

УДК 621.315.592

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

П. Л. Новиков¹, А. Ле Донне², С. Черета², Л. Мильо², С. Пиццини²,
С. Бинетти², М. Ронданини³, К. Каваллотти³, Д. Крастина⁴,
Т. Моисеев⁴, Х. Вон Канел⁴, Дж. Изелла⁴, Ф. Монталенти²

¹*Институт физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова,
630090, г. Новосибирск, Россия, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: novikov@isp.nsc.ru*

²*Dipartimento di Scienza dei Materiali and L-NESS, Università di Milano-Bicocca,
Via Cozzi 53, 20125 Milan, Italy*

³*Dipartimento di Chimica, Materiali, e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano,
Via Mancinelli 7, 20131 Milan, Italy*

⁴*Dipartimento di Fisica and L-NESS, Politecnico di Milano,
Via Anzani 42, 22100 Como, Italy*

Представлен теоретический и экспериментальный анализ степени кристалличности в нанокристаллических пленках, выращенных низкоэнергетическим плазмохимическим осаждением. Проанализирована роль ключевых параметров, таких как температура, плотность потока силана и доля H_2 в газовой смеси. Разработана атомистическая модель Монте-Карло, в которой вероятность кристаллизации зависит от локального окружения кристаллического зародыша. На основе модели Монте-Карло проведено моделирование роста нанокристаллической пленки. При использовании единственного подгоночного параметра достигнуто хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Ключевые слова: плазмохимическое осаждение, нанокристаллический кремний, моделирование, рамановская спектроскопия.

Введение. Плазмохимическое осаждение (ПХО) как метод получения нанокристаллических пленок кремния привлекает интерес широкого круга исследователей. Высокие скорости роста (несколько нанометров в секунду), достигаемые за счет использования реактивных радикалов в газовой фазе, расширяют перспективы промышленных применений этого метода, делая возможным быстрое осаждение тонких пленок при сравнительно низких температурах [1–3]. При соответствующем подборе параметров ПХО позволяет выращивать эпитаксиальные, аморфные, а также микро- и нанокристаллические (НК) пленки. В настоящее время пленки НК-Si рассматриваются как перспективный материал для производства солнечных элементов с высоким отношением эффективность/цена [4].

Несмотря на растущий интерес к ПХО, ростовые процессы изучены в меньшей степени по сравнению с другими методами, например молекулярно-лучевой эпитаксией. Причина этого заключается в повышенной сложности системы, содержащей плазму, главным образом вследствие образования различных радикалов, воздействующих на пленку [2].

В работах [5–7] было достигнуто значительное продвижение в идентификации ключевых процессов на атомарных масштабах. Была выяснена роль водорода в процессах кристаллизации при использовании вычислений на основе теории функционала плотности (ТФП) (в настоящее время наиболее надежного вычислительного метода). В частности, с помощью ТФП было показано [6], что на поверхности, покрытой водородом, адсорбированный радикал SiH_3 способен встроиться в эпитаксиальную позицию, преодолевая барьер

всего ~ 1 эВ, при условии, что один из атомов Н в составе SiH_3 удаляется вместе с другим, приходящим из газовой фазы. Подтверждение важности этого механизма было дано в работе [8].

Упомянутые ТФП-вычисления были выполнены для случая идеальной поверхности $\text{Si}(001)-(1 \times 2)\text{:H}$, поэтому можно ожидать, что предложенный механизм работает только если доля кристаллической фазы χ_c близка к 100 %. Поскольку в пленках НК-Si это условие не выполняется, развитая теория должна быть расширена.

Одной из разновидностей ПХО является низкоэнергетическое плазмохимическое осаждение (НЭПХО). Оно использует низкоэнергетическую плазму при постоянном напряжении и подходящую геометрию реактора для создания высокой плотности химически реактивных частиц. При этом энергия ионов, взаимодействующих с поверхностью, поддерживается на уровне ниже 15 эВ [9]. В работах [10–12] НЭПХО использовалось для роста пленок собственного НК-Si и, несмотря на высокую скорость роста (2,5 нм/с), выращенные слои обладали хорошей однородностью [12].

Целью данной работы было исследование механизма кристаллизации при формировании структуры НК-Si в условиях НЭПХО и установление зависимостей доли кристаллической фазы от условий роста.

Предлагается атомистическая модель, учитывающая локальную зависимость кристаллизации от ближайшего окружения. Предсказательные возможности обобщенной модели демонстрируются сопоставлением результатов моделирования с результатами измерений на серии пленок, выращенных методом НЭПХО.

