

Министерство образования и науки Российской Федерации

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
«Физические основы информационно-телекоммуникационных систем»

Лобанов Д.Н.

Новиков А.В.

Красильник З.Ф.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ SiGe НАНОСТРУКТУР
(Учебно-методические материалы)

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебная дисциплина: «Основы полупроводниковой технологии»

Специальность «Радиофизика и электроника»
Направление: «Радиофизика»

Нижний Новгород
2010



**МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО- ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
SiGe НАНОСТРУКТУР**

Практикум

УДК 538.911

Метод молекулярно-пучковой эпитаксии и его применение для формирования
SiGe наноструктур. Практикум. ННГУ, 2010.

Составители:

Лобанов Д.Н., н.с. ИФМ РАН

Новиков А.В., с.н.с. ИФМ РАН

Красильник З.Ф., зав. каф. ННГУ

Рецензент: доктор физ.-мат. наук Шенгурев В.Г.

Целью практикума является ознакомление на примере гетеропары германий – кремний с физическими и технологическими основами метода молекулярно-пучковой эпитаксии полупроводниковых наноструктур.

Работа предназначена для студентов старших курсов физических специальностей, специализирующихся на изучении физики полупроводников.

1. ВВЕДЕНИЕ.

Эпитаксия — это закономерное нарастание одного кристаллического материала на другой (от греч. επί - на и ταξιο - упорядоченность), т.е. ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Строго говоря, рост всех монокристаллов можно назвать эпитаксиальным: каждый последующий слой имеет ту же ориентировку, что и предыдущий. В данной лабораторной работе термин "эпитаксия" применяется к процессам выращивания тонких монокристаллических полупроводниковых слоев на монокристаллических подложках. В этом случае если материалы осаждаемого слоя и подложки идентичны (например, слой кремния выращивают на кремниевой подложке), то процесс называют автоэпитаксиальным или гомоэпитаксиальным. Если же материалы слоя и подложки различаются (хотя их кристаллическая структура должна быть сходной для обеспечения эпитаксиального, то есть монокристаллического роста), то процесс называют гетероэпитаксиальным.

Толчком к появлению эпитаксиальной технологии в микроэлектронике послужила необходимость совершенствования процесса изготовления биполярных транзисторов. Эти приборы обычно формируются в объеме полупроводниковой подложки с большим удельным сопротивлением, определяющим высокое напряжение пробоя база - коллектор. С другой стороны, высокие значения удельного сопротивления приводят к увеличению рассеиваемой в полупроводниковой подложке мощности и уменьшению коэффициента усиления транзистора на высоких частотах. С целью разрешения этого противоречия была разработана технология получения высокоомных эпитаксиальных полупроводниковых слоев на низкоомной подложке.

Развитие понимания физических процессов эпитаксиального роста и технологической базы привели к широкому использованию различных методов эпитаксиального роста в современной микро- и наноэлектронике. Это связано с тем, что слои, синтезированные по эпитаксиальной технологии, обладают целым рядом преимуществ по сравнению со слоями, полученными другими методами:

- широкая область изменения уровня и профиля легирования;
- возможность изменения типа проводимости выращиваемых эпитаксиальных слоев;
- физические свойства эпитаксиального слоя отличаются от свойств материала подложки в лучшую сторону, например, в них меньше концентрация кислорода и углерода, меньше число дефектов;
- возможность проведения процесса эпитаксиального роста при температурах меньших, чем температура роста слитка монокристалла;
- возможность нанесения эпитаксиального слоя, как на большие площади, так и локально;

- рост соединений со сложным, хорошо контролируемым составом.

Одним из важных применений эпитаксиальной технологии является получение гетероструктур с пониженной размерностью - квантовых ям, нитей и точек, в которых наряду с количественным изменением электрофизических свойств объектов возникают новые физические эффекты, связанные с пространственным ограничением движения носителей заряда.

Существует три основных метода эпитаксиального роста: жидкофазная, газофазная и молекулярно-пучковая эпитаксия.

При жидкофазной эпитаксии (англ. liquid phase epitaxy (LPE)) монокристаллические слои получают из контактирующих с подложкой пересыщенных жидких растворов [1]. С понижением температуры избыточное количество растворённого материала осаждается из раствора на подложку, что связано с уменьшением растворимости материала. Наилучшие результаты дает жидкофазная эпитаксия для полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ (соединений, в которых один элемент принадлежит 3 группе таблице Менделеева, а второй- пятой) и их твердых растворов. Многослойные полупроводниковые структуры получают в многокамерных реакторах для жидкофазной эпитаксии путем последовательным созданием контакта с разными расплавами.

В последние годы все большее распространение, особенно в области массового производства, приобретают различные модификации метода эпитаксиального роста из газовой фазы (русскоязычная аббревиатура – ГФЭ, англоязычная CVD от chemical vapor deposition), в том числе с использованием металлоорганических соединений (РГФ МОС или MOCVD) [2]. В методе ГФЭ вещество, необходимое для роста слоя, поступает к подложке в составе химического соединения, находящегося в газовой фазе. Вблизи подложки происходит разложение этого соединения (чаще всего – пиролитическое, за счет температуры подложки), с выделением в качестве одного из продукта разложения вещества, необходимого для роста эпитаксиальной пленки. Достоинствами различных методов ГФЭ являются высокие скорости роста слоев, высокая производительность и относительная дешевизна технологического оборудования. К недостаткам методов ГФЭ можно отнести токсичность большинства используемых химических соединений и зависимость скорости роста слоев от температуры подложки, которая выражается в значительном уменьшении скорости роста при снижении температуры подложки.

В методе молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) (англоязычное название molecular beam epitaxy - MBE) химические элементы, из которых состоит растущая пленка, поступают на подложку в виде атомарных или молекулярных пучков этих элементов [3]. При этом для роста пленок высокого кристаллического качества необходимо проведения процесса роста в условиях сверхвысокого вакуума (в случае полупроводниковых гетероструктур $\sim 10^{-8}$ - 10^{-9}

¹¹ Торр). Сущность процесса МПЭ состоит в соиспарении материалов, составляющих эпитаксиальный слой, и легирующих примесей, их переносе на разогретую подложку и кристаллизации на её поверхности. В методе МПЭ скорость роста пленки определяется, в основном, парциальным давлением паром элементов ее составляющих и практически не зависит от температуры подложки. При этом отсутствуют промежуточные химические реакции в газовой фазе и значительные диффузионные эффекты. Это позволяет быстро и управляемо изменять свойства (состав и уровень легирования) растущего слоя. Кроме того, проведение роста в условиях высокого вакуума позволяет использовать «вакуумные» методы контроля, такие как дифракцию электронов (быстрых и медленных), масс-спектрометрию и т.д. Поэтому основными достоинствами МПЭ являются возможность роста пленок при пониженных температурах роста и лучший, по сравнению с методами ГФЭ, контроль над составом и толщинами осаждаемых слоём (вплоть до субмонослойных величин). К недостаткам метода МПЭ можно отнести относительно низкую производительность этого метода и дороговизну технологического оборудования, связанную с необходимостью проведения роста в условиях сверхвысокого вакуума. В настоящее время метод МПЭ в основном используется в научных исследованиях, мелкосерийном производстве и успешно применяется для выращивания широкого класса полупроводниковых гетероструктур, пленок металлов, диэлектриков, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и многих других веществ.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ.

Рассмотрим основные физические процессы, происходящие во время эпитаксиального роста методом МПЭ, на примере гомоэпитаксии, когда материалы подложки и растущей пленки идентичны.

Поскольку при эпитаксиальном процессе растущая монокристаллическая пленка ориентирована в том же кристаллографическом направлении, что и подложка, то главную роль в процессе эпитаксиального наращивания играют начальные процессы зародышеобразования и развития роста на поверхности подложки. На атомном уровне эпитаксиальный процесс заключается в образовании упорядоченных зародышей, состоящих из атомов осаждаемого материала, с последующей достройкой атомных плоскостей монокристаллической подложки.

Поверхность подложки имеет определённый потенциальный рельеф, минимумы которого соответствуют расположению узлов кристаллической решётки [4]. Для реальной поверхности строгое чередование барьеров и ям нарушается под влиянием структурных дефектов поверхности: адсорбированных атомов (адатомов), вакансий, ступеней и др. (рис. 1). Обычно эти дефекты характеризуются большей плотностью свободных атомных связей,

по сравнению с идеальной поверхностью. Это приводят к возникновению более глубоких потенциальных ям в местах структурных дефектов.

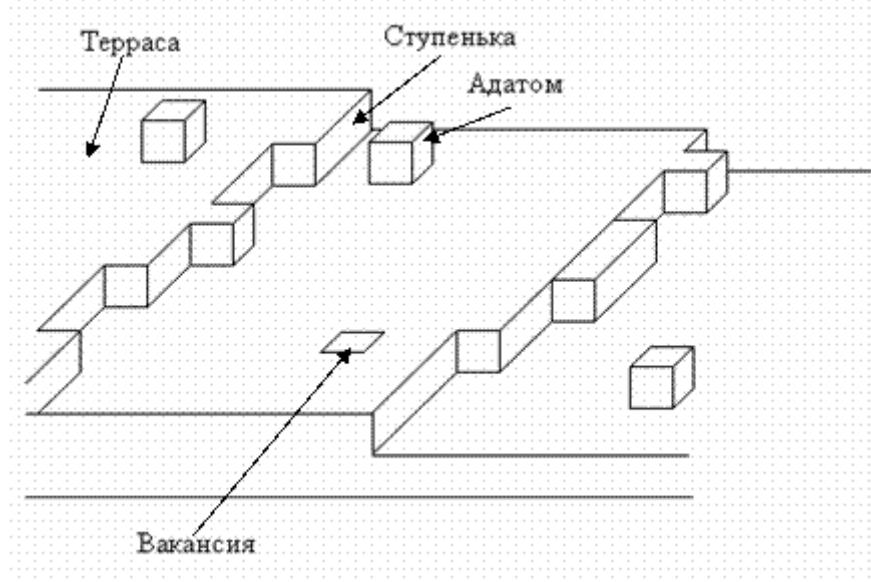


Рис. 1. Некоторые структурные дефекты поверхности.

При росте атомы осаждаемого вещества конденсируются на подложке, попадая в одну из потенциальных ям на поверхности подложки. Атомы осаждаемого вещества, конденсированные на подложке, но еще не потерявшее способность диффузии по ее поверхности, принято называть адатомами. В результате флюктуации тепловой энергии (особенно при повышенных температурах подложки) адатомы могут переходить в соседние потенциальные ямы и, таким образом, перемещаться по поверхности подложки – мигрировать, а при очень высоких значениях температуры реиспаряться, то есть вновь перейти в газообразное состояние. Попав в более глубокую потенциальную яму, например, встретив при миграции вакансию или ступеньку на поверхности, адатом устанавливает прочную связь с соседними атомами кристалла. К этому атому присоединяются другие, и, в конечном счёте, происходит достраивание кристаллической плоскости подложки. Таким образом, благодаря наличию поверхностных дефектов при конденсации адатомы находят наиболее устойчивые энергетические состояния на поверхности подложки.

Способность адатомов дифундировать по поверхности и встраиваться в структурные дефекты поверхности подложки характеризуется диффузионной длиной адатомов, которая в основном зависит от температуры подложки (температуры роста) и скорости осаждения. При невысоких температурах подложки и/или высоких скоростях осаждения длины поверхностной диффузии адатомов невелики, и вероятность встраивания адатома в кристаллическую решетку в месте его первоначального попадания на подложку увеличивается. При этом на поверхности террас происходит образование трехмерных зародышей, а структурные дефекты на поверхности оказываются не занятыми. Пленка, выращенная в таких условиях, будет содержать в себе большое

количество дефектов (вакансий, дефектов упаковки и т.д.) и характеризоваться большой шероховатостью поверхности. Для получения низкодефектных слоёв, воспроизводящих микрорельеф подложки, необходим выбор таких условий роста, при которых атомы имели бы длину диффузии, достаточную для достижения ближайших вакансий или ступеней. При этом рост пленки происходит в основном за счет встраивания атомов в ступени и, как следствие, движение этих ступеней. Такой режим роста реализуется при высоких температурах подложки и не слишком высоких скоростях осаждения.

Большинство ростовых дефектов эпитаксиального слоя зарождается в начале роста, на границе с подложкой. Так наиболее важной причиной появления дефектов упаковки в осаждённом слое является неполное удаление остаточных загрязнений (например, островков оксидного слоя) с поверхности подложки до начала эпитаксиального роста. Уменьшить количество дефектов, наследуемых из подложки, можно с помощью тщательной обработки её поверхности.

