

А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,

А. С. Строгова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., strogova@bsuir.by, О. М. Комар, мл. науч. сотр.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧИСТОТЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЮ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЙ—ГЕРМАНИЙ

Поступила в редакцию 13.06.2016

Установлено, что степень совершенства поверхности следует рассматривать как существенную часть общей задачи приготовления чистой поверхности перед процессом формирования нанокластеров SiGe и подавления их трансформации от наноразмеров к микроразмерам. Показано, что для самоорганизации нанокластеров SiGe выгодно малое смещение поверхностных атомов сложных структур на чистой поверхности с образованием связей типа Ge—Ge или Si—Si.

Ключевые слова: трансформация, нанокластеры, кремний, германий, оксиды, моногерман, моносилан, диспрозий, иттрий

Введение

Изучение поверхностных явлений играет важную роль в исследовании процессов зарождения, роста и самоорганизации нанокластеров [1–15]. Значение процессов, происходящих на поверхности исходной подложки, возрастает с уменьшением их размеров. Специфические свойства приповерхностной области могут даже определять характеристики изделий на основе нанокластеров. В монокристаллах существует различие в свойствах атомов на поверхности и в объеме. Внутреннюю часть монокристалла можно описать как регулярное повторение элементарной ячейки, которая обычно содержит небольшое число атомов. Для атома на поверхности число ближайших соседей меньше координационного числа вследствие резкого обрыва кристаллической решетки. Поверхностные атомы имеют ненасыщенные связи и поэтому могут иметь очень высокую химическую активность. В результате поверхность кристалла обычно покрыта одним или несколькими слоями соединений, образовавшимися вследствие реакции между поверхностными атомами и окружающей средой. Часто считается, что положение атомов на поверхности отличается от их положений в нормальной кристаллической решетке данного кристалла. Таким образом, свойства области твердого тела, непосредственно прилегающей к поверхности, могут отличаться от свойств внутренней части образца. В действительности поверхностные атомы монокристалла находятся совсем в другом окружении, чем атомы в объеме и, следовательно, имеют другую активность и занимают другие положения. Структура поверхности может также измениться в результате хемосорбции чужеродных атомов. Наилучшим путем для получения информации о фун-

даментальных свойствах поверхности является исследование чистых поверхностей [1–5, 7]. При этом важно не только приготовить чистую поверхность, но и поддерживать ее в таком состоянии в процессе самоорганизации нанокластеров.

На практике можно лишь в той или иной мере приблизиться к идеально чистой поверхности. Чистой поверхностью считается поверхность материала, химический состав которой однороден со вторым внутренним слоем атомов и которая покрыта не более одной сотой доли монослоя чужеродных атомов. Вот почему так важны исследования влияния обработки поверхности исходных подложек на процесс образования и трансформацию нанокластеров SiGe.

Цель настоящей работы — исследование влияния чистоты поверхности подложек на процесс образования и трансформацию нанокластеров кремний—германий.

Методика и экспериментальная часть

Размер нанокластеров определяли как с использованием растрового электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония), так и с помощью сканирующего зондового микроскопа "Ntegra Prima" в режиме атомной силовой микроскопии. Анализ нанокластеров кремний—германий (SiGe) проводили на поверхности пластин под углом 30° без декорирования и запыления металлом.

Изменение структуры поверхности исходных подложек, германия и нанокластеров SiGe анализировали на основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС на оптических фонах получали при облучении структур Ag лазером с длиной волны $\lambda = 514,5$ нм и регистрировали с помощью спект-

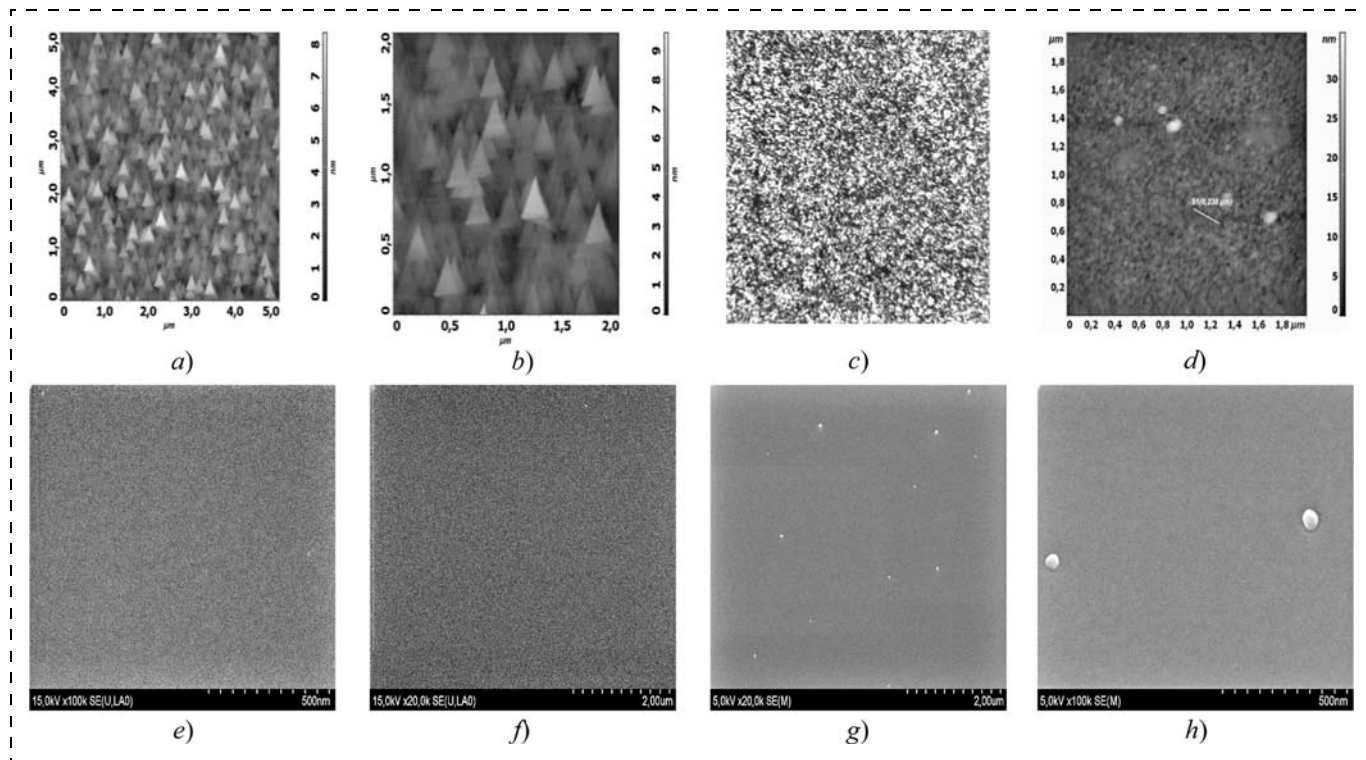


Рис. 1. Топография поверхности подложек после различных видов термообработки: *a* — кремниевых подложек в среде хлористого водорода; *b* — дополнительно отожженных в среде Ar; *c* — в среде H_2 ; *d* — с последующим отжигом в среде азота и водорода; *e* — подложки с ультратонким (4 нм) слоем диоксида кремния; *f* — с ультратонким (4 нм) слоем нитрида кремния; *g*, *h* — подложки с ультратонкими (4 нм) слоями оксида диспрозия и иттрия в среде водорода. Термообработку проводили при температуре 900...1000 °C

