

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики твердого тела

«Исследование кинетики образования низкоразмерных систем на кремнии (100) р-типа с использованием самоорганизованных углеродных островковых масковых покрытий»

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 411 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета nano- и биомедицинских технологий

Засяцько Артема Борисовича

Научный руководитель

профессор, д. т. н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

Р.К. Яфаров

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

Д.А. Усанов

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2016

## Введение

Актуальной задачей современного полупроводникового материаловедения является разработка новых методов создания квантово-размерных систем на основе кремния и его соединений. Благодаря таким системам преодолена трудность использования кремния из-за низкой вероятности излучательной рекомбинации, обусловленной запретом на прямые переходы носителей в процессе рекомбинации, в качестве светоизлучающих полупроводниковых приборов в фотоэлектронике, и тем самым получен новый импульс его широкого применения в опто и микроэлектронике. Особый интерес в последнее время представляет разработка методов создания кремниевых пространственных квантово-размерных структур, представителями которых являются фотонные кристаллы и нанокompозитные материалы. На их основе возможно создание различных нелинейных наносистем для оптических преобразователей, получение светоперестраиваемых диодов и лазеров с изменением длины волны и др.

При создании квантово-размерных систем фактором, способствующим упорядочению 3D-островков как по размерам, так и по их пространственному распределению, является наноморфология поверхности, на которой эти островки формируются. Управление параметрами наноморфологии достигается применением литографии, которая позволяет создавать "окна" на подложке, ограничивающих область сбора адатомов в островок и отделяющих островки друг от друга. Однако существующие литографические методы высокого разрешения обладают недостатками, которые ограничивают область их использования экспериментальными исследованиями. Поэтому внимание исследователей привлекают процессы самоорганизации при создании наноразмерных 3D-островковых структур, которые могут быть реализованы при осаждении субмонослойных покрытий на атомно-чистые поверхности полупроводниковых кристаллов. Развитие этого направления в технологии создания наносистем, основанное на

использовании атомной структуры чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов для получения равновесных массивов трехмерных островков нанометровых размеров инородных материалов со сверхвысокой поверхностной плотностью и последующее их использование в качестве самоорганизованных масочных покрытий для селективного высокоразрешающего травления материала матрицы, не только открывают широкие возможности создания упорядоченных нанобъектов на поверхности и в объеме кристалла без применения литографических методов, но и вносят новое понимание в структурные процессы на поверхности кристаллов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния плазмохимической обработки поверхностей кристаллов кремния (100) и температуры осаждения субмонослойных углеродных покрытий на кинетику поверхностного структурирования в процессах создания пространственных квантово-размерных наносистем с использованием их в качестве нелитографических масочных покрытий при селективном высокоразрешающем плазмохимическом травлении материала матрицы.

### **Основное содержание работы**

В работе изучены особенности поверхностного наноструктурирования субмонослойных углеродных покрытий, осажденных на пластины кремния р - типа кристаллографической ориентацией (100) в высокоионизированной сверхвысокочастотной плазме паров этанола низкого давления. Показано влияние толщины углеродных покрытий и параметров режимов обработки на механизмы морфологических изменений с учетом реконструкции поверхности монокристаллическом кремнии и механических напряжений, возникающих при получении атомно-чистой поверхности в процессе плазмохимического травления. Движущей силой процессов структурирования является релаксация механических напряжений, возникших при конденсации паров материала пленки. Динамика и кинетика

перехода в новое равновесное состояние осуществляется благодаря статистическому процессу перераспределения атомов на поверхности за счет поверхностной миграции, с характерной для каждого случая энергией активации  $E_{dif}$ . В соответствии с этим, когда толщина 3–5 монослойных углеродных пленок меньше, чем высота неровностей подложки, осажденные при высоких температурах углеродные атомы концентрируются в основном в углублениях атомного рельефа поверхности кремниевых пластин. ”Заращивание“ потенциального рельефа поверхности твердого тела, может осуществляться за счет поверхностной миграции как адатомов, так и отдельных островков-зародышей из осажденных атомов. При уменьшении температуры осаждения до 150 и 100 °С такого ”заращивания“ рельефа подложки не происходит. Причиной этого является низкая поверхностная миграция адатомов и островков при низких температурах.

С использованием методов сканирующих атомно-силовой и электронной микроскопии обнаружено явление самоорганизации наноразмерных доменов при осаждении субмонослойных углеродных покрытий на кремнии (100) p – типа в СВЧ плазме низкого давления паров этанола. Показано, что основными процессами при формировании субмонослойных покрытий углерода на кремнии при малых длительностях осаждения из паров этанола в микроволновой плазме в условиях слабой адсорбции являются не классические диффузионные механизмы зародышеобразования и роста тонких пленок из газовой фазы, активированной электрическим разрядом, а адсорбционные процессы, которые могут быть интерпретированы в рамках модели адсорбции Ленгмюра (рис. 1).

