

# Воздействие электронного пучка на эпитаксиальные слои $\text{CaF}_2$ и $\text{BaF}_2$ на $\text{Si}$

С. П. Супрун<sup>1)</sup>, Д. В. Щеглов

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 4 июля 2008 г.

На подложках  $\text{Si}(111)$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии последовательно выращены атомарно гладкие слои  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . В местах воздействия электронного пучка дифрактометра при анализе кристаллической структуры поверхности во время роста при последующем наблюдении методом атомно-силовой микроскопии выявлены макродефекты типа пор. Их образование связано с разложением фторидов под действием высокоэнергетичных электронов, сопровождающимся десорбцией фтора и дрейфовым током положительных ионов из мест стока электронного заряда.

PACS: 79.20.Kz

Эпитаксиальные пленки фторидов щелочно-земельных металлов со структурой флюорита исследуются в связи со своими диэлектрическими свойствами, позволяющими применять их в качестве изолирующих слоев в различных электронных структурах. Такие материалы как  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  используются как изолирующий буфер на  $\text{Si}$  для последующей эпитаксии, например, структур с квантовыми точками [1] и твердых растворов халькогенидов свинца [2, 3]. В последнем случае это особенно актуально при создании монолитных фотоприемных устройств по кремниевой технологии. В работе [4] была изучена проблема использования фторидов  $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2$  в роли электронного монокристаллического резиста на  $\text{GaAs}$ . Это оказалось возможным благодаря тому, что при воздействии электронного пучка происходит разложение соединения, сопровождающееся испарением фтора. Последующее окисление металла и его растворение позволяют формировать требуемый рисунок при сохранении эпитаксиального изолирующего слоя в остальных областях структуры.

При выращивании слоев методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) для контроля кристаллической структуры используется дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Этот способ наблюдения роста *in situ* является общеупотребительным при МЛЭ и считается неразрушающим. В работах [4, 5] подробно рассмотрено воздействие электронного пучка энергией 2.5–5 кВ на химический состав фторидов щелочноземельных металлов. Показано, что в результате оже-переходов серии *KLL* или более эф-

фективных *LVV* образующийся в конечном состоянии положительный ион  $\text{F}^{++}$ , оказывается слабо связанным с решеткой. Это приводит к разрыву связи и последующей десорбции фтора с поверхности. Отмечается, что степень разложения материала определяется величиной протекшего заряда, то есть имеет “дозовый” характер, при пороговом значении плотности тока порядка  $10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Приведенные результаты касаются исследования воздействия при комнатной температуре электронного пучка на уже сформированную диэлектрическую пленку. При использовании метода ДБЭО во время эпитаксии ситуация осложняется тем, что образец нагрет до высокой температуры, и формирование слоя в месте анализа происходит при влиянии электронного излучения. Действительно, при получении нами буферных слоев  $\text{CaF}_2 - \text{BaF}_2$  на поверхности пленок всегда наблюдался след в виде матовой полоски в месте воздействия электронного пучка, что указывало на изменение физических свойств структуры. В известной нам литературе общим местом является предположение об изменении микрорельефа за счет смены механизма роста при подобном возбуждении. В настоящей работе приведены результаты исследования воздействия электронного пучка дифрактометра на поверхность слоев  $\text{CaF}_2 - \text{BaF}_2$  во время эпитаксии на подложках  $\text{Si}(111)$ , и рассмотрены причины наблюдаемых изменений.

Эксперименты по получению диэлектрических слоев  $\text{CaF}_2 - \text{BaF}_2$  на кремнии проводились в установке МЛЭ, оборудованной ДБЭО, кварцевыми весами для измерения толщины осаждаемых слоев, манипулятором с термпарой для контроля температуры непосредственно на поверхности подложки.

<sup>1)</sup>e-mail: suprun@thermo.isp.nsc.ru

В качестве источников  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  использовались термические испарители, загруженные шихтой, приготовленной из монокристалла соответствующего материала. Скорость осаждения составляла  $1.5 \div 3 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Общая толщина двухслойного буфера была  $\sim 0.2 \text{ мкм}$ . Подложками служили пластины  $\text{Si}(111)$  диаметром 76 мм, изначально покрытые окислом, проходившие стандартную химическую подготовку перед загрузкой в установку. Подложка очищалась прогревом в вакууме при температуре  $850^\circ\text{C}$  до появления сверхструктуры  $7 \times 7$  на картине дифракции, затем при температуре  $700^\circ\text{C}$  начиналось осаждение  $\text{CaF}_2$ . После окончания роста температура поднималась до  $750^\circ\text{C}$  и выращивался слой  $\text{BaF}_2$ . На рис.1 представлено последовательное

