

06

Получение слоев изотопно-модифицированного кремния методом стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы тетрафторида кремния

© П.Г. Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин, Д.А. Пряхин,
М.Н. Дроздов, Б.А. Андреев, Н.-J. Pohl, О.Н. Годисов

Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
VITCON Projectconsult GmbH, D-07743, Jena, Germany
Научно-технический центр „Центротех-ЭХЗ“, Санкт-Петербург, Россия
Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pda@ipm.sci-nnov.ru

В окончательной редакции 17 апреля 2009 г.

Методом плазмохимического осаждения с использованием изотопно-модифицированного тетрафторида кремния были получены слои кремния, отличающиеся изотопным составом от природного распределения изотопов. Полученные слои обладают аморфной структурой и характеризуются значительным содержанием кислорода в своем составе. Образцы исследованы методами рамановской спектроскопии, изучен спектр пропускания в ИК-диапазоне и распределение концентрации изотопов по толщине слоя методом вторичной ионной масс-спектрометрии.

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

Слои кремния с различной структурой (аморфные, пористые, микро- и нанокристаллические) обладают рядом уникальных оптических и электронных свойств, что делает их незаменимыми при создании современных устройств нанoeлектроники и фотовольтаики [1,2]. Одним из перспективных методов получения таких слоев является метод плазмохимического осаждения (PECVD) из газовой фазы с использованием в качестве исходных веществ силана и галогенсиланов [3]. Насколько нам известно, до сих пор таким способом получали слои кремния только с

природным изотопным составом ($92.27\%^{28}\text{Si}$; $4.68\%^{29}\text{Si}$; $3.05\%^{30}\text{Si}$, здесь и далее — массовые проценты).

С другой стороны, в последние годы интенсивно изучается влияние изотопных эффектов на свойства полупроводников на примере изотопно-модифицированного кремния [4,5]. Слои такого кремния (с содержанием одного из изотопов более 99%) и гетероструктур на его основе получают методами молекулярно-пучковой эпитаксии и газофазной эпитаксии [6–12]. При этом исходными веществами служат либо массивные образцы изотопов, получаемые по технологии восстановления диоксида кремния [13,14] или термическим разложением силана [15], либо изотопно-модифицированный силан. Следует отметить, что в основе обеих технологий лежит предварительное изотопное обогащение тетрафторида кремния SiF_4 центробежным методом (силан в силу ограничения его молекулы по массе не может быть подвергнут изотопному обогащению данным методом). Поэтому представляло интерес применение метода PECVD из газовой фазы изотопно-модифицированного тетрафторида кремния для прямого получения слоев кремния соответствующего изотопного состава и сравнение их свойств со свойствами кремния с естественным изотопным составом. Поскольку высокообогащенный тетрафторид кремния (особенно по изотопам ^{29}Si и ^{30}Si) имеет очень высокую стоимость, в данной работе для первых экспериментов был взят образец тетрафторида кремния, отобранный из каскада в зоне концентрирования тяжелых изотопов и приращенный с большой молекулярной массой. По результатам анализа методом ИК-спектроскопии содержание основной кислородсодержащей примеси гексафтордисилоксана $\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}$ было на уровне 15% (при его содержании в высокообогащенном фториде на уровне 0.1–0.5%, а в образцах высокочистого природного тетрафторида кремния — на порядок ниже).

Условия осаждения слоев на подложку из кремния (111) были идентичны описанным ранее для случая получения слоев нанокристаллического кремния природного изотопного состава [16,17]. Кроме упомянутого выше тетрафторида кремния в качестве исходного вещества использовался водород, подвергнутый диффузионной очистке на палладиевом фильтре. Процессы проводились на серийной установке для проведения процессов плазмохимического травления/осаждения PlasmaLab 80Plus (компания Oxford Instruments) при давлении в реакторе 20–25 mTorr и потоке тетрафторида кремния 4.5 sccm в условиях индуктивно связанного плазменного разряда с частотой 13.56 MHz и

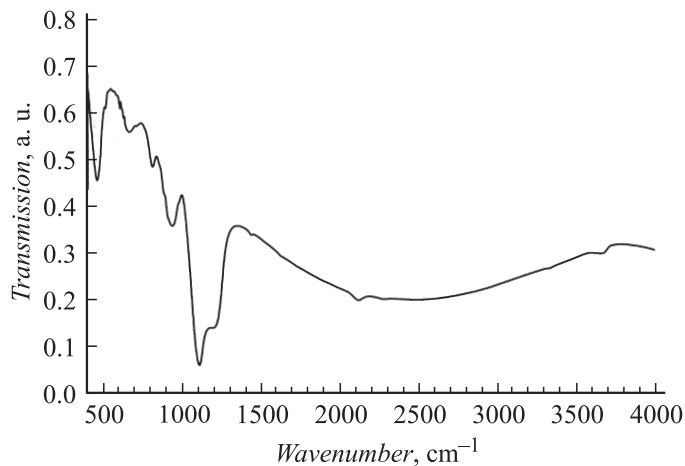


Рис. 1. Спектр пропускания слоя изотопно-модифицированного кремния.

