

ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# КРЕМНИЕВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

ФИЗИКА  
ТЕХНОЛОГИЯ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Монография*

Под общей редакцией В.И. Рудакова

Ярославль  
«Индиго», 2014

УДК 621.382

ББК 38.852

К 79

Авторы: А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая, А.В. Проказников, Н.А. Аржанова, О.С. Трушин, Н.И. Барабанова, В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара, Е.С. Горлачев, С.П. Зимин, В.Ф. Бочкарев, А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов, В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин.

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор *Н.И. Боргардт*  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

К 79

**Кремниевые наноструктуры. Физика. Технология. Моделирование:**  
монография / Под общ. ред. В.И. Рудакова. – Ярославль: Изд-во «Индиго»,  
2014. – 560 с.

ISBN 978-5-91722-225-7

В коллективной монографии рассмотрены физические явления, лежащие в основе технологических процессов изготовления кремниевых наноструктур. Представлены и обобщены данные об особенностях формирования наноструктур на основе кремния. Рассмотрены традиционные и новые подходы к проблеме моделирования технологических процессов.

Для научных работников, занимающихся физикой полупроводников, и специалистов в области полупроводниковой технологии, а также для всех, кто интересуется кремниевыми наноструктурами.

УДК 621.382

ISBN 978-5-91722-225-7

© Издательство «Индиго», 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	7
-------------------	---

## ГЛАВА 1.

### САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУР В РАМКАХ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕЛОКАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ЭРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

*(А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая)*

§ 1. Введение .....	8
§ 2. Математические модели эрозии .....	14
§ 3. Пространственно-нелокальная модель эрозии .....	28
§ 4. Состояние равновесия нелокальной нелинейной модели .....	38
§ 5. Волновые решения нелокального уравнения эрозии .....	46
§ 6. Заключение .....	52
Литература.....	53

## ГЛАВА 2.

### ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУР В КРЕМНИИ

*(А.В. Проказников, Н.А. Аржанова)*

§ 1. Введение .....	56
§ 2. Экспериментальные данные по колебательным процессам в явлениях на поверхности и свойства приграничного слоя.....	60
§ 3. Распределение потенциала и система уравнений для динамических переменных.....	66
§ 4. Постановка проблемы и обоснование алгоритма компьютерного моделирования формирования пористого пространства.....	76
§ 5. Масштабная инвариантность задачи .....	80
§ 6. Исследование закономерностей решения .....	84
§ 7. Результаты компьютерного моделирования .....	85
§ 8. Обсуждение .....	92
§ 9. Заключение .....	99
Литература.....	100

**ГЛАВА 3.**  
**МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**  
**ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

*(О.С. Трушин, Н.И. Барабанова)*

§ 1. Введение .....	106
§ 2. Микромагнитная модель .....	107
§ 3. Комплекс микромагнитного моделирования MICROMAG .....	110
§ 4. Однослойные магнитные наноструктуры .....	116
§ 5. Многослойные магнитные наноструктуры .....	132
§ 6. Заключение .....	141
Литература.....	142

**ГЛАВА 4.**  
**НЕЛИНЕЙНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ**  
**В КРЕМНИЕВОЙ ПЛАСТИНЕ ПРИ ЛАМПОВОМ НАГРЕВЕ**

*(В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара)*

§ 1. Введение .....	145
§ 2. Методика исследования нелинейных эффектов в кремниевой пластине при лучистом нагреве .....	147
§ 3. Температурная и оптическая бистабильность в кремниевой пластине .....	163
§ 4. Температурные автоколебания в кремниевой пластине .....	184
§ 5. Заключение .....	196
Литература.....	198

**ГЛАВА 5.**  
**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ**  
**ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ**

*(Е.С. Горлачев, С.П. Зимин)*

§ 1. Введение .....	202
§ 2. Формирование наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца .....	205
§ 3. Формирование наноструктурированных халькогенидов свинца методами плазменной обработки .....	217
§ 4. Формирование массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления методом плазменной обработки.....	238
§ 5. Заключение .....	246
Литература.....	246

**ГЛАВА 6.**  
**ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**  
**ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК**

*(В.Ф. Бочкарев)*

§ 1. Введение .....	255
§ 2. Методы роста пленок .....	258
§ 3. Получение диэлектрических пленок .....	267
§ 4. Рост пленок никеля .....	292
§ 5. Получение пленок ниобия .....	305
§ 6. Заключение .....	316
Литература.....	317

**ГЛАВА 7.**  
**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ**  
**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
**В НИЗКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ**

*(А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев)*

§ 1. Введение .....	323
§ 2. Установка плазмохимического осаждения .....	324
§ 3. Физика низкочастотного разряда .....	329
§ 4. Технологические особенности получения материалов.....	337
§ 5. Термическая стабильность и метастабильные процессы в пленках аморфного кремния, полученного методом НЧ-СПГФО .....	353
§ 6. Текстура поверхности аморфного кремния .....	358
§ 7. Фотолюминесценция нитрида кремния.....	364
§ 8. Эффект переключения проводимости .....	372
§ 9. Заключение .....	379
Литература.....	380

**ГЛАВА 8.**  
**ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КНИ**  
**МДП-НАНОТРАНЗИСТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**  
**БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

*(В.И. Рудаков, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, В.В. Овчаров)*

§ 1. Введение .....	386
§ 2. Получение и свойства затворных структур типа W/HfO <sub>2</sub> /Si для МДП-нанотранзистора .....	388
§ 3. Формирование сверхмелких <i>p-n</i> -переходов в КНИ-структурах.....	403

§ 4. Получение ультратонких слоев силицида кобальта в структурах типа Ti/Co/Ti-, TiN/Ti/Co- и TiN/Co/Si (100) .....	416
§ 5. Заключение .....	428
Литература.....	429

## **ГЛАВА 9.**

### **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАНТИЛЕВЕРОВ**

*(И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов)*

§ 1. Введение .....	434
§ 2. Изготовление кантилеверов и методы экспериментальных исследований .....	436
§ 3. Особенности изготовления и конструкции кантилеверов. Морфология поверхности.....	446
§ 4. Математическая модель кантилевера .....	460
§ 5. Результаты измерений резонансных характеристик кантилеверов и их анализ .....	474
§ 6. Заключение .....	488
Литература.....	489

## **ГЛАВА 10.**

### **ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ**

*(В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин)*

§ 1. Введение .....	493
§ 2. Физические основы явления электроформовки .....	494
§ 3. Развитие конструкции ячейки и матрицы памяти на основе открытых «сэндвич»-структур и технологии их изготовления.....	516
§ 4. Особенности процесса электроформовки и основные свойства ячеек памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах .....	530
§ 5. Заключение .....	556
Литература.....	557

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Появление этой монографии связано с определенным этапом развития научного коллектива Ярославского Филиала Физико-технологического института Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН). За тридцатилетний период деятельности с момента создания институт неоднократно подвергался реорганизациям и имел разные названия: Институт микроэлектроники АН СССР, Институт микроэлектроники РАН, Институт микроэлектроники и информатики РАН. С самого начала внимание научных сотрудников института было сосредоточено главным образом на исследованиях в области кремниевых технологий, поскольку кремний был и остается основным материалом микроэлектроники, на базе которого создаются различные полупроводниковые приборы и устройства. Открытие новых физических явлений в мире наномасштабов потребовало проведения более детальных теоретических и экспериментальных исследований. Произошел переход от микро- к наноструктурам. Научная деятельность института также внесла существенный вклад в становление кремниевой нанотехнологии.

Конечно, рамки одной монографии тесны для охвата всех проблем в физике кремниевых наноструктур и даже подведения итогов научной деятельности института. Однако представленные в книге материалы дают возможность оценить многогранность и плодотворность исследований сотрудников ЯФ ФТИАН РАН. Монография посвящена особенностям формирования как самих кремниевых наноструктур, так и элементов наноприборов, которые могут быть использованы для совершенствования известных и создания новых полупроводниковых устройств. Большое внимание уделяется исследованию физических явлений, лежащих в основе технологических процессов, для глубокого понимания которых широко используется моделирование. В книгу вошли уже опубликованные в научных изданиях результаты исследований и совершенно новые данные. Надеемся, что монография будет интересна и тем, кто много лет посвятил служению науке в области полупроводниковой электроники, и тем, кто делает первые шаги в физике, технологии и моделировании кремниевых наноструктур.

Авторы благодарны Богдавленной Е.А. за большую работу, проведенную при подготовке рукописи к печати.

*В.И. Рудаков*

## Глава 7

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НИЗКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ

*А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик,  
А.А. Мироненко, В.Н. Гусев*

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение особенностей процесса получения тонкопленочных материалов на основе кремния методом осаждения из газовой фазы, стимулированного плазмой низкочастотного разряда (НЧ-СПГФО), проводится в течение длительного времени. Эти материалы имеют аморфную природу. Их электрофизические свойства в значительной мере определяются структурными особенностями, которые в свою очередь зависят от технологии их получения [1–5]. Поэтому, в отличие от монокристаллических материалов, где способ получения не влияет на свойства, установление зависимости «технология получения – свойства» представляет научный и практический интерес.

Низкочастотный разряд используется в плазмохимии достаточно широко для проведения гомогенных процессов, однако из-за ряда особенностей он практически не применяется для нанесения твердых тонких пленок. Вместе с тем, такой разряд имеет существенные отличия от других видов газовых разрядов, что приводит к формированию материалов с уникальными структурными особенностями и электрофизическими свойствами. За прошедшие годы были созданы технологические подходы для получения методом НЧ-СПГФО пленок с достаточной равномерностью и воспроизводимостью [1–4, 6, 7].

Исследование особенностей НЧ-СПГФО и различных свойств полученных с его помощью материалов показало, что одной из причин, определяющих эти свойства, является формирование внутри пленок наноразмерных кластеров, отличающихся от основного материала [6–9]. Были установлены механизмы возникновения этих кластеров внутри пленки и пути их встраивания в пленку во время роста ранее образованных кластеров или кластеров, возникающих во время процесса осаждения в газовой фазе.

Современные тенденции развития технологии подразумевают переход к производству наноструктурированных материалов. Нанотехнологии лежат в широком спектре между строго детерминированным получением материалов (например, атомная сборка) и получением наноструктур в результате процессов самоорганизации. Причем, чем более детерминирован процесс, тем он дороже, а чем он ближе к самоорганизации, тем меньше возможностей получить требуемый результат. Применение НЧ-СПГФО позволяет достичь «золотой» середины, когда, например, заранее полученные наночастицы вводятся во время процесса в газовую фазу и встраиваются в растущую матрицу.

## § 2. УСТАНОВКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

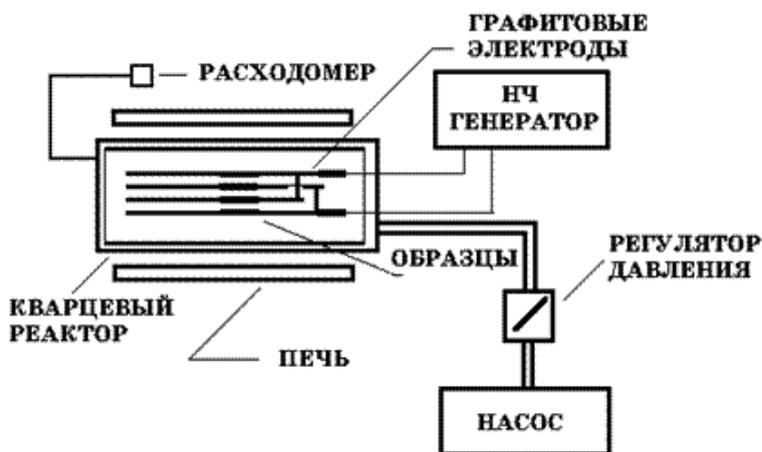
Эксперименты по осаждению аморфных материалов на основе кремния проводились на установке, схема которой приведена на рис. 7.1. Она предназначена для осаждения слоев материалов на базе кремния методом стимулированного плазмой низкочастотного разряда осаждения из газовой фазы (НЧ-СПГФО). Были разработаны технологические процессы осаждения диоксида кремния из  $\text{SiH}_4$  и  $\text{NO}$ , нитрида кремния из  $\text{SiH}_4$  и  $\text{NH}_3$ , аморфного кремния из моносилана, а также аморфных сплавов кремния с углеродом или германием. Осаждаемые материалы могли легироваться фосфором или бором.

Установка состоит из плазмохимического реактора с внешним нагревателем, откачной системы, системы подачи газов, генератора низкочастотной мощности и блока управления. Реактор представляет собой кварцевую трубу диаметром 230 мм. По краям размещены водоохлаждаемые кольцеобразные держатели с вакуумным уплотнением. С торцов реактор закрывается металлическими дверцами. В передней дверце имеется окно с диапазоном прозрачности  $300 \div 800$  нм, позволяющее проводить оптические измерения и визуальные наблюдения. Внутри основной трубы размещается рабочая сменная кварцевая труба диаметром 210 мм, в которой происходит процесс осаждения. Внутренняя труба предохраняет основную трубу от загрязнения. При смене вида осаждаемого материала, например  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a-Si:H, a-Si:B:H, a-Si:P:H, a-SiGe:H, a-SiC:H и т.д., внутренняя труба может заменяться. Это препятствует попаданию в осаждаемую пленку нежелательных примесей, оставшихся от предыдущего процесса на ее стенках.

Внутри рабочей трубы реактора располагается электродная система, состоящая из четырех вертикальных графитовых электродов. При смене типа процесса электроды могут быть заменены, также как и рабочая труба. Электроды гальванически соединяются попарно через один. Расстояние между поверхностями электродов равно 14 мм, а их размеры –  $180 \times 360$  мм. К ним подводится напряжение частотой 55 кГц от симметричного выхода генератора со встроенным согласующим устройством. Таким образом, обеспечивается симметричность электрического разряда в газе. Подложки вертикально размещаются на поверхности

электродов, в специальных графитовых держателях. Возможно одновременное размещение 12 стандартных кремниевых пластин диаметром 100 мм.

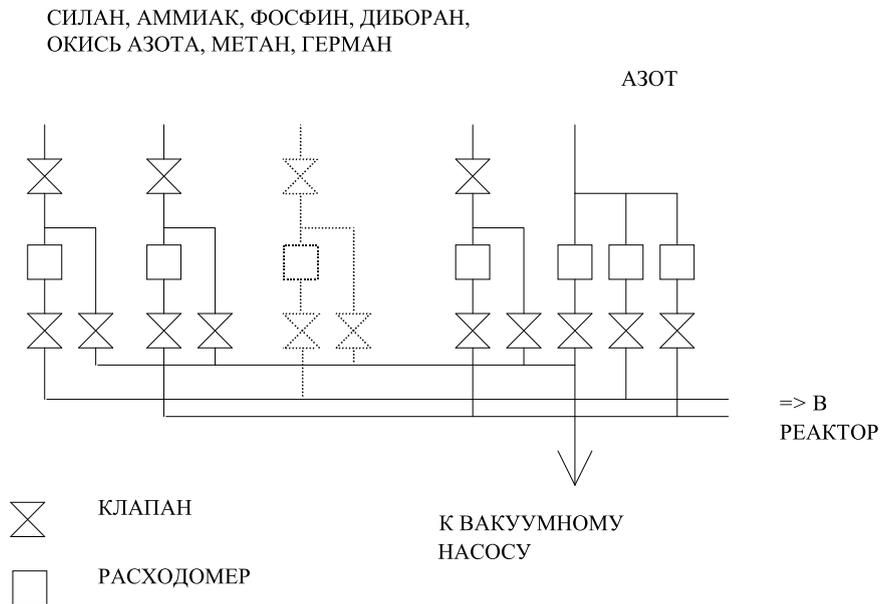
Снаружи реактора размещен трехзонный нагреватель, тепло от которого передается подложкодержателям ИК-излучением. Температура реактора измеряется тремя термопарами, размещенными снаружи, и тремя термопарами, расположенными в тонкой кварцевой трубке внутри реактора. Автоматическая регулировка температуры осуществляется по показаниям наружных датчиков блоком управления по пропорционально-интегрально-дифференциальному алгоритму, параметры которой можно менять. Необходимая температура нагревателя вычисляется по специальным таблицам, исходя из температуры, задаваемой внутри реактора. Эти таблицы задаются заранее и могут быть заменены во время процесса.



**Рисунок 7.1.** Схема установки для нанесения пленок на основе кремния в низкочастотном тлеющем разряде

Откачка реактора осуществляется через задний фланец форвакуумным масляным насосом. Перед ним располагается электропневматический отсечной клапан углового типа. Для независимого от расхода газовой смеси поддержания давления в линии откачки располагается регулируемый дроссельный клапан с автоматическим управлением. В насос заливается минеральное масло с повышенной химической стойкостью. Во время процесса масло подвергается барботированию азотом и фильтрации на бумажном и угольном фильтрах для удаления химически активных веществ. Реактор соединяется с насосом при помощи сильфонов с внутренним диаметром 40 мм. Диаметр сильфонов значительно больше длины свободного пробега молекул при рабочих давлениях. Это означает, что режим течения газа можно считать ламинарным и, следовательно, скорость удаления всех газов из реактора одинаковой. Таким образом, состав газовой смеси в реакторе пропорционален скоростям подачи компонентов газовой смеси.

## ОТ БАЛЛОНОВ С ГАЗАМИ



**Рисунок 7.2.** Схема системы подачи газов установки НЧ-СПГФО

Загрузка образцов происходит непосредственно в реактор (шлюз отсутствует). Для откачки от атмосферного давления предусмотрена отдельная дроссельная трубка с клапаном, исключающая высокие скорости газовой смеси в реакторе, которые могут привести к загрязнению поверхности подложек пылеобразными частицами, которые могут находиться внутри реактора. Предельный вакуум в системе составляет 0,1 Па. Давление измеряется датчиком емкостного типа. Подключение датчика давления к вакуумной камере осуществляется по трубке от передней части реактора.

Система подачи газов, схема которой приведена на рис. 7.2, предусматривает возможность подачи 8 разных газов в любом сочетании и с любыми возможными расходами. Реакционные газы подаются по трубке от газовой панели в переднюю часть реактора рядом с подключением измерителя вакуума. Во избежание взаимодействия газов до реактора имеется два независимых канала их подачи для восстановительных и окислительных газов. Величина газового потока регулируется расходомерами. При работе с агрессивными и нестабильными газами предусмотрена откачка расходомеров и клапанов с последующим заполнением их азотом перед выключением установки и перед началом процесса. Это необходимо для предотвращения загрязнения калиброванных отверстий в расходомерах и, соответственно, для поддержания воспроизводимости и стабильности их работы. Управление расходомерами и клапанами осуществляет блок управления.

Для осаждения пленок материалов на основе кремния используются газы с концентрацией примесей не более  $1/100000$ . Баллоны имеют специальное внутреннее покрытие, препятствующее загрязнению газов. Подвод газов к установке осуществлялся по специальным трубкам из нержавеющей малопористой стали с химически отполированной внутренней поверхностью. Это обеспечивает полную герметичность газовой системы и отсутствие загрязняющих примесей. Поскольку в установке применяется одноступенчатая откачка форвакуумным масляным насосом, то возникает вопрос о наличии загрязнений, вызванных остаточными газами и парами масла насоса. Программа управления процессом составлена таким образом, что сводит к минимуму обратный поток масла за счет практически постоянного наличия прямого потока. Результаты исследований получаемых материалов не содержат каких-либо данных, свидетельствующих о наличии органических примесей.

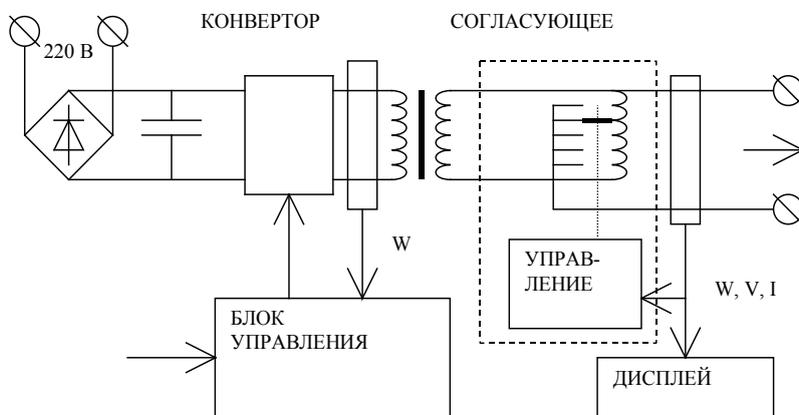


Рисунок 7.3. Схема низкочастотного генератора

Источник низкочастотной мощности представляет собой бестрансформаторный конвертер. Его схема приведена на рис. 7.3. Подводимое сетевое напряжение в 220 В выпрямляется и заряжает электролитические конденсаторы. Блок управления генерирует прямоугольные импульсы с регулируемой скважностью с частотой 55 кГц. Эти импульсы управляют силовыми транзисторами, работающими в ключевом режиме и питающимися от сглаживающих конденсаторов. На выходе конвертеров имеется измеритель мощности, подающий сигнал на схему управления, которая, меняя скважность задающих импульсов, поддерживает заданный уровень мощности. Можно задавать любое ее значение в интервале от 0 до 2500 Вт.

Формируемые силовые прямоугольные импульсы поступают на разделительный трансформатор, после чего проходят через согласующий автотрансформатор, имеющий 8 ступеней регулирования напряжения. Затем они подаются

на электроды по двум коаксиальным кабелям с разъединенной со стороны реактора землей. На выходе из генератора имеются измерители амплитудных значений тока и напряжения, а также измеритель мощности. Данные от всех этих измерителей выводятся на цифровой индикатор. В схеме управления имеется устройство, сравнивающее выходящую мощность и заданную. При наличии несогласования осуществляется переключение ступеней согласующего автотрансформатора до достижения полного согласования. В генераторе предусмотрена возможность ручного согласования.

Оба измерителя мощности построены по принципу интегрирования тока и напряжения в специальной микросхеме в соответствии с уравнением (7.1):

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T V(t)I(t)dt, \quad (7.1)$$

где  $T$  – период прикладываемого напряжения,  $V(t)$  и  $I(t)$  – зависимости напряжения и тока от времени соответственно. Для проверки точности измерителя мощности была проведена калибровка калориметрическим способом. По результатам калибровки установлена зависимость между индицируемым значением и реальной мощностью, рассеиваемой на нагрузке 50 Ом.

Схема управления позволяет осуществлять режим модуляции выдаваемой мощности прямоугольными импульсами. При этом НЧ-мощность подается в течение заданного времени ( $T_{\text{вкл.}}$ ), а затем она выключается на другое заданное время ( $T_{\text{выкл.}}$ ). Времена включения и выключения регулируются независимо друг от друга и могут меняться от 1,2 мс до 0,5 с.