Fig. 1. Topography of the substrate surfaces after various kinds of heat treatment: *a* — silicon substrates in the environment of hydrogen chloride; *b* — additionally annealed in Ar environment; *c* — in H_2 environment; *d* — with the subsequent annealing in the environment of nitrogen and hydrogen; *e* — substrates with an ultrathin (4 nm) layer of silicon dioxide; *f* — with ultrathin (4 nm) layer of silicon nitride; *g*, *h* — substrates with the ultrathin (4 nm) layers of dysprosium and yttrium oxides in the environment of hydrogen. Heat treatment was done at 900...1000 °C

рометра ДФС-52 при комнатной температуре. Исследовано влияние типа обработки поверхности исходных подложек на поверхностную плотность и размеры нанокластеров SiGe, сформированных при температуре 540...560 °C. Исследованы такие обработки чисто кремниевых подложек в среде хлористого водорода (рис. 1, *a*), с последующим отжигом их в среде аргона (*b*), а также в среде водорода с последующим отжигом (*c*) и в среде азота и водорода с последующим отжигом (*d*). Отжиг осуществляли при температуре 900...1000 °C. Кроме того, исследовали подложки с ультратонким (4 нм) слоем диоксида кремния с отжигом в среде водорода (*e*), с ультратонким (4 нм) слоем нитрида кремния с отжигом в среде водорода (*f*) и подложки с ультратонкими (4 нм) слоями оксида диспрозия (*g*) и иттрия (*h*).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены топографии поверхности исходных подложек, прошедших различные типы обработки. Как оказалось, только обработка исходных подложек с 2D-нанослоями оксидов и нитрида кремния в среде водорода позволяет по-

лучить практически чистую безрельефную поверхность. Степень увеличения чистоты поверхности, наблюдавшаяся при обработке 2D-нанослоев (4 нм) из диоксида кремния на исходной кремниевой подложке, по-видимому, обусловлена восстановительными реакциями между диоксидом кремния и водородом. В результате таких реакций происходит удаление оксида кремния и вскрытие чистой поверхности исходной кремниевой подложки. На чистой поверхности монокристалла кремния имеется резкий обрыв кристаллической решетки. Вследствие этого внешняя оболочка поверхности атомов кремния (Si) заполнена не полностью и имеются, следовательно, ненасыщенные связи. Предполагается, что последовательная адсорбция одного или двух монослоев германия приводит к образованию нанокластеров SiGe (рис. 2—5). При этом вначале наблюдается быстрое формирование первого монослоя SiGe, а затем более медленное формирование второго и третьего монослоев SiGe.

Число атомов германия (моногерман), адсорбированных на поверхности, можно представить в виде $N = a + blgt$, где t — время в минутах, a и b — параметры, зависящие от температуры; a зависит также от давления моносилана (SiH_4) и моногер-

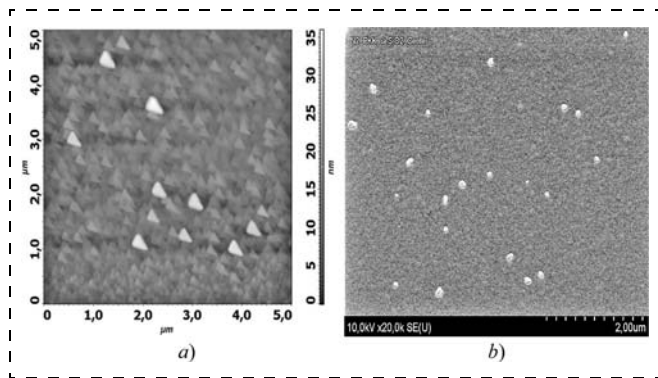


Рис. 2. Зарождение нанокластеров SiGe на чистой поверхности кремния после обработки в хлористом водороде (а) и на диоксиде кремния (b) после термообработки в среде водорода с азотом

Fig. 2. Origin of SiGe nanoclusters on a pure surface of silicon after processing in hydrogen chloride (a) and on silicon dioxide (b) after a heat treatment in the environment of hydrogen with nitrogen

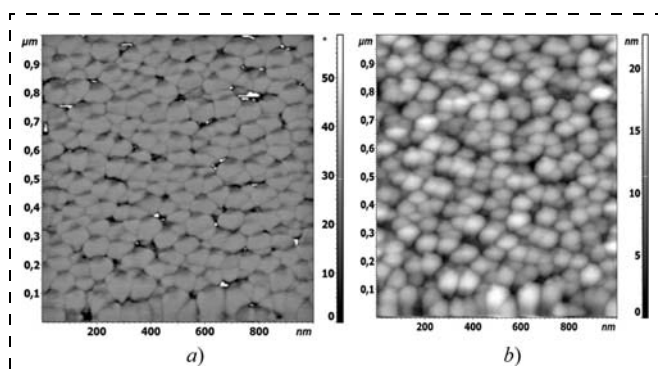


Рис. 3. Формирование нанокластеров SiGe на отожженных в аргоне (а) и в водороде (b) исходных подложках кремния

Fig. 3. Formation of SiGe nanoclusters on the silicon substrates annealed in argon (a) and in hydrogen (b)

мана (GeH_4), которые используются при формировании нанокластеров SiGe.

Значения параметров a и b зависят от чистоты поверхности, уровня легирования и кристаллографической ориентации исходной подложки, а также

от типа наноразмерного 2D-покрытия исходной подложки с планарной стороны. Для германия и кремния при использовании в качестве их источников GeH_4 и SiH_4 в LPCVD-процессе в среднем $a = 8,5 \times 10^{14}$ атом/см², $b = 1,2 \times 10^{14}$ атом/см² после пятиминутного взаимодействия с поверхностью исходной подложки. Степень покрытия поверхности нанокластерами SiGe увеличивается на свежеприготовленной поверхности исходной подложки в ряду: чистая подложка с обработкой в хлористом водороде и с последующим отжигом в чистом водороде (рис. 2, 3); подложка с 2D-нанослоем оксидов диспрозия и иттрия — после термообработки в среде водорода (рис. 4) и подложка с 2D-нанослоями оксида и нитрида кремния, прошедшие термообработку в среде водорода (рис. 5). Такое увеличение связано с высокой плотностью оборванных связей на свежеприготовленной поверхности исходной подложки. Следствием этого является увеличение числа связей, связанных германием и кремнием, при самоорганизации нанокластеров SiGe [12, 15, 16]. В случае GeH_4 образуются четыре связи Si—H и четыре поверхностных атома Si связываются с одним атомом Ge, при адсорбции молекулы SiH_4 образуются четыре связи Ge—H и четыре поверхностных атома Ge связываются с одним атомом Si [9]. В итоге такого взаимодействия образуются нанокластеры состава SiGe.

