

Особенности роста кремния на Si (100) в атмосфере мышьяка при молекулярно-пучковой эпитаксии

© Г.Э. Цырлин[†], В.Н. Петров, Н.К. Поляков, С.А. Масалов, А.О. Голубок, Д.В. Денисов*, Ю.А. Кудрявцев*, Б.Е. Бер*, В.М. Устинов*

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 апреля 1999 г. Принята к печати 5 апреля 1999 г.)

Представлены результаты по исследованию методами дифракции быстрых электронов на отражение, сканирующей туннельной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии влияния фонового давления мышьяка на свойства автоэпитаксиальных слоев кремния, полученных на поверхности Si (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Введение

Приборы на основе кремния занимают ведущее положение на современном рынке микроэлектронных полупроводниковых компонентов. Это объясняется относительно низкой стоимостью монокристаллических кремниевых пластин, наличием хорошо отработанной технологии получения высококачественных эпитаксиальных слоев и проведения постростовых операций для получения приборных структур. Вместе с тем в оптоэлектронных приложениях кремний используется в настоящее время достаточно редко, так как имеет непрямую структуру энергетических зон. В связи с этим испускание кванта света при межзонной рекомбинации возможно лишь при участии третьей частицы (например, фона), а вероятность такого трехчастичного процесса невелика.

Предпринимались попытки увеличить эффективность излучательной рекомбинации в кремнии. К ним относятся легирование кремния эрбием [1], прямое создание методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) квантовых точек в напряженной гетероэпитаксиальной системе (Si, Ge, C) / Si [2], использование пористого кремния в качестве среды для включения объектов нанометрового диапазона [3].

Нами недавно был предложен новый подход к решению проблемы получения эффективной люминесценции из структур на основе кремния [4,5]. Для этого в кремниевой матрице непосредственно при МПЭ формировался слой когерентных островков InAs нанометрового размера. При этом использовался эффект спонтанного образования нанобъектов на начальных стадиях роста при гетероэпитаксии в системах с достаточно большим рассогласованием постоянных кристаллических решеток (см. например [6]).

К настоящему времени на основе квантовых точек в полупроводниковой системе InAs/Si получена фотолюминесценция вплоть до комнатной температуры, максимум которой находится в зависимости от темпе-

ратуры наблюдения в интервале 1300 ÷ 1600 нм [7,8]. Такой диапазон длин волн является перспективным для создания волоконно-оптических линий связи с низкими потерями при передаче оптического сигнала. Вместе с тем по отношению к системе InAs/GaAs интенсивность фотолюминесценции в подобных структурах пока еще невелика. Одной из причин является недостаточно высокое качество выращенных образцов, связанное с отсутствием отработанной технологии формирования массивов квантовых точек InAs и получения качественных гетерограниц при их последующем зарастивании.

Дальнейшим развитием данного направления создания светоизлучающих структур может стать использование так называемых "складированных" квантовых точек, т.е. многослойных систем с электронно-связанными в вертикальном направлении квантовыми точками. Модельные представления, описывающие формирование упорядоченных массивов наноразмерных включений при многослойной гетероэпитаксии материалов с большим рассогласованием постоянных кристаллических решеток, были рассмотрены в работе [9]. В этой же работе приведены экспериментальные данные по "эффективной" самоорганизации Si_{1-x}Ge_x/Si (100) при МПЭ, подтверждающие предложенную физическую модель.

При создании подобного рода трехмерных структур методом МПЭ большое значение имеет качество промежуточных слоев, составляющих кристаллическую матрицу системы. Оно непосредственно влияет на такие параметры формирующихся квантовых точек, как разброс по латеральным размерам, степень упорядоченности, максимальное количество вертикально "складированных" слоев. В нашем случае проблема эпитаксиального роста кремния при повышенном фоновом давлении мышьяка неизбежно возникает в процессе выращивании многослойных структур с квантовыми точками в системах типа (In, Ga, Al)As/Si.