Блок управления установкой обеспечивает работу как в автоматическом, так и в ручном режиме. Большинство экспериментов по получению образцов проведено по предварительно заданной программе. Перед процессом нанесения пленок стандартная программа предусматривает длительную выдержку подложек для выравнивания температуры, откачку и проверку герметичности вакуумной камеры, продувку нагретой камеры азотом для удаления остатков воздуха, откачку и продувку расходомеров. Во время проведения процесса обеспечивается поддержание всех заданных технологических параметров и их контроль. При выходе за допустимые границы подается сигнал. Производятся вспомогательные операции (барботирование форвакуумного насоса и прочее). После процесса осаждения предусмотрено несколько откачек камеры с продувкой ее азотом, очистка расходомеров. Общее число шагов программы достигает 23, хотя осаждение пленки происходит за время одного шага. Такой сложный процесс требуется для обеспечения воспроизводимости технологических параметров на протяжении нескольких лет.

После нанесения пленок аморфных материалов для предотвращения образования термических дефектов и релаксации мелких метастабильных состояний в ряде случаев применяется медленное охлаждение образцов. Скорость охлаждения контролируется и обычно составляет около 1 К/мин.

### § 3. ФИЗИКА НИЗКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

Газовым разрядом называется процесс протекания электрического тока через газ. При этом образуется плазма, обладающая химической активностью. Как известно, газовые разряды делятся на несколько категорий по разным признакам [10]. Применяемый в процессах осаждения материалов низкочастотный разряд является самостоятельным неравновесным разрядом. При протекании тока образуются электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы. Обязательно имеют место процессы рекомбинации заряженных частиц и им противоположные процессы генерации электронов и ионов. Образование свободных носителей происходит за счет диссипации части энергии протекающего электрического тока. При зажигании разряда в начальный момент времени разряд является несамостоятельным. В качестве источника ионизации при этом выступает космическое излучение.

При неравновесной плазме температура нейтральной компоненты, составляющей большую часть газовой фазы, лишь незначительно превышает температуру стенок реактора. Энергии электронов могут составлять десятки электрон-вольт, что при пересчете на температурную шкалу составляет сотни тысяч кельвинов. По этой причине тлеющий разряд используют для целей осаждения и травления материалов. Низкая температура электрически нейтральных частиц допускает контакт плазмы и подложек формируемого или травливаемого материала.

Параметром, характеризующим самостоятельный тлеющий разряд, является частота возбуждающего напряжения. Разница между разрядами с разной частотой прикладываемого напряжения проявляется в амплитуде колебания заряженной частицы или длине дрейфа в электрическом поле. В разряде постоянного тока электроны и ионы получают энергию от электрического поля и отдают ее при столкновениях. Это предельный случай с нулевой частотой. При приложении переменного напряжения заряженные частицы меняют направление своего движения. При низкой частоте электроны и ионы за время, равное половине периода, успевают переместиться на расстояние, достаточное для столкновения с другими частицами или со стенкой газоразрядной камеры. Энергии, которые набирают заряженные частицы до столкновения, значительно превышают средние тепловые. При увеличении частоты напряжения амплитуда колебаний начинает уменьшаться. Частота считается высокой, если движением ионов, вызванным возбуждающим напряжением, можно пренебречь. При обычных технологических условиях тлеющего разряда граница между низкой и высокой частотами лежит в районе 1 МГц. При дальнейшем увеличении частоты (режим сверхвысокой частоты (СВЧ) – выше 1 ГГц) амплитуда колебаний электронов также уменьшается до значений менее длины свободного пробега. Плазма становится безстолкновительной.

Для плазмохимического осаждения или травления материала широко используют высокочастотный разряд. Имеются многочисленные описания происходящих в нем разных типов реакций. СВЧ-разряд и разряд постоянного тока также широко известны и подробно описаны [11–14]. В тоже время низкочастотный

тлеющий разряд, особенно применительно к плазмохимическим процессам осаждения материалов в виде тонких пленок, изучен недостаточно.

Низкочастотный разряд по своей природе является разрядом постоянного тока, у которого катод и анод меняются местами с частотой прикладываемого напряжения, т.е. 55 кГц в нашем случае. Поэтому он обладает слоевой структурой, в основном совпадающей со структурой разряда постоянного тока, но с учетом перемены положительных и отрицательных электродов.

Разряд постоянного тока сложно использовать для осаждения материалов. Вызвано это тем, что при размещении диэлектрической подложки на электроде протекание тока в этом месте пространства прерывается. Такое же явление наблюдается при осаждении диэлектрических пленок. Кроме того, даже если и подложка, и осаждаемая пленка проводят ток, то возможно их повреждение протекающим зарядом. Подложки можно размещать вдоль линий электрического тока, однако материал обычно осаждается лучше всего на поверхность катода. Поэтому применение разряда постоянного тока для осаждения материалов возможно только в исключительных случаях.

При протекании постоянного тока через газовый промежуток в режиме тлеющего разряда возникает слоевая структура, слои которой отличаются различной интенсивностью свечения и его цветом. Причина этого состоит в изменении функции распределения электронов вдоль линий электрического поля. Основным источником первичных электронов является эмиссия их из катода под действием ионной бомбардировки. Затравочные электроны появляются под действием фонового излучения. При вылете из катода электроны имеют малую энергию. В этом случае они не способны произвести воздействие на другие частицы. Эта область называется темное астоново пространство.

Под действием приложенного электрического поля электроны ускоряются. Их энергия становится достаточной для возбуждения высоких энергетических состояний. Это проявляется в возникновении области катодного свечения. Вместе с тем энергии электронов недостаточно для ионизации частиц газа, и поток электронов не увеличивается. При дальнейшем движении вдоль поля энергия электронов становится достаточной для ионизации и диссоциации молекул. Интенсивность свечения при этом уменьшается и образуется темное катодное пространство. Оно характеризуется высокой плотностью образования новых электронов. Образующиеся при этом ионы направляются на катод.

В результате интенсивной ионизации плотность носителей тока резко увеличивается, сопротивление уменьшается, и по закону Кирхгофа напряженность поля при этом падает. Средняя энергия электронов также падает, но при этом появляется распределение электронов по энергиям. Электроны, образовавшиеся в начале темного катодного пространства, до вылета из него успевают приобрести энергию, достаточную для того, чтобы вызвать свечение частиц. Образующийся светящийся слой называется областью отрицательного свечения. Цвет свечения меняется вдоль этого слоя в обратном порядке по сравнению с областью катодного свечения.

Часть электронов, ускорившихся в предыдущих слоях, пролетает темное катодное пространство без столкновений и ионизирует молекулы в зоне отри-

цательного свечения. В результате плотность электронов еще более возрастает, а их энергия, соответственно, убывает. Появляется темная область, именуемая темным фарадеевым пространством. В этом месте на структуру разряда начинает влиять уменьшение количества электронов в результате рекомбинации с ионами. При этом уменьшается плотность электронов, что вызывает увеличение сопротивления и, соответственно, напряженности поля. В спектре распределения электронов по энергиям увеличивается высокоэнергетический хвост. Это приводит к возникновению свечения и ионизации. Эта область называется положительным столбом. Электрические параметры в нем принимают такие значения, которые обеспечивают равновесие между процессами рекомбинации и ионизации. В ряде случаев положительный столб состоит из чередующихся светлых и темных полос, которые могут перемещаться. Эти полосы называются стратами.

Ионы уходят от анода под действием электрического поля. В результате уменьшается плотность ионов и формируется область с избыточным отрицательным зарядом. При переходе в эту область электроны первоначально тормозятся, а затем ускоряются, что порождает темный анодный слой и анодное свечение соответственно.

Основная часть протекающего электрического тока переносится электронами. Плотность ионов стремится к нулю у анода, затем она возрастает и появляется ионный ток. Эти параметры остаются неизменными до темного катодного пространства, где плотность ионов резко возрастает. В области катодного свечения доля ионного тока возрастает, ионы ускоряются в сильном поле и бомбардируют катод. Под действием этой бомбардировки из катода выбиваются электроны. В среднем каждый ион выбивает  $\gamma$  электронов. В действительности  $\gamma$  – это второй коэффициент Таунсенда и, кроме эмиссии электронов, вызванной ионной бомбардировкой, он включает фотоэмиссию и эмиссию из метастабильных атомов и молекул. Величина коэффициента  $\gamma$  зависит от природы катода, энергии бомбардирующих ионов, их природы, потока ультрафиолетового излучения и метастабильных частиц. При ВЧ-СПГФО величина  $\gamma$  обычно составляет 0,03, при большой энергии бомбардирующих катод ионов этот параметр увеличивается до 0,1, а при осаждении a-Si:H в разряде постоянного тока ее считают равным 0,001. Таким образом, ионный ток у катода превышает электронный в  $10 \div 1000$  раз.

Для протекания разряда необходимо наличие воспроизводства электронов и ионов. Для этого требуется область с активной ионизацией, т.е. темное катодное пространство, а значит, необходимы все слои между этой областью и катодом. Этот набор из темного анодного пространства, катодного свечения и темного катодного пространства называется катодным слоем. Если уменьшать размеры между электродами, то в первую очередь будет исчезать положительный столб, а катодный слой будет оставаться постоянным по толщине.

В случае низкочастотного разряда при минимальном давлении именно катодные слои заполняют межэлектродный промежуток. Поскольку полярность прикладываемого напряжения меняется, то темное катодное пространство одной полярности совпадает с анодными слоями другой, а темное катодное пространство – со светлым катодным пространством. В результате визуально НЧ-разряд имеет симметричный вид.

Можно выделить еще отличия НЧ-разряда от разряда постоянного тока. Первоначальный ток при смене полярности возможен не только за счет ионизации космическим излучением, но и за счет оставшихся от предыдущего цикла разряда заряженных частиц. При протекании разряда в газах, склонных к образованию порошкообразных частиц, в центре межэлектродного промежутка может формироваться слой из таких частиц, имеющих отрицательный электрический заряд.

Для правильной оценки возникающей слоистой структуры в НЧ-разряде надо знать среднюю длину свободного пробега молекул. Она определяется по формуле (7.2):

$$L = \frac{2\sqrt{2}}{n\pi d^2}, \quad (7.2)$$

где  $d$  – диаметр молекулы,  $n$  – плотность частиц в газовой фазе.

Длина свободного пробега для электронов определяются по длине свободного пробега молекул по формуле (7.3):

$$L_e = 5,64L. \quad (7.3)$$

Проведенные расчеты дали величины для среднего и минимального давления, которые приведены в Таблице 7.1.

**Таблица 7.1.** Длины свободного пробега частиц при 225 °С

Параметры газовой среды	Длина свободного пробега молекул	Длина свободного пробега электронов
P = 200 Па, T = 380 °С	0,45 мм	2,5 мм
P = 100 Па, T = 380 °С	0,9 мм	5 мм

Таким образом, длины свободного пробега электронов по порядку величины сравнимы с межэлектродным расстоянием, составляющим в применяемой установке 14 мм.

Основным отличием низкочастотного разряда от высокочастотного является то, что в переносе переменного электрического тока участвуют не только электроны, но и ионы. Приведем оценки для случая безстолкновительной плазмы.

По закону Ньютона ускорение частицы в поле можно записать формулой (7.4):

$$a(t) = \frac{F(t)}{m}, \quad (7.4)$$

где  $F(t) = \frac{QU(t)}{h}$ ,  $m$  – масса частицы,  $Q$  – заряд частицы,  $h$  – межэлектродное

расстояние,  $U(t)$  – приложенное напряжение. Определим пройденный частицей путь в предположении нулевой начальной скорости и координаты по формуле (7.5) как:

$$S(t) = \int_0^t \int_0^{t'} a(t') dt' dt, \quad (7.5)$$

а прикладываемое напряжение гармоническим, описываемым формулой (7.6):

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t), \quad (7.6)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$ , – частота в Гц, а  $U_0$  – амплитудное значение напряжения на электродах. Подставляя в (7.5) формулы (7.6) и (7.4), получаем формулу (7.7):

$$S(t) = -\frac{QU_0}{mh\omega^2} \sin(\omega t). \quad (7.7)$$

Полуамплитуда колебаний  $A$  определяется формулой (7.8):

$$A = \left| \frac{QU_0}{mh(2\pi\nu)^2} \right|. \quad (7.8)$$

Используя полученную формулу (7.10), оценим возможную амплитуду колебаний для электрона, ионов  $H^+$ ,  $SiH_2^+$ ,  $Si_2H_4^+$ ,  $Si_3H_6^+$ , кластера  $Si_{25}^-$  (от знака заряда ионов величины амплитуды не зависят). Примем следующие числовые данные: заряд электрона –  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, масса электрона –  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг, атомная единица массы –  $1,66 \cdot 10^{-27}$  кг, характерное напряжение на электродах – 400 В, а межэлектродное расстояние – 14 мм. Результаты расчетов приведены в Таблице 7.2.

**Таблица 7.2.** Амплитуды безстолкновительных колебаний в НЧ-поле, эквивалентном применяемому в НЧ-СПГФО

ЧАСТИЦА	ЧАСТОТА $\nu$	АМПЛИТУДА
Электрон	55 кГц	42 км
Электрон	13,56 МГц	80 см
Ион водорода	55 кГц	23 м
Ион водорода	13,56 МГц	440 мкм
Ион силана	55 кГц	77 см
Ион силана	13,56 МГц	14 мкм
Ион дисилана	55 кГц	38 см
Ион трисилана	55 кГц	25 см
Кластер $Si_{25}^-$	55 кГц	3,3 см

Разумеется, в реальной плазме пробег ионов значительно меньше из-за столкновений и неравномерного распределения напряженности электрического поля в межэлектродном промежутке. Тем не менее видно, что ионы могут совершать значительный дрейф в прикладываемом электрическом поле. Видно также, что в росте пленок при низкочастотном разряде, в отличие от высокочастотного, могут участвовать как положительно, так и отрицательно заряженные частицы, в том числе и достаточно большие кластеры.

Рассмотрим дрейф однозаряженного иона в постоянном электрическом поле. Из второго закона Ньютона следует формула (7.9):

$$M \frac{dV}{dt} = eE, \quad (7.9)$$

где  $M$  – масса иона,  $V$  – его скорость,  $E$  – напряженность поля. Отсюда можно выразить его скорость формулой (7.10):

$$V(t) = \frac{eEt}{M} + V(0). \quad (7.10)$$

Положим  $V(0) = 0$ . Путь, проходимый за время  $t$ , по формуле (7.11) составит:

$$S = \frac{eEt^2}{2M} + S_0. \quad (7.11)$$

Это расстояние можно считать равным длине свободного пробега. Тогда время, затрачиваемое на пролет между столкновениями,  $t_c$  определяется формулой (7.12):

$$t_c = \sqrt{\frac{2M\lambda}{eE}}. \quad (7.12)$$

В допущении, что вся энергия при столкновении передается нейтральной частице, за полупериод поля ион сделает  $N = \frac{1}{2ft_c}$ -пробежек (в предположении «квадратного» напряжения) и пройдет расстояние  $S_d = NS$ , определяемое формулой (7.13):

$$S_d = \frac{\lambda}{2f \sqrt{\frac{2M\lambda}{eE}}}. \quad (7.13)$$

Длина свободного пробега зависит от размера частицы, давления и температуры. При увеличении массы иона увеличивается размер и уменьшается длина свободного пробега частицы пропорционально массе в степени  $2/3$ . Одновременно уменьшается эффективность рассеяния тяжелой частицы на легкой.

Поэтому длину свободного пробега различных частиц можно считать постоянной. Примем значения  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $\lambda = 7 \cdot 10^{-5}$  м;  $E = 5 \cdot 10^4$  В/м;  $L = 1,4 \cdot 10^{-2}$  м;  $f = 5,5 \cdot 10^4$  Гц. Пусть требуемая величина дрейфа равна четверти межэлектродного промежутка:  $S_d = L/4$ . Граничная масса  $M_b$ , при которой заряженная частица попадет на электрод за время полуцикла, будет определяться формулой (7.14):

$$M_b = \frac{2eE\lambda}{(fL)^2}. \quad (7.14)$$

Вычисления показали, что  $M_b$  составляет  $1 \div 7 \cdot 10^3$  а.е.м. в зависимости от технологических параметров, что соответствует 30 ÷ 250 группам  $\text{SiH}_2$ . Полагая диаметр атома Si равным  $d = 0,3$  нм (в случае  $\text{SiH}_2$ -групп это 0,5 А), по формуле (7.15) можно оценить диаметр частицы, содержащей соответствующее число атомов (групп):

$$R = d(N)^{-3}, \quad (7.15)$$

где  $N$  – это число атомов в кластере. Таким образом, размер наибольшего кластера, имеющего единичный заряд и попадающего на поверхность роста из газовой фазы под действием прикладываемого поля, составляет 1,5 ÷ 3 нм.

Из приведенных оценок видно, что практически все заряженные частицы, возникающие в газовом разряде, достигают электрода в том же цикле. По этой причине:

а) оценка частоты 55 кГц как низкой абсолютно правильна;

б) для рассмотрения нашего низкочастотного разряда можно использовать приближение постоянного тока.

При сравнении условий горения газового разряда в инертном газе и в газовой смеси на основе силана выявляется ряд отличий:

а) при столкновении электронов с молекулами силана происходит не только их ионизация, но и диссоциация с образованием радикалов, которая, собственно, и является основной при осаждении пленок на основе кремния. Энергия диссоциации молекул силана ниже энергии их ионизации. Следовательно, вероятность ионизации уменьшается, что затрудняет разряд;

б) при протекании тока силан образует отрицательно заряженные ионы. Это уменьшает плотность электронов и также затрудняет разряд.

Постоянный ток в силане приводит к формированию объединенного катодного слоя. Электроны, выбитые из катода под действием поля, ускоряются, но напряженность поля так велика, что на длине свободного пробега электрон приобретает энергию, многократно превышающую энергию ионизации и диссоциации. Так, в рассматриваемой установке при 200 Па длина свободного пробега электрона около 2 мм, а напряжение на электродах при зазоре 14 мм – 500 В. Считая, что распределение поля равномерное, необходимую для ионизации энергию в 11,7 эВ электрон может набрать при дрейфе на расстояние, определяемое формулой (7.16):

$$h = Ei / Vd, \quad (7.16)$$

что составляет менее 0,3 мм. Следовательно, электроны, эмитируемые с катода, практически сразу же приобретают энергию, достаточную для ионизации. По этой причине разделение катодного слоя на описанные выше слои исчезает.

При сравнении низкочастотного разряда с высокочастотным или другими типами разрядов обнаружены следующие отличительные черты:

1. Электроны в среднем обладают более высокими энергиями. Это способствует увеличению доли энергии, идущей на образование химически активных частиц, поскольку уменьшаются потери на возбуждение частиц и джоулев нагрев.

2. Сопротивление НЧ-газового разряда ближе к активному, что повышает КПД согласующего устройства до 90 %, в то время как в высокочастотном разряде в  $\alpha$ -режиме горения разряда более 70 % выдаваемой генератором мощности теряется в подводящих цепях. На практике это означает более высокую скорость генерации химически активных частиц в НЧ-разряде, а следовательно, и более высокую скорость роста пленки при той же плотности мощности.

3. В отличие от процесса осаждения в разряде постоянного тока в низкочастотном разряде электрод попеременно является катодом и анодом, что делает условия роста пленок уникальными, а именно возможно поступление попеременно положительных и отрицательных ионов, интенсивная ионная бомбардировка осуществляется импульсами только во время половины периода. Кроме того, можно использовать достаточно толстые диэлектрических подложки, размещаемые на электродах, где поверхность роста подвергается ионной бомбардировке, а также осаждение диэлектрических материалов.

4. Вклад ионов в рост пленки составляет более 10 %, что превышает аналогичные показатели для большинства других методов осаждения материалов из газовой фазы.

5. Энергия бомбардирующих ионов велика, в среднем более 15 эВ. Это и большой поток ионов приводят к изменению качества получаемых пленок, но вызывают появление механических напряжений. Кроме того, ионная бомбардировка способствует удалению с поверхности роста выделяющегося при осаждении пленок водорода, что увеличивает скорость роста.

6. В низкочастотном разряде имеет место попадание на поверхность роста кластеров, сформировавшихся в газовой фазе. Участие в росте пленки кластеров может приводить к текстурированию поверхности и изменению ее электрофизических свойств.

7. В росте могут принимать участие отрицательно заряженные ионы. Как эта особенность отражается на свойствах пленок, пока не понятно, однако это единственный вид разряда, где такое происходит. Участие в росте отрицательных ионов возможно также в анодной пленке, осаждаемой в разряде постоянного тока, но там отсутствуют попадание на эту поверхность положительных ионов и эффективная ионная бомбардировка.

8. Образование химически активных частиц происходит рядом с поверхностью роста. Это уменьшает потери радикалов, вызванные их уносом с газовым потоком и, соответственно, способствует увеличению скорости роста пленки.

9. При умеренных давлениях (ниже 200 Па) доля короткоживущих радикалов, попадающих на поверхность роста, может достигать 35 %. Они могут увеличивать скорость роста, поскольку имеют малый коэффициент десорбции, и могут влиять на свойства пленок.

10. Из перечисленного выше следует, что величина потока химически активных частиц на поверхность роста пленки является достаточно большой. Интенсивность потока определяет кинетику поверхностных реакций и, кроме скорости роста, влияет на структурные свойства растущих пленок.

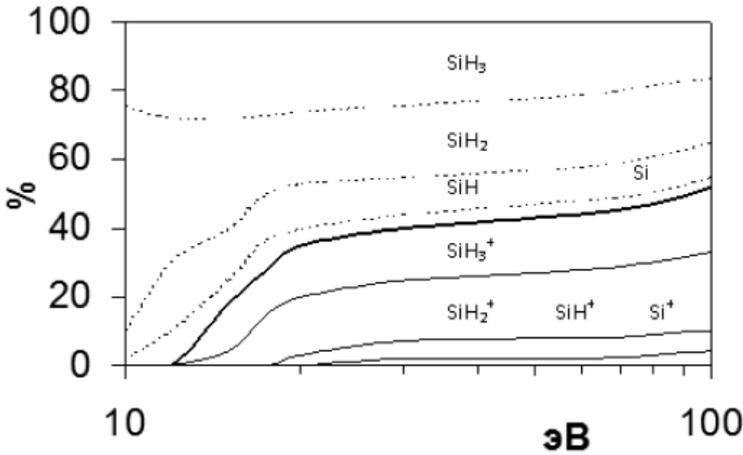
11. Основное практическое отличие – высокая скорость роста при приборном качестве осаждаемого материала.

