

Формирование островковых наноструктур методом сублимационной эпитаксии в технологиях электронной техники

А.В. Благин¹, И.Г. Попова¹, С.В. Лозовский², В.В. Нефедов³, Н.А. Нефедова³

¹Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

²Научно-производственное предприятие «НОК», Новочеркасск

³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск

Аннотация: Обсуждаются возможности малоизученного метода получения наноразмерных материалов электронной техники с заданной субструктурой – метода зонной сублимационной эпитаксии (ЗСЭ). В работе он комбинируется с методом градиентной жидкофазной эпитаксии (ГЖЭ). Спецификой является массоперенос в двухфазной среде (твердая подложка и газовая фаза инертного состава, выступающая в качестве транспортной среды) с предварительным нанесением матричного слоя, формируемого из расплава. Особенностью процесса сублимации в исследовании являлась кристаллизация легкоплавкой эвтектики железо-кремний. Предложена математическая модель процесса и проведено сопоставление с результатами эксперимента. Получены островковые структуры состава кремний (более 90 %), железо (до 8 %) и хром (около 1,5 %). Исследованы их параметры и распределение по размерам. Были использованы сканирующий зондовый микроскоп Solver-HV и растровый электронный микроскоп Quanta-200. В исследовании показано, что использование переходных процессов сублимационного переноса дает возможность воспроизводимо формировать нанослой легированного кремния и преобразовывать их в регулярные мезоструктуры.

Ключевые слова: метод микроразмерных ростовых ячеек, зонная сублимационная эпитаксия, градиентная жидкофазная эпитаксия, островковые наноструктуры.

Введение

Возрастающее значение в технологиях электронной техники приобретают методы формирования наноструктур заданной топологии. Изначально внимание исследователей было направлено на получение квантоворазмерных структур (2D-квантовых ям, 1D-проволок и 0D-квантовых точек). Дальнейшее развитие нанотехнологии выдвинуло новые задачи – формирование комбинированных структур с низкоразмерными ячейками, в частности, островковых структур, также массивов квантовых проволок на подложках с промежуточными пленочными слоями [1-3]. В 1980-х г.г. возникло новое направление физики конденсированного состояния – мезоскопическая физика, которое исследует свойства

неорганических систем, построенных как совокупности наноразмерных включений в макроскопическую матрицу. Становление мезоскопии явилось реакцией на проблемы, возникающие в микро- и нанолитографии, а также в технологиях с применением сканирующей туннельной микроскопии [4]. Ряд методов предполагает осаждение нанослоев на монокристаллическую подложку и их трансформацию в комплекс островков за счет минимизации свободной энергии поверхности. В настоящей работе рассматривается один из таких методов с использованием микроразмерных ростовых ячеек – метод зонной сублимационной эпитаксии (ЗСЭ) [5].

Базовая технологическая основа ЗСЭ представляет собой сэндвич-ячейку, состоящую из двух коаксиальных дисков, зафиксированных на расстоянии $l \ll R$, где R – радиус дисков. В качестве дисков выступают подложки монокристаллического Si. При диаметре 80 мм толщина l вакуумного промежутка составляет ~ 50 мкм. Воспроизводимое осаждение слоев на диски возможно при соблюдении условия:

$$l \ll \lambda, \quad (1)$$

где λ – свободный пробег атомов паров и остаточных газов.

На рис. 1 представлена геометрия ростовой ячейки, используемой в методе ЗСЭ.

