

04;06;12

Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда

© А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 2 ноября 2001 г.

Предложено использовать метод импульсной модуляции мощности микроволнового плазменного разряда для роста пленок нанокристаллического кремния из силано-водородной газовой смеси. Применение этого метода позволило увеличить скорость роста нанокристаллических пленок кремния до 3 \AA/s , что в 4–6 раз превышает скорости роста таких пленок при стандартном плазмохимическом газофазном осаждении.

Тонкие пленки, содержащие наноразмерные полупроводниковые кристаллиты, привлекают большое внимание как в связи с наличием квантово-размерных эффектов в этих материалах, так и благодаря перспективам их практического применения [1,2]. Одним из типов наноразмерных объектов такого рода являются тонкие кремниевые пленки со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом, получаемые из силано-водородной смеси методом плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD) [3–5]. Для реализации технологических условий, стимулирующих рост нанокристаллической пленки, используют сильное ($> 95\%$) разбавление силана водородом [3]. Высокая концентрация водорода в плазме сдвигает химическое равновесие процесса рост–травление, протекающего на границе плазма–пленка, в направлении интенсивного травления энергетически невыгодных (аморфных) конфигураций структурной сетки растущей пленки [6]. В результате происходит преимущественный рост кристаллических зародышей. Данная технология позволяет контролировать в широких пределах размеры и объемную долю кристаллитов в пленке, пористость, малочувствительна к типу

подложек, хорошо совместима со стандартной кремниевой технологией. К основным недостаткам этого метода относится низкая ($< 1 \text{ \AA/s}$) скорость роста пленки.

Дальнейшим развитием метода PECVD является использование нестационарных методик, основанных на импульсном переключении режимов осаждения во время роста пленки. Подобный подход позволяет разделить во времени процесс нуклеации кристаллитов, а также процессы травления аморфной сетки и последующего стабилизирующего отжига пленки [7–9]. Применение нестационарного PECVD увеличивает скорость роста нанокристаллической пленки [9]. Однако реализация этого метода требует быстрого (доли секунд) переключения газовых потоков и от качки реактора между отдельными стадиями технологического процесса. Это накладывает ограничения на техническую возможность осуществления импульсной модуляции параметров осаждения, особенно в случае использования реакторов большого объема, необходимых для получения пленок большой площади.

В работе [10] предложена другая идеология получения нанокристаллических пленок, которая учитывает возможность образования кристаллических кластеров кремния непосредственно в силановой плазме. Образование порошка в плазменном разряде рассматривается как результат следующей эволюции: радикалы \rightarrow макромолекулы \rightarrow кристаллические кластеры \rightarrow агломераты \rightarrow порошок. В связи с этим представляет интерес реализация таких условий в плазменном разряде, при которых в плазме будут в основном образовываться наноразмерные кристаллические кластеры, осаждение которых приведет к формированию нанокристаллической пленки кремния, *nc-Si*.

В настоящей работе для создания наноразмерных кремниевых кластеров в плазме предложено использовать модулированный микроволновый плазменный разряд (Time modulated microwave power plasma-enhanced chemical vapor deposition TMW PECVD). Применение микроволнового разряда приводит к более эффективному разложению силана по сравнению с обычно используемым в диодной системе разрядом на частоте нескольких десятков МГц [11]. Горение плазмы микроволнового разряда при давлениях порядка 0.1 Torr обычно сопровождается обильным выделением кремниевого порошка. Модуляция микроволновой мощности позволяет управлять размером кремниевых объектов, образующихся в плазме. Предполагается, что выключение разряда в период формирования кремниевых кластеров в плазме должно предотвращать дальнейшее увеличение их размера.

В наших экспериментах микроволновая мощность (2.45 GHz) модулировалась меандром с длительностью 2 ms и скважностью в пределах 1 : 4–1 : 10. Другие параметры технологического процесса были следующие: электрическая мощность в импульсе 0.7–1 kW, содержание силана в водороде 0.5–2%, давление 0.1–0.3 Torr, температура подложки 200–350°C, суммарный поток газовой смеси 10–30 cm³/min. Микроволновая мощность вводилась через кварцевое окно, расположенное на расстоянии 70 mm от нагревателя с кварцевыми подложками. Для контроля толщины и показателя преломления растущих пленок использовался метод лазерной интерферометрии. Толщина выращенных пленок составляла 200–300 nm.