Кроме дефектов, связанных с подложкой, в растущем слое могут зарождаться и новые дефекты. Это, например, вакансии и междуузлия, а также дефекты, связанные с адсорбцией сторонних атомов из окружающего пространства, которые присутствуют и при очень высоком вакууме. С понижением температуры роста плотность таких дефектов растёт, как за счет уменьшения длины диффузии атомов, так и за счет роста вероятности адсорбции примесных атомов из окружающего пространства.

3. МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА.

В случае гетероэпитаксиального роста, когда материалы растущей плёнки и подложки отличаются, возможны различные механизмы роста в зависимости от параметров этих материалов. Основные механизмы, реализующиеся в процессе гетероэпитаксиального роста, представлены на рисунке 2. В случае, когда параметры кристаллических решёток подложки и осаждаемого материала совпадают и в растущей плёнке не возникает механических напряжений, то механизм эпитаксиального роста зависит от поверхностных энергий подложки (γ_1), осаждаемого материала (γ_2) и энергии гетерограницы (γ_{12}). Если выполняется соотношение:

$$\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1 \quad (1),$$

то происходит послойный рост, называемый так же ростом по механизму Франка -ван дер Мерве.

В этом случае двумерный рост пленки приводит к уменьшению суммарной энергии системы за счёт уменьшения поверхностной энергии. При этом говорят, что осаждаемый материал «смачивает» подложку. Данный механизм роста реализуется при гомоэпитаксии.

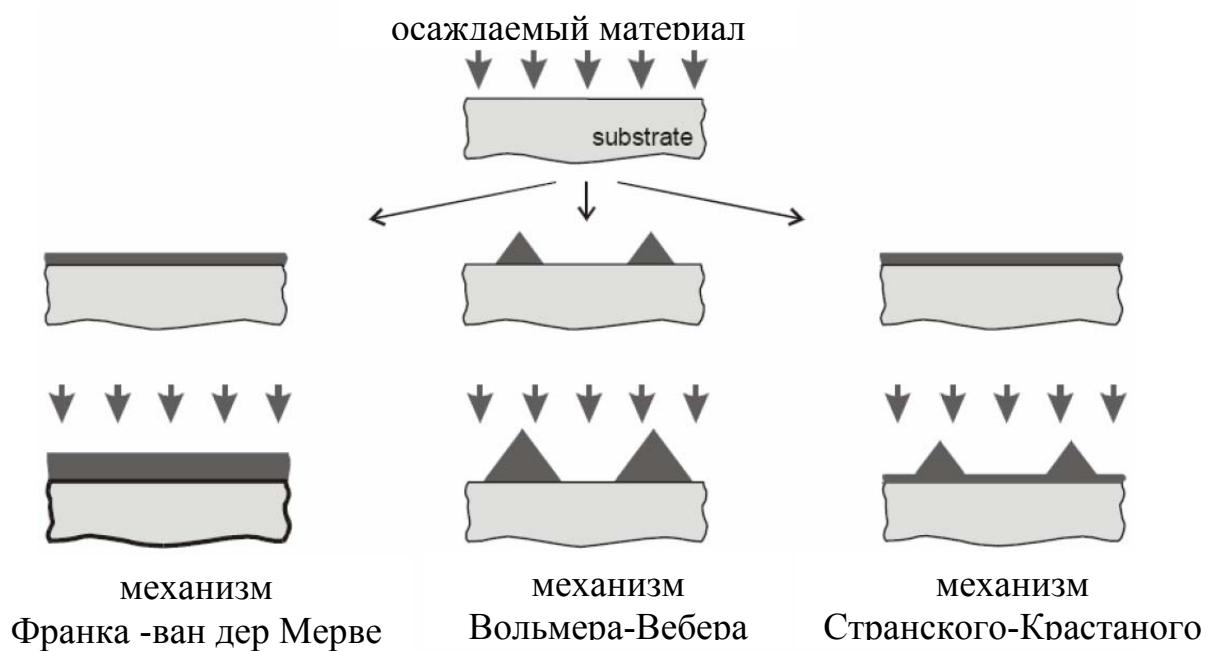


Рис. 2. Основные механизмы гетероэпитаксиального роста.

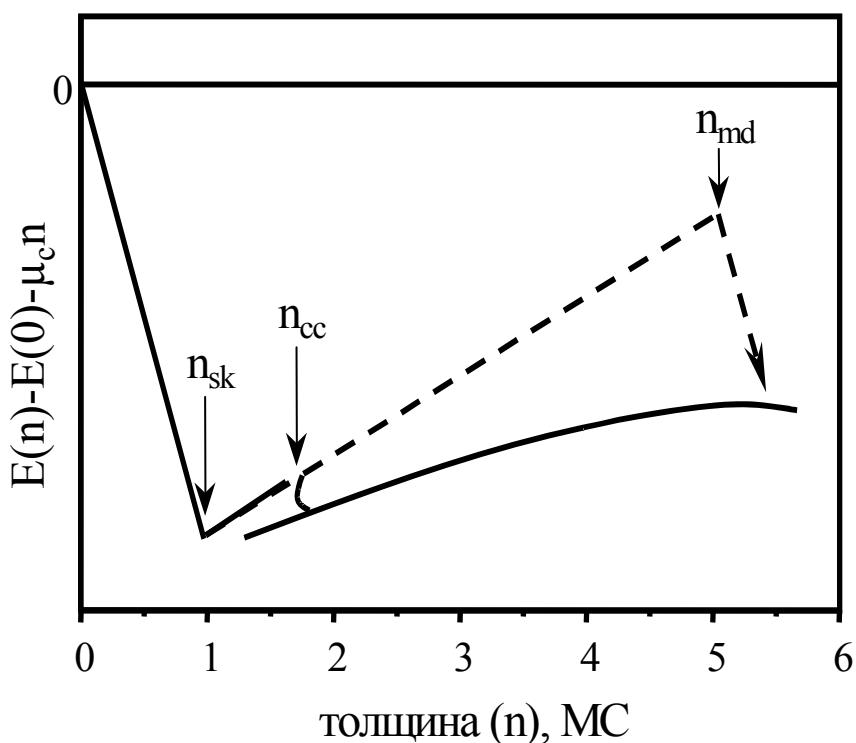


Рис. 3. Схематичное представление зависимости энергии напряженной пленки от толщины. Энергия пленки $E(n)$ скорректирована на величину энергии подложки $E(0)$ и энергию системы, в которой осажденный материал формирует отдельный объем (произведение химического потенциала осаждаемого материала (μ_c) на число монослоев (n)).
Остальные обозначение смотри в тексте.

Если же выполняется обратное соотношение:

$$\gamma_2 + \gamma_{12} > \gamma_1 \quad (2),$$

то происходит островковый, трехмерный рост по механизму Вольмера-Вебера. В этом случае поверхность подложки «не смачивается» осаждаемым материалом.

В гетеросистемах, растущих по так называемому «механизму Странского-Крастанова», выполняется соотношение (1) для поверхностных энергий, но постоянные кристаллических решеток осаждаемого материала и подложки различны. На начальном этапе роста по механизму Странского-Крастанова осаждаемый материал образует однородный «смачивающий» слой, что приводит к уменьшению суммарной энергии системы (рис. 3). Однако при дальнейшем увеличении количества осаждаемого материала происходит рост энергетического слагаемого, связанного с упругими напряжениями, вызванными рассогласованием кристаллических решеток пленки и подложки. Упругую энергию (E_{el}), накопленную в напряженном слое, в расчёте на единицу площади можно вычислить по известной формуле теории упругости:

$$E_{el} = 2 \cdot G \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \varepsilon^2 \cdot d \quad (3)$$

где G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, ε – xx или yy компонента тензора деформаций, d – толщина растущего слоя. ε связана с параметрами решёток слоя и подложки следующим выражением:

$$\varepsilon = \frac{a_n - a_c}{a_n} \quad (4)$$

где a_n и a_c – параметры решётки подложки и растущего слоя соответственно.

С определенной толщины рост двумерной бездефектной пленки становиться энергетически невыгоден, так как необходимо уменьшение этого слагаемого за счет релаксации упругих напряжений.

Существует два основных механизма релаксации упругих напряжений в пленке. Согласно первому из них, так называемому «классическому» механизму роста Странского-Крастанова, рост бездефектной, однородной пленки происходит до толщины (n_{md} на рис. 3), при которой накопленной упругой энергии достаточно для преодоления энергетического барьера формирования дислокации несоответствия (~ 5 эВ для системы GeSi/Si(001)). Образование дислокаций несоответствия приводит к уменьшению упругих напряжений и, как следствие, уменьшению суммарной энергии системы (см. рис.3). В месте образования дислокации происходит локальное уменьшение химического потенциала, что приводит к диффузии осаждаемого материала в эту область и к образованию трехмерного кластера (островка) над дислокацией (рис. 2). Формирование островков, образованных в результате появления дислокаций несоответствия, в 80-ые годы прошлого столетия рассматривалось как нежелательный процесс, делающий невозможным получение однородных

по толщине пленок в напряженных гетеросистемах. Велись активные поиски механизмов роста, при которых происходит подавление образования островков в напряженных гетеросистемах.

Второй механизм релаксации упругих напряжений («когерентный» рост по механизму Странского-Крастанова) связан с тем, что при некоторой толщине пленки (n_{cc} на рис. 3), меньшей, чем толщина, необходимая для образования дислокаций несоответствия, частичное снятие упругих напряжений может происходить за счет развития шероховатости поверхности растущей пленки. При этом механизме роста частичная релаксация упругих напряжений материала на вершинах шероховатостей приводит к уменьшению части энергии системы, связанной с упругими напряжениями (E_{el}). Однако с появлением шероховатостей связано увеличение поверхностной энергии пленки (E_{sur}). В том случае если релаксация упругих напряжений (ΔE_{el}) в результате формирования неровностей поверхности компенсирует увеличение поверхностной энергии пленки (ΔE_{sur}), образование шероховатостей выгодно с энергетической точки зрения и приводит к уменьшению суммарной энергии системы (E_s):

$$\Delta E_s = \Delta E_{el} + \Delta E_{sur} < 0 \quad (5)$$

За счет частичной релаксации упругих напряжений на шероховатостях суммарная энергия пленки с увеличением ее толщины в случае когерентного механизма роста Странского-Крастанова растет медленнее, чем в случае роста по классическому механизму. Необходимо отметить, что существует область толщин пленки, в которой образование шероховатостей не приводит к появлению дефектов кристаллической решетки. Изменению энергии пленки, растущей по когерентному механизму Странского-Крастанова, соответствуют сплошные линии на рисунке 3. По какому из двух механизмов роста Странского-Крастанова будет происходить релаксация упругих напряжений в пленке зависит от величины рассогласования кристаллических решеток пленки и подложки и от условий роста [5].

В начале 90-х годов было экспериментально обнаружено, что одной из стадий релаксации упругих напряжений в полупроводниковых гетероструктурах, растущих по когерентному механизму Странского-Крастанова, является формирование на их поверхности трехмерных бездефектных нанообъектов. В зависимости от размеров такие нанообразования принято называть самоорганизующимися наноструктурами или квантовыми точками (КТ).

Уменьшение упругих напряжений в таких нанообъектах происходит как за счет их релаксации на свободной, не связанной на прямую с подложкой, поверхности островков, так и за счет локального изгиба подложки (рис. 4). При определенных параметрах наноструктур это уменьшение упругих напряжений компенсирует дополнительную поверхностную энергию островков (рис. 4), что приводит к уменьшению суммарной энергии системы при формировании островков.