В данной работе сообщаются результаты по исследованию влияния ростовых условий и фонового давления мышьяка на свойства автоэпитаксиальных слоев кремния, полученных на поверхности Si (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

[†] E-mail: cirlin@ianin.spb.su,
Fax: (812) 2517038

Методика эксперимента

Все ростовые эксперименты были выполнены на установке МПЭ Supra-32 (ISA Riber, Франция), в состав которой входят технологический, аналитический и отжиговой модули, соединенные системой высоковакуумного транспорта. Базовое давление во всех модулях установки, за исключением грузочной секции, не превышает $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для напыления Si применялся электронно-лучевой испаритель. Необходимое давление мышьяка создавалось путем термического испарения мышьяка из эффузионного источника.

Для получения атомарно-чистой структурно упорядоченной поверхности кремния подложки проходили предростовую подготовку на основе методик, предложенных в работах [10,11]. Процедура химической обработки подложек при такой подготовке сводится к следующей последовательности операций:

1) отмывка от следов органических загрязнений в CCl_4 и ацетоне;

2) окисление верхнего слоя кремния в кипящей азотной кислоте и стравливание образовавшегося SiO_2 в HF;

3) кипячение в перекисно-аммиачном растворе с последующим удалением остатков загрязнений вместе с оксидом кремния плавиковой кислотой;

4) формирование на поверхности прошедших химическую очистку кремниевых пластин тонкого защитного слоя оксида кипячением в перекисно-кислотном растворе $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$;

5) окончательная промывка пластин деионизованной водой и сушка этиловым спиртом на центрифуге.

Готовые подложки загружались в установку при минимальном времени пребывания на воздухе.

Вакуумная предростовая подготовка производилась в режиме двухступенчатого термического отжига. На первой стадии образцы выдерживались в ростовой камере при температуре 400°C в течение 40 мин, при этом с поверхности защитного слоя слетала большая часть адсорбированных загрязнений. Контроль за процессом обезгаживания осуществлялся по показаниям вакуумметров. При последующем высокотемпературном (750°C) 30-минутном отжиге в слабом потоке атомов кремния ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) осуществлялась возгонка оксидного слоя, вместе с ним с поверхности удалялись оставшиеся углеродсодержащие соединения. Процесс удаления оксида кремния отслеживался по картинам дифракции быстрых электронов.

Подготовленные таким образом подложки демонстрировали по данным дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) поверхностные реконструкции (2×2) и (7×7) , характерные для ориентации Si (100) и (111) соответственно. Контроль состава поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показал, что концентрация оставшихся на ней атомов углерода и кислорода меньше нижней границы чувствительности спектрометра.

Основные параметры ростовых условий в процессе эпитаксии были следующие: температура нагрева образцов $350 \div 800^\circ\text{C}$, предельное давление в технологической камере при напылении Si из электронно-лучевого испарителя 10^{-8} Торр, скорость осаждения Si 0.2 и $1.0 \text{ \AA}/\text{с}$, фоновое давление As у поверхности подложки $1.3 \cdot 10^{-8}$ Торр (температура источника As 20°C) и $1.3 \cdot 10^{-7}$ Торр (температура источника As 300°C). В качестве подложек применялись пластины кремния *n*-типа проводимости КЭФ-4.5 (100), которые механически фиксировались на безиндиевых молибденовых подложкодержателях. При росте использовался режим непрерывного вращения держателя. Структура поверхности в процессе роста контролировалась системой регистрации и обработки картин ДБЭО [12]. Постростовое исследование полученных образцов проводилось следующим образом: анализ состава поверхности осуществлялся методом РФЭС в аналитическом модуле Surface Science Center (Riber); изучение морфологии поверхности полученных образцов проводилось при атмосферном давлении на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) по описанному в работе [13] методикам; профиль элементного состава выращенных слоев определялся методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на установке CAMECA ims4f.

Исследования методом РФЭС проводились *in situ* в аналитическом модуле установки. Рентгеновское возбуждение осуществлялось монохроматизированным излучением $\text{MgK}\alpha$ (энергия $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$, ширина линии 0.8 эВ). Для регистрации электронных спектров использовался энергоанализатор MAC-2 (Riber) в режиме постоянной энергии пропускания ($E_{\text{pass}} = 10 \text{ эВ}$) с разрешением 0.8 эВ . Давление остаточных газов в аналитической камере во время измерений находилось на уровне $2 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Экспериментальные результаты

Для исследования влияния атмосферы As на состав поверхностных слоев Si были измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры следующих групп образцов: образцы с чистой поверхностью Si, т.е. или сразу после удаления оксида, или после выращивания эпитаксиального слоя Si в отсутствие паров As; образцы с первоначально чистой поверхностью Si, но несколько дней находившиеся в аналитической камере и подвергшиеся длительному воздействию остаточной атмосферы; Si-структуры, выращенные в атмосфере As.