мощностью 250–300 W. Соотношение потоков SiF_4 и водорода составляло 1:18. Температура подложки не превышала 150°C .

В спектре комбинационного рассеяния слоев в области $514\text{--}516\text{ cm}^{-1}$, зарегистрированных на приборе ДФС-52 при возбуждении на длине волны 514 nm Ag^+ -лазером при комнатной температуре, отсутствует полоса, характерная для нанокристаллического кремния, зарегистрированная нами в [16,17]. На аморфную структуру изученного слоя указывают и данные рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-4, монохроматор $\text{Ge}(400)$, излучение $\text{CuK}\alpha_1$).

В спектре ИК-пропускания образца (вакуумный фурье-спектрометр VERTEX 80 V, „BRUKER“), представленном на рис. 1, доминируют полосы при 1103 cm^{-1} с плечом при 1180 cm^{-1} , относящиеся к связанному с атомами Si кислороду. Эти полосы не могут быть отнесены к локальным колебаниям Si-O-Si (1107 cm^{-1}), характерным для кислорода в монокристаллическом кремнии, поскольку отсутствует полоса с максимумом на 515 cm^{-1} . Полосы относятся, по-видимому, к SiO_x -подобным преципитатам: низкочастотная полоса, согласно результатам [18], соответствует связыванию атомов кремния в Si-O-Si с несколькими атомами кислорода и характерна для слоев с по-

вышенным содержанием кислорода (в частности, окисленных слоев пористого и аморфного Si) [19]. Возможным источником столь большого содержания кислорода в слоях может быть высокое содержание примеси гексафтордисилоксана в исходном фториде. Кроме этого, наблюдаются полосы в области 623, 900 и 2105 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям SiH_x и SiF_x . Наиболее интенсивная полоса SiF при 1015 cm^{-1} , вероятно, перекрывается с „кислородной“ полосой [20,21]. Полосы с максимумами при 2280 и 455 cm^{-1} наблюдались впервые.

Следует отметить, что полученные слои обладают достаточно интенсивной фотолюминесценцией при комнатной температуре (спектры ФЛ регистрировались в области длин волн от 1.7 до $0.7\text{ }\mu\text{m}$ с помощью фурье-спектрометра WOMEM DA3 с охлаждаемым германиевым детектором. Возбуждение люминесценции осуществлялось лазером Nd^+YAG („Spectra-Physics“) на длине волны 532 nm с максимальной выходной мощностью до 2 W). Характерный спектр ФЛ полученных слоев состоит из широкой бесструктурной полосы с максимумами в области $830\text{--}900\text{ nm}$ $1.5\text{--}1.4\text{ eV}$.

Анализ элементного состава слоев проводился методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOF.SIMS-5 производства компании IONTOF, Германия. В установке TOF.SIMS применен времяпролетный масс-анализатор, для анализа используются ионы Bi^+ с энергией 25 keV , ток пучка 1 pA , длительность импульса 1 ns , частота повторения до 50 kHz , диаметр пучка $3\text{ }\mu\text{m}$, анализ проводится в растре $75 \times 75\text{ }\mu\text{m}^2$. Для послойного анализа дополнительно используется ионная пушка с ионами O_2^+ с энергией 2 keV , током в пучке 500 nA , диаметром пучка $100\text{ }\mu\text{m}$, либо ионами Cs^+ — 2 keV , 300 nA , $50\text{ }\mu\text{m}$. Эти пучки сканировались в растре $250 \times 250\text{ }\mu\text{m}^2$. Анализируемые образцы Si являются диэлектрическими, поэтому дополнительно использовалась низкоэнергетическая электронная пушка для нейтрализации заряда.

На рис. 2 приведено распределение изотопов кремния и некоторых примесных элементов (всего их контролировалось более 10) по глубине структуры, полученное методом ВИМС при использовании O_2^+ -пушки. Для анализа содержания кислорода использовались ионы Cs^+ . Следует отметить повышенное в несколько раз, по сравнению со слоями нанокристаллического кремния в [17], содержание кислорода и фтора, причем эти примеси присутствуют в основном в виде частиц SiO_2

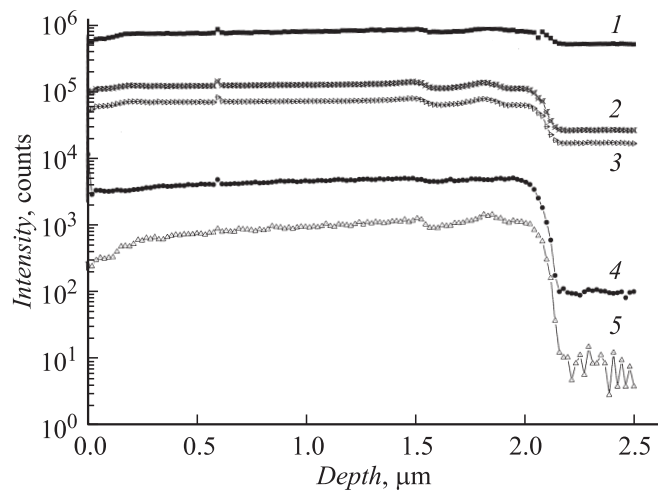


Рис. 2. Распределение элементов в осажденном слое кремния (1 — Si^{28} , 2 — Si^{29} , 3 — Si^{30} , 4 — H, 5 — F).