Таким образом, при монослойном заполнении чистой поверхности кремниевой подложки моносиланом (SiH_4) и моногерманом (GeH_4) полное число связей одинаково для всех газов и просто равно числу поверхностных атомов кремния (Si). Поскольку полная десорбция водорода происходит при температуре, близкой к температуре разложения SiH_4 , очевидно, что водород связан с поверхностью кремния так же, как в соединении SiH_4 . Заполнение поверхности можно рассчитать, если известно число атомов кремния на 1 см². Для плоскости (111) оно равно $7,84 \cdot 10^{14}$, для плос-

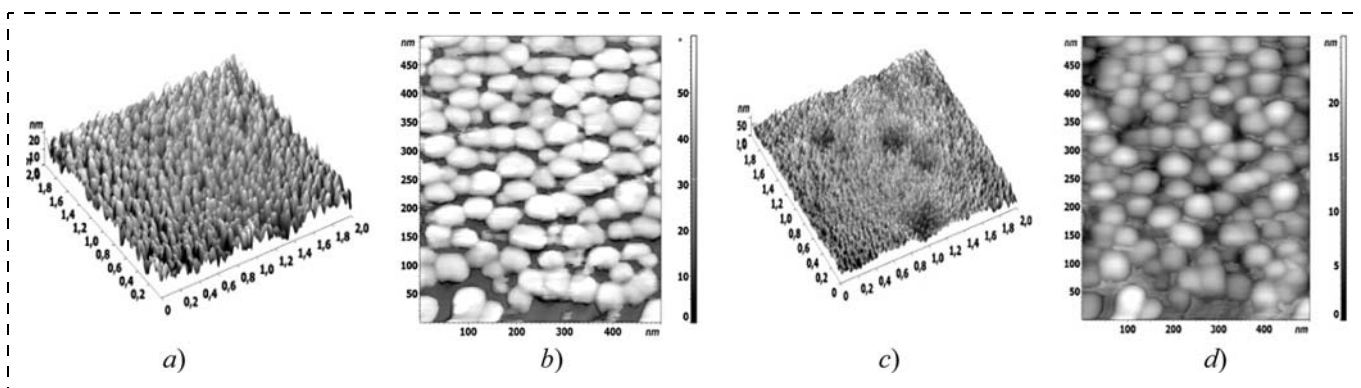


Рис. 4. Топография нанокластеров SiGe на диоксиде диспрозия (а, b) и на диоксиде иттрия (с, d) без термообработки исходной подложки (а, с) и с термообработкой в среде водорода (b, d)

Fig. 4. Topography of SiGe nanoclusters on dysprosium dioxide (a, b) and on yttrium dioxide (c, d) without a heat treatment of the substrate (a, c) and with a heat treatment in the environment of hydrogen (b, d)

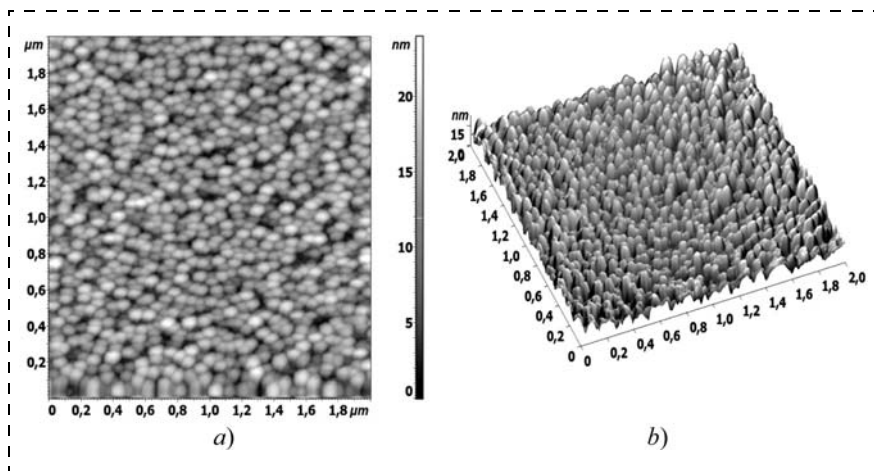


Рис. 5. Формирование нанокластеров SiGe на отожженных в водороде поверхностях оксида кремния (a) и нитрида кремния (b) на исходных подложках кремния

Fig. 5. Formation of SiGe nanoclusters on the silicon oxide surfaces annealed in hydrogen (a) and of silicon nitride (b) on the silicon substrates

кости (110) — $9,58 \cdot 10^{14}$, для плоскости (100) — $6,78 \cdot 10^{14}$. Поэтому для вычисления заполнения принимали число атомов кремния на 1 см^2 , равным $8 \cdot 10^{14}$. Расхождение величин a и b при разных методах обработки поверхности исходных подложек может быть связано с изменением числа кристаллов с данной ориентацией поверхности или числа ненасыщенных связей. В этом случае коалесценция не лимитирует скорость процесса, поскольку и германий, и кремний поставляются из газовой фазы. SiH_4 разлагается на Si и H_2 при температуре 450°C , а GeH_4 — на Ge и H_2 при 350°C . Отсюда для образования соединения SiGe естественно привести смесь SiH_4 — GeH_4 в контакт с нагретой поверхностью исходной кремниевой подложки до температуры $\geq 450^\circ\text{C}$, чтобы сформировать нанокластеры SiGe.

На рис. 1—5 представлена эволюция изменения рельефа поверхности исходных подложек, а также наномасштаба и плотности нанокластеров после

соответствующей обработки с изменением ее условий. Видно, что исходная поверхность подложки в большинстве своем покрыта массивами наноразмерных, главным образом конусообразных, образований (рис. 3—5). Следует отметить, что увеличение как температуры, так и времени теплового воздействия на систему свежеприготовленных нанокластеров, приводит к их объединению в более крупные как по высоте, так и по латеральным размерам (до микроразмерного масштаба) агрегаты (рис. 6) [16, 17].

Заполнения, достигаемые на стадии зарождения нанокластеров SiGe с использованием SiH_4 и GeH_4 в качестве источников Si и

Ge на чистых поверхностях Si и Ge, характеризуются соотношением $1/2 \text{ SiH}_4$ и $1/2 \text{ GeH}_4$ на один поверхностный атом Si или Ge. Отсюда следует, что на чистых поверхностях Si и Ge должна происходить адсорбция с диссоциацией и образованием связей Ge—H, Si—H и Si—Ge, соответственно. Водород полностью десорбируется с поверхности Si и Ge при температуре 300°C , которая практически одна и та же для всех адсорбированных гидридов. Эта температура для кремния равна 500°C , она близка к температурам разложения SiH_4 и GeH_4 [9]. Существует четкая корреляция между парциальным давлением SiH_4 и GeH_4 и поверхностной плотностью нанокластеров SiGe [9, 10, 16].

Газы, которые адсорбируются на чистой поверхности исходной подложки в значительных количествах, оказывают также сильное влияние и на поверхностную плотность нанокластеров.