Полученные спектры линий $\text{C } 1s$ (285 эВ), $\text{O } 1s$ (531 эВ), $\text{As } 3d$ (42 эВ) приведены на рис. 1.

Для чистого Si интенсивность $1s$ -линий углерода и кислорода в рентгеновском фотоэлектронном спектре были меньше уровня шумов спектрометра. Пребывание данных образцов в условиях сверхвысокого вакуума аналитического модуля (остаточное давление $P_{\text{res}} = 2 \cdot 10^{-10}$ Торр) в течение нескольких дней приводит

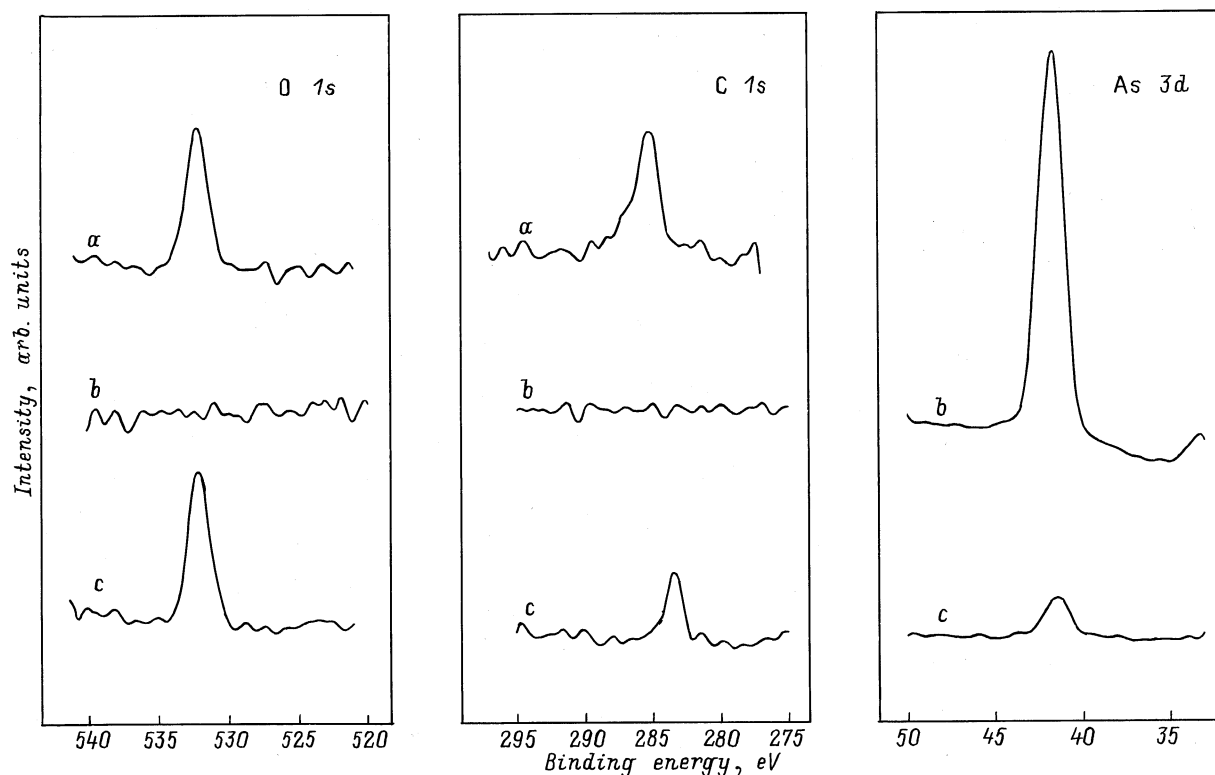


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры линий O 1s, C 1s и As 3d кремниевых образцов: несколько дней находившихся в аналитической камере после очистки поверхности путем термического удаления защитного окисла (a), несколько дней находившихся в аналитической камере после осаждения слоя Si в атмосфере мышьяка (b), после отжига такого слоя при температуре 650°C (c).

