

Получение слоев нанокристаллического кремния методом стимулированного плазмой осаждения (PECVD) из газовой фазы тетрафторида кремния

П. Г. Сенников, С. В. Голубев, В. И. Шашкин⁺, Д. А. Пряхин⁺, М. Н. Дроздов⁺, Б. А. Андреев⁺, Ю. Н. Дроздов⁺,
А. С. Кузнецов*, Х.-Й. Поль[∇]

Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

⁺*Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия*

**ЗАО “Астор”, 188663 пос. Кузьмолковский, Ленинградская область, Россия*

[∇]*VITCON Projectconsult GmbH, D-07743 Jena, Germany*

Поступила в редакцию 2 декабря 2008 г.

Сообщается о результатах получения слоев кремния методом плазмохимического осаждения в системе тетрафторид кремния – водород. Образцы исследованы методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии. По фазовому составу слои представляют собой нанокристаллический кремний с размером кристаллических областей от 3 до 9 нм в зависимости от условий проведения процесса. Образцы обладают интенсивной фотолюминесценцией при комнатной температуре.

PACS: 52.77.Dq, 61.46.Nk, 73.63.Bd, 81.07.Bc

Проявляемый в последнее время повышенный интерес к нанокристаллическим материалам (порошкам, пленкам, кристаллам, внедренным в диэлектрические матрицы) обусловлен широкими перспективами их практического применения. Основанием для этого служат их необычные свойства, обусловленные квантоворазмерными ограничениями и поверхностными эффектами. Особое место среди нанокристаллических материалов занимает кремний, поскольку этот материал является основой современной микроэлектроники, и обнаруженные у него новые свойства, в частности, способность к люминесценции при комнатной температуре, могут быть естественным образом использованы в уже существующих устройствах [1]. В частности, наноструктуры на основе кремния перспективны или уже используются для изготовления тонкопленочных транзисторов в жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементов [2–4] и других устройств. Имеются также сообщения о перспективности использования биосовместимого и экологически безопасного нанокристаллического кремния в биологии и медицине [5, 6]. В связи с этим, существует большая потребность в оптимизации имеющихся и создании новых технологий получения нанокристаллического кремния и структур на его основе, характеризующихся высокой эффективностью, производительностью и воспроизводимостью. Метод плазмохимического осаждения из

газовой фазы (PECVD) относится к числу наиболее востребованных для получения нанокристаллического кремния. Выполнение указанных выше условий в рамках данного метода в значительной степени определяется типом используемого исходного летучего кремнийсодержащего вещества. Работы последних лет показали [7, 8], что применение для этой цели относительно безопасных фторсиланов (тетрафторида кремния, а в перспективе, вероятно, дифторсилана [9]), вместо традиционно применяемого взрыво- и пожароопасного силана, позволяет получать высококачественные слои с хорошими потребительскими свойствами. Вместе с тем, оптимизация и развитие процессов PECVD на основе фторсиланов в сторону повышения скорости осаждения слоев при сохранении их качества [10] продолжает оставаться актуальной задачей.

В настоящей работе была предпринята попытка получения слоев кремния методом PECVD из плазменного разряда в смеси тетрафторида кремния и водорода. Использовалась установка для проведения процессов плазмохимического травления/осаждения PlasmaLab 80Plus (Oxford Instruments, Великобритания).

Осаждение слоев проводилось на подложках из кремния (111) и сапфира. В экспериментах использовался тетрафторид кремния чистотой 99.99% (компания “Астор”, Россия) и водород, подвергнутый диф-

фузионной очистке на палладиевом фильтре. Процессы проводились при давлении в реакторе 20–25 мторр и потоке тетрафорида кремния 4.5 с.см в условиях индуктивно-связанного плазменного разряда с частотой 13.56 МГц и мощностью 250–300 Вт. Ниже обсуждаются результаты двух экспериментов. В эксперименте № 1 мощность разряда составляла 300 Вт, поток водорода 40 с.см (соотношение потоков SiF_4 и водорода 1:9). В эксперименте № 2 мощность разряда была 250 Вт, поток водорода 50 с.см (соотношение потоков SiF_4 и водорода 1:11). Предполагается, что отработанные режимы осаждения будут положены в основу конструкции специализированных установок, предназначенных для высокоскоростного получения слоев кремния природного и изотопномодифицированного состава.