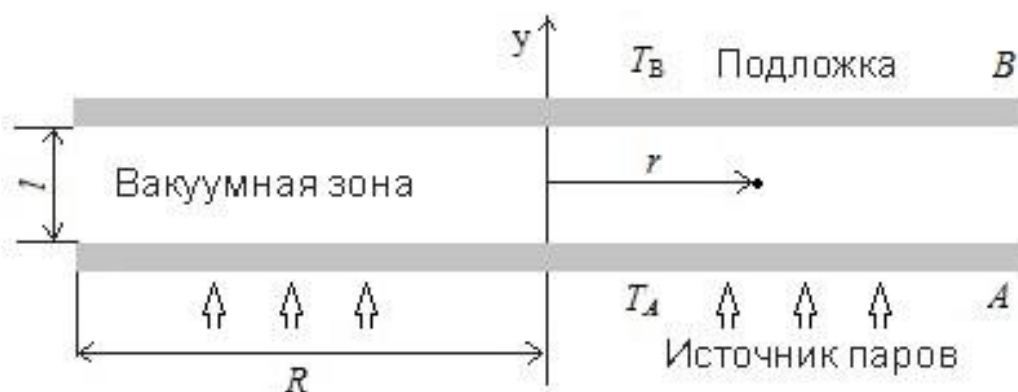


Рис. 1. – Геометрия ростовой ячейки, используемой в методе ЗСЭ

Возможны несколько сценариев процесса ЗСЭ. Если температуры дисков А и В, T_A и T_B равны, то происходит сублимационное травление обращенных друг к другу поверхностей дисков ($T_A = T_B > 1600$ К).

Если же $T_A > T_B$, то скорость сублимации ростового вещества на диске А превышает таковую на диске В; имеет место массоперенос в положительном направлении оси у. Диск А выступает в качестве источника, а диск В – матрицы растущего слоя. Можно достичь такой комбинации геометрических и температурных параметров, что ЗСЭ будет идти в стационарном режиме. При этом возможно получение эпитаксиальных слоев достаточно большой площади (сравнимой с площадью дисков А, В) и толщиной до нескольких мм.

Однако практический интерес представляют тонкие (до 20 мкм) слои. Выдержать равномерный состав при таком требовании бывает сложно вследствие переходных процессов на стартовой и финишной стадиях процесса ЗСЭ. Причина таких процессов – инерционность теплопередачи в ростовой зоне. На конечном этапе ЗСЭ процесс кристаллизации становится консервативным, т.е. толщина формируемого слоя определяется количеством ростового вещества, остающегося в зазоре между дисками. Однако нами разработана методика, позволяющая варьировать интенсивность массопереноса можно путем сближения дисков А и В, и изменением давления паров. В настоящей работе рассмотрены пути использования переходных процессов ЗСЭ с целью формирования нанослоев и модификации их в ансамбли островковых структур.

1. Экспериментальные исследования

Нами был задействован переходный процесс на стартовом этапе ЗСЭ. Осуществлялся перенос атомов железа и формировался Fe-слой на матрице

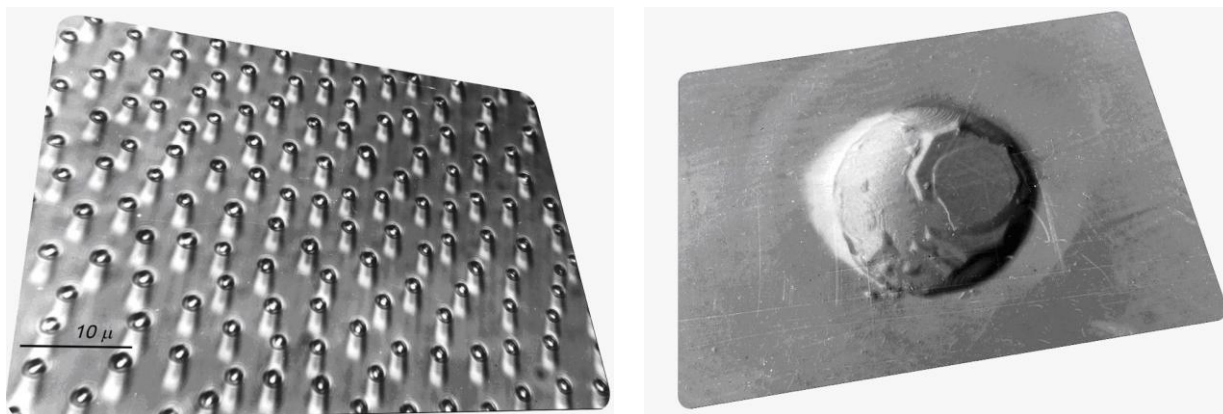
монокристаллического Si толщиной ~ 15 нм. Была использована разработанная нами ранее методика [6].

