

На правах рукописи

Николичев Дмитрий Евгеньевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$
МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ОЖЕ-МИКРОСКОПИИ**

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород, 2009

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников и оптоэлектроники
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор **Павлов Дмитрий Алексеевич**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор **Тетельбаум Давид Исаакович**

кандидат физико-математических наук **Бешенков Владимир Григорьевич**

Ведущая организация:

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Защита состоится 8 апреля 2009 года в 16 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
по адресу: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " ____ " марта 2009 года.

Отзывы направлять по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

Учёный секретарь
диссертационного совета 212.166.01
доктор физико-математических наук,
профессор

А.И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Самоорганизованные полупроводниковые гетеронаноструктуры на основе GeSi являются предметом интенсивного исследования, вследствие возможности применения таких структур в оптоэлектронике, основанной на традиционной кремниевой технологии [1, 2]. На основе наноструктур с островками $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ могут быть созданы светодиоды (LED) с длиной волны 1.3 и 1.55 μm , для применения их в оптических системах коммуникации, а также, лазерные диоды [3]. Благодаря эффекту размерного квантования и наличию квазипрямых оптических переходов, можно ожидать значительное увеличение интенсивности электролюминесценции в таких структурах [4]. Другое важное направление исследований в этой области - это фотопроводимость GeSi структур в области 1.2 – 3 μm . Интерес к этому направлению вызван, в первую очередь, расширением спектральной области фотодетекторов, выполненных по кремниевой технологии, в сторону большей длины волны.

Оптические и электрические свойства самоорганизованных гетероструктур GeSi/Si определяются, во-первых, геометрией нанообъектов и, во-вторых, их составом. Для характеристики морфологии самоорганизованных наноструктур успешно применяются методы сканирующей зондовой микроскопии. Основными методами исследования состава самоорганизованных нанокластеров (НК) являются нелокальные методы (электронная оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ и т.д.), способные дать информацию лишь о средней концентрации германия и кремния в островках. Для локальных измерений применяется метод ПЭМ с аналитическим оборудованием для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и спектроскопии потерь характеристических энергий электронов (СХПЭЭ). Но метод ПЭМ, как известно, требует сложной пробоподготовки, особенно в случае островковых структур. Кроме того, процедура интерпретации полученных спектральных данных нетривиальна в методе СХПЭЭ. В данной работе для исследования локального состава самоорганизованных nanoостровков GeSi/Si использован метод сканирующей оже-микроскопии, являющейся комбинацией методов электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и растровой электронной-микроскопии (РЭМ).

Изучение реального распределения германия в островке может помочь в понимании природы фотолюминесценции (ФЛ) в структурах с nanoостровками [5] и найти пути к увеличению выхода ФЛ. Зная пространственное распределение Ge и Si, можно было бы найти распределение упругих энергий в островке. При создании теории возможно рассчитать зонную диаграмму кластера и решить уравнение Шредингера, - найти огибающую собственных функций, собственные состояния энергии интегралы межзонного перекрытия и т.д.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является выявление закономерностей распределения состава в самоорганизованных нанокластерах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом сканирующей оже-микроскопии (СОМ) совместно с профилированием по глубине травлением ионами аргона. Объектами исследования были гетероструктуры выращенные методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии с газофазным источником германия (СМЛЭГ).

С учетом того, что метод оже-спектроскопии с нанозондом применяется впервые для исследования структур с германиево-кремниевыми островками, были определены следующие основные задачи исследования:

1. Развитие методики растровой электронной (РЭМ) и сканирующей оже-микроскопии с использованием специально изготовленных тестовых образцов для определения латерального разрешения в режимах РЭМ/СОМ. Разработка методики анализа структур, содержащих на поверхности объекты нанометрового масштаба, путем применения СОМ.

2. Изучение влияния параметров травления ионами аргона структур GeSi на разрешение по глубине и на изменение морфологии поверхности при профилировании. Определение оптимального режима ионного травления путем использования многослойных структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$.

3. Получение с помощью метода СОМ распределений концентрации германия и кремния по глубине островков, выращенных двумя методами молекулярно-лучевой эпитаксии при различных параметрах ростового процесса.

Научная новизна

1. Разработана методика проведения локального анализа полупроводниковых наноструктур GeSi/Si методом сканирующей оже-микроскопии. Определены оптимальные параметры эксперимента для получения максимального аналитического сигнала и наилучшего пространственного разрешения. Построены градуировочные характеристики для определения концентрации германия и кремния в наноструктурах с учетом наличия оксидного слоя. Определено влияние ионного распыления на размытие профиля распределения германия и кремния вблизи гетерограницы и на изменение геометрии самоорганизованных кластеров.

2. Впервые получены профили распределения концентрации германия по глубине наноструктур, выращенных двумя методами: классической МЛЭ и МЛЭ с газофазным источником германия - GeH_4 . Найдено распределение германия по глубине для пирамидальных и куполообразных островков. В случае, когда островки выращены классическим методом МЛЭ, германий равномерно распределен в приповерхностной области 5 - 8 нм с концентрацией 50 – 80 % ат. При осаждении из газофазной (GeH_4) среды, поверхность НК состоит преимущественно из германия (около 90 % ат. на глубине 1 – 2 нм), а основной объем островка из кремния.

Практическая ценность

Разработанные в ходе выполнения работы подходы (методики) могут быть перенесены на локальные исследования состава других поверхностных микро- и нанообъектов. Так, на оборудовании, на котором производились исследования в данной работе, уже изучается состав каплеобразных дефектов на поверхности магнитных структур Ge:Mn/GaAs и Si:Mn/GaAs, полученных методом импульсного лазерного осаждения, и нанозерен хрома, выделяющихся на границе зерен в сплавах CuCr при их отжиге. Метрологические аспекты такие, как определение пространственного разрешения методов РЭМ/СОМ, также перенесены на другие полупроводниковые и металлические материалы и структуры.

Полученные результаты по профилям распределения можно сопоставить с оптическими и электронными свойствами гетероструктур GeSi, изученными такими методами, как фотолюминесценция (ФЛ), фотопроводимость на барьере полупроводник – электролит (ФПЭ) и др., после чего могут быть выработаны научно-обоснованные подходы к формированию структур с наилучшими свойствами.

По материалам диссертации обновлен курс лекций, читаемых студентам пятого курса и магистрантам первого года обучения физического факультета ННГУ "Методы диагностики и анализа микро- и наносистем". Поставлена лабораторная работа для студентов, слушающих данный курс "Исследование состава полупроводниковых структур методами электронной оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии".

Положения, выносимые на защиту

1. Распределение концентрации германия в нанокластерах Ge_xSi_{1-x} неравномерно. Наибольшая концентрация германия наблюдается вблизи поверхности и затем быстро спадает к основанию нанокластера.