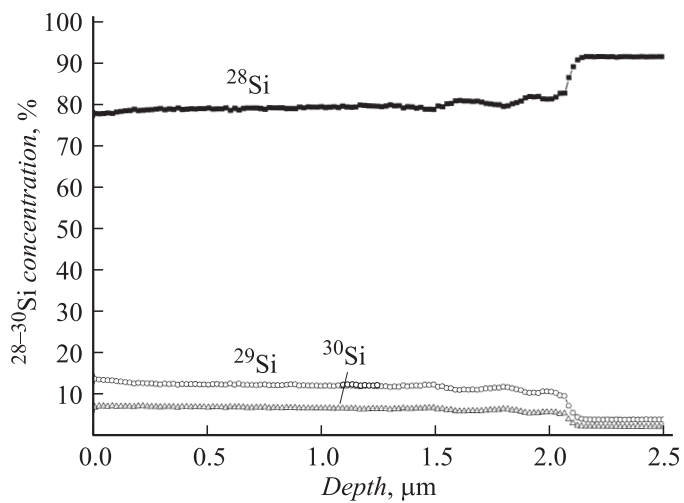


Рис. 3. Профиль концентрации изотопов ^{28}Si – ^{30}Si в осажденном слое кремния.

и соединений со связью [Si–F]. На рис. 3 приведено распределение абсолютных значений концентрации изотопов ^{28}Si – ^{30}Si по глубине изученного слоя. Как видно, выращенный слой обеднен изотопом ^{28}Si (его концентрация $80.0 \pm 0.5\%$), но обогащен изотопами ^{29}Si ($13 \pm 0.5\%$) и ^{30}Si ($7 \pm 0.5\%$). При переходе в глубь подложки концентрация изотопов кремния ^{28}Si – ^{30}Si становится равной природной.

Таким образом, нами впервые получены образцы изотопно-модифицированных слоев кремния методом PECVD из тетрафторида кремния. Тот факт, что в отличие от [16,17] слои имеют аморфную структуру, мы объясняем чрезвычайно большой концентрацией примеси гексафтордисулфидоксана в исходном тетрафториде кремния. В результате плазмохимического разложения такого фторида образуется в значительной степени кремний-оксифторидная структура, склонная к аморфизации.

Список литературы

- [1] Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанотехнологий. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
- [2] *Nanosilicon* / Ed. V. Kumar. Elsevier Ltd, 2008. 368 p.
- [3] Djeridane Y., Abramov A., Roca i Cabarrocas P. // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. P. 7451.
- [4] Haller E.E. // *Solid State Comm.* 2005. V. 133. P. 693.
- [5] Haller E.E., Ager J.W. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics: Semiconductors*. Elsevier Ltd, 2005. P. 43.
- [6] Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Сафронов А.Ю. и др. // *ФТП*. 2002. Т. 36. С. 1484.
- [7] Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Сафронов А.Ю. и др. // *ФТП*. 2002. Т. 36. С. 1486.
- [8] Ural A., Griffin P.B., Plummer J.D. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 1706.
- [9] Nakabayashi Y., Segawa T., Osman H.I. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39. P. L1133.
- [10] Takahashi T., Fukatsu S., Itho K et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 3674.
- [11] Kojima T., Nebasi R., Itoh K.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 2318.
- [12] Ager III J.W., Haller E.E. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2006. V. 203. P. 3550.
- [13] Takyu K., Itoh K.M., Oka K. et al. // *Jpn. Appl. Phys. Part 1*. 1999. V. 38. P. L 1493.
- [14] Becker P., Bettin H., Bievre P. // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 1995. V. 44. P. 522.

- [15] *Bulanov A.D., Devjatych G.G., Gusev A.V.* // Cryst. Res. Technol. 2000. V. 35. P. 1023.
- [16] *Сенников П.Г., Голубев С.В., Шашкин В.И.* и др. // Тез. докл. V Международной конференции „Кремний-2008“. Черногоровка, 1–4 июля 2008 г. С. 173.
- [17] *Shashkin V.I., Pryakhin D.A., Sennikov P.G.* и др. // Proceedings of Int. Symposium „Topical problems of nonlinear wave physics“. Nizhny Novgorod, Russia, 20–26 July, 2008. P. 87.
- [18] *Hu S.M.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 5945.
- [19] *Sasaki Y., Kitahara M.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 4344.
- [20] *Langford A.A., Fleet M.L., Nelson A.J.* et al. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 5154.
- [21] *Langford A.A., Nelson B.P., Fleet M.L.* et al. // Phys. Rev. B. 1990. P. 7245.