

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СЛОЕВ CaF_2

*А.В. КАЦЮБА, аспирант
А.Ю. КРУПИН, аспирант
С.С. КУДАЕВ, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Поступила 15 октября 2013
Рецензирование 14 ноября 2013
Принята к печати 15 ноября 2013

Кацюба А.В. – 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: kacuba@ngs.ru

Рассматриваются изменение морфологии и электрофизические параметры пленок фторида кальция, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), в зависимости от режима роста. Показано, что при увеличении температуры происходит резкое огрубление поверхности, при этом пленка CaF_2 получается несплошной, что является неприемлемым для создания КНИ-структур. Также показано, что использование метода твердофазной эпитаксии (ТФЭ) и температуры роста 530 °С позволяет получать сплошные пленки с хорошими электрофизическими параметрами. Образцы, выращенные без использования ТФЭ, имеют плохие электрофизические параметры и большой разброс по пластине значений токов утечки.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, фторид кальция, твердофазная эпитаксия.

Введение

В настоящее время перспективным является выращивание фотоактивных слоев КРТ на альтернативных подложках Si или GaAs, что позволяет совместить фотоприемную матрицу и мультиплексорную схему обработки сигнала. Структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) в качестве подложечного материала обладают существенными преимуществами по сравнению с обычными пластинами кремния. Это дает возможность создавать приборы, функционирующие в экстремальных условиях и режимах эксплуатации, в том числе в условиях высоких (250...1000 °С) температур и высоких уровней радиационных воздействий [1]. Наиболее широкое промышленное применение имеют структуры SIMOX, которые получают методом ионной имплантации кислорода с последующим отжигом.

Кроме высокой стоимости, к основному недостатку таких структур относится также неоднородная толщина слоя кремния из-за случайного (гауссового) распределения атомов кислорода в процессе ионной имплантации и последующего отжига [2].

Одним из вариантов создания КНИ-структур 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. Выбор ориентации обусловлен применимостью в технологии КМОП, так как $\text{Si}(100)$ имеет на порядок меньшую плотность поверхностных состояний по сравнению с $\text{Si}(111)$. Структуры $\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ получают методом молекулярно-лучевой эпитаксии в замкнутом технологическом цикле. Однако из-за того что

поверхностная энергия $\text{CaF}_2(100)$ выше поверхностной энергии $\text{Si}(100)$, рост на таких подложках осуществляется по трехмерному механизму с образованием фасетированной поверхности, представляющей собой пирамиды роста высотой 20...50 нм [3]. Слой фторида должен обладать как можно менее развитым рельефом и однородностью по толщине, несмотря на то что при последующем эпитаксиальном выращивании кремния, слой кремния также становится неоднородным по толщине, что ограничивает приборное применение таких структур. Поэтому крайне важным является разработка технологии получения слоев CaF_2 с атомарно-гладкой поверхностью. Модельные представления о процессах осаждения и поверхностной миграции атомов и молекул позволяют предположить, что наиболее однородными по толщине являются пленки, осажденные при низких температурах, при которых процессами поверхностной диффузии и, следовательно, слиянием молекул в островки можно практически пренебречь. Однако при этом пленки получаются аморфными или поликристаллическими [4]. Поэтому для получения пленок с более гладкой поверхностью целесообразно использовать метод твердофазной эпитаксии (ТФЭ), который заключается в нанесении тонкого слоя материала порядка 3...5 нм на подложку с последующим его отжигом для кристаллизации.

Целью данной работы является исследование морфологии и электрофизических свойств пленок фторида кальция, выращенных на поверхности $\text{Si}(100)$ с использованием метода ТФЭ и без него.

Методика экспериментального исследования

Структуры $\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$ выращивались в двухкамерной установке МЛЭ «Катунь-100». Для проведения экспериментов использовались подложки $\text{Si}(100)$ КДБ-20 диаметром 100 мм. Перед началом роста для снятия защитного поверхностного окисла подложки в ростовой камере в условиях сверхвысокого вакуума отжигались при температуре 850...900 °С в течение 5...10 мин в слабом потоке Si . Нагрев подложки с защитным окислом приводит к восстановлению до монооксида кремния. После отжига про-

водился рост буферного слоя кремния толщиной ~100 нм.