## § 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

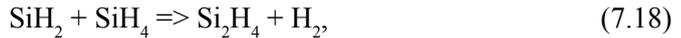
### А. Плазмохимические реакции

В газовом разряде источник кремния (моносилан) подвергается электронным, а в ряде случаев ионным ударам, что приводит к расщеплению молекул на радикалы, а также к их ионизации. Для указанных процессов необходима диссипация энергии при столкновении около 10 эВ. В силу закона сохранения импульса, после соударения частиц они должны обладать некоторыми минимальными скоростями, что и определяет низкую эффективность плазмохимических реакций в результате неупругого столкновения ионов с нейтральными частицами. Для электронов же эффективность передачи энергии может достигать величины, равной отношению массы молекулы к массе электрона, т.е. практически 100 %. Средняя энергия электронов в тлеющем разряде обычно выше, чем остальных частиц. Поэтому практически все основные процессы – ионизация и диссоциация молекул – осуществляются электронным ударом. Вероятность образования тех или иных частиц при соударении молекулы моносилана с электроном с различными энергиями представлена на рис. 7.4 [15].

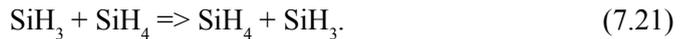
Радикалы, образующиеся в разряде, либо рекомбинируют, либо поступают на поверхность роста осаждаемого материала. При высоких энергиях электронов, имеющих место в НЧ-разряде, нейтральные радикалы, как видно из рис. 7.4, образуются в 60 % случаев столкновения электронов с молекулами в области катодного слоя и в 90 ÷ 95% случаев в послекатодных областях. Около 40 % образовавшихся радикалов составляют  $\text{SiH}_3$ , 35 % –  $\text{SiH}_2$ , 20 % –  $\text{SiH}$  и оставшиеся 5 % –  $\text{Si}$ . Образовавшиеся радикалы, взаимодействуя с молекулами силана, образуют дисилан или его радикалы. Соответствующие реакции описываются формулами (7.17)–(7.20):



**Рисунок 7.4.** Относительные вероятности образования радикалов и ионов из молекулы моносилана при электронном ударе в зависимости от энергии электрона



Исключение составляет  $\text{SiH}_3$ , который является самым устойчивым, и при аналогичном взаимодействии, описываемом формулой (7.21), химический состав не изменяется:



Процессы полимеризации не ограничиваются димеризацией и продолжают идти дальше. Наличие атомарного водорода приводит к химическому образованию радикалов  $\text{SiH}_3$  в соответствии с формулой (7.22):



Для получения пленок оксида или нитрида кремния в качестве источников кислорода и азота используются монооксид азота ( $\text{NO}$ ) и аммиак ( $\text{NH}_3$ ) соответственно.

В результате состав потока радикалов на поверхность зависит от расстояния, которое предстоит пройти радикалам от места образования до поверхности

роста. Рекомбинация радикалов происходит при столкновениях, поэтому расстояние следует измерять в длинах свободного пробега. Местом наиболее интенсивной генерации радикалов является катодный слой и примыкающая к нему зона. Поскольку ширина катодного слоя пропорциональна длине свободного пробега для конкретной газовой смеси, то расстояние от места образования до катода, выраженное в длинах свободного пробега, всегда одинаково, и состав поступающих на него радикалов практически не зависит от технологических параметров. Но радикалы поступают не только на катод, но и на анод. Расстояние до анода от области образования радикалов, выраженное в длинах свободного пробега, зависит от плотности газа, а значит, и состава поступающих на него радикалов. Так, при толщине катодного слоя, равной межэлектродному промежутку, область наиболее активного образования радикалов оказывается около как катода, так и анода, что приводит к увеличению потока на поверхность роста короткоживущих радикалов, таких как  $\text{SiH}$  и  $\text{SiH}_2$ .

Поверхность роста также может быть подвергнута ионной и электронной бомбардировке, а также воздействию излучаемого плазмой света. При этом, в отличие от газовой фазы, эффективность передачи энергии поверхности от ионов гораздо выше. Существуют и другие механизмы передачи энергии к поверхности роста из области ее выделения (нейтрализация ионов и возбужденных молекул, диссоциация энергетически невыгодных частиц и т.д.), доля которых невелика, а их роль изучена недостаточно глубоко.

## **Б. Определение зон технологических параметров, обеспечивающих стабильность**

Обязательные требования к экспериментальным образцам – воспроизводимость и равномерность. Для этого необходимо определить диапазоны допустимых технологических параметров с целью исключения технологических режимов, в которых возможно развитие тех или иных неустойчивостей. Под неустойчивостями подразумевается ситуация, при которой, в зависимости от предьстории, возможны различные режимы горения разряда. Была исследована устойчивость процесса при варьировании давления, мощности и температуры в рамках возможных значений при азотной или силановой рабочей среде.

Температура процесса выбирается исходя из требуемых свойств получаемых материалов. Она не должна превышать  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . При большей температуре появляется вероятность термического разложения моносилана, что может привести к формированию материала в виде порошка. Никаких технологических препятствий для уменьшения температуры нет, процесс может проводиться при комнатной температуре. Тем не менее при малой температуре на поверхности роста возможна конденсация воды, образующейся во время технологического процесса. Это следует учитывать при выборе параметров.

Давление варьировалось от  $25\text{ Па}$  до  $1000\text{ Па}$ , что соответствует возможностям установки. При средних мощностях около  $200\text{ Вт}$  и температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  при уменьшении давления ниже  $100\text{ Па}$  в отдельных межэлектродных промежутках

газовый разряд не горит. Давление, при котором гаснет первый промежуток, зависит от предыстории: при уменьшении давления при горящем разряде удавалось достичь 80 Па, в то время как при включении напряжения при установленном давлении стабильное загорание свечения во всех промежутках наблюдалось лишь при давлении более 100 Па. При уменьшении давления до значений около 50 Па свечение в межэлектродных промежутках исчезает и появляется вокруг электродной системы. Нижнее предельное давление при проведении экспериментов составляло 100 Па

При давлении выше 700 Па и тех же условиях на электродах появляются пятна светимости. Это свидетельствует о неравномерности плотности тока. При проведении экспериментов при давлениях, больше 700 Па, плотность тока на подложке может меняться случайным образом, что приводит к получению случайных параметров осаждаемых пленок. По этой причине верхняя граница изменения давления выбрана в 700 Па. При изменении температуры значения предельных давлений меняются.

Визуально при изменении давления наблюдается следующая картина свечения разряда. В любом случае распределение светимости разряда в каждом межэлектродном промежутке симметрично. В различных межэлектродных промежутках вид свечения одинаков, кроме случаев гашения некоторых промежутков при низких давлениях. Непосредственно около электродов находится темная область. Далее находится слой достаточно интенсивного свечения. В центре промежутка наблюдается темный слой. При высоких давлениях светящиеся слои сжимаются и приближаются к электроду. Темный центральный слой при этом расширяется. При уменьшении давления слой светимости расширяется и удаляется от электрода, а темный слой в центре сжимается. Затем при уменьшении давления в некотором диапазоне общая ширина светящейся области визуально не изменяется, но при этом граница между ней и темными приэлектродными слоями размывается, а границы тонкого темного центрального слоя остаются резкими и его ширина не меняется. Это соответствует тому, что светлые области расширяются и перекрываются, в то время как темный центральный слой остается неизменным. При дальнейшем уменьшении давления границы продолжают размываться, темные приэлектродные области светлеют, и в дальнейшем разряд гаснет.

Мощность, выдаваемая НЧ-генератором, может меняться от 0 до 2500 Вт. При мощности менее 50 Вт осциллограмма напряжения приобретает множество гармоник, система согласования выдает сообщение о неполном согласовании, ниже граничное давление увеличивается. При мощности выше 500 Вт также появляется сигнал о наличии рассогласования, появляются плазменные образования повышенной светимости, в ряде случаев загорается дуговой разряд. Указанные эффекты ограничили варьирование мощности в экспериментах от 50 до 500 Вт.

Расход газов выбирается из технологических соображений. При малых расходах активных газов, они в процессе осаждения замещаются газообразными отходами происшедшей химической реакции. Электрические параметры разряда

при этом меняются. Такой режим неприемлем из-за плохой равномерности получаемой пленки. По этой причине расход активных газов лучше поддерживать максимально возможным. С другой стороны, при увеличении расхода газов уменьшается время нахождения химически активных частиц в межэлектродном промежутке и, соответственно, вероятность газофазных реакций.

Межэлектродное расстояние в применявшейся электродной системе не может регулироваться, т.к. оно жестко привязано к расположению вакуумных вводов НЧ-мощности и конструкции держателя. Для проверки влияния межэлектродного расстояния на свойства газового разряда проводились исследования при изъятии двух внутренних графитовых электродов, т.е. при двухэлектродной конфигурации. Изъятые электроды были заменены графитовыми шайбами той же толщины (изготовлены из аналогичных пластин). Последнее обусловлено необходимостью сохранения расстояния между наружными пластинами для соединения с вакуумным вводом НЧ-напряжения. Расстояние между внутренними поверхностями электродов составило 50 мм (вместо 14 при обычной компоновке).

При зажигании разряда в 2-х электродном реакторе с теми же управляющими параметрами, что и в 4-х электродном реакторе, наблюдаются светящиеся слои около электродов и темное пространство между ними, причем толщина светящихся слоев немного больше обычной толщины приэлектродного слоя. Это вероятно вызвано большей поверхностной плотностью мощности, поскольку в отличие от 4-х электродного случая мощность вкладывается в один разрядный промежуток, а не три. В темном пространстве имеется слабое свечение, спадающее к середине. При уменьшении давления свечение промежутка возрастает. Добиться срыва горения разряда при уменьшении давления не удалось, при 25 Па разряд горел весьма устойчиво.

Характерной особенностью системы с увеличенным межэлектродным расстоянием является горение разряда снаружи электродов, т.е. между наружными электродами и заземленными частями установки, расстояние между которыми приблизительно равно межэлектродному. Кроме того, яркое свечение наблюдалось около узлов крепления электродов и подвода энергии; расстояние между ними было также меньше межэлектродного расстояния.

Для придания процессу газового разряда газокинетического подобия разряду в 4-х электродной системе, давление было уменьшено в 3,5 раза до 60 Па. Этим было восстановлено отношение длины свободного пробега к расстоянию между электродами, т.к. увеличение межэлектродного промежутка произошло также в 3,5 раза. Расположение областей разряда при этом должно соответствовать четырехэлектродной конфигурации. Разряд при этом стабилизировался, страты исчезли, но область свечения разряда расширилась за пределы межэлектродного промежутка. Мощность генератора при этом не реализовывалась полностью; на выходе было максимально возможное напряжение, но ток не превышал 0,25 А.

Для того чтобы поверхностная плотность мощности соответствовала исходной с учетом распространения разряда за пределы межэлектродного

пространства, мощность генератора была уменьшена до 100 Вт. Структура разряда при уменьшении мощности не изменилась. Поскольку при увеличенной ширине промежутка в большинстве случаев наблюдались неконтролируемые области повышенной светимости, а значит, и диссипируемой мощности за пределами электродной системы, то обеспечение стабильности и воспроизводимости результатов затруднительно. По этой причине осаждение материалов для изучения их физических свойств в двухэлектродном реакторе не проводилось.

Важную роль в процессах осаждения играет история процессов в реакторе. Основной причиной влияния является зарастание поверхности электродов осаждаемыми пленками вне мест расположения подложек. При осаждении пленок на подложки, расположенные на чистых графитовых электродах, скорость и условия осаждения меняются во время процесса осаждения. Также при последовательном нанесении пленок на подложки при аналогичных технологических параметрах получается различная скорость осаждения. При зарастании электродов осаждаемыми материалами скорость роста уменьшается, но воспроизводимость между последовательно осаждаемыми образцами улучшается. Одновременно уменьшается влияние толщины диэлектрических подложек на скорость роста.

Таким образом, при осаждении пленок исследуемых материалов в используемой установке давление можно задавать от 100 до 700 Па, мощность – от 50 до 400 Вт, при температуре – от комнатной до 400 °С .

## **В. Равномерность и воспроизводимость получения материалов**

Для практического применения материалов на основе кремния требуется получение пленки с хорошей равномерностью. Например, для солнечных элементов после оптимизации структуры вычислительными методами указывается толщина около  $0,5 \text{ мкм} \pm 10 \text{ нм}$ , т.е. точность получения толщины и равномерности на достаточно больших площадях  $\pm 2 \%$ . Воспроизводимое получение равномерной пленки представляет сложную технологическую задачу. Для ее успешного решения необходимо представлять механизмы, ухудшающие равномерность. Можно выделить три основные причины, неудовлетворительной равномерности: истощение моносилана, неоднородности электрических параметров и неустойчивость горения разряда.

Для получения удовлетворительного результата необходимо, чтобы был запас по расходу силана при реализуемой скорости осаждения на расстоянии, перекрывающем расположение подложек в  $1,5 \div 2$  раза. При изготовлении экспериментальных образцов это требование обычно выполняется: скорость осаждения –  $1 \div 2 \text{ нм/с}$ , что в два раза меньше предельной скорости, вычисленной по максимальному расходу силана. В случае производства в промышленных масштабах эта проблема должна решаться изменением схемы газового потока и организацией движения подложки в направлении потока или против него. При осаждении диэлектриков газ, содержащий окислитель, как правило, подается в существенно большем отношении к моносилану, чем это требуется для

получения стехиометрического материала. По этой причине на неравномерность эти газы заметного влияния не оказывают.

При исследовании осаждения  $a\text{-Si:H}$ , легированного бором, был обнаружен загрузочный эффект. В некоторых местах электрода иногда возникает осаждение волокнистых структур, вырастающих на величину до 10 мм. При этом в месте появления таких структур собственно пленка практически отсутствует, а далее по потоку, в зоне обеднения газовой смеси, скорость роста уменьшается по причине истощения источника кремния вдоль потока. Для получения равномерной пленки в этом случае необходимо избавиться от неустойчивости роста.

Применение стеклянных и кварцевых подложек толщиной около 1 мм приводит к увеличению электрического сопротивления между электродами, соответствующему уменьшению плотности тока и выделяемой в этом месте плотности мощности. При уменьшении мощности происходит уменьшение скорости осаждения пленки. Этот эффект локальный. По границам толстых диэлектрических подложек величина скорости осаждения не должна иметь разрыва. Таким образом, на таких подложках появляется неравномерность.

Оценим изменение электрических параметров. При обычных для большинства материалов параметрах газового НЧ-разряда общее удельное сопротивление составляет  $0,5 \div 5 \text{ МОм/см}^2$ . Наиболее толстая стеклянная пластинка толщиной 0,8 мм, применявшаяся в качестве подложки, имеет удельную электрическую емкость, определяемую по формуле (7.23):

$$c = \varepsilon_0 \varepsilon / d, \quad (7.23)$$

где  $d$  – толщина пластинки, а  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость стекла. В результате расчетов получается примерно  $7 \text{ пФ/см}^2$ . Соответствующее сопротивление при 55 кГц, определенное по формуле (7.24):

$$R = 1 / 2\pi\nu c, \quad (7.24)$$

где  $\nu$  – частота в Гц, составит  $0,5 \text{ МОм/см}^2$ . Сопротивление при этом увеличится от 1/10 до 2 раз. При изменении мощности разряда напряжение меняется слабо, а ток практически линейно. Поэтому увеличение импеданса приводит к резкому уменьшению локальной плотности мощности, а значит, и скорости формирования химически активных веществ и, соответственно, скорости роста пленки.

При осаждении на кремниевые подложки неравномерность по этой причине возникать не должна, т.к. их удельное сопротивление существенно меньше сопротивления межэлектродного промежутка. Однако неравномерность осаждения пленок также наблюдается.

Основной причиной неравномерности осаждения на кремниевые подложки является неравномерный и невоспроизводимый зазор между кремниевой подложкой, на которую производится осаждение, и графитовым электродом. Зазор определяется искривлением как подложки, так и электрода. Искривления зависят от механических напряжений, возникающих в пленках, осажденных на пластины

и электроды. Кремниевая пластина не имеет электрического контакта к графитовому электроду, поскольку последний обычно покрыт диэлектрической пленкой. Механизм происходящего при этом возникновения неоднородностей может быть описан аналогичным образом, т.е. через рассмотрение возникающего дополнительного сопротивления, определяемого емкостью дополнительного конденсатора, образующейся между электродом и поверхностью кремниевой пластины.

Были разработаны методики, улучшающие равномерность локального импеданса. Для этого на обратную сторону подложки производится напыление металла, как правило, алюминия. Между напыленным слоем и электродом устанавливается электрический контакт с помощью гибкого проводника, выполненного из нихромовой проволоки. Измерения показали, что при этом скорость роста увеличилась более чем в 2,5 раза, а неравномерность уменьшилась с 60 % до менее чем 5 %.

При некоторых технологических параметрах появляется неустойчивость разряда, выражающаяся в появлении неравномерного по площади электродов свечения (см. предыдущий раздел). В общем случае причина неустойчивостей состоит в наличии некоторой положительной обратной связи с коэффициентом большим единицы. В таких зонах мы эксперименты не проводили, но при близких технологических параметрах, вероятно, также существует положительная обратная связь с коэффициентом меньшим единицы. При этом происходит усиление влияния локальных дефектов и возможно наличие достаточно большой неравномерности плотности выделяемой мощности. Это приводит к усилению имеющихся неравномерностей скорости осаждения. Для предотвращения негативного влияния таких эффектов необходимо использовать параметры процесса, далекие от границ неустойчивости.

Возможны эффекты неустойчивости, связанные целиком со всем электродным пакетом. Тогда наблюдается колебание общей светимости. Этот эффект имеет место, например, при добавлении диборана. Свечение разряда при этом пульсирует с частотой около секунды. К увеличению неравномерности осаждения по подложке это не приводит, но вызывает плохую воспроизводимость процессов. Подавление колебаний светимости в смеси с дибораном оказалось возможным при использовании модулированного режима горения разряда.

Таким образом, для получения воспроизводимых и равномерных пленок материалов следует использовать в качестве подложек тонкие проводящие, например кремниевые, пластинки, на обратную сторону которых нанесен металл, который электрически соединен с электродом.

## Г. Поверхностная подвижность

Важным параметром, характеризующим процессы формирование материала, является поверхностная подвижность атомов и молекул, адсорбировавшихся на поверхность роста материала. При осаждении пленок на базе кремния никаких свидетельств высокой поверхностной подвижности замечено не было, за исключением процессов осаждения аморфного кремния и его сплава с углеродом

легированных бором. В качестве добавок к моносилану использовались  $\text{CH}_4$  и смесь 2 %  $\text{B}_2\text{H}_6$  с водородом. Эти добавки меняют свойства технологического процесса и требуют дополнительных исследований устойчивости процесса.

Добавление смеси диборана и водорода к силану вызывает появление неустойчивости процесса осаждения. Один тип неустойчивости обусловлен каталитическим эффектом диборана на скорость осаждения а Si:H. Внешне это проявлялось в пульсировании горения разряда в одновременном хаотическом изменении яркости свечения всех межэлектродных промежутков. Одновременно наблюдались осцилляции напряжения и тока генератора.

Другим типом неустойчивости было возникновение в процессе роста пленки дугового разряда. Перед его появлением один из межэлектродных изоляторов нагревался до красного каления. Затем вдоль него появлялся дуговой разряд, который постепенно перемещался от изолятора. Тлеющий разряд при этом гаснул. В результате чего процессы осаждения пленок имели плохую воспроизводимость, и было невозможно получить пленки требуемой для электрофизических измерений толщины.

Причина возникновения дугового разряда лежит в осаждении легированной пленки не только на электроды, но и на любые другие поверхности. Эта пленка обладает высокой проводимостью, закорачивает электроды, разогревается за счет выделения джоулева тепла, в результате возникает термоэмиссия электронов. Проводимость в этой зоне увеличивается, что приводит к увеличению рассеиваемой около изолятора электрической мощности. Это в свою очередь приводит к разогреву поверхности электродов и возникновению на них термо-эмиссии.

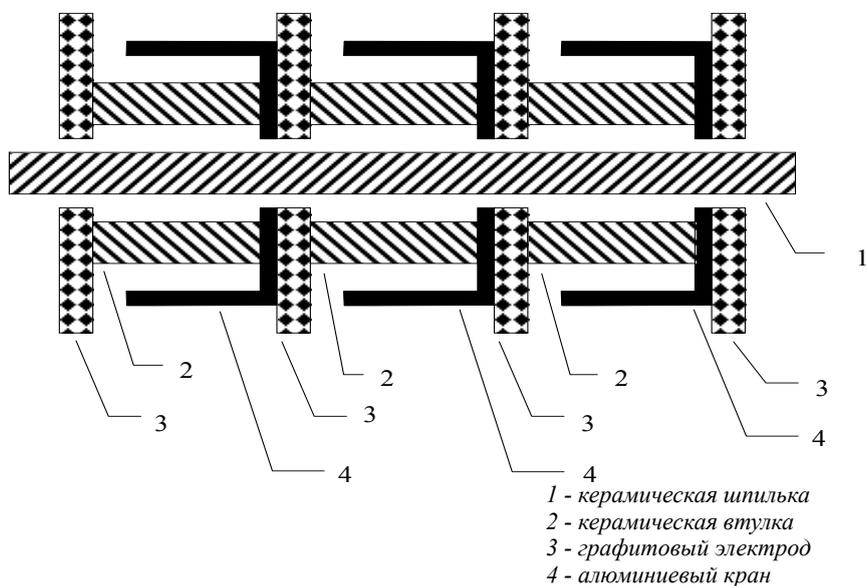
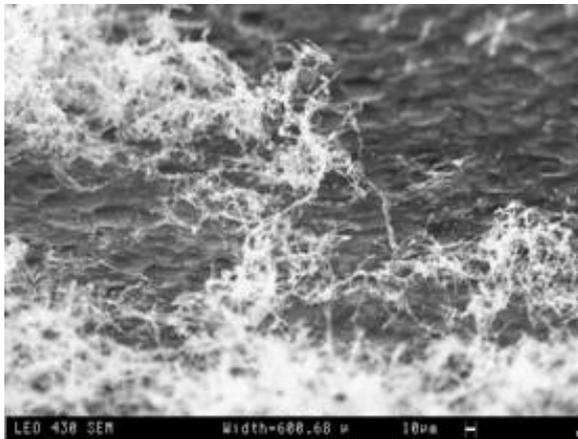


Рисунок 7.5. Схема модифицированного узла межэлектродного изолятора

Для предотвращения этого эффекта следует использовать защитные экраны для изоляторов. Их схема приведена на рис. 7.5. Последующие эксперименты показали достаточную эффективность экранов: появилась возможность осаждения пленки требуемой толщины, дуговой разряд не возникает.

