

03;07;11;12

Импульсная магнитная обработка кремниевых подложек для осаждения тонких пленок методом пульверизации

© М.Н. Левин, В.Н. Семенов, А.В. Наумов

Воронежский государственный университет

E-mail: levin@lev.vsu.ru

Поступило в Редакцию 23 октября 2000 г.

Метод получения тонких пленок сульфидов металлов пульверизацией водных растворов тиокарбамидных комплексов соответствующих металлов на нагретые подложки дополнен предварительной обработкой полупроводниковых подложек импульсным магнитным полем. Дополнительная операция существенно снижает гидрофобность поверхности кремниевых пластин и обеспечивает осаждение качественных однородных пленок с высокой адгезией к подложке.

Метод получения тонких пленок распылением аэрозолей растворов на нагретые подложки (метод термической пульверизации) интенсивно разрабатывается и широко используется в настоящее время [1,2].

Метод пульверизации водных растворов тиокарбамидных комплексов металлов был успешно использован для получения люминесцирующих пленок сульфидов соответствующих металлов на подложках из кварцевого стекла и на пластинах окисленного кремния [3,4]. Полученные пленки характеризовались высоким качеством адгезии как к кварцевым подложкам, так и к кремниевым пластинам, покрытым двуокисью кремния. В то же время осаждение этих пленок на неокисленных кремниевых пластинах не было реализовано из-за высокой гидрофобности поверхности кристаллического кремния. Отсутствие смачиваемости кремниевой подложки распыляемым водным раствором препятствовало первичному зародышеобразованию при формировании тонкой пленки методом пульверизации.

В настоящей работе показана возможность снижения гидрофобности поверхности кристаллического кремния обработкой пластин импульсным магнитным полем и использования предварительной обработки кремниевых пластин импульсным магнитным полем для последующего

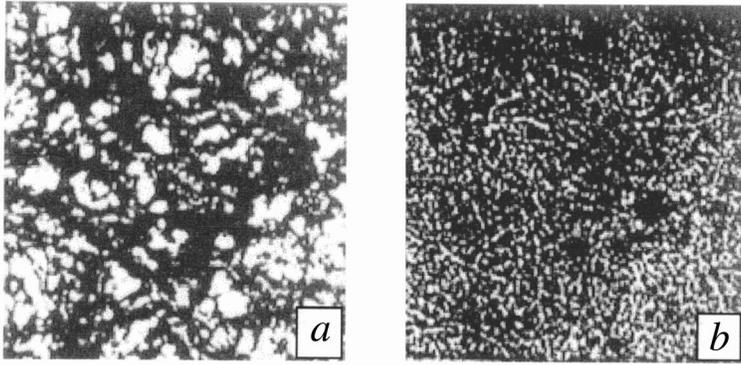


Рис. 1. Микрофотографии начальной стадии формирования пленок CdS на кремниевых пластинах: *a* — без обработки пластин импульсным магнитным полем; *b* — с предварительной обработкой кремниевых пластин импульсным магнитным полем ($\times 5000$).

формирования на них тонких пленок сульфидов металлов пульверизацией соответствующих водных растворов.

Обработка кремниевых пластин проводилась однополярными треугольными импульсами магнитного поля с амплитудой $B = 0.6$ Т, длительностью $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ с и частотой следования $t_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ с. Длительность обработки импульсным магнитным полем составляла 30 с. Обработка проводилась на воздухе при комнатной температуре за 48 h до осаждения пленок.

Тонкие пленки сульфидов металлов CdS, ZnS и $Cd_xZn_{1-x}S$, как нелегированных, так и легированных активаторами люминесценции Cu, Ag и Mn, осаждались распылением водных растворов нейтральных тиокарбамидных комплексов $Cd(N_2H_4CS)_2Cl_2$ и $Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2$ без добавок или с добавками солей меди, серебра и марганца соответственно на обработанные импульсным магнитным полем кремниевые подложки. Температура подложек при осаждении пленки составляла $T = 600$ К.

Из сравнения микрофотографий, представленных на рис. 1, видно, что предварительная обработка подложек Cz-Si импульсным магнитным полем обеспечивает формирование более однородных пленок. Полученный результат может быть обусловлен повышением плотности

