

Получение слоев нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением 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 химии высокочистых веществ Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

[‡] Институт прикладной физики Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

⁺ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

^{*} ЗАО „Астор“,
188663 пос. Кузьмоловский, Ленинградская область, Россия

[•] VITCON Projectconsult GmbH,
D-07743, Jena, Germany

(Получена 27 ноября 2008 г. Принята к печати 8 декабря 2008 г.)

Сообщается о результатах получения слоев кремния на различных подложках методом плазмохимического осаждения в системе тетрафторид кремния–водород. Сняты спектры излучения плазмы в этой системе. Образцы исследованы методами рентгеновской дифракции и вторичной ионной масс-спектрометрии. Проведено морфологическое изучение поверхности, получены спектры комбинационного рассеяния, спектры пропускания в инфракрасном диапазоне и спектры фотолуминесценции. По фазовому составу слои представляют собой нанокристаллический кремний с размером блоков когерентного рассеяния от 3 до 9 нм в зависимости от условий проведения процесса и обладают интенсивной фотолуминесценцией при комнатной температуре.

PACS: 61.46.Hk, 81.07.Bc

1. Введение

Нанокристаллический кремний (*nc*-Si) со средним размером зерна менее 10 нм относится к материалам, в которых реализуются квантово-размерные эффекты, что делает его перспективным для развития современных тенденций не только в электронике и оптоэлектронике, но также в биологии и медицине [1–5]. Кроме того, имеются основания полагать, что наноструктурированные пленки кремния позволят значительно повысить эффективность структур, преобразующих энергию Солнца в электрическую [6]. Разработано большое количество методов получения слоев нанокристаллического кремния: анодное окисление кристаллического кремния (*c*-Si) и формирование пористого кремния [7], распыление [8] и испарение [9] кремния, синтез в ионном пучке [10], термическая кристаллизация пленок аморфного кремния (*a*-Si) [11] или обогащенных кремнием оксидных пленок [12].

В отличие от вышеперечисленных, плазмохимический метод, или метод стимулированного плазмой химического осаждения из газовой фазы (PECVD), позволяет получать слои *nc*-Si с высокой долей кристаллической фазы [13], что и определяет его интенсивное излучение [14–18]. Он малочувствителен к выбору подложек и хорошо совместим со стандартными кремниевыми технологиями. Начиная с первых работ по получению

аморфного, поликристаллического, а затем и нанокристаллического кремния методом PECVD в качестве исходного кремнийсодержащего прекурсора применялся силан SiH₄ в смеси с водородом [19–21]. Например, в работе [21] с использованием смеси силана с водородом были получены пленки Si:H как с аморфной структурой, так и с долей нанокристаллической фазы x_c до 60%, с размерами кристаллов от 3.7 до 6.0 нм и содержанием водорода 30–35 ат%. Авторы показали, что коэффициент поглощения в видимом оптическом диапазоне увеличивается практически на порядок при переходе к наноструктурированному материалу и увеличении доли кристаллической фазы. В связи с этим весьма логичным является стремление исследователей к разработке технологии получения материала с максимальной величиной x_c и однородным распределением по размерам кристаллов. Основной механизм формирования пленок с тем или иным фазовым составом связан с протеканием параллельных реакций осаждения и травления в плазме вблизи состояния химического равновесия прямой и обратной реакций, а также с различием в скоростях травления кристаллической и аморфной фаз. Поэтому в такой системе имеются принципиальные ограничения на увеличение доли кристаллической фазы. В случае использования смеси SiH₄/H₂ эффект травления связан с бомбардировкой поверхности радикалами SiH_{*x*} и H, что при избыточной кинетической энергии за счет постоянного смещения приводит к торможению роста, вытравливанию аморфной фазы (где связи Si–Si слабее)