Эксперимент. Образцы НК-Si были выращены на пластинах $\text{Si}(001)$ диаметром 100 мм методом НЭПХО [9]. Температура роста варьировалась в интервале 100–300 °С, примесное отношение силана в газовой смеси

$$d = \frac{\Phi_{\text{SiH}_4}}{\Phi_{\text{SiH}_4} + \Phi_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

изменялось от 1 до 50 %. Поток силана Φ_{SiH_4} задавался в интервале от нескольких ccm (ccm — кубический сантиметр в минуту при нормальных условиях) до 20 ccm , в то время как максимальный поток H_2 (Φ_{H_2}) достигал 50 ccm . В некоторых случаях слои НК-Si выращивались при постоянном $d = 50$ %, но различных потоках SiH_4 и H_2 . Доля кристаллической фазы полученных образцов измерялась методом рамановской спектроскопии, как в работе [13], с использованием в качестве опорного образца аморфного кремния, выращенного при $T = 200$ °С и $d = 100$ %. Измерения проводились при комнатной температуре с помощью микрорамановской системы в конфигурации обратного рассеяния, снабженной охлаждаемой жидким азотом камерой с прибором зарядовой связи. Использовался аргоновый лазер с длиной волны 488 нм.

Модель роста пленки НК-Si. Моделирование роста пленки проводилось методом Монте-Карло (МК). Модель включала осаждение из газовой фазы трех наиболее важных частиц [2]: SiH_3g , SiH_2g и H_g . Массив размером $128 \times 128 \times 256$ с периодическими граничными условиями в латеральных направлениях был привязан к узлам решетки типа алмаза. В такой решетке каждая частица имеет четыре ближайших соседа. Для радикалов расположение в узлах кристаллической решетки носит условный характер, число соседей-радикалов позволяет оценить, насколько кристаллическим или аморфным является окружение в данной точке. Для ускорения вычислений с возможностью осаждения сотен монослоев был применен упрощенный способ учета степени покрытия поверхности водородом, влияющей на коэффициент прилипания радикалов. Отметим, что при $T \sim 300$ °С лишь несколько процентов площади поверхности Si содержат болтающиеся связи [14–16]. В модели же степень покрытия водородом полагалась равной 100 %, однако была введена

вероятность p прилипания SiH_3g . Как было показано в работе [5], $p = 1$ для участков поверхности с оборванными связями и пренебрежимо мала на гидрогенизированной поверхности. В предлагаемой модели все позиции на поверхности содержат водород, поэтому, чтобы избежать нефизической нулевой вероятности прилипания SiH_3 , вероятности p была приписана конечная величина. Это соответствует реальной ситуации в случае, когда доля p площади поверхности занята болтающимися связями кремния (было положено $p = 0,1$, но малые изменения не сказывались существенно на результатах). Когда SiH_3g прилипает к поверхности, считается, что он совершил посадку на болтающуюся связь Si, при этом соседние атомы на поверхности остаются насыщенными водородом, как в конфигурации 2H_a в работе [6]. Такое упрощение не распространяется на вероятность прилипания SiH_2 , которая практически равна единице даже для полностью гидрогенизированных поверхностей [7]. В последнем случае SiH_2 при адсорбции захватывает один из поверхностных атомов H, в результате чего формируется конфигурация 2H_a . Поэтому далее можно ограничиться рассмотрением единственной адсорбированной конфигурации, обозначая ее просто SiH_3 . Отметим, что эта конфигурация не является эпитаксиальной [6], встраивание в позицию кристаллической решетки возможно только когда атомарный H_g вытравливает один из атомов водорода, сидящих на радикале. Значения вероятностей этого, а также альтернативных процессов с участием водорода (отражение H и удаление радикала) были взяты из работы [6]. Для простоты конфигурацию после вытравливания H обозначим как SiH_2 (наиболее стабильной конфигурацией является SiH_3 с соседней болтающейся связью [6]). При возникновении конфигурации SiH_2 радикал встраивается в эпитаксиальную позицию со скоростью $k = \nu_0 \exp[-E_{\text{in}}/kT]$, где E_{in} — барьер встраивания; $\nu_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ — частота колебаний кристаллической решетки; k — постоянная Больцмана. В случае успешного встраивания создается новая позиция, приписываемая к кристаллическому объему (на месте старой — некристаллической). В процессе дальнейшего роста поверх этой позиции может произойти осаждение другой частицы. Для отдельного радикала, адсорбированного на поверхности $\text{Si}(001)-(1 \times 2)\text{:H}$, расчеты ТФП дают $E_{\text{in}} = E_{\text{in}}^0 = 1$ эВ, однако вблизи аморфных областей можно ожидать отклонения от этой величины. Исходя из того, что кристаллическое окружение должно облегчать встраивание в кристаллическую позицию, полагалось $E_{\text{in}} = E_{\text{in}}^0 + N_{nn}E_{nn}$, где N_{nn} — число расположенных в подлежащем монослое ближайших аморфных соседей, каждый из которых дает вклад E_{nn} в барьер встраивания. E_{nn} был единственным подгоночным параметром под экспериментальные данные. В предлагаемой работе использовалось значение $E_{nn} = 0,21$ эВ.