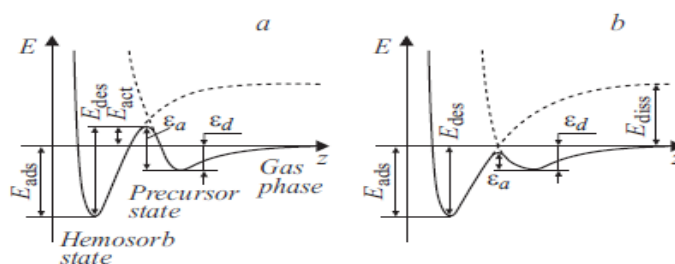


Рис. 1 Схематическое изображение кривых потенциальной энергии для прекурсорной хемосорбции: а - активационная хемосорбция с активационным барьером  $E_{act} = \epsilon_a - \epsilon_d$ , b - безактивационная хемосорбция, когда  $\epsilon_a < \epsilon_d$ .  $E_{act}$  - энергия связи в хемосорбированном состоянии,  $E_{des}$  - барьер для десорбции из хемосорбированного состояния, энергия диссоциации (ионизации) молекулы в газовой фазе.

Исследованием температурных зависимостей коэффициентов прилипания углеродных адатомов на пластины кремния (100) в интервале от 100 до 250 °С, которые коррелируют с поверхностной плотностью углеродных кластерных образований, показано, что при небольших длительностях осаждения хемосорбция имеет безактивационный характер. Коэффициенты прилипания при этом с увеличением температуры уменьшаются или от нее не зависят. Уменьшение плотностей выступов на пластине с покрытием, по сравнению с исходной атомно-чистой поверхностью кремния происходит за счет того, что Si-C кластеры преимущественно хемособируются сначала в углублениях потенциального рельефа поверхности, сформированной при предварительной микрообработке в СВЧ-плазме различных плазмообразующих сред. На них, благодаря высокой поверхностной энергии отдельных кластеров Si-C, происходит лавинообразное нарастание из плазмы углеродосодержащей фазы, что приводит к быстрому увеличению их высот. При длительностях осаждения в интервале от 5 до 7 с механизм хемосорбции изменяется. Он становится активационным и характеризуется увеличением коэффициента прилипания с ростом температуры в интервале от 100 до 250 °С. Процесс сопровождается образованием доменов Si-C, который, связан с перестройкой структуры поверхностного слоя и может быть интерпретирован как поверхностный фазовый переход (рис.2). При этом хемосорбированные углеродосодержащие частицы на Si-C кластерах за счет повышенной свободной энергии системы встраиваются в планарную структуру Si-C доменов. Эта фазовая перестройка сопровождается уменьшением свободной

энергии поверхности и выражается в синхронном и резком увеличении плотностей нановыступов новой фазы Si-C и таком же резком уменьшении их высот. При осаждении углеродных покрытий с данными длительностями при температуре в интервале от 200 до 250 °C хемосорбция углерода носит безактивационный характер. Это обусловлено осаждением углеродосодержащих атомов и ионов на уже сформированный монослой Si-C с образованием химических связей между углеродными атомами, энергия связи которых значительно меньше, чем энергия, необходимая для образования соединения Si-C. Уменьшение коэффициентов прилипания с увеличением длительностей осаждения от 5 до 7s, при которых осуществляются переходы от активационного к безактивационному механизму хемосорбции углерода при температуре больше 200 °C, обусловлено более сильным для данной температуры заполнением поверхности адатомами, при котором происходит переход к классическому диффузионному механизму зародышеобразования и роста углеродной фазы. Этот механизм становится преимущественным при длительностях осаждения больше 7s. При этом во всем исследованном интервале изменения температуры подложки он остается безактивационным и характеризуется практически монотонным уменьшением коэффициентов прилипания с увеличением температуры. Осаждение углерода по этому механизму приводит к релаксации механических напряжений и уменьшению свободной энергии в монослое Si-C и активационного барьера хемосорбции. В результате этого плотность зародышей углеродной фазы убывает по мере снижения механических напряжений и роста новой углеродной фазы с последующей стабилизацией на некотором стационарном уровне, соответствующем заданному ионно-плазменному энергетическому воздействию. Это сопровождается равномерным поверхностно-слоевым ростом углеродного покрытия, при котором высота выступов не превышает 1 nm.