[¶] E-mail: sen@ihps.nnov.ru
Fax: +7(831)4625666

и увеличению плотности нуклеации кристаллитов [21]. Кроме того, эта технология требует относительно высоких рабочих давлений (до нескольких Торр) и относительно высокой температуры подложки (до 500°C). В дальнейшем было показано, что введение в газовую смесь фторсодержащего компонента, например тетрафторида кремния (SiF₄), позволяет заметно повысить кристаллическое качество слоев [20]. Материал, получаемый с использованием подобной технологии, сильно отличается от гидрогенизированного аналога *nc*-Si:H вследствие различных условий роста пленки и более сложного химического состава. Во-первых, при использовании фторсодержащего компонента значительно увеличивается вклад реактивного ионного травления различными радикалами — SiF_x, F и SiH_xF_y, селективного по отношению к аморфному кремнию [13,20,22]. При достижении определенного режима пленка подвергается сильной бомбардировке, которая способствует формированию прежде всего кристаллической фазы. При этом может происходить стравливание слабо связанных атомов кремния, что оставляет меньше свободных связей для насыщения водородом. Вторая причина заключается как в присутствии химически связанных с кремнием атомов фтора, так и в возможном включении фтора в процесс роста в форме SiF₄ или фторсиланов в матрицу нанокристаллического кремния. Из-за сильной электроотрицательности связь Si–F имеет более ионный характер, что, учитывая также небольшие размеры атома фтора, приводит к меньшей величине внутреннего напряжения в кристалле [23]. В целом механизм осаждения слоев различного кристаллического качества из смесей SiF₄ с водородом изучен недостаточно, а для получения слоев нанокристаллического кремния такие смеси используются достаточно редко.

Цель настоящей работы состояла в получении методом PECVD слоев *nc*-Si, исследовании их структуры и некоторых свойств.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного вещества в опытах по получению слоев природного изотопного состава использовался тетрафторид кремния чистотой 99.99% (компания „Астор“, Россия) и водород, подвергнутый диффузионной очистке на палладиевом фильтре. Слои кремния осаждались на сапфировой и кремниевой (111) подложках. Температура подложек при осаждении не превышала 150°C. Процессы проводились на установке плазмохимического травления/осаждения PlasmaLab80Plus (Oxford Instruments, Yatton, UK). Давление в реакторе составляло 20–25 мТорр, поток тетрафторида кремния 4.5 сссм. Осаждение осуществлялось в условиях индуктивно-связанного плазменного разряда с частотой 13.56 МГц и мощностью 250–300 Вт. Далее обсуждаются результаты двух экспериментов. В эксперименте 1 мощность разряда составляла 300 Вт, поток водоро-

да 40 сссм (соотношение потоков SiF₄ и водорода 1:9). В эксперименте 2 мощность разряда была 250 Вт, поток водорода 50 сссм (соотношение потоков SiF₄ и водорода 1:11). Предполагается, что отработанные таким образом режимы осаждения будут положены в основу конструкции специализированных установок, предназначенных для высокоскоростного получения слоев кремния природного и изотопно-модифицированного составов.

Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда изучались в области длин волн $\lambda = 175–800$ нм с разрешением 0.2 нм с помощью монохроматора Jobin Yvon HR-640. В качестве приемника использовался фотоумножитель фирмы Hamamatsu с рабочим напряжением 700 В, время накопления сигнала 1 с. Излучение выводилось из реактора через сапфировое окно, а затем заводилось в волоконный световод.

Морфология поверхности осажденных слоев исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью АСМ-микроскопа Solver P4 NT-MDT. Спектры рентгеновской дифракции изучались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, излучение CuK α . Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) слоев регистрировались при комнатной температуре на измерительном комплексе на базе спектрографа ДФС-52 при возбуждении на длине волны 514 нм Ar⁺-лазером. Спектры пропускания слоев в инфракрасном (ИК) диапазоне от 370 до 10 000 см⁻¹ записывались с помощью вакуумного фурье-спектрометра VERTEX 80V „BRUKER“. Для регистрации спектров фотолюминесценции (ФЛ) слоев в области длин волн от 1.7 до 0.7 мкм использовался фурье-спектрометр BOMEM DA3 с охлаждаемым германиевым детектором. Возбуждение люминесценции осуществлялось лазером YAG:Nd („Spectra-Physics“) на длине волны 532 нм с максимальной выходной мощностью до 2 Вт. Мощность лазерного излучения определялась с помощью измерителя мощности Ophir 3A.