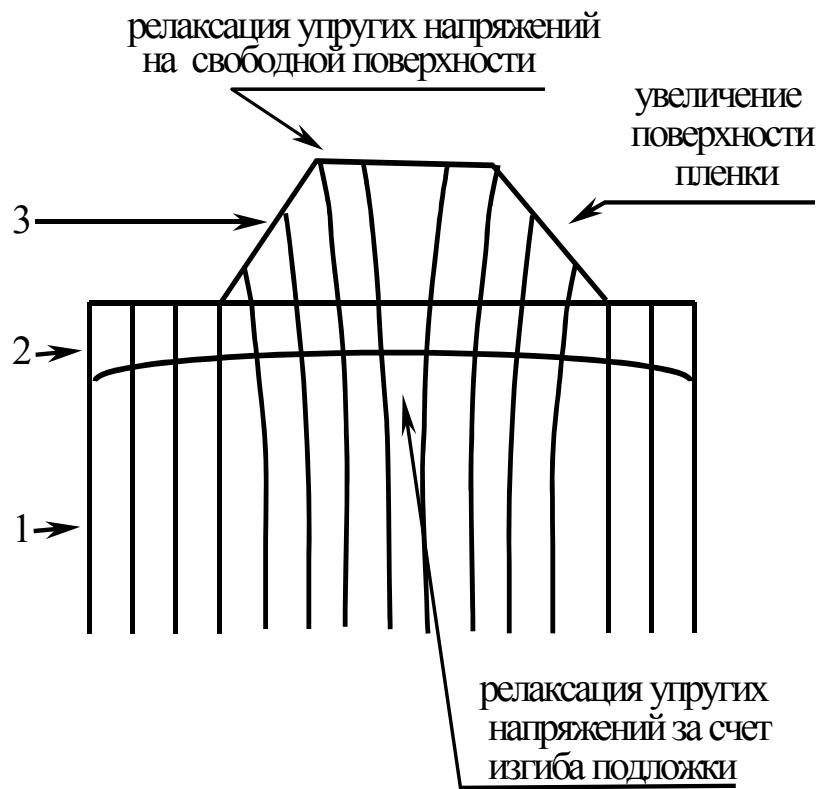


Рис. 4. Схематичное представление механизма релаксации упругих напряжений в когерентных островках. Цифрами на рисунке отмечены подложка (1), смачивающий слой (2) и островок (3).

В середине 90-х было показано, что существуют параметры роста, при которых на поверхности гетероструктур формируется массив бездефектных нанообъектов, имеющих малый разброс по размерам и одинаковую форму.

Практический интерес к квантовым точкам вызван наличием дискретного спектра состояний вследствие трёхмерного ограничения носителей заряда в них. Это существенным образом отличает её от объёмных материалов, в которых разрешенные зоны с практически непрерывным энергетическим спектром чередуются с запрещенными зонами, что позволяет сравнивать КТ с отдельным атомом. В случае если расстояние между соседними энергетическими уровнями в КТ много больше тепловой энергии носителей заряда дискретный спектр состояний в КТ может привести к независимости заселённости уровней в ней от температуры. В связи с этим становиться возможным на основе КТ реализация приборов с температурно-независимыми характеристиками. Кроме этого, теоретически было показано, что среда с нульмерной плотностью состояний обладает рядом преимуществ для генерации света, а именно, низким пороговым током, высокой характеристической температурой и большим коэффициентом усиления. Часть из этих преимуществ уже реализована в лазерных структурах на основе квантовых точек в гетеросистемах A_3B_5 [6].

4. РОСТ SiGe/Si(001) ГЕТЕРОСТРУКТУР.

В этом разделе подробно рассмотрим рост напряженных полупроводниковых гетероструктур на примере гетеропары германий-кремний (Ge/Si). Исторически эта гетеропара является модельной при исследованиях роста полупроводниковых напряженных гетероструктур. Она является одной из наиболее изученных гетеропар, растущих по механизму Странского–Крастанова. Кроме того, в последнее время SiGe гетероструктуры находят все более широкое применение в микро- и наноэлектронике. Они используются для увеличения быстродействия биполярных и полевых транзисторов, создание фотодетекторов ИК диапазона и т.д.

Изучение роста SiGe гетероструктур начнем с рассмотрения атомарно-чистой поверхности подложки кремния, плоскость которой перпендикулярна кристаллографическому направлению [001] (подложка Si(001)) [7]. Известно, что на поверхности монокристаллической подложки имеются атомы со свободными атомными связями. Для того, чтобы уменьшить число свободных связей, а, следовательно, и понизить суммарную энергию системы, атомы на поверхности образуют кристаллическую структуру, которая отличается от кристаллической структуры в объеме подложки. Такую кристаллическую перестройку на поверхности подложки принято называть «реконструкцией поверхности». В случае атомарно-чистой вицинальной (вырезанной под небольшим углом к атомной плоскости) поверхности подложки Si(001) наблюдается реконструкция поверхностных атомов (2 x 1) (рис. 5). Данное обозначение указывает на то, что в одном из кристаллографических направления параметр (период) реконструкции в 2 раза больше, чем в объеме, а в другом – равен объемному параметру решетки. Реконструкция (2x1) вызвана появлением на поверхности так называемых димеров (двух близко расположенных атомов Si), образование которых приводит к уменьшению числа и, таким образом, энергии свободных связей поверхностных атомов Si (рис. 5 и рис. 6а). Димеры в пределах одной атомной плоскости выстаиваются в цепочки. Из-за того, что кремний имеет кристаллографическую структуру типа алмаза, направление димеров в каждом последующем атомном слое меняется на 90°.

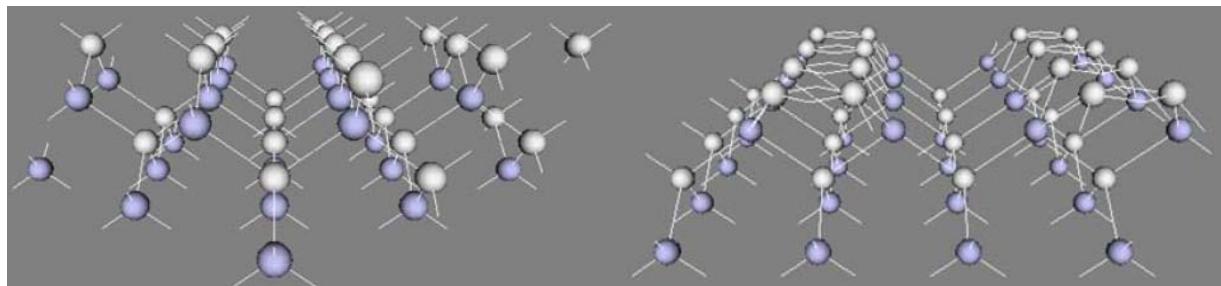


Рис. 5. Поверхность Si(001) без реконструкции (слева) и с реконструкцией (2 x 1) (справа). Кружки обозначают атомы Si, линии – атомные связи. (см. <http://www.ipm.sci-nnov.ru/~Demidov>)

Как было отмечено выше, рост Ge на Si идет по механизму Странского-Крастанова. Это означает, что из-за меньшей поверхностной энергии пленки Ge, на начальных этапах роста энергетически выгодным является двумерный рост Ge в виде сплошной пленки. Однако параметры объемной кристаллической решетки германия больше, чем у кремния (0.565 нм для Ge по сравнению с 0.543 нм для Si). В результате рассогласования параметров кристаллических решёток Ge и Si, пленка Ge при осаждении на поверхность Si(001) испытывает упругие напряжения сжатия. Релаксация упругих напряжений в растущей пленке Ge начинается уже при ее субмонослойных толщинах за счет изменения реконструкции поверхности. Упругие напряжения в осажденной пленке Ge приводят к тому, что в цепочках димеров образуются дивакансии (отсутствие в цепочке одного димера), за счет образования которых происходит частичная релаксация упругих напряжений сжатия граничащих с ней Ge атомов (рис. 6б). Упругое взаимодействие дивакансий между собой приводит к их упорядочению в ряды дивакансий. При этом реконструкция поверхности (2 x 1) меняется на реконструкцию (2 x n), где n – целое число, означающее, что в цепочках димеров отсутствует каждый n-ый димер. Значение $n \geq 12$ для толщин Ge (d_{Ge}) меньше одного монослоя (MC) ($1 \text{ MC} \approx 0.14 \text{ нм} = 6.27 \times 10^{14} \text{ атомов/см}^2$) уменьшается до 6 - 10 в зависимости от степени перемешивания Ge с Si для $d_{Ge} \geq 2 \text{ MC}$. Уменьшение n связано с ростом упругой энергии в системе с увеличением толщины пленки Ge, поскольку означает увеличение числа дивакансий, что способствует большей релаксации упругих напряжений.

При увеличении количества осажденного Ge до нескольких монослоев рост упругой энергии вызывает появление реконструкция поверхности ($m \times n$), в которой к упорядоченным рядам дивакансий добавляются перпендикулярные им линии дивакансий, представляющие собой отсутствие одного ряда димеров (рис. 6в). Дальнейшая релаксация упругих напряжений в растущей пленке Ge происходит за счет появления ямок, образованных скоплением вакансий димеров в месте пересечения упорядоченных линий дивакансий и рядов дивакансий. Появление реконструкций ($2 \times n$) и ($m \times n$) приводит в конечном итоге к увеличению шероховатости поверхности по сравнению с исходной поверхностью Si(001) подложки.

Следующей стадией процесса релаксации упругих напряжений в растущей пленке Ge_xSi_{1-x} является процесс развития шероховатости поверхности за счет объединения существующих на вицинальной поверхности Si(001) моноатомных ступеней [8]. Развитие шероховатости такого типа наблюдалось при росте пленок Ge_xSi_{1-x} с долей Ge $0.05 \leq x \leq 0.45$ и при температурах роста $T_p \geq 550^\circ\text{C}$. Однако, для наблюдения объединения ступеней при росте пленок Ge_xSi_{1-x} с малым x требуются высокие температуры роста, малые скорости роста или длительный после ростовой отжиг. Объединение моноатомных ступеней на вицинальной поверхности пленки Ge_xSi_{1-x} приводит к образованию волнообразной поверхности. На вершинах шероховатостей происходит частичная релаксация упругих напряжений пленки. Образовавшиеся «волны»

(объединения ступеней) ориентированы параллельно моноатомным ступеням на вицинальной поверхности Si(001) подложки.

Начиная с момента, когда развитие шероховатости поверхности за счёт объединения ступеней или изменения реконструкции поверхности перестаёт быть эффективным дальнейшим путем релаксации упругих напряжений, накопленных в Ge_xSi_{1-x} плёнке, может быть образование трехмерных когерентных (то есть, бездефектных) самоформирующихся островков. При этом релаксация упругих напряжений в таких островках происходит как за счет их релаксации на свободной, не связанной на прямую с подложкой, поверхности островков, так и за счет локального изгиба подложки (см. рис. 4). Исследования поверхности, выполненные методами сканирующей туннельной микроскопии, показали, что образование Ge островков происходит возле ступеней или углублений на поверхности, образованных пересечениями отсутствующих димеров, то есть в местах частичной релаксации упругих напряжений. Толщина пленки Ge_xSi_{1-x} , при которой начинается формирование островков, называется критической толщиной двумерного роста (d_{kp}). Величина d_{kp} зависит от состава пленки и условий роста (температуры роста, скорости осаждения и т.д.). Для пленки Ge, осаждаемой на поверхность Si(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии при температурах роста $T_p > 500^0C$, критическая толщина двумерного роста лежит в диапазоне $d_{kp} = 3 - 5$ МС. Образование островков не приводит к полному исчезновению двумерного слоя между островками, так как поверхностная энергия пленки Ge меньше поверхностной энергии Si(001). Теоретические расчёты показывают, что термодинамически стабильное значение толщины двумерной пленки между островками (смачивающего слоя) для пленки с 100% содержанием Ge составляет ~ 3 МС, что меньше значения d_{kp} , поэтому толщина смачивающего слоя после начала образования островков уменьшается. При снижении содержания Ge в осаждаемой пленке d_{kp} увеличивается, а при малой концентрации Ge в $Si_{1-x}Ge_x$ пленке релаксация упругих напряжений в ней может происходить за счет образования дислокаций несоответствия, без формирования когерентных островков.

Наименьшее содержание Ge в $Si_{1-x}Ge_x$ пленке, при котором наблюдалось образование островков, составляет $\sim 5\%$, причём температура роста в этом случае составляла $T_p = 930^0C$. Необходимо отметить, что когерентные островки обеспечивают только частичную релаксацию упругих напряжений. А с ростом толщины плёнки её упругая энергия растёт (см. выражение 3). Поэтому при больших толщинах осажденной пленки Ge_xSi_{1-x} релаксация упругих напряжений также происходит за счет образованию дислокаций несоответствия в островках. Островки, которые содержат в себе протяженные дефекты кристаллической решетки (дислокации) принято называть «дефектными».