Во всех случаях хемосорбция SiH_4 и GeH_4 приводит вначале к увеличению плотности наноклас-

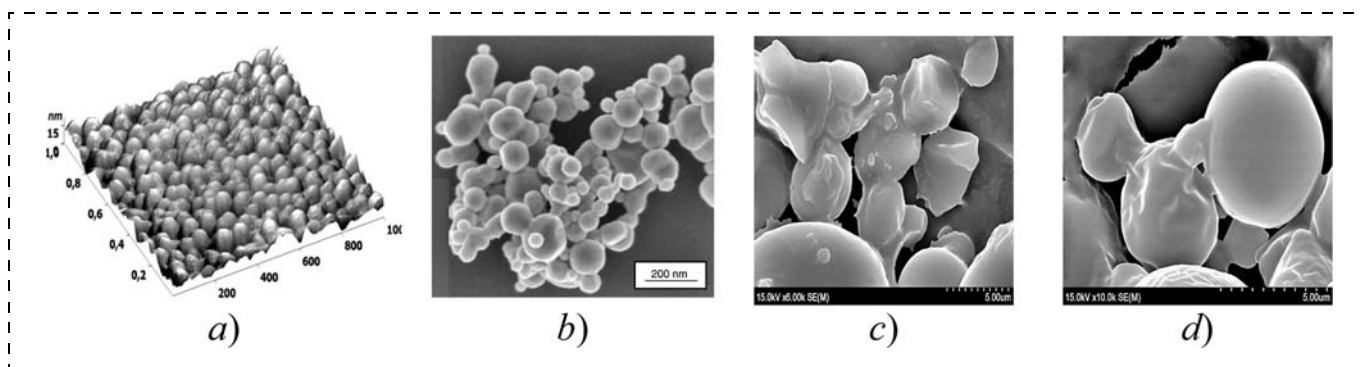


Рис. 6. Трансформация нанокластеров SiGe на поверхности пленки диоксида кремния на исходной кремниевой подложке: a — исходные кластеры после самоорганизации; b — после обработки в водородоазотной смеси при температуре 560°C ; c — при температуре 740°C ; d — при температуре 900°C . Длительность процесса термообработки — 30 мин

Fig. 6. Transformation of SiGe nanoclusters on the film surface of silicon dioxide on the silicon substrate: a — initial clusters after self-organization; b — after processing in the hydrogen-nitrogen mix at 560°C ; c — at 740°C and d — at 900°C . Duration of the heat treatment — 30 min

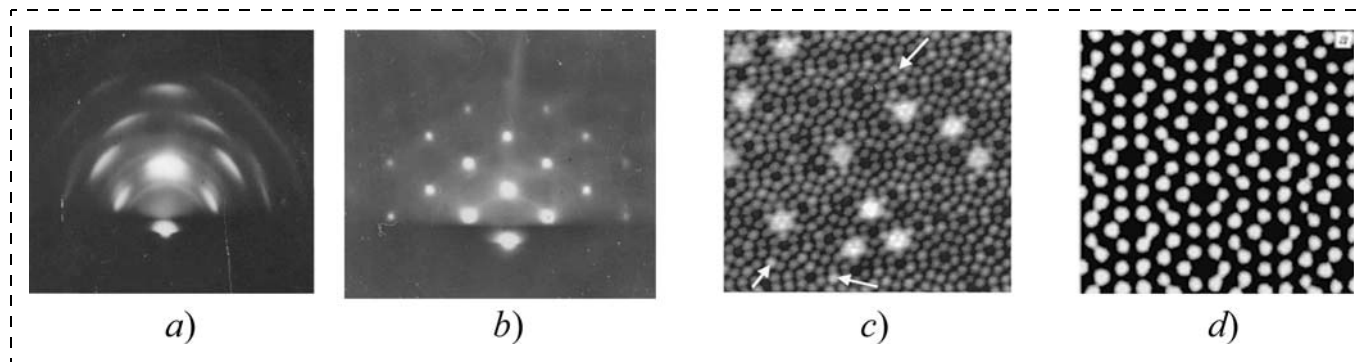


Рис. 7. Дифракции медленных электронов структуры 8 на плоскости (111) Ge (a, c) и структуры 7 на плоскости (111) чистой поверхности Si (b, d)

Fig. 7. Diffractions of the slow electrons of structure 8 on plane (111) Ge (a, c) and structure 7 on plane (111) of pure surface Si (b, d)

теров, а затем к ее спаду. При приготовлении чистых поверхностей исходных подложек на поверхности кристалла могут сначала образовываться атомы со свободными связями, имеющие акцепторные свойства. Такая ситуация энергетически очень невыгодна. Более выгодным является создание в результате малого смещения поверхностных атомов сложных структур на чистой поверхности с образованием связей типа Ge—Ge или Si—Si. Эксперименты по дифракции медленных электронов действительно показали существование структуры 8 на плоскости (111) Ge (поверхность Ge (111) — 8×8) и структуры 7 на плоскости (111) чистой поверхности Si (поверхность Si (111) — 7×7), которая для кремния считается стабильной (рис. 7). Образование этих структур на чистых поверхностях может ослаблять их акцепторные свойства. Тем не менее, поскольку ситуация на поверхности является энергетически невыгодной, атомы на чистой поверхности обладают высокой активностью. Хемосорбция малых количеств SiH_4 и GeH_4 вырывает некоторые атомы из поверхностной структуры. Эти атомы оказываются в энергетически менее выгодных состояниях, характеризующихся более сильными адсорбционными свойствами. Это приводит к захвату большего числа атомов Si и Ge. При адсорбции большого количества SiH_4 и GeH_4 уменьшается число свободных поверхностных атомов и уменьшается поверхностная плотность нанокластеров SiGe при увеличении их размеров. Таким образом, степень совершенства поверхности следует рассматривать как существенную часть общей задачи приготовления чистой поверхности перед процессом формирования нанокластеров SiGe и подавления их перехода от наноразмеров к микроразмерам. Идеально было бы получить атомарно гладкую поверхность, параллельную заданной системе кристаллографических граней и не содержащую дефекты решетки или загрязнения. Практически же существенно знать допустимые отклонения от идеального случая в данном процессе и определить

возможность реализации требуемых условий. Чтобы получить требующуюся степень совершенства поверхности в массивных монокристаллических подложках или пленках, надо применять специальные методы обработки их поверхности. Термообработка и скорость охлаждения подложек с нанокластерами SiGe также влияют на их структуру, размеры и даже состав. Отожженные образцы нанокластеров претерпевают трансформацию, в результате которой происходит переход от наномасштаба к микромасштабу (см. рис. 6).

По данным АСМ было определено значение средней квадратичной шероховатости поверхности (R_{rms}), которое не превышает 4 нм. Отмечено возрастание значения R_{rms} от 0,5 до 4 нм с увеличением и температуры, и времени теплового воздействия [16]. Увеличение площади участков сплошной поверхности и R_{rms} с повышением температуры и времени теплового воздействия в LPCVD-процессе является характерным при самоорганизации нанокластеров SiGe при осаждении ультратонких пленок полинанокристаллического кремния, легированного германием.

Это обусловлено тем, что при тепловой обработке атомы, отклоненные от идеального положения в кристаллической решетке, создают дополнительные силовые поля, что ведет к изменению упругих свойств всего нанокристалла. Поверхность нанокристалла сама является дефектом. Релаксация приповерхностных атомов изменяет жесткость кристаллита в этой области, поэтому сжимаемость нанокристаллов зависит от состояния их поверхности и размеров нанокристалла в целом.

Диапазон температур процесса термообработки сверху ограничивается процессом преобразования нанокластеров в ультратонкие пленки в результате их рекристаллизации, а снизу — очень малой скоростью их подвижности, что обеспечивает наноразмерные масштабы кластеров [4, 16, 17].