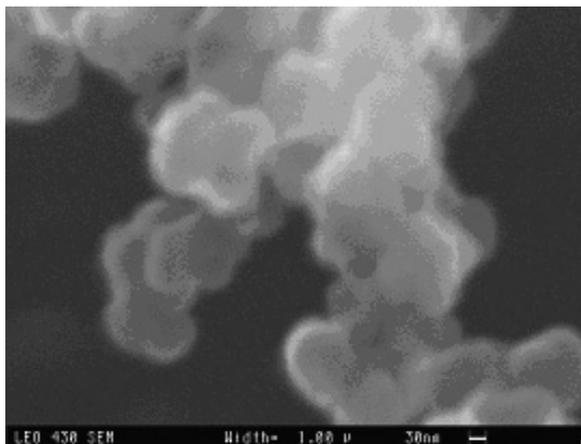
Другая сложность состояла в образовании на поверхности роста волокон толщиной около 1 мкм. Волокна росли с обеих сторон межэлектродного промежутка с высокими скоростями (примерно 10 мм/мин). Затем они смыкались, по ним начинал протекать ток короткого замыкания, волокна разогревались до красного каления и перегорали. Сами по себе они представляют определенный интерес. Очевидно, что их возникновение происходит в результате процессов самоорганизации. Нитеобразные структуры имеют большое отношение площади поверхности к массе, а также механическую и электрическую связь с подложкой. Подобные свойства могут найти применение при изготовлении ряда устройств электронной техники и в других отраслях.



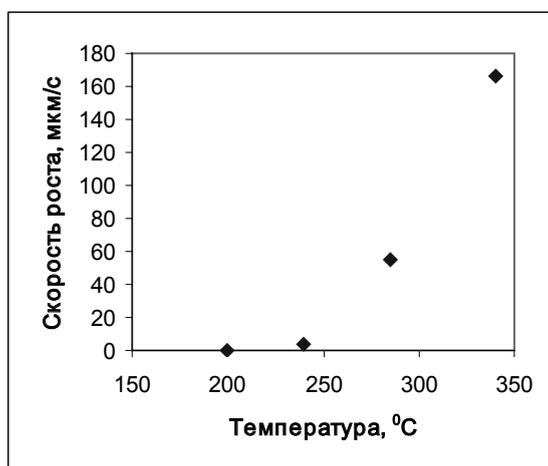
**Рисунок 7.6.** Общий вид поверхности с нитеобразными структурами. Ширина изображения – 600мкм

Микроскопические изображения полученных образцов представлены на рис. 7.6 и 7.7. Структура образцов представляет собой кремниевые нити, прикрепленные к поверхности подложки. Высота и плотность расположения нитей на поверхности зависит от времени проведения эксперимента и от температуры подложки и составляет от нескольких микрон до сантиметра. Формирование нитей большей длины невозможно в виду конструктивной особенности установки. Толщина нитей порядка 100 нм, при этом нити могут сплетаться и образовывать сплетенную структуру. Толщина нитей практически не зависит от условий их формирования.

Установлено, что нити травятся в стандартном травителе для кремния с высокой скоростью. Графит – материал электродов – в этом травителе не травится. Это подтверждает, что нити преимущественно состоят из кремния.



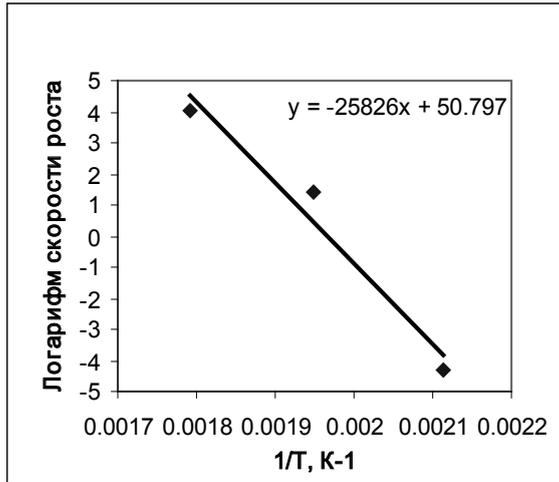
**Рисунок 7.7.** Строение нитеобразной структуры. Ширина изображения – 1 мкм.



**Рисунок 7.8.** Зависимость скорости роста нитей от температуры

Из приведенных фотографий видно, что нити имеют бусообразную структуру. Был проведен анализ периода этой структуры. Установлено, что время роста одного звена этой структуры соответствует периоду прикладываемого низкочастотного напряжения.

Скорость роста нитей от температуры приведена на рис. 7.8. Из рисунка видно, что зависимость имеет экспоненциальный вид. Таким образом, механизм, определяющий рост нитей имеет активационный характер. На рис. 7.9 представлена логарифмическая зависимость скорости роста нити от обратной температуры и ее линейная интерполяция. Из этого графика рассчитана энергия активации, которая составляет  $E_a = 2,2$  эВ.



**Рисунок 7.9.** Логарифмическая зависимость скорости роста нитей от обратной температуры и ее линейная интерполяция

Для объяснения механизма формирования нитей были выдвинуты три гипотезы: формирование нитей непосредственно из газовой фазы при осаждении материала на их окончания, перетекание адсорбированных прекурсоров по нити от подложки до точки роста и вытягивание нити из поверхностного квазижидкого слоя, образованного адсорбированными на поверхность прекурсорами с большой поверхностной подвижностью.

Оценки возможности формирования нити непосредственно из газовой фазы показали, что максимальная скорость роста при этом не превышает 3 мм/мин. Это примерно в 2 ÷ 3 раза меньше наблюдаемого в эксперименте. Кроме того, при таком механизме нитеобразования должен наблюдаться эффект их ветвления и образование фрактальных структур. Однако на приведенных фотографиях они не наблюдаются. Таким образом, этот механизм не является определяющим в процессе формирования нитей.

Как уже указывалось выше, скорость роста нитей носит активационный характер с  $E_a = 2,2$  эВ. Эта энергия приблизительно соответствует энергии химической связи водорода. При осаждении материала из чистого моносилана описываемый эффект отсутствует. Поэтому можно предположить, что эффект определяется диссоциацией молекул диборана.

Каталитический эффект диборана на скорость роста a-Si:H состоит в уменьшении скорости десорбции радикалов  $\text{SiH}_3$  с поверхности роста. Можно предположить, что они при этом радикалы сохраняют высокую поверхностную подвижность.

Если исходить из предположения о том, что адсорбированные частицы перемещаются на конец растущей нити за счет поверхностной подвижности под действием электрического поля, то должна наблюдаться зависимость скорости

роста от размера нити. В экспериментах этого не наблюдается. Кроме того, невозможно объяснить встраивание прекурсоров в нить именно на ее конце.

По всей видимости, основной механизм формирования нитей состоит в их вытягивании из поверхностного квазижидкого слоя, состоящего из радикалов силана, под действием прикладываемого низкочастотного напряжения. На это указывает периодическая структура нитей, постоянство их толщины по длине, отсутствие развитого ветвления. Наблюдаемое пересечение нитей объясняется их слипанием после процесса формирования.

Электрическое поле около подложки является суперпозицией плазменного потенциала и прикладываемого низкочастотного электрического поля. Это объясняет структуру нитей: за время одного полупериода нить вытягивается, а за время другого рост нити прекращается.

Наблюдения за состоянием поверхности изоляторов показали, что на наружных и внутренних поверхностях изолирующих втулок и шпилек, даже в случае применения экранов, происходит рост пленки. Это также подтверждает наличие квазижидкого слоя на поверхности роста.

Если происходит рост нитей, то осажденный в таком режиме материал отличается крайней неравномерностью, его невозможно исследовать и использовать. Оказалось, что подавление нитеобразования происходит при понижении температуры либо при увеличении давления. Использование модулированного режима горения разряда также подавляло нитеобразование. При модулированном режиме горения разряда квазижидкий поверхностный слой успевает растечься и перейти в твердую фазу за время выключения мощности. Наблюдения за электрическими параметрами разряда позволили установить, что при увеличении давления или уменьшении температуры уменьшается напряжение на электродах.

Самым эффективным способом подавления нитеобразования явилось добавление в газовую смесь метана. При этом наблюдалось осаждение пленки на обратную сторону подложек, а на поверхности пленки отсутствовали характерные для  $\alpha$ -Si:H шероховатости. Это свидетельствует о наличии квазижидкого слоя.

Объяснение наблюдаемых эффектов может быть следующим. Для обеспечения роста нити необходимо, чтобы энергия, сообщаемая нити электрическим полем, превышала увеличение поверхностной энергии квазижидкого слоя, вызванное увеличением его площади. В низкочастотном разряде наблюдается механизм роста сплава кремния с углеродом, при котором встраивание в растущую кремниевую пленку углерода происходит по большей части в виде димера  $\text{SiCH}_x$ . Поскольку названный димер обладает полярностью, можно предположить, что при добавке метана увеличивается поверхностная энергия квазижидкого слоя и, соответственно, подавляется рост нитей, что и наблюдается в эксперименте. Осаждение пленки на обратную сторону подложки также можно объяснить лишь перетеканием возникающего на поверхности осаждаемого материала квазижидкого слоя.

Таким образом, заметная поверхностная подвижность наблюдается в НЧ-СПГФО только при использовании диборана. В остальных случаях,

вероятно, адсорбированные на поверхность частицы по ней не перемещаются более  $1 \div 2$  межатомных расстояния и встраиваются в растущую пленку либо десорбируются.

#### **Д. Исследование наличия частиц порошка в области разряда**

Газовый разряд в смеси, предназначенной для осаждения материалов, приводит не только к росту пленок на поверхности подложек, но и к возникновению порошкообразных частиц в объеме реактора. Для исследования рассеяния света на порошкообразных частицах используется излучение He-Ne-лазера с длиной волны 633 нм. Луч проходит вдоль реактора, параллельно графитовым электродам в межэлектродном промежутке. При отсутствии плазмы или при плазме в чистом азоте рассеяния лазерного луча не наблюдается.

Если в реакторе производилось осаждение аморфного кремния, оксида или нитрида кремния, то в центре межэлектродного промежутка наблюдается яркое свечение по ходу луча. Это свечение вызвано рассеянием лазерного излучения и свидетельствует о наличии порошка в этой области. Перемещение луча поперек разрядного промежутка позволяло определить границы порошкового слоя. Следует заметить, что рассеяние света происходит на частицах, размер которых соизмерим с длиной волны. По этой причине невозможно наблюдать наноразмерные частицы.

Причина, по которой порошкообразные частицы скапливаются в центре межэлектродного промежутка, заключается в следующем. В газовой фазе происходит полимеризация радикалов силана и возникают кластеры. В дальнейшем их размер увеличивается и при столкновении с электроном реакций диссоциации не происходит, а электрон захватывается частицей. В результате крупные частицы приобретают отрицательный заряд. Плазма НЧ-разряда, также как и при других способах плазмообразования, имеет положительный заряд, а окружающие ее стенки – отрицательный. В результате крупные отрицательно заряженные частицы отталкиваются от электродов и располагаются между ними. Амплитуды колебания этих частиц под действием прикладываемого низкочастотного напряжения недостаточно для попадания на электроды.

Порошкообразные частицы располагаются в темной области в центре межэлектродного промежутка. При низком давлении (100 Па) зона порошка утоньшается, ее толщина приближается к нулю, но она не исчезает. Скорость осаждения при таких технологических параметрах мала. При давлении в реакторе 200 Па (наибольшая скорость роста) порошковый слой весьма узкий. При давлении выше 200 Па толщина порошкового слоя увеличивается, занимая большую часть межэлектродного промежутка при 600 Па. При модулированном режиме горения разряда интенсивность рассеяния лазерного луча порошковым слоем значительно меньше, чем при непрерывном режиме.

Другой особенностью размещения порошка в реакторе является наличие неоднородностей вдоль пластин. Этот эффект наиболее сильно заметен при давлении в диапазоне  $100 \div 200$  Па и модулированном режиме горения плазмы.

Порошок располагается в виде пятен размерами не менее 10 см, которые не имели правильных очертаний, но они были достаточно стабильны и не менялись в течение 5 ÷ 10 мин наблюдения. Причиной этого могут быть дефекты в электродах или неравномерность осажденного на них ранее слоя материалов, проявляющаяся либо за счет искажения электрических параметров, либо за счет изменения коэффициента  $\gamma$ , характеризующего выход вторичных электродов из катода.

При включении газового разряда порошок появлялся за 1,5 с. При выключении разряда без выключения расхода газа основной массив порошка исчезал также за 1,5 с, однако некоторые частицы порошка продолжали наблюдаться в течение 3 с после выключения плазмы. При использовавшихся технологических параметрах время полной смены газа в реакторе – 2 ÷ 3 с, и, соответственно, время смены газа в электродной конструкции, занимающей половину длины, составляет 1 ÷ 1,5 с.

Отсутствие рассеяния света около пластин указывает, что зародыши порошкообразных частиц удаляются из приэлектродного слоя на поверхность роста или в середину межэлектродного промежутка. Зародыши порошкообразных частиц успевают разрастаться только в центре межэлектродного промежутка, поглощая при этом химически активные частицы и снижая скорость роста пленки, что хорошо заметно с ростом давления.

Таким образом, при осаждении материалов на основе кремния в НЧ-разряде при любых технологических параметрах имеется порошкообразование. Порошок всегда размещается в центре межэлектродного промежутка. При больших давлениях он замедляет скорость роста пленок.

## **Е. Встраивание кластеров из газовой фазы в растущую пленку**

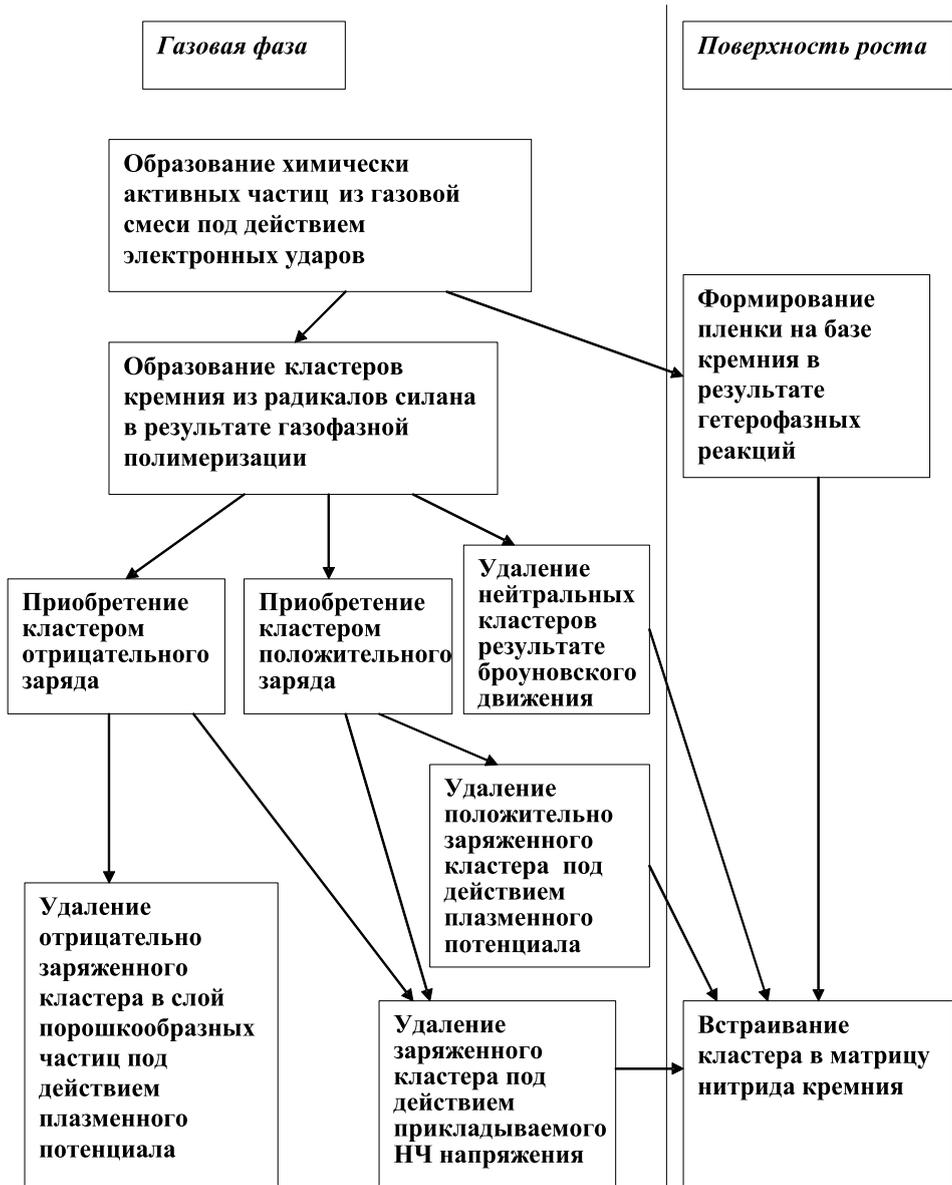
Большой практический интерес представляет возможность встраивания в растущую пленку порошкообразных частиц и наноразмерных кластеров. На рис. 7.10 представлена схема возникновения кластеров из химически активных частиц и их перемещения внутри реактора.

С кластерами, возникшими в газовой фазе, возможны следующие варианты их дальнейшего движения:

1) кластер взаимодействует с положительно заряженным ионом, приобретает положительный заряд и удаляется на поверхность роста под действием плазменного потенциала и/или прикладываемого низкочастотного напряжения;

2) кластер остается электрически нейтральным и в результате броуновского движения оказывается на поверхности роста;

3) на кластер налипают электроны. Кластер приобретает отрицательный заряд. Если масса кластера не большая, то под действием прикладываемого НЧ-напряжения он может попасть на поверхность роста. В противном случае он под действием плазменного потенциала удаляется в середину межэлектродного промежутка. Там продолжается его рост с образованием крупной пылевой частицы. В дальнейшем такие частицы удаляются из разрядного объема и в росте пленки не участвуют. Их попадание на поверхность роста носит случайный характер.



**Рисунок 7.10.** Схема возникновения кластеров из химически активных частиц и их перемещения внутри реактора

Следует заметить, что при взаимодействии электрона с кластером малого размера происходит разрушение кластера аналогично образованию химически активных частиц. Если же кластер большой, то происходит налипание электрона на кластер. Это, в свою очередь, аналогично прилипанию электрона к поверхности подложки или реакционной камере.

В высокочастотном разряде амплитуда колебаний ионов незначительна, из всех описанных выше возможностей остается только попадание нейтральных кластеров в результате диффузии и положительно заряженных – под действием плазменного потенциала. Однако эти механизмы действуют на кластеры в ближнем приэлектродном слое, где происходит генерация химически активных частиц границей качающегося электронного облака. Поэтому количество кластеров в материалах, полученных плазмохимическим осаждением в высокочастотном разряде, мало для их практического применения.

Для эффективного удаления малоразмерных заряженных кластеров кремния из газовой фазы необходимо, чтобы они удалялись под действием прикладываемого для возбуждения разряда напряжения. В разряде постоянного тока удаляются все заряженные частицы. Также это возможно, если использовать низкочастотный разряд. Причем в низкочастотном разряде только частицы с малой массой, обладающие высокой дрейфовой подвижностью, удаляются на поверхность роста. Это значит, что происходит сепарация кластеров по размерам.

## **§ 5. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ НЧ-СПГФО**

Тонкопленочные образцы материалов на основе кремния, получаемых методом НЧ-СПГФО, обладают аморфной структурой. По этой причине их свойства в значительной степени определяются явлениями и эффектами, имеющими место на поверхности роста. Одно из основных свойств аморфных пленок состоит в их метастабильности. Это означает, что со временем или под некоторым внешним воздействием в материале происходят релаксационные процессы, которые приводят к изменению его электрофизических свойств. Наиболее подробно явления релаксации были изучены в пленках аморфного кремния. Можно предположить, что и в других материалах, полученных методом НЧ-СПГФО, могут наблюдаться аналогичные механизмы метастабильности.

### **А. Современные представления о метастабильности и релаксационных процессах в пленках a-Si:H**

Метастабильная природа аморфных полупроводников определяет зависимость их свойств от технологических параметров, поскольку оптимизация одного из параметров формируемых пленок зачастую связана с ухудшением ряда других. С точки зрения пленок a-Si:H, получаемых методом НЧ-СПГФО при высоких скоростях роста и обладающих развитой микроструктурой, особую актуальность приобретает исследование взаимосвязи между структурными особенностями пленок и соответствующими параметрами, характеризующими

стабильность свойств материала и влияние микроструктуры на метастабильность и кинетику структурно-релаксационных процессов в а-Si:H.

Наиболее распространенные модели, описывающие метастабильность свойств а-Si:H, как правило, связаны с процессами установления термодинамического равновесия между состояниями слабых связей Si-Si и оборванными связями Si<sub>3</sub><sup>0</sup>, под действием внешних факторов, приводящих к появлению избыточной концентрации носителей заряда.

Возможная роль микроструктуры в релаксационных процессах в а-Si:H рассматривалась в работе [16]. Участие микронеоднородностей (микропоры, микропустоты и т.д.) в процессах релаксации за счет их влияния на диффузию водорода рассматривается в целом ряде работ для объяснения различных метастабильных процессов [17–22].

В последнее время появилось большое число моделей, объясняющих метастабильные процессы в а-Si:H с использованием кластеризованных форм водорода [23, 24]. В основе этих моделей лежат представления о минимизации свободной энергии системы при образовании водородных комплексов H<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

Таким образом, микроструктура неупорядоченного материала может оказывать влияние на кинетику релаксационных процессов. При этом на процессы метастабильных превращений могут влиять как структурные особенности самой кремниевой матрицы, так и формы распределения водорода, что особенно важно при анализе метастабильности свойств а-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО, обладающих развитой микроструктурой.

## **Б. Термическая стабильность и релаксационные процессы в пленках а-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО**

Как было показано в предыдущем разделе, метастабильность пленок а-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО, контролируется микроструктурными неоднородностями типа SiH<sub>2</sub> и кластеризованных SiH-групп. В связи с чем непосредственный интерес представляет исследование процессов структурных перестроек, происходящих в материале под действием различных факторов.

Как известно, прямыми методами исследования структурно-релаксационных процессов являются методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА). Эти методы достаточно успешно применялись для исследования процессов, протекающих в структуре неупорядоченных полупроводников [25–26]. С другой стороны, количественный анализ этих результатов [27] представляет трудности вследствие одновременного протекания нескольких процессов в одной и той же температурной области (эндотермическая эффузия водорода и экзотермическая перестройка структуры) [24–28].