Фазовый состав получаемых пленок определялся методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-4, монохроматор $\text{Ge}(400)$, излучение $\text{CuK}\alpha_1$), и было показано, что образующиеся в результате осаждения из газового разряда слои действительно имеют явно выраженную кристаллическую структуру. В спектрах на рис.1 для слоев, полученных на

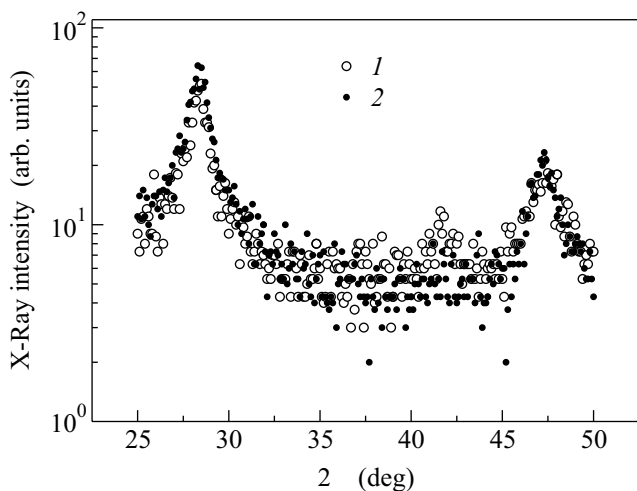


Рис.1. Спектры рентгеновской дифракции слоев nc-Si на сапфире (1) и кремнии (2). Пики монокристаллической подложки не проявляются за счет поворота образца

сапфире и кремнии в эксперименте № 1, регистрируются интенсивные максимумы, отвечающие $\text{Si}(111)$ при 28.40° и $\text{Si}(220)$ при 47.30° . Используя формулу Шерера, по величине полуширины пика $\text{Si}(111)$ были оценены размеры блоков когерентного рассеяния, и размер кристаллических областей составил 3–4 нм.

Дополнительное подтверждение образования нанокристаллов было получено из анализа спектров комбинационного рассеяния, зарегистрированных на

приборе ДФС-52 при возбуждении на длине волны 514 нм Ar^+ -лазером при комнатной температуре. На рис.2 приведены спектры слоев из экспериментов № 1

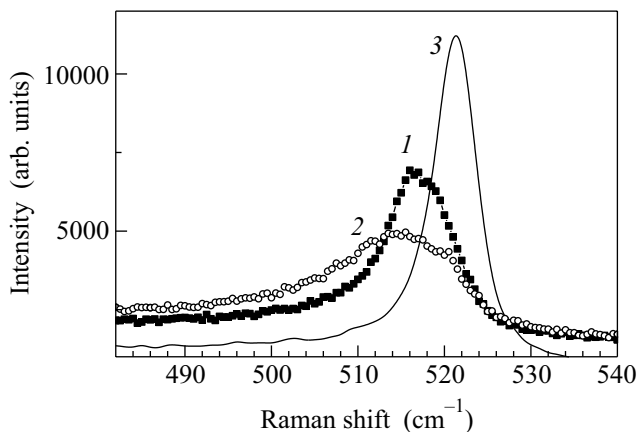


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния образцов, полученных в эксперименте № 1 (1 – подложка Si, 2 – подложка Al_2O_3) и эксперименте № 2 (3 – подложка Si)

и № 2. В области $514\text{--}516\text{ см}^{-1}$ регистрируется полоса нанокристаллического кремния, имеющая различную интенсивность и полуширину для подложек из Al_2O_3 и Si. Она смещена на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$ относительно полосы оптического фонона при 522 см^{-1} монокристаллического кремния (подложки). Из этого сдвига, согласно [11], можно оценить размер кристаллов, равный 2–3 нм. Плечо в области $480\text{--}490\text{ см}^{-1}$ соответствует оптическим переходам в аморфном кремнии [12]. Из этого рисунка видно, что доля кристаллической фазы в слое, выращенном на сапфировой подложке, сопоставима с долей аморфной фазы. Судя по интенсивности и полуширине ($5\text{--}6\text{ см}^{-1}$ против $8\text{--}17\text{ см}^{-1}$), кристаллическое совершенство слоя, полученного в эксперименте № 2, весьма высокое, что подтверждают и данные рентгеновской дифракции. Характерный размер нанокристаллов для него равен 6–9 нм.