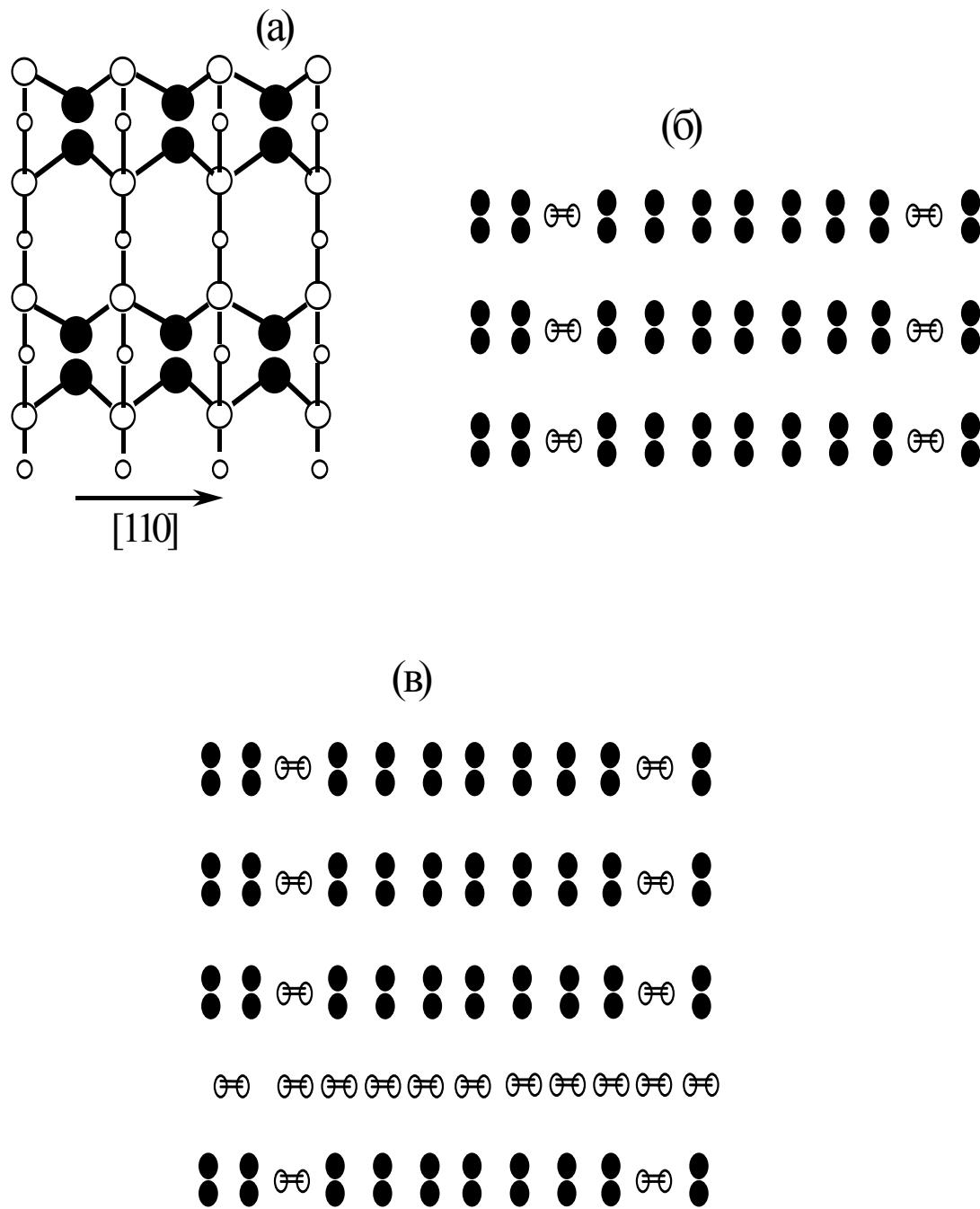


Рис. 6. Схематичное представление реконструкций поверхности пленки Ge/Si(001). (а) – реконструкция (2×1) на поверхности Si(001). Черные кружки соответствуют атомам в верхнем слое, не закрашенные средние и маленькие кружки – атомам во втором и третьем слое, соответственно. Стрелкой показано кристаллографическое направление $[110]$. (б) – реконструкция поверхности пленки Ge/Si(001) $(2\times n)$ ($n=8$). (в) - реконструкция поверхности пленки Ge/Si(001) $(m\times n)$.

Далее более подробно рассмотрим рост когерентных самоформирующихся $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ островков. Как было отмечено выше (см. выражение 3), зарождение и рост островков зависят от соотношения их поверхностной энергии и степени релаксации упругих напряжений в них. Оба этих слагаемых суммарной энергии зависят от формы и размеров островков, причем эти зависимости бывают довольно сложными. Однако можно отметить общую тенденцию в развитие островков:

1. При малых количествах осажденного материала основную роль играет дополнительная поверхностная энергия боковых граней островков. С целью минимизации этой энергии островки имеют плоскую форму, с малым углом между их боковыми гранями и плоскостью подложки.

2. По мере увеличения количества осажденного материала все большую роль начинает играть слагаемое, связанное со степенью релаксации упругих напряжений в островках. Степень релаксации упругих напряжений в островках растет с ростом угла между их боковыми гранями и подложкой, который на практике может быть определен из отношения высоты островка к его размеру в плоскости роста (латеральному размеру). Поэтому по мере увеличения количества осажденного материала на поверхности появляются островки все с большим отношением высоты островка к его латеральному размеру, несмотря на то, что такие островки имеют большую поверхностную энергию по сравнению с плоскими островками.

3. Размеры островков увеличиваются с уменьшением рассогласования кристаллических решеток материала островка и подложки (в случае гетеропары Ge/Si с уменьшением доли Ge в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ островке).

Исследования образования и роста самоформирующихся $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ островков подтверждают эти тенденции. Так, было обнаружено, что рост $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ островков начинается с формирования плоских, так называемых *prepyramids* (предпирамид) островков, которые в поперечном сечении имеют косинусоидальный форму (рис. 7а) [9]. Увеличение объема предпирамид происходит за счет увеличения отношения высоты к латеральному размеру, и при достижении некоторого критического объема они трансформируются в островки, имеющие форму усечённой пирамиды (рис. 7б), которые затем в процессе роста приобретают пирамидальную форму (pyramid островки) (рис. 7в и 7г).

В результате теоретических расчётов было получено, что при малых объемах островка минимальному значению полной энергии соответствуют плоские островки (предпирамиды). При значениях объема островка, превышающих некоторое критическое значение, минимальной энергии соответствуют островки в форме усечённой пирамиды с боковыми гранями типа {105}, который в дальнейшем по мере роста постепенно трансформируется в пирамидальные островки (рис. 7).

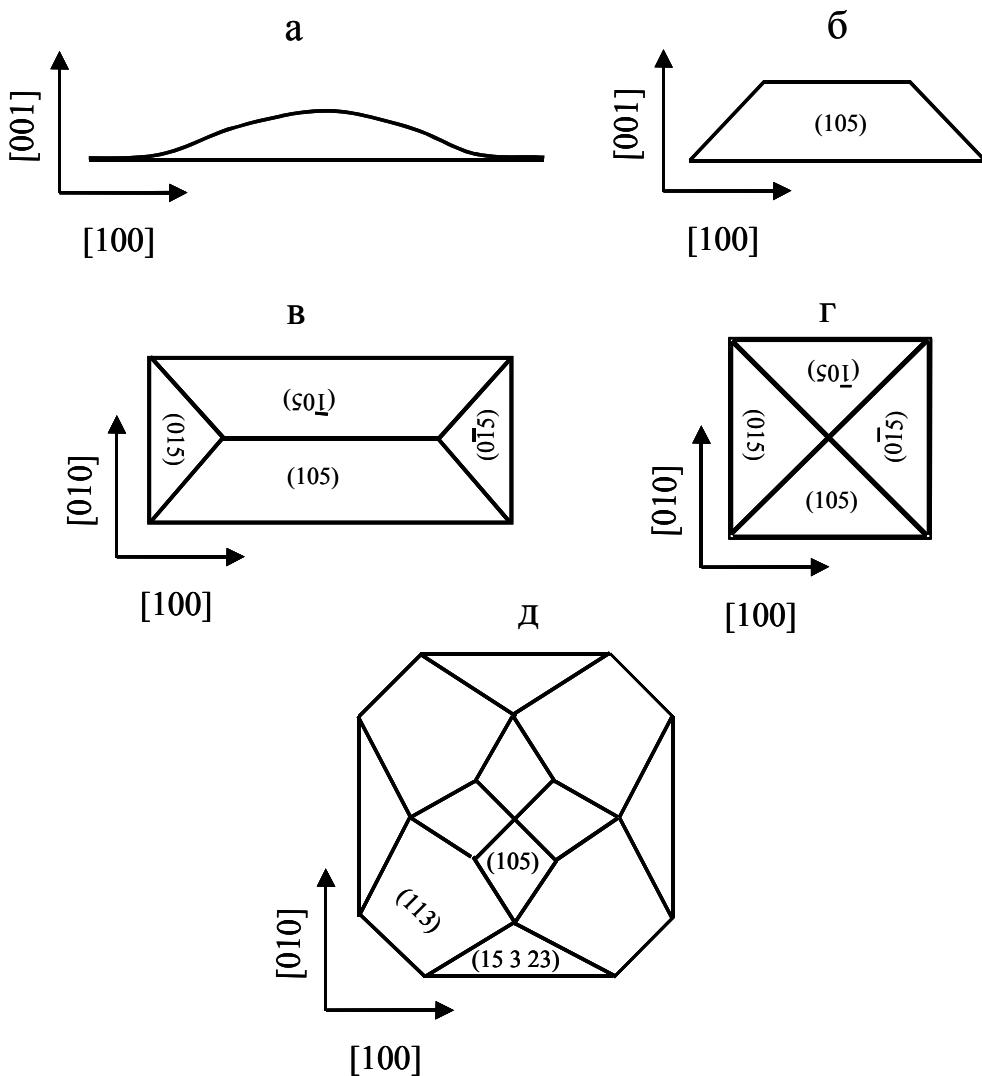


Рис. 7. Схематичное представление разных типов когерентных GeSi/Si(001) самоформирующихся островков. а) – предпирамида, б) – усечённая пирамида, в) – hut-кластер, г) пирамида (rugamid), д) купол (dome). Стрелками на рисунке показаны кристаллографические направления. В скобках указаны типы боковых граней островков.

Такой переход связан с тем, что при малых объемах предпирамиды имеют меньшую суммарную энергию за счет меньшей дополнительной поверхностной энергии вследствие меньшего, по сравнению с усечёнными пирамидальными островками, угла наклона боковых граней. При больших объемах островка пирамиды имеют энергию меньше чем предпирамиды за счет более эффективной релаксации упругих напряжений в островках с большим отношением высоты островка к его латеральному размеру. Изменение формы островка – это переход первого рода и, следовательно, химический потенциал островка скачкообразно изменяется при изменении формы островка. Интервал ростовых параметров, при которых наблюдаются предпирамиды, достаточно узок, переход от предпирамид к пирамидальным островкам происходит быстро,

и поэтому наблюдать предпирамид удаётся пока только при росте островков из SiGe раствора.

Можно дополнительно отметить, что в зависимости от условий роста наблюдается два типа пирамидальных GeSi островков, имеющих в качестве боковых граней плоскости типа {105} [10]. Первый тип островков – это островки, имеющие форму призмы, с прямоугольным основанием, вытянутые вдоль кристаллографических направлений типа [100] или [010] (рис. 7в). За свою форму, напоминающую хижину в литературе эти островки получили название «*hut*»-кластеров. «*Hut*»-кластеры образуются при низких температурах роста. Латеральные размеры «*hut*»-кластеров малы (латеральный размер 15 - 50 нм, высота \leq 2 нм). Размеры островков этого типа достаточно малы, чтобы на энергетический спектр дырок оказывала влияние их локализация во всех трех пространственных направлениях, поэтому «*hut*»-кластеры проявляют электронные свойства, характерные для квантовых точек.

Вторым типом пирамидальных GeSi островков являются пирамиды (pyramid), о которых упоминалось выше: островки пирамидальной формы с квадратным основанием (рис. 7г). По форме эти островки отличаются от «*hut*»-кластеров только формой основания, поэтому во многих работах не делается различия между этими двумя типами островков. Однако пирамиды обладают, по крайней мере, двумя отличительными особенностями: во-первых, пирамиды образуются при всех температурах роста и, во-вторых, они, в отличие от *hut*-кластеров, являются стабильной формой островков и не исчезают при отжиге структур.

С увеличением количества осажденного материала рост пирамидальных островков происходит с сохранением их формы, за счет пропорционального увеличения размеров островка. При высоких температурах роста при достижении некоторого критического объема пирамидальные островки трансформируются в третий тип когерентных GeSi островков, так называемые dome-islands – островки, имеющие куполообразную форму, с большим отношением высоты к латеральному размеру и более сложной огранкой, чем пирамидальные островки (рис. 7д) [11]. Купола имеют большее по сравнению с пирамидами отношение высоты к латеральному размеру, поэтому релаксация упругих напряжений в них происходит более эффективно. Оптическими методами было установлено, что в пирамидах происходит релаксация ~20% упругих напряжений, а в куполах – около 50%.