2. Распределение концентрации германия в нанокластерах, выращенных методом молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ), отличается от распределения в нанокластерах, выращенных методом сублимационной молекулярно лучевой эпитаксии кремния с газофазным источником германия – GeH_4 (СМЛЭГ). В случае СМЛЭГ германий сосредоточен в тонком (~ 2 нм) приповерхностном слое нанокластера, где его концентрация достигает 90 % ат. В случае МЛЭ концентрация германия в приповерхностном слое нанокластера составляет 50 – 70 % ат. и начинает спадать на глубинах 5 – 8 нм.

3. Метод сканирующей оже-микроскопии с диаметром электронного зонда 20 нм позволяет определять состав германиево-кремниевых структур с поверхностными самоорганизованными нанокластерами Ge_xSi_{1-x} с латеральным разрешением не хуже 80 нм.

4. На защиту выносятся методика определения латерального разрешения методов сканирующей оже-микроскопии и растровой электронной микроскопии с использованием ромбических тестовых структур, созданных путем фотолитографии и плазменного травления.

Личный вклад автора

Автором была разработана методика локального анализа самоорганизованных нанокластеров GeSi/Si методом сканирующей электронной микроскопии совместно с профилированием структур по глубине травлением ионами аргона. Исследования методом РЭМ/СОМ и АСМ выполнены автором. Структуры для исследования были выращены А.В. Новиковым (ИФМ РАН), В.Г. Шенгуровым (НИФТИ ННГУ), В.Ф. Дряхлушиным (ИФМ РАН), В.В. Роговым (ИФМ РАН), Б.Н. Звонковым (НИФТИ ННГУ). Редактирование текста диссертации, дополнительные обсуждения результатов проводились совместно с проф. Д.А. Павловым. Планирование исследований и анализ полученных данных проводился совместно с проф. Г.А. Максимовым.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на тринадцатой, четырнадцатой и пятнадцатой международных конференциях "Microscopy of Semiconducting Materials" (Кэмбридж, Оксфорд, Великобритания, 2003, 2005, 2007 гг.), двадцать седьмой международной конференции по физике полупроводников (Флагстаф, США, 2004 г.), пятнадцатом российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам (г. Черноголовка, 2007 г.), двадцать второй российской конференции по электронной микроскопии (г. Черноголовка, 2008 г.), всероссийских конференциях "Нанозифика и нанозлектроника" и "Нанозфотоника" (г. Н. Новгород, 2004, 2005), международном рабочем совещании "Сканирующая зондовая микроскопия" (г. Н. Новгород, 2004 г.), двенадцатой конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (г. Н.Новгород, 2004), шестой российской конференции по физике полупроводников (г. С.-Петербург, 2003 г.), первой и второй всероссийских конференциях "Аналитические приборы (2002, 2004 гг.), четвертой и пятой всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и нанозлектронике (г. С.-Петербург, 2002, 2003 гг.), 9 нижегородской сессии молодых ученых (г. Н. Новгород, 2004).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 22 научных работы: 5 статей и 17 публикаций в материалах конференций.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включая 91 рисунок. Список цитируемой литературы включает 81 наименование, список работ автора по теме диссертации содержит 22 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы. Приводятся выносимые на защиту положения, а также представлены сведения о структуре диссертации.

В **первой главе** рассмотрены литературные данные по формированию самоорганизованных нанокластеров GeSi/Si, необходимые для понимания того, каким образом ростовой процесс влияет на свойства гетеронаноструктур на основе германия-кремния и, в первую очередь, на их состав. Также рассматривается влияние состава нанокластеров GeSi на зонную структуру, спектр и оптические свойства таких наносистем. Обсуждается состояние проблемы исследования состава наноструктур с нанометровым разрешением. Сопоставлены современные аналитические методы для локального анализа, такие, как просвечивающая электронная микроскопия с аналитическими приставками для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов. Рассмотрены методы вторично-ионной масс-спектрометрии с фокусированным зондом, ближнепольной сканирующей оптической микроскопии и др. Обсуждены их разрешающая способность, чувствительность, достоинства и недостатки указанных методов по сравнению с методом сканирующей оже-микроскопии, применяющимся в данной работе. В результате обосновывается выбор метода СОМ, как мощного аналитического инструмента, способного решать проблему изучения состава отдельных нанокластеров GeSi.

Во **второй главе** рассмотрена методика проведения исследований методом сканирующей оже-микроскопии. Этот метод является комбинацией методов электронной оже-спектроскопии и растровой электронной микроскопии. Ввиду физических ограничений на глубину выхода характеристических оже-электронов (она составляет несколько монослоев) ЭОС представляет собой метод для анализа поверхности образца. В современных растровых электронных микроскопах диаметр электронного зонда составляет единицы нанометров. При возбуждении оже-электронов с таким зондом возможно проведение локального элементного анализа поверхности с латеральным разрешением, лишь немного превышающим это значение. Подробное описание способов применения этих методов необходимо для понимания возможностей сканирующей оже-микроскопии в изучении состава самоорганизованных наноструктур GeSi.

Рассмотрена аппаратная часть метода электронной оже-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и сканирующей оже-микроскопии. Эксперименты были выполнены на оборудовании производства немецкой компании Omicron Nanotechnology GmbH, сверхвысоковакуумном комплексе Multiprobe S™ в Научно-образовательном центре "Физика твердотельных

наноструктур". Давление остаточных газов вакуумного комплекса было менее 10^{-10} мбар, что позволяло избавляться от сигналов адсорбированного и оксидного слоя. В системе предусмотрена возможность быстрой смены загруженных образцов ("карусель" имеет шесть мест), что позволяет сравнивать полученные спектры с калибровочными образцами (в качестве материала калибровочного образца для методов РФЭС и ЭОС применялось серебро).

Аналитическая часть системы включает полусферический анализатор энергий, высокоточный источник электронов с энергией 0.2 – 5 кэВ, током до 10 мкА и диаметром пучка 1-10 мм. Сканирующая электронная пушка с ускоряющим напряжением до 25 кэВ, током до 100 нА, диаметром зонда ~20 нм, с термоэмиссионным полевым катодом, используется для возбуждения вторичных (также и оже-) электронов при локальном анализе методом электронной оже-спектроскопии. Источник ионов Ag^+ применяется для очистки поверхности и профилирования структур по глубине путем послойного ионного травления (энергия ионов 0.2 – 5 кэВ, ток ионов до 10 мкА, диаметр ионного пучка ~20 мм).

Полусферический анализатор энергий ПСА состоит из двух частей: первая - полусферический концентрический анализатор и вторая – колонна с системой электростатических линз, позволяющая изменять площадь сбора электронов при помощи линз. Для применяющегося ПСА диаметр области, откуда отбирались вторичные электроны, составляет 1 - 5 мм. Детекторами являются пять канальных вторично-электронных умножителей (ВЭУ). ПСА имеет два режима работы: 1) режим постоянного задерживающего потенциала, когда относительное разрешение по энергии остается постоянным, и 2) режим постоянной энергии пропускания, в котором сохраняется абсолютное разрешение во всех диапазонах шкалы энергий.

