

УДК 621.382

А.А. Величко, В.А. Илюшин, Н.И. Филимонова

## Получение структур $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ методом твердофазной эпитаксии

Проведено исследование влияния режимов ТФЭ на морфологию поверхности эпитаксиальных плёнок  $\text{CaF}_2$  на поверхности  $\text{Si}(100)$  в условиях наличия микронеровностей на исходной поверхности подложек  $Z(\text{Si}) = 3$  нм. Предложен метод многостадийной ТФЭ для получения максимально гладкой поверхности  $\text{CaF}_2$ . Сделано предположение, что твердофазная эпитаксия является наиболее приемлемым способом получения максимально гладких пленок в случае резкой анизотропии свободной поверхностной энергии в материалах подложки и пленки.

**Ключевые слова:** МЛЭ, АСМ, фторид кальция, кремний, морфология поверхности, твердофазная эпитаксия.

Одним из перспективных направлений развития современной микро- и нанoeлектроники является создание приборов и структур «полупроводник на изоляторе», в том числе «кремний на изоляторе» (КНИ). Технология приборов на основе КНИ-структур составляет основу «экстремальной электроники», обеспечивающей создание материалов и приборов, функционирующих в экстремальных условиях и режимах эксплуатации, в том числе в условиях высоких (250-1000 С) температур и высоких уровней радиационных воздействий, а также для эксплуатации в системах с повышенными значениями показателей «напряжение – плотность тока» и «мощность – частота» [1]. Сегодня наиболее широкое промышленное применение имеют структуры *SIMOX*, которые получают методом ионной имплантации кислорода с последующим отжигом. Кроме высокой стоимости, одним из основных недостатков таких структур является неоднородная толщина слоя кремния из-за случайного (гауссового) распределения атомов кислорода в процессе ионной имплантации и последующего отжига [2].

Одним из вариантов создания КНИ является использование гетероэпитаксиальной системы  $\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ , где в качестве диэлектрика используется слой фторида кальция, имеющего кристаллическую решетку сходную с кремниевой и ширину запрещенной зоны 12 эВ. Эти структуры получают методом молекулярно-лучевой эпитаксии в замкнутом технологическом цикле. Однако из-за того что величина свободной поверхностной энергии у  $\text{CaF}_2$  минимальна в направлении (111), рост на поверхности (100)  $\text{Si}$  происходит по трехмерному механизму с образованием фасетированной поверхности, представляющей собой пирамиды роста высотой 20–50 нм [3]. При этом следующий эпитаксиальный слой кремния также становится неоднородным по толщине, что ограничивает приборное применение таких структур. Поэтому крайне важным является разработка технологии получения слоев  $\text{CaF}_2$  с атомарно-гладкой поверхностью. Кроме того, известно, что расположение тонкого (5–10 нм) слоя  $\text{Si}$  между слоями широкозонного диэлектрика  $\text{CaF}_2$  приводит к эффекту квантового ограничения, когда энергетический спектр в слое кремния квантуется (становится дискретным). Существуют многослойные структуры такого типа, содержащие до сотни слоев  $\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2$  [4]. Получение таких структур осуществляется последовательным напылением  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Si}$  в условиях СВВ и завершается отжигом. Тонкие структуры удаётся получить монокристаллическими, но толстые многослойные  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -структуры получают поликристаллическими [4]. Многослойные монокристаллические наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  с толщинами слоев  $d = 5\text{--}10$  нм, в которых энергетический спектр квантуется, обладают светоизлучающей способностью [5] и перспективны для использования в нанoeлектронике и нанофотонике [6]. Однако при столь малых толщинах слоёв  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Si}$  шероховатость нижележащего слоя  $\text{Si}$  может привести к резкому возрастанию дефектности вышележащего слоя  $\text{CaF}_2$  из-за анизотропии свободной поверхностной энергии этих материалов, а в многослойных структурах высота неоднородностей с каждым новым слоем катастрофически возрастает [7].