В этом разделе приведены результаты исследования кинетики структурной релаксации в а-Si:H, полученном методом НЧ-СПГФО, с помощью ДСК.

Количественные измерения ДСК проводились по методу теплового потока на микрокалориметре при постоянной скорости нагрева 5 ÷ 50 °С/мин

в температурном интервале от 20 до 570 °С в атмосфере аргона. Перед каждым анализом снималась кривая нагрева пустой ампулы, которая потом использовалась в качестве базовой линии.

На рис. 7.11 показаны типичные кривые ДСК с-Si, а-Si и а-Si:H. В отличие от с-Si на кривой а-Si:H наблюдаются два экзотермических пика: низкотемпературный (НТЭ) с максимумом в области примерно 150 °С и высокотемпературный (ВТЭ) с максимумом примерно 450 °С. Низкотемпературный пик наблюдается также на кривой ДСК а-Si. Как было сказано выше, экзотермические эффекты на кривых ДСК а-Si:H и его сплавов наблюдались ранее в ряде работ [25–30] и предположительно являются результатом релаксации структуры и процессов диффузии водорода.

Структурная неоднородность пленок а-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО, вызывается двумя факторами: высоким потоком радикалов и частицами порошка, удельная доля которых, однако, мала как в механизмах роста пленок, так и в их электронных свойствах. То есть микроструктурная неоднородность пленок обусловлена, главным образом, высоким потоком радикалов SiH<sub>2</sub> и может быть модифицирована под влиянием ионной обработки. Указанные факторы приводят к возникновению островковой микроструктуры, характерной особенностью которой является высокая доля внутренних границ, содержащих слабые связи Si-Si и водородные кластеры SiH<sub>2</sub> или SiH групп. Как было показано в работах [27, 29, 31], релаксация слабых связей Si-Si ведет к возникновению НТЭ. Таким образом, возникновение НТЭ на кривых ДСК а-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО, также связано со структурной неоднородностью пленок. Мы рассчитали энергию активации этого эффекта в пленках а-Si:H согласно уравнению (7.25) [32]:

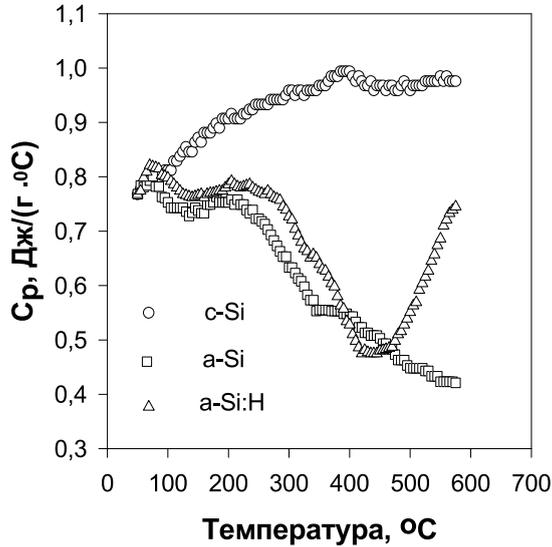
$$\frac{d[\ln(r_h / T_{max}^2)]}{d(1/T_{max})} = \frac{E}{R}, \quad (7.25)$$

где  $r_h$ ,  $T_{max}$ ,  $R$  и  $E$  – скорость нагрева, температура максимума эффекта, универсальная газовая постоянная и энергия активации соответственно. Величина энергии активации оказалась равной 1,68 эВ, что соответствует величине энергии активации диффузионно контролируемой диффузии водорода (1,5 эВ) из нелегированного а-Si:H [33]. Таким образом, температура максимума ВТЭ и температура его начала характеризуют формы связывания водорода в пленке.

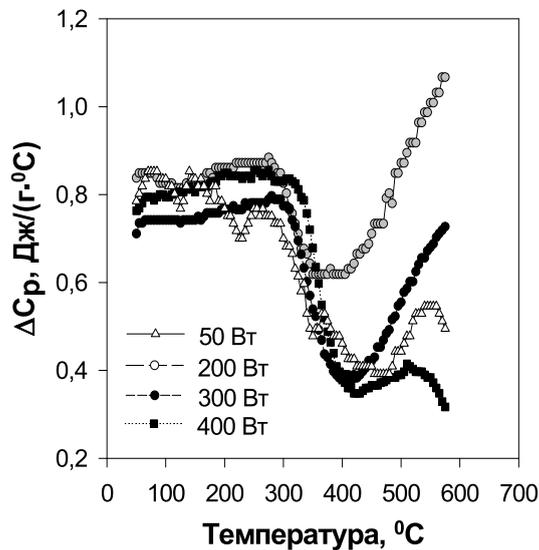
Эдфузия водорода является эндотермическим процессом [34], хотя в наших экспериментах наблюдается экзотермический эффект. Это противоречие объясняется экзотермической структурной перестройкой кремниевой сетки после выхода водорода, протекающей в том же температурном диапазоне. В результате наблюдаемый в а-Si:H эффект является суперпозицией эндотермической и экзотермической реакций, сопровождающих диффузию водорода из этого материала.

Количественные параметры, определяемые из кривых ДСК, такие как тепловой эффект реакции и энергия активации процесса, отвечающие за

низкотемпературные и высокотемпературные экзотермические эффекты, характеризуют стабильность пленок к внешним воздействиям, напрямую связанную с микроструктурой материала.



**Рисунок 7.11.** Типичные кривые ДСК для образцов a-Si:H, кристаллического (c-Si) и аморфного (a-Si) кремния



**Рисунок 7.12.** Кривые ДСК для образцов a-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО при различной мощности НЧ-разряда

**Таблица 7.3.** Зависимость величин НТЭ и ВТЭ на кривых ДСК для пленок a-Si:H, полученных методом НЧ-СПГФО при разных мощностях НЧ-разряда

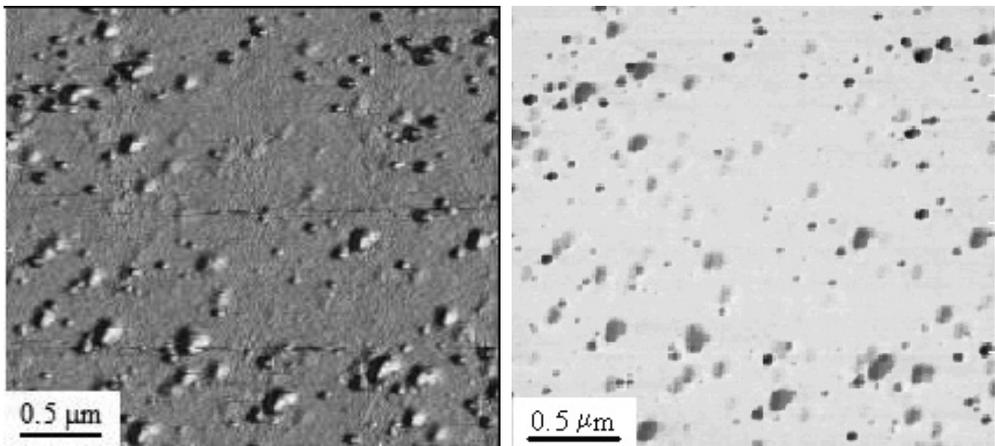
Мощность разряда, Вт	НТЭ, Дж/моль	ВТЭ, Дж/моль
50	11,8	103,7
200	7,5	77,4
300	0	71,6
400	0	106,5

На рис. 7.12 представлены кривые ДСК пленок a-Si:H, полученных при различной мощности разряда. Значения интегрального количества теплоты, выделившейся в низко- и высокотемпературной областях для разных образцов, приведены в Таблице 7.3. Как видно, увеличение мощности в НЧ-разряде приводит к уменьшению низкотемпературного пика, а при мощности свыше 200 Вт он не наблюдается вообще. Из зависимости величины неровности поверхности, исследованной с помощью АСМ, от мощности следует, что при мощности разряда свыше 200 Вт в пленке становится незначительным содержание неоднородностей, обусловленных неравномерной скоростью роста в различных участках поверхности. Как показано выше, неоднородности этого типа определяют величину НТЭ, поскольку границы этих неоднородностей аккумулируют слабые связи Si-Si, релаксация которых является причиной НТЭ. По этой причине снижение концентрации микроструктурных неоднородностей ведет к уменьшению концентрации слабых связей Si-Si на их границах и, следовательно, к исчезновению НТЭ.

Таким образом, анализ кривых ДСК показал, что при нагреве в температурных областях  $100 \div 200$  и  $300 \div 500$  °С в материале протекают структурно-релаксационные процессы, приводящие к возникновению экзотермических эффектов на кривых ДСК. При этом низкотемпературные процессы обусловлены квазихимическим взаимодействием между слабыми связями кремний-кремний и дефектами в виде оборванных связей, а высокотемпературные процессы – структурной релаксацией, сопровождающей эффузию водорода. Природа метастабильных процессов связана с островковой микроструктурой пленок, образуемой в НЧ-разряде за счет высокого потока радикалов и ионной обработки поверхности роста, а не частицами порошка из газовой фазы. Состояния на поверхности внутренних границ являются ловушками для водорода, что приводит к подавлению его диффузионной подвижности и повышению стабильности пленок. Это обуславливает возможность формирования методом НЧ-СПГФО пленок аморфного гидрогенизированного кремния с высокой скоростью роста и высокой стабильностью.

## § 6. ТЕКСТУРА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Как отмечалось выше, структура аморфных материалов играет важную роль в его электрофизических свойствах. Для исследования структуры полученных образцов исследовался микрорельеф поверхности. Поверхность пленки изучалась с помощью атомно-силового микроскопа. Наблюдения проводились в режиме теппинга. Это позволяет получать изображения рельефа поверхности и картину микротвердости поверхности. На рис. 7.13 приведено изображение типичных микрорельефа и микротвердости поверхности образца аморфного кремния, полученного методом НЧ-СПГФО. На поверхности обнаружено наличие бугорков. Они имеют, как правило, симметричную форму в виде части сферы с разными значениями высоты и диаметра основания. Выпуклости на поверхности имеют различные размеры.



**Рисунок 7.13.** Типичный микрорельеф поверхности аморфного кремния, полученного методом НЧ-СПГФО (слева) и микротвердость того же участка (справа)

Можно предположить, что бугорки возникают в результате встраивания кластеров, возникших в газовой фазе в результате газозафазной полимеризации. При осаждении аморфного кремния поверхностной подвижности обнаружено не было. Поэтому можно предположить, что нарастание кремния на бугорок происходит конформно. Явление конформного осаждения пленки в низкочастотном разряде наблюдалось ранее при осаждении диоксида кремния на рельефную поверхность. Необходимыми условиями конформного осаждения являются значительное превышение длины свободного пробега молекул в газовой фазе над характерным размером элемента рельефа при отсутствии выделенного направления потока частиц и превышение характерного размера неоднородностей над величиной дрейфа радикалов по поверхности. В рассматриваемой системе

длина свободного пробега частиц значительно превышает наблюдаемые размеры рельефа поверхности. Вклад в рост пленки нейтральных частиц, не имеющих выделенного направления, на порядок больше вклада ионов. Таким образом, нет условий роста, приводящих к отсутствию конформности.

На рис. 7.14 приведено распределение бугорков по высоте для образца, типичное для большинства других. По горизонтали отложена высота бугорка, а по вертикали – количество бугорков с соответствующей высотой, приходящихся на  $1 \text{ мкм}^2$  поверхности пленки. Экспериментальные данные проинтерполированы экспоненциальной кривой. Видно, что экспонента проходит практически через экспериментальные значения. Определение взаимосвязи диаметра встроившейся в пленку частицы, ее глубиной от поверхности и диаметром образовавшегося на поверхности бугорка проводилось по схеме, приведенной на рис. 7.15. Видно, что высота бугорка  $h$  в приведенной модели прямо соответствует диаметру встроившейся частицы  $d$ . Поскольку обычно диаметр бугорка  $D \gg h$ , то из геометрических соображений можно записать формулу (7.26):

$$R^2 - (R - h)^2 = (D/2)^2, \quad (7.26)$$

где  $R$  – радиус конформно сформированного шара. В этом случае за глубину залегания можно принять  $R$  и она будет определяться по формуле (7.27):

$$R = \frac{(D/2)^2 + h^2}{2h}. \quad (7.27)$$

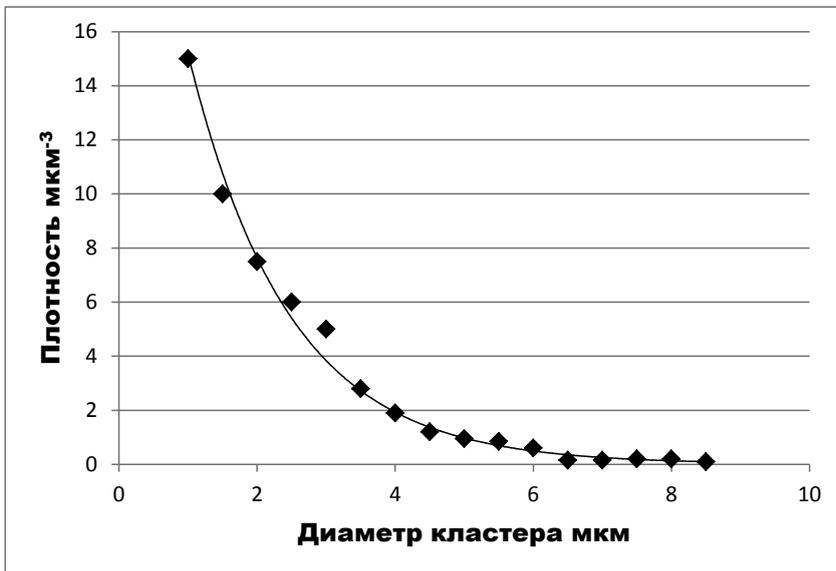
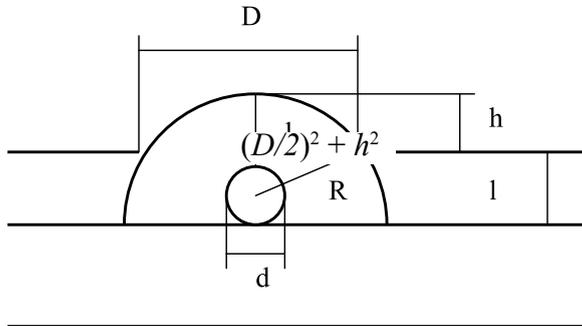


Рисунок 7.14. Распределение бугорков по высоте

На имеющихся АСМ-изображениях поверхности а-Si:H некоторых образцов были измерены диаметры всех бугорков и их высоты. По формуле (7.26) были вычислены глубины залегания каждого зародышевого кластера.



**Рисунок 7.15.** Схема, демонстрирующая конформное нарастание аморфного кремния на кластер

На рис. 7.16 приведены зависимости расчетной глубины залегания кластера от его порядкового номера, определяемого по глубине залегания для разных образцов. Там же приведены данные по толщине пленок соответствующих образцов. Видно, что основной массив расчетных глубин залегания не превышает толщину пленки. Превышение имеется менее чем в десяти процентах случаев. Это объясняется тем, что в модели не учитывается возможность образования бугорка двумя частицами. В сторону малых глубин залегания имеется достаточно резкий обрыв. Он вызван применявшейся методикой подсчета бугорков, не учитывающей бугорки малого размера.

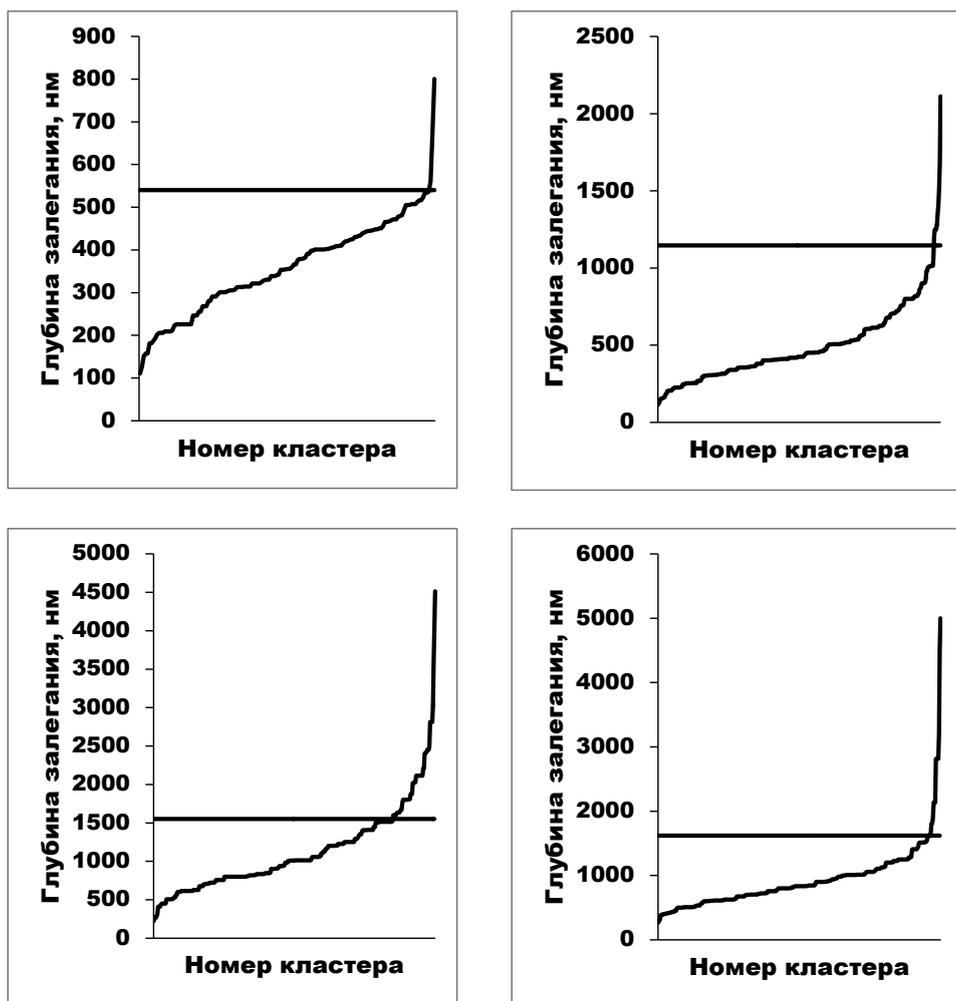
Максимальные значения расчетной глубины залегания основного массива данных по бугоркам соответствуют толщине пленки. Это свидетельствует о правильности предложенного механизма формирования поверхностной текстуры путем конформного осаждения материала на осевшие на пленку кластеры. Следовательно, обычное расстояние дрейфа химически активных частиц по поверхности меньше минимального характерного размера бугорков, составляющего 1 нм. Учитывая, что межатомное расстояние около 0,3 нм, можно утверждать, что частицы по поверхности не двигаются, кроме ранее описанных случаев использования диборана, где имеются макроскопические эффекты, вызванные поверхностной подвижностью.

В формировании бугорков вызывают частицы с характерным диаметром  $1 \div 10$  нм. Кластеры такого размера не заметны при наблюдении за процессом порошкообразования по рассеянию излучения гелий-неонового лазера. Наблюдаемые в центре промежутка порошкообразные частицы в росте пленки, как правило, не участвуют.

На рис. 7.17 представлена зависимость диаметра бугорков от расчетной глубины их залегания. Видно, что аппроксимирующая прямая располагается

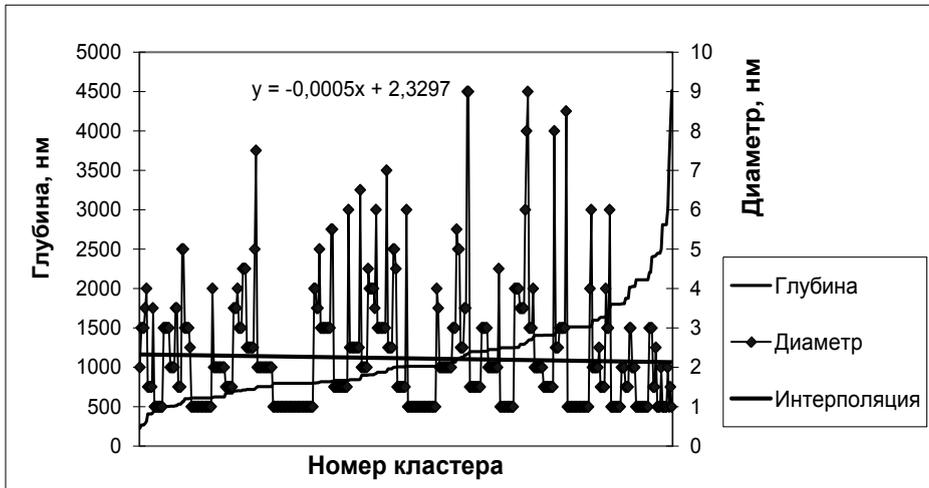
практически горизонтально. Следовательно, отсутствует зависимость диаметра встраиваемых частиц от времени этого процесса. Распределение по глубине неравномерно в силу принятой методики измерения параметров бугорков.

Таким образом, из данных атомно-силовой микроскопии можно выделить параметры, характеризующие структуру пленки: средний диаметр кластеров, встроившихся в пленку, и их распределение по диаметрам; поток кластеров на единицу поверхности за единицу времени; количество кластеров в единице объема осажденного материала; доля кластеров в объеме пленки.



**Рисунок 7.16.** Зависимость расчетной глубины залегания кластеров для образцов разной толщины от номера кластера. Кластеры упорядочены по расчетной глубине залегания. Горизонтальная линия – толщина соответствующей пленки

Поток кластеров по порядку величины составляет около  $0,1 \text{ с}^{-1}\mu\text{км}^{-2}$ . Это намного – примерно на 8 порядков – меньше потока атомов. Это означает, что процесс появления кластеров достаточно редкий. Если образуется некий заряженный кластер, то, как было показано в § 3, он удаляется на поверхность роста в течение полувала прикладываемого напряжения. Учитывая длину свободного пробега около 0,5 мкм, за это время кластер может совершить менее 20 столкновений с другими частицами. Даже если все столкновения приведут к связыванию сталкивающихся частиц, то размер образованного кластера не превысит 1 нм. В действительности же наблюдаются кластеры гораздо больших размеров. Следовательно, кластеры, встраивающиеся в пленку и имеющие размер в среднем 3 нм, образуются в газовой фазе в результате полимеризации нейтральных радикалов силана.