С целью исследования морфологии и электрофизических свойств гетероструктур CaF_2/Si было подготовлено четыре группы образцов. На образцах первой группы фторид кальция выращивался в течение двух часов при температуре 530 °С. На образцах второй группы сначала фторид кальция осаждался в течение 5 мин при комнатной температуре, затем подложка нагревалась до температуры 700 °С в течение 10 мин для кристаллизации осажденного слоя (ТФЭ), далее рост происходил при температуре 530 °С два часа. Образцы третьей группы выращивались при повышенной температуре 680 °С. Образцы четвертой группы также выращивались при повышенной температуре 680 °С, но как и во второй группе сначала осуществлялся процесс ТФЭ. Толщины образцов измерялись в центре пластины эллипсометрическим методом. В целях минимизации влияния пучка быстрых электронов на морфологию пленок CaF_2 дифракция быстрых электронов наблюдалась только в течение первых 10 мин роста [5], затем пушка дифрактометра отключалась и включался механизм вращения подложки. После выращивания все образцы подвергались исследованию свойств поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), также измерялись электрофизические характеристики получившихся структур. Следует отметить, что структура пленок фторида в пределах одной группы схожа, поэтому в данной работе приводятся экспериментальные данные только для одного образца из каждой группы.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны экспериментальные данные для образцов первой группы. Из анализа ДБЭ картины (рис. 1, а) видно, что на них присутствует три типа ростовых рефлексов: кольцевые (помечены стрелкой, направленной вверх), характерные для поликристаллического роста, точечные (помечены стрелкой, направленной вниз), характерные для трёхмерного островкового роста и нечеткие линейчатые (помечены стрелкой, направленной вправо), характерные для двумерного монокристаллического роста.

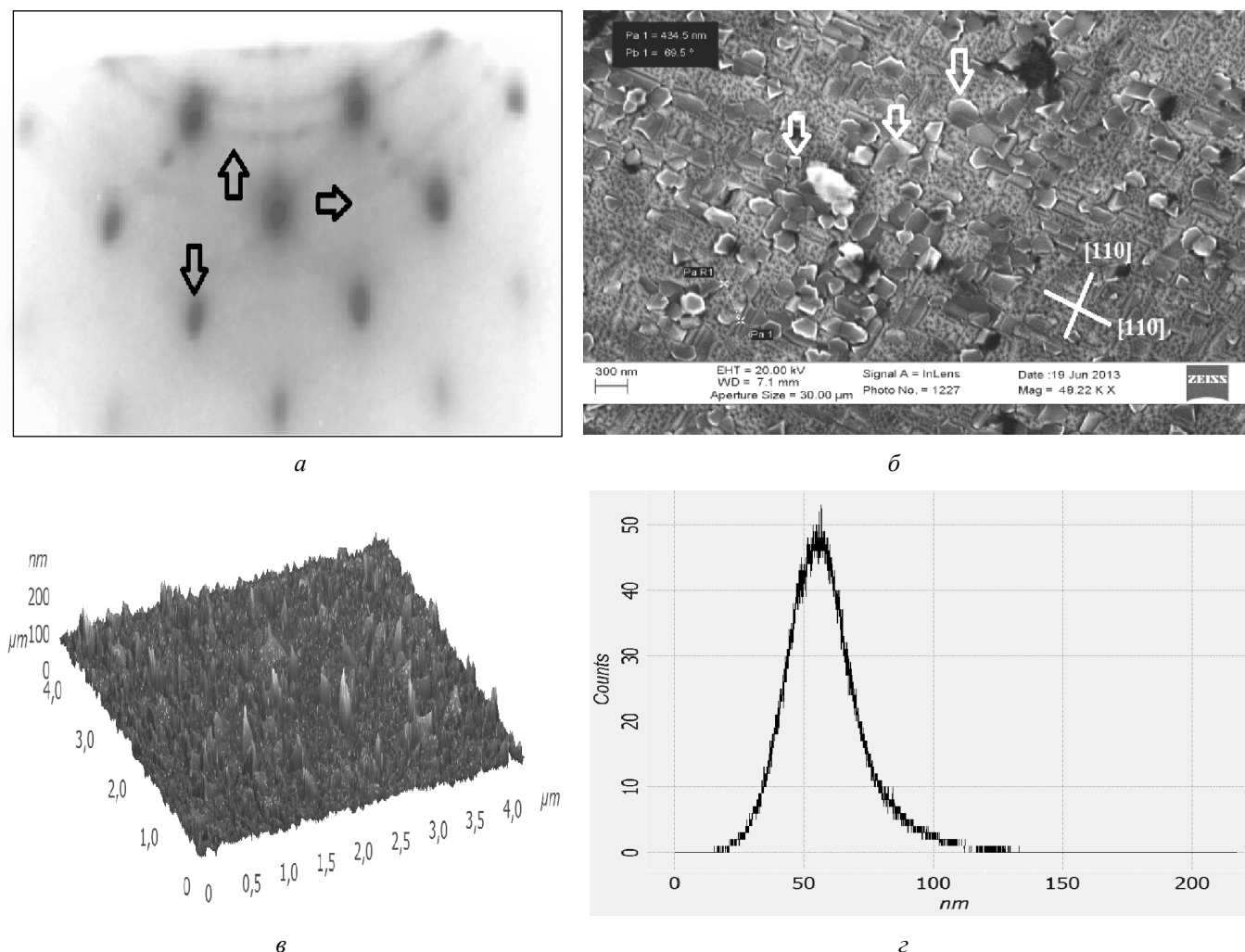


Рис. 1. Экспериментальные данные образца из первой группы после окончания роста:

а – картина ДБЭ; *б* – РЭМ-поверхности CaF_2 – увеличение в 49 тыс. раз; *в* – АСМ-поверхности CaF_2 ; *г* – распределение высоты микронеровностей в зависимости от их количества

На изображении, полученном с помощью РЭМ на поверхности образцов (рис. 1, б), присутствуют две фазы: островки треугольной формы (помечены стрелками) и полосчатая текстура из отдельных островков, (помечена пересекающимися линиями). Из анализа АСМ-изображений видно, что рельеф является сильно развитым и разброс по высоте составляет $\sim 100\ldots 200$ нм. Статистический анализ показывает, что наиболее вероятная высота микронеровностей $\sim 30\ldots 60$ нм на площади 16 мкм^2 . Приведенные экспериментальные данные образцов позволяют считать, что выделенные особенности не носят случайный характер.

На рис. 2 показаны экспериментальные данные для образцов второй группы. Из анализа представленных ДБЭ картин (рис. 2) видно, что

на поверхности образцов второй группы пленка CaF_2 монокристаллическая, с гладкой поверхностью, о чем свидетельствуют характерные стержневые рефлексы (помечены стрелками вниз). Это подтверждается анализом РЭМ-изображений, на которых, по всей видимости, видны сросшиеся островки фторида кальция. Из анализа АСМ-изображения видно, что наиболее вероятная высота микронеровностей составляет $\sim 30\ldots 40$ нм на площади 9 мкм^2 . Приведенные экспериментальные данные образцов второй группы позволяют считать, что выделенные особенности не носят случайный характер.

На рис. 3 показаны экспериментальные данные для образцов третьей группы. Данные образцы характеризуются меньшей толщиной слоя фторида кальция, что объясняется реиспа-