к появлению пиков C 1s и O 1s (рис. 1, спектры a). Источником загрязнения первоначально чистой поверхности кремния углерод- и водородсодержащими соединениями является остаточная атмосфера.

Результаты для Si-образцов, выращенных при наличии паров мышьяка в ростовой камере имеют ряд отличительных черт. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах таких структур наблюдается полное отсутствие пиков C 1s и O 1s как для только что выращенных Si-слоев, так и для подложек, находившихся в аналитической камере неделю и более. Линия As 3d в спектре свидетельствует от адсорбции As на поверхности монокристаллического Si (рис. 1, спектры b). Следует отметить, что нагрев данных образцов до 600°C не приводит к каким-либо изменениям в спектрах. Термодесорбция As с поверхности Si начинается при температурах 650°C и выше, о чем говорит заметное уменьшение интенсивности пика As 3d. Уход части As сопровождается появлением следов углеродных и кислородных загрязнений на поверхности Si (рис. 1, спектры c).

Для определения характера воздействия паров As на рост Si была проделана серия ростовых экспериментов, в которых при постоянной скорости осаждения Si и фиксированном фоновом давлении As происходило изменение ростовой температуры.

В первой серии экспериментов осуществлялось ступенчатое уменьшение температуры от 800 до 350°C. Было выяснено, что при давлении As $\sim 1.0 \cdot 10^{-8}$ Торр послыйный эпитаксиальный рост Si происходит в широком диапазоне температур. Так, при скоростях напыления 0.2 и 1.0 Å/c и температурах подложки (T_s) от 800 до 350°C регистрировались картины дифракции (2×2), что говорит об атомарной гладкости и упорядоченной кристаллической структуре осажденного Si-слоя (рис. 2, a). Повышение фонового давления As до величины $\sim 1.0 \cdot 10^{-7}$ Торр приводит к увеличению нижней границы температур эпитаксиального роста Si, реконструкция поверхности (2×2) наблюдалась при температурах выше 600°C. В интервале 600 ÷ 500°C на основных тляжах появляются точечные рефлекссы, при этом заметно возрастает яркость диффузионного фона (рис. 2, b). Дальнейшее уменьшение температуры приводит к срыву эпитаксиального роста, о чем говорят отсутствие дифракции от поверхности и сильный диффузионный фон, характерный для аморфного слоя. Следует отметить, что эти изменения не являются необратимыми, нагрев до 650°C приводит к восстановлению исходной структуры поверхности растущего слоя (2×2).

При исследовании процессов образования квантово-размерных кластеров InAs на поверхности Si (100) было

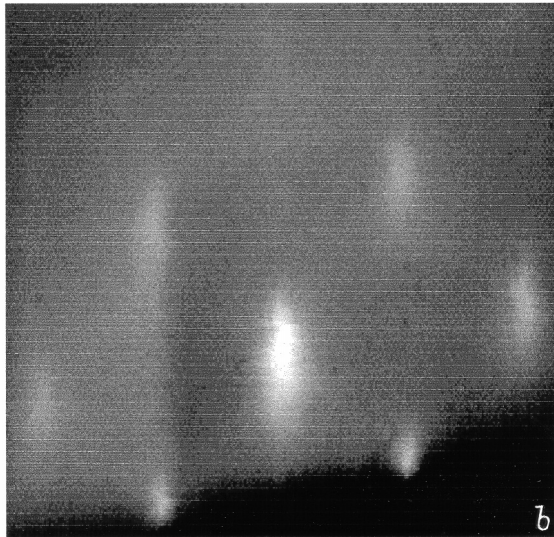
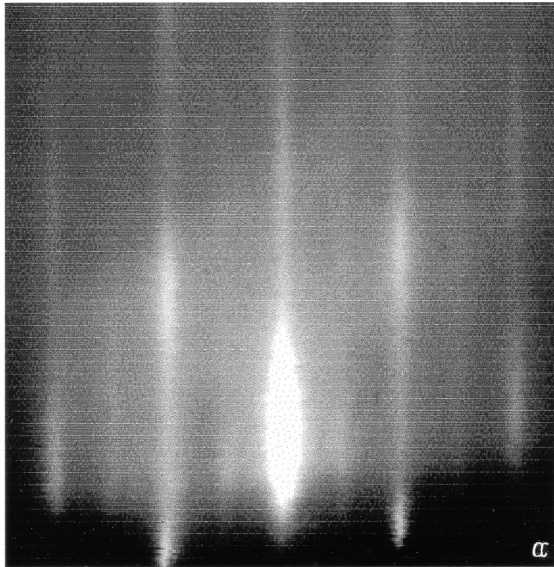