В случае успешного встраивания радикала его ближайшие соседи также переводятся из аморфного объема в кристаллический (очевидно, что ограничение области кристаллизации одним атомом не имело бы физического смысла). Механизм, описанный в [6] для отдельного адсорбированного радикала, позволяет предположить, что на процесс встраивания могут также повлиять соседи, расположенные в общем с ним атомном слое (в алмазоподобной решетке они являются вторыми ближайшими соседями). Дополнительный параметр, учитывающий роль вторых ближайших соседей, не вводится. Вместо этого блокируется процесс встраивания, если среди соседей радикала на поверхности более двух относятся к некристаллической фазе. В этом случае радикал немедленно трансформируется в атом аморфного кремния. Наконец, в модель закладывается десорбция дисилана в результате воздействия SiH_3g на адсорбированный SiH_3 . Этот процесс подробно рассмотрен в работе [7] и имеет вероятность 60 %.

Результаты и обсуждение. Зависимость доли кристаллической фазы от примесного отношения d для $T = 280$ °C и $\Phi_{\text{SiH}_4} = 20$ sccm представлена на рис. 1. Соответствующее значение потока H_2 можно получить из уравнения (1). Заметим, что эти экспериментальные потоки не связаны напрямую со скоростями осаждения радикалов, используемыми в

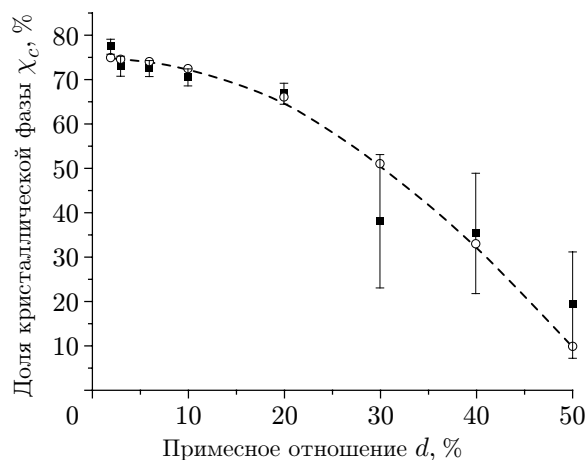


Рис. 1. Доля кристаллической фазы для пленок НК-Si по данным рамановской спектроскопии (квадраты). Примесное отношение d варьировалось изменением потока H_2 при постоянных $\Phi_{SiH_4} = 20$ sccm и $T = 280$ °C. Результаты моделирования методом МК показаны кружками, соединенными пунктирной кривой

вычислениях МК. Поэтому в данной работе использовались результаты газофазной кинетической модели (скорости осаждения радикалов SiH_3 , SiH_2 и H (монослой/с) как функции Φ_{SiH_4} и примесное отношение d), разработанной специально для НЭПХО [15, 16], которые приведены в таблице. Рис. 1 демонстрирует отличное согласие между расчетами методом МК и экспериментом. При больших примесных отношениях атомы водорода редко воздействуют на адсорбированный радикал. Как следствие, встраивание в эпитаксиальные позиции оказывается пренебрежимо малым и значения доли кристаллической фазы получаются низкими, поскольку радикалы связываются с адсорбированными соседями, образуя аморфные кластеры. В этом случае барьер встраивания повышается и кристаллизация затрудняется. Напротив, с увеличением количества водорода встраивание ускоряется. Увеличения доли кристаллической фазы можно добиться также уменьшением потока силана (рис. 2) или повышением температуры (рис. 3), поскольку в обоих случаях отношение времени встраивания ко времени прихода новых радикалов уменьшается. Модель МК количественно и с большой точностью предсказывает зависимость χ_c от экспериментальных параметров. Это согласие, возможно, имеет большее значение для образцов с высокой долей кристаллической фазы, для которых экспериментальная погрешность очень мала