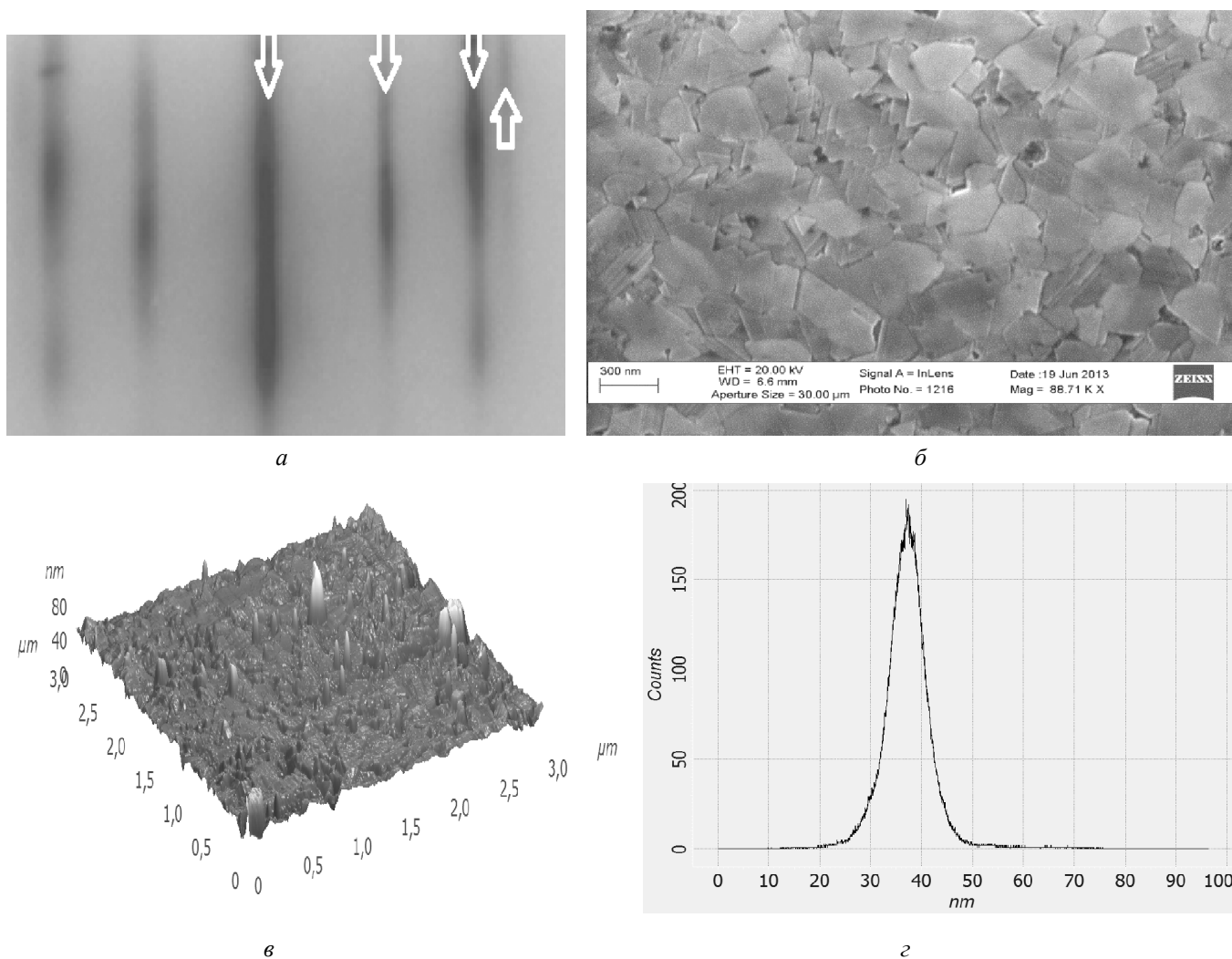


Рис. 2. Экспериментальные данные образца из первой группы после окончания роста:

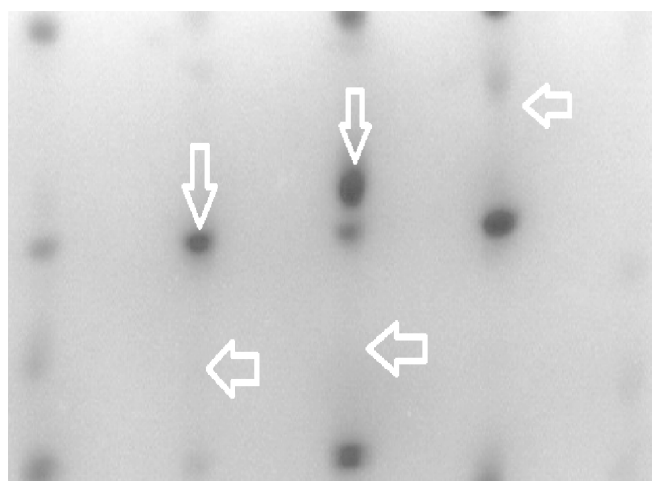
a – картина ДБЭ; *б* – РЭМ-поверхности CaF_2 – увеличение в 81 тыс. раз; *в* – АСМ-поверхности CaF_2 ; *г* – распределение высоты микронеровностей в зависимости от их количества

рением фторида с поверхности в процессе роста, так как рост проводился при высокой температуре ($\sim 700^\circ\text{C}$).

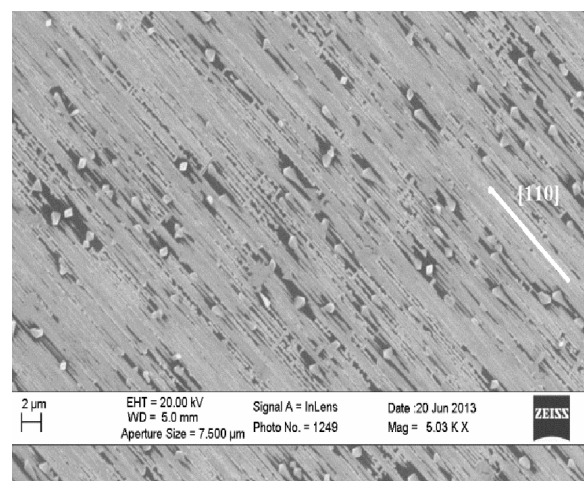
Из ДБЭ картины (рис. 3) видно, что присутствует два типа рефлексов – слабые рефлекссы монокристаллического двумерного роста (отмечены стрелкой, направленной влево) и точечные рефлекссы трехмерного монокристаллического роста (отмечены стрелками, направленными вниз). На РЭМ-изображении можно видеть полосы с направлениями $\{110\}$, вероятно, монокристаллической пленки, также видны островки. Темные зоны между островками и полосами монокристаллического фторида, по всей видимости, подложечный кремний. Наличие незакрытых участков Si подтверждается рис. 4, на котором видно, что впадина имеет

глубину порядка 50 нм, что составляет толщину пленки данного образца. Из статистического анализа поверхности видно, что наиболее вероятная высота микронеровностей составляет ~ 70 нм.

