

04;06;11

Миграционное зарощивание рельефа поверхности при формировании нанокристаллитов с использованием СВЧ газового разряда низкого давления

© Д.В. Нефедов, Р.К. Яфаров

Институт радиотехники и электроники РАН, Саратовский филиал
E-mail: pirpc@renet.ru

В окончательной редакции 10 мая 2007 г.

Исследованы условия получения наноразмерных островков (квантовых точек) кремния в плазме СВЧ газового разряда низкого давления на некристаллических материалах со слабым взаимодействием на межфазной границе. Показано, что формирование nanoостровков происходит через зарощивание углублений рельефа поверхности подложки. Предложен механизм влияния параметров режима осаждения на кинетику их формирования.

PACS: 61.30.Nn

В последнее время интенсивно развиваются технологии создания композитных материалов, в частности нанотехнология. Одним из основных ее достоинств является возможность использования принципиально новых подходов в создании искусственных сред — наноматериалов. Эти материалы проявляют уникальные свойства, существенно отличающиеся от свойств вещества в макроскопическом (объемном) состоянии. Особое место занимают материалы, содержащие наноразмерные частицы металлов и полупроводников — „квантовые точки“ [1,2]. В этих образованиях, в отличие от массивных материалов, отсутствует широкая зонная структура и имеется структура минизон или набор дискретных электронных уровней. Дискретный спектр энергетических состояний наноструктур позволяет относить их к искусственным аналогам атомов, несмотря на то, что кластеры содержат большое число частиц. Изменяя размеры квантовых точек, их форму и состав с помощью контролируемых технологических приемов, можно получать аналоги многих природных элементов, создавать новые квантовые устройства и системы с широкими функциональными возможностями для опто-

и нанoeлектроники, информационных технологий нового поколения, средств связи и пр. [1].

Особый интерес представляют системы в виде нанообъектов, заключенных в матрицах из стекла, окислов (например, SiO_2), металлов (например, Hg), полимерных пленок [3] и др. Среди методов получения наночастиц можно выделить метод электроискровой эрозии, распыление, механическое размалывание, химические методы. Большое распространение имеют методы получения квантовых точек (КТ) осаждением из газовой фазы, основанных на использовании эффектов самоорганизации в конденсированных средах [1].

Целью настоящей работы было исследование закономерностей формирования кремниевых квантовых точек на некристаллических подложках со слабым взаимодействием на межфазной границе.

Осаждение кремниевых наноразмерных кристаллитов осуществлялось на стеклянную подложку методом разложения моносилана в плазме СВЧ газового разряда низкого давления в установке, описанной в работе [4]. СВЧ-мощность, вводимая в источник плазмы, составляла 250 W. Толщину осажденных кремниевых пленок определяли с использованием эллипсометрического лазерного и интерференционного микроскопов. Микрофотографии поверхности изучались с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ). Исследованы зависимости размеров и поверхностной концентрации кремниевых наноструктур от параметров режима осаждения: температуры подложки, потенциала на подложкодержателе, давления плазмообразующего газа и времени осаждения.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости высоты и поверхностной концентрации наноразмерных кристаллитов от времени осаждения кремния на стеклянную подложку при оптимальных температуре 100°C и потенциале на подложкодержателе $+300\text{ V}$ и различных давлениях моносилана в плазме СВЧ газового разряда низкого давления. На приведенных зависимостях точкам с $t = 0\text{ s}$ соответствуют высота и концентрация наноразмерных выступов исходной стеклянной подложки. Можно видеть, что в зависимости от величины пересыщения в газовой фазе в течение первых 10–20 s осаждения кремния высота неровностей поверхности подложки уменьшается от 3.8 до 2.8–3.2 nm, а их концентрация на поверхности практически не изменяется. По истечении этого времени концентрация и размер нановыступов увеличиваются, проходят через максимумы и вновь уменьшаются. Минимальное время