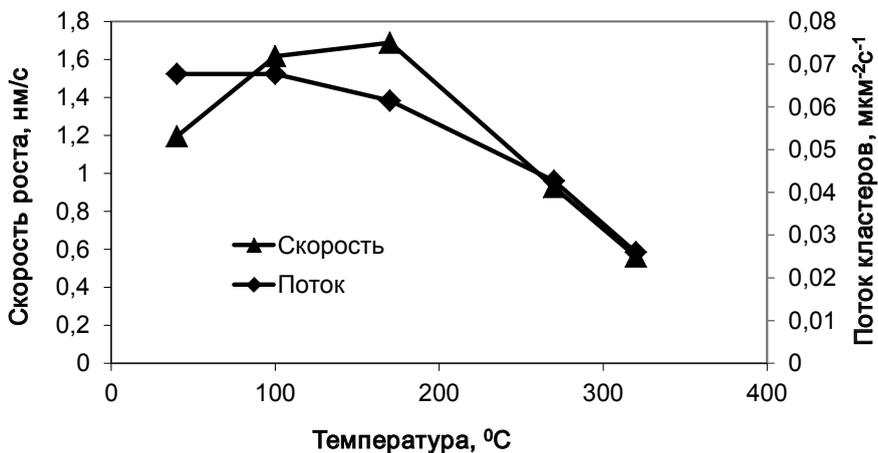


**Рисунок 7.17.** Расположение кластеров по расчетной глубине, их диаметры и линейная интерполяция диаметров. Кластеры упорядочены по расчетной глубине залегания. Уравнение интерполяции приведено на графике

Радикал  $\text{SiH}_3$  имеет малую склонность к полимеризации. Поэтому в росте кластеров в основном принимают участие радикалы с числом атомов водорода менее 3. На рис. 7.18 приведены зависимости скорости осаждения и потока кластеров от температуры. Видно, что эти зависимости имеют одинаковый характер, кроме участка с малой температурой. Низкая скорость роста пленок при  $40^\circ\text{C}$  объясняется затрудненной десорбцией с поверхности роста образующегося на ней водорода. Отсутствие соответствующего уменьшения потока кластеров указывает, что на их формирование десорбция водорода с поверхности кластеров не влияет, что указывает на отсутствие заметного процесса десорбции водорода. Это подтверждает, что радикалы  $\text{SiH}_3$  не дают значительного вклада

в рост кластеров, а их формирование происходит в газовой фазе преимущественно из радикалов  $\text{SiH}_n$ , где  $n < 3$ , путем полимеризации.

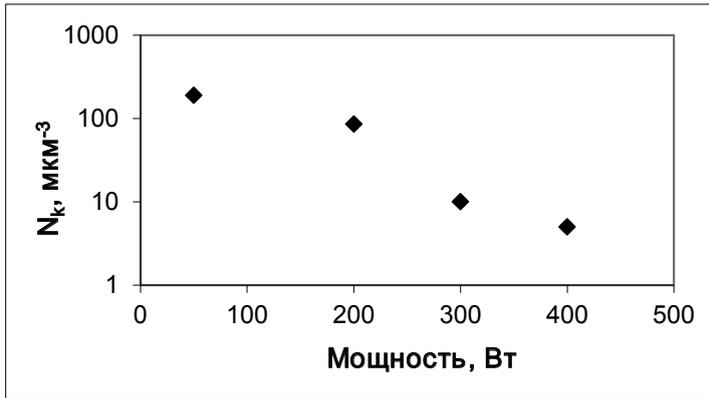
Очевидно, что наибольшая вероятность столкновения этих радикалов с последующей полимеризацией наблюдается в зоне генерации активных частиц. После своего образования зародыши кластеров начинают перемещаться в результате броуновского движения и достигают поверхности роста. Во время движения происходит их рост и поэтому их размер, определяемый по текстуре пленки, должен возрастать при увеличении расстояния от места генерации активных частиц и увеличении доли малых радикалов. Это наблюдается, например, при высоких температурах, когда уменьшается плотность газа, исчезает область отрицательного свечения и распределение интенсивности генерации радикалов по межэлектродному промежутку становится более равномерным. Другой случай – при увеличении мощности до 400 Вт. При этом происходит насыщение скорости роста, а значит, имеет место вторичная диссоциация радикалов. Это приводит к увеличению плотности легких радикалов и увеличению среднего диаметра кластеров.



**Рисунок 7.18.** Зависимости скорости роста и интенсивности потока встроившихся кластеров от температуры. Параметры процесса: давление – 200 Па, мощность – 200 Вт

На рис. 7.19 представлена зависимость количества кластеров на квадратный микрометр для образцов, полученных при разной мощности. Видно, что при увеличении мощности плотность кластеров существенно падает. Плотность генерации активных частиц при этом возрастает, и это должно приводить к увеличению плотности формирования кластерной фазы. Однако наблюдается обратная зависимость. Причиной этого может быть увеличение плотности потока заряженных частиц в плазме, практически прямо пропорциональное мощности. Это вызывает возрастание вероятности приобретения кластером электрического заряда на начальной фазе роста, что приводит к его удалению на поверхность

в течение полупериода низкочастотного напряжения. Поскольку кластеры удаляются в начале своего роста, они имеют размер менее 1 нм и не обнаруживаются атомно-силовым микроскопом. Из этого следует, что при большой мощности НЧ-разряда, основным механизмом удаления кластеров из газовой фазы является образование заряженной частицы при столкновении с носителем тока и ее удаление под действием прикладываемого напряжения. Можно предположить, что при меньших мощностях этот механизм также имеет место.



**Рисунок 7.19.** Зависимость количества кластеров в кубическом микрометре аморфного кремния от мощности газовой разрядки. Параметры процесса:  $P = 200$  Па,  $T = 225$  °С

Таким образом, попадание на поверхность роста кластеров вызывает образование текстуры. Из-за малого объема встроенных кластеров они сами по себе не оказывают существенного влияния на скорость роста пленок, но имеют корреляцию со свойствами материала, связанными с его структурой. Параметры, характеризующие поток кластеров на поверхность роста, определяются слоевой структурой разряда и плотностью различных реакций образования химически активных частиц. Конформность осаждения материала подтверждается корреляцией между толщиной пленки и глубиной залегания кластеров, рассчитанной в предположении конформного осаждения, и свидетельствует о низкой поверхностной подвижности при использовании чистого силана.

## § 7. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ

В последнее время проявляется большой интерес к получению квантоворазмерных полупроводниковых гетероструктур, представляющих собой широкозонную полупроводниковую матрицу, в которой располагаются кластеры нанометрового размера другого полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны.

Такие структуры получены рядом исследователей и обладают фото- и электролюминесценцией в видимой, в том числе коротковолновой области спектра. Причем, даже если материал кластеров имеет незначительную ширину запрещенной зоны, уменьшение их размеров приводит к ее увеличению. Кроме того, материал кластеров в объеме может не быть прямозонным и не обладать люминесценцией. Это позволяет при использовании кремниевых кластеров получать люминесценцию в видимом спектре, в том числе близкую к ультрафиолету [35–42].

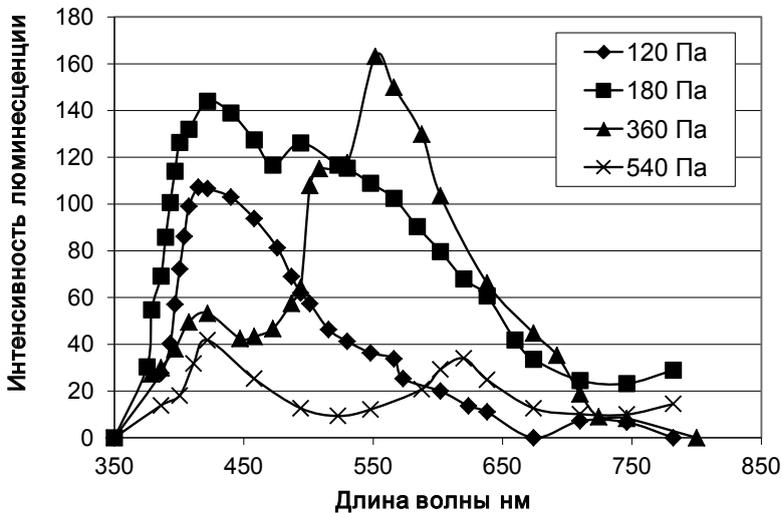
Особенно большой интерес проявляется к проблеме формирования и изучения свойств аморфных кремниевых квантовых точек, встроенных в диэлектрическую матрицу [43–53]. Как правило, в качестве матрицы или барьера при создании кремниевых наноструктур использует двуокись кремния  $\text{SiO}_2$ . Если ставить в качестве задачи получение, кроме фотолюминесценции, электролюминесценции, то необходимо обеспечить протекание через квантовые точки тока. Транспорт носителей заряда через матрицу  $\text{SiO}_2$  затруднен, поскольку барьер для туннелирования в двуокиси кремния составляет 3,15 эВ для электронов и 3,8 эВ для дырок [51]. Поэтому в случае формирования светоизлучающих приборов с использованием  $\text{SiO}_2$  толщина матрицы или барьера должна быть как можно тоньше, чтобы обеспечить низкие управляющие напряжения. Более того, для получения излучения в видимом диапазоне (1,77 ÷ 3,1 эВ) требуется получение кремниевых структур очень малых размеров, поскольку ширина запрещенной зоны кремния составляет ~ 1,1 эВ.

В связи с вышеизложенным, получение эффективных излучающих приборов с  $\text{SiO}_2$  матрицей ограничивается размерами наноструктур и толщиной матрицы или барьера между кластерами. Для преодоления указанных ограничений было предложено использовать нитрид кремния в качестве матрицы [52] или формировать кремниевые наноструктуры, используя аморфный кремний [53]. Среди множества способов получения таких структур можно выделить одностадийные процессы, в которых формирование как нанокластеров, так и матрицы, в которую они встраиваются, происходит в одном технологическом объеме при постоянных внешних управляющих параметрах технологического процесса. Как правило, при этом обеспечивается достаточная скорость роста материала при относительно низкой стоимости процесса.

В работах [46–49] представлены основные результаты по исследованию оптических и электрофизических свойств аморфных кремниевых квантовых точек (a-Si QD – Quantum Dot), встроенных в матрицу нитрида кремния. Аморфные кремниевые квантовые точки формировались в одностадийном процессе путем осаждения из газовой фазы в плазме высокочастотного тлеющего разряда. В качестве реакционной смеси использовался 5 % силан, разбавленный азотом, и чистый азот. Чистый азот использовался для изменения скорости роста пленки, что, в конечном счете, влияло на размер a-Si QD. Температура осаждения составляла 300 °С. Толщина пленки нитрида кремния, содержащей a-Si QD, составляла примерно 50 нм. Для исследования основных характеристик светоизлучающих диодов на обе стороны пленки последовательно напылялись металлические слои никеля (20 нм) и золота (40 нм).

Установлено [44, 46], что для данного метода получения структур размер квантовых точек определяется расходом азота. Увеличение расхода азота способствует образованию центров зарождения и формированию  $\alpha$ -Si кластеров малых размеров. Таким образом, доказано формирование кремниевых квантовых точек в матрице нитрида кремния в плазме высокочастотного разряда. Однако механизмы формирования квантовых точек в пленках нитрида кремния и способы управления процессом их образования в атмосфере азота до конца не ясны.

Были проведены исследования формирования наноразмерных структур в пленках нитрида кремния разложением смеси силана и аммиака в низкочастотном разряде. Этот процесс также является одностадийным, но в отличие от ВЧ-метода позволяет существенно увеличить скорость осаждения.



**Рисунок 7.20.** Типичные спектры фотолюминесценции серии образцов нитрида кремния, полученных методом НЧ-СПГФО при разных давлениях

При осаждении материала методом НЧ-СПГФО основные механизмы образования кремниевых кластеров могут быть следующими. 1) Происходит формирование наноразмерных полупроводниковых кластеров в газовом объеме или поступление в реактор заранее полученных кластеров, их перенос на поверхность роста и упаковка в материал матрицы, формируемый на поверхности подложки. Различие в химическом составе нанокластеров и материала матрицы вызвано существенным отличием условий роста материала в объеме и на поверхности подложки. 2) При осаждении материала на базе кремния состав пленки делают нестехиометрическим, с избытком кремния. Этот кремний может собираться в кластеры непосредственно во время процесса осаждения, когда, например, под действием ионной бомбардировки могут быть процессы частичного

перепыления осажденного материала. В результате этого избыточный кремний может образовывать наноразмерные кластеры. Другая возможность формирования кластеров из нестехиометрического материала состоит в последующей после осаждения обработке материала, например путем отжига. Последний возможен в едином процессе, если осажденный образец оставить в плазмохимической установке при высокой температуре на продолжительное время.

Для подтверждения и уточнения модели был проведен анализ спектров фотолюминесценции образцов нитрида кремния, полученных при различных технологических параметрах. На рис. 7.20 представлены типичные спектры фотолюминесценции для серии образцов нитрида кремния, полученных при варьировании давления.

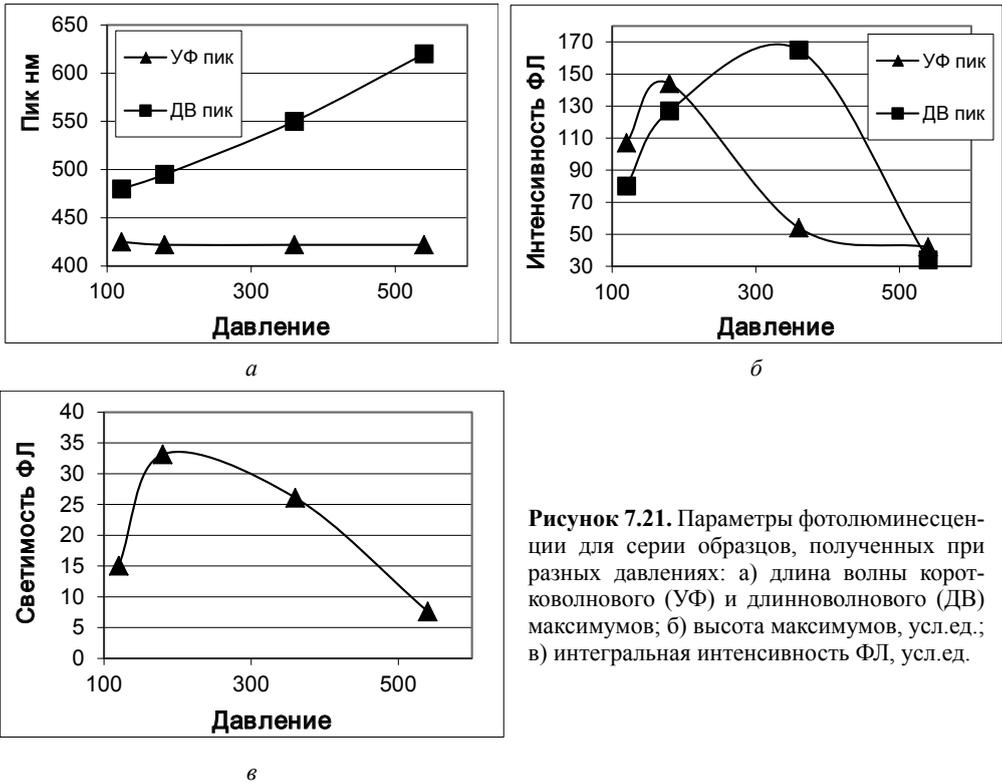
Видно, что большинство спектров фотолюминесценции имеют два максимума, коротковолновой и длинноволновой. Положение коротковолнового максимума от образца к образцу меняется незначительно, длинноволновый же максимум может смещаться в достаточно больших пределах, вплоть до слияния с коротковолновым максимумом. Величина максимумов и их форма определяется технологическими условиями получения нитрида кремния.

На других сериях образцов также наблюдалась аналогичная форма спектров фотолюминесценции. При получении аналогичного материала в ВЧ-разряде, согласно [44, 46], имеется только один максимум в спектре фотолюминесценции.

Для объяснения спектров фотолюминесценции образцов необходимо отметить, что уменьшение размеров кластеров кремния приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. При уменьшении размера кремниевого кластера до 1 нм ширина оптической запрещенной зоны возрастает до  $5 \div 6$  эВ. При использовании кластеров кремния в светоизлучающих приборах видимого и ближнего ультрафиолетового диапазона такая ширина запрещенной зоны позволяет уменьшать длину волны эмитируемого света до  $250 \div 200$  нм.

Однако в действительности полученные результаты оказались скромнее. При исследовании нанокристаллитов кремния разными авторами наибольшая величина оптической запрещенной зоны была зафиксирована в 2,8 эВ (излучение возможно на длине волны приблизительно 440 нм). Несколько большие результаты достигнуты при исследовании кремниевых некристаллических нанокластеров. Максимальные полученные значения максимума оптической люминесценции составили 3,5 эВ ( $\sim 350$  нм).

Кроме того, одному и тому же размеру наночастиц может соответствовать разная ширина запрещенной зоны. Следовательно, не только размер определяет этот параметр. Большое значение имеет как окружение, где находятся кремниевые наночастицы, так и их структура, а значит, и способ их получения. Поэтому можно сделать вывод, что в наблюдаемых спектрах люминесценции длина волны в первую очередь определяется размером кластера, поскольку особенности интерфейса кластеров и их структуры примерно одинаковы в силу использования одного и того же типа плазмохимического процесса осаждения. Поэтому приведенные спектры фактически соответствуют кривым распределения кластеров по размерам.

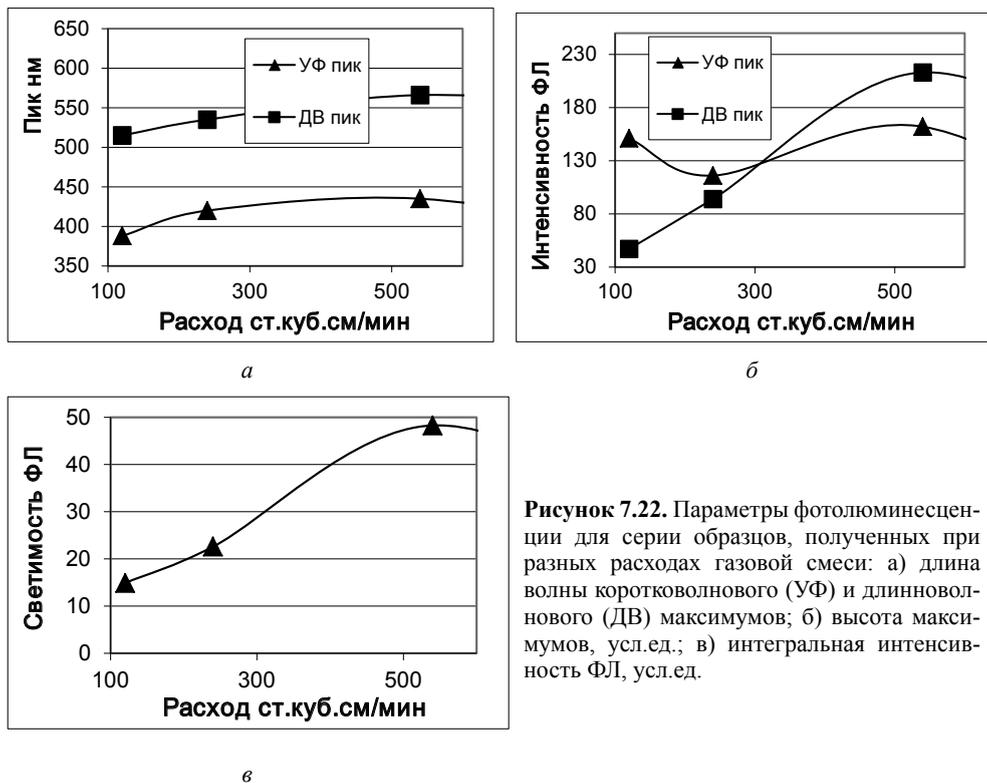


**Рисунок 7.21.** Параметры фотолюминесценции для серии образцов, полученных при разных давлениях: а) длина волны коротковолнового (УФ) и длинноволнового (ДВ) максимумов; б) высота максимумов, усл.ед.; в) интегральная интенсивность ФЛ, усл.ед.

Для анализа влияния технологических параметров на полученные свойства нитрида кремния были построены зависимости положений максимумов и их высот от изменения технологического параметра в серии экспериментальных образцов. Проанализированы серии, полученные при варьировании давления, суммарного расхода газовой смеси, состава газовой смеси и средней мощности разряда.

На рис. 7.21а, 7.21б, 7.21в приведены, соответственно, данные по положению коротковолнового и видимого пиков спектров фотолюминесценции, их величинам и интегральной светимости по спектру для серии образцов нитрида кремния, полученных при варьировании давления. При увеличении давления режим горения разряда сдвигается от затрудненного разряда в сторону обычного тлеющего. Места максимальной генерации частиц отодвигаются от подложки в середину межэлектродного промежутка. Соответственно увеличивается среднее расстояние от места генерации кластера до подложки. Увеличивается время дрейфа кластера, и следовательно, время его роста. Эти факты приводят к сдвигу в длинноволновую сторону второго максимума люминесценции. Его интенсивность проходит через максимум и ослабевает. Это вызвано возрастанием потерь кластеров из-за сдвига области их генерации в сторону слоя пылевых частиц.

Коротковолновый максимум при увеличении давления также уменьшается. Это можно объяснить изменениями условий на поверхности роста, в частности



**Рисунок 7.22.** Параметры фотолюминесценции для серии образцов, полученных при разных расходах газовой смеси: а) длина волны коротковолнового (УФ) и длинноволнового (ДВ) максимумов; б) высота максимумов, усл.ед.; в) интегральная интенсивность ФЛ, усл.ед.

при увеличении давления уменьшается интенсивность ионной бомбардировки. Вероятно, это уменьшает скорость процесса формирования кластеров кремния на поверхности роста.