Рис. 2. Картины ДБЭО, снятые в процессе автоэпитаксиального роста кремния при температуре подложки $T_s = 400^\circ\text{C}$ при остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-8}$ Торр (a) и в потоке мышьяка при давлении $1.3 \cdot 10^{-7}$ Торр (b).

установлено, что максимальная температура подложки, при которой кристаллические островки образуются на поверхности, составляет $T_s = 450^\circ\text{C}$ [5]. Устойчивое образование квантовых точек происходит при более низкой температуре. В связи с этим в другой ростовой серии исследовались условия кристаллизации аморфных слоев Si, полученных напылением на относительно холодную подложку ($100 \div 120^\circ\text{C}$) при различных давлениях As. Выяснилось, что при этих температурах повышение фонового давления As влияет на наблюдаемую дифракционную картину. Уменьшается яркость сверхструктурных рефлексов, основные тяжи становятся короче. Наличие прямого молекулярного потока As приводит к

структурной перестройке поверхности Si с (2×2) на (1×1) . После открытия заслонки кремниевое источника картина дифракции существенно изменялась: пропадали дифракционные рефлексы, появлялся сильный диффузионный фон. Кристаллизация аморфного Si осуществлялась путем термического нагрева подложки. Контроль состояния поверхности по картинам дифракции показал, что процесс ориентированной кристаллизации аморфного Si на поверхности кремния ориентации (100) не зависит от толщины напыленного слоя (в нашем случае 50, 100 и 500 Å), а определяется лишь температурой отжига. В пленках, осажденных при фоновом давлении As $\sim 1.0 \cdot 10^{-8}$ Торр, проявлялась картина дифракции (2×2) при нагреве выше 500°C . Аморфный Si, напыленный при давлении As $\sim 1.0 \cdot 10^{-8}$ Торр, кристаллизуется при более высоких температурах, $620 \div 650^\circ\text{C}$.

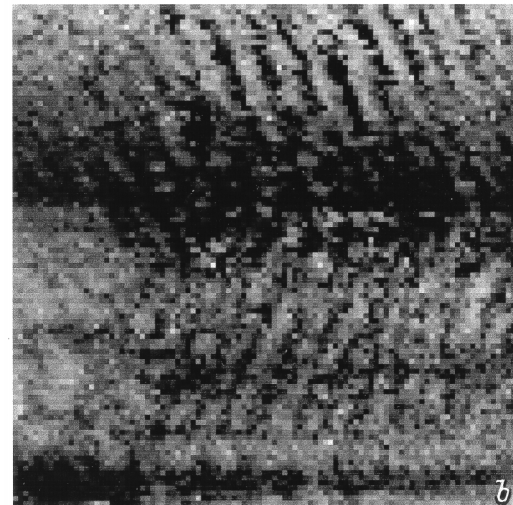
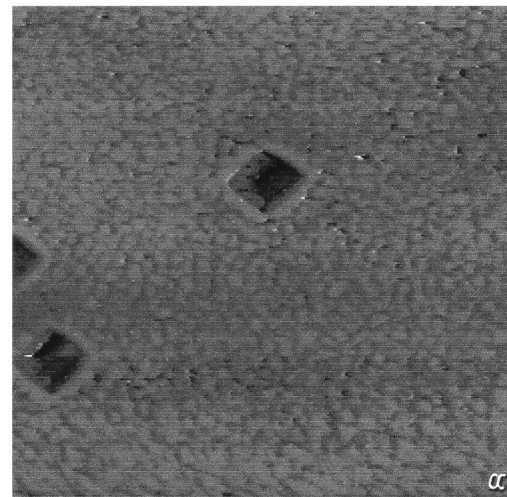


