

УДК 533.924, 538.971

В.П. ДЕМКИН, С.В. МЕЛЬНИЧУК*, Б.С. СЕМУХИН*****ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПУЧКОВОГО ТИПА**

Приведены результаты исследований образования наноструктурных комплексов водород – кремний в приповерхностном слое монокристаллического кремния при его обработке в водородосодержащей плазме. С помощью ИК- и оже-спектроскопии показано, что только при малых временах обработки происходит образование нанослоев и, как следствие, экстремальное изменение удельного сопротивления приповерхностного слоя.

Ключевые слова: водородосодержащая плазма, Si–H-слой в n-кремнии, наноструктурные комплексы Si–H.

Введение

Разработка методов создания новых материалов с заданными физическими свойствами является актуальной задачей научных исследований и имеет широкий спектр приложений в высокотехнологичных отраслях промышленности. Одним из таких приложений является создание полупроводниковых материалов с определенными фотоэлектрическими характеристиками. Широко известны методы получения пленок аморфного гидрированного кремния, на основе которого уже созданы солнечные элементы, фотоприемники, фотоэлементы и т.д. Например, в работах [1, 2] было продемонстрировано успешное применение циклического метода получения пленок α -Si:H<nc-Si>, обладающих повышенной фоточувствительностью и стабильностью. Метод представляет собой периодическое чередование циклов осаждения нанослоев α -Si:H и их отжига в водородной плазме. Установлено, что отжиг в водородной плазме инициирует появление нанокристаллических включений в пленках α -Si:H. Преградой на пути промышленного изготовления приборов на основе α -Si:H является низкая скорость осаждения материала приборного качества (0,1–0,2 нм/с). Увеличение скорости осаждения ведет к возникновению микроструктурных неоднородностей, которые вызывают релаксацию структуры и ухудшение электронных свойств [3]. Помимо этого, существующие методы основаны на получении пленок непосредственно на поверхности подложки. В связи с этим приходится решать вопросы с выбором материала и подготовкой поверхности подложки, которые в значительной степени влияют на характеристики осаждаемых пленок.

В данной работе использован метод получения наноструктурных приповерхностных Si–H-слоев в самой кремниевой подложке в результате ее взаимодействия с водородосодержащей плазмой высоковольтного импульсного разряда [4, 5]. Данный метод лишен трудностей, связанных с необходимостью создания сложных технологических условий для выращивания, напыления или других способов создания тонкой пленки на материале с иными атомными и кристаллическими характеристиками.

Плазма смеси H_2 и He создавалась пучком «убегающих» электронов, который формировался в небольшом межэлектродном зазоре плазмохимического реактора с сетчатым анодом. В факеле разряда, создаваемом электронным пучком за сетчатым анодом, располагался столик с мишенью – образцом монокристаллического кремния. Взаимодействие мишени с плазмой факела позволяло проводить модификацию приповерхностных слоев образцов монокристаллического кремния ионным пучком с различными заданными параметрами временной динамики и энергетике. Как показали исследования [4], при оптимальных условиях удастся обеспечить поток ионов водорода на поверхность мишени, расположенной за сетчатым анодом, порядка 10^{17} – 10^{18} $см^{-2} \cdot с^{-1}$.

С целью выяснения закономерностей в структурных изменениях и влияния их на электрофизические свойства полупроводниковых материалов проведены экспериментальные исследования воздействия пучка водородосодержащей плазмы на приповерхностный слой монокристаллического n-кремния.

Результаты эксперимента

Образцы монокристаллического кремния с удельным сопротивлением $\rho = 0,83$ Ом·см вырезались в направлении (111). Обработка образцов проводилась при следующих параметрах разряда: давление He – 12 Торр, давление H₂ – 0,5 Торр, ширина межэлектродного зазора $d = 0,9$ мм, напряжение на межэлектродном зазоре $U = 2$ кВ, частота следования импульсов $f = 2,5$ кГц. Времена обработки образцов кремния составляли 1, 2, 3, 4, 5, 10 и 15 мин при одних и тех же параметрах разряда.

Экспериментально исследовались:

- распределение концентрации водорода по глубине слоя и времени обработки;
- состав комплексов водород – кремний;
- зависимость удельного сопротивления приповерхностного слоя от времени обработки образцов;
- размер микрообластей-кристаллитов.