Рассмотрение принципа работы полусферического анализатора кинетических энергий электронов дает представление о пределе разрешающей способности анализатора по энергии. Описание способа получения карты распределения элементов по поверхности структуры объясняет, каким образом определяется пространственное разрешение метода сканирующей оже-микроскопии.

Третья глава посвящена развитию методики сканирующей оже-микроскопии с точки зрения ее применения к изучению германиево-кремниевых структур с самоорганизованными островками. Приведены характеристики аппаратуры метода сканирующей оже-микроскопии и рассмотрено влияние различных факторов на пространственное разрешение метода. Основной задачей данного этапа работы было определение параметров измерительной аппаратуры для выбора оптимальных режимов работы при исследовании структур GeSi.

В *первом параграфе* экспериментально были определены характеристики анализатора при различных заданных параметрах для выбора режима, соответствующего задаче локального анализа структур, содержащих

Ge, Si, O и C. Оже-линии, лежащие в интервале низких кинетических энергий (30 – 150 эВ), всегда накладываются на интенсивный пик "истинных" вторичных электронов. LMM-линия кремния находится на энергии 92 эВ, поэтому выбор оптимальных параметров анализатора в данном случае несколько усложняется. Несмотря на то, что режим постоянного задерживающего потенциала выглядит предпочтительнее с точки зрения получения более выраженного пика кремния, при этом значительно усложняется процедура количественного анализа. Это происходит ввиду того, что в данном режиме сохраняется относительное разрешение по энергии, а абсолютное разрешение изменяется для различных значений энергии. В результате был выбран режим постоянной энергии пропускания, несмотря на то, что фоновый сигнал в той области, где проявляется сигнал LMM-линии кремния (92 эВ), достаточно сильный. Как оказалось, в этом режиме линия кремния достаточно просто разлагается на суперпозицию функций Гаусса и Лоренца, при этом снимается сложность с количественным анализом.

Во *втором параграфе* описана оригинальная методика определения реального пространственного разрешения прибора с использованием специально изготовленных тестовых структур. Дизайн тестовых образцов и их изготовление были выполнены в ИФМ РАН н.с. В.Ф. Дряхлушиным, н.с. В.В.Роговым и вед. инж.-технологом А.Ю.Климовым. Для создания тестовых структур наносились последовательно 2 слоя из разных материалов, исходя

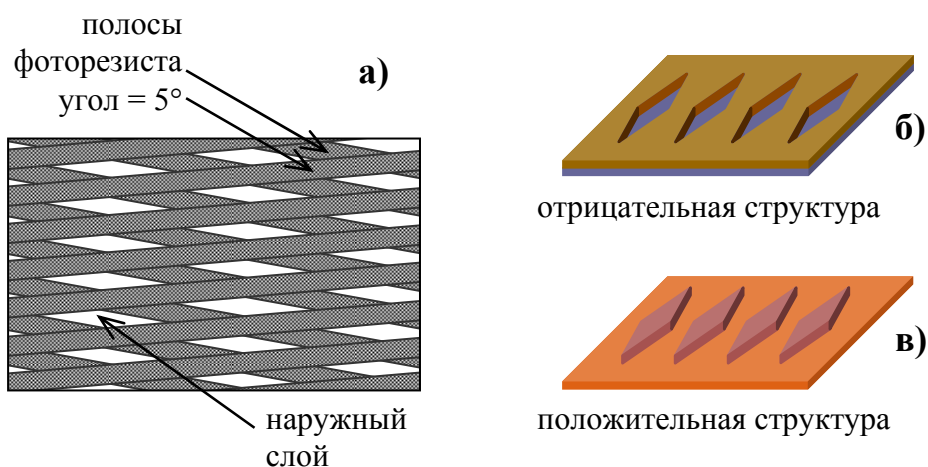


Рис. 1. Схема изготовления тестовой структуры для определения латерального разрешения методов РЭС/СОМ.

из того, какие структуры будут исследоваться в дальнейшем. Для металлов использовался метод магнетронного распыления, для полупроводниковых материалов молекулярно-лучевая или газофазная эпитаксия. Толщина слоев варьировалась от нескольких нанометров до десятков нанометров. После этого на поверхность образца наносились ряды полос из фоторезиста под малым углом (~5°) друг к другу и производилось плазменное травление (Рис. 1 а). В зависимости от того, какой тип тестов был необходим "отрицательный" (ромбовидные области протравливаются до второго слоя,

Рис. 1 б) или "положительный" (область вокруг ромбов протравливается до второго слоя, Рис. 1 в), алгоритм нанесения и травления различался. Скорость плазменного травления контролировалась по АСМ измерениям глубины.

Первоначально, методика определения латерального разрешения была опробована на тонких металлических пленках хрома и никеля. Тестовые образцы хром на никеле были "отрицательными", т.е. сверху был слой хрома, протравленный до никеля (Рис. 2).

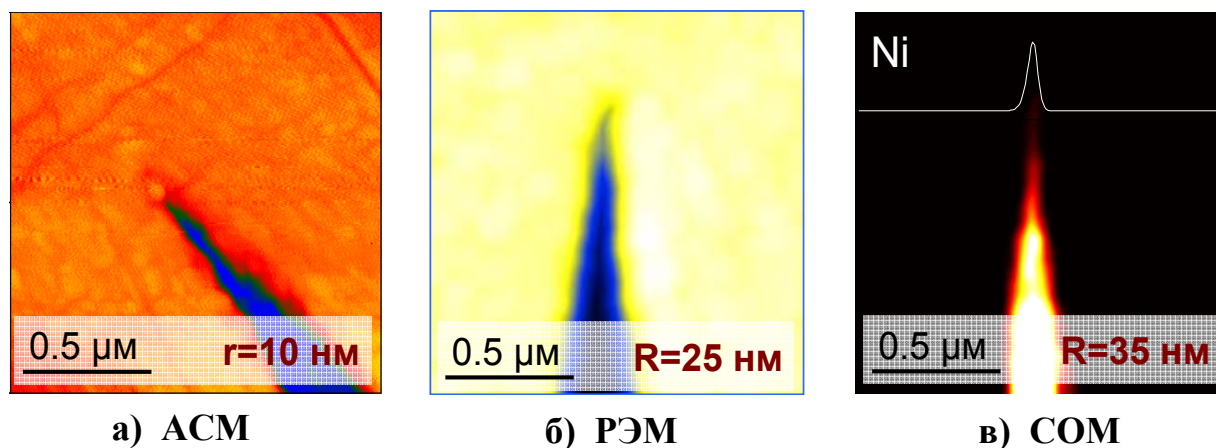


Рис. 2. АСМ (а), РЭМ (б) и СОМ (в)

изображения вершины ромба для структур Cr/Ni.

Радиус закругления вершины ромба по данным измерений методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) составил 10 нм. В режиме растровой оже-микроскопии разрешение, измеренное как полуширина на полувысоте линии, составило 25 нм. Разрешение в режиме сканирующего оже-микроскопа определялось по построенной карте распределения никеля и составило 35 нм.