При увеличении количества осаждаемого материала упругая энергия системы с островками хоть и медленнее, чем для случая однородной пленки, но все-таки увеличивается. При определенном количестве осажденного материала накопленной упругой энергии становится достаточно для преодоления энергетического барьера, связанного с появлением дислокации. Образование дислокаций в когерентных островках может происходить как за счет зарождения дислокаций у основания отдельного островка, в области концентрации упругих напряжений, так и за счет коалесценции рядом расположенных островков.

Одним из интересных и важных физических эффектов, обнаруженных при исследовании роста и свойств Ge/Si(001) самоформирующихся островков, является образование GeSi сплава в островках [12]. Было показано, что при осаждении чистого Ge на поверхность Si(001) при температурах роста $T_p > 400^{\circ}\text{C}$ образующиеся островки состоят из GeSi раствора, при этом доля Ge увеличивается с ростом температуры. Образование GeSi сплава в островках связано с диффузией атомов Si из подложки, ускоренной неоднородными полями упругих напряжений в островках и его окрестностях (рис. 4). Так как (как было отмечено выше), размеры островков увеличиваются с уменьшением рассогласования материала островка и подложки, то зависимость состава GeSi островков от температуры роста приводит к зависимости размеров островков от температуры. Известно, что оптические и электрические свойства структур с самоформирующими наноструктурами определяются такими параметрами островков как их размеры, состав, форма, поверхностная плотность и разброс островков по размерам. Из приведенного в этом разделе материала видно, что эти параметры островков зависят от температуры роста, состава и количества осаждаемого материала. Сложность этой зависимости делает необходимым точное определение условий роста, для получения островков с заранее заданными параметрами.

В последние времена все большее внимание уделяется проблеме получения пространственно упорядоченных массивов GeSi островков. Необходимость такого упорядочения связано с потенциальной возможностью использования структур с островками для создания различных электронных приборов. Для формирования упорядоченных массивов GeSi островков используют рост островков на шероховатостях, образованных в результате осаждения $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ пленок; селективный эпитаксиальный рост Si и Ge в окнах и канавках SiO_2 ; рост на буферных слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, содержащих сетку дислокаций несоответствия; поля упругих напряжений от $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоев, осажденных на структурированную Si подложку. В настоящее время удается получать упорядоченные цепочки самоформирующихся островков с высокой линейной плотностью и однородностью островков, двумерная же поверхностная плотность пространственно упорядоченных островков, однако, остается достаточно низкой.

Для исследования многих физических свойств GeSi островков и для практического использования структур с наноструктурами необходимо, чтобы островки не находились на поверхности структуры, то есть имели покровный слой Si. Было показано, что в процессе заращивания островков происходит существенное изменение их параметров. Рост покровного слоя Si при высоких температурах приводит к уменьшению высоты и к увеличению латеральных размеров островков. Кроме того, при заращивании островков происходит изменение их состава. Изменение, как геометрических параметров, так и состава островков связано с взаимодиффузией атомов Si и Ge в процессе заращивания островков. Сохранения геометрических параметров островков можно добиться с помощью понижения температуры осаждения покровного

слоя, что приводит к подавлению взаимодиффузии атомов Si и Ge. Практически полное сохранение формы происходило при понижении температуры заращивания до 300⁰C.

5. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования роста структур с Ge(Si)/Si(001) самоформирующимися островками будут проводиться с использованием метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) из твердых источников на высоковакуумной установке Riber Siva 21.

5.1. Общее описание высоковакуумной МПЭ установки Riber Siva 21.

Схематично установка МПЭ Riber Siva 21 изображена на рисунке 8. Как отмечалось выше для получения высококачественных пленок в методе МПЭ необходимо проведение роста в условиях сверхвысокого вакуума. Для достижения сверхвысокого вакуума в камере роста и оперативной загрузки подложек в нее установка Riber Siva 21 состоит из трех камер (загрузки, подготовки и роста) с индивидуальными системами откачки и системой транспорта подложек между камерами. Все камеры отделены друг от друга высоковакуумными затворами (шиберами). Система откачки камеры роста включает в себя форвакуумный механический насос, турбомолекулярный, ионный и титановый сублимационный насосы; камеры подготовки – ионный насосы, а камеры загрузки - турбомолекулярный и форвакуумный насос. Использование насосов с различными физическими принципами работы позволяют откачивать различные газы. Низкое остаточное давление в установке достигается за счет использования системы предварительного прогрева (обезгаживания) камер роста и подготовки и криопанелей, установленных в камере роста и охлаждаемых жидким азотом. Остаточное давление в камере роста после ее обезгаживания и заливки криопанелей < 5×10⁻¹¹ миллибар. Транспортная система подложек между камерами позволяет оперативно (за время ≤ 30 мин.) загрузить в камеру роста подложку диаметром до 100мм без существенного ухудшения вакуумных условий.

Конструкция всех элементов (манипулятора с нагревателем подложек, источников, систем контроля и т.д.) также направлена на создание в камере роста высоковакуумных условий. Нагрев подложки осуществляется за счет радиационного излучения от печи, нагревательным элементом которой служит резистивно-разогреваемый tantalовый меандр. Максимальная температура нагрева подложек составляет ~ 1100⁰C. Контроль и управление нагревом подложки осуществляется с помощью термопары.

Для контролированного легирования растущих слоев в установке Riber Siva 21 используются две эффузионные ячейки, конструкция которых оптимизирована для испарения атомарного бора (акцепторной примеси) и сурьмы (донорной) примеси.

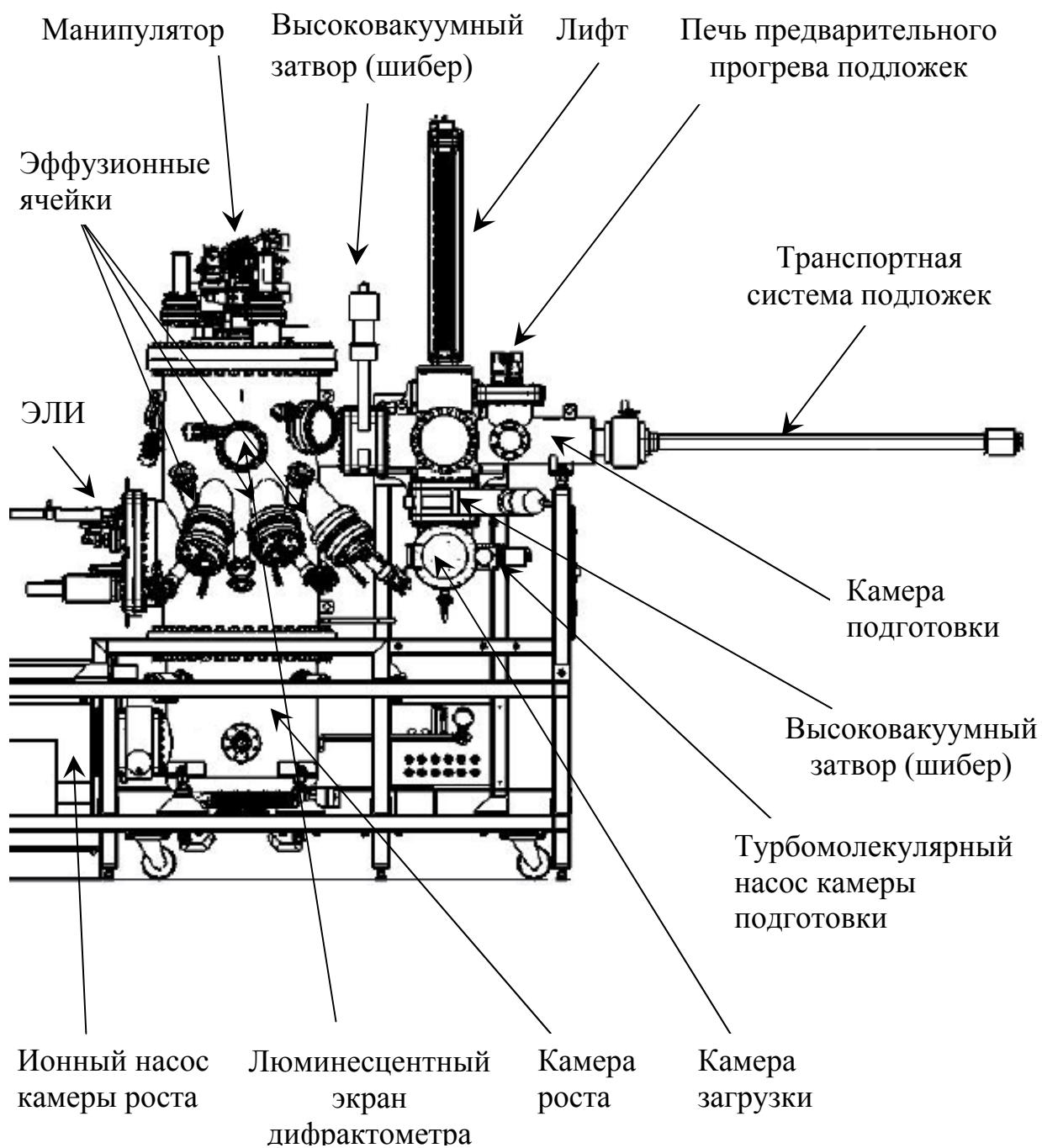


Рис. 8. Высоковакуумная установка Riber Siva 21 для МПЭ SiGe гетероструктур.

5.2. Электронно-лучевые испарители и контроль потоков Si и Ge

Для испарения Si и Ge камера роста установки МПЭ Riber Siva 21 оборудована двумя электронно-лучевыми испарителями (ЭЛИ) с поворотом электронного луча на 270^0 и электромагнитным управлением его положения. Каждый ЭЛИ имеет медный охлаждаемый тигельный блок. Имеется возможность независимого и синхронизированного продольного и поперечного сканирования электронного луча в пределах одного тигля за счет подачи на магнитную отклоняющую систему переменного тока. Первичный электронный пучок имеет энергию 10 кэВ. Внутренний объем каждого тигля ЭЛИ равен 100 см³. В качестве источников Si и Ge используются соответствующие монокристаллы, помещенные в тигли.

Контроль испаряемых потоков Ge и Si, а также анализ остаточных газов в камере роста осуществляется с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Для контроля потока кремния использовался пик, соответствующий однократно ионизированному изотопу ²⁸Si, а для германия – пик, соответствующий однократно ионизированному изотопу ⁷⁴Ge. Количественная связь между показаниями масс-спектрометра и реальной скоростью осаждения Ge и Si на подложку была выполнена за счет роста тестовых структур и исследования их методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии. Выполненная калибровка позволила контролировать скорости осаждения Ge и Si с точностью <10%.

Так же для контроля за толщинами и составом осаждаемых слоев в Riber Siva 21 установлены два независимых кварцевых датчика измерения толщины. Один из датчиков предназначен для контроля за осаждением Si, другой – для Ge.

Управление установкой МПЭ Riber Siva 21 возможно как в ручном режиме, так и в автоматическом, с помощью пакета программ Cystal. Данный пакет программ позволяет контролировать положение заслонок всех источников, давление в камерах установки, температуру нагревателей подложки и эффициональных ячеек, мощность, подаваемую на ЭЛИ, данные с масс-спектрометра о скорости испарения Si и Ge. С помощью программного пакета и масс-спектрометра может быть реализована обратная для ЭЛИ, что позволяет добиться высокой стабильности скорости испарения Si и Ge на заданном уровне. Программное обеспечение установки Riber Siva 21 позволяет создавать программы роста структур (рецепты) и осуществлять рост структур полностью в автоматическом режиме, без вмешательства оператора.

5.3. Дифракция быстрых электронов

Поверхность растущих плёнок в установке МПЭ Riber Siva 21 можно контролировать непосредственно в процессе роста (*in situ*) с помощью дифракции отражённых быстрых электронов (ДОБЭ) [13]. Для этого в внутри камеры роста установлен дифрактометр (рис. 12). Пучок электронов, вылетая из него, под скользящим углом падает на подложку и, отражаясь от неё, падает на люминофорный экран, на котором можно наблюдать картину дифракции (рис.

12). Понятие обратной решетки позволяет в простой форме представить условия, при которых происходит усиление электронных волн, отраженных от кристаллической решетки.

5.3.1. Обратная решётка.

