

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

НИКОЛИЧЕВ Дмитрий Евгеньевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$
МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ОЖЕ-МИКРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный
руководитель
д.ф-м.н., проф.
Д.А. Павлов

Нижний Новгород – 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава. 1. Наноразмерные гетероструктуры. Рост, морфология, свойства (Литературный обзор)	12
1.1. Самоорганизованные нанокластеры GeSi, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии	18
1.1.1. Технология формирования гетероструктур.....	22
1.1.2. Сегрегация и интердиффузия в GeSi гетероструктурах.....	24
1.1.3. Гетероструктуры с однородными массивами GeSi кластеров	24
1.1.4. Зонная структура GeSi nanoостровков.....	26
1.2. Диагностика состава полупроводниковых наноструктур	31
1.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия	31
1.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с нанозондом (нано-ЭСХА).....	39
1.2.3. Статическая вторично-ионная масс-спектроскопия.....	41
1.2.4. Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия.....	42
1.3. Методы исследования структурных, оптических и электрофизических свойств гетероструктур с нанокластерами GeSi	48
1.3.1. Рентгеновская дифракция и спектроскопия комбинационного рассеяния	48
1.3.2. Спектроскопия фотолюминесценции и фотоЭДС.....	49
1.4. Выводы.....	50
Глава 2. Методика эксперимента	52
2.1. Основы метода сканирующей оже-микроскопии	52
2.1.1. Метод электронной оже-микроскопии	52
2.1.2. Метод растровой электронной микроскопии.....	58
2.1.3. Локальный элементный анализ методом сканирующей оже- микроскопии	63
2.2. Аппаратура для измерения	66
2.3. Выводы.....	70

Глава 3. Развитие методики сканирующей оже-микроскопии в применении к исследованию наноструктур GeSi	71
3.1. Разрешение по энергии	71
3.2. Пространственное разрешение.....	73
3.3. Количественный анализ	90
3.4. Послойный анализ структур с наноструктурами	98
3.4.1. Юстировка ионного, электронного зондов и фокуса анализатора	100
3.4.2. Определение параметров ионного травления	104
3.4.3. Изменение морфологии поверхности при ионном травлении	107
3.5. Выводы.....	109
Глава 4. Состав самоорганизованных нанокластеров GeSi.....	110
4.1. Параметры исследуемых структур	110
4.1.1. Наноструктуры GeSi/Si, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии.....	111
4.1.2. Наноструктуры GeSi/Si, полученные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии с газовой фазой германия .	114
4.2. Состав структур, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии	117
4.3. Состав структур, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии с газовой фазой германия.....	124
4.4. Подтверждение полученных результатов	130
4.5. Выводы.....	133
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
БЛАГОДАРНОСТИ.....	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	139

Список сокращений и обозначений

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СОМ – сканирующая оже-микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭДС - рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергий электронов

АС – аналитический сигнал

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

СМЛЭГ – сублимационная молекулярно-лучевая эпитаксия в среде германа

ФЛ – фотолюминесценция

ФПЭ – фотоЭДС на барьере полупроводник/электролит

СВВ – сверхвысокий вакуум

ГХ – градуировочная характеристика

МС – монослой

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Самоорганизованные полупроводниковые гетеронаноструктуры на основе GeSi являются предметом интенсивного исследования, вследствие возможности применения таких структур в оптоэлектронике, основанной на традиционной кремниевой технологии [1, 2]. На основе наноструктур с островками $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ могут быть созданы светодиоды (LED) с длиной волны 1.3 и 1.55 μm , для применения их в оптических системах коммуникации, а также, лазерные диоды [3]. Благодаря эффекту размерного квантования и наличию квазипрямых оптических переходов, можно ожидать значительное увеличение интенсивности электролюминесценции в таких структурах [4]. Другое важное направление исследований в этой области - это фотопроводимость GeSi структур в области 1.2 – 3 μm . Интерес к этому направлению вызван, в первую очередь, расширением спектральной области фотодетекторов, выполненных по кремниевой технологии, в сторону большей длины волны.

Оптические и электрические свойства самоорганизованных гетероструктур GeSi/Si определяются, во-первых, геометрией нанообъектов и, во-вторых, их составом. Для характеристики морфологии наноструктур успешно применяются методы сканирующей зондовой микроскопии. Основными методами исследования состава самоорганизованных нанокластеров являются нелокальные методы (электронная оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ и т.д.), способные дать информацию лишь о средней концентрации германия и кремния в островках. Для локальных измерений применяется метод ПЭМ с аналитическим оборудованием для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ). Но метод ПЭМ, как известно, требует сложной пробоподготовки,

что особенно трудновыполнимо в случае структур с нанокластерами. Кроме того, процедура интерпретации полученных спектральных данных нетривиальна, особенно в случае СХПЭЭ. В данной работе для исследования локального состава самоорганизованных nanoостровков GeSi/Si использован метод сканирующей оже-микроскопии, являющейся комбинацией методов электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и растровой электронной-микроскопии (РЭМ). Подготовка образцов для метода COM не требует проведения сложных операций, и методика количественного анализа отработана для метода ЭОС. Электронная оже-спектроскопия – метод поверхностного анализа, т.к. сбор вторичных электронов происходит с глубин, не превышающих десятков ангстрем, что в совокупности с использованием источника электронов, позволяющим фокусировать зонд до диаметра в несколько нанометров, создает возможность для локального анализа нанообъектов с нанометровым масштабом.

Комплексный подход к изучению реального распределения германия в островке может помочь в понимании природы фотолюминесценции (ФЛ) в наноструктурах [5] и найти пути к увеличению выхода ФЛ. Зная пространственное распределение Ge и Si, можно найти распределение упругих энергий в островке, после этого рассчитать зонную диаграмму кластера и решить уравнение Шредингера, - найти огибающую собственных функций, собственные состояния энергии, интегралы межзонного перекрытия и т.д.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является выявление закономерностей распределения состава в самоорганизованных нанокластерах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом сканирующей оже-микроскопии (COM) совместно с профилированием по глубине травлением ионами аргона. Объектом исследования выступают гетероструктуры выращенные методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии с газофазным источником германия (СМЛЭГ).

С учетом того, что метод электронной оже-спектроскопии с нанозондом применяется впервые для исследования структур с германиево-кремниевыми островками, были определены следующие основные задачи исследования:

1. Развитие методики растровой электронной (РЭМ) и сканирующей оже-микроскопии с использованием специально изготовленных тестовых образцов для определения латерального разрешения в режимах РЭМ/СОМ. Разработка методики наноанализа структур с поверхностными объектами нанометрового масштаба с применением метода сканирующей оже-микроскопии.
2. Изучение влияния параметров травления ионами аргона полупроводниковых структур GeSi на разрешение по глубине при профилировании и на изменение морфологии поверхности. Определение оптимального режима ионного травления на многослойных структурах GeSi/Si.
3. Получение с помощью метода СОМ распределения концентрации германия и кремния по глубине островков, выращенных двумя методами молекулярно-лучевой эпитаксии при различных параметрах ростового процесса.

Научная новизна

1. Развита методика проведения локального анализа полупроводниковых наноструктур GeSi/Si методом сканирующей оже-микроскопии. Определены оптимальные параметры эксперимента для получения максимального аналитического сигнала и наилучшего пространственного разрешения. Построены градуировочные характеристики для определения концентрации германия и кремния в наноструктурах с учетом наличия оксидного слоя. Определено влияние ионного распыления на размытие профиля распределения германия и кремния вблизи гетерограницы и на изменение геометрии самоорганизованных кластеров.

2. Впервые получены профили распределения концентрации германия по глубине наностроек. Определено, что распределение германия по глубине для стоек, выращенных двумя методом МЛЭ, различается в случае пирамидальных и куполообразных стоек. В случае стоек, выращенных методом СМЛЭГ в среде германа, поверхность состоит преимущественно из германия (около 90 % ат.).

Практическая ценность

Разработанные в ходе выполнения работы методики могут быть перенесены на локальные исследования состава других поверхностных микро- и нанобъектов. Так, на оборудовании, на котором производились исследования в данной работе, уже изучается состав каплеобразных дефектов на поверхности магнитных структур Ge:Mn/GaAs и Si:Mn/GaAs, полученных методом импульсного лазерного осаждения, нанозерна хрома, выделяющиеся на границе зерен в сплавах CuCr (AZ91) при их отжиге. Метрологические аспекты такие, как определение пространственного разрешения методов РЭМ/СОМ также перенесены на другие полупроводниковые и металлические материалы.

Полученные профили распределения можно сопоставить с оптическими и электронными свойствами гетероструктур GeSi, изученными такими методами, как ФЛ, ФПЭ и др., после чего могут быть выработаны научно-обоснованные подходы к формированию структур с наилучшими характеристиками.

По материалам диссертация обновлен курс лекций, читаемых студентам пятого курса и магистрантам первого года обучения физического факультета ННГУ "Методы диагностики и анализа микро- и наносистем". Поставлена лабораторная работа для студентов, слушающих данный курс "Исследование состава полупроводниковых структур методами электронной оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии".

Работа выполнялась по планам НИР ННГУ

1. Грант Минобразования по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук "Самоорганизованные nanoостровки GeSi/Si: морфология, состав и энергетический спектр" (Е02-3.4-238)
2. Грант Минобразования для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений "Исследование локального элементного состава самоорганизованных нанокластеров GeSi/Si методом растровой Оже-микроскопии" (А03-2.9-473)
3. Грант РФФИ "Морфология, состав и энергетический спектр самоорганизованных nanoостровков SiGe/Si" (03-02-17085)
4. Тема Н-014 Госбюджет. Задание Рособразования на проведение научных исследований №1.3.05 (2005 - 2009). Исследование наноструктурированных материалов и приборов nano-и оптоэлектроники методами сканирующей зондовой микроскопии и локальной Оже-спектроскопии
5. Аналитическая ведомственная целевая программа Федерального агентства по образованию РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы)»
6. РНП.2.2.2.2.4737 Формирование наноструктурированных многофункциональных материалов на основе полупроводников (А4, АЗВ5) и диэлектриков (оксиды). Исследование их оптических и электронных свойств

Апробация работы

Результаты работы докладывались на тринадцатой, четырнадцатой и пятнадцатой международных конференциях "Microscopy of Semiconducting Materials" (Кэмбридж, Оксфорд, Великобритания, 2003, 2005, 2007), двадцать седьмой международной конференции по физике полупроводников (Флагстаф, США, 2004), пятнадцатом российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам (Черноголовка, 2007),

двадцать второй российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2008), всероссийских конференциях "Нанозлектроника и нанофотоника" и "Нанозфизика и нанофотоника" (Н. Новгород, 2004, 2005 гг.), международном рабочем совещании "Сканирующая зондовая микроскопия" (г. Н. Новгород, 2004), двенадцатой конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". (Н. Новгород, 2004), шестой российской конференции по физике полупроводников (С.-Петербург, 2003), первой и второй всероссийских конференциях "Аналитические приборы (2002, 2004), четвертой и пятой всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (С.-Петербург, 2002, 2003), 9 нижегородской сессии молодых ученых (Н. Новгород, 2004).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей и 17 публикаций в материалах конференций.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-рех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включая 91 рисунок. Список цитируемой литературы включает 81 наименование, список работ автора по теме диссертации содержит 22 наименования.