Тестовые структуры германий на кремнии были положительными. Радиус закругления вершины ромба по АСМ-измерениям составил 30 нм, разрешение в режиме РЭМ составило 50 нм и, при маппировании в линии германия, латеральное разрешение было 80 нм. Для реальных германий-кремниевых наноструктур разрешение в двух режимах соответствует полученному на тесте. Ухудшение разрешения для полупроводниковых структур связано с наличием неоднородного заряда на поверхности. Например, для структур на основе индий-галлий-мышьяк, где велика плотность поверхностных состояний, приводящих к более интенсивной зарядке поверхности, пространственное разрешение оказывается еще хуже.

Проблема локального анализа полупроводниковых образцов, связанная со смещением и дефокусировкой электронного зонда, возникает, как было сказано выше, вследствие неоднородного заряда на поверхности. В разработанной нами методике эта проблема решалась путем многократной записи спектра в выбранной точке с малым временем накопления и

корректировкой положения зонда. Методом РЭМ на поверхности идентифицируется интересующий нас объект, затем электронный зонд устанавливается в точку, где будет проводиться элементный анализ, после чего записываются спектральные линии в заданных интервалах энергий, соответствующих компонентам исследуемого образца. Далее прибор снова переключается в режим растровой электронной микроскопии и получается РЭМ-изображение. Если сдвиг и дефокусировка электронного зонда велики, то записанный спектр выбраковывается, а затем экспериментальным путем подбирается время записи спектра, с учетом того, чтобы зонд за это время оставался в необходимой точке поверхности. Если зонд остается на месте, то спектр записывается и эксперимент повторяется, возможно, с некоторой коррекцией положения пучка. После нескольких таких итераций (10 - 20 в зависимости от времени записи спектра) спектры усредняются. Многократная запись спектра в одной точке позволяет достичь высокого отношения сигнал/шум.

В *третьем параграфе* идет речь о количественном определении состава наноструктур методом SOM. Для определения концентрации германия и кремния в нанокластерах был применен метод градуировочной характеристики. В данной работе выбор этого способа определения концентрации привел не только к более точному определению процентного содержания германия и кремния в nanoостровках, но и к пониманию влияния окисидирования на состав приповерхностных слоев, т.к. интенсивности оже-линий германия (KLL) и, в особенности, кремния (LMM), сильно зависят от присутствия оксидных состояний этих элементов.

Градуировочная характеристика, представленная на рисунке 3 была построена с использованием эталонных образцов с известной концентрацией германия и кремния. Линии на ней соответствуют различным глубинам травления, что позволяет получить информацию о концентрации компонентов в оксидном слое при изучении реальных наноструктур. Было сделано предположение о том, что соотношение концентраций германия и кремния в объеме материала справедливо и для оксидного слоя. Послойное травление производилось с использованием источника ионов Ag^+ с энергией 1 кэВ. По оси ординат была отложена не абсолютная интенсивность линии германия, измеряемая током вторичных электронов на данной энергии, а относительная (приведенная) интенсивность $I_{Ge}/(I_{Ge}+I_{Si})$. Такой

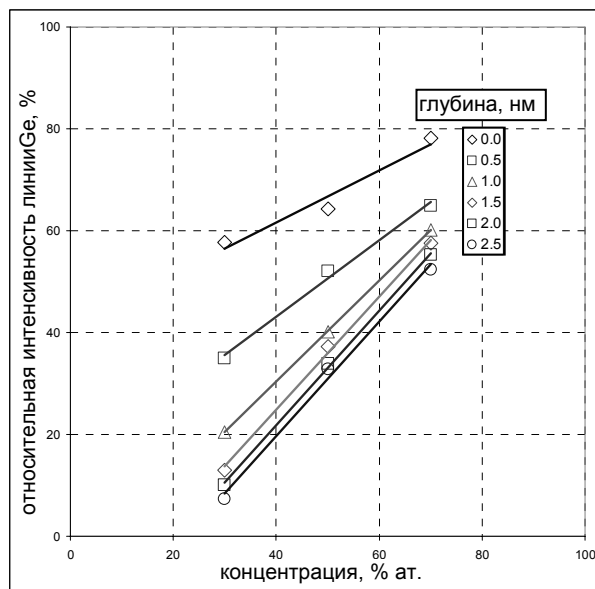


Рис. 3. Градуировочная характеристика

подход позволяет более точно определять концентрации компонентов, так как относительная интенсивность не будет зависеть от изменения абсолютной интенсивности каждого из компонентов. Абсолютная же интенсивность может изменять свои значения от эксперимента к эксперименту, вследствие многих причин таких, например, как: изменение положения образца относительно источника излучения и относительно фокуса анализатора энергий, изменение плотности тока первичного пучка, нестабильность питания источника электронов и детектора и т.д. Видно, что по мере стравливания оксидного слоя, наклон перестает изменяться, что свидетельствует об исчезновении оксидной формы линии германия и кремния (преимущественно).

В *четвертом параграфе* исследуется влияние ионного травления на изменение морфологии поверхности германиево-кремниевых структур с наноструктурами и обосновывается выбор оптимальных параметров источника ионов аргона. Перед проведением послойного анализа проводилась юстировка положения ионного пучка и электронного зонда относительно фокуса анализатора. Необходимость позиционирования электронного зонда точно в центр кратера травления обуславливается меньшим расплыванием профиля распределения концентрации по глубине. Для определения центра кратера травления применялась многослойная структура со слоями молибден - карбид бора (Mo/B₄C). После травления такой структуры в РЭМ наблюдались кольца, соответствующие разному материалу и было возможно определить центр кратера травления.

Выбирался оптимальный режим распыления ионным пучком. Для определения оптимального ускоряющего напряжения было выполнено профилирование структуры со слоем германий-кремний, содержащей германий в слое на уровне 25-30 % ат. Были найдены глубины перемешивания для двух энергий ионов. Была определена скорость ионного травления для энергии ионов 1 000 эВ по профилю концентрации структуры с чередующимися слоями Si/Ge_{0,4}Si_{0,6}, составившая 0.4 нм/мин.

АСМ-исследование топографии поверхности наноструктур GeSi после окончания измерений состава, т.е. после проведенного ионного травления на нужную глубину, показало, что выбранный режим ионного распыления не приводит к существенным искажениям геометрии островков. Это позволяет говорить о том, что, действительно, при ионном травлении происходит послойный анализ нанокластеров.

В **четвертой главе** приводятся параметры роста исследуемых структур и различные геометрические характеристики нанокластеров. В основной части представлены профили распределения германия по глубине нанокластеров, выращенных различными методами молекулярно-лучевой эпитаксии при различных параметрах ростового процесса.