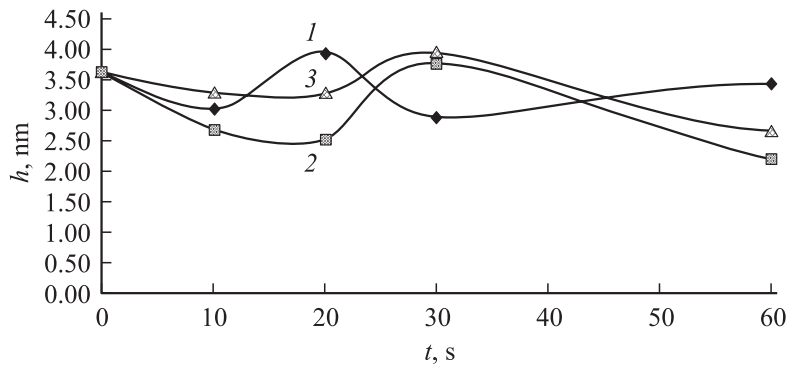


Рис. 1. Зависимости среднего размера микровыступов кремния от времени осаждения при различных давлениях моносилана в плазме СВЧ газового разряда (1 — $P = 0.1$ Pa; 2 — $P = 0.5$ Pa; 3 — $P = 1$ Pa).

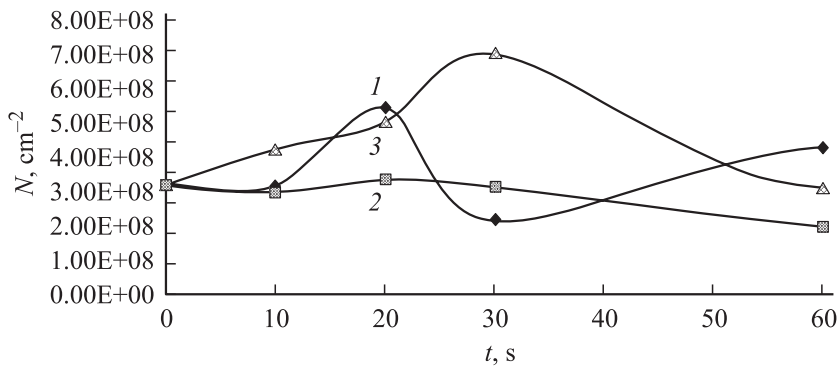


Рис. 2. Зависимости поверхностной концентрации микровыступов кремния от времени осаждения при различных давлениях моносилана в плазме СВЧ газового разряда (1 — $P = 0.1$ Pa; 2 — $P = 0.5$ Pa; 3 — $P = 1$ Pa).

задержки нарастания концентрации, а затем наиболее сильный по величине темп ее нарастания наблюдаются для давления моносилана 0.1 Pa. При увеличении пересыщения в газовой фазе оптимальная длительность процесса увеличивается. Для $P = 1$ Pa она составляет 30 s. Концентрация нановыступов в максимуме достигает величины