Особенностью процесса ЗСЭ в рассматриваемом случае является кристаллизация легкоплавкой (~ 850 К) эвтектики железо-кремний [7]. При более высоких температурах происходило насыщение растущего слоя кремнием; в фазе расплава слой распадался на капли и в дальнейшем из них формировались островковые структуры, что представлено на рис. 2, а. Матричные пластины нагревались до $T \sim 1580$ К. Конструкция нагревателя предусматривала создание градиента температуры в плоскости диска. Под его воздействием происходило перемещение капель Fe-Si расплава (треки таких перемещений видны на рис 2). По сути, помимо ЗСЭ, был задействован механизм градиентной жидкофазной эпитаксии (ГЖЭ) [8].

Островки слоя, представленные на рис. 2, а имели радиус 0,8-1,2 мкм с дисперсией 0,08. Они были удалены друг от друга в среднем на расстояние 5 мкм. Дисперсия составляла 0,15. Таким образом, структура была регулярной. Исследования островковых структур проводились с применением высоковакуумного сканирующего зондового микроскопа Solver-HV и растрового электронного микроскопа (ЭМ) Quanta-200, оснащенного аналитической приставкой для рентгеновского микроанализа «EDAX» с безазотным охлаждением GENESIS XM 2.60. Также поверхность материалов сканировалась лазерным микроскопом Keyence VK-9700, дающим высокое разрешение и естественную цветовую гамму изображения кристаллизованной структуры.

Анализ состава показал, что поверхность пластины состоит исключительно из Si; состав островков: Si 0,92; Fe 0,075; Cr 0,015. Обнаружены также С и О в следовых концентрациях (менее 0,1 %). Температура ГЖЭ составляла 1630 К, подложки – на 50 К меньше (отличие $\sim \Delta T/T \sim 0,03$).

Устойчивая разность температур обусловлена не только термодинамическими параметрами массопереноса, но и присутствием в жидкой фазе Fe и Cr [9].



а)

б)

Рис. 2. – Островковые структуры на кремниевой пластине, сформированные комбинированным методом ЗСЭ-ГЖЭ: а) общий вид слоя с островками с треками миграции капель; б) электронно-оптическое изображение наиболее крупного островка, увеличение 10000

Кристаллизация островков сопровождается их огранкой с большими углами между гранями – форма близка к сферическому сегменту с соотношением $h/d \approx 0,2$, что можно видеть на рис. 3.

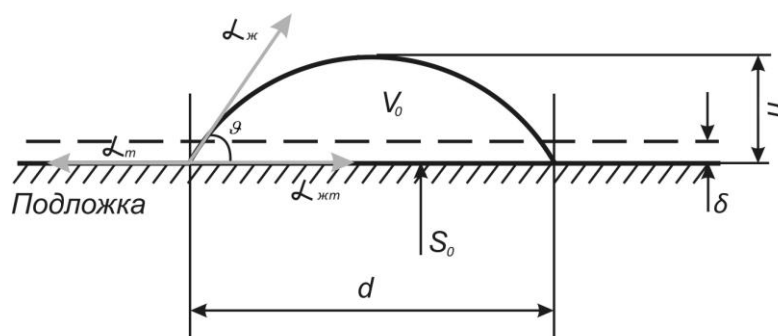


Рис. 3. – Схема Si-Fe островка по данным, полученным на микроскопе Keyence VK-9700. Слой расплава отмечен пунктиром (δ – толщина жидкой фазы, питающей растущие островки)