Нанокластеры GeSi были выращены двумя методами молекулярно-лучевой эпитаксии (Рис. 4). При этом в обоих случаях сначала на высоколегированную подложку кремния осаждался буферный слой и затем

осаждался германий. Часть наноструктур была выращена методом классической молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В этом методе в качестве независимых источников используются кристаллы кремния и германия, нагреваемые электронным пучком до температуры эффективной сублимации и температуры испарения соответственно. Таким образом выращивались два типа островков. Куполообразные (dome) нанокластеры выращивались при температуре подложки 750°C , имели поверхностную плотность $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$, среднюю высоту $\sim 25 \text{ нм}$ и средний диаметр $\sim 125 \text{ нм}$

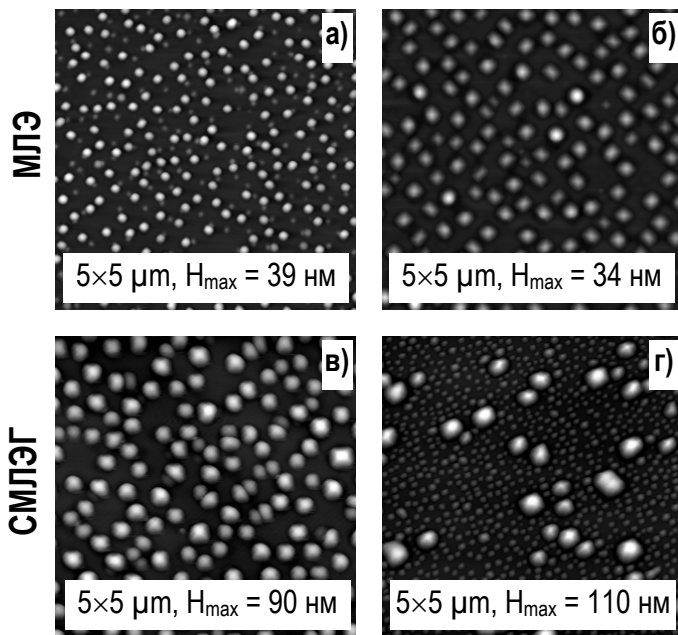


Рис. 4. Топография образцов, выращенных методом классической МЛЭ (а, б) и СМЛЭГ (в, г).

(Рис. 4 а). Некоторые структуры были зарощены тонким (0.8 нм) покровным слоем кремния для изучения профилей распределения в образцах, параметры которых приближены к исследуемым фотоэлектрическими и оптическими методами, и которые потенциально будут применяться в конечных устройствах. Пирамидальные (hut) островки (Рис. 4 б) создавались при температуре 700°C , имели поверхностную плотность $\sim 7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, среднюю высоту $\sim 30 \text{ нм}$ и средний диаметр $\sim 300 \text{ нм}$. Также некоторые нанокластеры были покрыты тонким (2.5 нм) слоем кремния.

кремния.

Другим методом выращивания была сублимационная молекулярно-лучевая эпитаксия кремния с газофазным источником германия – GeH_4 (СМЛЭГ). При этом кремниевый источник нагревался до температуры эффективной сублимации ($\sim 1350^{\circ}\text{C}$) прямым пропусканием тока. Осаждение германия производилось при температуре от 600°C до 700°C . На поверхности получаемых таким методом структур наблюдались массивы островков с латеральными размерами 200 – 600 нм, высотой 20 – 60 нм и поверхностной плотностью $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. (Рис. 4 в, г).

На рисунке 4 приведены наиболее характерные (типичные) топограммы наноструктур GeSi/Si , полученные тем и другим методами. Сравнивая их, можно видеть, что наноструктуры, выращенные методом классической МЛЭ, имеют меньший размер и распределение по размерам кластеров более однородно. Помимо стандартных островковых гетероструктур GeSi/Si были исследованы структуры, имеющие некоторые особенные условия роста. Так, в методе СМЛЭ часть структур была выращена подачей германия из GeH_4

вместе с кремнием из сублимационного источника (Рис. 4 г). Кроме того, методом МЛЭ помимо поверхностных нанокластеров выращивались островки, покрытые сверху тонким (1-2 нм) слоем кремния.

Во *втором параграфе* обсуждаются полученные профили распределения концентрации германия по глубине анализируемого слоя.

На рисунке 5 представлены профили распределения концентрации германия в НК и между НК для структур, выращенных методом классической молекулярно-лучевой эпитаксии, и структур, выращенных сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в среде германа.

Концентрация германия максимальна на поверхности наноостровка и затем спадает к его основанию. Основание НК состоит, преимущественно, из кремния. Данный факт объясняется тем, что в процессе самоформирования нанокластера в нем возникают упругие напряжения [6] (вокруг основания и в вершине), которые приводят к перераспределению кремния и германия. Кремнию становится выгодным перейти из материала буферного слоя в островок. В работе [7] было показано с помощью метода численного моделирования (Монте-Карло), что энтропия наноостровка понижается, когда германий преимущественно расположен вблизи поверхности НК. Значения упругих напряжений различны для островков с различной геометрией, поэтому будут различаться и профили распределения концентрации компонентов. Рассмотрим подробнее, каким образом изменяется распределение германия в островке при различных геометрических параметрах НК (т.е. при различных условиях их роста).

Структуры, представленные на рисунке 5 (а) и (б), имеют различную форму нанокластеров: в первом случае форма кластера куполообразная, во втором случае пирамидальная. Исходя из полученных профилей, распределение германия по глубине пирамидальных НК носит более плавный характер, нежели в куполообразных. Наибольшее количество германия присутствует в приповерхностном слое толщиной ~8 нм, где его концентрация составляет ~50 % ат. Это, по-видимому, связано с тем, что направление и величина упругих напряжений в пирамидальных НК таково, что кремний и германий распределяются относительно однородно по всей глубине нанокластера. В куполообразных островках концентрация германия в приповерхностной зоне ~4 нм выше и составляет ~70 % ат., и затем более резко, чем в случае hut-кластеров, спадает к основанию. Это свидетельствует о больших значениях упругих напряжений, направленных к вершине НК.