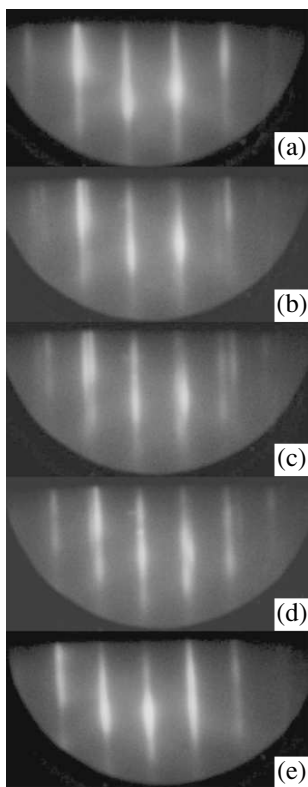


Рис.1. Последовательное изменение наблюдаемой дифракционной картины при формировании структуры  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  на  $\text{Si}(111)$ . Сверху – вниз: в азимуте  $[1\bar{1}0]$  (a) –  $\text{CaF}_2$  (0.8 нм), (b) – после осаждения  $\text{BaF}_2$  (0.6 нм), (c) –  $\text{BaF}_2$  (1.1 нм), (d) –  $\text{BaF}_2$  (1.7 нм), (e) –  $\text{BaF}_2$ , окончание переходного процесса

изменение картины дифракции в азимуте  $[1\bar{1}0]$  в процессе эпитаксии. Отличительной особенностью является быстрое выглаживание поверхности, четкие тяжи  $\text{CaF}_2$  на кремнии формируются при толщине около двух периодов кристаллической решетки. Об-

щая толщина слоя  $\text{CaF}_2$  на  $\text{Si}(111)$  обычно составляла  $0.1 \div 0.12 \text{ мкм}$ . Затем начиналась эпитаксия фтористого бария. При этом на дифракционной картине регистрировался резкий переход от решетки  $\text{CaF}_2$  к  $\text{BaF}_2$ . Первая перестает наблюдаться при толщине верхнего слоя порядка 2 нм. Известно, что  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  образуют твердые растворы переменного состава [6] при температуре выше  $900^\circ\text{C}$ . В нашем случае температура подложки была ниже, в экспериментах всегда наблюдалась резкая смена картины дифракции, сопровождающаяся одновременным наблюдением обеих решеток, даже в случае плавного перехода от одного материала к другому при одновременной работе обоих источников.

Наблюдение дифракционных картин проводилось при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка 100 мкА, начиналось с момента предэпитаксиальной очистки подложки и продолжалось в течение последующего роста слоев с перерывами различной длительности. После получения структуры проводились измерения электрической прочности пленок, которая обычно составляла величину порядка  $10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Часть образцов исследовалась на атомно-силовом микроскопе Solver P47 производства NT – MDT. Были получены изображения поверхности как в области видимого следа, так и вне его. Размер следа зависел от длительности воздействия пучка. Для оценки пространственных размеров дефектов, их распределения, оценки суммарной площади было проведено сканирование поверхности образца поперек следа. На рис.2 приведен рельеф поверхности в области следа (0.5 мм шириной и 20 мм длиной). Необходимо отметить, что степень развития рельефа существенно зависела от технологических режимов роста слоев и, прежде всего, определялась температурой подложки. В то же время степень выраженности дефектов определялась величиной протекшего заряда – дозой.

В нашем случае атомарно гладкая поверхность эпитаксиальных слоев создает прекрасный контраст с макродефектами в виде пор (рис.3). Именно они видны невооруженным глазом как матовый след на поверхности пленок за счет рассеяния света. Наиболее очевидное объяснение возникновения подобных дефектов – это формирование каналов стока заряда электронного пучка. Плотность тока в подложку, по сделанным оценкам, взятая как отношение тока электронного пучка к общей площади пор, для данного образца не превышала  $10^{-1} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . В реальности плотность тока может быть большей на порядок величины, если принять в качестве эффективной площади канала стока заряда поверхность вблизи стенки пор. Отметим, что для атомно-силового микро-