Положения, выносимые на защиту

1. Распределение концентрации германия в нанокластерах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ неравномерно. Наибольшая концентрация германия наблюдается вблизи поверхности и затем быстро спадает к основанию нанокластера.
2. Распределение концентрации германия в нанокластерах, выращенных методом молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ), отличается от распределения в нанокластерах, выращенных методом сублимационной

молекулярно лучевой эпитаксии кремния с газофазным источником германия – GeH_4 (СМЛЭГ). В случае СМЛЭГ германий сосредоточен в тонком (~ 2 нм) приповерхностном слое нанокластера, где его концентрация достигает 90 % ат. В случае МЛЭ концентрация германия в приповерхностном слое нанокластера составляет 50 – 70 % ат. и начинает спадать на глубинах 5 – 8 нм.

3. Метод сканирующей оже-микроскопии с диаметром электронного зонда 20 нм позволяет определять состав германиево-кремниевых структур с поверхностными самоорганизованными нанокластерами $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с латеральным разрешением не хуже 80 нм.
4. На защиту выносятся методика определения латерального разрешения методов сканирующей оже-микроскопии и растровой электронной микроскопии с использованием ромбических тестовых структур, созданных путем фотолитографии и плазменного травления.

Глава. 1. Наноразмерные гетероструктуры. Рост, морфология, свойства (Литературный обзор)

Полупроводниковые структуры нанометрового масштаба, как и технология их получения, являются объектом интенсивного изучения [6, 7]. Эти материалы необходимы для применения в полупроводниковой электронике и для создания оптоэлектронных устройств нового поколения, основанных на эффекте размерного квантования. Методы создания наноструктурированных материалов на сегодняшний день основаны во-первых, на переносе искусственно-созданной маски на однородный материал, т.е. на использовании различных нанолитографических методов (ультрафиолетовая литография, рентгеновская литография, электронно- и ионнолучевая литография, сканирующая зондовая литография и т.д.) [8], и во-вторых, на использовании процесса самоформирования, когда наноразмерные объекты образуются из однородного материала, вследствие возникновения неравновесных условий. Задача исследования самоорганизованных наноструктур заключается, во-первых, в определении влияния условий формирования на морфологию и состав наноструктур и, во-вторых, в изучении влияния морфологии и состава на свойства наноструктурированных материалов. Понимание этих законов позволяет выбирать условия формирования структур с необходимыми свойствами. Несмотря на большое количество работ [9, 10], посвященных изучению данной проблемы, она еще далека от решения. Эффект размерного квантования влияет на спектр энергии и плотность состояний в полупроводниковых наноструктурах, что в свою очередь влияет на электрические и оптические свойства. Таким образом, изучение структуры наноматериалов является важной областью материаловедения [11].

Интерес к самоорганизованным германиево-кремниевым островкам вызван возможностью их применения в оптоэлектронике в качестве светодиодов с длинами волн 1,3 и 1,55 мкм, а также, в качестве лазерных

диодов. Также самоорганизованные Ge-Si-гетеронаноструктуры могут быть использованы как фотодетекторы с регистрируемой длиной волны равной 1.2 – 3 мкм [12, 13]. Интерес к этому направлению вызван, в первую очередь, расширением спектральной области фотодетекторов, выполненных по кремниевой технологии, в сторону большей длины волны, где энергия фотонов меньше запрещенной зоны кремния (при комнатной температуре $E_g(\text{Si}) \approx 1.11 \text{ eV}$ и соответствующая длина волны $\lambda = 1.12 \text{ }\mu\text{m}$). Но не только светоизлучающие приборы, но и фотодетекторы также необходимы для интегрированной кремниевой оптоэлектроники. На текущий момент в качестве фотодетекторов с длиной волны 1.3 и 1.55 μm используются фотодиоды, созданные на базе гетероструктур InGaAs/InP. Но они так же, как и лазерные диоды на основе InGaAsP, сложно встраиваются в интегральные схемы (ИС), изготовленные по традиционной кремниевой технологии.

Зависимость морфологии и состава самоорганизованных GeSi наноструктур от условий роста имеет сложный характер [14]. Так, латеральный размер кластеров увеличивается от $\sim 10 \text{ нм}$ до нескольких сотен нанометров с увеличением температуры роста T_g от 300 до 750 $^{\circ}\text{C}$ [15]. В то же время меняется форма, поверхностная плотность и элементный состав кластеров. При $T_g < 550^{\circ}\text{C}$ GeSi/Si (001) они имеют пирамидальную форму (так называемые пирамидальные или "hut"-кластеры), а при $T_g > 550^{\circ}\text{C}$ куполообразную (куполообразные или "dome"-кластеры). Диффузия кремния из материала подложки в кластеры приводит к формированию твердого раствора GeSi внутри нанокластера, кроме этого, распределение германия в кластере может быть неоднородно. Для нахождения связи между условиями роста, структурой, составом и свойствами массивов нанокластеров необходимы систематизированные исследования с применением новых методов, позволяющих изучать пространственное распределение GeSi твердого раствора внутри кластера. Задача построения зонной структуры наностроек Ge-Si была решена в [16] для Ge кластеров в предположении, что островки состоят только из германия. Знание реального распределения

германия в островке может помочь в понимании природы фотолюминесценции (ФЛ) в структурах с наноструктурами (природа которой до сих пор недостаточно изучена, несмотря на большое количество работ, посвященных этому [14]) и найти пути к увеличению выхода ФЛ.

Для КТ InAs/GaAs эта проблема была решена в [17]. Тем не менее, в этой работе было сделано предположение о наличии чистого InAs в квантовых точках и гетеропереход InAs/GaAs рассматривался как абсолютно резкий. Но, как известно, диффузионное перемешивание в процессе и после окончания роста приводит к значительному изменению формы и состава КТ [18].

СТМ на сколе (Х-СТМ) может быть применена для изучения состава КТ InAs/GaAs [19]. В этом методе измерения состава КТ сводятся к простому пересчитыванию соответствующих атомов In и Ga на единицу площади на СТМ-изображении. Но для GeSi структур СТМ-изображение на сколе GeSi наноструктур сложнее в гораздо большей степени, нежели в случае структур на основе полупроводников III и IV групп, т.к. скалывание Ge и Si несовершенно в сравнении с полупроводниками A^3B^5 . Если при скалывании полупроводниковой структуры A^3B^5 в плоскости (110) автоматически образуется атомарно гладкая поверхность, то в случае Ge и Si плоскость скола получается сильно шероховатой. Кроме этого, известно, что очень сложно получить атомное разрешение на нереконструированной поверхности [20].

Для осуществления наноразмерного элементного анализа самоорганизованных структур GeSi/Si в данной работе применялся метод сканирующей Оже-микроскопии [21]. Данный метод является комбинацией методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). В основном, все РЭМ оснащаются приставками для рентгеновского микроанализа (РМА) [22], но толщина слоя, из которого эмитируется рентгеновское излучение, составляет >1 мкм, независимо от

диаметра электронного зонда d_p . Данный фактор ограничивает пространственное разрешение метода РМА.

Оже-электроны эмитируются с глубины 2 – 5 монослоев (МС) материала образца (в соответствии с длиной свободного пробега вторичных Оже-электронов L_A) [23]. Диаметр области, откуда эмитируются Оже электроны, составляет $(5 \div 10) \times L_A$. Величина d_p в современных РЭМ составляет ~ 3 нм, что создает потенциальную возможность проводить анализ с пространственным разрешением приблизительно на 5 нм превышающим диаметр электронного зонда. Но такая возможность не может быть использована в традиционных РЭМ, ввиду присутствия на поверхности образца слоя адсорбата. Такой слой образуется вследствие контакта поверхности образца с окружающей средой и остаточными газами в вакуумной камере (давление остаточных газов в вакуумной камере стандартных РЭМ составляет 10^{-6} торр). Как говорилось выше, выход оже-электронов возможен лишь из единиц МС, поэтому в случае традиционного растрового электронного микроскопа основной сигнал будет идти от поверхностного адсорбата (преимущественно углерода). Таким образом, метод растровой оже-микроскопии может быть осуществлен лишь в условиях сверхвысокого вакуума [24].

Метод электронной оже-спектроскопии начал интенсивно использоваться в материаловедении с начала ранних 70-х. Диаметр пучка сканирующей электронной пушки составлял около 0.5 мкм, - это ограничение было обусловлено низким вакуумом в системе. Изоляция электрических цепей от вакуумного объема осуществлялась с помощью резиновых соединений. Система магнитной фокусировки обладает отрицательным качеством в том плане, что в материале, из которого она изготавливается, находится огромное количество трудно откачиваемых скрытых полостей. Применение электростатической фокусировки было невозможно из-за наличия пробоя вследствие низкого вакуума. С этими ограничениями однофокусная электростатическая система для электронного

оже-сканирования просуществовала до 90-х годов, при этом ускоряющее напряжение в таких приборах было 3 – 5 кэВ.

Прорыв в этом направлении был сделан в начале 90-х, когда были разработаны сканирующие электронные пушки с двухлинзовой фокусировкой, отклоняющей системой и системой стигматоров, совместимых со сверхвысоким вакуумом. Были созданы керамические изоляторы, обеспечивающие сверхвысокий вакуум в системе (TeflonTM и CaptonTM), сделан переход от системы откачки с использованием масляных насосов к турбомолекулярным и ионно-гетерным насосам. Кроме этого, условия сверхвысокого вакуума позволили использовать термоэмиссионные катоды с меньшей температурой накала, что способствовало уменьшению монохроматических аберраций. Параметры таких источников электронов стали сравнимы с параметрами традиционных РЭМ: ускоряющее напряжение $U_A = 25 - 30$ кэВ и $d_p = 30 - 100$ нм. Такие усовершенствования сделали возможным переход от микроанализа к наноанализу в методе электронной оже-спектроскопии, в соответствии с основными требованиями, предъявляемыми к науке о наноэлектронике и наноструктурированных материалах. Будучи оснащенным оборудованием для профилирования по глубине, т.е. источником ионов, метод РОМ позволяет выполнять трехмерный наноанализ [25].