При внедрении ионов водорода в материал возникает вопрос о закономерностях его распределения в материале. Например, в [6] максимум плотности ионов водорода в облученных кристаллах Si практически не зависит от температуры облучения и находится для протонов с энергией 100 кэВ на глубине 0,9 мкм. Распределение ионов водорода в кремнии, согласно [7], имеет максимум на глубине 700 нм.

С целью определения распределения протонов по глубине в монокристаллическом кремнии, обработанном водородосодержащей плазмой по методике [4], были проведены измерения на оже-

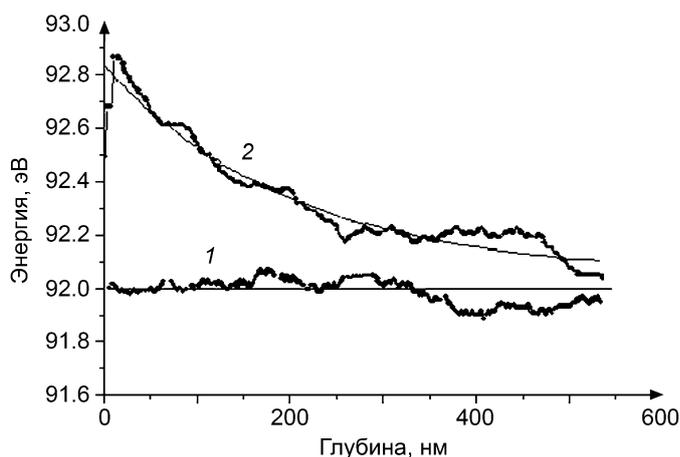


Рис. 1. Зависимость энергии оже-электронов от глубины распыления поверхности кремния: кр. 1 – исходный образец; кр. 2 – обработка 3 мин

образце образуется слой с комплексами Si, его толщина не превышает 500 нм, а основная доля комплексов располагается до 100 нм.

Ниже приведены типичные значения энергии пиков оже-спектров для уже известных комплексов водород – кремний, водород – фосфор. Энергия пика спектра оже-электронов Si-P – 120 эВ, спектра оже-электронов Si₂₂H₂₅ – 109 эВ, спектра оже-электронов Si₂₂H₃₂ – 111 эВ, спектра оже-электронов Si₂₂H₄₄ – 82 эВ. Спектр оже-электронов кремния, соответствующий переходу LVV Si, 92 эВ [8]. На рис. 2 представлена зависимость энергии пика этих комплексов Si-H от количества атомов водорода в комплексах. Из рисунка видно, что энергия оже-электронов в приповерхностном слое исследуемого образ-

спектретре «Шхуна-2». Для распыления поверхности исследуемого образца использовали пучок ионов аргона энергией 3 кэВ, диаметр которого 1 мм. Регистрацию энергетических спектров оже-электронов осуществляли в режиме сканирования электронным пучком 0,1×0,1 мкм². Результаты измерений исходного образца (кривая 1) и обработанного водородосодержащей плазмой в течение 3 мин (кривая 2) представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что наблюдается смещение энергетического спектра оже-электронов обработанного образца (кривая 2) относительно исходного (кривая 1) в сторону больших энергий. Практически на поверхности (после стравливания нескольких атомных слоев) эта величина составляет 93 эВ. Если в этом

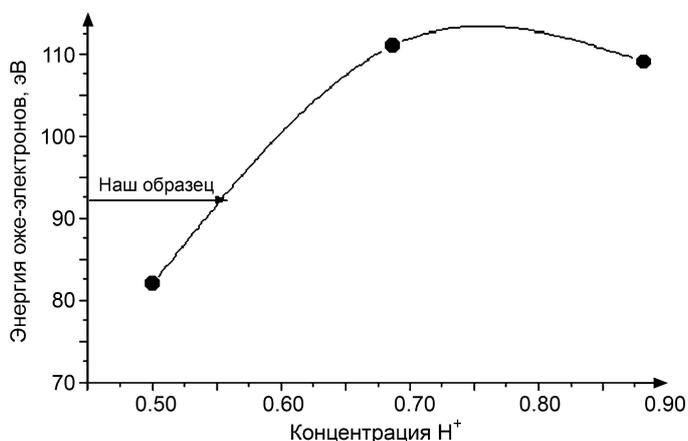


Рис. 2. Энергия комплексов Si-H в зависимости от количества атомов водорода в комплексах

ца соответствует концентрации атомов водорода порядка 56 %, что, в свою очередь, позволяет предполагать наличие комплексов вида $\text{Si}_{25}\text{H}_{28}$ или более просто – Si-H .