Понятие обратной решетки играет важную роль в дифракции электронов как в объеме твердого тела, так и на его поверхности. Условия дифракции легко интерпретируются на основе законов сохранения энергии и импульса с добавлением вектора обратной решетки. Для трехмерного случая, если \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} – базисные векторы трансляции прямой решетки, то соответствующие векторы обратной решетки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* определяются следующими векторными соотношениями:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{b}^* = \frac{2\pi[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{c}^* = \frac{2\pi[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]} \quad (6)$$

Смешанное произведение, стоящее в знаменателях соотношений (6) равно, как известно, объему прямой решетки. Любой вектор обратной решетки записывается через элементарные векторы обратной решетки:

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (7)$$

где h, k, l – любой набор целых чисел (индексы Миллера). Вектор обратной решетки (10) обладает следующими свойствами:

- он перпендикулярен семейству плоскостей прямой решетки с индексами Миллера hkl ;
- его длина обратно пропорциональна расстоянию между этими плоскостями.

Общее правило построения обратной решетки можно распространить и для двумерного случая. Для этого необходимо формально заменить вектор трансляции \mathbf{c} на единичный вектор \mathbf{n} в направлении, перпендикулярном поверхности.

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi[\mathbf{b} \times \mathbf{n}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{n}]}, \mathbf{b}^* = \frac{2\pi[\mathbf{n} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{n}]} \quad (8)$$

Поскольку величина $\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{n}]$ численно равна площади параллелограмма со сторонами a и b и углом между ними α , то абсолютные значения \mathbf{a}^* и \mathbf{b}^* векторов двумерной обратной решетки можно представить в виде [9]:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a \cdot \sin \alpha}, \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{b \cdot \sin \alpha} \quad (9),$$

причём $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}$, $\mathbf{b}^* \perp \mathbf{a}$.

Рассмотрим условие дифракции при рассеянии электронов на одномерной цепочке атомов. Пусть расстояния между атомами a , волновой вектор падающей волны \mathbf{k} перпендикулярен линии атомов, волновой вектор рассеянной волны \mathbf{k}' составляет угол θ с линией атомов (рис. 9).

Как видно из рисунка 9, а, разность хода электронных волн, рассеянных двумя соседними атомами $\Delta = a \cos \theta$. Тогда условие усиления можно записать в виде:

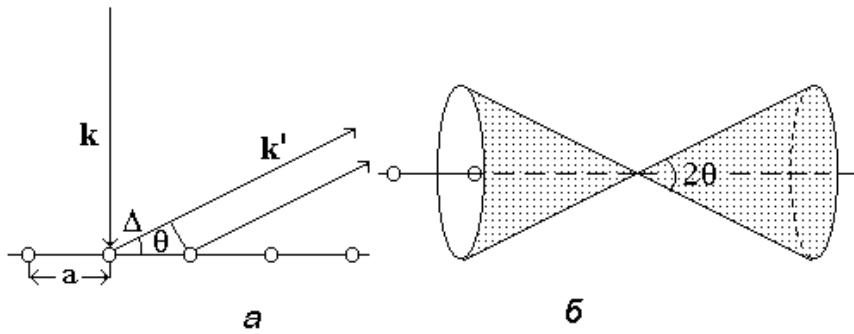


Рис. 9. Дифракция электронов на цепочке атомов: а - волновые вектора падающих и рассеянных электронов; б - конус, на котором интерференция приводит к усилению волны.

$$a \cos \theta = n \lambda, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 K. \quad (10)$$

Здесь λ - длина волны электронов. Так как при рассеянии энергия электрона не изменяется, то $k = k' = 2\pi / \lambda$ и предыдущее равенство можно преобразовать к виду:

$$ak' \cos \theta = ak'_a = a \Delta k_a = 2\pi n, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 K. \quad (11)$$

В выражении (14) учтено, что произведение $k' \cos \theta$ есть проекция волнового вектора рассеянной волны на направление линии атомов, которая, в свою очередь, равна проекции вектора рассеяния Δk_a или изменению волнового числа k вдоль линии атомов. Из (11) получим:

$$\Delta k_a = \frac{2\pi n}{a}, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 K. \quad (12)$$

Так как электронные волны рассеиваются в различных направлениях, то максимумы лежат на поверхностях конусов с углами раствора $2\theta n$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ и т.д. (рис. 13б)). Двумерное периодическое расположение атомов с постоянными элементарной решетки a и b будет, очевидно, давать два условия дифракционных максимумов:

$$\Delta k_a = \frac{2\pi n_a}{a}, n_a = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 K. \quad (13)$$

$$\Delta k_b = \frac{2\pi n_b}{b}, n_b = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 K. \quad (14)$$

Условия (13) и (14), называемые уравнениями Лауэ для дифракции на двумерной решётке, должны выполняться одновременно. Уравнения Лауэ определяют те направления вектора рассеянной электронной волны, для которых происходит усиление интенсивности.

В правых частях равенств (13) и (14), как нетрудно заметить, записаны векторы обратной двумерной решётки с индексами Миллера $h = n_a$ и $k = n_b$.

Следовательно, условие дифракции на двумерной кристаллической решетке можно записать в виде одного векторного равенства:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* \quad (15)$$

Вектор $\Delta\mathbf{k}$, равный разности волновых векторов рассеянной и падающей электронных волн, называют дифракционным вектором. Индексы $h = 0$ и $k = 0$ соответствуют зеркальному отражению электронов от поверхности. Отраженный луч в этом случае называется 00-рефлексом или зеркальным рефлексом. Удобным графическим представлением уравнения (15) является модифицированная версия построения сферы Эвальда. Для этого построения необходимо:

- в плоскости, параллельной поверхности, выбрать начало координат (точка 00) и построить обратную решетку в виде стержней, перпендикулярных поверхности кристалла;
- из начала координат в направлении падающего луча проводится прямая и на ней откладывается отрезок длиной $2\pi/\lambda$, с центром в этой точке строят сферу Эвальда радиусом $2\pi/\lambda$;
- точки пересечения этой сферы со стержнями обратной решетки определяют направления дифракционных рефлексов.

На рис. 10 и 11 показан пример построения сферы Эвальда для двумерной решетки. На первом рисунке построены стержни двумерной обратной решетки, показаны направление падения и плоскость падения первичного электронного луча. Вектор \mathbf{k} , определяющий направление падающего электронного луча, лежит в плоскости, перпендикулярной поверхности кристалла и пересекающей ее в направлении ξ . Конец вектора \mathbf{k} находится в начале координат обратной решетки, соответствующего индексам Миллера 00. На рис. 11 показано сечение сферы Эвальда в плоскости падения первичного электронного луча. Для любых направлений, в которых сфера радиусом $k = 2\pi/\lambda$, построенная из начала вектора \mathbf{k} , пересекает стержни обратной решетки, выполняются условия дифракции. Построение остается трехмерным, так как падающие и дифрагированные лучи распространяются в трехмерном пространстве.

Показаны направления, в которых наблюдаются рефлексы только при отражении электронных волн от поверхности кристалла (дифракция на отражение).

5.3.2. Дифракция быстрых электронов на отражение.

Как отмечалось выше пучок электронов падает на поверхность исследуемой структуры по скользящим, малым углом. При этом, несмотря на относительно большую среднюю длину свободного пробега электронов в исследуемом материале, рассеяние отраженных электронов будет происходить в приповерхностной области. Поверхностная чувствительность метода ДБЭ обусловлена, таким образом, геометрией эксперимента.

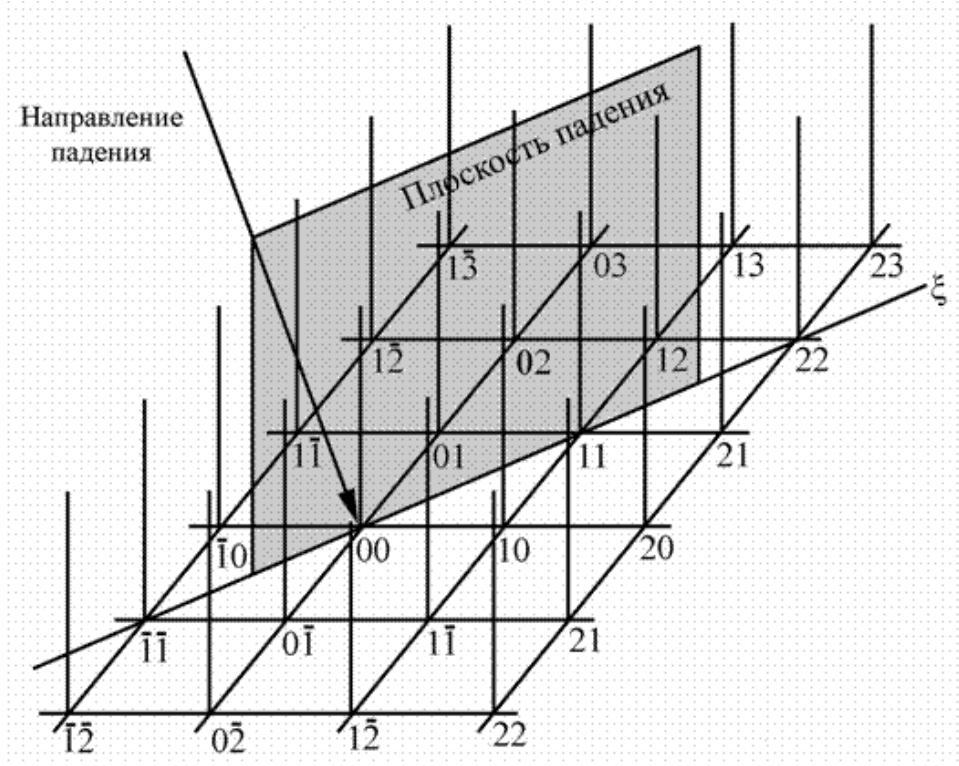


Рис. 10. Стержни двумерной обратной решётки.

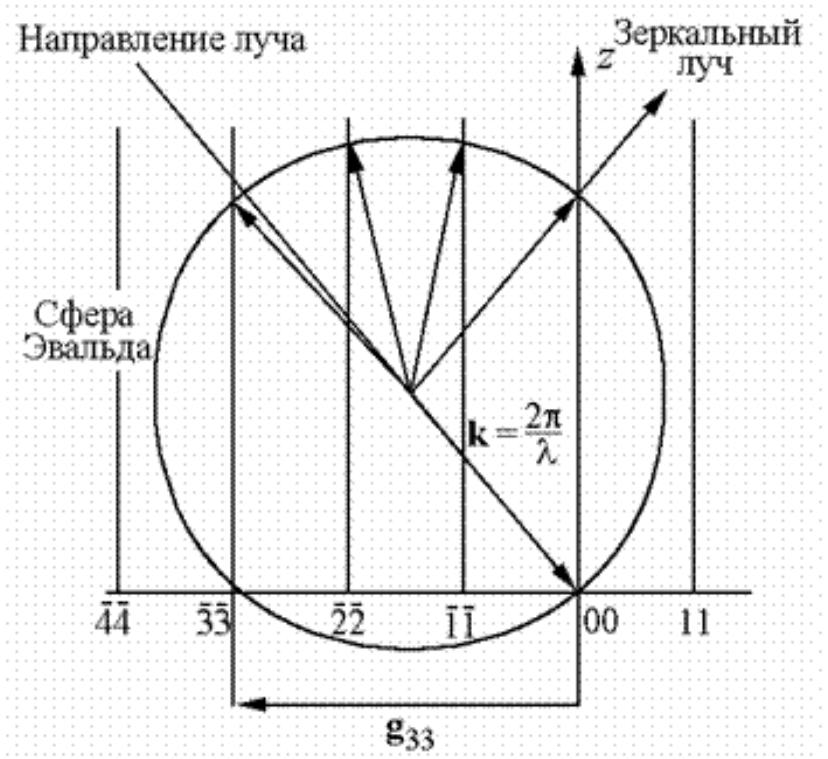


Рис. 11. Сечение сферы Эвальда в плоскости падения луча первичных электронов.

Метод ДБЭ позволяет непосредственно в процессе роста получать информацию о состоянии поверхности растущей пленки, что обусловило широкое использование этого метода для контроля роста эпитаксиальных структур непосредственно методом МПЭ.

Для быстрых электронов с энергией $\sim 15\ 000$ эВ длина волны электрона составляет $\lambda \sim 0.1$ Å. Поэтому сфера Эвальда для быстрых электронов очень велика по отношению к расстоянию между стержнями обратной решетки (рис.11). Сфера Эвальда в этом случае пересекает стержни обратной решетки не в отдельных точках, а в виде полосы. По этой причине картина ДБЭ в случае малой шероховатости исследуемой поверхности представляется не в виде отдельных дифракционных пятен, а виде дифракционных полос. Следует отметить, что эти полосы соответствуют стержням обратной решетки, лежащим вне плоскости схемы, представленной на рисунке 10.