В данной работе впервые будут рассмотрены возможности растровой оже-микрокопии в области исследования одиночных самоорганизованных нанокластеров Ge_xSi_{1-x}/Si с наномеровым пространственным разрешением.

В 1969 году Л. Есаки и Р. Тсу [26] впервые сделали предположение о том, что электронная структура полупроводников может конструироваться путем создания полупроводниковых гетероструктур с эпитаксиальными пленками различной толщины и концентрации элементов. Эта фундаментальная концепция может считаться отправной точкой для развития новой области твердотельной электроники - создание устройств на основе

квантовых ям, квантовых нитей и квантовых точек с определенными заданными параметрами (толщиной, геометрией, составом и др.). Примером таких устройств на основе гетероструктур могут служить транзисторы с высокой подвижностью электронов (НЕМТ) [27], гетеро-биполярные транзисторы (ГБТ) [28], резонансно-туннельные диоды [29], светоизлучающие диоды [30], полупроводниковые лазеры [31], ИК-фотодетекторы на КЯ [32] и КТ [33], квантовые каскадные лазеры, излучающие в среднем ИК-диапазоне [34] и др. Большинство из структур, демонстрирующих новое научное направление, были созданы на основе гетероэпитаксии полупроводников $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, вследствие относительно простой и хорошо изученной зонной структуры и прямых основных оптических переходов в таких полупроводниках (при $x < 0.45$). Кроме этого, гетероэпитаксия полупроводников $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ обладает большой гибкостью по геометрическим параметрам вследствие небольшого рассогласования решеток. Тем не менее, полупроводниковая электроника и, в особенности, микроэлектроника основана на кремниевой технологии, освоенной и хорошо развитой для формирования интегральных схем. Поэтому много усилий прилагается для создания гетероструктур, совместимых по технологии с кремниевой. Это, прежде всего, гетероструктуры на основе полупроводников четвертой группы. Также гетеронаноструктуры могут обладать свойствами, недоступными для объемного кремния, что позволяет создавать на их основе новые приборы микро- и нанoeлектроники.

Наноструктуры, созданные методом самоорганизованного роста в результате гетероэпитаксии кремния и германия имеют дополнительные практические преимущества для создания квантоворазмерных структур с заданными электронными и оптическими свойствами. Эти свойства могут варьироваться в широком диапазоне путем изменения ростовых параметров и, как следствие, изменения геометрии и элементного состава нанокластеров.

1.1. Самоорганизованные нанокластеры GeSi, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии

Нанокластеры GeSi самоформируются по механизму Странски-Крастанова [35]. Различие в параметрах решетки германия и кремния приводит к образованию двумерных напряжений в псевдоморфном слое $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на (001) кремниевой подложке с векторами, лежащими в плоскости подложки, модули которых примерно пропорциональны содержанию Ge $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = (\alpha_{\text{Si}} - \alpha_{\text{Ge}}) / \alpha_{\text{GeSi}} \cong 0.04 x$. Тогда из уравнения Пуассона: $\varepsilon_{\perp} \cong 0.03 x$ [36, 37]. Отсюда, параметр решетки релаксированного слоя Ge на (001) Si примерно на 7% больше, чем параметр решетки кремния. Двухмерное напряжение GeSi слоя в направлении роста приводит к образованию упругой энергии, величина которой пропорциональна квадрату напряжения. Упругая энергия растет линейно с увеличением толщины слоя и в результате приводит к релаксации путем образования трехмерных кластеров (Рис. 1) при концентрации Ge $x > 0.5$. При $x < 0.5$ релаксация происходит путем образования дислокаций несоответствия. Критическая толщина слоя германия, при котором происходит переход к трехмерному росту, составляет ≈ 5 МС.

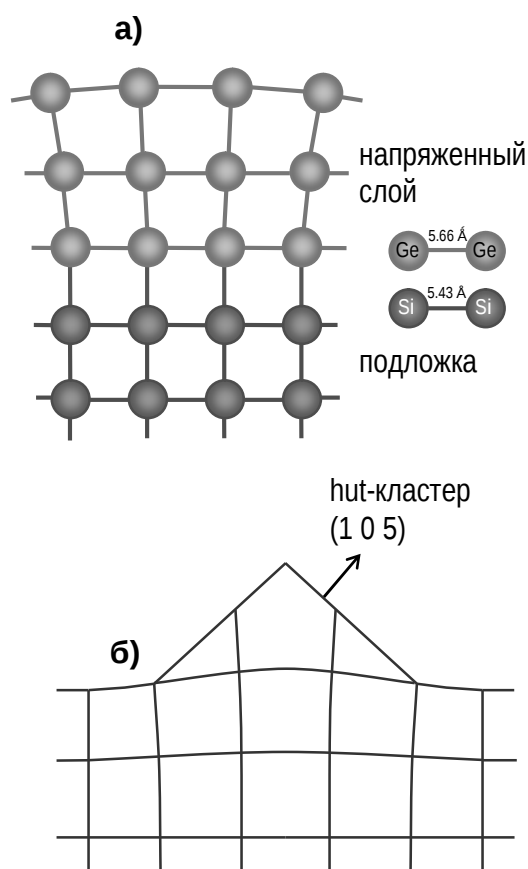


Рис. 1. Схема локального искажения кристаллической решетки и релаксации упругих напряжений (а) и переход к образованию островков по механизму Странски-Крастанова (б).

Упругие напряжения, возникающие в островках GeSi/Si, влияют на скорость диффузии кремния из подложки в нанокластер в процессе формирования и, соответственно, на распределение германия и кремния в кластере. Расчет распределения упругих напряжений в пирамидальных островках GeSi производился в работе [38] с помощью разработанного оригинального метода. На Рис. 2 представлены изолинии упругих напряжений в квантовой точке GeSi с латеральным размером основания ~ 15 нм и КТ с латеральным размером ~ 10 нм. Расчет производился для КТ высотой около 5 нм, зарощенных сверху слоем кремния. Распределения упругих напряжений и величины деформаций в КТ с двумя различными геометрическими параметрами почти одинаковы. Полученная картина распределения упругих напряжений показывает, что наиболее напряженной областью внутри островка является контур вблизи основания пирамиды, а

наиболее релаксированной - область около вершины КТ. И, наоборот, в материале окружения островка область вблизи вершины является наиболее напряженной. Внутри квантовой точки в плоскости основания происходит сжатие, а по вертикали - растяжение.

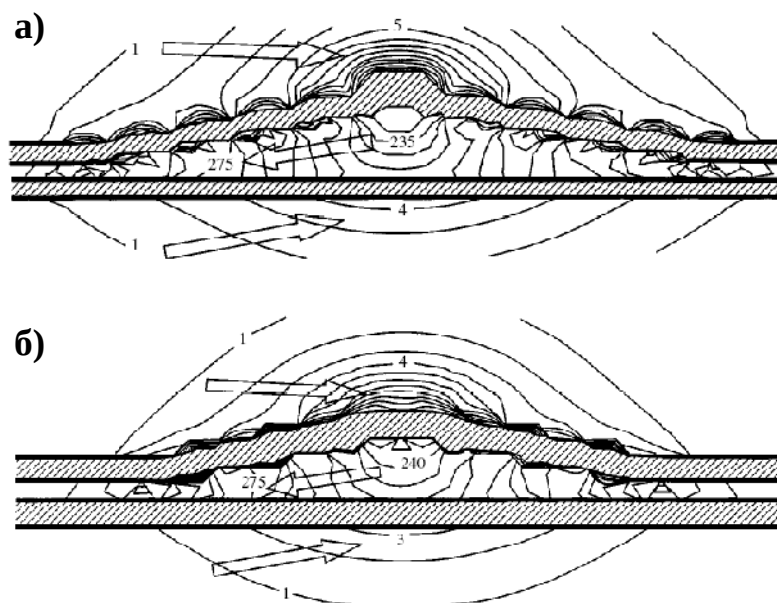


Рис. 2. Распределение упругой энергии в квантовой точке GeSi и ее окрестности в плоскости (100), проходящей через ось пирамидального островка. Цифрами указаны значения энергии в единицах 10^{-4} эВ, приходящейся на один атом. Стрелками показано направление возрастания энергии. Расстояние между изолиниями составляет $5 \cdot 10^{-4}$ эВ внутри КТ и 10^{-4} эВ в окружении пирамиды[38].

Исследование распределения упругих напряжений необходимо для последующего расчета энергетического спектра КТ на основе Ge и Si, определяющего электрические и оптические свойства самоорганизованных островковых структур.

Геометрия наноструктур, полученных методом молекулярно лучевой эпитаксии, представлена на Рис. 3, где приведены ПЭМ и АСМ-изображения германиево-кремниевых нанокластеров различной формы.