В этом случае, также как и для КНИ структур, реализация приборов нанoeлектроники и нанофотоники требует атомарно-гладких слоев  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Si}$  – по крайней мере, высота дефектов на поверхности слоя  $Z$  должна быть существенно меньше толщины этого слоя  $d$  ( $Z < 3\text{--}5$  нм). Модельные представления о процессах осаждения и поверхностной миграции атомов и молекул позволяют

предположить, что наиболее гладкими являются пленки, осажденные при низких температурах, при которых процессами поверхностной диффузии и, следовательно, коалесценции молекул в островки можно практически пренебречь. Однако при этом пленки получаются аморфными или поликристаллическими. Для получения монокристаллических пленок необходимо использовать отжиг. Толстые пленки при отжиге не удается превратить в монокристаллические слои достаточно хорошего качества. Кроме того, длительный отжиг приводит к заметной морфологической перестройке и ухудшению морфологии фторида кальция. Метод осаждения пленок при низких температурах, при которых практически отсутствует поверхностная диффузия, с последующей рекристаллизацией называется твердофазной эпитаксией (ТФЭ).

В работах [8, 9] уже были исследованы процессы роста  $\text{CaF}_2$  на подложках Si(100). Поэтому, целью данной работы было изучение морфологии поверхности плёнок  $\text{CaF}_2$ , полученных на подложках Si(100) методом твердофазной эпитаксии.

**Методика эксперимента.** Плёнки  $\text{CaF}_2$  осаждались в установке МЛЭ «Ангара» на подложках Si(100) КЭФ-5. Стандартная предэпитаксиальная обработка подложек кремния включала стадии очистки в органических растворителях, травливание окисла в HF и формирование пассивирующего окисла в  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HNO}_3$ . После загрузки подложки в модуль роста диэлектрических слоёв пассивирующий окисел удалялся отжигом при температуре  $\sim 800^\circ\text{C}$  до появления отчётливой дифракционной картины Si(100)–( $2\times 1$ ). Затем подложка охлаждалась до температуры, близкой к комнатной, RT (Room Temperature), проводилось осаждение плёнки  $\text{CaF}_2$ , после чего проводился отжиг при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Процесс кристаллизации при отжиге контролировался дифракцией быстрых электронов (ДБЭ). Время отжига выбиралось таким, чтобы на экране ДБЭ появлялись рефлексы или тяжи, соответствующие монокристаллической пленке. Типичное время отжига составляло 20–30 с.

После завершения процесса осаждения исследование морфологии поверхности структур проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT Solver P47H. Следует отметить, что для исключения артефактов, обусловленных неоднородностями молекулярного потока и температуры по площади подложки, измерения АСМ всегда проводились в точках, имеющих одинаковое конфигурационное расположение относительно устройств ростовой камеры. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов типа NSG-10, имеющих резонансную частоту 190–325 кГц. Характерное латеральное разрешение АСМ было 10–20 нм. Разрешение по направлению к нормали поверхности – 1–2 Å. При измерениях сканирование проводилось параллельно и перпендикулярно направлению базового среза подложки Si(100), т.е. вдоль направлений [110] и  $[1\bar{1}0]$ . Перед началом осаждения морфология поверхности подложек подвергалась входному контролю. Как указывалось в [12], в нашем распоряжении имелось два вида подложек: тип (А) с высотой рельефа  $Z(\text{Si}) = 3$  нм и тип (В) с  $Z(\text{Si}) = 0,7$  нм. Ранее на этих подложках были получены плёнки  $\text{CaF}_2$  различной толщины в высокотемпературном ( $750^\circ\text{C}$ ) и низкотемпературном ( $500^\circ\text{C}$ ) режимах роста. Предыдущие эксперименты [8, 9] показали, что размеры дефектов на поверхности  $\text{CaF}_2$  резко возрастают, если на подложке имеются шероховатости (дефекты) высотой около 3 нм. При толщине слоев  $\text{CaF}_2$  порядка 200 нм в высокотемпературном режиме роста средняя величина микронеровностей поверхности составила  $Z(\text{CaF}_2) = 54$  нм, а при низкотемпературном режиме, при толщине слоя  $\text{CaF}_2$  порядка 75 нм –  $Z(\text{CaF}_2) = 45$  нм (табл. 1). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что независимо от температурных режимов для достаточно толстых пленок (более 100 нм) значения  $Z_{\text{cp}}$  достигают 50–60 нм.

Это означает, что получение многослойных наноструктур при данных методах роста невозможно. Поэтому стояла задача найти такие методы получения монокристаллических многослойных структур, при которых значения  $Z_{\text{cp}}$  не превышают 10 нм. Для сравнения с характеристиками ранее полученных плёнок [8, 9] мы получили методом ТФЭ слои  $\text{CaF}_2$  толщиной 75 нм с величиной  $Z(\text{CaF}_2) < 10$  нм.