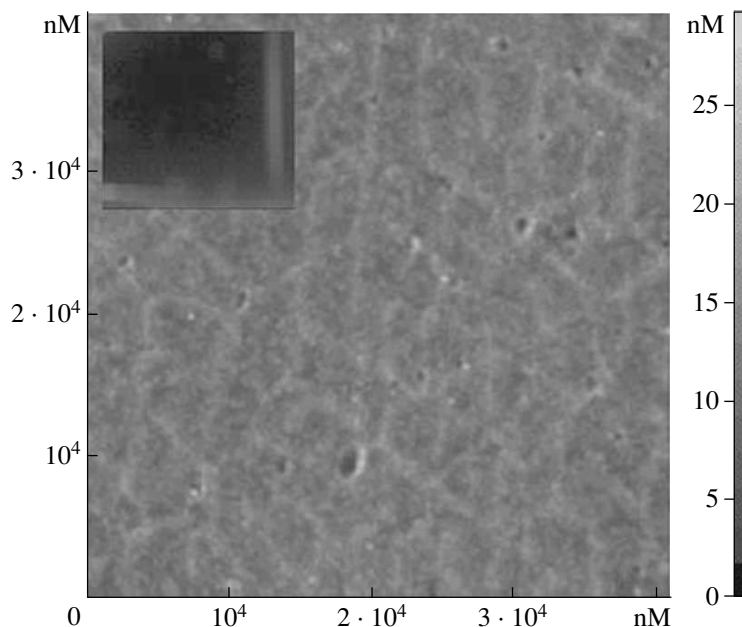


Рис.2. Рельеф поверхности структуры  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  на  $\text{Si}(111)$  площадью  $40 \times 40$  мкм в области следа пучка, в верхнем левом углу приведена фотография (увеличено) области пластины со следом от пучка, оставленным в двух перпендикулярных направлениях, доза (величина протекшего заряда) около  $1 \text{ Кул} \cdot \text{см}^{-2}$

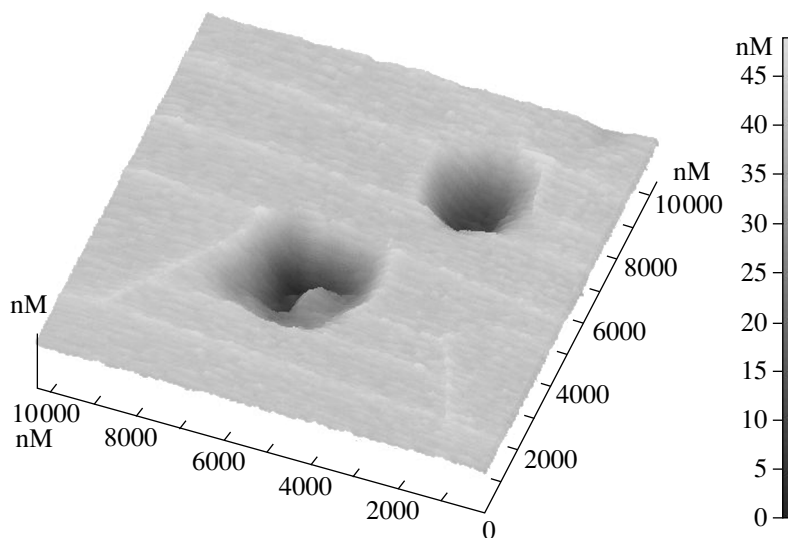


Рис.3. Рельеф поверхности вблизи поры,  $R_{\text{max}} = 52.32 \text{ нм}$  – максимальное отклонение,  $R_a = 3.93 \text{ нм}$  – шероховатость поверхности,  $R_q = 6.63 \text{ нм}$  – среднеквадратичное отклонение

скопа (АСМ) изображения (рис.3) значение среднеквадратичного отклонения  $R_q = 6.63 \text{ нм}$ , шероховатость поверхности (среднеарифметическое отклонение профиля)  $R_a = 3.93 \text{ нм}$  при максимальном отклонении  $R_{\text{max}} = 52.32 \text{ нм}$ . Из этих данных следует, что при наличии пор на атомарно гладкой поверхности ее шероховатость может очень сильно отличаться от максимальных регистрируемых отклонений, причем их различие обусловлено соотношением площадей поверхности и дефектов.