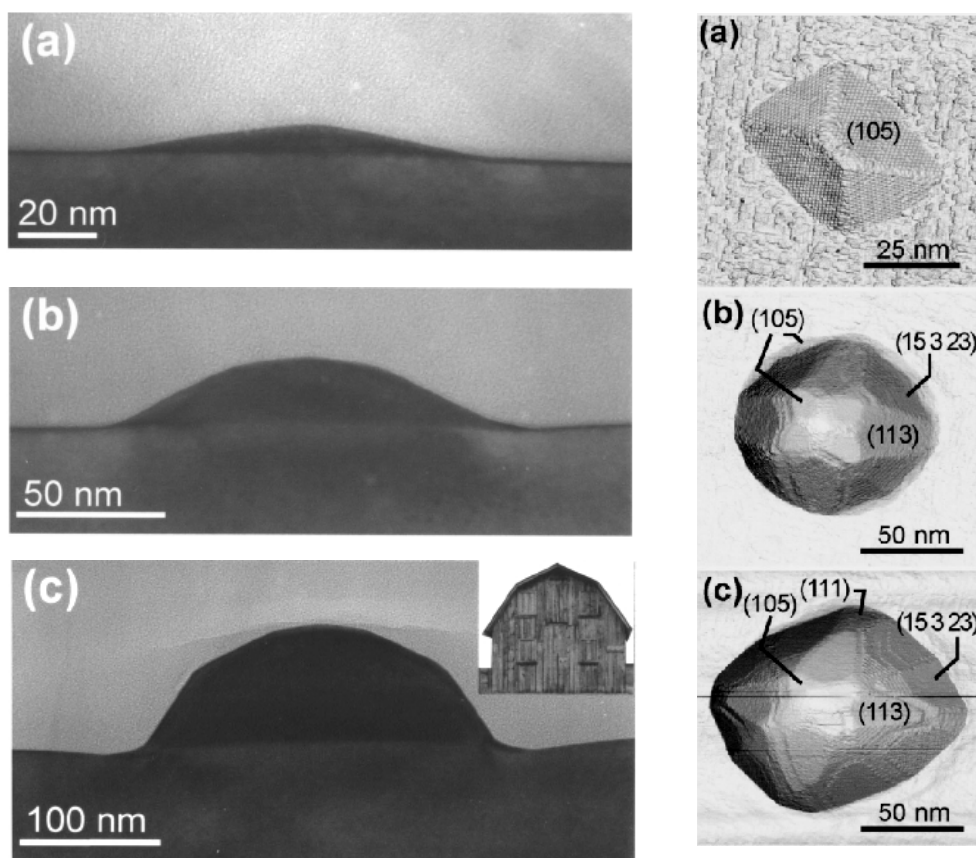


Рис. 3. ПЭМ-изображения (слева) и соответствующие АСМ-изображения нанокластеров (справа): "hut" (a) и "dome" (b), выращенные на подложке Si (001) "barn"- кластеры (c), выращенные на подложке с ориентацией (111). Различные кристаллографические направления граней обозначены на АСМ-изображениях [39].

По мере увеличения толщины осаждаемого слоя энергия повышается до критического уровня, после которого упругое релаксирование более невозможно, и дальнейший рост сопровождается уменьшением энергии за счет образования дислокаций (Рис. 4). Критическая толщина для слоя германия (или $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$), осаждаемого на кремниевую подложку зависит от концентрации x и температуры роста [40].

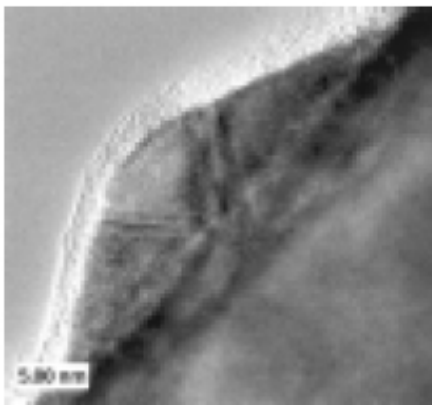


Рис. 4. ПЭМ-изображение дислоцированного кластера GeSi/Si [41].

1.1.1. Технология формирования гетероструктур

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – широко распространенная методика осаждения полупроводниковых соединений для формирования тонких слоев и выращивания многослойных структур. Для роста кремния в методе МЛЭ молекулярный пучок Si подается на чистую поверхность кремниевой подложки в сверхвысоковакуумной камере с давлением остаточных газов около 10^{-10} Торр. Электронно-лучевое испарение кремния обычно происходит в автотигельном режиме, тогда как для испарения германия применяется ячейка Кнудсена, с азотной охлаждающей оболочкой, предотвращающей испарение материала со стенок ячейки и поддерживающей высокий вакуум вблизи образца. Ячейка Кнудсена также применяется для лучевого испарения примесей, таких как Ga, Al и В для р-типа и Р, As, Sb для n-типа. Вследствие низкого давления в ростовой камере возможно применение таких методов контроля ростовой поверхности, как дифракция быстрых электронов на отражение и вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) для контроля состава выращиваемых структур. В частных случаях, в процессе роста можно контролировать топографию структур методами СЗМ и РЭМ.

Помимо электронно-лучевого испарения используют газофазные источники Ge и Si (SiH_4 , Si_2H_6 , GeH_4 , Ge_2H_6). В молекулярно-лучевой эпитаксии с газофазным источником, например, Si может испаряться

электронно-лучевым способом, а Ge осаждается на поверхность из германа. Кроме этого, эпитаксию можно проводить методом сублимации из твердофазного источника кремния, который разогревается до температуры $>1000^{\circ}\text{C}$ путем пропускания электрического тока через полупроводниковый стержень.

Фундаментальные процессы, происходящие при эпитаксиальном росте, отражены на Рис. 5.

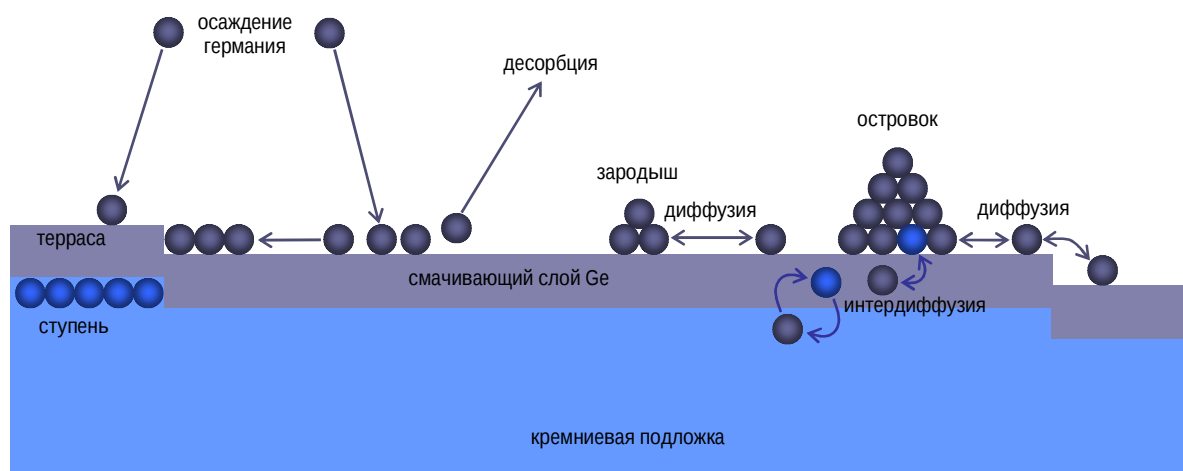


Рис. 5. Схема процессов, происходящих при молекулярно-лучевом осаждении Ge или GeSi на кремниевую подложку.

Поток атомов германия и кремния из твердотельного источника в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии точно контролируется, т.е. скорость осаждения может быть точно определена. Пучок может быть мгновенно перекрыт заслонками, что в совокупности позволяет создавать многослойные структуры с заданными толщинами слоев. Процесс осаждения германия происходит обычно при температуре подложки $300 - 750^{\circ}\text{C}$. Десорбция осажденных атомов имеет место при температурах выше 850°C , т.е. в стандартных режимах осаждения она не проявляется. При достаточно высокой температуре подложки ($600 - 650^{\circ}\text{C}$) в процессе миграции по поверхности атомы могут достичь ступеней роста или островков, где они агломерируются.

1.1.2. Сегрегация и интердиффузия в GeSi гетероструктурах

Сегрегация и интердиффузия имеют место для всех элементов (Ge, Si, C, Sn) в твердом растворе и для примесных элементов: P, B, Sb и As, применяемых в кремниевой эпитаксии. Сегрегация сильно влияет на свойства гетерограниц, ухудшая их резкость. Процесс сегрегации Ge на Si происходит вследствие меньшей энергии связи на поверхности, поэтому она энергетически выгодна, но длина сегрегации зависит от температуры подложки [42], что дает возможность изменять воздействие этого процесса на распределение элементов вблизи гетерограницы.

Интердиффузия Ge и Si также оказывает большое влияние на распределение элементов в твердом растворе GeSi, а при переходе к трехмерному росту островков ее влияние увеличивается. Наличие упругих напряжений в нанокластере приводит к неравномерному распределению германия по глубине островка.

Как будет показано ниже, сегрегация и интердиффузия приводят к преимущественному распределению германия вблизи поверхности островка и постепенному уменьшению концентрации Ge в направлении основания.

1.1.3. Гетероструктуры с однородными массивами GeSi кластеров

Для применения в нанотехнологии массивы самоорганизованных нанокластеров должны удовлетворять требованию однородности: т.е. размер островков должен быть одинаковым. Это может достигаться, например, путем предварительного выращивания слоя GeSi на поверхности подложки. В работе [43] для упорядочения островков в плоскости подложки применялся метод среза материала подложки под различными углами (от 0.32° до 10°) к направлению (001). На Рис. 6 приведен пример структуры, полученной осаждением Ge на предосажденный на подложку Si (001) с углом рассогласования $\Theta = 1.5^\circ$ слой $\text{Ge}_{0.45}\text{Si}_{0.55}$. Возникающие при выращивании предварительного слоя GeSi ступени, способствуют образованию упорядоченных массивов островков.

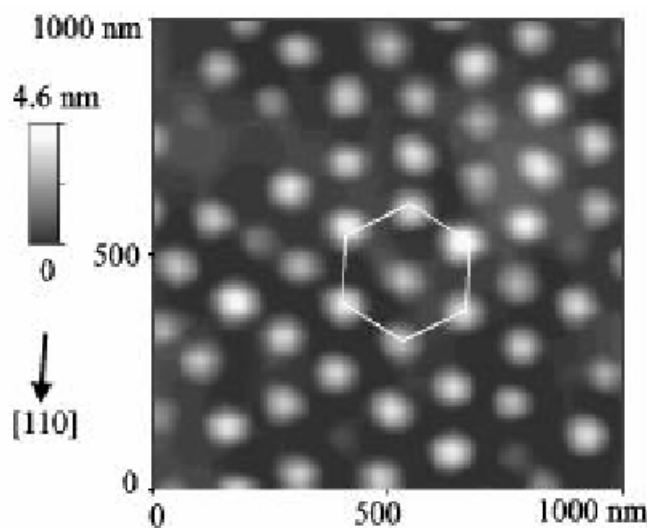


Рис. 6. Гексагонально-упорядоченная структура с GeSi наноструктурами, выращенными на подложке Si (001) с углом разориентации 1.5° с буферным слоем $\text{Ge}_{0,45}\text{Si}_{0,55}$ [43].

Для многослойных островковых гетероструктур вертикальное упорядочение происходит автоматически [44]. Этот эффект возникает вследствие наличия упругих напряжений. Так, упругие напряжения островков нижнего слоя определяют положение точки зарождения кластера последующего слоя (Рис. 7).