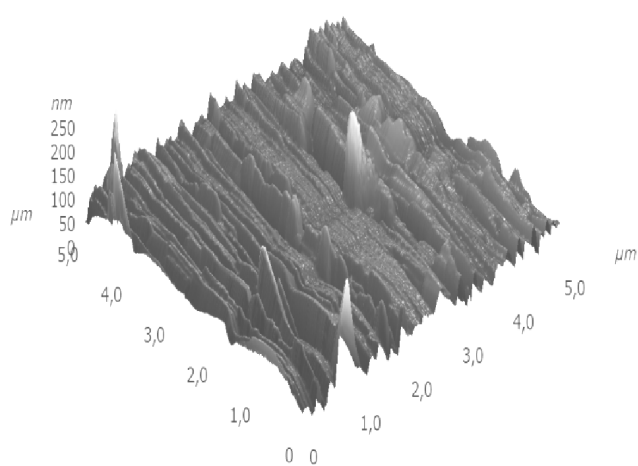
На рис. 5 показаны экспериментальные данные для образцов третьей группы, которые выращивались с ТФЭ. Из ДБЭ-изображения данного образца (рис. 5, *a*) отчетливо видны рефлекссы двумерного монокристаллического роста, что отчасти подтверждается анализом РЭМ-изображения – на поверхности образца отчетливо видны срастающиеся островки, однако присутствует большое количество темных участков, по всей видимости, подложечного кремния. Из АСМ-изображения (рис. 5, *в*) видно, что присутствуют темные участки между островками.



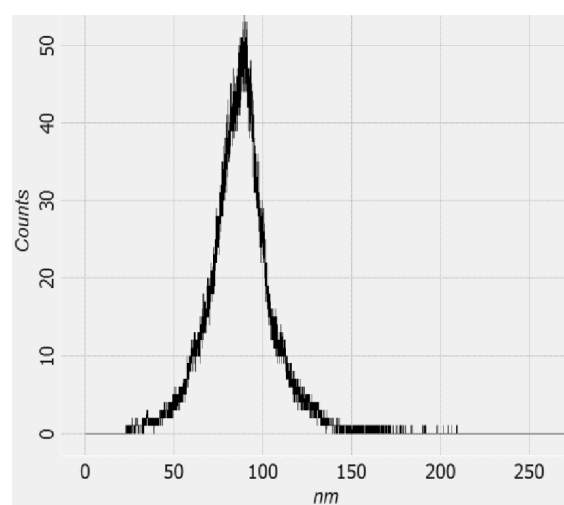
а



б



в



г

Рис. 3. Экспериментальные данные образца из первой группы после окончания роста:
 а – картина ДБЭ; б – РЭМ-поверхности CaF_2 – увеличение в 5 тыс. раз; в – АСМ-поверхности CaF_2 ;
 г – распределение высоты микронеровностей в зависимости от их количества