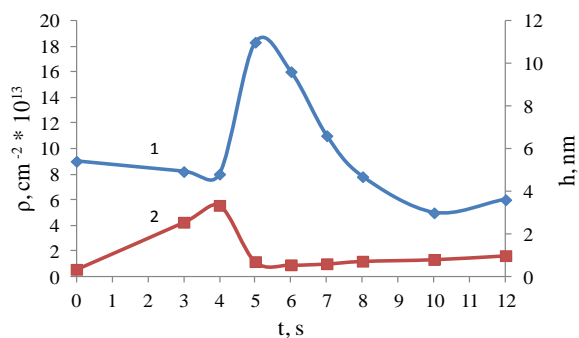


Рис.2 Зависимости плотностей (1) и высот (2) выступов от длительности хемосорбции углерода на кремний (100) p – типа для  $T_s = 200^\circ\text{C}$  и  $U = -100\text{ V}$  [3].

В работе установлены закономерности влияния температуры подложки и кинетической энергии углеродосодержащих ионов на механизм формирования и структурирования образующихся кремний-углеродных поверхностных фаз. Показано, что наноразмерные углеродсодержащие домены могут быть использованы в качестве нелитографических масочных покрытий для получения с использованием селективного высокоанизотропного плазмохимического травления пространственных низкоразмерных систем на монокристаллическом кремнии.

С увеличением длительностей осаждения при остальных фиксированных параметрах режима наблюдаются переходы от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной хемосорбции. Длительности, при которых осуществляются переходы от одного механизма к другому, зависят от температуры подложки и смещения в процессе плазменного осаждения. Переходы между механизмами адсорбции сопровождаются на кинетических зависимостях синхронным скачкообразным ростом поверхностных плотностей выступов на кремнии и снижением их высот.

Уменьшение длительностей осаждения, при которых осуществляется переход от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной хемосорбции, с увеличением температуры подложки обусловлено увеличением пересыщения за счет термической

диссоциации на поверхности и поверхностной миграции адатомов, позволяющих быстрее преодолевать активационные барьеры. Коэффициенты прилипания, кроме температуры, зависят также от кинетической энергии углеродосодержащих ионов. Наиболее существенно эффективность хемосорбции увеличивается при  $U > -200V$ . Плазмохимическое травление кремниевой матрицы с углеродными островками — доменами в качестве маскирующего покрытия на поверхности позволяет получить пространственные наноразмерные структуры с плотностью до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  (рис.3).

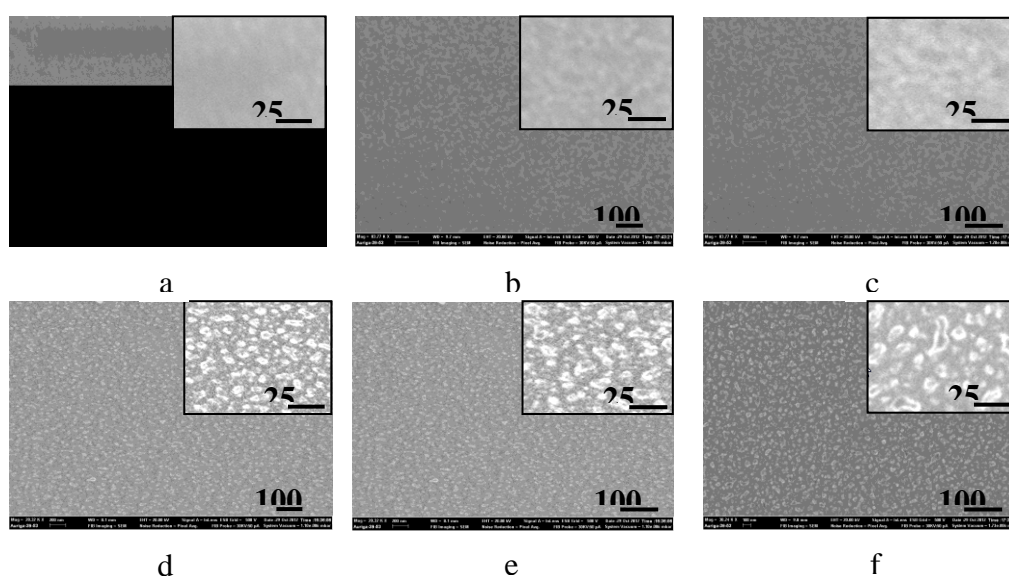


Рис. 3 СЭМ – изображения наноморфологий пластин кремния n – типа после травления в хладоне – 14 с использованием самоорганизованных углеродных масковых покрытий, полученных при  $T_s = 100^\circ\text{C}$  и различных длительностях осаждения: a -3s, b- 4s, c -5s, d -6s, e- 7s, f -10s.