Особенностью эпитаксии буферного слоя в последовательности фторидов кальция и бария является то, что за счет хорошего совпадения кристаллографических параметров решеток  $\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2$  (расогласование при комнатной температуре 0.6%) удается получить резкий переход от одного типа решетки к другому. При этом, однако, согласно работам [2, 7–9], при росте слоев  $\text{CaF}_2$  на  $\text{Si}(111)$  возможны две модификации структуры: *A* и *B*. Модификация *B* отличается поворотом на  $180^\circ$  относительно соответствующей

щих осей в отличие от модификации *A*, совпадающей с кристаллографическими направлениями подложки на гетерогранице. Было показано, что тип *B* сопровождается формированием дислокаций, и его наличие ассоциируется со ступенями на поверхности подложки.

Затем на  $\text{CaF}_2$  выращивают слой  $\text{BaF}_2$ , который имеет на 14% больший период решетки, что сопровождается образованием дислокаций несоответствия. Несмотря на такое значительное рассогласование, благодаря совпадению типа симметрии и структуры валентных связей и низкой поверхностной энергии для ориентации (111), формируется ориентированная по нижнему слою  $\text{CaF}_2$  эпитаксиальная пленка  $\text{BaF}_2$  [10].

Из литературы известно [11], что при электрическом пробое объемных диэлектриков перенос заряда существенно облегчен наличием дефектов структуры и происходит вдоль дислокационных линий в реальном кристалле. Локальные токи в структуре могут приводить к тепловому воздействию и механическим напряжениям в окрестности проводящих каналов. Экспериментально наблюдался “вынос” материала в области пробоя, который связывался с высокой подвижностью вакансий в таких каналах [12]. Особенностью нашего случая является то, что ионизация материала происходит при высокой температуре образца и в условиях роста слоя, то есть при наличии подвижных адатомов на поверхности, поступающих из источника. Эти факторы и определяют процесс формирования пор в эпитаксиальном слое. Очевидно, что с самого начала роста диэлектрических слоев каналы стока заряда возникают в электрически слабых местах, в области различных структурных дефектов, например дислокаций, которые, как отмечалось выше, присущи получаемой структуре. В связи с тем, что наблюдаемая плотность тока мала, нельзя ожидать существенного теплового эффекта за счет его протекания. При электрическом пробое объемных диэлектриков, наблюдающемся при напряженности электрического поля  $10^6 \div 10^7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ , развитие разряда обусловлено ударной ионизацией высокоэнергетичными носителями, способными ионизовать валентные электроны. Используемое нами высокое напряжение (15 кВ) падает в вакуумном зазоре между катодом электронной пушки и поверхностью образца. Напряженность поля собственно на поверхности образца мала, и ионизация материала происходит за счет высокоэнергетичных электронов дифрактометра, что и определяет низкую плотность тока в отсутствие ударной ионизации.

Как указывалось ранее, в результате оже-процессов при электронном облучении происходит десорбция фтора с поверхности. В то же время положительные ионы кальция, по нашему предположению, дрейфуют в электрическом поле из области стока электронного заряда. Этому благоприятствует высокая температура подложки во время роста. Подтверждением подобного механизма является наличие буртика по периметру пор (рис.3), а также дозовый характер степени развития самих пор. На рис.4 показана зави-

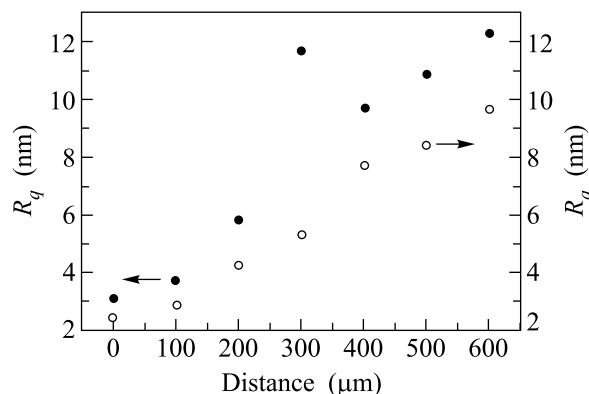


Рис.4. Зависимость среднеквадратичного отклонения  $R_q$  (черные кружки) и шероховатости  $R_a$  (светлые кружки), измеренная для областей размером  $40 \times 40 \text{ мкм}$  с шагом  $100 \text{ мкм}$  поперек следа общей шириной до  $2 \text{ мм}$ . Во время роста электронный пучок не выключался, доза  $3.6 \text{ Кул} \cdot \text{см}^{-2}$

симость среднеквадратичного отклонения  $R_q$  и шероховатости поверхности  $R_a$ , измеренные для областей размером  $40 \times 40 \text{ мкм}$  с шагом  $100 \text{ мкм}$  поперек следа (общая ширина до  $2 \text{ мм}$ ). При получении этого образца электронный пучок не выключался, средняя доза составила  $3.6 \text{ Кул} \cdot \text{см}^{-2}$ . В связи с тем, что имеется пространственное распределение интенсивности пучка на краях, на рис.3 фактически приведена дозовая зависимость воздействия на поверхность образца. Из рисунка видно, что шероховатость нарастает к центру следа по мере увеличения дозы.