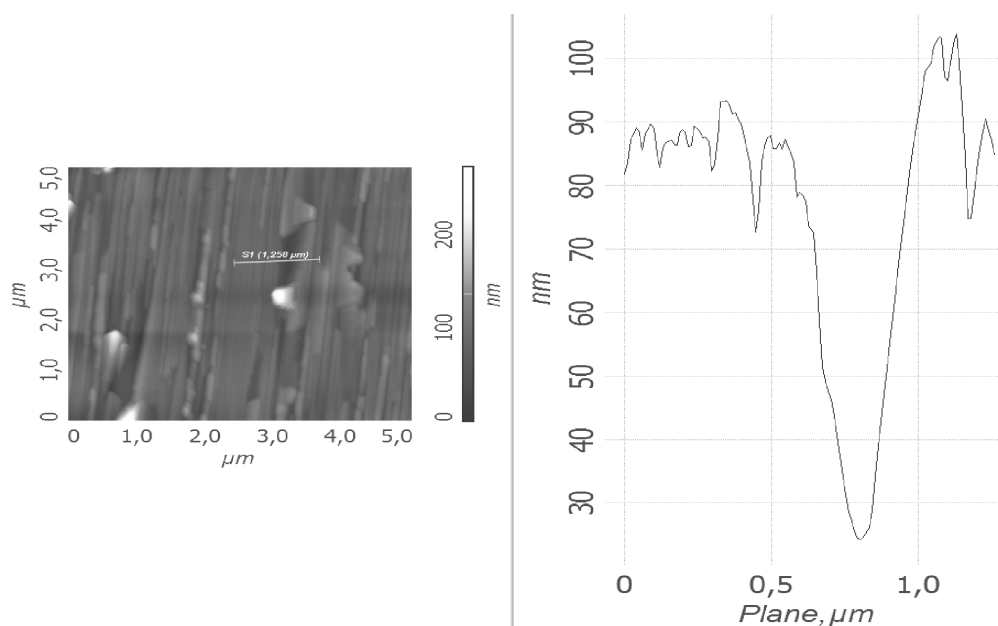
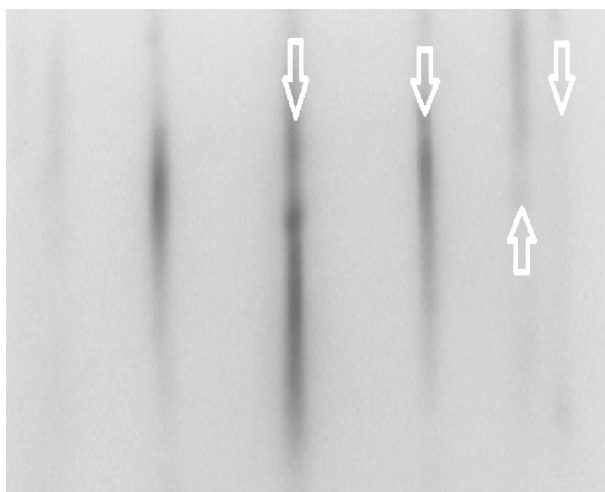
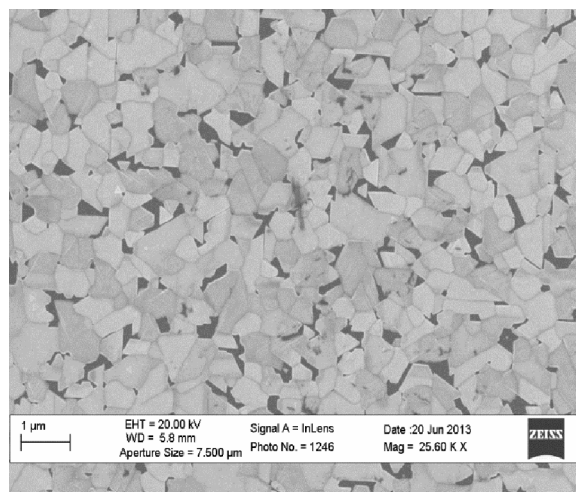


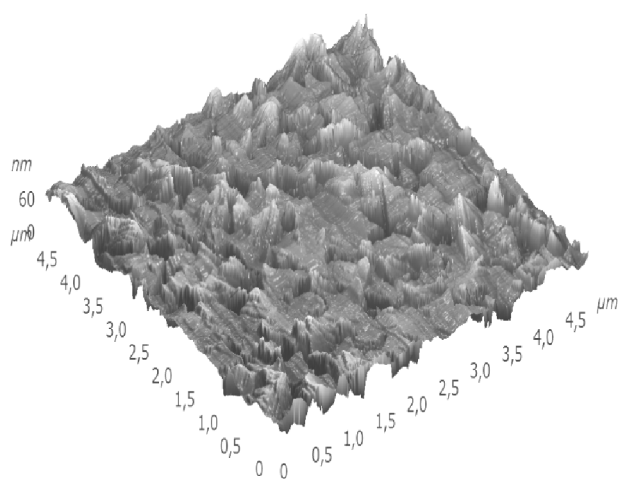
Рис. 4. Амплитудный анализ участка поверхности образца



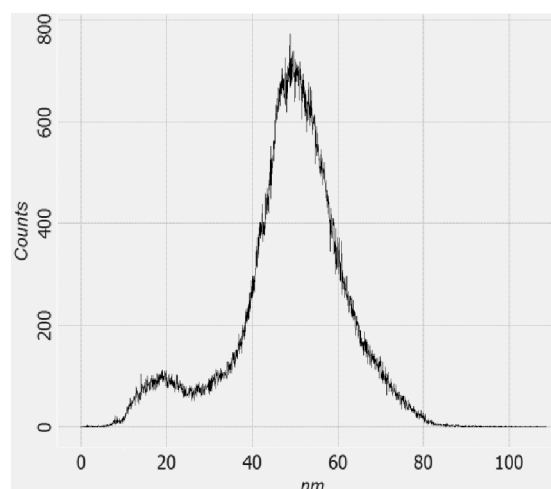
a



б



в



г

Рис. 5. Экспериментальные данные образца из первой группы после окончания роста:

a – картина ДБЭ; *б* – РЭМ-поверхности CaF_2 – увеличение в 26 тыс. раз; *в* – АСМ-поверхности CaF_2 ; *г* – распределение высоты микронеровностей в зависимости от их количества