Анализ Оже-спектров нанокластеров SiGe на кремниевой подложке с SiO_2 и Si_3N_4 показал, что

в процессе их окисления создается резкий переход между слоями SiGe и подложкой, почти такой же, как между SiO₂ и кремниевой подложкой. По крайней мере до температуры 950 °С явного взаимодействия германия с другими диэлектрическими слоями, такими, например, как SiO₂, Si₃N₄, и его диффузия не обнаружены [17].

Фундаментальные исследования скорости роста нанокластеров в зависимости от температуры и времени термообработки показали, что подвижность нанокластеров и их объединение в агломераты являются многостадийными, зависящими от условий термообработки.

Критической температурой термообработки исходных нанокластеров следует считать температуру ≥ 900 °С, поскольку при этой температуре начинается их трансформация в микроразмерные агломераты (см. рис. 6).

Этот факт указывает на увеличение вклада коалесценции кластеров в их слияние в более крупные образования. Поэтому критической температурой самоорганизации плотного массива нанокластеров следует считать температуру 540 °С.

Заключение

Чистота поверхности исходной подложки является основополагающим фактором при самоорганизации нанокластеров SiGe. Повышение температуры и увеличение длительности термообработки в газовой среде исходных поверхностей кремниевых подложек способствует формированию наноразмерных кластеров SiGe и увеличению их плотности. Для самоорганизации нанокластеров SiGe выгодно малое смещение поверхностных атомов сложных структур на чистой поверхности с образованием связей типа Ge—Ge или Si—Si.

Таким образом, степень совершенства поверхности следует рассматривать как существенную часть общей задачи приготовления чистой поверхности перед процессом формирования нанокластеров SiGe и подавления их трансформации от наноразмеров к микроразмерам.

Список литературы

1. Никифоров В. В., Ульянов В. В., Пчеляков О. П. и др. Рост и структура наноструктур Ge на атомарночистой поверхности окиси Si // ФТТ. 2004. Т. 46, № 1. С. 80—82.
2. Востоков Н. В., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф. и др. Влияние предосаждения Si_{1-x}Ge_x слоя на рост SiGe/Si самоформирующихся островков // ФТТ. 2005. Т. 47, № 1. С. 29—32.
3. Яремко А. М., Валах М. Я., Джаган В. Н. и др. Взаимосвязь минимумов поверхностной энергии самоиндуцированных наноструктур SiGe и их формы // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40, Вып. 4. С. 391—396.
4. Kovalevskii A. A. Suppression of Recrystallization Processes in Polycrystalline Silicon Films by Thin Layers of Amor-

phous Silicon // Russian Microelectronics. 1998. V. 27, N. 1. P. 16—21.

5. Samoilov A. V. et. al. Delicated Pre-clean Reduces Epi's Thermal Budget // Semiconductor International. 2000. № 11. P. 73.

6. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Строгова Н. С., Бабушкина Н. В. МДП-структуры с наноразмерными диэлектрическими пленками нитрида кремния, легированными РЗЭ // 24rd Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2014). 7—13 September, Sevastopol, Crimea, Russia. С. 807—808.

7. Dong-Won Kim, Sungbo Hwang, Eolgar T. F., Sanjoy Banerjee. Characterization of SiGe Quantum Dots on SiO₂ and HfO₂ Grown by Rapid Thermal Chemical Preposition for Nanoelectronic Deviser // Journal of Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, N. 4. P. 240—243.

8. Малосиев А. Р., Плотноченко В. Г., Рыбалтовский А. О., Соколов В. О., Колгашев В. В. Образование нанокластеров германия в германосиликатных стеклах, подвергнутых термообработке в атмосфере водорода // Неорганические материалы. 2003. Т. 39, № 3. С. 374—379.

9. Ковалевский А. А., Борисевич В. М., Долбик А. В. Исследование кинетики процесса осаждения слоев поликристаллического кремния в результате разложения моногидридов при пониженном давлении // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12, № 3. С. 65—72.

10. Kovalevsky A. A., Borisenko V. E., Borisevich V. M., Dolbik A. V. Doping Effect in the Structure of Polycrystalline Silicon Films Grown via Silane Pyrolysis // J. Inorganic Materials. 2005. Vol. 41, N. 12. P. 1260—1265.

11. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Плякин Д. В., Борисевич В. М. Исследование самоорганизации высокоупорядоченных нанокластеров германия при осаждении пленок поликристаллического кремния, легированного германием // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 4 (105). С. 14—19.

12. Ковалевский А. А., Плякин Д. В., Строгова А. С., Борисенко В. Е. Особенности самоорганизации высокоупорядоченных нанокластеров германия при осаждении пленок поликристаллического кремния, легированного германием // Материалы. Технологии. Инструменты. 2010. Т. 15, № 3. С. 20—26.

13. Kovalevskii A., Strogova A., Strogova N., Babushkina N. Correlation between the size of three-dimensional nanoclusters and C-V characteristics // Proceedings of International conference nanomeeting — 2013 / Reviews and Short notes. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, 2013. P. 629—631.

14. Kovalevskii A., Strogova A., Strogova N., Babushkina N. Investigation of Electrical Properties of MOS Structures with Silicon Nitride Films Doped with Rare Earth Elements // Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43, N. 4. P. 246—251.

15. Ковалевский А. А., Борисевич В. М., Строгова А. С., Строгова Н. С. Самоорганизация наноразмерных структур на различных типах подложек // 23rd Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2013). 9—13 September, Sevastopol, Crimea, Ukraine. С. 836—837.

16. Ковалевский А. А., Бабушкина Н. В., Строгова А. С., Плякин Д. В. Самоорганизация системы высокоупорядоченных нанокластеров германия при осаждении пленок поликристаллического кремния, легированного германием // Микроэлектроника. 2010. Т. 39, № 3. С. 210—218.

17. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Плякин Д. В. Исследование особенностей формирования нанокластеров германия в процессе окисления и термообработки пленок поликристаллического кремния, легированного германием // Микроэлектроника. 2009. Т. 38, № 2. С. 130—142.

A. A. Kovalevsky, Ph. D., Leading Researcher, A. S. Strogova, Ph. D., Senior Researcher, strogova@bsuir.by, O. M. Komar, Junior Researcher,
Belorussian State University of Informatics and Radio Electronics, Minsk, 220013, Belarus

Corresponding author:

Strogova Aleksandra S., Ph. D., Senior Researcher, Belorussian State University of Informatics and Radio Electronics, Minsk, 220013, Belarus, e-mail: strogova@bsuir.by

Investigation of the Influence of Cleanliness of the Substrate Surface on Formation and Transformation of the Silicon—Germanium Nanoclusters

Received on June 13, 2016

Accepted on July 5, 2016

It was established that the degree of perfection of a surface should be considered as an essential part of the general task of preparation of a clean surface before the process of formation of SiGe nanoclusters and suppression of their transformation from the nanoscale to the microscale. It was demonstrated that a small displacement of the surface atoms of the complex structures on a clean surface with formation of Ge—Ge or Si—Si bonds is beneficial for the self-organization of SiGe nanoclusters.

Keywords: transformation, nanoclusters, silicon, germanium, oxides, monogermane, monosilane, dysprosium, yttrium

For citation:

Kovalevsky A. A., Strogova A. S., Komar O. M. Investigation of the Influence of Cleanliness of the Substrate Surface on Formation and Transformation of the Silicon—Germanium Nanoclusters, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 149—158.