Рис. 3. СТМ-изображения участков поверхности автоэпитаксиального Si (100), выращенного при $T_s = 350^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-8}$ Торр (a) и при $T_s = 450^\circ\text{C}$ в потоке мышьяка при давлении $1.3 \cdot 10^{-7}$ Торр (b). Стороны изображений параллельны кристаллографическим направлениям $[011]$ и $[0\bar{1}1]$.

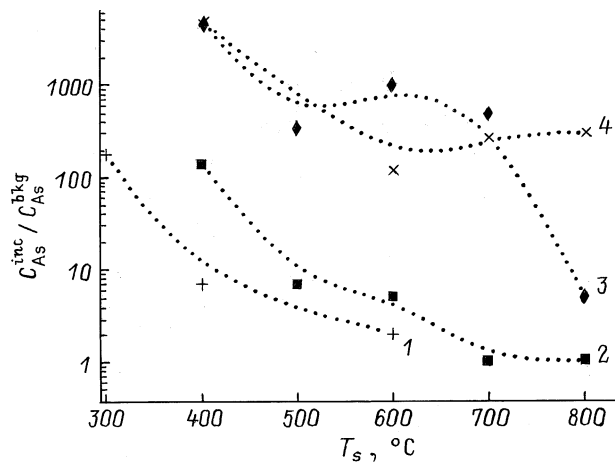


Рис. 4. Данные ВИМС по температурной зависимости количества встроившихся атомов As в кремниевый слой (C_{As}^{inc}), нормированных на фоновую концентрацию в подложке (C_{As}^{bkg}). Давление мышьяка, Торр/скорость роста Si, Å/с: 1 — $1.3 \cdot 10^{-8}/0.2$; 2 — $1.3 \cdot 10^{-8}/1.0$; 3 — $1.3 \cdot 10^{-7}/0.2$; 4 — $1.3 \cdot 10^{-7}/1.0$.

На рис. 3, *a, b* приведены СТМ-изображения участков поверхности Si (100), полученные при (*a*) $T_s = 350^\circ\text{C}$ в потоке мышьяка $1.3 \cdot 10^{-8}$ Торр (с холодным источником As), и (*b*) $T_s = 450^\circ\text{C}$ в потоке мышьяка $1.3 \cdot 10^{-7}$ Торр (с нагретым до 300°C источником As). Для приведенной на рис. 3, *a* поверхности характерно наличие в основном гладких участков и впадин пирамидальной формы, имеющих кристаллическую структуру. Латеральные размеры впадин составляют ~ 100 нм, глубина 15 нм, средняя плотность $\sim 1 \cdot 10^8$ см $^{-2}$ с направлениями сторон, параллельными [001] и [010]. Так как плотность впадин невелика, они не оказывают существенного влияния на картину дифракции (рис. 2, *a*). Наблюдаемые морфологические особенности связаны, скорее всего, с дефектами кристаллической решетки и проявляются при химической подготовке пластин. Иная картина наблюдается при повышенном фоновом давлении мышьяка. В этом случае на поверхности наблюдается массив эквидистантных проволокообразных нанообъектов с характерными размерами 25 нм в поперечном сечении и высотой 15 нм (рис. 3, *b*). Направления ориентации этих объектов [031] и [0 $\bar{3}$ 1], что согласуется с данными ДБЭО, приведенными на рис. 2, *b*,

На рис. 4 приведены данные по исследованию методом ВИМС слоев кремния, выращенных при разных скоростях роста и фоновых давлениях мышьяка. Из рисунка следует, что увеличение фоновое давления мышьяка приводит к существенно большей вероятности встраивания атомов мышьяка в растущий слой. Так, увеличение парциального давления на порядок приводит к увеличению количества встроившихся атомов As приблизительно на 2 порядка в независимости от скорости напыления кремния. Уменьшение температуры подложки также увеличивает вероятность внедрения мышьяка в растущий слой. Изменение скорости роста влияет в

меньшей степени на концентрацию атомов As в кремнии. Очевидно, это является следствием ограниченной растворимости мышьяка в матрице кремния. Отметим, что анализ картин дифракции (рис. 2, *a, b*) приводит к результатам, качественно соответствующим данным ВИМС.