Поскольку в методе ДБЭ имеется большое различие между энергией упруго рассеянных электронов и энергией электронов, создающих фон неупругого рассеяния, нет необходимости в тщательной энергетической фильтрации рассеянных электронов. Нет также необходимости в повторном ускорении этих электронов, так как они обладают энергией достаточной для возбуждения свечения люминесцирующего экрана. В связи с этим, схема эксперимента в методе ДБЭ имеет очень простой вид (рис. 12) Как видно из рисунка 12, при известной геометрии системы (расстоянии от подложки до экран (L)) из картины ДБЭ может быть легко определено межплоскостное расстояние в исследуемом материале:

$$d = \frac{2L\lambda}{D}, \quad (16)$$

где D - удвоенное расстояние между центром экрана и соответствующей дифракционной полосой, d - межплоскостное расстояние, L - расстояние от образца до экрана, λ - длина волны электрона. Для выявления полной двумерной периодичности в методе ДОБЭ необходимо поворачивать образец вокруг нормали к поверхности, т.к. полосатая структура дифракционной картины позволяет определить межплоскостное расстояние только для атомных рядов, расположенных в плоскости образца перпендикулярно первичному электронному лучу. Это является существенным недостатком метода в сравнении с дифракцией медленных электронов.

5.3.3. Применение метода ДБЭО для контроля роста SiGe структур.

Метод ДБЭ позволяет непосредственно в процессе роста получать информацию о наличии загрязнений на поверхности и реконструкции поверхности, контролировать толщину осаждаемой пленки с точностью до долей монослоя, определять момент перехода роста пленки из двумерного в трехмерный (островковый) и тип образующихся островков.

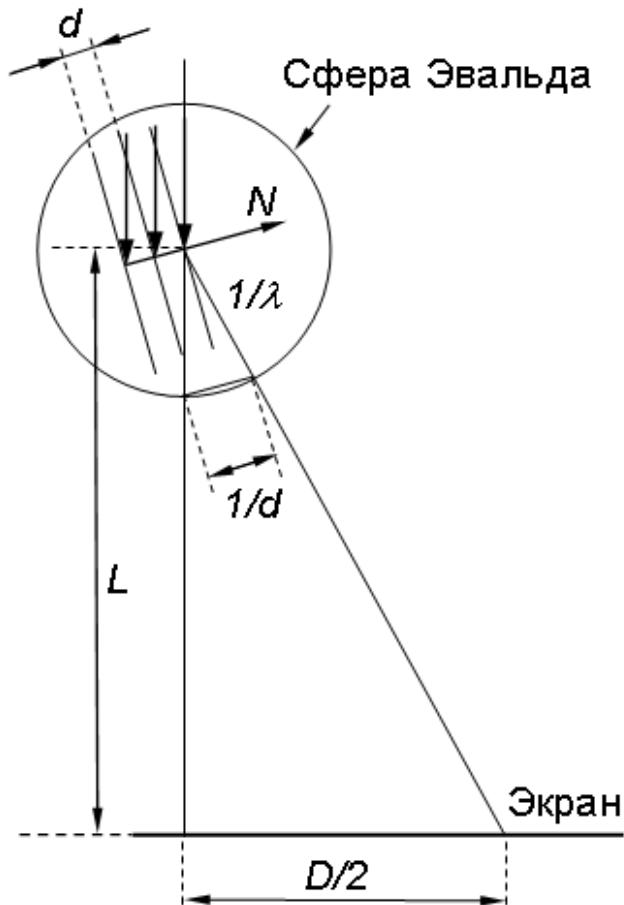


Рис. 12. Схема эксперимента для ДБЭ. N – нормаль к поверхности образца.

Как было показано выше метод ДБЭ чувствителен к расположению поверхностных атомов. Возникновение на поверхности подложки или растущей пленки реконструкции атомов, отличной от их расположения в объеме материала, приводит к появлению на картине ДБЭ дополнительных рефлексов. С использованием формулы (10) может быть определен период поверхностной реконструкции атомов в различных кристаллографических направлениях. В случае роста на подложках Si(001) возникновение реконструкции (2x1) (см. раздел 3 и рис. 5 и 6) приводит к появлению на картине ДБЭ дополнительных рефлексов, расстояние от которых до зеркального в 2 раза меньше, чем для рефлексов, связанных с атомами, расположенными в объеме подложки. Сам факт появление картины ДБЭ, соответствующей реконструкции (2x1), может свидетельствовать об очистке поверхности Si(001) от окисла и загрязнений. Изменение поверхностной реконструкции при осаждении Ge на Si(001) (см. рис. 6) так же находит свое отражение на картине ДБЭ.

Метод ДБЭ позволяет контролировать толщину осаждаемой двумерной пленки с точностью до долей одного монослоя. Это достигается за счет измерения осцилляций интенсивности зеркального рефлекса отраженных электронов. Впервые этот эффект был обнаружен в 1983 году при исследовании эпитаксиального роста арсенида галлия (GaAs). В процессе роста эпитаксиальной структуры наблюдались затухающие осцилляции

интенсивности зеркального рефлекса с периодом, равным времени заполнения одного монослоя.

Качественную картину возникновения ДОБЭ-осцилляций иллюстрирует рисунок 13. Атомарно гладкая поверхность дает максимальное значение интенсивности зеркально отраженного луча. Образование ступенек двумерных островков высотой в один атомный слой приводит к уменьшению интенсивности зеркального рефлекса, что связано с рассеянием отраженного луча на ступеньках, окружающих двумерные островки. Уменьшение интенсивности происходит до степени заполнения слоя атомами $\theta = 0.5$, а затем интенсивность вновь начинает расти. Рост интенсивности связан со срастанием двумерных островков и увеличению вследствие этого гладкости поверхности. При $\theta = 1$, когда поверхность вновь становится атомарно гладкой, интенсивность зеркального рефлекса близка к своему первоначальному значению. Этот цикл изменения интенсивности многократно повторяется по мере роста следующих слоев, если образование двумерных зародышей нового монослоя начинается после заполнения предыдущего монослоя. Отклонение от этого механизма приводит к возрастанию шероховатости поверхности и постепенному уменьшению амплитуды осцилляций.

Наблюдение осцилляций зеркального рефлекса при росте SiGe/Si(001) гетероструктур возможно только в достаточной узком интервале условий роста. Дело в том, что процессы зарождения и роста двумерных островков определяются поверхностной диффузией адатомов, при этом среднее расстояние между островками пропорционально длине диффузии адатомов. Длина диффузии увеличивается с увеличением температуры роста и/или уменьшением скорости осаждения. При некоторых значениях этих параметров длина диффузии адатомов превышает расстояние между соседними атомными ступенями на поверхности подложки. В этом случае рост пленки происходит за счет движения ступеней, без образования двумерных островков, а, следовательно, и без изменения шероховатости растущей пленки.

Метод ДБЭ широко применяется для исследования пленок, растущих по механизму Странского-Крастанова. В частности с его помощью можно точно определить критическую толщину двумерного роста пленки, при превышении которой начинается трёхмерный рост самоформирующихся островков. На практике переход от двумерного роста к трёхмерному происходит быстро, и его легко определить по качественному изменению ДБЭ картины.

Дело в том, что, как было показано выше, при двумерном росте пленки дифракция электронов происходит на двумерной сетке поверхностных атомов, в результате чего на картине ДБЭ наблюдаются полосовые рефлексы. В момент образования островков поверхность роста становится трёхмерной и дифракция электронов происходит уже не на двумерной, а на трёхмерной решётке атомов. Формально это добавляет ещё одно условие на максимумы дифракции к выражениям (13) и (14).

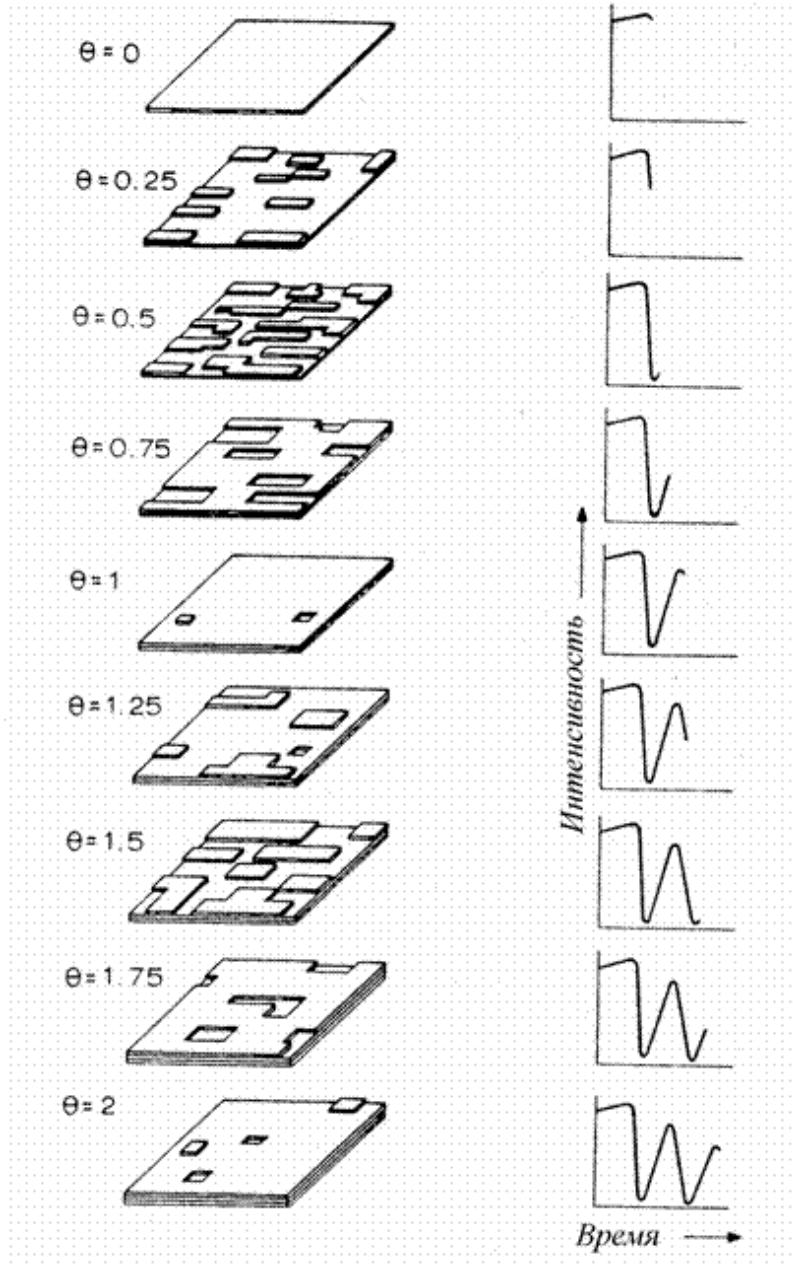
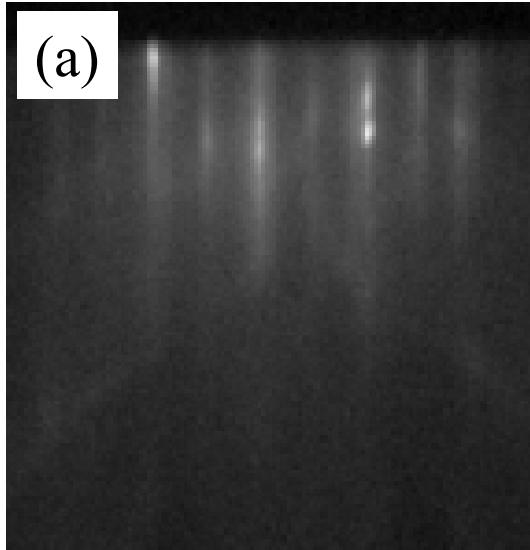
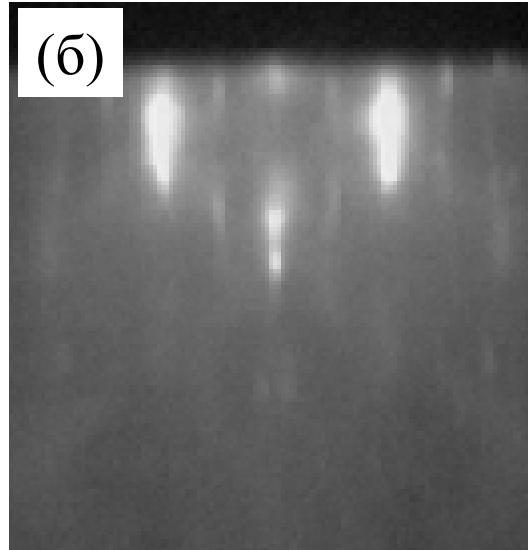


Рис. 13. Модель послойного роста (для двух атомных слоёв) и соответствующее изменение интенсивности зеркального рефлекса.