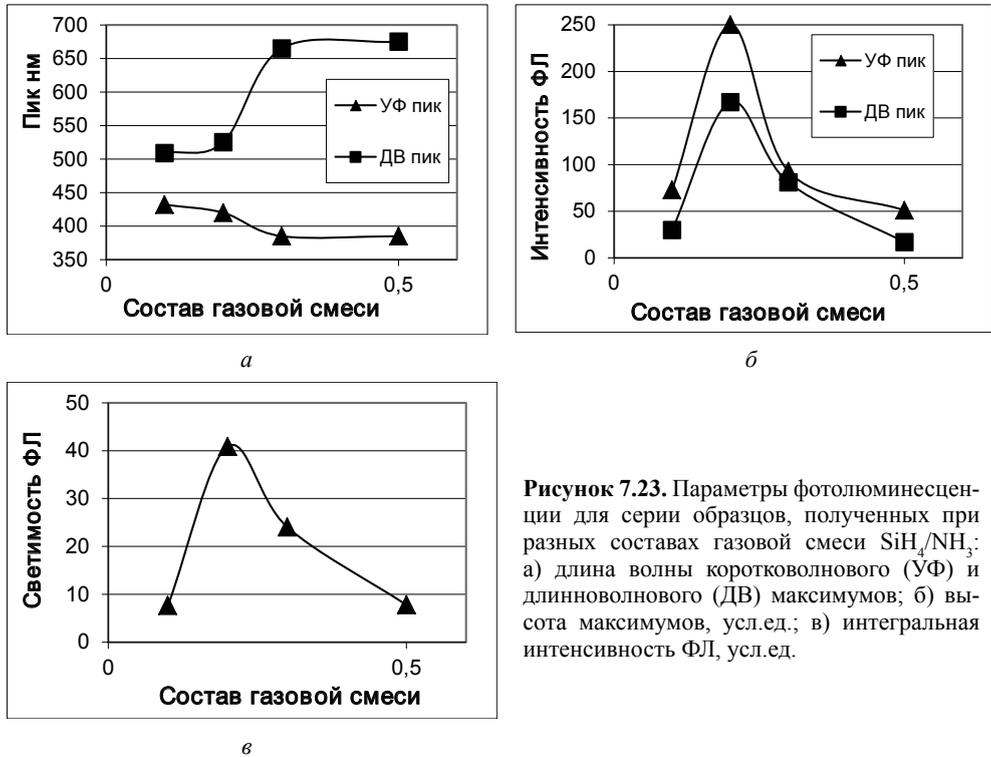
Можно предположить, что коротковолновый максимум фотолюминесценции вызывают кластеры, формирующиеся на поверхности роста непосредственно во время процесса осаждения. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции имеет максимум, сдвинутый в сторону высокого давления от режима затрудненного разряда.

На рис. 7.22а, 7.22б, 7.22в приведены, соответственно, данные по положению коротковолнового и видимого пиков спектров фотолюминесценции, их величинам и интегральной светимости по спектру для серии образцов нитрида кремния, полученных при варьировании суммарного расхода газовой смеси.

Уменьшение суммарного расхода вызывает обеднение смеси в месте осаждения материала. Это приводит к замедлению скорости роста кластеров и уменьшению их средних размеров. Увеличение расхода увеличивает скорость потока газовой смеси, что ускоряет удаление зародышей кластеров из зоны осаждения. Это объясняет поведение видимого пика.

Коротковолновый пик при увеличении расхода уменьшается. Это можно объяснить тем, что при этом выше скорость роста материала, и роль

перепыления под действием ионной бомбардировки при этом уменьшается. Интегральная интенсивность фотолюминесценции также испытывает максимум.



**Рисунок 7.23.** Параметры фотолюминесценции для серии образцов, полученных при разных составах газовой смеси SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>: а) длина волн коротковолнового (УФ) и длинноволнового (ДВ) максимумов; б) высота максимумов, усл.ед.; в) интегральная интенсивность ФЛ, усл.ед.

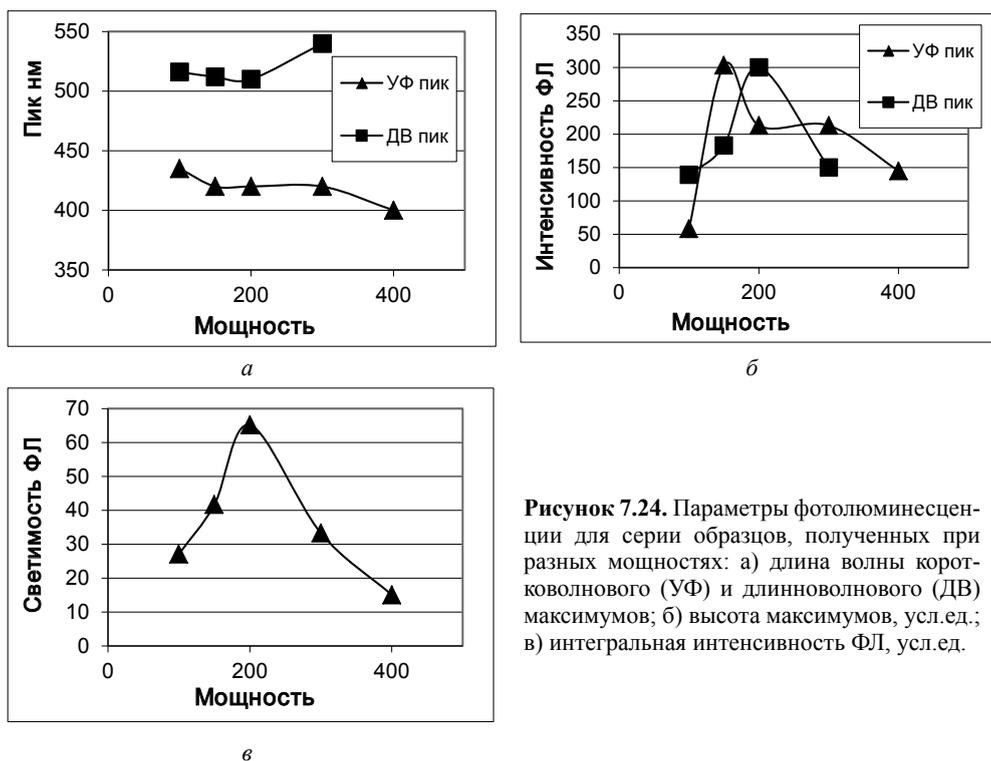
На рис. 7.23а, 7.23б, 7.23в приведены графики зависимостей, соответственно, положения коротковолнового и видимого пиков спектров фотолюминесценции, их интенсивности и интегральной светимости для серии образцов нитрида кремния от исходного состава газовой смеси (отношения расхода моносилана к расходу аммиака). При увеличении доли силана в газовой смеси увеличиваются интенсивность и скорость роста кластеров. Это приводит к смещению длинноволнового максимума. Уменьшение его интенсивности может быть объяснено изменением режима горения разряда, вызванным большей электроотрицательностью моносилана и, соответственно, переходом к менее затрудненному режиму горения разряда с увеличением доли радикалов SiH<sub>3</sub>, ингибирующих газофазную полимеризацию. Одновременно уменьшается интенсивность ионной бомбардировки, что вызывает уменьшение интенсивности коротковолнового максимума фотолюминесценции.

На рис. 7.24а, 7.24б, 7.24в приведены аналогичные рис. 7.23 данные для серии образцов нитрида кремния, полученных при варьировании средней мощности НЧ-разряда. Положения пиков меняются незначительно, их интенсивности определяются плотностью и составом химически активных частиц, возникающих

в разряде. При малой мощности из-за особенностей конструкции генератора возрастает интенсивность ионной бомбардировки на поверхность роста. Это ведет к увеличению коротковолнового пика. Скорости газовой полимеризации при этом малы, что проявляется в снижении пика видимого излучения. При увеличении мощности выше оптимального уровня возрастает вероятность взаимодействия зародыша кластера с электроном, что приводит либо к разрушению кластера, либо к его удалению в слой пылеобразных частиц. Количество встраивающихся кластеров уменьшается, кривая светимости имеет максимум.

Все представленные зависимости могут быть объяснены в рамках сформулированных ранее модельных представлений и экспериментальных наблюдений.

Важным параметром для изготовления приборных структур на основе нитрида кремния, является ширина его запрещенной зоны. Спектры оптического пропускания для серии образцов, полученных при варьировании исходного состава газовой смеси, позволяют установить ширину запрещенной зоны получаемого материала по положению коротковолновой границы поглощения. Установлено, что ширина запрещенной зоны нитрида может регулироваться для оптимизации конструкции приборов путем изменения состава газовой смеси.



**Рисунок 7.24.** Параметры фотолюминесценции для серии образцов, полученных при разных мощностях: а) длина волны коротковолнового (УФ) и длинноволнового (ДВ) максимумов; б) высота максимумов, усл.ед.; в) интегральная интенсивность ФЛ, усл.ед.

Ряд образцов полученного методом НЧ-СПГФО нитрида кремния исследовался с помощью рамановской спектроскопии. Полученные спектры указывают

на то, что внутри пленки нитрида кремния имеется кремний в аморфном состоянии. При обработке этих образцов эксимерным лазером происходит кристаллизация этих некристаллических кластеров кремния, что также было зафиксировано рамановской спектроскопией.

В Таблице 7.4 приведены данные по средней шероховатости поверхности, равной среднему размеру кластеров, и средней длине волны фотолюминесценции для некоторых образцов. Видно, что между этими параметрами имеется прямая зависимость, что указывает на квантоворазмерный эффект. Сравнивая эту зависимость с аналогичной, опубликованной в работе [44], можно видеть, что при использовании НЧ-СПГФО длина волны фотолюминесценции меньше, что указывает на большую степень аморфности структуры кластеров.

**Таблица 7.4.** Средняя длина волны фотолюминесценции и средняя шероховатость поверхности для образцов серии ЯН 10

№ образца	ЯН 10-1	ЯН 10-2	ЯН 10-3
Средняя длина волны фотолюминесценции, нм	445	476	605
Средняя шероховатость, нм	2,5	3	4,75

Для определения времени жизни кластеров в возбужденном состоянии исследовалась временная развертка фотолюминесценции при освещении образца импульсным лазерным излучением. Установлено, что среднее время жизни в возбужденном состоянии превышает 10 нс.

Таким образом, нитрид кремния, осажденный методом НЧ-СПГФО, обладает фотолюминесценцией, причем длина волны ее максимума коррелирует со средней шероховатостью, обусловленной, как показано в предыдущем параграфе, размером встраивающихся наноразмерных частиц. Спектр фотолюминесценции может меняться в широких пределах при изменении технологических параметров получения нитрида кремния. Проверялись возможности получения электролюминесценции на изготовленных структурах. Обнаружено, что при пропускании тока имеется свечение в отдельных точках образца. В последующем было установлено (см. § 8), что ток протекает не по всей площади пленки, а по каналам малых размеров.

## § 8. ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ

Одно из классических применений диэлектриков – МДП-структуры. Изучение их свойств позволяет наиболее полно охарактеризовать свойства диэлектрика. Проводилось исследование МДП-структур с диэлектриком

на основе кремния, полученным методом НЧ-СПГФО. Известно, что существуют МДП-структуры, обладающие S-образными вольт-амперными характеристиками (ВАХ) при одной полярности приложенного напряжения и N-образными при другой. При уменьшении приложенного напряжения до нуля структуры сохраняют состояние своей проводимости. Таким образом, в структурах происходит переключение проводящего состояния структуры в зависимости от полярности приложенного напряжения, превышающего определенный порог. Этот эффект называется биполярным эффектом переключения проводимости. Он наблюдался в трехслойных структурах с различными диэлектриками (широкозонными полупроводниками) и материалами проводящих слоев. В частности, биполярный эффект обнаружен в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Один из контактных электродов к полупроводнику был выполнен из серебра [54]. Также эффект был обнаружен во фториде эрбия, оксиде иттербия [55, 56], оксиде титана [57, 58], оксиде тантала [59], в полимерах, в том числе в многослойных, с промежуточной тонкой металлической пленкой [60, 61]. МДП-структуры с диэлектриком из аморфных широкозонных полупроводников (диэлектриков) на основе кремния, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в низкочастотном (55 кГц) разряде также обладают эффектом переключения [8, 9]. Использование аморфных материалов позволяет в широких пределах менять свойства МДП-структур.

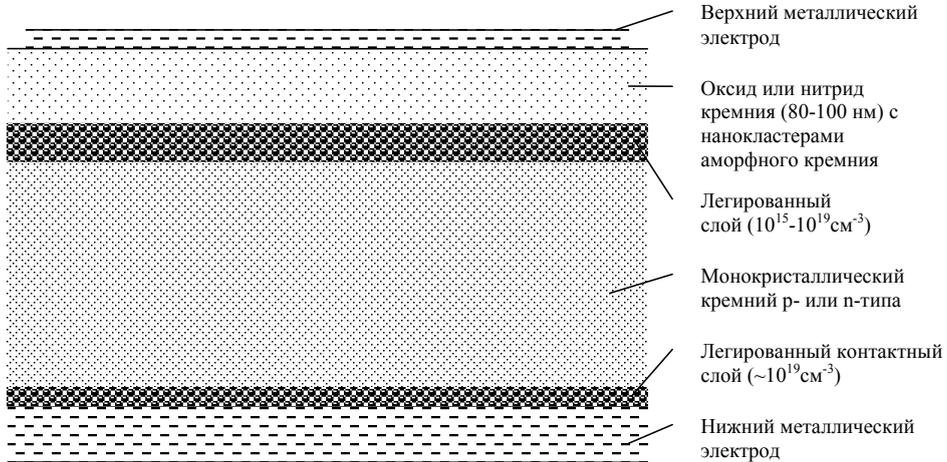
На рис. 7.25 представлена МДП-структура. Она изготовлена на пластине монокристаллического кремния *p*-типа проводимости. Обе стороны пластины подвергнуты дополнительному легированию. Для обеспечения омического контакта и уменьшения сопротивления при протекании тока обратная сторона подложки легировалась до значений концентрации носителей  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Легирование лицевой стороны подложки было разным для различных экспериментальных партий – от  $10^{15}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

На лицевую сторону подложки методом НЧ-СПГФО осаждался оксид кремния. Его толщина была  $50 \div 100 \text{ нм}$ . С обеих сторон тестовой структуры наносились металлические контакты. На исследуемой пленке были сформированы контактные площадки размером от  $100 \text{ мм}^2$  до  $16 \text{ мкм}^2$ . С обратной стороны пластины металл наносился сплошным слоем.

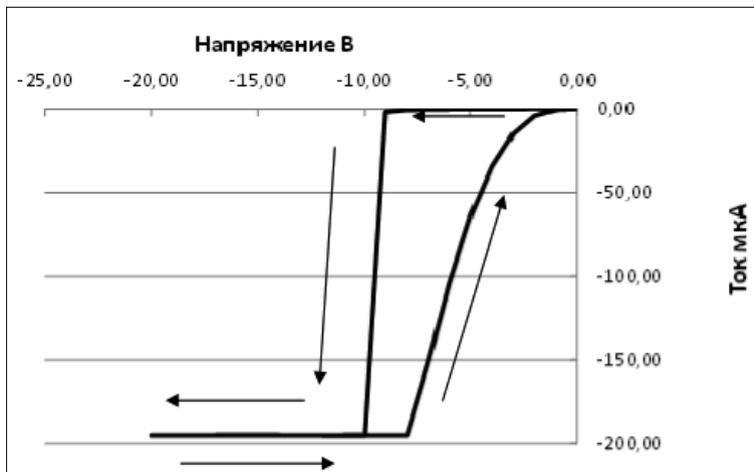
Изучение вольт-амперных характеристик проводилось на стенде, включающем измеритель параметров полупроводниковых приборов, устройство для подвода зондов к тестовым структурам и компьютера. Стенд позволяет плавно менять с заданным темпом прикладываемое к образцу напряжение в задаваемых пределах  $0 \div 120 \text{ В}$  любой полярности, измерять протекающий при этом ток и фиксировать результаты в цифровом виде. Предусмотрена возможность ограничения протекающего через образец тока. Минимальная величина измеряемого тока 1 пикоампер.

Изучение вольт-амперных характеристик тестовых структур показало наличие эффекта переключения проводимости [6]. При приложении обратного напряжения (отрицательная полярность на обратной стороне кремниевой

подложки *p*-типа проводимости) ток через структуру был незначительным. Начиная с некоторой пороговой величины напряжения ( $5 \div 50$  В для различных исследуемых структур), ток через МДП-структуру резко возрастал (см. рис. 7.26).



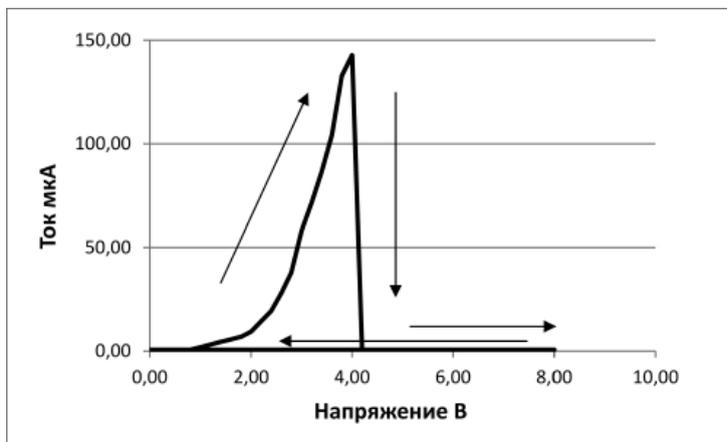
**Рисунок 7.25.** Тестовая МДП-структура для изучения электрофизических свойств диэлектриков со встроенными наноразмерными кластерами аморфного кремния



**Рисунок 7.26.** Переключение проводимости ячейки в проводящее состояние

Если в дальнейшем снижать напряжение, то ток будет плавно уменьшаться приблизительно по параболическому закону. Таким образом, структура переключалась в проводящее состояние. Данный эффект был обнаружен и для

МДП-структур с нестехиометрическим оксидом кремния, полученным классическим методом высокочастотного плазмохимического осаждения.



**Рисунок 7.27.** Переключение проводимости ячейки в закрытое состояние

При последующем приложении прямого напряжения (положительное напряжение прикладывается к обратной стороне подложки) ток плавно возрастает по параболическому закону. При некотором пороговом напряжении ток резко (на  $3 \div 6$  порядков) уменьшается (см. рис. 7.27). Дальнейшее увеличение и уменьшение напряжения не приводит к существенному увеличению тока. Следовательно, МДП-структура переключалась в закрытое состояние. В образцах с нестехиометрическим оксидом кремния, полученных в высокочастотном разряде, подобное поведение ВАХ не наблюдалось, а значит, эффект переключения проводимости отсутствует.

При подаче отрицательного смещения вновь происходит переключение в проводящее состояние, а при последующей подаче положительного смещения структура переходит в непроводящее состояние. Это значит, что можно переключать структуру в проводящее или непроводящее состояние приложением напряжения соответствующей полярности и величиной большей, чем порог переключения.

Структура остается в проводящем или непроводящем состоянии, если напряжение, прикладываемое к такой структуре, ниже порога переключения проводимости. Следовательно, определение состояния, в котором находится структура, возможно приложением небольшого напряжения любой полярности. Проводимость в открытом и закрытом состоянии отличается в  $10^3 \div 10^6$  раз. Протекающий при этом в течение длительного времени (минимум в течение часа) ток переключения проводимости не вызывает.

Подобные вольт амперные характеристики наблюдались и при использовании нитрида кремния. Отличие было в гораздо больших значениях пороговых

напряжений переключения состояния проводимости. При таких напряжениях зачастую происходил пробой пленки нитрида кремния с ее последующим разрушением.

Состояние проводимости структуры сохраняется в течение длительного времени – минимум один год. Приложение напряжения с полярностью, не приводящей к переключению, и выше порогового, но ниже приводящего к разрушению структуры, не изменяет состояние проводимости в структуре. Поэтому МДП-структуры с диэлектриком, полученным методом НЧ-СПГФО, могут использоваться как энергонезависимые элементы памяти. Структура, переключающая состояние проводимости под действием прикладываемого напряжения, кроме того, фактически является мемристором. На базе мемристоров в настоящее время предполагается изготовление нейронных сетей для обработки информации.

Исследования зависимости вольт амперных характеристик эффекта переключения проводимости от площади металлического контакта МДП-структуры позволили уточнить механизм эффекта переключения проводимости. Вольт амперные характеристики структур слабо зависели от площади. Это свидетельствует о том, что в открытом состоянии ток протекает по каналам малых размеров.

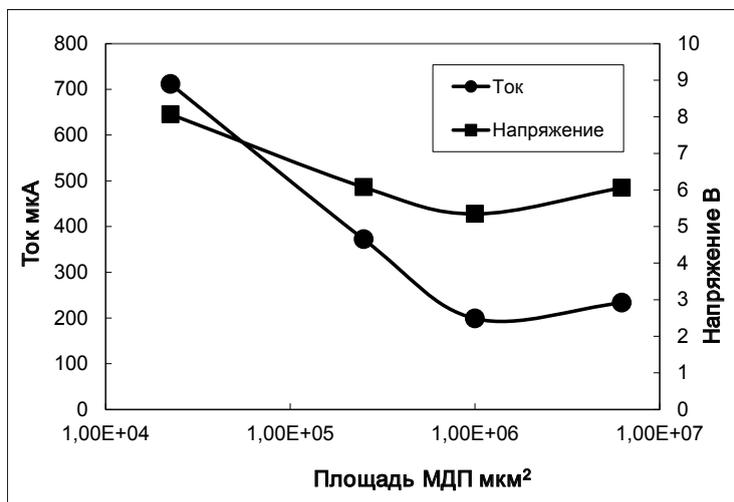
Тем не менее наблюдалась статистическая зависимость усредненных значений напряжения и тока переключения от размера МДП-элемента. Эти параметры при уменьшении площади возрастали (см. рис. 7.28). Причиной, вероятно, является то, что на площадках больших размеров больше число предшественников цепочек проводимости. При включении начинает работать та из них, у которой меньше пороговое напряжение включения.

При уменьшении площади МДП-структуры уменьшается число элементов, которые демонстрируют наличие эффекта переключения проводимости. Тем не менее этот эффект был обнаружен на элементах всех исследованных размеров. Характерным признаком негодности для элементов малых размеров является невозможность включения проводящего состояния. Это можно объяснить тем, что на площадках малого размера может не быть предшественника цепочки проводимости.

Для непосредственного подтверждения канальной природы проводимости МДП-структур с эффектом переключения проводимости проводились опыты по декорированию путей проводимости. Эксперимент заключался в нанесении на структуру полупроводник–диэлектрик капли раствора медного купороса в качестве верхнего электрода. Затем осуществлялось включение структуры подачей через металлический электрод на каплю электролита положительного напряжения. Далее проводилась отмывка площадки от следов медного купороса и микроскопическое исследование. В ходе исследования на поверхности структуры были обнаружены медные кластеры полусферической формы. Объемы медных кластеров соответствуют пропущенному через образец заряду. Поэтому можно сделать вывод, что кластеры образовались в результате электрохимического осаждения меди и являются визуализацией места расположения каналов проводимости.

Непосредственным подтверждением гипотезы проводимости по каналу является эксперимент, состоящий в формировании МДП-структуры, обладающей

эффектом переключения проводимости, ее включением в проводящее состояние и разделением верхнего электрода на две части путем нанесения царапины. Одна из двух образованных МДП-структур оказывалась в проводящем состоянии, другая – в закрытом исходном состоянии.