Φ_{SiH_4} , sccm	Частица	d , %		
		30	50	100
12	SiH_3	16,1	19,4	—
	SiH_2	6,4	7,8	—
	H	34,9	32,2	—
16	SiH_3	18,7	23,3	27,1
	SiH_2	7,5	9,3	10,8
	H	38,6	36,2	31,0
20	SiH_3	20,6	26,4	—
	SiH_2	8,2	10,6	—
	H	41,3	39,2	—

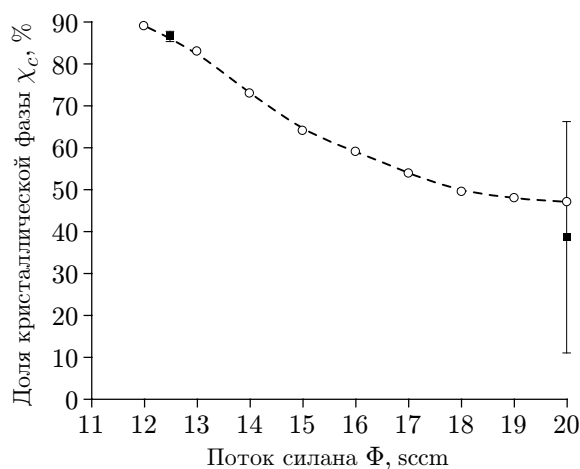


Рис. 2. Зависимость доли кристаллической фазы от потока силана по данным рамановской спектроскопии (квадраты). Примесное отношение 50 %, $T = 300$ °С. Результаты моделирования методом МК показаны кружками, соединенными пунктирной кривой

(погрешности рассчитывались как стандартные отклонения рамановских измерений, сделанных в различных точках пластины, большие погрешности характеризуют неоднородность пленок).

Наконец, на рис. 4 представлена типичная морфология пленок, полученных моделированием, с разделенными кристаллическими и аморфными областями. Воспроизведение микроструктуры кристаллических областей является трудной задачей для любого МК-моделирования на решетке, поскольку на эти области сильно влияет подлежащая решетка с заданной ориентацией. Например, в рамках моделирования, проведенного в работе [8], где использовалась простая модель типа «твердое на твердом», получалась структура с кристаллическими участками, случайно разбросанными по образцу. Ключевым свойством модели, рассматриваемой в данной работе, является зависящий от окружения механизм встраивания, который, как видно на рис. 4, обеспечивает более физически обоснованное

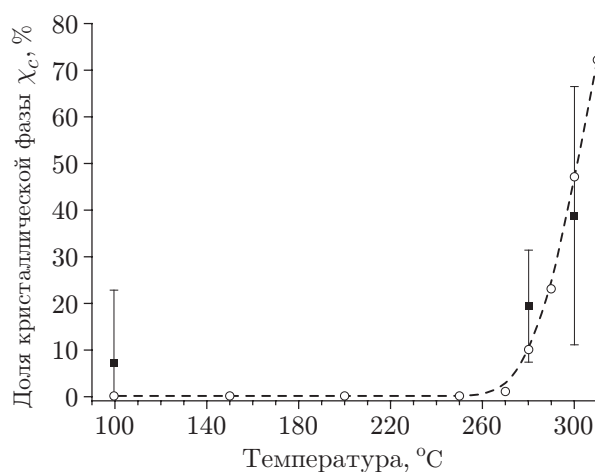


Рис. 3. Зависимость доли кристаллической фазы от температуры по данным рамановской спектроскопии (квадраты). Примесное отношение 50 %, поток силана $\Phi_{\text{SiH}_4} = 20$ sccm. Результаты моделирования методом МК показаны кружками, соединенными пунктирной кривой

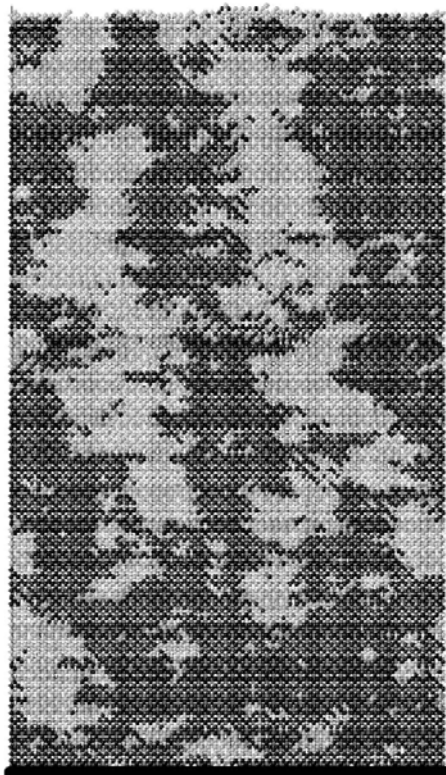


Рис. 4. Характерная морфология структур, полученных моделированием. Кристаллические области показаны черным цветом, аморфные — светло-серым. Проиллюстрированная морфология соответствует режиму: $d = 30 \%$, $\Phi_{\text{SiH}_4} = 20 \text{ sccm}$, $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, количество осажденного материала 250 монослоев