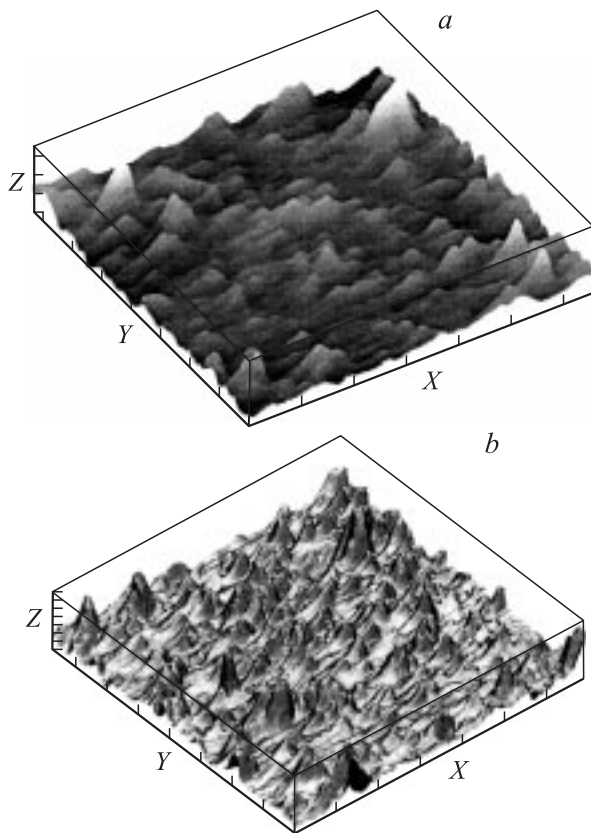


Рис. 3. АСМ-изображения микропографии исходной поверхности стекла (*a*) и наноразмерных кристаллитов кремния, осажденных при давлении моносилана 1 Па в течение 20 (*b*) и 30 с (*c*) соответственно. Масштаб $X : 1 \mu\text{m}$, $Y : 1 \mu\text{m}$, $Z : 0.001 \mu\text{m}$.

$(5-7) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Высота образовавшихся кремниевых кристаллитов составляет около 4 нм и в данном диапазоне давлений практически не зависит от степени пересыщения в газовой фазе.

Типичные АСМ-изображения микропографии исходной поверхности стекла и наноразмерных кристаллитов кремния, осажденных при давлении 1 Па моносилана в СВЧ-плазме в течение 20 и 30 с, приведены на рис. 3, *a-c* соответственно.

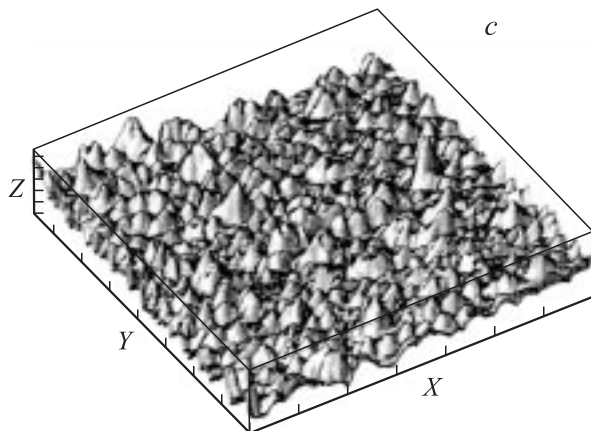


Рис. 3 (продолжение).

Как известно, при давлении 0.1 Па в СВЧ газовом разряде с магнитным полем достигается наибольшая степень ионизации плазмы, равная 5–7%. При увеличении рабочих давлений степень ионизации монотонно уменьшается и при давлении 1 Па составляет 10^{-4} [5]. Поэтому при положительном потенциале на подложкодержателе при $P = 0.1$ Па реализуется наибольшая интенсивность бомбардировки поверхности отрицательными ионами, электронами и возбужденными атомами. Следствием этого является возрастание прилипания частиц кремния, скорости и хаотичности зародышеобразования. Низкая температура подложки и облучение электронами поверхности в процессе конденсации на стадии зарождения пленок приводят к увеличению плотности островков, уменьшению их размеров и более раннему наступлению сплошности пленок, т.е. происходит усиление межфазного взаимодействия. Конденсируясь на подложке, ионы становятся дополнительными центрами зарождения в силу большей энергии связи заряженных атомов с поверхностью. Плотность центров зародышеобразования в любой момент времени можно определить как [6]

$$N = N_0 + R_i \tau,$$

где N_0 — плотность активных центров на поверхности подложки; R_i — скорость осаждения ионов.

При значительном содержании ионов в конденсируемом потоке зарождение на адсорбированных ионах может стать преобладающим и зависимость плотности зародышей от времени можно представить в виде $N = R_i t$. Поэтому чем выше степень ионизации плазмы и скорость осаждения ионов, тем сильнее увеличивается со временем плотность образующихся островков.