В случае временного прекращения электронного возбуждения поверхности будет происходить “залечивание” образовавшихся дефектов. Однако при возобновлении воздействия слабыми местами, то есть каналами стока заряда, будут преимущественно те же области, имеющие меньшую толщину изолирующего слоя и повышенную дефектность структуры, и, таким образом, формирование поры продолжится. В общем случае при электронном воздействии на поверхность во время эпитаксии необходимо учитывать два конкурирующих процесса: рост слоя и де-

сорбцию фтора, сопровождающуюся дрейфовым потоком ионов металла из областей стока заряда. Степень развития дефектов и их плотность, в конечном счете, будут определяться тем, какой из названных механизмов будет превалировать.

Что касается количественных оценок как плотности тока непосредственно в образец, так и соответственно величины дозы при воздействии электронным пучком, они являются весьма приблизительными. Дело в том, что фиксируемая величина тока не учитывает потерь электронного пучка на выходных обрезаящих диафрагмах. Кроме того, при ДБЭО часть пучка упруго отражается от образца, создавая собственно картину дифракции и, следовательно, должна вычитаться из полной величины измеряемого тока. Надо отметить, что величины плотности тока и дозы, приводимые в литературе, рассчитываются так же, как и у нас, из значения тока пучка, фиксируемого прибором без учета всех перечисленных факторов и потому являются сопоставимыми.

Таким образом, в результате проведенного исследования было показано, что воздействие пучка дифрактометра ДБЭО при эпитаксии  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  приводит к формированию макродефектов в виде пор. Степень их развития носит дозовый характер, то есть определяется величиной протекшего заряда. Механизм образования обусловлен разложением материала и десорбцией фтора под действием высокоэнергетичных электронов и дрейфовым выносом положительных ионов металла из места стока электронного заряда. Это явление необходимо учитывать для исключения образования дефектов в рабочей области при получении изолирующих слоев. Кроме того, этот же эффект может быть использован для проведения электронной литографии при изготовлении структур, исключаящих контакт с атмосферой на промежуточных этапах. В этом случае эпитаксия при соответствующих скоростях роста, совмещенная с электрон-

ным сканированием, позволит сразу же формировать требуемый рисунок на подложке и эпитаксиальный защитный диэлектрик в остальных местах. Следующей операцией может быть выращивание на подложке в предварительно облученных областях требуемого слоя, легирование и так далее без извлечения образца на атмосферу.

Авторы благодарят А.И. Антоненко за помощь, оказанную при проведении эксперимента, а также Л.В. Соколова за сделанные замечания по работе. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 07-02-01336а и проекта СО РАН (# 107).

1. Л. В. Соколов, А. С. Дерябин, А. И. Якимов и др., ФТТ **46**, 331 (2004).
2. S. Blunier, H. Zogg, C. Maissen et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 3599 (1992).
3. A. Belenchuk, A. Fedorov, H. Huhtinen et al., Thin Solid Films **358**, 277 (2000).
4. Y. Hirose, S. Horng, A. Kahn et al., J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 4, 960 (1992).
5. C. L. Strecker, W. E. Moddeman, and G. T. Grant, J. Appl. Phys. **52**, 11, 6921 (1981).
6. П. П. Федоров, И. И. Бучинская, Н. А. Ивановская и др., ДАН, физ. химия **401**, 5, 652 (2005).
7. N. S. Sokolov, J. C. Alvarez, S. V. Gastev et al., J. Cryst. Growth, **169**, 40 (1996).
8. L. J. Schowalter, R. W. Fathauer, R. P. Goehner et al., J. Appl. Phys. **58**, 302 (1985).
9. J. Zegenhagen and J. R. Patel, Phys. Rev. B **41**, 5315 (1990).
10. P. W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4977 (1979).
11. Г. А. Воробьев, С. Г. Еханин, Н. С. Несмелов, ФТТ **47**, 1048 (2005).
12. С. Г. Еханин, Н. С. Несмелов, Е. В. Нефедцев, ФТТ **32**, 409 (1990).