Выше приводились экспериментально установленные геометрические параметры структур. Помимо размеров включений, была измерена поверхностная плотность островков ($N_0 = 3,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

2. Теоретические оценки

Для дальнейших исследований (построения морфологической модели фазового перехода) были также определены площадь участка расплава, из которого происходит выделение капли ($S_0 = 24 \text{ мкм}^2$); объем вещества островка ($V_0 = 2,6 \cdot 10^{-2} \pi d^3 = 0,75 \text{ мкм}^3$) и краевой угол смачивания ϑ (43°), где

$$V_0 = \pi \cdot \frac{h}{6} \cdot \left(h^2 + \frac{3d^2}{4} \right), \quad (1)$$

$$\cos \vartheta = 1 - \frac{8h^2}{d^2 + 4h^2}. \quad (2)$$

Площадь основания островков в среднем составила около 4 мкм^2 , т.е., сокращение площади на поверхности раздела фаз оказалось 6-кратным. Это коррелирует с соотношениями поверхностных энергий α^{SL} , и α^{SV} межфазных поверхностей «кристалл-расплав» и «кристалл-пар». Первый из параметров включает в себя также вклад упругих напряжений, обусловленных несоответствием параметров решеток монокристаллического кремния и Si+Fe. В данном случае это является ярким примером так называемого *мезоскопического несоответствия* [10], концепция которого была выдвинута несколько десятилетий назад Джоном Леннард-Джонсом. Концепция включала 3 идеи: 1) химические связи укорачиваются на поверхности твердой фазы; 2) также вблизи поверхности сокращаются межплоскостные расстояния за счет постоянного действия нормальной к поверхности компоненты упругих напряжений и 3) рассогласование равновесных длин связи в объеме и на поверхности вызывает растягивающие напряжения на

поверхности. С развитием сканирующей туннельной микроскопии в последние 2-3 десятилетия было установлено, что поверхностное легирование приводит к существенной перестройке пограничных ячеек решетки и распространению такой перестройки вглубь. Деформационные релаксации (результат конкуренции глубинных и поверхностных напряжений) стимулируют фрагментацию жидкой фазы и последующее развитие островковой структуры. Этот факт в настоящей работе получил подтверждение на примере островковой Si+Fe структуры.

Для системы такого состава значений поверхностных энергий α^{SL} и α^{SV} на данном этапе могут быть оценены косвенно по соотношению площадей и объемов включений. Это соотношение таково, что воспроизводимо происходит распад слоя расплава толщиной δ на островки диаметром d . При этом угол смачивания θ должен обеспечивать установленное распределение и размеры островков.

Величину толщины жидкой фазы можно определить по формуле:

$$\delta = \frac{NV_0}{S} = \frac{V_0}{S_0}, \quad (3)$$

где V_0 – среднее значение объема одного включения, N – количество включений на данном участке. Подставляя в формулу (3) V_0 , и S_0 , получаем $\delta \approx 31$ нм.

Приближенное выражение, дающее соотношение между характеристиками островков можно получить на основе формул (1) и (3) с учетом соотношений $S_0 \approx L_0^2$, где L_0 – дистанция между треками капель Fe+Si и $d = kh$ (k – отношение диаметра островка к его высоте)

$$d = \sqrt[3]{\frac{k\delta L_0^2}{2\pi}}.$$

Анализ этого соотношения затруднен вследствие взаимозависимости входящих в него величин и их. Но оно позволяет делать рабочие оценки. В

частности, из формулы видно, что при неполном контакте растового вещества с растущим слоем – уменьшении коэффициента k , и с уменьшением величин δ , L_0 диаметр островков будет уменьшаться. Эти процессы были обнаружены в нашем исследовании. Зависимость параметров островковых структур от относительной радиальной координаты и СЛМ-изображение переходной зоны представлены на рис. 4.