**Рисунок 7.28.** Зависимость среднего значения напряжения и тока переключения проводимости от площади МДП-структуры

На основе экспериментальных данных можно предположить, что для возникновения канала проводимости, позволяющего переключать состояние проводимости прикладыванием напряжения, необходимо некоторое предварительное состояние структуры. Учитывая, что в оксид кремния, осажденный в низкочастотном разряде, могут встраиваться кластеры из газовой фазы, а в высокочастотный оксид они обычно не встраиваются, и эффект переключения в этом материале не наблюдается, можно сделать предположение, что именно эти кластеры и служат основой для возникновения переключаемых каналов проводимости.

Для проверки этой гипотезы были изготовлены МДП-структуры, диэлектрик которых содержит кластеры материала с меньшей шириной запрещенной зоны. Метод НЧ-СПГФО позволяет получать диэлектрики, внутри которых находятся кластеры другого материала. Для этого перед процессом нанесения диэлектрика проводился процесс получения требуемого для встраивания материала без загрузки подложек. Встраиваемый материал осаждается на стенки и электроды реактора. Часть материала при этом присутствует в виде наноразмерных кластеров.

При последующем осаждении диоксида кремния на подложки наноразмерные кластеры предварительно осажденного материала под действием плазмы приобретают электрический заряд. Затем они отрываются от стенок и перемещаются

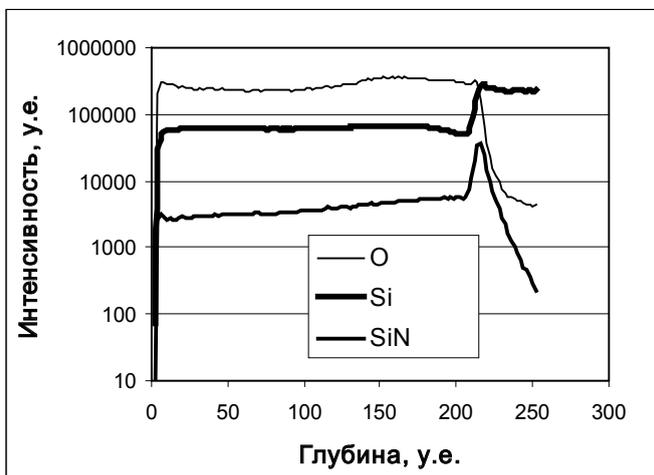
внутри межэлектродного промежутка под действием плазменного потенциала и прикладываемого низкочастотного напряжения. Далее они оказываются на поверхности роста и зарастают диэлектриком.

Если масса частицы больше некоторого предела, то на поверхность роста она попасть не может, а оказывается в центре межэлектродного промежутка в области порошкообразных частиц. Поэтому в диэлектрик встраиваются частицы только нанометровых размеров.

Были исследованы диэлектрики со встроенными частицами нитрида кремния, оксинитрида кремния, карбида кремния. Наилучшими свойствами, характеризующими эффект переключения проводимости (выход годных, возможность получать МДП-элементы с эффектом переключения проводимости малой площади, уменьшения напряжения включения и выключения), обладали серии образцов, в которые были встроены частицы нитрида кремния.

На рис. 7.29 представлен анализ такой пленки методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Видно, что от поверхности осажденной пленки до ее основания содержание ионов SiN, характеризующих наличие азота, увеличивается в 3 ÷ 4 раза. На поверхности имеется всплеск содержания азота. Это подтверждает описанный механизм встраивания кластеров нитрида кремния в растущую пленку оксида кремния при применении предосаждения встраиваемого материала.

Кроме того, были изготовлены МДП-структуры со следующими диэлектриками: оксидом алюминия, полученным анодированием чистого алюминия; диэлектриком полученным анодированием сплава алюминия с 1 % кремния; оксидом кремния, полученным магнетронным распылением кремния в окисляющей среде; многослойным НЧ-СПГФО диэлектриком, состоящим из чередующихся слоев оксида кремния и слоев нитрида кремния наноразмерной толщины [62].



**Рисунок 7.29.** Зависимость интенсивности вторичных ионов от глубины залегания в пленке

Во всех этих образцах, кроме чистого анодированного алюминия, при определенных технологических режимах их получения имеются включения в диэлектрике. При анодировании сплава алюминия с кремнием кремний, вероятно, может образовывать агломераты и не окисляться. При магнетронном распылении кремния в окисляющей среде, при нехватке окислителя также могут возникать кремниевые кластеры. В случае многослойных структур такие включения могут образовываться при несплошности осаждения пленок нанометровой толщины.

В наноструктурированных образцах наблюдается эффект переключения проводимости. В литературе [63, 64] также имеется информация об обнаружении эффекта переключения проводимости в пленке оксида кремния, полученной магнетронным распылением.

Таким образом, оксид кремния, осажденный методом НЧ-СПГФО, обладает эффектом переключения проводимости по причине наличия в нем кластеров, появившихся там во время процесса осаждения.

## § 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод стимулированного плазмой низкочастотного разряда осаждения из газовой фазы позволяет получать тонкопленочные материалы на базе кремния. В классической технологии микроэлектроники он используется весьма редко. Это обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, имеются определенные технологические трудности, связанные со сложностью получения равномерных и воспроизводимых материалов. Во-вторых, во время осаждения в растущую пленку из газовой фазы встраиваются наноразмерные частицы. Для классической микроэлектроники такие частицы рассматриваются как загрязнения и дефекты, их стараются не допускать. Вместе с тем, при осаждении материалов методом НЧ-СПГФО на поверхности роста возникают уникальные по сочетанию воздействующих факторов условия, позволяющие получать материалы приборного качества.

При переходе к получению наноструктурированных материалов именно низкочастотный разряд открывает широкие возможности по получению пленок со встроенными наноразмерными кластерами другого материала. Рассматриваемый способ получения материала предполагает следующие возможные механизмы появления структурных особенностей:

Механизм 1. Избыток нестехиометрического кремния выделяется в виде наноразмерных кластеров кремния в условиях низкочастотного разряда. Известны аналогичные эффекты выделения наноразмерных кластеров под воздействием иных внешних факторов, например температуры или лазерного облучения в предварительно полученных нестехиометрических диэлектриках на основе кремния. В случае НЧ-СПГФО это происходит под действием совокупности возникающих на поверхности роста условий непосредственно во время роста материала.

Механизм 2. В области газового разряда в результате газофазных реакций формируются наноразмерные кремнийсодержащие кластеры, которые в условиях низкочастотного газового разряда встраиваются в растущую пленку. Аналогичный эффект формирования порошкообразных частиц в области газового разряда широко описан в литературе [65, 66]. Однако встраивание этих частиц в растущую пленку в больших количествах наблюдаются только в условиях низкочастотного разряда.

Механизм 3. Ранее сформированные наноразмерные кластеры могут быть предварительно размещены на поверхностях плазмохимического реактора. Во время процесса осаждения они могут перейти в объем реактора, осесть на поверхность роста и таким образом встроиться в формируемую пленку. Разновидностью этого механизма может быть подача в газовый поток заранее приготовленных кластеров либо добавление в конструкцию установки дополнительно специального плазмохимического реактора, в котором бы происходил процесс образования наноразмерных частиц с их последующим продвижением в зону основного плазмохимического реактора. Преимуществом последнего способа является возможность получения кластеров материалов не устойчивых к длительному хранению, поскольку их формирование и капсулирование происходят в одном технологическом объеме, и они имеют минимальное время нахождения в свободном виде.

Технологические проблемы при необходимости могут быть разрешены при помощи описанных в § 4 приемов. Метод получения материалов путем НЧ-СПГФО представляется перспективным направлением, развитие которого позволит получать материалы со встроенными наноразмерными кластерами другого материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Будагян Б.Г., Шерченков А.А., Бердников А.Е., Черномордик В.Д. Высоко-скоростной метод осаждения аморфного кремния // Микроэлектроника. – 2000. – Т. 29. – Вып. 6. – С. 442–448.
2. Бердников А.Е., Черномордик В.Д., Попов А.А. Будагян Б.Г., Шерченков А.А. Способ получения пленки аморфного гидрогенизированного кремния // Патент РФ на изобретение № 21687995 от 10 июня 2001 г.
3. Будагян Б.Г., Айвазов А.А., Мейтин М.Н., Стряхилев Д.А., Радосельский А.Г., Попов А.А., Черномордик В.Д., Мальшаков В.Г., Бердников А.Е. Перспективный метод получения аморфного кремния // Изв. ВУЗов. Электроника. – 1997. – Вып. 2. – С. 44–48.
4. Будагян Б.Г., Сазонов А.Ю., Бердников А.Е., Попов А.А. Увеличение скорости роста при осаждении аморфного гидрогенизированного кремния в низкочастотном тлеющем разряде // Изв. ВУЗов. Электроника. – 1997. – Вып. 3–4. – С. 19–24.

5. Будагян Б.Г., Шерченков А.А., Бердников А.Е., Мейтин М.Н., Горбулин Г.Л., Мазуров А.В., Лемешко С.В., Черномордик В.Д., Попов А.А. Морфология поверхности и электрофизические свойства сплавов  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ , сформированных в НЧ плазме (55 кГц) тлеющего разряда // Тез. докл. IV Российск. конф. по физике полупроводников «Полупроводники–99». – Новосибирск, 1999. – С. 205.
6. Бердников А.Е., Попов А.А., Черномордик В.Д. Способ получения квантоворазмерных структур на основе аморфных кремниевых нанокластеров, встроенных в диэлектрическую матрицу // Патент РФ на изобретение № 2292606 от 27 января 2007 г.
7. Бердников А.Е., Гусев В.Н., Мироненко А.А., Попов А.А., Перминов А.В., Рудый А.С., Черномордик В.Д. Эффект переключения проводимости в МДП структурах с диэлектриками на базе кремния, полученными методом низкочастотного плазмохимического осаждения // ФТП. – 2013. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 626–632.
8. Бердников А.Е., Орликовский А.А., Мироненко А.А., Попов А.А., Черномордик В.Д. Ячейка памяти со структурой проводящий слой–диэлектрик–проводящий слой // Патент на изобретение № 2376677 от 20 декабря 2009 г.
9. Орликовский А.А., Бердников А.Е., Мироненко А.А., Попов А.А., Черномордик В.Д., Перминов А.В. Способ формирования обладающего эффектом переключения проводимости диэлектрического слоя // Патент РФ на изобретение № 2449416 от 27 апреля 2012 г.
10. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука. Гл.ред.физ.-мат.лит., 1987. – 592 с.
11. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.Н. Высокочастотный емкостной разряд: физика, техника эксперимента. – М.: Изд-во МФТИ. Наука. Физматлит, 1995. – 320 с.
12. Данилин Б.С., Киреев В.Ю., Назаров Д.А. Реактивное ионное травление. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1984. – 71 с.
13. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.
14. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
15. Perrin J. Reactor design for  $a\text{-Si:H}$  deposition – in «Plasma deposition of amorphous silicon-based material» / Ed. by G. Bruno, P. Capezzuto, A. Madan. – San Diego: Academic Press, 1995. – P. 177–241.
16. Street R.A., Tsai C.C. Dependence of hydrogen diffusion on growth conditions in hydrogenated amorphous silicon // Phil. Mag. B. – 1988. – V. 57. – № 5. – P. 663–669.
17. Ohsawa M., Noma T., Akasaka T., Ichimura T., Sakai H., Ishida S., Uchida Y. The role of hydrogen in the Staebler-Wronski effect of  $a\text{-Si:H}$  // Jpn. J. Appl. Phys. – 1985. – V. 24. – P. L838–L840.
18. Qin G.G., Kong G.L. Silicon-hydrogen bonds and microvoids in hydrogenated amorphous silicon and Staebler-Wronski effect // Sol. St. Comm. – 1989. – V. 71. – P. 41–43.

19. Nakamura N., Takahama T., Ohnishi M., Kuwano Y. The influence of Si-H bond and the light-induced effect in a-Si films and a-Si solar cells // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 28. – P. 1762–1768.
20. Ierra F. On the correlation among photodegradation, charged dangling bonds and microstructure in hydrogenated amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 75. – № 3. – P. 1396–1400.
21. Chattopadhyay S., Sharma S.N., Banerjee R., Bhusari D.M., Kshirsagar S.T., Chen Y., Williamson D.L. Short-range order, microstructure and their correlation with light-induced degradation in hydrogenated amorphous-silicon deposited at high growth-rates by cathode heating technique // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – № 9. – P. 5208–5213.
22. Будагян Б.Г., Айвазов А.А., Мейтин М.Н., Стряхилев Д.А. Микроструктурные неоднородности и релаксационные процессы в a-Si:H // *Сб. тр. МИЭТ.* – 1993. – С. 26–38.
23. Jackson W.B. Role of hydrogen complexes in the metastability of hydrogenated amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 41. – № 14. – P. 10257–10260.
24. Lucovsky G., Jing Z., Lu Z., Lee D.R., Whitten J.L. Properties of bonded hydrogen in hydrogenated amorphous-silicon and other hydrogenated amorphous-silicon alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – V. 182. – № 1–2. – P. 90–102.
25. Paul W., Jones S.J., Turner W.A. Studies on the structure of a-Ge:H using differential scanning calorimetry, gas evolution on heating and transmission electron microscopy // *Phil. Mag. B.* – 1991. – V. 63. – P. 247–268.
26. Demichelis F., Pirri C.F., Tresso E., Rigato V., DellaMea G. Hydrogen diffusion and related defects in hydrogenated amorphous silicon carbide // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 128. – P. 133–138.
27. Sridhar N., Chung D.L., Anderson W.A., Coleman J. Thermodynamics and kinetics of hydrogen evolution in hydrogenated amorphous silicon films – in «Symposium A: Amorphous Silicon Technology–1995» / Ed. by M. Hack, A. Madan, A. Matsuda, M. Powell, E.A. Schiff // *MRS Proc.* – USA, 1995. – V. 377. – P. 319.
28. Battezzati L., Demichelis F., Pirri C.F., Tresso E. Differential scanning calorimetry (DSC) studies of hydrogenated semiconductor alloys // *Physica B.* – 1992. – V. 176. – P. 73–77.
29. Battezzati L., Demichelis F., Pirri C.F., Tagliaferro A., Tresso E. Investigation of structural changes in amorphous tetrahedral alloys by means of differential scanning calorimetry // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 137–138. – P. 87–90.
30. Battezzati L., Demichelis F., Pirri C.F., Tresso E. Effects of temperature on structural properties of hydrogenated amorphous silicon-germanium and carbon-silicon-germanium alloys // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 69. – P. 2029–2032.
31. Aivazov A.A., Budaguan B.G., Sazonov A.Yu. The influence of the microstructure on the thermal stability of a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H films // *Physica B.* – 1994. – V. 193. – P. 195–200.
32. Budaguan B.G., Aivazov A.A., Sazonov A.Yu. Calorimetric investigation of structural processes in disordered semiconductors – in «Symposium A: Amorphous

- Silicon Technology–1996» / Ed. by M. Hack, A. Matsuda, E.A. Schiff, R. Schropp, S. Wagner // MRS Proc. – USA, 1996. – V. 420. – P. 635–641.
33. Будагян Б.Г., Айвазов А.А., Мейтин М.Н., Сазонов А.Ю., Бердников А.Е., Попов А.А. Метастабильность и релаксационные процессы в аморфном гидрогенизированном кремнии // ФТП. – 1997. – Т. 31. – Вып. 12. – С. 1449–1454.
  34. Jones S.J., Lee S.M., Turner W.A., Paul W. Substrate temperature dependence of the structural properties of glow discharge produced a-Ge:H – in «Symposium E: Amorphous Silicon Technology–1989» / Ed. by Y. Hamakawa, P.G. LeComber, A. Madan, P.C. Taylor, M.J. Thompson // MRS Proc. – USA, 1989. – V. 149. – P. 45.
  35. Longeaud C., Kleider J.P., Roca i Cabarrocas P., Hamma S., Meaudre R., Meaudre M. Properties of a new a-Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon // J. Non-Cryst. Sol. – 1998. – V. 227–230. – P. 96–99.
  36. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Коньков О.И., Казанин М.М., Коугия К.В., Сазанов А.П., Трапезникова И.Н., Теруков Е. И. Структурные особенности и свойства пленок a-Si:H, полученных методом циклического осаждения // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 492–495.
  37. Курова И.А., Ормонт Н.А., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н., Афанасьев В.П., Гудовских А.С. Электрические и фотоэлектрические свойства слоистых пленок a-Si:H и влияние на них термического отжига // ФТП. – 2001. – Т. 35. – С. 367–370.
  38. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Неведомский В.Н., Сазанов А.П., Ситникова А.А., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И. Влияние термообработки на структуру и свойства пленок a-Si:H, полученных методом циклического осаждения // ФТП. – 2002. – Т. 36. – С. 238–243.
  39. Liu X.N., Njng S., Wang L.C., Chen G.X., Bao X.M. Photoluminescence of nanocrystallites embedded in hydrogenated amorphous silicon films // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78. – P. 6193.
  40. Toyama T., Kotani Y., Shimode A., Okamoto H. Optical Transitions in Light-emitting nanocrystalline silicon thin films – in «Symposium A: Amorphous and Heterogeneous Silicon Thin Films – Fundamentals to Devices–1999» / Ed. by H.M. Branz, R.W. Collins, S. Guha, H. Okamoto, R. Schropp // MRS Proc. – USA, 1999. – V. 557. – P. 469.
  41. Itoh T., Yamamoto K., Ushikoshi K., Nonomura S., Nitta S. Characterization and role of hydrogen in nc-Si:H // J. Non-Cryst. Sol. – 2000. – V. 266–269. – P. 201–205.
  42. He Y., Yin C., Cheng G., Wang L., Liu X. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75. – P. 797.
  43. Park N.-M., Choi Ch.-J., Seong T.-Y., Park S.-J. Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 86. – № 7. – P. 1355–1357.
  44. Park N.-M., Kim T.-S., Park S.-J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 78. – № 17. – P. 2575–2577.

45. Oda S., Nishiguchi K. Nanocrystalline silicon quantum dots prepared by VHF plasma enhanced chemical vapor deposition // J. Phys. IV. – France, 2001. – V. 11. – Pr. 3. – P. 1065–1071.
46. Park N.M., Kim T.S., Park S.J. Silicon nitride film comprising amorphous silicon quantum dots embedded therein, its fabrication method and light-emitting device using the same // US Patent № 20020153522. – 2002.
47. Park N.M., Choi S.H., Hee K., Park S.J. Electron charging and discharging in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 1092.
48. Park N.M., Kim S.H., Sung G.Y., Choi S.H., Hee K., Park S.J. Charging effects in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride // J. Kor. Phys. Soc. – 2003. – V. 42(91). – P. S361–S366.
49. Park N.M., Jeon S.H., Yang H.D., Hwang H., Park S.J., Choi S.H. Size-dependent charge storage in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 1014.
50. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Казак-Казакевич А.З., Сазанов А.П., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И. Исследование образования и модификации нанокристаллических включений кремния в пленках a-Si:H методом просвечивающей электронной микроскопии // ФТП. – 2004. – Т. 38. – С. 226–229.
51. Volodin V.A., Efremov M.D., Gritsenko V.A., Kochubei S.A. Raman study of silicon nanocrystals formed in SiN<sub>x</sub> films by excimer laser or thermal annealing // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73. – P. 1212.
52. Wang M., Huang X., Xu J., Li W., Liu Z., Chen K. Observation of the size-dependent blueshifted electroluminescence from nanocrystalline Si fabricated by KrF excimer laser annealing of hydrogenated amorphous silicon/amorphous-SiN<sub>x</sub>:H superlattices // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72. – P. 722.
53. Lu Z.H., Lockwood D.J., Baribeau J.M. Quantum confinement and light emission in SiO<sub>2</sub>/Si superlattices // Nature. – 1995. – V. 378. – P. 258.
54. Коломиец Б.Т., Андреева Г.А., Калмыкова Н.П., Лебедев Э.А., Таксами И.А., Шпунт В.Х. // Приборы и системы управления. – 1980. – Т. 4. – С. 27.
55. Рожков В.А., Шалимова М.Б. Электрическое переключение проводимости с памятью в кремниевых МДП структурах с диэлектриком из фторида эрбия // ФТП. – 1993. – Т. 27. – Вып. 3. – С. 438–445.
56. Байбурин В.Б., Волков Ю.П., Рожков В.А. Микроканалы проводимости в диэлектрической пленке оксида иттербия // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – Вып. 12. – С. 21.
57. Jeong D.S., Schroeder H., Waser R. Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt stack // ESL. – 2007. – V. 10. – P. 51.
58. Terabe K., Hasegawa T., Nakayama T., Aono M. Quantized conductance atomic switch // Nature. – 2005. – V. 433. – P. 47.
59. Lee M.J., Lee Ch.B., Lee D., Lee S.R., Chang M., Hur J.H., Kim Y. B., Kim Ch. J., Seo D.H., Seo S., Chung U. In., Yoo In. K., Kim K. A fast, high endurance and scalable non volatile memory device made from asymmetric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> x/TaO<sub>2</sub> x bilayer structures // Nature Mater. – 2011. – V. 10. – P. 625.

60. Wu W., Jung G. Y., Olynick D.L., Straznický J., Li Z., Li X., Ohlberg D.A., Chen Y., Wang S.Y., Liddle J.A., Tong W.M., Stanley Williams R. One-kilobit cross-bar molecular memory circuits at 30-nm half-pitch fabricated by nanoimprint lithography // *Appl. Phys. A.* – 2005. – V. 80. – P. 1173.
61. Campbell S.J., Bozano L.D. Nonvolatile memory elements based on organic materials // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 1452.
62. Бердников А.Е., Геращенко В.Н., Гусев В.Н., Мироненко А.А., Орликовский А.А., Попов А.А., Рудый А.С. Способ изготовления диэлектрического слоя МДП структур, обладающих эффектом переключения проводимости // Патент РФ на изобретение регистрационный № 2012129255, приоритет от 10.07.2012, дата публикации заявки 20.01.2014.
63. Mehonic A., Cueff S., Wojdak M., Hudziak S., Jambois O., Labbe C., Garrido B., Rizk R., Kenyon A. Resistive switching in silicon suboxide films // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 074507.
64. Mehonic A., Cueff S., Wojdak M., Hudziak S., Labbe C., Rizk R., Kenyon A. Electrically tailored resistance switching in silicon oxide // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – P. 455201.
65. Fridman A.A., Boufendi L., Hbid T., Potapkin B. V., Bouchoule A. Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – № 3. – P. 1303–1314.
66. Perrin J., Bohm C., Etemadi R., Lioret A. Possible routes for cluster growth and particle formation in RF silane discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1994. – V. 3 – P. 252–261.