Элементный состав образцов Si определялся методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOFSIMS-5 (компания IONTOF). В установке TOFSIMS применен времяпролетный масс-анализатор, для анализа используются ионы Bi⁺ с энергией 25 кэВ, ток пучка 1 пА, длительность импульса 1 нс, частота повторения до 50 кГц, диаметр пучка 3 мкм, анализ проводится в растре 75 × 75 мкм. Для послойного анализа дополнительно используется ионная пушка с ионами O₂⁺, энергией 2 кэВ, током в пучке 500 нА, диаметром пучка 100 мкм, либо ионами Cs⁺ — 2 кэВ, 300 нА, 50 мкм. Этими пучками осуществляется сканирование в растре 250 × 250 мкм. Анализируемые образцы являются диэлектрическими, поэтому дополнительно использовалась низкоэнергетическая электронная пушка для нейтрализации заряда. Абсолютная калибровка скорости и глубины послойного распыления проводилась путем последующего анализа формы и глубины кратера на поверхности образцов на интерференционном микроскопе Talysurf.

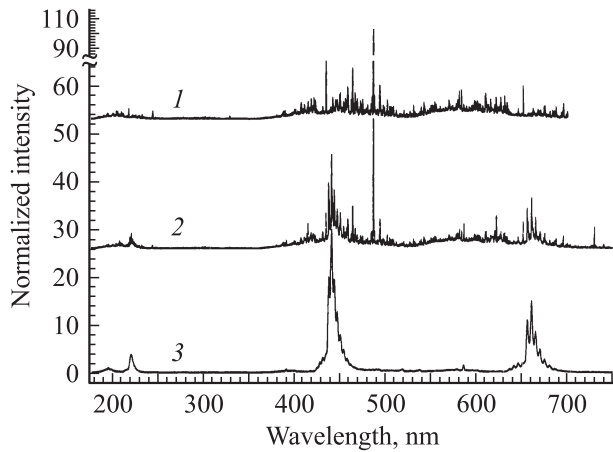


Рис. 1. Спектры излучения плазменного разряда в водороде (1), смеси водорода и тетрафторида кремния (2) и чистого тетрафторида кремния (3).

3. Результаты и обсуждение

Характерный спектр излучения плазмы SiF_4 в отсутствие и при наличии водорода представлен на рис. 1. Детальное его обсуждение будет сделано отдельно. Здесь отметим ряд существенных особенностей. В отсутствие водорода в спектре регистрируются линии при 194.7, 220, 390.4, 440.6 (очень сильная), 585.7 и 660 нм. В присутствии водорода интенсивность линий при 220, 440.6 и отчасти 660 нм немного возрастает и появляются новые особенности при 206, 420, 460–650 и 680–750 нм. Сравнение полученных данных с имеющимися публикациями по этому вопросу [23–25] позволяет предположить, что сильная линия при 440.6 нм относится к радикалу SiF , при 390.4 — к радикалу SiF_2 , при 658 нм — к атомам H. Отнесение линии при 220 нм к радикалу SiF_3 требует осторожности, поскольку максимум испускания этого фрагмента лежит в области 220–250 нм [23,25]. Разряд в смеси с водородом приводит к сильной эмиссии, отвечающей водороду (наиболее характерна линия $\text{H}\beta$ при 486.13 нм), а также появлению ряда линий в области 420–440 нм, обусловленных эмиссией с участием фрагментов SiH , а также, вероятно, фторсилановых радикалов. Причина появления максимума при 206 нм пока не понятна. Линий, соответствующих свободным радикалам F (703.75 нм) и Si (504.1, 505.6 нм), найдено не было. Спектр излучения разряда в водороде помимо линий, соответствующих линиям $\text{H}\alpha$ (656.3 нм) и $\text{H}\beta$ (486.13 нм), содержит ряд других линий, относительно небольшой интенсивности, которые, по-видимому, относятся к линиям люминесценции под действием ультрафиолета конструкционных материалов керамической трубы реактора. Более подробное изучение эмиссионных спектров плазмы в этой системе позволит использовать метод оптической спектроскопии для контроля условий осаждения, как это было предложено в [23].