Фазовый состав полученных пленок определялся из измерения спектров комбинационного рассеяния света [12]. На рис. 1 представлен рамановский спектр образца, полученного при $T_s = 200^\circ\text{C}$, $P = 0.3\text{ Torr}$ и концентрации силана в водороде 1%. Спектр состоит из широкой линии с максимумом вблизи 480 cm^{-1} , соответствующей аморфной фазе, и узкой линии с максимумом около 520 cm^{-1} , сдвинутой в сторону низких частот относительно активной в рамановском рассеянии ТО (поперечной) фононной моды кристаллического кремния. Объемная доля и средний диаметр кристаллитов определялись из численной обработки спектров рассеяния с учетом сильного пространственного конфинмента оптических фононов в нанокристаллитах [12] и составляли для данного образца $\sim 57\%$ и $\sim 5\text{ nm}$ соответственно. На вставке к рис. 1 приведена зависимость вычисленной объемной доли кристаллической фазы (X_c) в полученных пленках от температуры подложки (T_s). Видно, что доля нанокристаллитов увеличивается от 57 до 76% при возрастании температуры подложки от 200 до 260°C.

На рис. 2 представлены зависимости скорости роста и коэффициента преломления пленок *nc*-Si от концентрации силана (K) в газовой смеси, полученные из обработки интерференционных измерений, выполненных во время роста пленок. В диапазоне изменения $K = 0.5\text{--}2\%$ объемная доля кристаллической фазы превышала 50%. Как видно из рисунка, скорость роста достигала 3 \AA/s ($K = 2\%$) и существенно превышала скорость роста нанокристаллических пленок кремния ($0.5\text{--}0.7\text{ \AA/s}$) при стандартном методе PECVD и $K = 2\%$ [12]. Таким образом, использование метода TMW-PECVD позволило увеличить скорость роста нанокристаллических пленок кремния в 4–6 раз.

Зависимость показателя преломления от концентрации силана в газовой смеси показывает небольшое увеличение n от 2.0 до 2.15 при

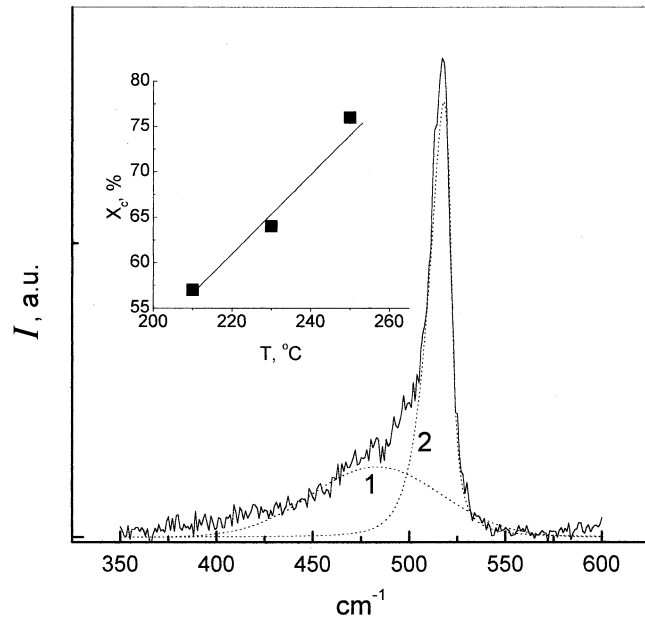


Рис. 1. Рамановский спектр (сплошная линия) пленки кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом, полученной при $T_s = 200^\circ\text{C}$ и давлении 0.3 Torr. Пунктирными кривыми показано разложение экспериментального спектра на аморфную (1) и нанокристаллическую (2) части соответственно. Средний диаметр нанокристаллитов 5 nm, объемная доля нанокристаллитов (X_c) = 57%. На вставке представлена зависимость X_c от температуры подложки.

повышении K от 0.5 до 2% ($T_s = 200^\circ\text{C}$). Близкие к 2 значения n имеют также пленки nc -Si, нанесенные при других температурах подложки ($T_s = 180$ – 260°C). Таким образом, полученные пленки nc -Si обладают показателем преломления, существенно меньшим по сравнению со значениями для кристаллического и аморфного кремния ($n \sim 3.9$ при $\lambda = 633$ nm). Такое отличие, вероятно, связано с большой пористостью пленок, величину которой можно оценить в рамках приближения эффективной диэлектрической среды [13] с использованием экспериментальных значений n ($n = 2.0$ – 2.15 для пленок nc -Si:H, $n = 1.0$ для пор, $n = 3.9$ для кремния). Оценка показала, что величина

