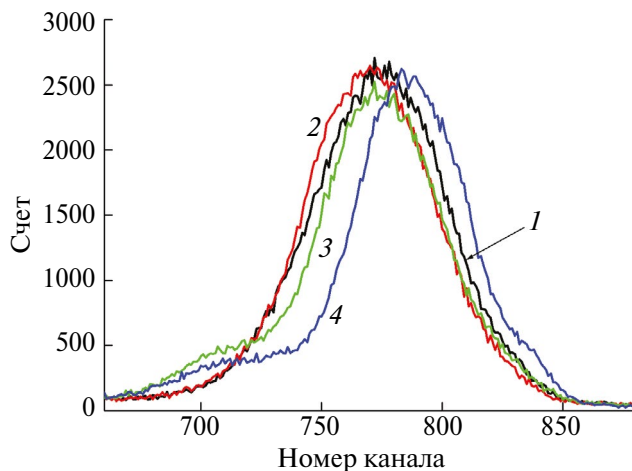


Рис. 4. Экспериментальные POP-спектры зоны Zn после имплантации (1) и после отжига при температурах соответственно 400 (2), 600 (3) и 800°C (4).

имплантации (transient enhanced diffusion) [17]. При отжигах профили имплантированного цинка начинают смещаться вначале при низких температурах (400–500°C) немного вглубь пленки Si_3N_4 , (наблюдается восходящая диффузия), а затем при более высоких температурах (600°C и выше) перемещаются к поверхности, которая является для них неограниченным стоком. При этом максимум концентрации имплантированного цинка становится меньше и уширяется. Поэтому теперь его профиль уже не является строго симметричным: главный максимум находится вблизи поверхности, а небольшой по величине “прилив” — в глубине образца. Однако такое изменение профиля цинка все же незначительно, поскольку он находится не в атомарном состоянии, а связан с кислородом в молекулу оксида цинка, которая менее подвижна, чем атом цинка.

АСМ-исследования

Для оценки шероховатости поверхности были проведены исследования методом сканирующей зондовой микроскопии. На рис. 5а представлен скан исходной поверхности нитрида кремния после нанесения. Для нее среднеквадратичная шероховатость составляет $R_{ms} = 0.6$ нм, а средняя $R_a = 0.47$ нм. Установлено, что после имплантации поверхность значительно сглаживается, причем параметры шероховатости соответственно составляют $R_{ms} = 0.16$ нм и средняя $R_a = 0.13$ нм. При этом вблизи поверхности пленки Si_3N_4 зафиксированы отдельные частицы (рис. 5б), которые проявляются на изображении в виде светлых пятен. Определено также, что отжиг структуры при 700°C (рис. 5в) приводит к увеличению значений параметров шероховатости до $R_{ms} = 0.25$ нм