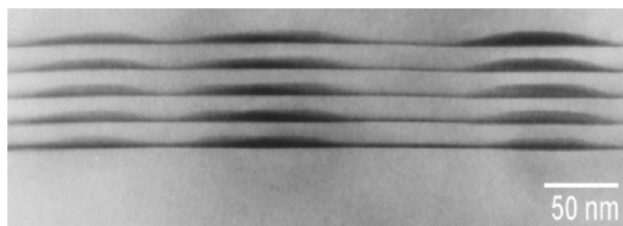


Рис. 7. ПЭМ-изображение многослойной структуры GeSi с самоупорядоченными вертикально нанокластерами [44].

Многослойные структуры на основе германия и кремния с однородными массивами островков, упорядоченными как в плоскости роста, так и вертикально, имеют большее значение интенсивности фотолюминесценции с более узкой по энергии линией ФЛ, нежели островковые структуры с разупорядоченными кластерами различной формы и размеров. Таким образом, приборы на основе наноструктуры с однородными нанокластерами (фотодетекторы, лазеры) будут обладать

наилучшими характеристиками (чувствительностью, интенсивностью излучения и т.п.).

1.1.4. Зонная структура GeSi наноостровков

При образовании гетеросистемы относительное расположение энергетических зон по обе стороны от гетерограницы определяется структурой и составом входящих в структуру полупроводниковых материалов [45]. Если зонная диаграмма обеспечивает низшее состояние по энергии как для электронов, так и для дырок в одном из двух входящих в систему полупроводниковых материалов, то гетероструктура относится к 1 типу. Если низшее энергетическое состояние для электронов находится в одном материале, а для дырок - в другом, то такая система относится ко 2 типу. Следовательно, в гетероструктурах 2 типа с двумя гетеропереходами образование потенциальной ямы возможно лишь для одного типа носителей. Для другого типа носителей будет существовать потенциальный барьер. Структуры с нанокластерами GeSi относятся ко 2 типу гетеросистем с потенциальной ямой для дырок и барьером для электронов.

В кластерах одного материала в объеме другого вещества ограничение движения носителей заряда осуществляется во всех трех направлениях. В отличие от гетероструктур с квантовыми ямами и квантовыми нитями свойства электронов и дырок в гетероструктурах с КТ нельзя описать на основе представления о газе квазичастиц. Применение представлений о локализованных состояниях в нанокластерах является одним из успешных способов описания. Радиус локализации электронов или дырок в наноостровке сравним с его размером и часто превышает Боровский радиус одиночных примесных атомов с мелкими уровнями в объемных полупроводниках. Вместе с тем, энергетический уровень в КТ может быть глубоким, и в этом состоит еще одна особенность квантовых точек - они подобны примесным центрам с глубокими уровнями.

Локализация заряда в КТ приводит к изменению хода потенциала в материале окружения точки. Следствием такого изменения является

возможность образования потенциальной ямы вокруг КТ для носителей противоположного знака и формирования связанных состояний в такой яме. В гетероструктурах 2 типа локализованные состояния для электронов и дырок формируются по разные стороны от гетерограницы в самосогласованных потенциальных ямах. Находящиеся в этих состояниях электроны и дырки пространственно разделены между собой, и переход между этими состояниями является непрямым в пространстве. Электронные процессы, происходящие в системах с КТ, изучались оптическими методами в [46, 47, 48]. В работах [49, 50] были использованы электрические методы для исследования дискретного энергетического спектра в ансамбле самоформирующихся квантовых точек для исследования эффектов кулоновского взаимодействия при переносе заряда и для определения сечений захвата носителей на локализованные состояния.

Концентрация германия x в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ влияет на упругие напряжения и на зонную структуру GeSi гетеросистем. Зависимость ширины запрещенной зоны в упругонапряженных и ненапряженных GeSi слоях, выращенных на кремнии, в зависимости от концентрации Ge [51] показана на Рис. 8.

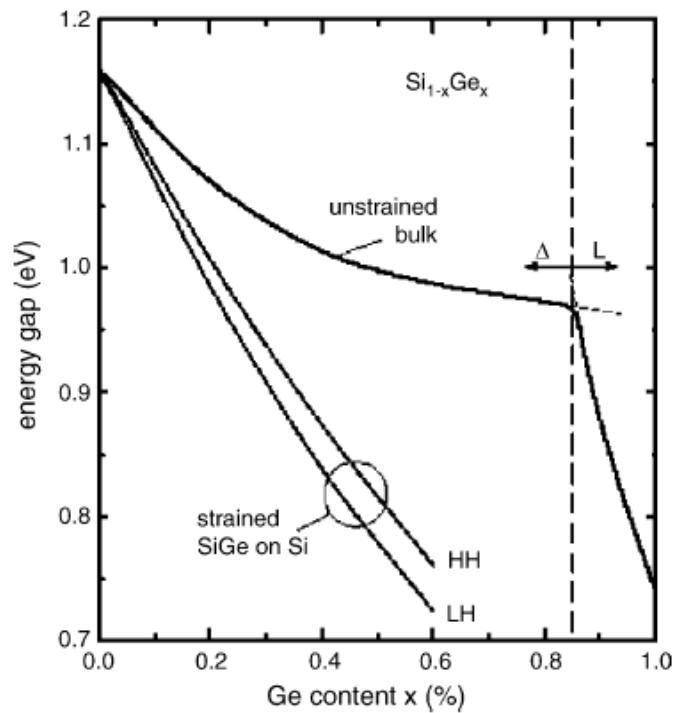


Рис. 8. Зависимость ширины запрещенной напряженного псевдоаморфного слоя GeSi выращенного на кремнии от концентрации германия x (на рисунке линии подписанные, как "strained SiGe on Si"). Обозначения HH и LH отвечают тяжелым и легким дыркам соответственно. Для сравнения приведена зависимость изменения ширины запрещенной зоны для ненапряженного твердого раствора GeSi, обозначенная как "unstrained bulk" [51].

Вследствие упругих напряжений частично снимается 6-кратное вырождение Δ -долин в зоне проводимости, и происходит расщепление на две группы: 4-кратно вырожденные и 2-кратно вырожденные Δ -долины. 2-кратно вырожденные Δ -долины ориентированы по направлениям $[100]$ и $[\bar{1}00]$ и при концентрации Ge $x < 0.85$ расположены ниже L-долин, что приводит к преимущественной локализации связанных электронов в 2 Δ -долинах. В валентной зоне также происходят изменения, вследствие наличия напряжения в слое GeSi: вырожденные долины для тяжелых и легких дырок разделяются, и изменяются энергии спин-орбитального (SO) расщепления (Рис. 9).

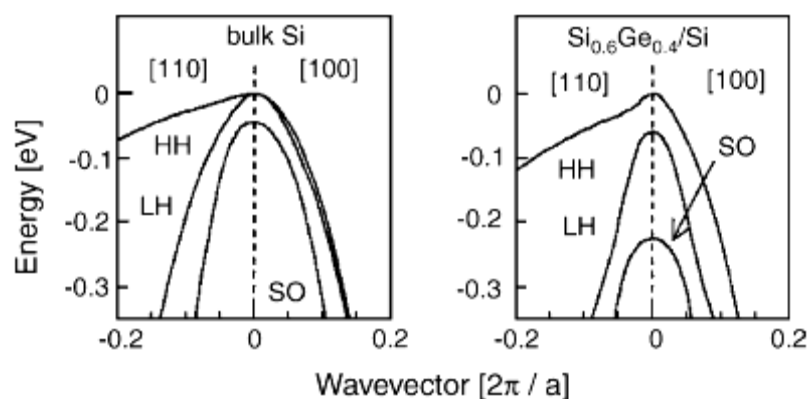


Рис. 9. Валентная зона объемного кремния (слева) и твердого раствора $\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ на кремнии (справа) [51].

Таким образом, при оптических и электрических методах исследования GeSi гетероструктур с КТ, в оптических переходах в основном участвуют пространственно не прямые экситоны с электронами на 2Δ -уровнях и тяжелыми дырками. В работе [52] детально рассмотрено положение этих долин в зависимости от концентрации германия; результаты представлены на Рис. 10.

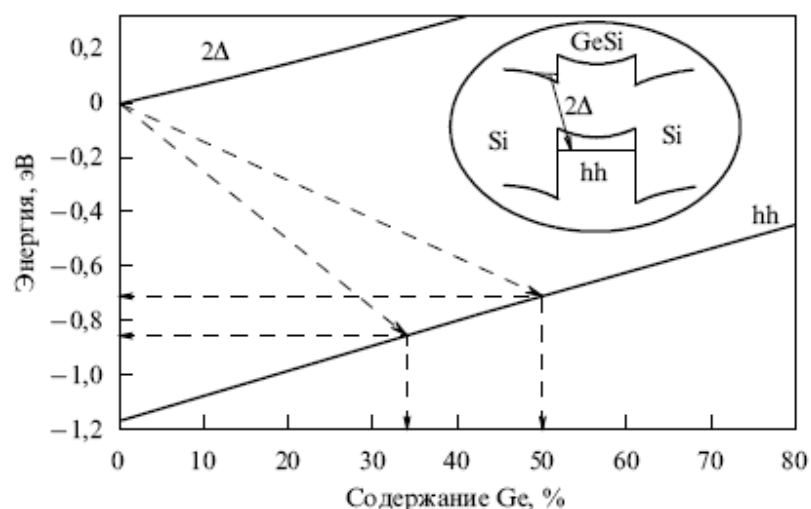


Рис. 10. Зависимость положения уровня 2Δ -электронов и тяжелых дырок (hh) от содержания германия в островках. Стрелками показана область энергий, в которой наблюдается фотолуминесценция от островков, и соответствующий этим энергиям состав островков. На вставке представлена схема квазипрямых оптических переходов [52].

Зонная диаграмма гетеросистемы с самоорганизованными нанокластерами GeSi/Si представлена на Рис. 11.