разделение между аморфными и кристаллическими областями. Кроме того, столбчатая конфигурация, видимая на рисунке, характерна для структур, обнаруженных с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на пленках, выращенных методом НЭПХО в аналогичных условиях [12].

Заключение. В данной работе представлена атомистическая модель роста пленки НК-Si методом ПХО. Приведенное моделирование воспроизводит количественно измеренные экспериментально доли кристаллической фазы в пленках Si, выращенных методом НЭПХО, и качественно — столбчатую морфологию, наблюдаемую в аналогичных пленках. Адекватная модель процесса может быть полезной для дальнейшей оптимизации режима НЭПХО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Matsuda A.** Thin-film silicon — growth process and solar cell application // Jpn. Journ. Appl. Phys. 2004. **43**, Pt. 1. P. 7909.
2. **Maroudas D.** Modeling of radical-surface interactions in the plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films // Adv. Chem. Eng. 2001. **28**. P. 251.
3. **Cavallotti C., Di Stanislao M. D., Carrá S.** Interplay of physical and chemical aspects in the PECVD and etching of thin solid films // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2004. **48**. P. 123.
4. **Shah A., Torres P., Tschärner R. et al.** Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells // Science. 1999. **285**, N 5428. P. 692.

5. **Cereda S., Ceriotti M., Montalenti F. et al.** Quantitative estimate of H abstraction by thermal SiH₃ on hydrogenated Si(001)(2 × 1) // Phys. Rev. B. 2007. **75**, N 23. P. 235311.
6. **Cereda S., Zipoli F., Bernasconi M. et al.** Thermal-hydrogen promoted selective desorption and enhanced mobility of adsorbed radicals in silicon film growth // Phys. Rev. Lett. 2008. **100**, N 4. P. 046105.
7. **Cereda S.** Atomic-scale modeling of surface processes relevant for Si thin-film growth: Ph. D. Thesis in Materials Science. University of Milano-Bicocca, 2007. 146 p.
8. **Tan X., Yang G. W.** Physical mechanisms of hydrogen-enhanced onset of epitaxial growth of silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 2008. **93**, N 6. P. 061902.
9. **Rosenblad C., Deller H. R., Dommann A. et al.** Silicon epitaxy by low-energy plasma enhanced chemical vapor deposition // Journ. Vac. Sci. Technol. 1998. **A16**, N 5. P. 2785.
10. **Binetti S., Acciarri M., Bollani M. et al.** Nanocrystalline silicon films grown by low energy plasma enhanced chemical vapor deposition for optoelectronic applications // Thin Solid Films. 2005. **487**, N 1–2. P. 19.
11. **Le Donne A., Binetti S., Isella G., Pizzini S.** Structural homogeneity of nc-Si films grown by low-energy PECVD // Electrochem. Solid-State Lett. 2008. **11**, N 6. P. 5.
12. **Le Donne A., Binetti S., Isella G. et al.** Structural characterization of nc-Si films grown by low-energy PECVD on different substrates // Appl. Surf. Sci. 2008. **254**, N 6. P. 2804.
13. **Smit C., van Swaaij R. A. C. M., Donker H. et al.** Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra // Journ. Appl. Phys. 2003. **94**, N 5. P. 3582.
14. **Inanaga S., Rahman F., Khanom F., Namiki A.** Rate equation analysis of hydrogen uptake on Si(100) surfaces // Journ. Vac. Sci. Technol. 2005. **A23**, N 5. P. 1471.
15. **Rondanini M., Cereda S., Montalenti F. et al.** A multiscale model of the plasma assisted deposition of crystalline silicon // Surf. Coat. Technol. 2007. **201**. P. 8863.
16. **Rondanini M., Cavallotti C., Ricci D. et al.** An experimental and theoretical investigation of a magnetically confined dc plasma discharge // Journ. Appl. Phys. 2008. **104**, N 1. P. 013304.

Поступила в редакцию 19 мая 2009 г.