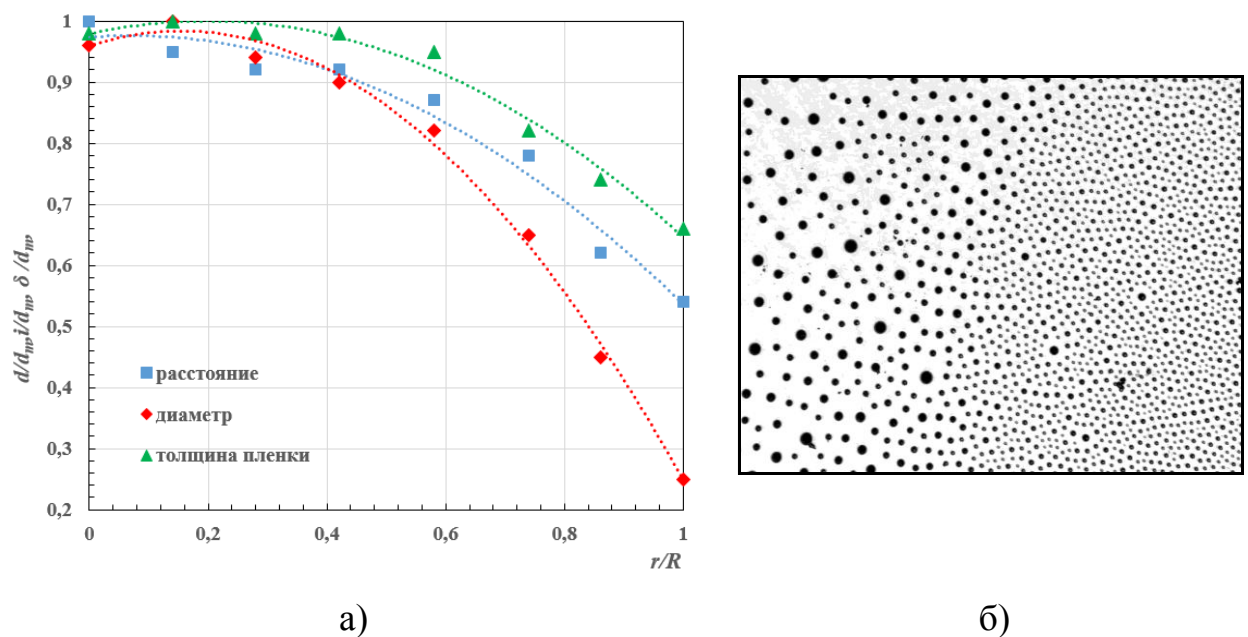


Рис. 4. – Зависимость параметров островковых структур: а) от относительной радиальной координаты (r/R); б) СЛМ-изображение переходной зоны (с микроскопа Keyence VK-9700). Диаметр d островков, расстояние l между ними и толщина δ пленки отнесены к соответствующим параметрам островка и его окрестности, изображенного на рис. 2б (d_m , l_m , δ_m)

Переходная область отображена на рис. 4, б как конфокальный профиль структуры, полученный на сканирующем лазерном микроскопе Keyence VK-9700. В динамике показан распад слоя на островки; геометрия процесса четко согласуется с ходом изменения величин (рис. 4, а). Видно уменьшение размеров обособленных включений практически в 5 раз.

Заключение

На основе проведенных исследований можно считать, что использование переходных процессов ЗСЭ дает возможность воспроизводимо формировать нанослои легированного кремния и преобразовывать их в регулярные мезоструктуры. Полученные в работе образцы имеют субмикронные размеры, которые можно при необходимости уменьшать, управляя геометрией ростовой зоны и давлением паров осаждаемого вещества. Возможно получение наноразмерных материалов. Единственным лимитирующим фактором выступает подрастворение подложечного материала; необходим подбор лигатур близкого по термодинамическим характеристикам состава. Так, для получения островковых структур на монокристаллическом кремнии в зазор ростовой ячейки можно вводить пары германия, для матриц GaAs – пары индия+галлия. В отличие от жидкофазных эпитаксиальных методов, при использовании комбинированной технологии (в исследованном случае – ЗСЭ и ГЖЭ) снижаются требования к соблюдению соответствия составов и температур фазовых равновесий.