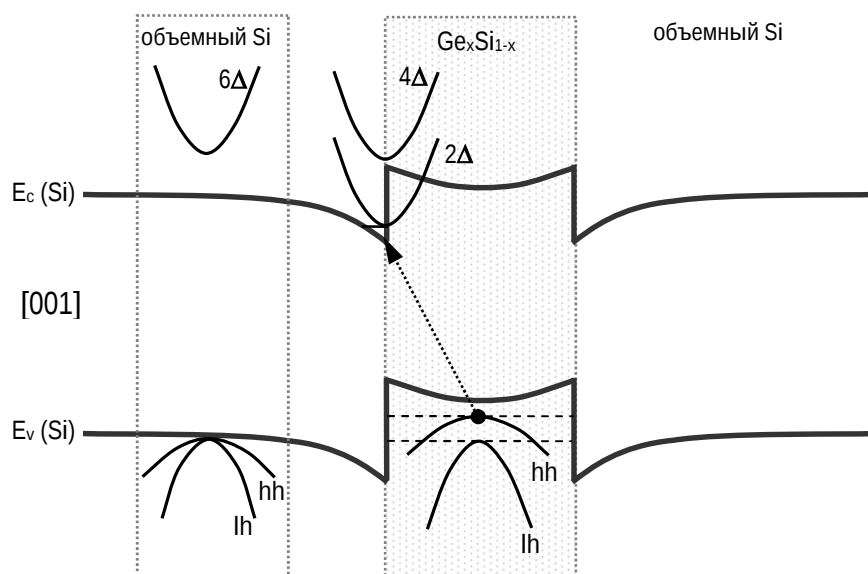


Рис. 11. Схема зонной структуры гетеросистемы с nanoостровками GeSi/Si.

Моделирование зонной структуры систем с самоформирующимися GeSi НК дает возможность изменять оптические и электрические свойства таких систем и, тем самым, создавать структуры со свойствами, необходимыми для применения в конечных приборах. Изменение геометрии островков, содержания германия и кремния в них вследствие изменения параметров роста позволяет изменять энергию межзонных переходов. Конечной целью является нахождение оптимальных условий самоорганизованного роста структур на основе Ge и Si для создания приборных структур с заданными свойствами. При этом диагностика состава - в особенности локального - является необходимым условием для установления зависимости между оптическими и электрическими свойствами наноразмерных германиево-кремниевых структур и условиями ростового процесса.

1.2. Диагностика состава полупроводниковых наноструктур

Среди широкого разнообразия аналитических методов, использующихся для диагностики состава твердотельных структур в данной работе, прежде всего, будут рассмотрены методы, применяющиеся в настоящее время для анализа нанообъектов. В особенности интересны их применимость и информативность при исследовании состава нанокластеров GeSi/Si.

1.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в последние несколько лет стала наиболее мощным средством для исследования структуры, физических и химических особенностей материалов твердотельной наноэлектроники. В значительной мере этому способствовало развитие электронной микроскопии: уменьшение размера катода, улучшение характеристик монохроматичности, создание сканирующего ПЭМ, коррекция aberrаций различными способами, дополнение просвечивающего микроскопа анализаторами, превращающими ПЭМ в инструмент для определения физических и химических свойств материала. Аппаратура для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и спектроскопии электронных потерь обычно входит в состав всех современных просвечивающих электронных микроскопов. На Рис. 12 схематично представлен механизм взаимодействия электронного пучка с материалом образца, а также вторичное излучение и вторичные электроны, способные нести информацию о структуре и элементном составе материала пробы.

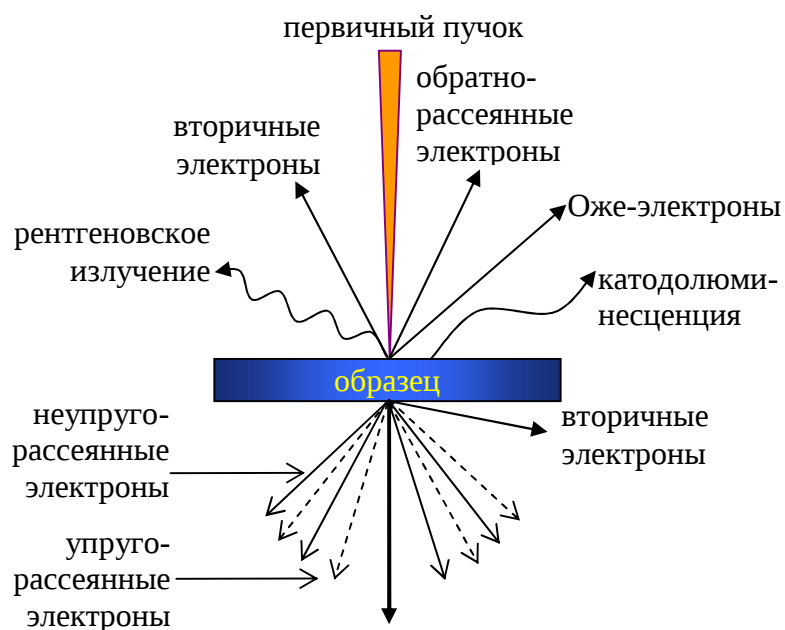
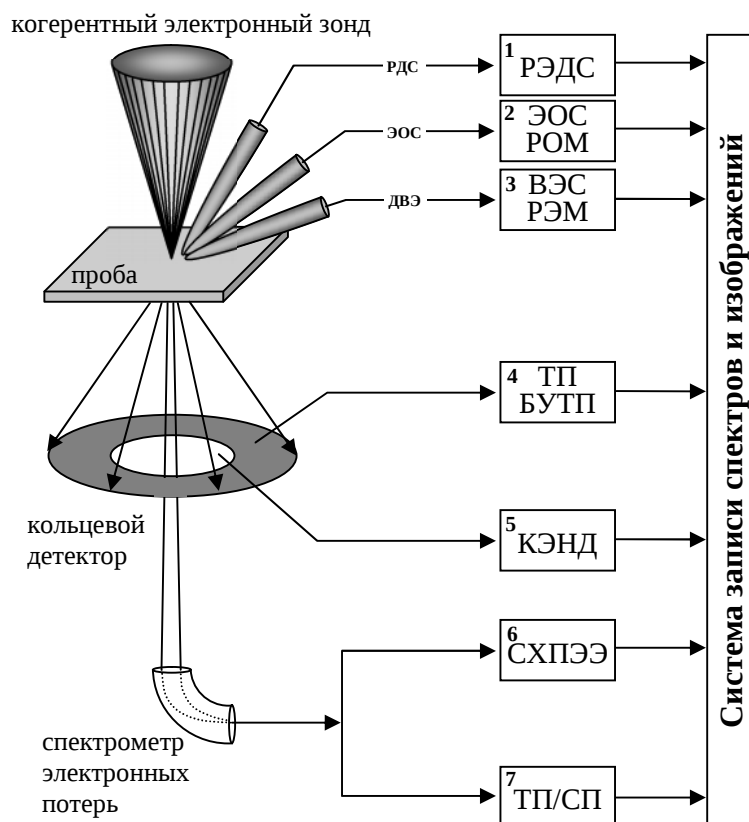


Рис. 12. Взаимодействие первичного электронного пучка и получаемая аналитическая информация.

На Рис. 13 представлена схема детектирования АС различными анализаторами. Такие аналитические приставки, как рентгеновский энергодисперсионный спектрометр, электронный Оже-спектрометр, детектор вторичных электронов, существующие в стандартных растровых электронных микроскопах, нашли широкое применение и в сканирующем ПЭМ. За счет субнанометрового размера электронного зонда разрешение таких спектрометров составляет единицы нанометров.



1. Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (РЭДС)
2. Электронная оже-спектроскопия/ сканирующая оже-микроскопия (ЭОС/СОМ)
3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ), вторично-электронная спектроскопия (ВЭС)
4. Угловые ПЭМ-изображения в темном поле (УТП) большеугольные изображения в ТП (БУТП)
5. Когерентная электронная нанодифракция (КЭНД)
6. Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ)
7. ПЭМ-изображения в темном и светлом поле (ТП/СП)

Рис. 13. Схема просвечивающей электронной микроскопии и основные анализаторы, применяемые в методе.

Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр (РЭДС) детектирует рентгеновское излучение, эмитированное из материала образца вследствие воздействия электронного зонда. РЭДС позволяет получать карту распределения элементов по поверхности и производить количественный элементный анализ с пространственным разрешением 1-5 нм. В работе [53] исследовались различия в профилях распределения германия в квантовых

ямах (КЯ) в зависимости от условий и методик роста. На Рис. 14 представлена карта распределения германия в структуре с GeSi с КЯ в поперечном сечении.

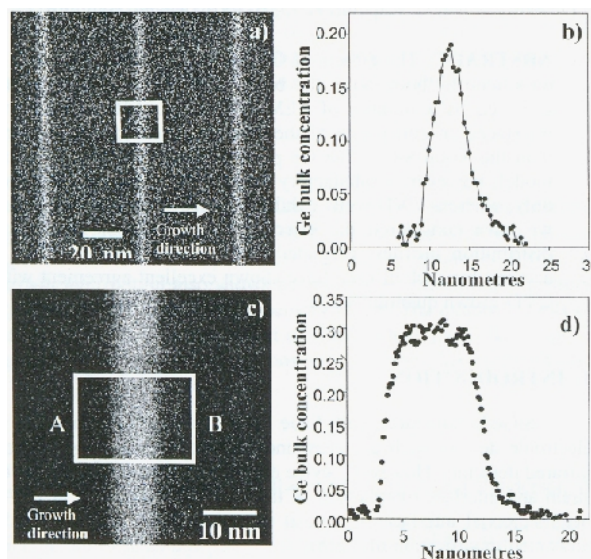


Рис. 14. Карта распределения (а) и профиль распределения Ge (b) для структуры, выращенной методом газовой фазной эпитаксии. Карта распределения (с) и профиль распределения Ge (d) для структуры, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии [53].

В работе [54] методом ПЭМ исследовались структурные и химические свойства GeSi наностроек, выращенных на кремниевой подложке. На Рис. 15 показано ПЭМ изображение на поперечном срезе и распределение Ge и Si по глубине наностройка полученное с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра. Разрешение по глубине для профиля распределения Ge составило 5 нм.

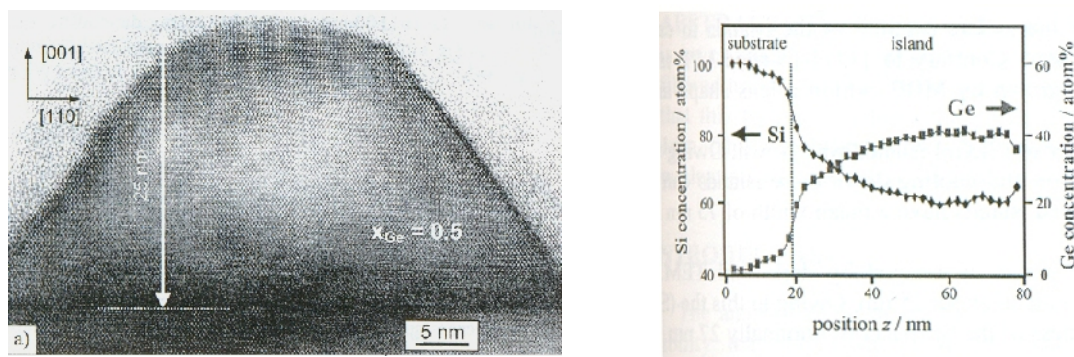


Рис. 15. ПЭМ изображение наностройка GeSi (а) и распределение Ge и Si по глубине кластера (б) [54].