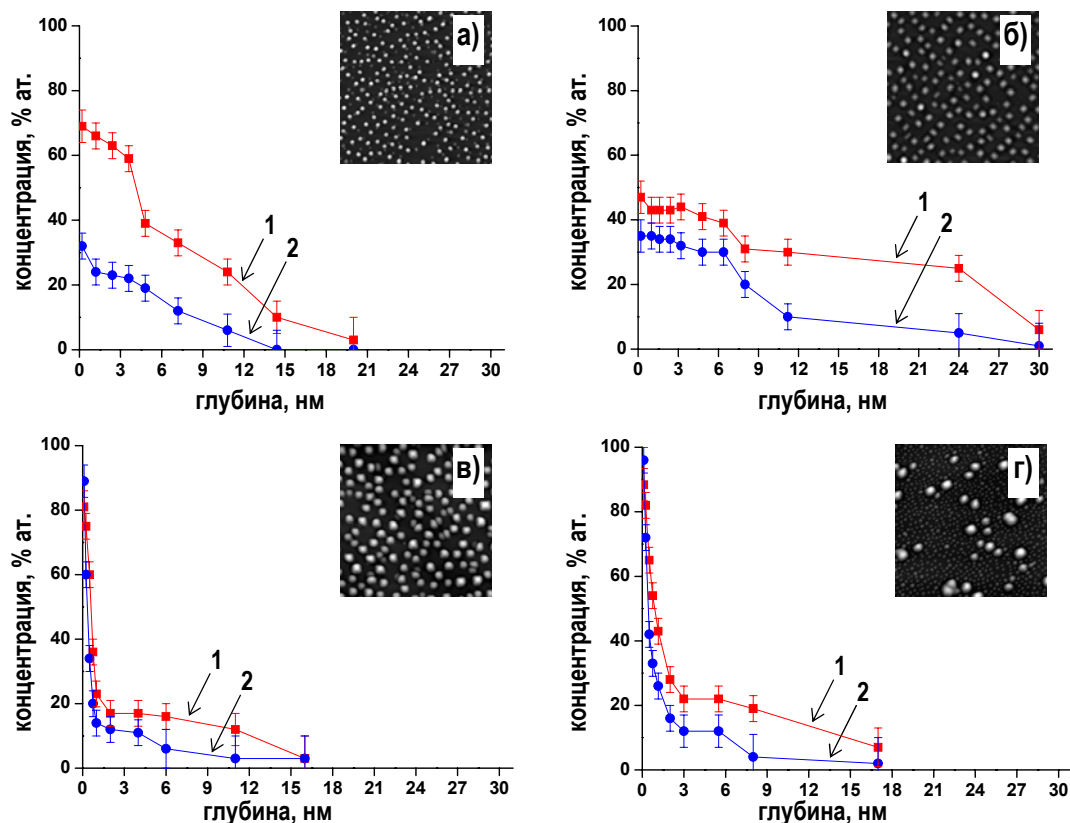


Рис. 5. Профили распределения концентрации германия в НК (1) и между НК (2) для структур выращенных различными методами МЛЭ. Индексы а), б), в) и г) соответствуют этим же индексам на рис. 3.

Из сопоставления профилей распределения германия по глубине НК не было выявлено каких-либо заметных отличий в распределении германия по глубине поверхностных нанокластеров и нанокластеров, зарощенных тонким (1-2 нм) покровным слоем кремния. Заращивание НК не привело к изменению распределения компонентов в нанокластере, так как заращивание производилось при низкой температуре подложке (45°C), предварительно остуженной после выращивания поверхностных нанокластеров в течение 80 минут. Сходные профили распределения наблюдались как для dome- так и для hut-кластеров.

В нанокластерах, выращенных МЛЭ с осаждением германия из газофазного источника GeH_4 (СМЛЭГ), наблюдается принципиально другое распределение германия по глубине НК. Максимальная концентрация германия наблюдается вблизи приповерхностного слоя глубиной 2-3 нм и его концентрация достигает 90 % ат. Из рисунка 5 (в, г) также видно, что спад концентрации германия значительно более резкий, чем в случае НК, выращенных классическим методом МЛЭ. При пиролизе GeH_4 в методе сублимационной МЛЭ в среде германа на поверхности выращиваемой структуры присутствуют атомы водорода. При осаждении молекулы германа, атом водорода, находящийся в связи с поверхностными атомами Ge или Si, соединяется с атомом водорода молекулы GeH_4 и выделяется в виде

молекулярного водорода. Германий при этом образует тонкий слой (~ 1 - 2 нм) на поверхности структуры. В совокупности с тем, что постоянно за счет наличия упругих напряжений в нанокластере происходит подкачка кремния из материала подложки, германий находится лишь на поверхности нанокластера. При изучении состава НК по глубине анализируется не весь островок, а лишь объем, определяемый диаметром электронного зонда (Рис. 6). На всех профилях распределения видно, что германий расположен вблизи приповерхностной области, и на некоторой глубине (2 - 8 нм), которая зависит от метода создания структур GeSi и параметров ростового процесса, наблюдается резкий спад концентрации германия. На всех профилях на рисунке 5 можно выделить две области: область вблизи поверхности и область после резкого спада значения концентрации германия. Для наглядного сравнения распределения германия в нанокластерах, полученных двумя методами МЛЭ при различных условиях ростового процесса, в таблице 1 приведены значения концентраций на различных глубинах НК. Буквенные индексы в заголовках столбцов соответствуют таковым на рисунке 5.

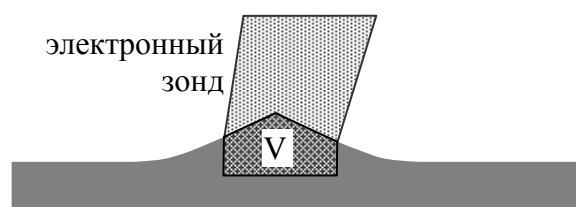


Рис. 6. Анализируемый объем НК

Таблица 1. Параметры НК, выращенных двумя методами МЛЭ при различных условиях роста.

	МЛЭ		СМЛЭГ	
	dome (а)	hut (б)	осаждение Ge (в)	осаждение Ge и Si (г)
S_i , нм · % ат.	530	850	350	250
$\%_{ns}$, %	60	40	30	45
$C_i^{average}$, % ат.	30	30	20	15
$C_{ns}^{average}$, % ат.	55	45	70	55

где:

S_i – общая площадь под профилем;

$\%_{ns}$ – процент германия, содержащийся вблизи поверхности НК, от общей площади под профилем;

$C_i^{average}$ – средняя концентрация Ge на всей измеренной глубине;

$C_{ns}^{average}$ – средняя концентрация Ge вблизи поверхности НК.

Из таблицы 1 следует, что количество германия, которое определяется общей площадью под профилем, оказывается максимальным в пирамидальных (hut) нанокластерах, при этом концентрация Ge в приповерхностной области НК больше в случае куполообразных (dome)

кластеров, где около 60 % всего германия находится вблизи поверхности НК. Средняя концентрация германия для куполообразных и пирамидальных НК, выращенных методом классической МЛЭ совпадает. При выращивании островковых структур методом МЛЭ с осаждением германия из газовой фазы средняя концентрация германия в НК значительно ниже (около 20 % ат), и германий сосредоточен преимущественно в тонком (2 нм) поверхностном слое островка, где его средняя концентрация достигает 75 % ат. Выращивание структуры с индексом (г – правая колонка) производилось методом СМЛЭГ путем одновременной подачи кремния из сублимационного источника и германия из GeH_4 . Из профилей на рисунке 5 и из таблицы 1 видно, что существенных отличий в распределении германия по глубине от структур, выращиваемых подачей только германия, не наблюдается. Это свидетельствует о том, что существует равновесное распределение германия для островков такой геометрии (т.е. для определенных режимов роста в методе СМЛЭГ).