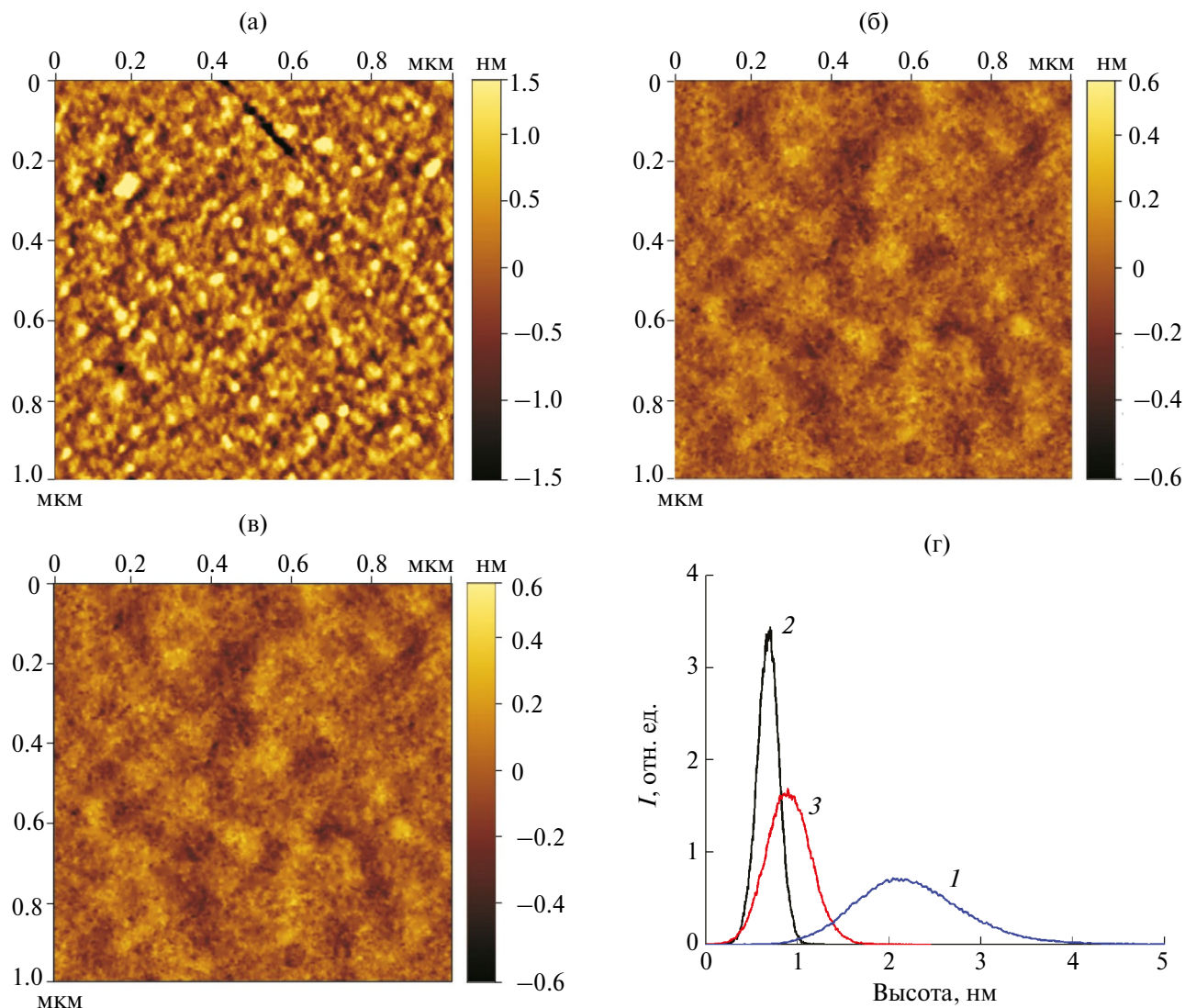


Рис. 5. 2D АСМ-изображения пленки $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ после нанесения (а), после Zn/O имплантации (б) и после отжига при 700°C (в). Распределение шероховатости (г).

и $R_a = 0.19$ нм. Построены гистограммы распределения высоты шероховатости в исследуемых образцах. Полученные зависимости хорошо описываются гауссовым распределением, согласно которому для исходной поверхности нитрида кремния средняя высота составила $h_1 = 2.1$ нм, после имплантации $h_2 = 0.70$ нм, а после отжига при 700°C — $h_3 = 0.90$ нм.

На основе данных рис. 5 построены гистограммы распределения диаметров НК в плоскости. Полученные зависимости представлены на рис. 6. Они хорошо описываются гауссовым распределением, согласно которому для образца после имплантации средний размер НК в плоскости составил $D_1 = 101$ нм при стандартном отклонении $\sigma = 78$ нм (рис. 6а), а для образца, отожженного при 700°C , этот размер увеличился

и составил $D_2 = 117$ нм при стандартном отклонении $\sigma = 95$ нм (рис. 6б).

ФЛ-исследования

На рис. 7 представлены спектры фотолюминесценции пленки нитрида кремния после имплантации и после отжига в среде Ag. Следует заметить, что в образцах Si_3N_4 до имплантации нами наблюдается широкая полоса ФЛ 400–600 нм (рис. 7, вставка). Эта полоса наблюдалась ранее и у других авторов [18]. Она обусловлена электронными переходами между “хвостами” зоны проводимости и валентной зоны нитрида кремния [19]. Ослабление интенсивности ФЛ после высокотемпературных отжигов связано с тем, что повышается структурный порядок в аморфном нитриде кремния, плотность состояний в “хво-