DOI: 10.17587/nmst.19.149-158

Introduction

Studying of the surface phenomena plays an important role in research of the origin, growth and self-organization of the nanoclusters [1—15]. Their importance increases with reduction of their dimensions. The specific properties of the near-surface areas can determine the characteristics of the products based on nanoclusters. In the monocrystals there are distinctions in properties of the atoms on the surface and in the volume. The internal part of a monocrystal can be described as a regular repetition of an elementary cell, which contains a small number of atoms. For an atom on the surface the number of the nearest neighbors is less than the coordination number, because of a sharp breakage of the crystal lattice. The surface atoms have nonsaturated bonds and their chemical activity can be very high. The surface of a crystal is usually covered by one or several layers of the compounds, formed as a result of a reaction between the surface atoms and the environment. Often it is considered, that the position of the atoms on the surface differs from their positions in a normal crystal lattice of a crystal. The properties of the area of a solid body directly adjoining to the surface can differ from the properties of the internal part of a sample. Actually, the surface atoms of a monocrystal are in an absolutely different environment, than the atoms in the volume, and, hence, they have different activity and occupy different positions. The surface structure can change as a result of a chemical adsorption of the alien atoms. The best information concerning the fundamental properties of a surface can be obtained from the research of the pure surfaces [1—5, 7]. It is important to prepare a pure surface and maintain it during the self-organization of the nanoclusters.

In practice it is only possible to approach an ideally pure surface. A surface can be considered pure, the chemical composition of the material surface of which is homogeneous with the second inside layer of atoms and which is covered by not more than one 100-th share of a monolayer of the alien at-

oms. That is why the researches of the influence of processing of the surface of the initial substrates on formation and transformation of SiGe nanoclusters are so important.

The aim of the present work is research of the influence of cleanliness of the surface of the substrates on the formation and transformation of the silicon-germanium nanoclusters.

Methods and experimental part

The sizes of the nanoclusters were determined with the use of S-4800 raster electronic microscope (Hitachi, Japan) and also by means of Ntegra Prima scanning probe microscope in the mode of the atomic power microscopy. An analysis of SiGe nanoclusters was done on the surface of the plates at the angle of 30° without decoration and dustiness by a metal.

Changes of the structure of the surface of the initial substrates, germanium and SiGe nanoclusters were analyzed on the basis of the data of the spectroscopy of a combinational light scattering (CLS). CLS spectra were obtained on optical phonons during irradiation of the structures by Ar laser with the wavelength of $\lambda = 514.5$ nm and recorded by means of DFS-52 spectrometer at the room temperature. The influence of the processing of the initial substrates on the surface density and dimensions of SiGe nanoclusters formed at 540...560 °C was researched. Such processings were studied, which cleaned the surface of the purely silicon substrates in the environment of hydrogen chloride (fig. 1) with the subsequent annealing of them in the environment of argon (b), and also in the environment of hydrogen with the subsequent annealing (c), and in the environment of nitrogen and hydrogen with the subsequent annealing (d). Annealing was carried out at 900...1000 °C. Besides, the substrates were investigated with an ultrathin (4 nm) layer of silicon dioxide and annealing in the environment of hydrogen (e), with an ultrathin (4 nm) layer of silicon nitride and annealing in the environment of hydrogen (f), and the substrates with an ultrathin (4 nm) layers of the oxides of dysprosium (g) and yttrium (h).

Results and their discussion

Fig. 1 presents the topographies of the surfaces of the initial substrates, subjected to various processings. As it turns out, only the processing of the substrates with 2D-nanolayers of the silicon oxide and silicon nitride in the environment of hydrogen allows us to obtain a practically clean, no-relief surface. The degree of improvement of the surface cleanliness, observed during processing of 2D-nanolayers (4 nm) from silicon dioxide on the initial silicon substrate, apparently, is explained by the reducing reactions between SiO_2 and H_2 . As a result, the silicon oxide is removed and a pure surface of a silicon substrate is open. On the pure surface of the silicon monocrystal there is a sharp breakage of a crystal lattice. As a result the external cover of the surface of the silicon atoms (Si) is not filled completely and there are nonsaturated bonds. It is assumed, that a consecutive adsorption of one or two monolayers of germanium leads to formation of SiGe nanoclusters (fig. 2–5). At that, at first, a rapid formation of the first monolayer of SiGe is observed, and then a slower formation of the second and of the third monolayers of SiGe.

The number of atoms of germanium (monogermane), adsorbed on the surface, is possible to present in the form of $N = a + b \lg t$, where t — time in minutes, a and b — the parameters depending on temperature; a depends also on the pressure of monosilane (SiH_4) and monogermane (GeH_4), which are used for formation of SiGe nanoclusters.

Values of a and b depend on the cleanliness of the surface, level of doping and the crystallographic substrate orientation, and also on the type the nanosized 2D-covering of the initial substrate from the planar side. For Ge и Si during their use as sources of GeH_4 and SiH_4 in LPCVD on average $a = 8.5 \times 10^{14}$ atom/cm², $b = 1.2 \times 10^{14}$ atom/cm², after a five-minute interaction with the surface of the initial substrate. The degree of covering of the surface by SiGe nanoclusters increases on a freshly-prepared surface of the substrate in the row — a pure substrate with processing in hydrogen chloride and the subsequent annealing in pure hydrogen (fig. 2, 3), a substrate with 2D nanolayer of dysprosium and yttrium oxides after a heat treatment in the environment of hydrogen (fig. 4) and a substrate with 2D nanolayers of silicon oxide and silicon nitride, after a heat treatment in hydrogen (fig. 5). Such an increase is connected with a high density of the torn off bonds on the freshly-prepared surface of the initial substrate. A consequence is an increase of the number of the bonds connected with germanium and silicon during the self-organization of SiGe nanoclusters [12, 15, 16]. In case of GeH_4 four Si—H bonds are formed and four surface atoms of Si are connected with one atom of Ge, during adsorption of SiH_4 molecule four Ge—H bonds are formed and four surface atoms of Ge are connected with one atom of Si [9]. As a result, nanoclusters of SiGe composition are formed.

Thus, in case of a monolayer filling of a pure surface of a silicon substrate with monosilane (SiH_4) and monogermane (GeH_4) the full number of bonds is equal for all the gases and is simply equal to the number of the surface atoms of silicon (Si). Since a full desorption of hydrogen occurs at the temperature close to the decomposition of SiH_4 , it is obvious, that hydrogen is connected with the silicon surface in the same way as in SiH_4 . The surface filling can be calculated, if the number of the silicon atoms per 1 cm² is known. For the plane (111) it is equal to 7.84×10^{14} , for (110) — 9.58×10^{14} , for (100) — 6.78×10^{14} . Therefore for calculation of the filling we assumed the number of atoms of silicon per 1 cm² equal

to 8×10^{14} . The divergence of the values of a and b at different methods of processing of the substrate surfaces can be connected with a change of the number of crystals with the given surface orientation a or with the number of the non-saturated bonds. In this case the coalescence does not limit the speed, because germanium and silicon are delivered from the gas phase. SiH_4 decays into Si and H_2 at 450 °C and GeH_4 — into Ge and H_2 at 350 °C. Hence, for formation of SiGe it is natural to bring SiH_4 — GeH_4 mix in contact with the surface of the initial silicon substrate heated up to the temperature of ≥ 450 °C in order to generate SiGe nanoclusters.