Методом рентгеновской дифракции было показано, что образующиеся в результате осаждения из газового

разряда слои действительно имеют явно выраженную кристаллическую структуру. В спектрах на рис. 2 для слоев, полученных на сапфире и кремнии в эксперименте 1, регистрируются интенсивные максимумы, отвечающие Si (111) при 28.4° и Si (220) при 47.3° . Используя формулу Шерера, можно по величине ширины пика Si (111) оценить средний размер блоков когерентного рассеяния, который составил 3–4 нм.

Дополнительное подтверждение образования нанокристаллов было получено из анализа спектров комбинационного рассеяния. На рис. 3 приведены спектры КРС слоев из экспериментов 1 и 2. В области $514\text{--}516\text{ см}^{-1}$ регистрируется полоса нанокристаллического кремния, имеющая различную интенсивность и ширину для образцов на подложках из Al_2O_3 и Si. Она смещена на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$ относительно полосы оптического фона при 522 см^{-1} монокристаллического кремния (подложки). Из этого сдвига можно, согласно [26], оценить размер кристаллов, он оказался равным 2–3 нм. Плечо в

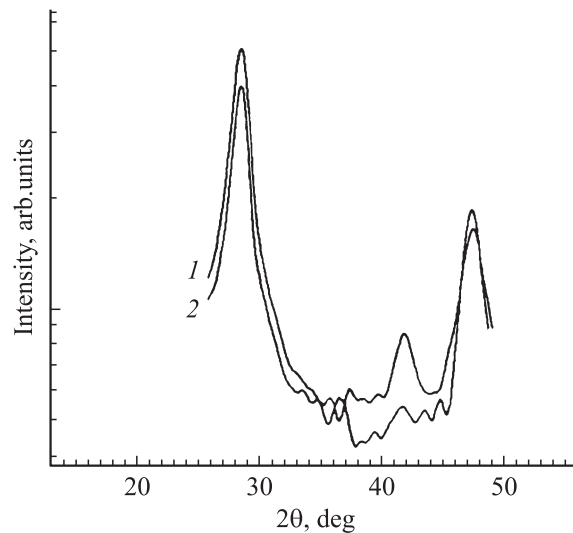


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции слоев *nc*-Si на сапфире (1) и кремнии (2). Пики монокристаллической подложки не проявляются за счет поворота образца.

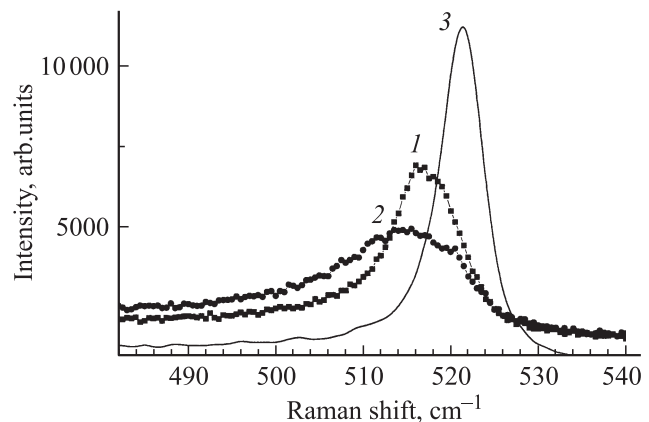


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов, полученных в экспериментах 1 (1 — подложка Si, 2 — подложка Al_2O_3) и 2 (3 — подложка Si).