Таблица 1

**Технологические режимы роста  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (100)**

Номер образца	Температура подложки $T_s, ^\circ\text{C}$	Эффективная толщина плёнки, нм	$Z_{\text{cp}}$ , нм
A52	500	~75	~45
A55	750	~200	~54

Режимы осаждения методом ТФЭ, приведенные в табл. 2. В первой колонке представлены последовательность технологических процессов роста, во второй – температура подложки в градусах С; в третьей – толщина пленки в нм. Всего было выращено 3 образца: 56-1, 56-2, 56-3. Все образцы были выращены при одинаковых условиях на одинаковых подложках с высотой поверхностных микронеровностей порядка 3 нм. Результаты также оказались одинаковы. Поэтому в таблице приведены данные только для одного образца. Процесс осаждения проводился следующим образом. После отжига до получения от подложки кремния ДБЭ сверхструктуры ( $2 \times 1$ ) подложка удалялась из зоны нагрева и остывала до  $RT$ . Далее в течение 6 мин проводилось осаждение  $\text{CaF}_2$  с последующим быстрым отжигом при  $T_S = 900^\circ\text{C}$  в течение 30 с. Осаждение при  $RT$  позволяет эффективно снизить коэффициент диффузии  $\text{CaF}_2$  и повысить плотность центров зарождения, в то время как отжиг позволяет получить монокристаллические пленки.

Затем в течение 10 мин температура подложки понижалась, после чего производилось осаждение  $\text{CaF}_2$  в течение 10 мин. Динамика нагрева и роста определялась аппаратной функцией установки МЛЭ.

Таблица 2

Технологические режимы ТФЭ  $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ 

Технологическая операция	Температура подложки $T_S$ , °C	Толщина слоя, нм
Осаждение	30	~15
Отжиг 30 с	900	
Охлаждение		
Осаждение	30	~25
Отжиг 30 с	900	
Охлаждение		
Осаждение	30	~25
Отжиг 30 с	900	

На заключительном этапе в течение 15 мин температура подложки снова понижалась, после чего производилось осаждение  $\text{CaF}_2$  в течение 10 мин. Результирующая толщина образца составляла 65 нм, средняя величина микронеровностей поверхности составила ~5–6 нм.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследования морфологии поверхности методом АСМ для образцов серии А56, полученных методом ТФЭ. Область сканирования  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>.

Из рис. 1, а, б видно, что поверхность подложки образцов серии А56 равномерно покрыта трёхмерными островками округлой формы, несколько вытянутой вдоль направления  $[110]$ , средней высотой до 6 нм. Плёнка является сплошной, латеральные размеры островков составляют порядка 66–100 нм вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ , и порядка 77–170 нм вдоль направления  $[110]$ .

Из приведенных данных следует, что при толщинах пленок  $\text{CaF}_2$ , порядка 65 нм средняя высота микронеровностей  $Z_{cp}$  составляет всего 5–6 нм, в отличие от пленок  $\text{CaF}_2$ , выращенных на таких же подложках при температурах  $500^\circ\text{C}$ , у которых при толщинах 75 нм значение  $Z_{cp}$  составляет порядка 45 нм.