Fig. 1–5 present the evolution of the change of the surface relief of the substrates, and also of the nanoscale and the density of the nanoclusters after processing with a change of its conditions. It is visible, that the substrate surface is mostly covered with the arrays of the nanosized, mainly cone-shaped, formations (fig. 3–5). It is necessary to point out, that an increase of the temperature and the period of the thermal influence on the system of the freshly-prepared nanoclusters leads to their integration in the agglomerates, larger by the height and lateral sizes (up to microdimensional scale) (fig. 6) [16, 17].

Fillings at the stage of the origin of SiGe nanoclusters with the use of SiH_4 and GeH_4 as the sources of Si and Ge on the pure surfaces of Si and Ge are characterized by correlation of 1/2 SiH_4 and 1/2 GeH_4 per one surface atom of Si or Ge. From here it follows, that on the pure surfaces of Si and Ge there should be an adsorption with a dissociation and formation of Ge—H, Si—H and Si—Ge bonds. Hydrogen is completely desorbed from the surface of Si and Ge at 300 °C, which is practically the same for all the adsorbed hydrides. For silicon this temperature is equal to 500 °C, and it is close to decomposition of SiH_4 and GeH_4 [9]. There is a correlation between the partial pressure of SiH_4 and GeH_4 and the surface density of SiGe nanoclusters [9, 10, 16].

The gases, which are adsorbed on a pure surface of the initial substrate in significant amounts, also produce a strong impact on the surface density of the nanoclusters.

In all the cases, at the beginning, the chemical adsorption of SiH_4 and GeH_4 leads to an increase of the density of the nanoclusters, and then to its decline. During preparation of the pure substrate surfaces, at first, atoms can be formed on the crystal surface with the free bonds and the acceptor properties. This is energetically very unfavorable. As a result of small displacement of the surface atoms, more favorable is creation of the complex structures on a pure surface with formation of Ge—Ge or Si—Si bonds. Experiments concerning diffraction of the slow electrons demonstrated existence of structure — 8 on the plane (111) Ge (surface Ge (111) — 8×8) and of structure — 7 on the plane (111) of pure surface Si (surface Si (111) — 7×7), which for silicon is considered stable (fig. 7). Formation of these structures on the pure surfaces can weaken their acceptor properties. Nevertheless, since the situation on the surface is energetically unfavorable, the atoms on a pure surface possess high activity. Chemical adsorption of small quantities of SiH_4 and GeH_4 pulls some atoms out from the surface structure. Those atoms appear in the energetically less favorable states characterized by stronger adsorptive properties. This leads to a capture of a bigger number of atoms of Si and Ge. Adsorption of a considerable quantity of SiH_4 and GeH_4 reduces the number of the free surface atoms and the surface density of SiGe nanoclusters with an increase of their sizes. Thus, a degree of perfection of a surface

should be considered as an essential part of the general task of preparation of a pure surface before formation of SiGe nanoclusters and suppression of their transition from nanosizes to microsizes. It would be ideal to receive an atomic smooth surface, parallel to the set system of the crystallographic facets and not containing defects of the lattice or pollution. But practically it is important to know the maximal deviations from an ideal case and to define a possibility of realization of the demanded conditions. In order to receive the required degree of perfection of a surface in the massive monocrystal substrates or films it is necessary to apply special methods for the surface processing. The heat treatment and the speed of cooling of the substrates with SiGe nanoclusters also influence their structure, their sizes and even composition. The annealed samples of the nanoclusters undergo a transformation, the result of which is a transition from a nanoscale to a microscale (fig. 6).

According to ACM data, the value of the mean-square surface roughness (R_{rms}) was determined, which did not exceed 4 nm. Growth of R_{rms} from 0.5 up to 4 nm was observed with an increase of both temperature and time of the thermal influence [16]. The increase of the area of the sites of a continuous surface and R_{rms} with a rise in temperature and time of the thermal influence in LPCVD is typical for the self-organizing SiGe nanoclusters during deposition of the ultrathin films of the polynanocrystalline silicon alloyed by germanium.

This is due to the fact that at the thermal processing the atoms, deviated from the ideal positions in a crystal lattice, create additional force fields, and this results in a change of the elastic properties of the nanocrystals. Its surface itself is a defect. The relaxation of the near-surface atoms changes the rigidity of the crystalline particles in this area, and, therefore, the compressibility of the nanocrystals depends on the state of their surface and its size as a whole.

From above the range of the temperatures of the heat treatment is limited by transformation of the nanoclusters into the ultrathin films as a result of their recrystallization, and from below — by a very small speed of their mobility, which ensures the nanosize scales of the clusters [4, 16, 17].

An analysis of the Auger-spectra of the SiGe nanoclusters on a silicon substrate with SiO_2 and Si_3N_4 demonstrated, that during their oxidation a sharp transition was created between the SiGe layers and the substrate, almost the same, as the one between SiO_2 and the silicon substrate. At least up to 950 °C no obvious interaction of germanium with the other dielectric layers, such, for example, as SiO_2 , Si_3N_4 and its diffusion, was detected [17].

The fundamental research of the growth rate of the nanoclusters depending on the temperature and time of the heat treatment demonstrated, that their mobility and integration in agglomerates were the multistage processes, depending on the conditions of heat treatment.

The critical temperature of the heat treatment of the initial nanoclusters should be considered the temperature of ≥ 900 °C, because at this temperature their transformation into micro-dimensional agglomerates begins (see fig. 6).

This fact points to the increase of the contribution of the clusters' coalescence to their merge into larger formations. Therefore, the critical temperature of the self-organization of a dense array of nanoclusters should be considered 540 °C.

Conclusion

Cleanliness of the surface of the initial substrate is the basic factor for the self-organization of SiGe nanoclusters. A rise in temperature and an increase of duration of the heat treatment in the gas environment of the initial surfaces of the silicon substrates promotes formation of the nanosized SiGe clusters and increase their density. For the self-organization of the SiGe nanoclusters a small displacement of the surface atoms of the complex structures on the pure surface is favorable with formation of bonds of Ge—Ge or Si—Si type.

Thus, the degree of perfection of a surface should be considered as an essential part of the general task of preparation of a pure surface before the process of formation of SiGe nanoclusters and suppression of their transformation from nanosizes to microsizes.