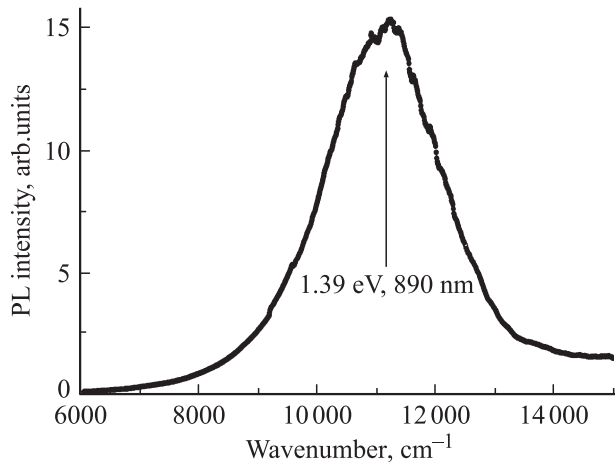


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции при комнатной температуре слоя кремния, полученного в эксперименте 2.

области $480\text{--}490\text{ см}^{-1}$ соответствует оптическим переходам в аморфном кремнии [27]. Из этого рисунка видно, что доля кристаллической фазы в слое, выращенном на сапфировой подложке, сопоставима с долей аморфной фазы. Кристаллическое качество слоев, выращенных на кремниевой подложке, более высокое. При этом, судя по интенсивности и ширине на половине высоты ($5\text{--}6$ против $8\text{--}17\text{ см}^{-1}$), кристаллическое качество слоя в эксперименте 2 выше, чем в эксперименте 1, что подтверждают и данные рентгеновской дифракции. Характерный размер нанокристаллов для него равен $6\text{--}9\text{ нм}$.

По результатам морфологического исследования поверхности полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии, неоднородность осажденных слоев по высоте составляет несколько десятков нанометров.

Одним из наиболее важных и интересных свойств нанокристаллического кремния является его способность люминесцировать в видимой и ближней инфракрасной областях спектра при комнатной температуре [28]. Максимум широкой (ширина на половине интенсивности до 0.5 эВ) полосы ФЛ смещен вследствие квантово-размерных эффектов в сторону более высоких энергий по сравнению с положением полосы ФЛ массивного кремния ($\sim 1.09\text{ эВ}$ при ширине $\sim 0.1\text{ эВ}$ [29]). При этом в зависимости от морфологии кристаллического ансамбля возможно смещение максимума в зеленую область спектра ($2.2\text{--}2.4\text{ эВ}$). В нашем случае наиболее интенсивная ФЛ наблюдалась для слоев, полученных в эксперименте 2 с размерами нанокристаллов $6\text{--}9\text{ нм}$. Вид этой полосы с максимумом при 890 нм (1.39 эВ) и шириной на половине высоты 0.233 эВ приведен на рис. 4.

В спектре пропускания образцов в инфракрасном диапазоне, представленном на рис. 5, доминирует полоса поглощения при 1103 см^{-1} , относящаяся к связанному с атомами Si кислороду. Эта полоса не может быть отнесена к локальным колебаниям Si–O–Si (1107 см^{-1}), характерным для кислорода в монокристаллическом

кремнии, поскольку отсутствует полоса с максимумом на 515 см^{-1} , и относится, по-видимому, к SiO_2 -подобным преципитатам [30]. Принимая во внимание тот факт, 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 того, наблюдаются полосы при 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) [31,32]. Полосы с максимумами при 2280 и 455 см^{-1} наблюдаются впервые.