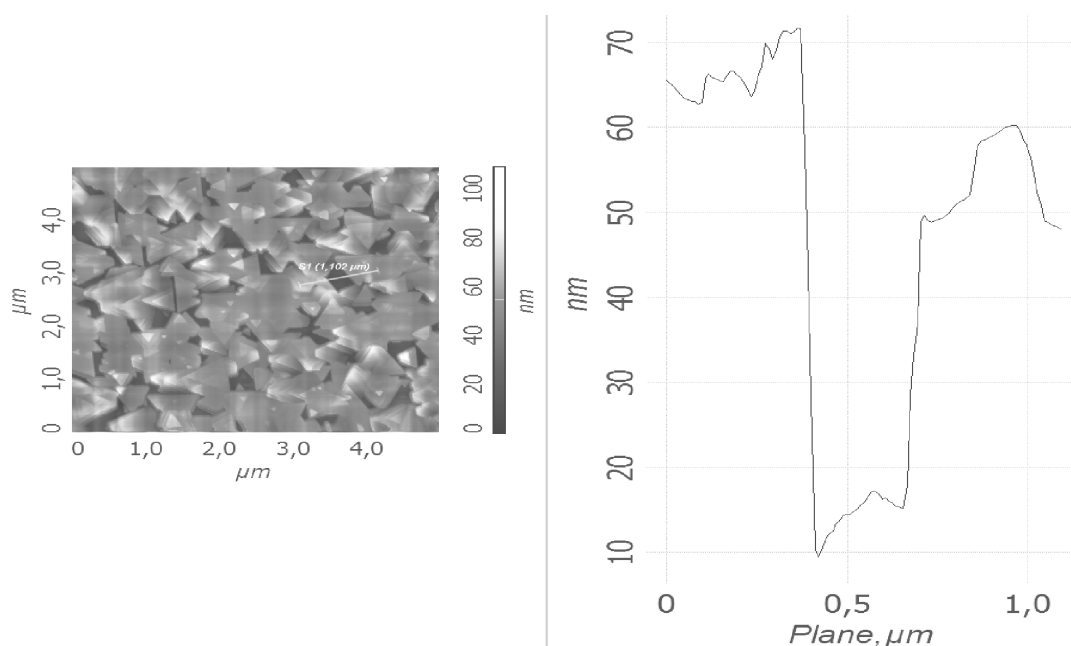


Рис. 6. Амплитудный анализ участка поверхности образца

Из рис. 6 видно, что глубина впадины на поверхности образца составляет ~50 нм, что эквивалентно толщине пленки. Это означает, что данная впадина может уходить на всю глубину слоя фторида кальция до кремниевой подложки. Разброс высот микронеровностей рельефа поверхности составляет порядка ~100 нм с наиболее вероятным размером микронеровностей ~50 нм.

Для всех образцов снимались C-V-характеристики. Для этого на образцы напылялись алюминиевые контакты и далее измерялись электрические параметры: пробивное напряжение диэлектрика, токи утечки. Известно, что напряженность поля пробоя CaF_2 равна $E_{\text{пр}} \sim 10^6$ В/см [3]. Результаты измерений электрических параметров представлены в таблице.

На пластинах второй группы наблюдаются поля пробоя, согласующиеся с литературными данными [4], на пластинах первой группы при измерении напряжения пробоя наблюдались утечки. Поле пробоя считалось из среднего напряжения пробоя. Токи утечки на образцах первой группы имеют очень большое различие между минимальным и максимальным значениями по пластине. Это можно объяснить неоднородностью структуры пленки и наличием пор в CaF_2 . Минимальные токи утечки 10 нА/см^2 наблюдались на пластинах из второй группы (измерения значений тока менее 10 нА/см^2 ограничиваются погрешностью прибора). Следует отметить, что ток утечки на этих образцах равномерен по всей пластине. Токи утечки образцов третьей и четвертой группы сходны по порядку с токами утечки образцов из первой группы.

Выводы

1. Слои фторида кальция образцов первой группы, выращенные при низких температурах (~500 °C), представляют собой набор монокристалла и поликристалла. Из анализа экспериментальных данных видно, что подобный режим не позволяет получать образцы с хорошим покрытием поверхности и, как следствие, с хорошими электрофизическими свойствами. Это подтверждается приведенными выше электрофизическими показателями данных образцов.