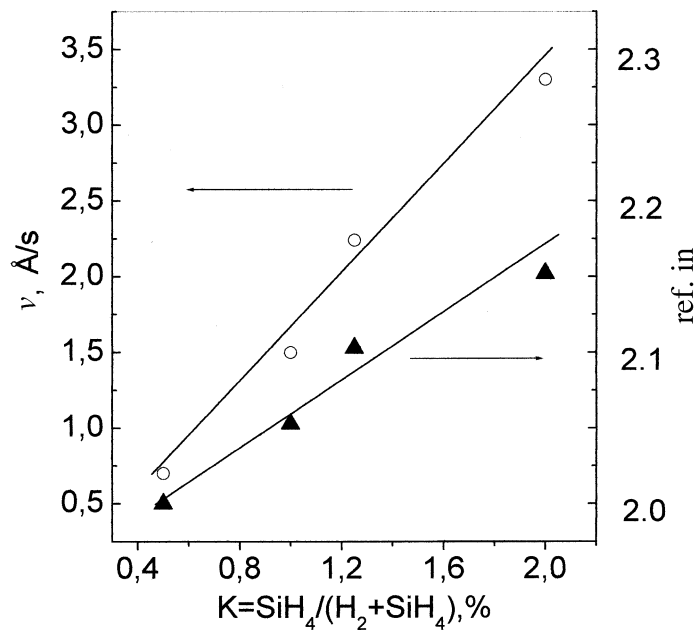


Рис. 2. Зависимости скорости роста (кружки) и коэффициента преломления (треугольники) пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом от концентрации нанокристаллитов.

пористости достигает $\sim 70\%$. О высокой пористости полученных пленок свидетельствуют также измерения их электропроводности. Величина проводимости варьировалась в пределах $10^{-7} - 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в зависимости от значений K и T_s . Это на 5–7 порядков меньше проводимости нанокристаллических пленок кремния с объемной долей нанокристаллической фазы $\geq 16\%$, полученных по стандартной технологии PECVD и в которых наблюдалось образование бесконечного проводящего перколяционного кластера [12]. Мы полагаем, что наличие большой объемной доли пор в пленках, полученных методом TMW-PECVD, препятствует образованию между электродами проводящего перколяционного кластера из кремниевых нанокристаллитов и является наиболее вероятной причиной наблюдаемых низких значений проводимости. Отметим, что большая пористость полученных пленок также

может служить косвенным доказательством осуществления механизма их роста из фрагментов кремниевых кластеров, образующихся в газовой фазе. Кластеры размером несколько нм хаотично осаждаются на подложку и практически остаются неподвижными, что обуславливает возникновение существенной пористости пленок.

Таким образом, применение импульсной модуляции мощности микроволнового разряда в методе плазмохимического газофазного осаждения позволило повысить скорость роста пленок нанокристаллического кремния до 3 \AA/s . Характеристики полученных пленок свидетельствуют о возможности реализации механизма их роста из фрагментов кластеризации кремния в газовой фазе.

Авторы выражают благодарность В.Г. Голубеву за обсуждение работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта европейского сообщества TIMOC (Grant No.ERB ICL 15 CT98 0819).

Список литературы

- [1] *Brus L.* // Appl. Phys. 1991. V. A53. N 6. P. 465.
- [2] *Weisbuch C.* // Optoelectronics-Devices and Technologies. 1993. V. 8. N 4. P. 523.
- [3] *Hamasaki T., Kurata H., Hirose M., Osaka Y.* // J. Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. N 12. P. 1084.
- [4] *Voutsas A.T., Hatalis M.K., Boyce J., Chiang A.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 6999.
- [5] *Yin Ch., Liu X., He Y.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 797.
- [6] *Iqbal Z., Veprek S.* // J. Phys. C; Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 377.
- [7] *Otobe M., Oda S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31 (1). P. 1948.
- [8] *Parsons G.N., Boland J.J., Tsang J.C.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31 (1). P. 1943.
- [9] *Koynov S., Schwarz R., Fisher T., Grebner S., Munder H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33 (1). P. 4534.
- [10] *Roca P., Cabarrocas I.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 507. P. 855.
- [11] *Itagaki N., Fukuda A., Yoshizawa T., Shindo M., Ueda Y., Kawai Y.* // Surface & coating technology. 2000. V. 131. P. 54.
- [12] *Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А.* // ФТТ. 1997. V39. P. 1348.
- [13] *Aspnes D.E.* // Thin Solid Films. 1982. V. 89. P. 249.