Также приведены профили распределения концентрации германия по глубине для различных образцов с учетом эффекта размытия профиля

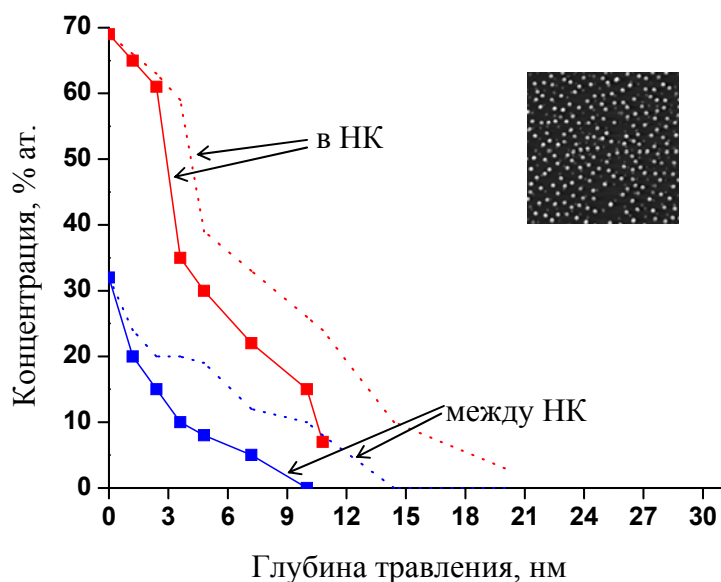


Рис. 7. Профиль распределения концентрации германия в НК и между НК с учетом глубины ионного перемешивания

вследствие влияния ионного распыления. Была проведена деконволюция (обратная свертка) исходных профилей с функцией, которая была получена из измерения профиля распределения концентрации германия на гетерогранице $\text{Si}/\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$. Примеры получившихся после деконволюции профилей распределения германия по глубине нанокластера и области между островками приведены на рис. 7. Пунктирными линиями показаны профили до проведения деконволюции и сплошными — после. Ионное распыление приводит к размытию профиля. В действительности, преимущественное расположение германия у поверхности нанокластеров будет выражено сильнее с учетом перемешивания в процессе ионного распыления.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Сопоставлены различные методы для локального исследования состава наноструктурированных твердотельных систем. Выявлены преимущества и недостатки таких методов, как просвечивающая электронная микроскопия,

вторично-ионная масс-спектрометрия и др., относительно метода сканирующей оже-микроскопии, применяющегося в данной работе.

2. Показаны пути усовершенствования метода СОМ в применении к исследованию самоорганизованных наноструктур на основе германия и кремния. Исследована возможность локального элементного анализа отдельных нанокластеров GeSi методом сканирующей оже-микроскопии на сверхвысоковакуумном комплексе Omicron Multiprobe S.

3. Определены характеристики методов ЭОС, РЭМ и СОМ такие, как: разрешение по энергии, пространственное разрешение, скорость травления, глубина ионного перемешивания и найдены оптимальные режимы работы оборудования. Выработана методика юстировки источника ионов и электронов относительно фокуса полусферического анализатора энергий электронов. Построены градуировочные характеристики, предложен способ устранения эффекта зарядки поверхности и влияния ионной бомбардировки на размытие профиля распределения концентрации по глубине. Найден режим ионного травления, не изменяющий существенно геометрию самоорганизованных кластеров.

4. Использование разработанной методики сканирующей оже-микроскопии позволило провести изучение состава отдельных нанокластеров и определить содержание германия и кремния в островках, созданных путем самоорганизации двумя эпитаксиальными методами при различных условиях роста.

5. Определены закономерности в поведении профилей распределения элементов по глубине нанокластеров. Выявлены следующие особенности для островков, выращенных методом классической молекулярно лучевой эпитаксии. Концентрация германия в приповерхностной области (~5 нм) куполообразных кластерах на 10 – 20 % ат. выше, нежели в пирамидальных НК. Распределение концентрации германия в hut-кластерах более равномерно, что особенно заметно по поведению профилей на глубинах до ~9 нм. Нанесение покровного слоя кремния толщиной в единицы нанометров не приводит к существенному изменению профиля, что связано с низкой температурой выращивания слоя кремния (45°C) и предварительным охлаждением выращенных поверхностных нанокластеров в течение 80 мин.

6. Основная особенность на профилях распределения концентрации в островках, выращенных методом СМЛЭ в среде германа – это высокая концентрация германия на поверхности кластеров. При пиролизе GeH₄ в методе сублимационной МЛЭ в среде германа на поверхности выращиваемой структуры присутствуют атомы водорода. При осаждении молекулы германа, атом водорода, находящийся в связи с поверхностными атомами Ge или Si, соединяется с атомом водорода молекулы GeH₄ и выделяется в виде молекулярного водорода. Германий при этом образует тонкий слой (~ 1 - 2 нм) на поверхности структуры. В совокупности с тем, что постоянно за счет наличия упругих напряжений в нанокластере происходит подкачка кремния из материала подложки, германий находится

лишь на поверхности нанокластера. Малое количество германия в глубине островка объясняется, как и в случае осаждения классической МЛЭ, подкачкой кремния из материала подложки для релаксации упругих напряжений в нанокластере.

7. Численно произведена обратная свертка полученных профилей распределения концентрации германия по глубине нанокластера с функцией найденной экспериментально из заранее известного профиля распределения концентрации германия на гетерогранице Si/Ge_{0.3}Si_{0.7}. Это позволило учесть вклад ионного перемешивания, которое приводит к размытию реального профиля.

Список цитированной литературы

- [1] Masini, G. Si based optoelectronics for communications / G. Masini, L. Colace, G. Assanto // *Mat. Sci. Eng. B.* - 2002. - Vol.89. - P.2-9.
- [2] Леденцов, Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг // *ФТП.* - 1998. - В. 32. - С. 1-14.
- [3] Pavesi, L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? / L. Pavesi // *J. Phys. Cond. Mat.* - 2003. - Vol. 15. - P. R1169-R1196
- [4] Z.F. Krasil'nik, A.V. Novikov // *Physics – Uspekhi.* - 2000. - Vol. 170. - P. 338-342.
- [5] O.P. Pchelyakov, Yu.B. Bolkhovityanov, A.V. Dvurechenskii, L.V. Sokolov, A.I. Nikiforov, A.I. Yakimov, B. Voigtländer // *Semicond.* - 2000. - Vol. 34. - P. 1229-1247.
- [6] Nenashev, A.V. Spatial distribution of elastic Deformations in Ge/Si structures with quantum dots / A.V. Nenashev, A.V. Dvurechenskii // *JETP.* - 2000. – Vol .91, N. 3. - P. 497.
- [7] Megliorato, M.A. Optimization of the optical emission of bilayers of quantum dots / M.A. Megliorato, P. Navaretti, D.J. Norris, S.L. Liew, A.G. Cullis, H-Y. Liu, M.J. Steer, M. Hopkinson // *Microscopy of Semiconducting Materials: Proc.Int.Conf. Cambridge, UK, March 31 – April 5. 2003.* - P. 99-102.