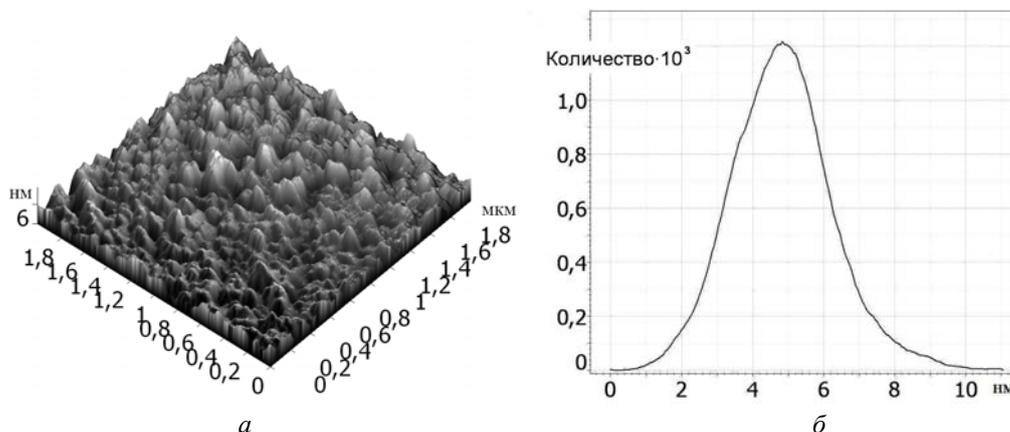


Рис. 1. Трёхмерное АСМ-изображение морфологии поверхности образца А56-1 – а; б – статистическое распределение высот микронеровностей на поверхности образца А56

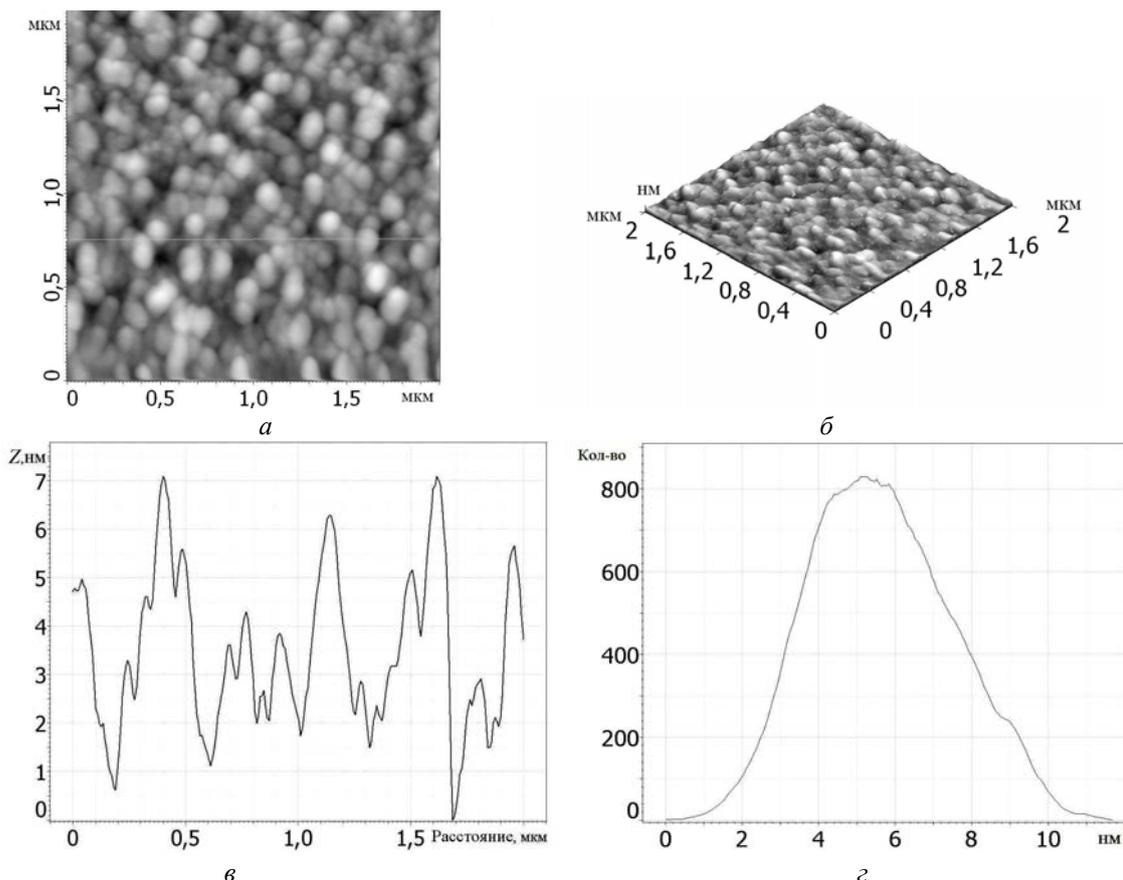


Рис. 2. Двумерное АСМ-изображение морфологии поверхности образца А56-3 – *а*; *б* – трёхмерное АСМ-изображение морфологии поверхности образца А56-3; *в* – профиль поверхности образца вдоль оси X А56-3; *г* – статистическое распределение высот микронеровностей на поверхности образца А56-3

Таким образом, впервые предложенная технология «многоступенчатой» твердофазной эпитаксии позволила почти в 10 раз снизить высоту морфологических микронеровностей поверхности. Предложенная методика роста позволяет снизить требования к морфологии нижележащего слоя и обеспечивает возможность формировать многослойные наноструктуры.