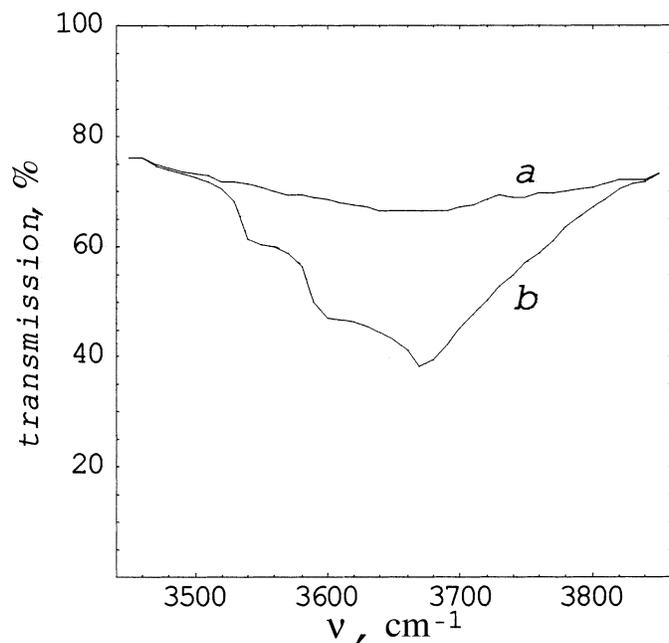


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения кремниевых пластин: *a* — до обработки; *b* — через 48 h после обработки импульсным магнитным полем.

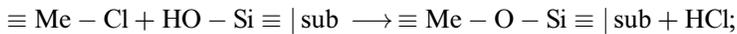
центров первичного зародышеобразования на поверхности кристалла Cz-Si после воздействия на пластину импульсного магнитного поля.

Представленные на рис. 2 спектры инфракрасного (ИК) поглощения демонстрируют возрастание ИК-поглощения в спектральном интервале 3500–3800 cm^{-1} . Известно, что ИК-поглощение в этом интервале может быть обусловлено наличием гидроксильных групп (ОН) на поверхности пленки [5]. Это позволяет предположить, что обнаруженное изменение ИК-спектра связано с увеличением концентрации гидроксильных групп (ОН) в результате адсорбции атмосферной влаги поверхностью кремния, обработанного импульсным магнитным полем.

Повышение сорбционных свойств поверхности кристалла Cz-Si в результате его обработки импульсным магнитным полем можно объяснить следующим образом.

Известно, что кратковременные (секунды) воздействия относительно слабых ($< 1 \text{ T}$) импульсных магнитных полей на кристаллы кремния, выращенные из расплава по технологии Чохральского (кристаллы Cz-Si), способны индуцировать долговременные (сотни часов) изменения микроструктуры кристаллов Cz-Si, сопровождающиеся структурной перестройкой приповерхностных слоев [6]. Согласно [6,7], воздействие импульсного магнитного поля на микроструктуру кристаллов Cz-Si связано с возбуждением Si-O связей междоузельного кислорода, которое приводит к тому, что часть атомов кислорода покидает междоузельное положение с образованием подвижных кислородно-вакансионных центров (O-V центров). Возникающий при этом дефицит вакансий в объеме кристалла компенсируется генерацией дополнительных вакансий на поверхности. Последний процесс неизбежно сопровождается активацией сорбционных процессов, что в свою очередь может приводить к существенному изменению физико-химических свойств поверхности обработанной импульсным магнитным полем пластины, включая ее смачиваемость.

В соответствии с ранее развитыми представлениями [8], поверхностные силоксановые группы $\text{HO-Si} \equiv |_{\text{sub}}$ (где "sub" означает подложку) рассматриваются как активные центры начального зародышеобразования для пленок, осаждаемых пульверизацией водных растворов тиокарбамидных комплексов. Такие растворы всегда содержат смешанные хлоридные и гидроксильные комплексы, ответственные за взаимодействие с силоксановыми группами и последующий рост сульфидных гранул на поверхности подложки:



Кислородные мостики Me-O-Si , образующиеся в этих реакциях, обеспечивают хорошую адгезию пленок сульфидов к гидрофобной поверхности кристалла кремния.

Таким образом, обработка импульсным магнитным полем кристаллов Cz-Si обеспечивает снижение гидрофобности поверхности кремния и позволяет реализовать процесс осаждения пленки пульверизацией соответствующего водного раствора. Обнаруженный эффект активации полупроводниковой поверхности импульсным магнитным полем существенно расширяет возможности получения тонких пленок методом термической пульверизации.

Список литературы

- [1] *Pawlowski L.* The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Chichester UK: Wiley, 1995.
- [2] *Herman H., Sampath S., McCune R.* // MRS Bulletin. 2000. V. 25. N 7. P. 17–25.
- [3] *Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнин М.А.* и др. // Журн. прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 1–2. С. 114–119.
- [4] *Семенов В.Н., Остапенко О.В., Лукин А.Н.* // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 2. С. 160–163.
- [5] *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
- [6] *Левин М.Н., Зон Б.А.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. В. 4. С. 1373–1397.
- [7] *Levin M.N., Zon B.A.* // Phys. Letters A. 1999. V. 260. P. 386–390.
- [8] *Семенов В.Н., Наумов А.В.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 176–180.