Литература

1. Сидорова С., Колесник Л. Моделирование процесса формирования островковых тонких пленок // Наноиндустрия, 2016. Вып. 3, С. 64 – 70.
2. Рабинович О.И., Кушхов А.Р., Гаев Д.С. Изучение островковых пленок диселенида олова // Материалы электронной техники, 2014. № 1, С. 4 -7.
3. Лянгузов Н.В., Дрюков А.Г., Кайдашев Е.М., Галий И.В. Получение и исследование морфологии массивов микро- и наностержней ZnO на подложках Si с пленочным подслоем ZnO // Инженерный вестник Дона, 2011. № 4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/522.

4. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику // М.: Физматлит, 2004. 304 с.
- 5 Aleksandrov I.N., Lozovskii S.V., Knyazev S. Yu. Silicon Zone Sublimation // Regrowth. Phys. Stat. Sol. A, 1988, V.107. pp. 213-223.
6. Лозовский В.Н., Константинова Г.С., Лозовский С.В. Захват жидких микровключений на поверхности кристалла кремния движущимися дефектами упаковки // ЖТФ, 1995. Т. 65, вып. 9, С. 190-192.
7. Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А. Термодинамические свойства твердых металлических сплавов // Материалы. Изд-во БГУ, Минск, 1976. 219 с.
8. Благин А.В., Лунина М.Л., Нефедов В.В., Попова И.Г. Физико-химические аспекты формирования многокомпонентных твердых растворов в неоднородном тепловом поле // Инженерный вестник Дона, 2020. №5. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n5y2020/6459.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89th Edition. Taylor and Francis Group, LLC, 2008-2009.
10. Brovko O.O., Bazhanov D.I., Meyerheim H.L, Sander D., Stepanyuk V.S., Kirschner J., Surf. Sci. Rep., 2014. V. 69, pp. 159-195.

References

1. Sidorova S., Kolesnik L. Nanoindustry, 2016. Issue 3, pp. 64-70.
 2. Rabinovich O.I., Kushkhov A.R., Gaev D.S. Materials of Electronic Technology, 2014. №. 1, pp. 4-7.
 3. Lyanguzov N.V., Dryukov A.G., Kajdashev E.M., Galij I.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2011. № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/522.
 4. Imrie Y. Vvedenie v mezoskopicheskuyu fiziku [Introduction to mesoscopic physics]. Moskva: Fizmatlit, 2004. 304 p.
-



5. Aleksandrov I.N., Lozovskii S.V., Knyazev S.Yu. Regrowth. Phys. Stat. Sol. A, 1988, V.107. pp. 213-223.
6. Lozovsky V.N., Konstantinova G.S., Lozovsky S.V. ZhTF, 1995. Vol. 65, issue 9, pp. 190-192.
- 7 Vecher A.A., Gusakov A.G., Kozyro A.A. Termodinamicheskie svoystva tverdyh metallicheskih splavov [Thermodynamic properties of hard metal alloys]. Materials. Publishing house of BSU, Minsk, 1976. 219 p.
8. Blagin A.V., Lunina M.L., Nefedov V.V., Popova I.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020. №5. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n5y2020/6459.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89th Edition. Taylor and Francis Group, LLC, 2008-2009.
10. Brovko O.O., Bazhanov D.I., Meyerheim H.L, Sander D., Stepanyuk V.S., Kirschner J., Surf. Sci. Rep., 2014. V. 69, pp. 159-195.