Ионы водорода, участвующие в водородной связи, характеризуются более низкой электронной плотностью, поэтому они дезкранируются, что приводит к существенному смещению соответствующих резонансных сигналов в спектрах. Для определения состава комплексов в кремнии используют различные спектральные методы, чувствительные в инфракрасной области к изменению концентрации H^+ .

Для определения состава комплексов в образце, обработанном в течение 3 мин, использовали ИК-спектрометр «Scimitar FTS 2000». На рис. 3 представлен спектр ИК-поглощения данного образца, расшифрованный на основании работ [7, 9, 10]. Видно, что наибольший по интенсивности пик при малых волновых числах принадлежит комплексу $\alpha\text{-Si:H}$, что соответствует определенному нами комплексу по энергии орбитальных электронов.

Таким образом, в результате протонирования в плазме высоковольтного разряда пучкового типа *n*-кремния в нем образуется слой толщиной ~ 100 нм, содержащий комплексы $\alpha\text{-Si:H}$. Обычно, если исследователям удается создать наноразмерный материал, проводят его аттестацию на изменение различных электрофизических или иных свойств. Были проведены измерения эффективного значения удельного сопротивления приповерхностного слоя образцов в зависимости от времени обработки водородосодержащей плазмой. Измерения проводились цифровым измерителем удельного сопротивления СЖМ-26002 с точностью $0,005 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

На рис. 4 представлена зависимость изменения эффективного значения удельного сопротивления ρ от времени воздействия ионами водорода на Si. Считается, что при обработке кремния в водородосодержащей плазме наблюдается увеличение удельного сопротивления приповерхностных слоев [10]. Однако при обработке $t = 3$ мин в данном эксперименте происходит резкое уменьшение ρ . При экспозициях от $t = 6$ мин и больше удельное сопротивление возрастает до $0,85 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Уменьшение величины удельного сопротивления при минимальном времени воздействия можно связать с насыщением тонкого приповерхностного слоя Si-n ионами водорода и созданием ионной (протонной) проводимости. Однако резкое изменение свойств можно объяснить и образованием нанокластеров в приповерхностном слое.

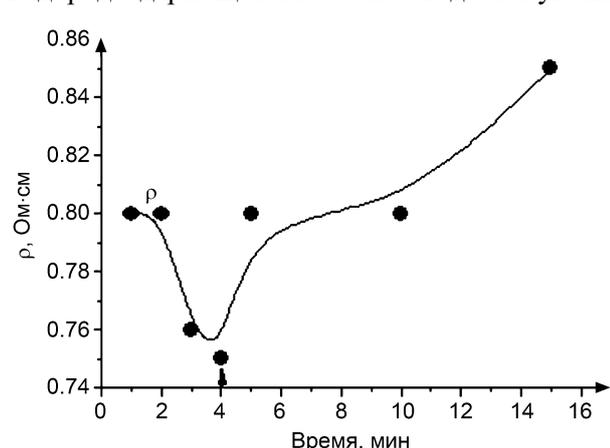


Рис. 4. Изменение удельного сопротивления в монокристаллическом *n*-кремнии от времени обработки образцов