Таким образом, нами исследованы некоторые особенности автоэпитаксиального роста кремния в атмосфере мышьяка при молекулярно-пучковой эпитаксии. Установлено, что температура кристаллизации аморфного кремния, осажденного на холодную подложку, зависит от фоновое давление мышьяка и лежит в интервале $500 \div 650^\circ\text{C}$. Повышение фоновое давление мышьяка приводит к встраиванию большего количества атомов As в кремниевую матрицу, что также наблюдается и при понижении температуры подложки. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости выбора технологических условий, в частности, температуры подложки и соотношения потоков элементов III, IV и V групп, при решении задачи получения высококачественных границ раздела в системе InAs/Si.

Авторы благодарят Ю.Б. Самсоненко за участие в ростовых экспериментах, Н.Н. Леденцова и Н.Д. Захарова за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке ИНТАС (грант 96-0242), научной программы "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (проект 02.04.5.1.40.Э.46) и РФФИ (проекты 98-02-18317 и 99-01-16799).

Список литературы

- [1] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. Appl. Phys. Lett., **64**, 2235 (1994).
- [2] K. Eberl, K. Brunner, W. Winter. Thin Sol. Films, **249**, 98 (1997).
- [3] A.G. Gullis, L.T. Canha, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [4] Г.Э. Цырлин, В.Н. Петров, В.Г. Дубровский, С.А. Масалов, А.О. Голубок, Н.И. Комяк, Н.Н. Леденцов, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. Письма ЖТФ, **24**(8), 10 (1998).
- [5] G.E. Cirilin, V.G. Dubrovskii, V.N. Petrov, N.K. Polyakov, N.P. Korneeva, V.N. Demidov, A.O. Golubok, S.A. Masalov, D.V. Kurochkin, O.M. Gorbenko, N.I. Komysak, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, B.V. Volovik, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg. Semicond. Sci. Technol., **13**, 1262 (1998).
- [6] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32**, 385 (1998).
- [7] A.F. Tsatsul'nikov, A.Yu. Egorov, P.S. Kop'ev, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, V.M. Ustinov, B.V. Volovik, A.E. Zhukov, Zh.I. Alferov, G.E. Cirilin, A.O. Golubok, S.A. Masalov, V.N. Petrov, N.N. Ledentsov, R. Heitz, M. Grundmann, D. Bimberg, I.P. Soshnikov, P. Werner, U. Gösele. Proc. 24th Int. Conf. Phys. Semicond., Jerusalem, 1998 (World Scientific, Singapoure, 1999) in press.

- [8] A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, M.V. Maksimov, G.E. Cirlin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, P. Werner, Zh.I. Alferov. *J. Cryst. Growth* (1999) in press.
- [9] J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1675 (1996).
- [10] A. Ishisaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
- [11] В.А. Иошкин, А.А. Орликовский, С.Р. Октябрьский, А.В. Квит, Е.Ю. Довыденко. *Тр. ФТИАН (М., Наука, 1994)* т. 8, с. 58.
- [12] Г.М. Гурьянов, В.Н. Демидов, Н.П. Корнеева, В.Н. Петров, Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин. *ЖТФ*, **67(8)**, 111 (1997).
- [13] А.О. Голубок, С.А. Масалов, Н.Б. Пономарева, В.Н. Петров, С.Я. Типисев, Г.Э. Цырлин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, вып. 2, 70 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of silicon growth on Si (100) in the presence of arsenic during molecular beam epitaxy

G.E. Cirlin, V.N. Petrov, N.K. Polyakov, S.A. Masalov, A.O. Golubok, D.V. Denisov*, Yu.A. Kudryavtsev*, B.Ya. Ber*, V.M. Ustinov*

Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

* A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Effect of the arsenic background pressure on properties of silicon homoepitaxial layers grown on a Si (100) substrate by molecular beam epitaxy has been studied by the reflection high energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass-spectrometry techniques.