#### Литература

1. Мордкович В.Н. Структуры «кремний на изоляторе» – перспективный материал микроэлектроники // *Материалы электронной техники*. – 1998. – № 2. – С. 4–7.
2. Вялых Д.В. Исследование микро топографии поверхностей  $\text{SiO}_2$  и Si межфазной границы Si/ $\text{SiO}_2$  в структурах SIMOX методом сканирующей туннельной микроскопии / Д.В. Вялых, С.И. Федосенко // *ФТП*. – 1999. – Т. 33, вып. 6. – С. 708–711.
3. Fathauer R.W. Surface morphology of epitaxial  $\text{CaF}_2$  films on Si substrates / R.W. Fathauer, L.J. Schowalter // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 45, № 5. – P. 519–521.
4. Electroluminescence from silicon nanocrystals in Si/ $\text{CaF}_2$  superlattices / V. Ioannou – Sougleridis, A.G. Nassiopoulou, T. Ouisse F. Bassani, F. Arnaud d’Avitaya // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79, № 13. – P. 2076–2078.
5. Борисенко В.Е. Электролюминесценция наноразмерных слоистых структур кремния / В.Е. Борисенко, А.Л. Данилюк, А.Н. Холод // *Микроэлектроника*. – 1998. – Т. 27, № 4. – С. 273–281.
6. Пат. 2 300 855 РФ, МПК Н 05 В 033/00. Инжекционное светоизлучающее устройство / А.А. Величко (РФ), В.А. Илюшин (РФ), Ю.Г. Пейсахович (РФ), А.А. Штыгашев (РФ). – № 2 005 121 315 / 28; заявл. 20.01.05; опубл. 10.06.07. Бюл. № 16. – 3 с.
7. Величко А.А. Разработка технологии оптоэлектронных ИС на гетероструктурах полупроводник –  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{F}_2$  – полупроводник: дис. д-ра техн. наук. – 1999. – 372 с.

8. Влияние температурных режимов роста на морфологию поверхности плёнок CaF<sub>2</sub>/Si(100), полученных МЛЭ / А.А. Величко, В.А. Илюшин, Н.И. Филимонова // Научный вестник НГТУ. – 2007. – № 3(28). – С. 197–202.

9. Влияние микронеровностей поверхности подложки Si(100) на морфологию поверхности эпитаксиальных слоёв CaF<sub>2</sub> в низкотемпературном режиме роста / А.А. Величко, В.А. Илюшин, Н.И. Филимонова // Научный вестник НГТУ. – 2010. – № 3. – С. 111–118.

---

**Величко Александр Андреевич**

Д-р техн. наук, профессор каф. полупроводниковых приборов и микроэлектроники  
Новосибирского государственного технического университета (ППиМЭ НГТУ)

Тел.: 8 (383-3) 46-08-75

Эл. почта: vel6049@yandex.ru

**Илюшин Владимир Александрович**

Канд. техн. наук, доцент. каф. ППиМЭ НГТУ

Тел.: 8 (383-3) 46-08-75

**Филимонова Нина Ивановна**

Канд. техн. наук, ст. преподаватель каф. ППиМЭ НГТУ

Тел.: 8 (383-3) 46-08-75

Эл. почта: ninafilimonova@ngs.ru

Velichko A.A., Plyushin V.A., Filimonova N.I.

**Growth of CaF<sub>2</sub>/Si (100) structures by solid-phase epitaxy method.**

MBE growth of CaF<sub>2</sub> layers on Si (100) has been studied by various growth techniques. Influence of solid-phase epitaxy (SPE) on the surface morphology of the CaF<sub>2</sub> films on Si (100) surface having microroughnesses about 3 nm was studied. To obtain as much as possible smooth surface of CaF<sub>2</sub> films the multistage solid-phase epitaxy method is offered. It is supposed that SPE is the most comprehensible method to overcome thermodynamic limitation due to sharp anisotropy of surface free energy of substrate and film.

**Keywords:** MBE, AFM, calcium fluoride, silicon surface morphology, solid-phase epitaxy.