Список публикаций автора по теме диссертации

- A1 Максимов, Г.А. Локальный анализ нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии / Г.А. Максимов, Д.Е. Николичев, Д.О. Филатов // *Нано- и микросистемная техника.* - 2005. - № 5. - С. 9-13.
- A2 Гайкович, К.П. Деконволюция изображений в сканирующей Оже-микроскопии и в сканирующей электронной микроскопии/ К.П. Гайкович, В.Ф. Дряхлушин, Д.Е. Николичев // *Нано- и микросистемная техника.* - 2005. - № 5. - С. 30-33.
- A3 Максимов, Г.А. Фотоэлектрические свойства и электролюминесценция p-i-n диодов на основе гетероструктур с самоорганизованными нанокластерами GeSi/Si / Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Д.О. Филатов, М.В. Круглова, С.В. Морозов, Д.Ю. Ремизов, Д.Е. Николичев, В.Г. Шенгуров // *ФТТ.* - 2005. - Т. 47, В. 1. - С.2 6.
- A4 Gaikovich K.P. Deconvolution of Auger Spectroscopy and Electron Microscopy Images / K.P. Gaikovich, V.F. Dryakhlushin, D.E. Nikolichev // *Physics of Low Dimensional Structures.* - 2004. - V. 1/2. - P. 91.
- A5 Maximov G.A. Composition Analysis of Single GeSi/Si Nanoclusters by Scanning Auger Microscopy / G.A. Maximov, Z.F.Krasil'nik, A.V.Novikov, V.G.Shengurov, D.O.Filatov. D.E.Nikolitchev, V.F.Dryakhlushin, K.P.Gaikovich. // *Nanophysics, Nanoclusters, and Nanodevices*, Ed. by Kimberly S. Gehar. Nova Science, New York, - 2006 - P. 87-123.

- A6 Николичев, Д.Е. Метод сканирующей оже-микроскопии для анализа твердотельных наноструктур / Д.Е. Николичев // XXII российская конференция по электронной микроскопии: докл.Российск.конф., Черноголовка, Россия 2-6 июня. - 2008. – С. 80.
- A7 Максимов, Г.А. Анализ нанокластеров GeSi/Si методом растровой оже-микроскопии / Г.А. Максимов, Д.Е. Николичев // XV российской симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам:
- A8 Г.А. Максимов, Д.Е. Николичев, Д.О. Филатов / Элементный анализ нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии. // Аналитические приборы: докл.Российск.конф., С.-Петербург, 27 июня-1 июля. – 2005. - С. 273.
- A9 Maximov, G.A. Local compositional analysis of GeSi/Si nanoclusters by scanning Auger microscopy / G.A. Maximov, D.E. Nikolitchev, D.O. Filatov // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc.Int.Conf., Oxford, UK, April 10-14. 2005. - P. 107.
- A10 Максимов, Г.А. Элементный анализ нанокластеров GeSi методом растровой Оже-микроскопии / Г.А. Максимов, Д.Е. Николичев, Д.О. Филатов, А.В. Новиков // Нанозифика и нанозлектроника: докл.Межд.конф., Нижний Новгород, 25-29 марта. 2005. - Т.2, - С. 332.
- A11 Круглова, М.В. Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктур GeSi/Si с самоорганизованными нанокластерами / М.В. Круглова, Д.О. Филатов, Д.Е. Николичев // Материалы нано-, микро и оптоэлектроники: физические свойства и применение: докл.Российск.конф, Саранск, 6-8 октября. 2004 - С. 45.
- A12 Maximov, G.A. Composition, photoelectric properties, and electroluminescence of the SiGe/Si heterostructures with self-assembled nanoclusters grown by molecular beam epitaxy with vapor Ge source / G.A. Maximov, D.O. Filatov, D.E. Nikolitchev, M.V. Kruglova, V.G. Shengurov, S.V. Morozov // 27th International Conference on the Physics of Semiconductors: Proc.Int.Conf., Flagstaff, Arizona, USA, July 26-30. 2004. - P. 228
- A13 Maksimov, G.A. Photoelectric Properties and Electroluminescence of p – i – n Diodes Based on GeSi/Si Heterostructures with Self-Assembled Nanoclusters / G.A. Maksimov, Z.F. Krasil'nik, D.O. Filatov, M.V. Kruglova, S.V. Morozov, D.Yu. Remizov, D.E. Nikolichev, and V.G. Shengurov // Nanophotonics-2004: Proc.Int.Conf., Nizhni Novgorod, Russia, May 2–6. 2004. – P.137
- A14 Gaikovich, K.P. Deconvolution of Auger Spectroscopy and Electron Microscopy Images. K.P. Gaikovich, V.F. Dryakhlushin, D.E. Nikolichev / Scanning Probe Microscopy-2004: Proc.Int.Workshop, Nizhni Novgorod, May 2-6. 2004. - P.210.
- A15 Д.Е. Николичев. Локальный элементный анализ GeSi/Si наноструктур методом растровой Оже-микроскопии / Д.Е. Николичев // НБИТТ-21: докл.Российск.конф., Петрозаводск, 2004. - С. 52
- A16 Максимов, Г.А. Исследование состава нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии. / Г.А. Максимов, Д.Е. Николичев, Д.О. Филатов, В.Г. Шенгуров // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение: докл.Российск.конф., Нижний Новгород, 31 мая – 3 июня. 2004. - С. 171.
- A17 Николичев, Д.Е. Локальный элементный анализ самоорганизованных нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии / Д.Е. Николичев, Г.А. Максимов // 9я Нижегородская сессия молодых ученых (физика, химия медицина, биология): докл.Российск.конф., Дзержинск. 2004. - С.110.
- A18 Максимов, Г.А. Определение состава нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии / Г.А. Максимов, Д.О. Филатов, Д.Е. Николичев, В.Г. Шенгуров // VI Российская конференция по физике полупроводников: докл.Российск.конф., С.-Петербург, 27-31 октября. 2003 – С. 520.

- A19 Николичев, Д.Е. Локальный элементный анализ нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии. Д.Е. Николичев, Г.А. Максимов // Пятая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике: докл.Российск.конф., С.-Петербург. 2003. – С .43.
- A20 Maximov, G.A. Local compositional analysis of self-assembled GeSi/Si nanoclusters by Scanning Auger Microscopy with nanometer lateral resolution / G.A. Maximov, D.E. Nikolitchev and D.O. Filatov // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc.Int.Conf. Cambridge, UK, March 30 - April 4. 2003. - P. 251-254.
- A21 Николичев, Д.Е. Исследование морфологии и состава нанокластеров на поверхности полупроводников AIV и AIII BV методом растровой Оже-микроскопии / Д.Е. Николичев, Д.О. Филатов // Четвертая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике: докл.Российск.конф., С.-Петербург. 2002. - С. 21.
- A22 Максимов, Г.А. Оже-спектрометр с диаметром зонда 20 нм. Определение состава нанокластеров на поверхности полупроводников AIV и AIII BV / Г.А. Максимов, Д.Е. Николичев, Д.О. Филатов // Аналитические приборы: докл.Российск.конф., С.-Петербург, 18 – 21 июня. 2002. - С. 110.