References

1. Nikiforov V. V., Ul'yanov V. V., Pchelyakov O. P. et al. Rost i struktura nanoostrovkov Ge na atomarnochistoj poverhnosti okisi Si, *FTT*, 2004, vol. 46, no. 1, pp. 80—82 (in Russian).
2. Vostokov N. V., Drozdov Yu. N., Krasil'nik Z. F., et al. Vliyanie predosazhdeniya $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sloya na rost SiGe/Si samoformiruyushchihya ostrovkov, *FTT*, 2005, vol. 47, no. 1, pp. 29—32 (in Russian).
3. Vostokov N. V., Drozdov Yu. N., Krasil'nik Z. F. i dr. Vliyanie predosazhdeniya $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sloya na rost SiGe/Si samoformiruyushchihya ostrovkov, *FTT*, 2005, vol. 47, no. 1, pp. 29—32 (in Russian).
4. Kovalevskii A. A. Suppression of Recrystallization Processes in Polycrystalline Silicon Films by Thin Layers of Amorphous Silicon, *Russian Microelectronics*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 16—21.
5. Samoilov A. V. et al. Delicately Pre-clean Reduces Epi's Thermal Budget, *Semiconductor International*, 2000, no. 11, pp. 73.
6. Kovalevskij A. A., Strogova A. S., Strogova N. S., Babushkina N. V. MDP-struktury s nanorazmernymi dielektricheskimi plenkami nitrida kremniya, legirovannymi RZEh, 24-rd Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo '2014). 7—13 September, Sevastopol, Crimea, Russia, pp. 807—808 (in Russian).
7. Dong-Won Kim, Sungbo Hwang, Eolgar T. F., Sanjoy Banerjee. Characterization of SiGe Quantum Dots on SiO_2 and HfO_2 Grown by Rapid Thermal Chemical Preposition for Nanoelectronic Device, *Journal of Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, no. 4, pp. 240—243.
8. Malosiev A. R., Plotnichenko V. G., Rybaltovskij A. O., Sokolov V. O., Koltashev V. V. Obrazovanie nanoklasteroz germaniya v germanosilikatnyh steklah, podvergnutyh termootrabotke v atmosfere vodoroda, *Neorganicheskie materialy*, 2003, vol. 39, no. 3, pp. 374—379 (in Russian).
9. Kovalevskij A. A., Borisevich V. M., Dolbik A. V. Issledovanie kinetiki processa osazhdeniya sloev polikristallicheskogo kremniya v rezul'tate razlozheniya monogidridov pri ponizhenom davlenii, *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*, 2007, vol. 12, no. 3, pp. 65—72 (in Russian).
10. Kovalevskij A. A., Borisenko V. E., Borisevich V. M., Dolbik A. V. Doping Effect in the Structure of Polycrystalline Silicon Films Grown via Silane Pyrolysis, *J. Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 12, pp. 1260—1265.
11. Kovalevskij A. A., Strogova A. S., Plyakin D. V., Borisevich V. M. Issledovanie samoorganizatsii vysokouporядochennyh nanoklasteroz germaniya pri osazhdenii plenok polikristallicheskogo kremniya, legirovannogo germaniem, *Nano- i mikro-sistemnaya tekhnika*, 2009, no. 4 (105), pp. 14—19 (in Russian).
12. Kovalevskij A. A., Plyakin D. V., Strogova A. S., Borisenko V. E. Osobennosti samoorganizatsii vysokouporядochennyh nanoklasteroz germaniya pri osazhdenii plenok polikristallicheskogo kremniya, legirovannogo germaniem, *Nano- i mikro-sistemnaya tekhnika*, 2009, no. 4 (105), pp. 14—19 (in Russian).

chennyh nanoklasteroch germaniya pri osazhdenii plenok polikristallicheskogo kremniya, legirovannogo germaniem, *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 20–26 (in Russian).

13. Kovalevskii A., Strogova A., Strogova N., Babushkina N. Correlation between the size of three-dimensional nanoclusters and C-V characteristics, *Proceedings of International conference nanomeeting — 2013. Reviews and Short notes. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, 2013, pp. 629–631.

14. Kovalevskii A., Strogova A., Strogova N., Babushkina N. Investigation of Electrical Properties of MOS Structures with Silicon Nitride Films Doped with Rare Earth Elements, *Russian Microelectronics*, 2014, vol. 43, no. 4, pp. 246–251.

15. Kovalevskij A. A., Borisevich V. M., Strogova A. S., Strogova N. S. Samoorganizatsiya nanorazmernykh struktur na razlichnykh tipakh podlozhek, *23-rd Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2013). 9–13 September, Sevastopol, Crimea, Ukraine*, pp. 836–837 (in Russian).

16. Kovalevskij A. A., Babushkina N. V., Strogova A. S., Plyakin D. V. Samoorganizatsiya sistemy vysokoporyadochennykh nanoklasteroch germaniya pri osazhdenii plenok polikristallicheskogo kremniya, legirovannogo germaniem, *Mikroelektronika*, 2010, vol. 39, no. 3, pp. 210–218 (in Russian).

17. Kovalevskij A. A. Podavlenie rekristallizatsionnykh processov v polikristallicheskikh plenках kremniya amorfnyimi sloyami kremniya, *Mikroelektronika*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 16–21 (in Russian).

УДК 621.3.049.76 + 544.227

DOI: 10.17587/nmst.19.158-164

А. В. Юхневич, канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: yukhnevich@bsu.by,

И. А. Майер, инженер-исследователь, e-mail: imaier@mail.ru,

А. Е. Усенко, канд. хим. наук, доц., e-mail: alexandrausenka@mail.ru

Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем" (НИИ ФХП БГУ), Минск, Беларусь

К ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НЭМС-УСТРОЙСТВ

Поступила в редакцию 29.09.2016

Рассматривается возможность предельного уменьшения размеров МЭМС, НЭМС и других миниатюрных приборов в технологии их изготовления методами маскированного растворения кристалла. Для этого необходимо использование специальных растворителей, позволяющих получать изделия с "идеальными" поверхностями. Предлагается путь создания таких, пока неизвестных, растворителей, основанный на атомном моделировании процесса растворения.

Ключевые слова: миниатюризация, НЭМС-технология, атомарная точность, маскированное растворение кристалла, атомное моделирование

Миниатюризация различных приборов является одним из важных направлений развития техники. В работе рассматривается возможность компьютерного моделирования при совершенствовании процесса маскированного растворения кристалла (МРК) — одного из эффективных технологических приемов, широко используемых в производстве миниатюрных приборов. Такие изделия изготавливают групповым методом в несколько этапов путем растворения совершенного кристалла в окнах масок, наносимых на поверхность. Необходимая топология масок на каждом этапе формируется методами микро/наноитографии. Данную технологию можно использовать, например, при изготовлении сложных 3D-конструкций МЭМС/НЭМС-приборов типа гироскопов и акселерометров на основе монокристаллического кремния. Предельные технические параметры таких приборов зависят от точности изготовления формы деталей, от качества их поверхностей.

При совершенствовании технологий на пути к естественному пределу миниатюризации изделий — атомным размерам деталей, требуется соответствующее улучшение точности изготовления. Это возможно, например, при развитии подходов, осно-

ванных на поатомной сборке конструкций зондовыми методами [1, 2]. Однако такие технологии сложны в реализации и малопроизводительны. МРК-методики характеризуются наиболее высокой производительностью среди известных технологий. Атомарная точность формирования конструкций с их использованием также возможна, но в настоящее время труднодостижима вследствие недостаточной изученности механизма возникновения и развития дефектов поверхности кристалла при растворении в различных средах. Современные распространенные МРК-технологии основаны на плазменном и жидкостном растворении. Однако поверхности микродеталей, формирующиеся данными методами, недостаточно планарны, имеют сложный трудно контролируемый рельеф с деталями размером до 10 нм и более. Размер дефектов поверхности возрастает при увеличении глубины травления кристалла [3–8].

В перспективных микро/нанотехнологиях желательное формирование атомно-гладких поверхностей с определенной кристаллографической ориентацией. Одной из эффективных составляющих в деле изучения и совершенствования процесса растворения кристалла является его моделирование