Эксперименты, связанные с получением атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния (100), осаждением субмонослойных островковых углеродных покрытий и высокоанизотропным селективным сухим травлением кремния с использованием полученных покрытий в качестве масковых, проводились в одном вакуумном технологическом цикле в установке с СВЧ ионно-плазменным источником на частоте 2.45GHz. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составляли



соответственно 250W и 875Gs. В качестве рабочих газов для получения атомно-чистой поверхности кристаллов кремния (100) использовались хладон-14 и аргон. В качестве контрольных использовались образцы кремния, поверхности которых перед осаждением углеродных покрытий не очищались от естественного оксида кремния. Травление пластин монокристаллического кремния с углеродным масковым покрытием осуществлялось в хладоне-14. Давление газов в процессах подготовки поверхности и сухого высокоанизотропного травления кремния было равным 0.1 Pa и обеспечивало выполнение условий электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%.

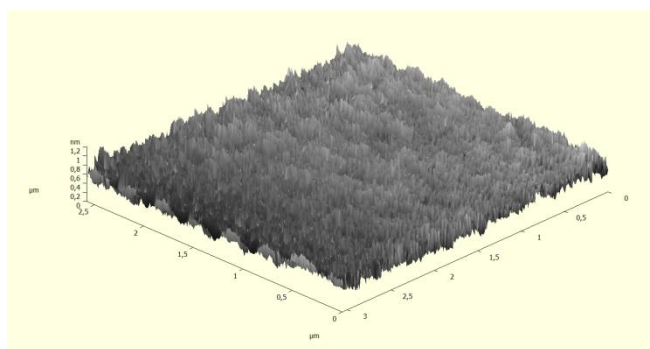
Субмонослойные углеродные покрытия осаждались на кремний (100) р-типа в СВЧ-плазме в условиях малой адсорбции с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении 0.05 Pa. Температуры осаждения варьировали в диапазоне от 100 до 250<sup>0</sup>C с интервалом 50<sup>0</sup>C.

Наноморфология поверхностей на пластине кремния с масковым покрытием изучалась с помощью сканирующих атомно-силового (АСМ) микроскопа: Solver-P-47. В качестве зонда для АСМ использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 nm и жесткостью 0.1N/m. Поле сканирования составляло 3 × 3 μm при шаге сканирования 8 nm и шаге ЦАП пьезосканера по оси Y, равном 0.24 nm. Схема регистрации отклонения кантилевера обеспечивает разрешение 0.1 nm при шаге АЦП пьезосканера по оси Z, равном 0.05 nm. Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения этого микроскопа.

В работе исследовалось влияния длительности (5,6,7,8с) и температуры осаждения (100 <sup>0</sup>C, 150 <sup>0</sup>C, 200 <sup>0</sup>C, 250 <sup>0</sup>C) углеродных субмонослойных покрытий на поверхностную плотность микровыступов и их высоту, соответствующую максимальной плотности, на поверхности

пластин кремния р-типа. В качестве объекта исследования анализировались изображения, полученные в результате атомно-силовой микроскопии поверхности углеродных пленок на кремнии кристаллографической ориентации (100).

На рис.4 приведено типовое АСМ изображение поверхности кремния (100), полученное после высокоанизотропного травления через углеродную маску, осажденную на кремний р-типа при температуре 100 °С и длительности 5 сек после предварительной обработки пластин кремния в плазме хладона - 14.

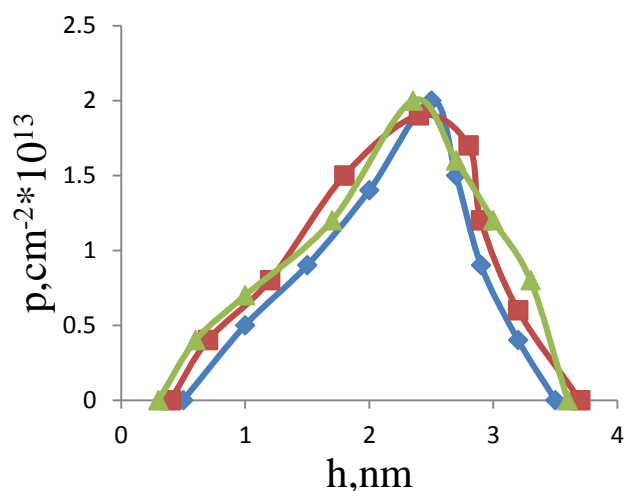


**Рис.4** АСМ изображение рельефа поверхности после программной обработки.

После обработки АСМ изображения программное обеспечение микроскопа позволяет численно анализировать основные параметры полученной поверхности, такие как количество микровыступов, их высоту и др. Полученные в результате программной обработки данные использовались для построения графиков с целью анализа зависимостей изменения морфологических характеристик поверхностей кремния от различных параметров процесса их обработки: длительности и температуры процессов осаждения углеродного покрытия.