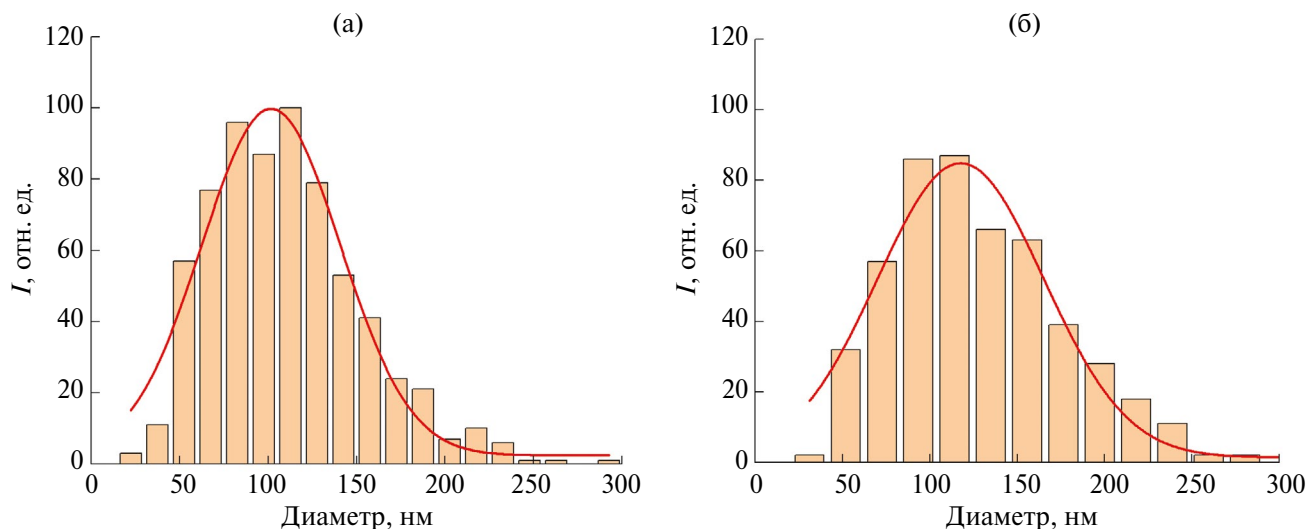


Рис. 6. Гистограммы распределения по диаметру субмикронных частиц в плоскости после имплантации (а) и после отжига при 700°С (б).

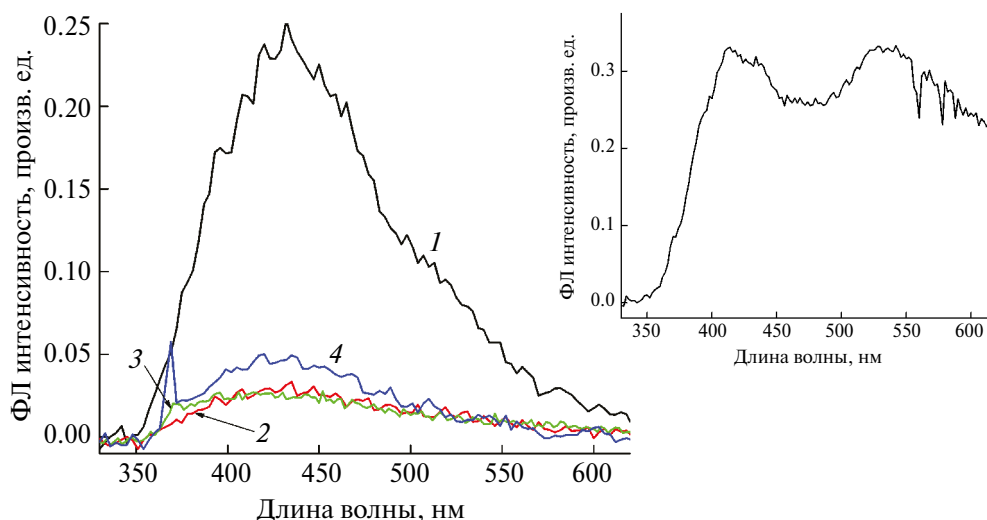


Рис. 7. Спектры фотолуминесценции пленки Si_3N_4 после Zn/O имплантации (1) и после отжигов при 400 (2), 600 (3) и 800°С (4). На вставке представлен спектр исходной пленки нитрида кремния.

стах” зон проводимости и валентной зоны снижается, что приводит к снижению интенсивности излучательных переходов. Из рис. 7 следует, что после имплантации в образце наблюдается большой уширенный пик ФЛ на длине волны 425 нм, обусловленный радиационными дефектами в фазе ZnO [20]. Он может накладываться на полосу ФЛ собственно нитрида кремния. Этот пик (при 425 нм) значительно снижается при высокотемпературных отжигах, так как радиационные дефекты пропадают. После отжига при 600°С на спектре ФЛ, кроме этого уширенного пика при 425 нм, намечается пик на длине волны 370 нм, который уже явно наблюдается на спектре после отжига при 800°С [20]. Этот пик соответствует