Одним из наиболее важных и интересных свойств нанокристаллического кремния является его способность поглощать и излучать (люминесцировать) в видимой и ближней ИК областях при комнатной температуре [13]. Максимум широкой (полуширина до 0.5 эВ) полосы фотолюминесценции (ФЛ) смещен вследствие квантоворазмерных эффектов в сторону более высоких энергий по сравнению с положением полосы ФЛ массивного кремния ($\sim 1.09\text{ эВ}$ при полуширине $\sim 0.1\text{ эВ}$ [14]). При этом, в зависимости от морфологии кристаллического ансамбля, смещение этого максимума может достигать зеленой области спектра (2.2–2.4 эВ). Спектры ФЛ полученных

нами слоев регистрировались в области длин волн от 1.7 до 0.7 мкм с помощью фурье-спектрометра BOMEM DA3 с охлаждаемым германиевым детектором. Возбуждение люминесценции осуществлялось лазером Nd⁺YAG (“Spectra-Physics”) на длине волны 532 нм с максимальной выходной мощностью до 2 Вт. Мощность лазерного излучения определялась с помощью измерителя мощности Ophir 3A. Наиболее интенсивная ФЛ наблюдалась для слоев, выращенных в эксперименте № 2 с размерами нанокристаллов 6–9 нм. Вид этой полосы с максимумом при 890 нм (1.39 эВ) и полушириной 0.233 эВ показан на рис.3.

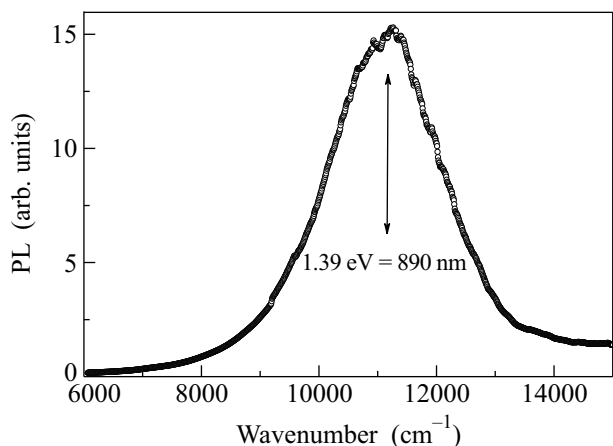


Рис.3. Спектр фотолюминесценции слоя кремния, полученного в эксперименте № 2 при комнатной температуре

Для качественного определения некоторых примесей в пленках нанокристаллического кремния были использованы методы ИК спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Спектры пропускания в диапазоне от 370 до 10000 см⁻¹ записывались с помощью вакуумного фурье-спектрометра VERTEX 80V производства фирмы “BRUKER”. Анализ элементного состава методом ВИМС проводился на приборе TOF.SIMS-5 производства фирмы IONTOF. Для послойного анализа использовалась ионная пушка с ионами O₂⁺ (энергией 2 кэВ, током в пучке 500 нА, диаметром пучка 100 мкм) либо с ионами Cs⁺ (2 кэВ, 300 нА, 50 мкм). Эти пучки сканировались в растре 250 · 250 мкм². Судя по ИК спектрам, в образцах достаточно велико содержание кислорода (полоса при 1100 см⁻¹). Принимая во внимание, что в экспериментах использовался высокочистый тетрафторид кремния (99.99%), поступление следов кислорода в виде примесей (например, гексафтордисилоксана) из

этого газа можно исключить. Наличие интенсивных линий кислорода можно связать с частичным окислением тонких, сильно фторированных слоев кремния при хранении на воздухе. Кроме этого, наблюдаются полосы в областях 623, 900 и 2105 см⁻¹, которые могут быть отнесены к колебаниям SiH_x и SiF_x (наиболее интенсивная полоса SiF при 1015 см⁻¹, вероятно, перекрывается с “кислородной” полосой) [15, 16].