На рис. 5 приведено распределение концентрации (поверхностной плотности) высот микровыступов для трех различных участков поверхности кремния (100), полученного после высокоанизотропного травления через углеродную маску, осажденную при температуре 100 °С и длительности 5

сек после предварительной обработки пластин кремния в хладоне -14. Можно видеть, что результатом программной обработки полученных изображений является взаимосвязь поверхностной плотности микровыступов и их высоты, которая имеет вид нормального Гауссового распределения.



**Рис.5** Распределение поверхностной плотности и высоты микровыступов для трех различных участков поверхности кремния (100), полученных после высокоанизотропного травления через углеродную маску, осажденную при температуре 100 °С и длительности 5 сек после предварительной обработки пластин кремния в хладоне -14.

При построении зависимостей использовались высоты выступов, которые имели максимальную поверхностную плотность ( $h_0$ ), поскольку именно эти выступы преобладали на поверхности образца. В соответствие с результатами работы [1], полученные распределения поверхностных плотностей выступов по высоте на поверхности кремния (100) р – типа могут быть представлены выражением

$$\rho(h) = \rho(h_0) \exp[-(h-h_0)^2 / (2\Delta h_0^2)]$$

где  $\rho(h_0)$  — поверхностная плотность выступов, имеющих высоту  $h_0$ ,  $\Delta h_0$  — среднеквадратичное отклонение или рассеяние распределения. При построении экспериментальных зависимостей влияния режимов обработки на морфологию поверхностей кремния  $\rho(h_0)$  и  $h_0$  определялись как средние

арифметическое их трех значений, полученных обработкой АСМ изображений не менее трех файлов сегментов поверхности образцов, обработанных в заданных технологических режимах.

В работе также исследовались спектры КРС выступов, полученных после высокоанизотропного плазмохимического травления монокристаллического кремния (100) через островковые углеродные маски, осажденные при различных температурах и длительностях процессов после предварительной обработки пластин кремния в различных плазмообразующих газовых средах.

### **Заключение**

На основе анализа АСМ зависимостей высот и плотностей микровыступов от длительностей осаждения углеродных пленок на кремниевые пластины р-типа проводимости после их травления в хладоне-14, аргоне и без плазменной обработки следует, что динамика самоорганизации хемосорбированного поверхностного слоя на кремнии (100) зависит от температуры подложки и длительности процесса осаждения. Так, при низких температурах подложки ( $T_c = 100^\circ\text{C}$ ) за счет низкой диффузионной подвижности адатомов фазовая перестройка поверхностного слоя начинается раньше, чем при более высоких температурах, и характеризуется более резким изменением со временем высоты и поверхностной плотности островков старой и новой поверхностных фаз. При высоких температурах подложек ( $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ ) из-за сильной поверхностной диффузии и большего пересыщения, вызванного термической диссоциацией адсорбированных атомов и радикалов, преобладающими становятся диффузионные механизмы перестройки поверхности покрытия в процессе осаждения, которые способствуют снижению механических напряжений в поверхностном слое еще в процессе его формирования. В результате этого поверхностная плотность выступов уменьшается, а высоты неровностей наноморфологии поверхности увеличиваются в 1.5–2 раза, по сравнению с

осаждением при более низких температурах подложек. Наиболее высокие пики реализуются при обработке кремния в плазме аргона и при осаждении углерода на пластины кремния с естественным оксидным покрытием. Скачкообразные изменения поверхностной плотности выступов и их высот, которые происходят на интервалах 5-6 с. могут быть интерпретированы как поверхностный фазовый переход.

Значения максимумов спектров КРС выступов, полученных после высокоанизотропного плазмохимического травления монокристаллического кремния (100) через островковые углеродные маски, осажденные при различных температурах и длительностях процессов после предварительной обработки пластин кремния в различных плазмообразующих газовых средах, дают понять то, что наиболее эффективное структурирование поверхности происходит при предварительной обработке кремния в плазме аргона и при осаждении углерода на пластины кремния с естественным оксидным покрытием.