Разница волновых векторов рассеянной и падающей электронных волн должна соответствовать вектору обратной решётки (7), который принимает в трёхмерном пространстве дискретные значения (7). Всё это приводит к смене картины полосовых рефлексов на картину точечных рефлексов при переходе от послойного роста к трёхмерному росту самоформирующихся островков. (рис. 14). Также, отражение от разных боковых граней островков приводит к появлению дополнительных рефлексов в картине ДБЭ. По этим рефлексам возможно определение кристаллографической ориентации этих граней и, соответственно, типа доминирующих на поверхности островков.



(а)



(б)

2D планарный рост

3D островковый рост

Рис. 14. Картины ДБЭО (а) от двумерного слоя (полосовые рефлексы) и (б) от поверхности с 3-х мерными островками (точечные рефлексы).

5.4. Метод подготовки Si(001) подложек перед ростом

Рост образцов в данной лабораторной работе происходит на подложках Si (001) р-типа с концентрацией легирующей примеси (бора) $0,8 \div 2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и с отклонением нормали к поверхности подложки от кристаллографического направления [001] меньше $0,5^\circ$. Для химической подготовки подложек используется метод, основанный на пассивации поверхности Si подложек (оборванных поверхностных связей атомов Si) атомарным водородом. С этой целью подложка предварительно химически очищалась при помощи последовательного окисления и стравливания образовавшегося окисла. Заключительная стадия подготовки заключается в пассивации поверхности подложек водородом за счет их кратковременной обработки в слабом водном растворе плавиковой кислоты (HF). В результате такой обработки на поверхности Si(001) образуется атомарный слой атомов водорода, связанных с атомами Si. Такая поверхность является гидрофобной и не смачивается водой.

Окончательная очистка подложек выполняется непосредственно в установке МПЭ за счет двух стадийного термического отжига. На первой стадии подложки отжигаются при температуре $T = 300 - 400^\circ\text{C}$ в течение 30 минут, что приводит к удалению с поверхности подложки физадсорбированных примесей и остатков воды. На второй стадии окончательная очистка подложки происходила за счет отжига при $T = 800 - 820^\circ\text{C}$ в течение 15 минут. При этой температуре отжига с поверхности Si(001) происходит как десорбция водорода (которая начинается при $T > 500^\circ\text{C}$), так и остатков окисла кремния. О завершении очистки подложки можно судить по появлению картины ДБЭ, соответствующей поверхностной реконструкции (2x1).

5.5. Атомно-силовая микроскопия.

Последнее время одним из основных методов детального исследования поверхности твёрдых тел стала стали методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), основанные на использовании механического зонда для получения увеличенных изображений поверхности [14]. Различными модификациями метода СЗМ можно получать трёхмерное изображение поверхности на воздухе, в жидкости и в вакууме с разрешением вплоть до долей ангстрема. Основу конструкции сканирующего зондового микроскопа составляют зонд, прикреплённый к гибкому кантителеверу, оптическая система детектирования изгибов кантителевера (лазер и 4-х секционный фотодиод), пьезоэлектрические двигатели для перемещения зонда (пьезосканер), электронная цепь обратной связи и компьютер для управления процессом сканирования, получения и обработки изображений (рис. 15).

Главной частью СЗМ является сенсор с высоким пространственным разрешением. Основными видами сенсоров являются туннельный и атомно-силовой. Туннельный сенсор измеряет ток, протекающий между металлическим зондом, который почти касается проводящего образца, и образцом.

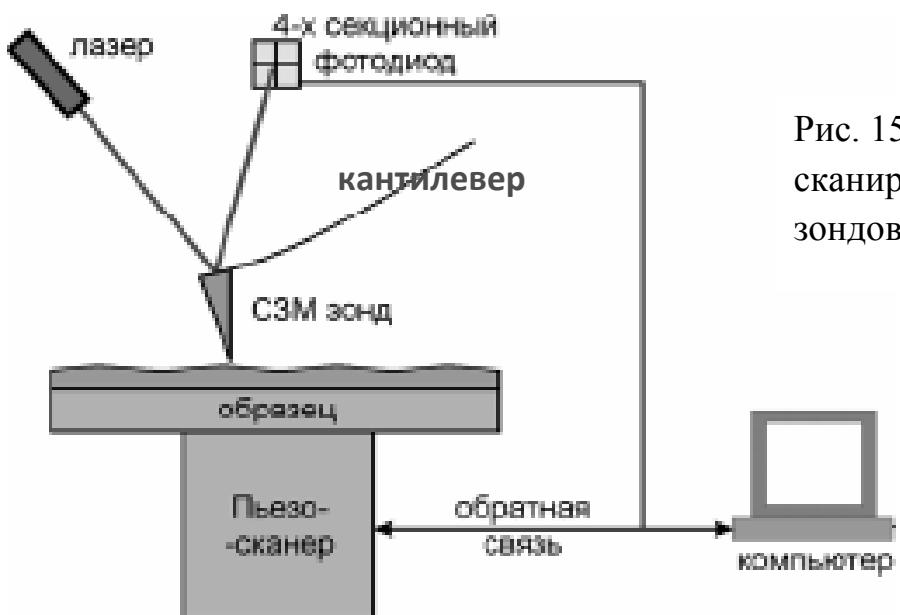


Рис. 15. Схема сканирующего зондового микроскопа

Принцип действия атомно-силового сенсора основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества и, вообще, между любыми сближающимися телами. В атомно-силовом микроскопе (АСМ) такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней остриё зонда. При изменении силы, действующей между поверхностью и зондом, кантителевер, на котором он закреплён, отклоняется от положения равновесия, что регистрируется системой детектирования изгибов кантителевера.

Система отрицательной обратной связи (ООС) в совокупности с зондом, сенсором и пьезоэлектрическим двигателем образуют механизм для

вертикального позиционирования зонда. В режиме поддержания постоянной силы притяжения между зондом и поверхностью с помощью этого механизма зонд удерживается на фиксированном расстоянии от поверхности. При приближении зонда к поверхности («буторок на поверхности») сила притяжения между зондом и поверхностью возрастает, и кантилевер изгибается. Этот изгиб регистрируется оптической системой детектирования изгибов кантилевера – появляется разбаланс сигнала на 4-х секционном фотодетекторе. Вырабатывается корректирующий сигнал V_z , используемый для в качестве управляющего для вертикального пьезопривода, который отводит зонд от образца. Напряжение коррекции V_z пропорционально высоте точки поверхности, над которой находится зонд, над некоторым заданным уровнем. Изображение топографии (картина рельефа) поверхности генерируется путём растрового сканирования поверхности и регистрации сигнала V_z компьютером. Примеры снимков АСМ поверхности образцов с Ge(Si)/Si(001) самоформирующимиися островками приведены на рисунке 16.

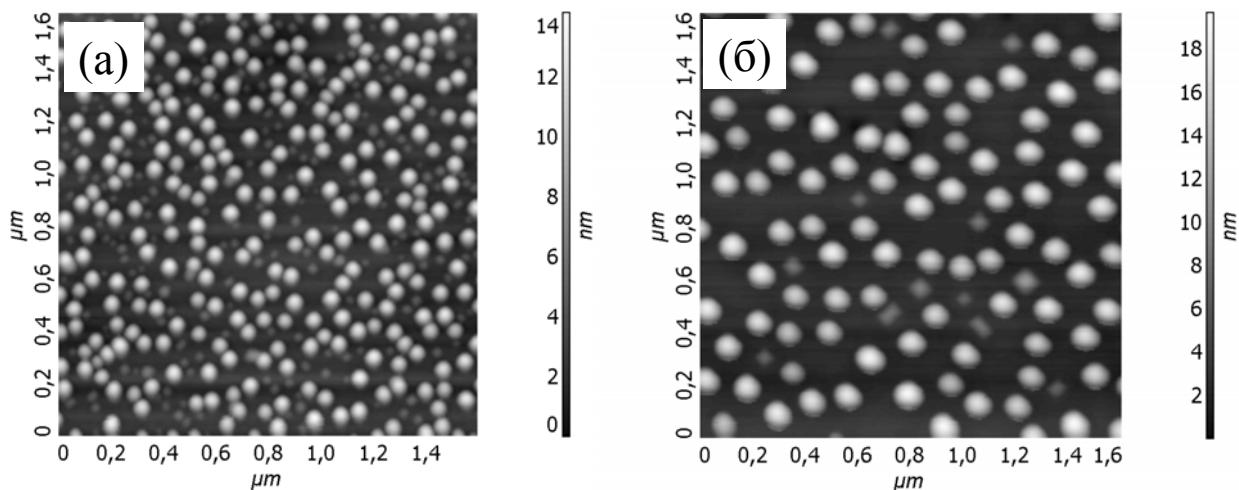


Рис. 16. ACM снимки поверхности однослойной (а) и многослойной (б) структуры с Ge(Si)/Si(001) самоформирующимиися островками, выращенными при $T_p=600^0\text{C}$.

6. ЗАДАНИЕ.

1. Изучить принцип действия, устройство и порядок работы с системой вакуумной откачки установки МПЭ Riber Siva 21.
2. Изучить устройство внутrikамерной арматуры, освоить порядок работы с ней для проведения эксперимента по эпитаксиальному росту.
3. Изучить принципы и порядок работы систем контроля процесса эпитаксии с помощью пакета программ Crystal.
4. Вырастить структуру с самоформирующимиися островками Ge(Si) на подложке Si(001). Требования к процессу и выращиваемой структуре задаёт преподаватель.
5. С помощью ДБЭО определить критическую толщину перехода от планарного к островковому росту.
6. С помощью программы обработки АСМ снимков определить основные параметры островков выращенной структуры.

7. ВОПРОСЫ.

1. Что такое эпитаксия? Способы выращивания эпитаксиальных слоёв.
2. Назовите основные процессы, протекающие при эпитаксиальном росте.
3. Назовите основные механизмы эпитаксиального роста. При каких условиях они реализуются?
4. В чём отличие двух механизмов роста Странского-Крастанова?
5. Что такое реконструкция поверхности? Почему она возникает?
6. Расскажите о последовательной трансформации формы островков в процессе их роста в системе SiGe/Si(001) и модели, описывающей эту трансформацию.
7. Назовите типы островков, наблюдающиеся при осаждении SiGe на Si(001) подложки, и условия их наблюдения.
8. Как влияют условия роста на параметры (размеры, форма, поверхностная плотность, состав) Ge(Si)/Si(001) самоформирующихся островков.
9. В чём заключается метод ДБЭО и его применение к росту SiGe/Si(001) структур.
10. На чём основан принцип работы атомно-силового микроскопа.

ЛИТЕРАТУРА.

- [1] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Успехи Физических Наук. 1998. Т. 168. С. 1083.
- [2] Стилл У. Межфазовая граница газ – твердое тело. - М.: Мир, 1970.
- [3] Плога К. Молекулярно-пучковая эпитаксия и гетероструктуры. - М.: Мир, 1989. С. 582.
- [4] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Б.Г. и др. Современная кристаллография. - М.: Наука, 1980. С. 407.
- [5] Tersoff J., LeGoues F.K. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 3570.
- [6] Устинов В.М., Жуков А.Е., Ковш А.Р., Малеев Н.А., Михрин С.С. и др. // Известия Академии Наук: Серия Физическая. 2001. Т. 65. № 2. С. 214.
- [7] Voigtlander B. // Surface Science Reports. 2001. V. 43. P. 127.
- [8] Teichert C. // Physics Reports. 2002. V. 365. P. 335.
- [9] Tersoff J., Spenser B.J., Rastelli A. and von Känel H. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 196104.
- [10] Mo Y.-W., Savage D.E., Swartzentruber B.S., Lagally M.G. // Phys. Rev. Lett. V. 65. P. 1020.
- [11] Medeiros-Ribeiro G.M., Bratkovski A.M., Kamins T.I., Ohlberg D.A., Williams R.S. // Science. V. 279. P. 353.
- [12] Capellini G., De Seta M., Evangelisti F. // Appl. Phys. Lett. V. 78. P. 303.
- [13] Кулешов В.Ф., Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А. и др. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. - М.: Наука, 1985. С. 290.
- [14] Биннинт Г., Рорер Г. // Успехи Физических Наук. 1988. Т. 154. С. 261.

**МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО- ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
SiGe НАНОСТРУКТУР**

Практикум

Составители:

Лобанов Дмитрий Николаевич

Новиков Алексей Витальевич

Красильник Захарий Фишлевич

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
60950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать . Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,3.

Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37.
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01