экситонной люминесценции в фазе оксида цинка ZnO [21]. Иначе говоря, после отжига при 800°С в пленке нитрида кремния, легированной цинком и кислородом, синтезируется фаза оксида цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После имплантации вблизи поверхности пленки нитрида кремния были синтезированы субмикронные частицы металлического Zn со средним размером в пределах 50–100 нм. В процессе последовательных отжигов в аргоне в диапазоне 400–800°С происходило превращение фазы металлического Zn в фазу, содержащую положительно заряженный ион цинка: ZnO или,

возможно, Zn_2SiO_4 . После отжига при 700°C Zn-содержащие субмикронные частицы имели средний размер 117 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОРЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” – НИИСИ по теме № FNEF-2024-0001 и частично в рамках гос. задания ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S.* Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley. Chichester, 2011.
2. *Zain J.H., Ramkumar J., Sankaran C., Tyagi A.K.* // Separation Science Technology. 2019. V. 55. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1617746>
3. *Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatiev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205206>
4. *Liu Y.X., Liu Y.C., Shen D.Z., Zhong G.Z., Fan X.W., Kong X.G., Mu R., Henderson D.O.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
5. *Urfa Yalçın, Çorumlu Vahit, Altındal Ahmet* // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 264. P. 124473.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124473>
6. *Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kaus N.H.M., Ann L.C., Bakhori S.K.M., Habsah H., Dasmawati M.* // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.
<https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
7. *Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P.* // Intern. J. Innov. Res. Sci. Engineer. Technol. 2014. V. 3. P. 8601.
8. *Smestad G.P., Gratzel M.* // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
9. *Atekura H., Takeda Y., Kishimoto N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.003>
10. *Yang J., Liu X., Yang L., Wang Y., Zhang Y., Lang J., Gao M., Wei M.* // J. Alloys and Comp. 2009. V. 485. P. 743.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.070>
11. *Shen Y., Li Z., Zhang X., Zhang D., He W., Xue Y., Gao Y., Zhang X., Wang Z., Liu C.L.* // Optical. Mater. 2010. V. 32. № 9. P. 961.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.033>
12. *Zatsepin D., Zatsepin A., Boukhalov D.W., Kurmaev E.Z., Pchelkina Z.V., Gavrilov N.V.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 432 (part B). P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.002>
13. *Tereshchenko A.N., Privezentsev V.V., Firsov A.A., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Voronova M.I.* // J. Surf. Investig.: X-ray, Synchr. Neutr. Techniq., 2023. V. 17. P. 1232.
<https://doi.org/10.1134/S1027451023060198>
14. Gwyddion. <http://gwyddion.net/>.
15. <https://simnra.org>.
16. SRIM. <https://srim.org>.
17. *Claverie A., Bonafos C., Omri M., De Mauduit B., Ben Assayag G., Martinez A., Alquier D., Mathiot D.* // MRS Online Proceedings Library. 1996. V. 438. P. 3.
18. *Bregolin F.L., Behar M., Sias U.S., Moreira E.C.* // Nucl. Instr. and Meth. B. 2009. V. 267 (8–9). P. 1314.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.038>
19. *Гриценко В.А.* // УФН. 2012. Т. 182 (5). С. 531.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205d.0531>
20. *Atekura H., Sakuma Y., Kono K., Takeda Y., Kishimoto N., Buchal Ch.* // Physica B: Condensed Matter. 2006. V. 376–377. P. 760.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.190>
21. *Ozgur U., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
<https://doi.org/10.1063/1.1992666>

Study of Silicon Nitride Film after Zn/O Implantation

V. V. Privezentsev^{1,*}, A. A. Firsov¹, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin², D. A. Kiselev³,
S. S. Starukhina³, A. N. Tereshchenko⁴

¹*Research Institute for System Analysis of the National Scientific Center Kurchatov Institute, Moscow, 117218 Russia*

²*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

³*MISIS University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia*

⁴*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: v.privezentsev@mail.ru*

The results of a study of submicron particles formation at the interface of a Si₃N₄ film on a Si substrate are presented. The silicon nitride film was implanted with ⁶⁴Zn⁺ ions with a dose of 5×10^{16} cm⁻², energy of 60 keV and ¹⁶O⁺ ions with a dose of 7×10^{16} cm⁻², energy of 20 keV. The Si₃N₄ film was preliminary deposited on a silicon substrate using the gas-phase method. Then the implanted samples were annealed in Ar in steps of 100°C for 1 hour at each step in the temperature range of 400–800°C. The profiles of the implanted impurity were studied using Rutherford backscattering spectroscopy. The surface morphology of the samples was studied using scanning probe microscopy in trapping mode.

Keywords: silicon, Si₃N₄ film, Zn/O implantation, submicron particles, annealing, Ar, zinc oxide.