Однако в связи с большей хаотичностью зародышеобразования при увеличении интенсивности электронно-ионного воздействия следовало бы ожидать, что доля зародышей, образующихся при низких давлениях в СВЧ-плазме непосредственно в углублениях рельефа поверхности подложки, будет ниже, чем доля зародышей, образующихся в них при более высоких давлениях, когда степень ионизации СВЧ-плазмы не несколько порядков ниже, а скорость поступления частиц на поверхность и степень ее заполнения, напротив, значительно больше. При осаждении на шероховатую поверхность при большем давлении в плазме нейтральные возбужденные атомы с меньшим коэффициентом прилипания локализуются преимущественно на центрах адсорбции, соответствующих минимумам геометрического рельефа и свободной энергии межфазной границы. В этом случае заполнение углублений в поверхности должно происходить более интенсивно, чем при меньшем давлении в плазме, что противоречит экспериментальным результатам, приведенным на рис. 1, 2.

Это противоречие может быть устранено, если предположить, что образующиеся наноразмерные островки кремния обладают миграционной способностью. Движущей силой процесса является стремление системы к минимуму свободной энергии, основными слагаемыми которой являются поверхностная энергия и энергия упругих деформаций. Зарождение островков, особенно в условиях интенсивного прилипания адсорбированных атомов, — это статистический процесс. Однако когда они возникают, то сразу же становятся источниками упругих полей, которые начинают взаимодействовать с полями упругих напряжений в подложке. Благодаря лапласовскому давлению, возникающему при образовании зародышей, нормальное сдвигивающее усилие между островком и подложкой способствует лучшему его вдавлению в подложку. Чем меньше объем островка, тем сильнее он вдавливается в подложку и сильнее „чувствует“ ее потенциальный рельеф, „залечивает“ ее дефекты. Кроме того, лапласовское давление за счет сил поверхностного натяжения со стороны поверхности с положительной кривизной вызывает увеличение химического потенциала. Следовательно, лапласовское

давление при образовании зародышей должно стимулировать также диффузионный перенос массы в направлении от зародышей к впадинам, т.е. способствовать наращиванию рельефа поверхности.

В результате этого при $P = 0.1$ Pa, когда размер зародышей минимальный, а интенсивность их образования и миграционная способность, напротив, наиболее высокие, наращивание углублений поверхности подложки прекращается раньше (в первые десять секунд), чем при 0.5 и 1 Pa. Как следует из экспериментов, при $P = 0.1$ Pa и длительности процесса более 20 s размер и поверхностная концентрация кремниевых кристаллитов синхронно уменьшаются. Это свидетельствует о переходе процесса от стадии образования островковой пленки в стадию коалесценции, когда отдельные островки начинают срастаться. В отличие от этого, при $P = 0.5$ и 1 Pa, когда доминирующей является атомарная миграция, а интенсивность выглаживания рельефа адатомами происходит более эффективно, чем при $P = 0.1$ Pa, длительность процесса осаждения до инициирования коалесценции вновь образовавшихся наноразмерных островков составляет 30 s. При дальнейшем увеличении времени идет формирование сплошной пленки с микротопографическими параметрами, определяемыми выбранными режимами осаждения.

Список литературы

- [1] Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Шукин В.А., Копьев П.С., Алфёров Ж.И., Бимберг Д. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.
- [2] Baron T., Martin F., Mur P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 164. P. 29–34.
- [3] Xiong H.-M., Zhao Xu, Chen Jie-Sheng // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 10 169–10 174.
- [4] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 6. С. 43–47.
- [5] Гуляев Ю.В., Яфаров Р.К. // Зарубежная электронная техника. 1997. № 1. С. 77–120.
- [6] Иевлев В.М., Трусков Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1982. 247 с.