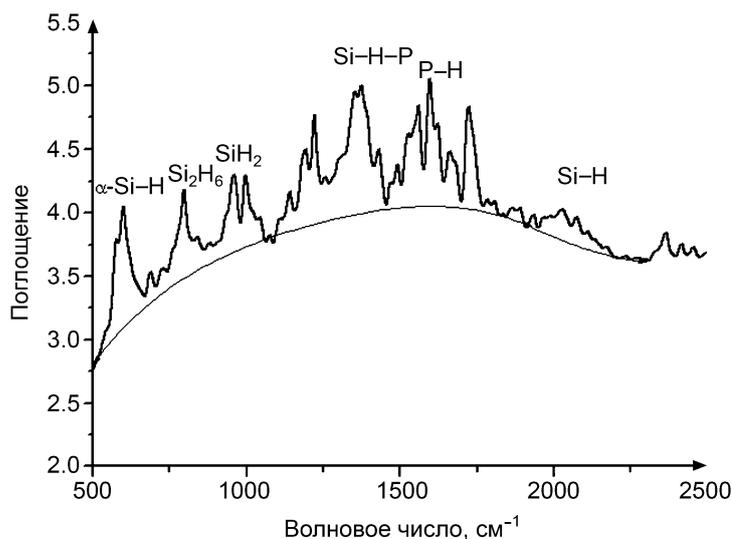


Рис. 3. Спектр ИК-поглощения кремния после обработки 3 мин

Для исследования наноструктурных материалов основным методом в настоящее время является рентгеновская дифрактометрия на синхротронном пучке. Дифракционные картины образцов кремния, исходного и обработанного в течение 3 мин, были зарегистрированы на θ - 2θ -дифрактометре высокого разрешения с использованием синхротронного излучения ($\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$) ускорителя накопителя встречных электрон-позитронных пучков – «ВЭПП-3» (ИЯФ СО РАН). Пучок из ускорителя представлял собой ленту горизонтального сечения, проходящую через горизонтальные щели, $30 \times 0,5 \text{ мм}^2$. Средняя длина

течения 3 мин, были зарегистрированы на θ - 2θ -дифрактометре высокого разрешения с использованием синхротронного излучения ($\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$) ускорителя накопителя встречных электрон-позитронных пучков – «ВЭПП-3» (ИЯФ СО РАН). Пучок из ускорителя представлял собой ленту горизонтального сечения, проходящую через горизонтальные щели, $30 \times 0,5 \text{ мм}^2$. Средняя длина

волны пакета излучения $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Излучение монохроматизировалось как падающего (кристаллом Si(111)), так и дифрагированного от исследуемого образца (кристаллом Ge(111)) пучков. Картина регистрировалась неоднократно в режиме времени ($t = 2 \text{ с}$) с шагом $\Delta(2\theta) = 0,05^\circ$. Измерения показали, что обработка образца в водородосодержащей плазме приводит к заметному (более чем в три раза) уширению основания рефлекса. Такое изменение профиля рефлекса обычно связано с изменением размеров микрообластей-кристаллитов, участвующих в дифракции.

Заключение

Проведенные измерения показали, что в результате непродолжительной обработки кремния в водородно-гелиевой плазме образуется тонкий приповерхностный наноструктурный слой. Его свойства становятся отличными от свойств исходного материала. Это подтверждается следующими экспериментальными измерениями:

1. Изучение оже-спектра электронов показало, что в приповерхностном слое глубиной до 500 нм образуются комплексы $\text{Si}_{25}\text{H}_{28}$.
2. Образовавшиеся комплексы существенно изменяют удельное сопротивление полупроводникового материала.
3. Сравнение дифракционных картин рентгеновских лучей от необработанного и обработанного образцов показало заметное изменение (увеличение) ширины основания дифракционного рефлекса (111), что вызвано появлением указанных выше наноразмерных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Неведомский В.Н. и др. // ФТП. – 2002. – Т. 36. – С. 238.
2. Afanasjev V.P., Gudovskikh A.S., Kleider J.P., et al. // J. Non-Crystal. Solids. – 2002. – V. 299–302. – P. 1070–1074.
3. Будагян Б.Г., Айвазов А.А., Мейтин М.Н. и др. // ФТП. – 1997. – Т. 31. – № 12. – С. 1449–1454.
4. Анисимов В.В., Демкин В.П., Квинт И.А., Семухин Б.С. // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – Вып. 2. – С. 118–120.
5. Демкин В.П., Мельничук С.В., Семухин Б.С. // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – Вып. 7. – С. 57–63.
6. Козловский В.В., Козлов В.А. // ФТП. – 1999. – Т. 33. – Вып. 12. – С. 1409–1410.
7. Clare B.W. and Jennings P.J. // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 125–203.
8. Zavodinsky V.G. and Kuyanov I.A. // Appl. Surf. Sci. Lett. Editor. – 1999. – V. 141. – P. 193–196.
9. Марка З., Чейни К. Паркс, Ванг В.И. др. // ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 9. – С. 76–80.
10. Машин А.И., Хохлов А.Ф., Разуваев А.Г. и др. // ФТП. – 1999. – Т. 33. – Вып. 10. – С. 1253–1259.

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск, Россия

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

E-mail: demkin@ido.tsu.ru

osbereg@yansex.ru

Поступила в редакцию 16.12.09,
после доработки – 19.05.10.