Важную информацию об элементном составе изученных образцов позволяет получить метод ВИМС. На рис. 6 приведены данные о распределении изотопов кремния и некоторых элементов по глубине структур из эксперимента 2, полученные методом ВИМС при использовании O_2^+ -пушки. Как видно, для них характерно повышенное содержание водорода и фтора. Содержа-

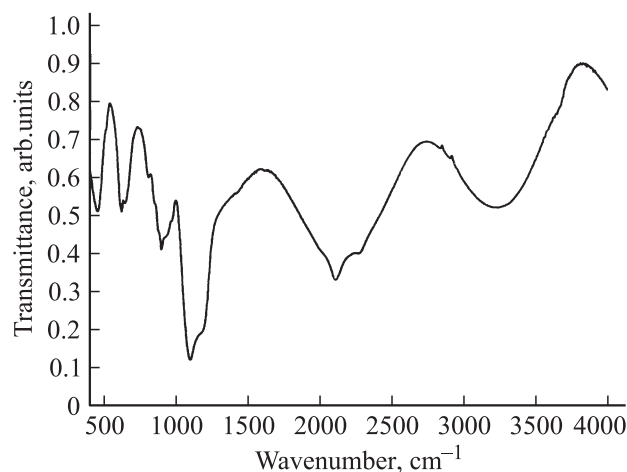


Рис. 5. Спектр пропускания образца на подложке из кремния в ИК диапазоне.

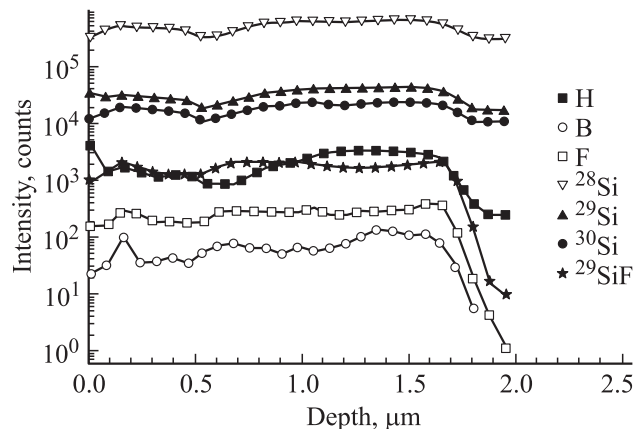


Рис. 6. Распределение элементов в слое кремния, полученном в эксперименте 2 (распыление ионами O_2^+).

ние этих и других элементов (всего контролировалось более 10 примесей) резко уменьшается на глубине травления ~ 2 мкм, т.е. на границе слой–подложка. Интересно отметить также резкое уменьшение на границе слой–подложка концентрации фрагментов SiF (в качестве примера приведено распределение ^{29}SiF). Следовательно, фтор в образующемся слое находится как в свободном, так и связанном с кремнием виде, что находит подтверждение в ИК спектре.

4. Заключение

Таким образом, методом PECVD из смеси тетрафторида кремния и водорода были получены слои нанокристаллического кремния толщиной ~ 2 мкм на подложках из Al_2O_3 и монокристаллического кремния, характеризующиеся интенсивной фотолуминесценцией с максимумом при 890 нм при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (грант № 3736), РФФИ (грант № 08-08-12076-офи), Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.513.12.0049 от 2008 г.).