Электрические параметры структур CaF_2/Si

Номер группы пластины	Параметры роста	Напряжение пробоя, U_c (В)	Поле пробоя, $E_{\text{пр}}$, В/см, 10^6	Токи утечки (при $U = 1 \text{ В}$), $I_{\text{пр}}$, нА/см ²
1	2 часа рост при $T = 530 \text{ °C}$	45	4,4	$13 \cdot 10^3$
2	2 ТФЭ + 2 часа рост при $T = 530 \text{ °C}$	150	8,9	24
3	2 часа рост при $T = 700 \text{ °C}$	>300		$8 \cdot 10^3$
4	2ТФЭ + 2 часа рост при $T = 700 \text{ °C}$	>300		$5 \cdot 10^3$

2. Высокотемпературное выращивание образцов третьей и четвертой группы (~700 °C) не позволяет получать образцы с хорошей степенью покрытия. На поверхности данных образцов имеются незакрытые участки подложечного кремния. Образцы обладают неприемлемыми электрофизическими качествами.

3. При выращивании образцов с применением ТФЭ на начальной и конечной стадиях роста (вторая группа) при температурах ~530 °C получают образцы с хорошим покрытием поверхности и приемлемыми электрофизическими параметрами с токами утечки ~10 нА.

Список литературы

1. Мордкович В.Н. Структуры «кремний на изоляторе» – перспективный материал микроэлектроники // Материалы электронной техники. – 1998. – № 2. – С. 4–7.
2. Вялых Д.В. Исследование микротопографии поверхностей SiO_2 и Si межфазной границы Si/SiO₂ в структурах SIMOX методом сканирующей туннельной микроскопии / Д.В. Вялых, С.И. Федосеев // Физика тонких пленок. – 1999. – Т. 33. – Вып. 6. – С. 708–711.
3. Fathauer R.W. Surface morphology of epitaxial 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/ 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. Кацюба А.В., Крутин А.Ю. Измерение морфологии пленок CaF_2 под действием электронного пучка в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии // 3-я Всерос. молодежная конф. с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М.: РХТУ, 2012. – С 47–49.

Obrabotka metallov

N 4(61), October–December 2013, Pages 71-78

Effect of the temperature conditions of the molecular beam epitaxy on morphology and electrical properties of the CaF_2 layers

A.V. Katsyuba, A.Y. Krupin, S.S. Kudaev

Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia

E-mail: kacuba@ngs.ru

Received 15 October 2013

Revised 14 November 2013

Accepted 15 November 2013

Abstract

The change in morphology and electrical parameters of calcium fluoride films grown by molecular beam epitaxy (MBE) as a function of temperature and mode of growth are considered. It is shown that the temperature increase leads to a sharp surface roughening, and obtained CaF_2 film is not continuous, that is unacceptable for creating SOI structures. It is also shown that the use of the solid phase epitaxy (SPE) and the growth temperature of 530 °C gives opportunity to produce solid films with good electrical parameters. The samples, that were grown without the use of TFE have poor electrical parameters and a large variation in leakage current's values through the wafer.

Keywords: molecular beam epitaxy, calcium fluoride, solid-phase epitaxy.

References

1. Mordkovich V.N. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy jelektronnoj tehniki*, 1998, no. 2, pp. 4 – 7.
2. Vjalyh D.V., Fedoseenko S.I. *Fizika Tonkih Plenok*, 1999, Vol. 33, Issue 6, pp. 708–711.
3. Fathauer R.W. Surface morphology of epitaxial CaF_2 films on Si substrates. *Applied Physics Letters*. 1984, Vol. 45, no. 5, pp. 519-521.
4. Ioannou – Sougleridis V., Nassiopoulou A.G., Ouisse T., Bassani F., Arnaud d, Avitaya F. Electroluminescence from silicon nanocrystals in Si/ CaF_2 superlattices. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 79, no. 13, pp. 2076-2078.
5. Kacjuba A.V., Krupin A.Yu. *Izmerenie morfologii plenok CaF_2 pod dejstviem jelektronnogo puchka v processe molekuljarno-luchevoj jepitaksii* [Measuring the morphology of the CaF_2 films by electron beam during molecular beam epitaxy]. *3-ja Vserossijskaja molodezhnaja konferencija s jelementami nauchnoj shkoly «Funkcional'nye nanomaterialy i vysokochistye veshhestva»* [3rd National Youth Conference with the elements of the scientific school “Functional nanomaterials and high-matter”]. Moscow, MUCTR, 2012, pp. 47–49.