Судя по данным ВИМС, полученных с помощью O₂⁺ и Cs⁺-пушек, в слоях доминируют примеси водорода и фтора (что объяснимо), кислорода, углерода, бора. Характерное распределение некоторых из этих примесей по глубине приведено на рис.4. Типичная толщина получаемых пленок составляет 2 мкм.

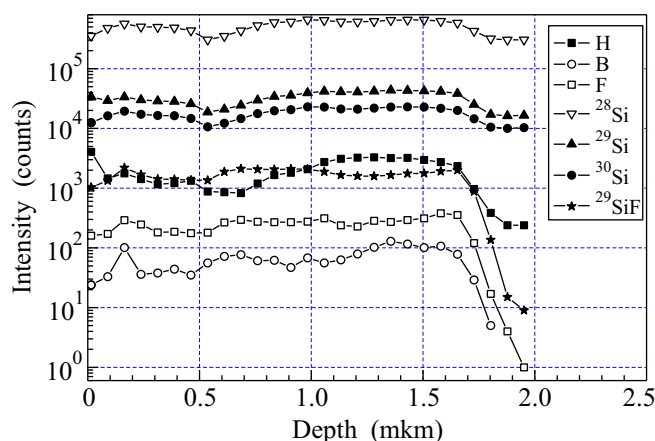


Рис.4. Распределение элементов в слое кремния, полученном в эксперименте № 2 (распыление ионами O₂⁺)

Таким образом, методом PECVD из смеси тетрафторида кремния и водорода были получены слои нанокристаллического кремния на подложках из Al₂O₃ и монокристаллического кремния толщиной до 2 мкм, характеризующиеся интенсивной фотолюминесценцией с максимумом при 890 нм при комнатной температуре. Показана возможность формирования нанокристаллической фазы кремния непосредственно в процессе осаждения, без дополнительного отжига слоев. Работа поддержана МНТЦ (грант № 3736), Российским фондом фундаментальных исследований (# 08-08-12076-офи).

1. Н. Н. Герасименко, Ю. Н. Пархоменко, *Кремний – материал нанотехнологий*, М.: Техносфера, 2007.
2. G. Q. Ding, W. Z. Shen, M. J. Zheng et al., *J. Cryst. Growth.* **283**, 339 (2005).
3. M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, and D. Chateigner, *J. Appl. Phys.* **97**, 34307 (2005).

4. J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti et al., *Thin Solid Films*. **511-512**, 163 (2006).
5. M. Archer, M. Christophersen, and P. M. Fauchet, *Biomed. Microdevices*. **63**, 203 (2004).
6. M. Hiruoka, K. Sato, and K. Hirakuri, *J. Appl. Phys.* **102**, 024308 (2007).
7. M. Losurdo, R. Rizzoli, C. Summonte et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 2408 (2000).
8. S. Kasouit, S. Kumar, R. Vanderhaghen et al., *J. Non-Cryst. Solids*. **299-302**, 113 (2002).
9. G. Cicala, G. Bruno, and P. Cappezuto, *Pure and Appl. Chem.* **68**, 1143 (1996).
10. Y. Djeridane, A. Abramov, and P. Roca I Cabarrocas, *Thin Solid Films*. **515**, 7451 (2007).
11. V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 1921 (1999).
12. M. H. Brodsky, in *Light Scattering in Solids I*, Ed. M. Cardona, Berlin, Springer-Verlag, 1983, p. 210.
13. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polissi, and F. Koch, *Phys. Stat. Sol.(b)* **215**, 871 (1999).
14. L. T. Canham, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 363 (1986).
15. A. A. Langford, M. L. Fleet, A. J. Nelson et al., *J. Appl. Phys.* **65**, 5154 (1989).
16. A. A. Langford, B. P. Nelson, M. L. Fleet, and R. S. Crandall, *Phys. Rev. B* **42**, 7245 (1990).