В [55] методом просвечивающей электронной микроскопии исследовался состав зарощенных кремнием квантовых точек GeSi. На Рис. 16 приведена карта распределения германия и кремния в квантовой точке на поперечном срезе структуры, полученная с использованием РЭДС.

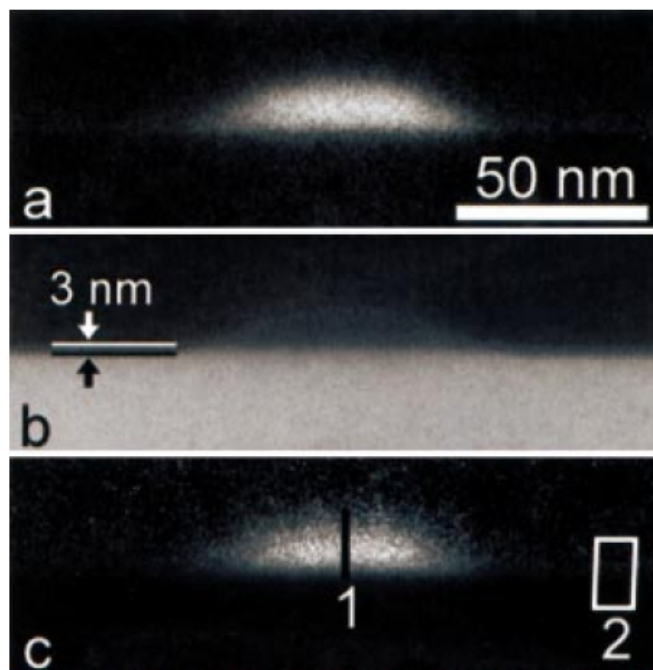


Рис. 16. Карта распределения германия (a) и кремния (b) в островке. Результат деления двух изображений Ge/Si (c) [55].

Итак, просвечивающая электронная микроскопия с дополнительным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром позволяет производить элементный анализ полупроводниковых нанообъектов с пространственным разрешением 1-5 нм. Но такое разрешение может быть достигнуто при очень качественной подготовке исследуемой структуры. Толщина поперечного среза в месте нахождения нанокластера не должна превышать единиц нанометров. При утолщении среза каскад столкновений, формируемый первичными электронами, будет расширяться, что приведет к увеличению области формирования рентгеновского излучения и, как следствие, к потере локальности.

Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов

Спектроскопия электронных потерь широко применяется для изучения спектров возбуждения атомов, молекул и твердых растворов. В этом методе измеряется распределение энергии неупруго-рассеянных электронов после подачи на тонкий срез первичного пучка относительно энергии первичного электронного зонда. Такое распределение энергии называется спектром характеристических потерь электронов и отражает процессы возбуждения материала мишени. Помимо фононных и плазмонных возбуждений, имеющих энергии 10 - 100 мэВ и 1 - 50 эВ соответственно, из этого спектра можно получить информацию об элементном составе и химических связях в материале исследуемой мишени, рассматривая высокоэнергетичные потери (несколько сотен электрон-вольт), связанные с взаимодействием первичного пучка с электронами внутренних уровней. Также, можно извлечь дополнительный АС, измерив угловое распределение энергии неупругорассеянных электронов, их поляризацию и др.

Применяя в методе сканирующей ПЭМ спектрометр для измерения потерь энергий электронов, в работе [56] была показана возможность проведения локального элементного анализа с разрешением около 1 – 2 нм. На Рис. 17 показаны КЯ и профили концентрации, полученные методом СХПЭЭ на базе ПЭМ.

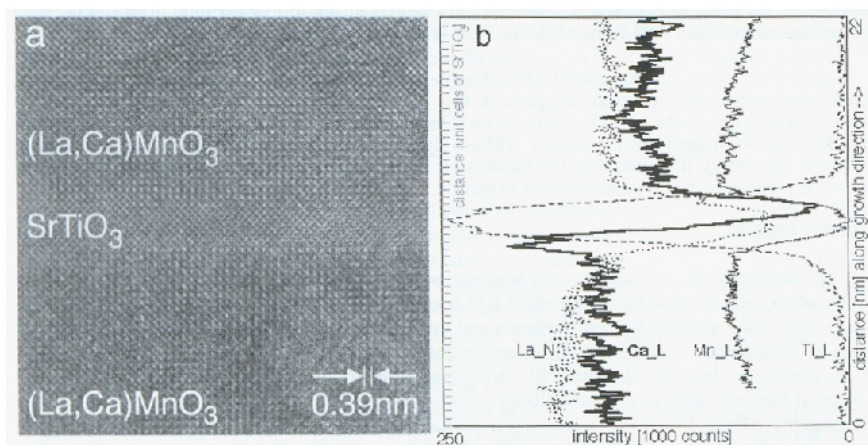


Рис. 17. ПЭМ изображение (а) квантовой ямы SrTiO_3 в $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ и величина характеристических потерь в направлении роста структуры (b) [56].

С помощью метода СХПЭЭ можно получать карты распределения элементов по поперечному срезу или в плоскости роста, используя спектрометр как фильтр энергий электронных потерь. Такой метод также называется просвечивающей электронной микроскопией с фильтром энергий (ЭФПЭМ). В работе [57] исследовался состав В-С-N нанотрубок, выращенных методом газовой фазной эпитаксии и пиролизическим осаждением. На Рис. 18 представлены карты распределения бора, азота и углерода в нанотрубке.

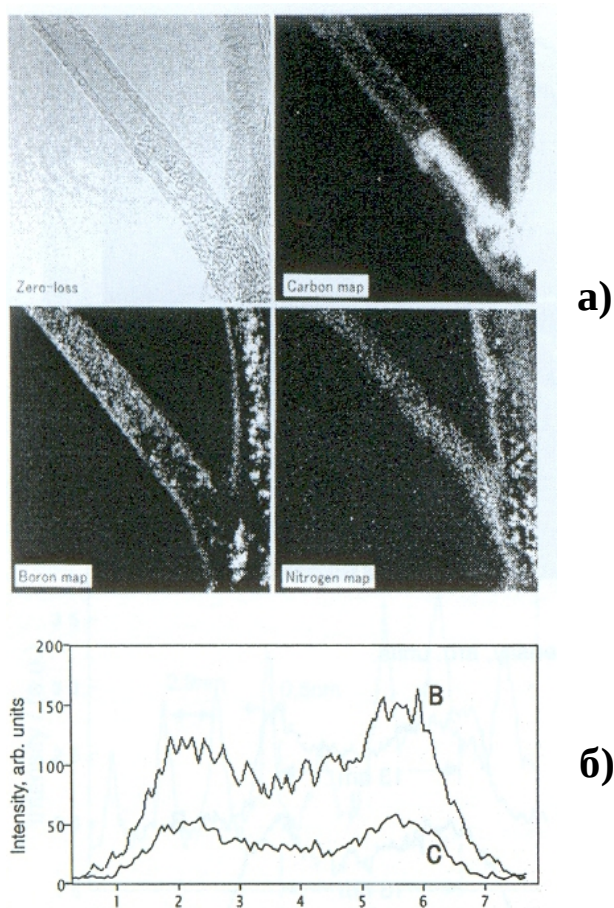


Рис. 18. ПЭМ-изображение (при потерях энергии электронов, равных нулю) и карты распределения бора, углерода и азота для нанотрубки, выращенной методом газовой фазной эпитаксии (а). Поперечные профили концентрации бора и углерода в нанотрубке (б) [57].

В этой же работе изучался элементный состав различных керамик. При этом было получено пространственное разрешение, равное 0.5 нм (Рис. 19).

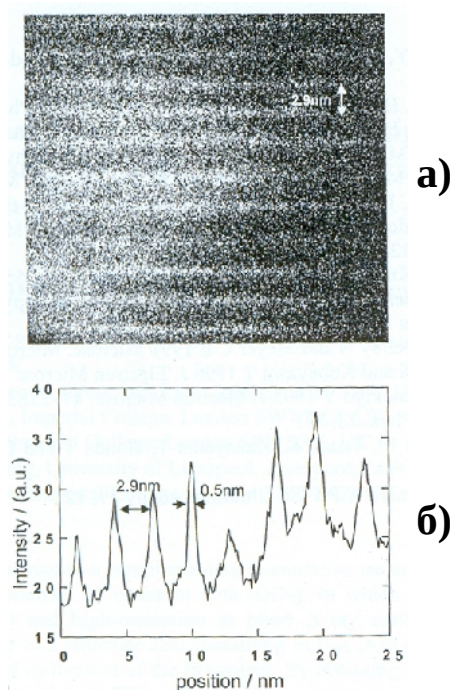


Рис. 19. Карта распределения кислорода (а) для керамического монокристалла $33R-Al_{11}O_3N_9$ и профиль концентрации кислорода (б) [57].

В работе [58] спектроскопия характеристических потерь энергий электронов была применена для исследования состава GeSi нанокластеров. На рис. 20 показано ПЭМ-изображение КТ GeSi в темном поле и профиль распределения концентрации германия от основания нанокластера к его вершине.

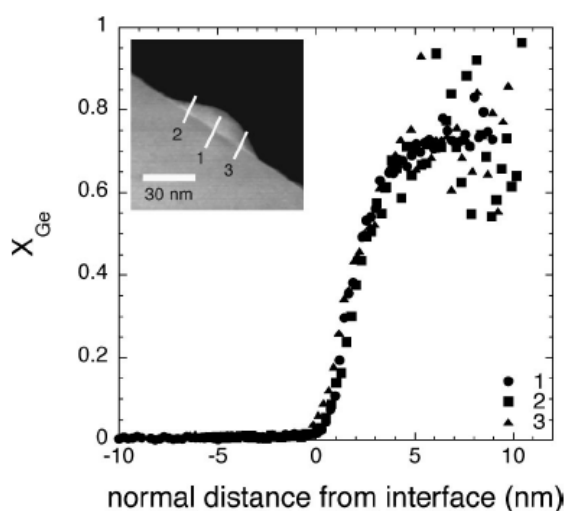


Рис. 20. ПЭМ-изображение наноостровка GeSi и профиль распределения концентрации германия, полученный методом СХПЭЭ на поперечном срезе [58].