Список литературы

- [1] Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. *Кремний — материал нанотехнологий* (М., Техносфера, 2007).
- [2] G.Q. Ding, W.Z. Shen, M.J. Zheng, W.L. Xu, Y.L. He, Q.X. Guo. *J. Cryst. Growth*, **283**, 339 (2005).
- [3] M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner. *J. Appl. Phys.*, **97**, 34 307 (2005).
- [4] M. Archer, M. Christophersen, P.M. Fauchet. *Biomed. Microdevices*, **63**, 203 (2004).
- [5] M. Hiruoka, K. Stato, K. Hirakuri. *J. Appl. Phys.*, **102**, 024 308 (2007).
- [6] J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, N. Buffet. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 163 (2006).
- [7] T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990); M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 197 (1999).
- [8] S. Furukawa, T. Miyasato. *Phys. Rev. B*, **38**, 5726 (1988).
- [9] L.N. Dinh, L.L. Chase, M. Baloch, W.J. Siekhaus, F. Wooten. *Phys. Rev. B*, **54**, 5029 (1996).
- [10] M.L. Brongersma, P.G. Kick, A. Polman, K.S. Min, A. Atwater. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 351 (2000).
- [11] X. Zhao, O. Scoenefeld, J. Kusano, Y. Aoyagi, T. Sugano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L469 (1994).
- [12] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, C.W. Pitt. *J. Appl. Phys.*, **79**, 9291 (1996).
- [13] G. Cicala, P. Capezzuto, G. Bruno. *Thin Sol. Films*, **337**, 59 (1999).
- [14] S. Veprek, F.-A. Sarott, M. Rueckschloss. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137–138**, 733 (1991).
- [15] M. Otobe, T. Kanai, T. Ifuku, H. Yajimi, S. Oda. *J. Non-Cryst. Sol.*, **198–200**, 875 (1996).
- [16] E. Edelberg, S. Bergh, R. Naone, M. Hall, E.S. Aydil. *J. Appl. Phys.*, **81**, 2410 (1997).
- [17] M.-B. Park, N.-H. Cho. *Appl. Surf. Sci.*, **190**, 151 (2002).
- [18] A.M. Ali, S. Hasegawa. *Thin Sol. Films.*, **437**, 68 (2003).

- [19] D.W. Hess. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, 163 (1986).
- [20] P. Capezzuto, G. Bruno. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 633 (1998).
- [21] Y.-L. He, C.-Z. Yin, G.-X. Cheng, L.-C. Wang, X. Liu, G.Y. Hu. *J. Appl. Phys.*, **75**, 797 (1994).
- [22] G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala. *J. Appl. Phys.*, **69**, 7256 (1991).
- [23] A. Madan. In: *Topics in Appl. Phys.* (Springer, Berlin, 1984) v. 55. p. 245.
- [24] N. Mutsukura, M. Ohuchi, S. Satoh, Y. Machi. *Thin Sol. Films*, **109**, 47 (1983).
- [25] J. Ling-Fai Wang, C.N. Krishnan, J.L. Margrave. *J. Molecul. Spectr.*, **48**, 346 (1973).
- [26] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1921 (1999).
- [27] M.H. Brodsky. In: *Light Scattering in Solids I*, ed. by M. Cardona (Berlin, Springer-Verlag, 1983) p. 210.
- [28] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polissi, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 871 (1999).
- [29] L.T. Canham. *J. Phys. Chem. Sol.*, **47**, 363 (1986).
- [30] S.M. Hu. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5945 (1980).
- [31] A.A. Langford, M.L. Fleet, A.J. Nelson, S.E. Asher, J.P. Goral, A. Mason. *J. Appl. Phys.*, **65**, 5154 (1989).
- [32] A.A. Langford, B.P. Nelson, M.L. Fleet, R.S. Crandall. *Phys. Rev. B*, **42**, 7245 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Deposition of nanocrystalline silicon layers by the PECVD method from silicon tetrafluoride

P.G. Sennikov^{#‡}, S.V. Golubev[‡], V.I. Shashkin⁺, D.A. Pryakhin⁺, M.N. Drozdov⁺, B.A. Andreev⁺, Yu.N. Drozdov⁺, A.S. Kuznetsov^{*}, H.-J. Pohl[•]

[#] Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

[‡] Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

⁺ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

^{*} ASTOR j.s.c., 188663 Kuzmolovsky, Leningradskaya region, Russia

[•] VITCON Projectconsult GmbH, D-07743, Jena, Germany

Abstract The paper reports on the results of formation of silicon layers on different substrates by the PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) method in silicon tetrafluoride–hydrogen system. The plasma radiation spectra were registered for this system. The samples were investigated by the method of X-ray diffraction and secondary ion mass-spectrometry. Surface morphology was studied, spectra of Raman scattering, transmission spectra in infrared range and photoluminescence spectra have been obtained. With respect to phase composition the layers represent the nanocrystalline silicon with the size of blocks of coherent scattering from 3 to 9 nm depending upon the conditions of the process and have an intensive photoluminescence at room temperature.