Итак, спектроскопия характеристических потерь энергий электронов в методе просвечивающей электронной микроскопии является эффективным методом элементного анализа и изучения химических связей в нанометровом (0.5 – 2 нм) масштабе размеров. Проблемой метода спектроскопии ХПЭЭ является сложность интерпретации спектров, а также проведение количественного анализа. Кроме того, очень сложна и трудоемка подготовка образцов для исследования методом ПЭМ.

Томография в просвечивающем электронном микроскопе

Кроме ставших уже традиционными для просвечивающей электронной микроскопии методов исследования локального состава, существуют довольно сложные в применении, но показательные методы ПЭМ, позволяющие проводить диагностику состава нанобъектов. Одним из таких методов является ПЭМ-томография. Реконструирование нескольких проекций сканирующей ПЭМ с использованием специального программного обеспечения позволяет получать 3-х мерные образы нанобъектов [59]. Такая методика подходит для 3-х мерного отображения заросших нанобъектов, каковое не может быть получено с использованием стандартного ПЭМ.

1.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с нанозондом (нано-ЭСХА)

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализируется кинетическая энергия электронов эмитированных внутренними оболочками атомов под воздействием характеристического рентгеновского излучения (обычно CuK_α , AlK_α или MgK_α). Электроны эмитируются с глубины 3 - 8 монослоев, и их энергия варьируется в пределах 0 – 2000 эВ. Чувствительность РФЭС сравнима с чувствительностью электронной Оже-спектроскопии и составляет порядка 1 % для большинства элементов. Метод РФЭС позволяет более четко детектировать химические сдвиги, нежели ЭОС, что позволяет изучать химические связи на поверхности структур.

До недавнего времени метод РФЭС применялся для исследования объектов на поверхности, размер которых был более десятков микрон. В связи с применением новых оптических систем, новой геометрии источников, размер объектов на поверхности, разрешаемых этим методом был уменьшен до нескольких десятков нанометров. Новая методика получила название нано-ЭСХА. Это позволило проводить исследования состава объектов субмикронного и в отдельных случаях нанометрового масштаба [60]. Схема метода нано-ЭСХА приведена на Рис. 21.

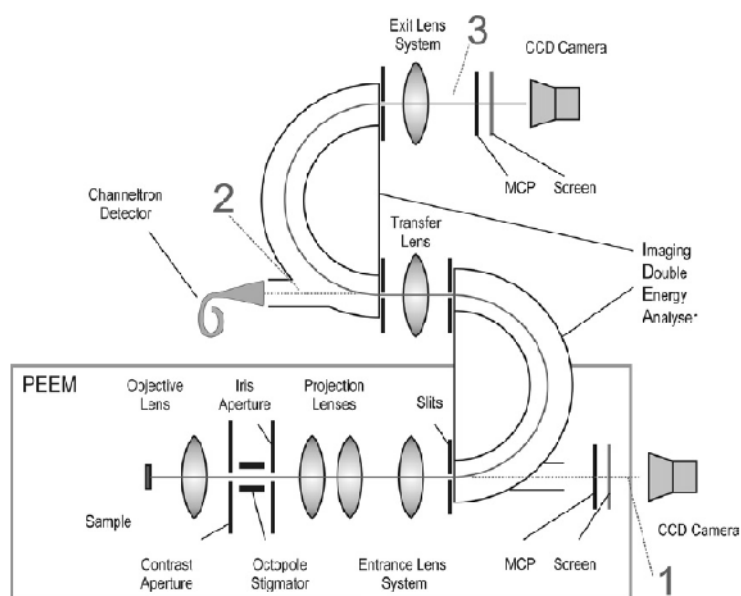


Рис. 21. Схема метода нано-ЭСХА. Три части спектрометра отвечают за: 1) РФЭС, 2) селективная спектроскопия поверхности и 3) фильтрованное по энергии изображение метода ЭСХА [60].

Для определения латерального разрешения метода нано-ЭСХА была выращена структура с ямами различной ширины. Линии, имеющие размер 300 нм, хорошо разрешимы (см. Рис. 22), а линии имеющие размер 80 нм видимы, но периодическая структура пространственно не разрешена. В работе было оценено пространственное разрешение, составившее около 120 нм.

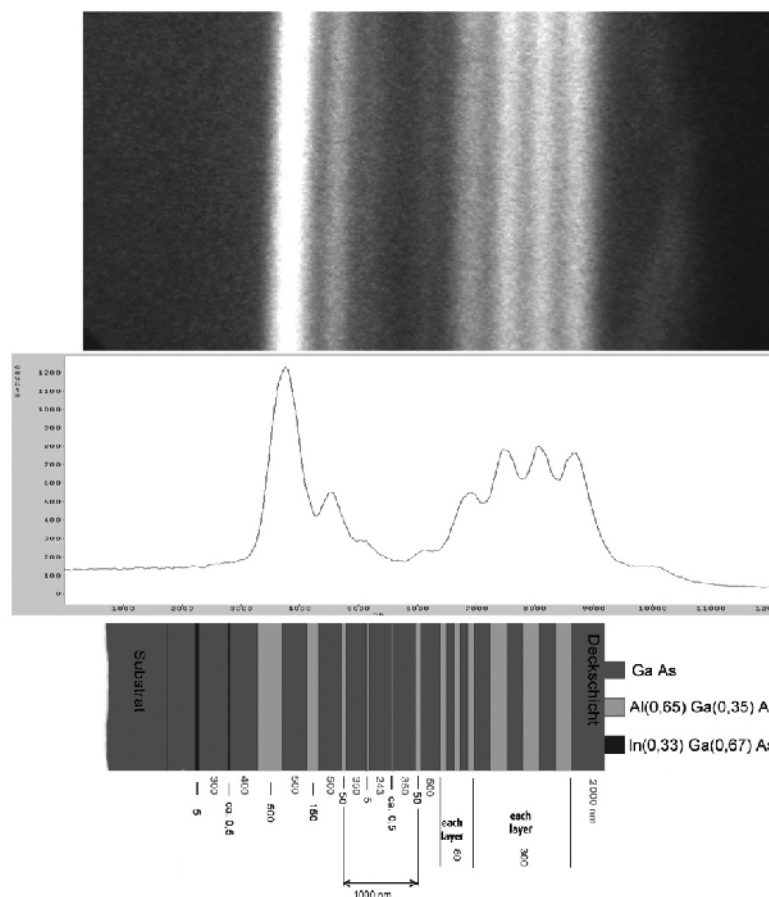


Рис. 22. Изображение скола гетероструктуры AlGaAs/GaAs со слоями AlGaAs различной толщины в фотоэлектронах (а), - линия Al (2p), полученная при энергии фотонов 150 эВ. Соответствующий профиль концентрации алюминия (б) и схема образца (в) [60].

Помимо элементного анализа метод nanoЭСХА позволяет проводить исследование химического состояния элементов образца, как и в классическом методе РФЭС. Очевидным недостатком метода nanoЭСХА является низкая чувствительность, которая связана с двойной фокусировкой полусферическими анализаторами, существенно понижающей интенсивность выходного сигнала.

1.2.3. Статическая вторично-ионная масс-спектрометрия

Метод статической вторичной масс-спектропии (ВИМС) основан на анализе по массе положительных или отрицательных ионов, эмитированных из образца в результате процесса вторичной ионной эмиссии под воздействием первичного пучка ионов. Кроме отдельных ионов ВИМС

позволяет исследовать комплексы. ВИМС имеет значительно большую чувствительность, чем методы ЭОС и РФЭС, но масс-спектры гораздо более сложны для интерпретации и количественного анализа вследствие влияния матрицы образца. В связи с развитием методик фокусированного ионного пучка, все современные ВИМС позволяют получать карты распределения элементов и комплексов по поверхности с разрешением около 120 нм. На Рис. 23 показана карта распределения комплекса $AlLi^+$ (темные области) по поверхности Al_3Li сплава [61]. Разрешение статической ВИМС составляет около 150 нм.

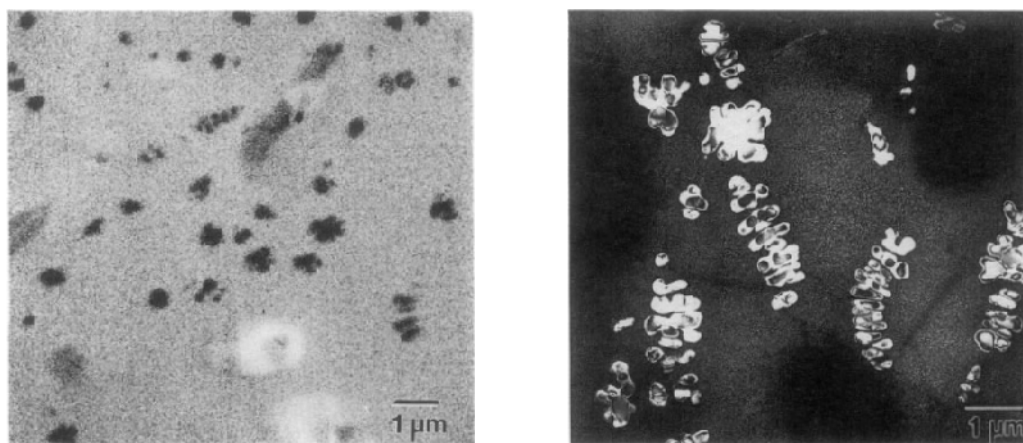


Рис. 23. Карта распределения фазы $AlLi$ по поверхности Al_3Li сплава (а) и ПЭМ изображение поверхности структуры (б) [61].

Современные нано-ВИМС позволяют проводить химический анализ с латеральным разрешением порядка 80 - 100 нм. При уменьшении диаметра сфокусированного ионного зонда уменьшается область эмиссии вторичных ионов и, соответственно, падает интенсивность сигнала.

1.2.4. Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия ближнего поля (БСOM) позволяет исследовать оптические свойства поверхности с разрешением порядка 50 нм. Ближнепольная микроскопия – один из методов сканирующей зондовой микроскопии, сходный по своим принципам и применению с атомно-силовой микроскопией, но обладающий аналитическими возможностями оптической микроскопии. Ближнепольный микроскоп может оснащаться

дополнительными аналитическими методиками такими, как спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия), спектроскопия фотолюминесценции, оптического отражения и пропускания и т.п. Такой комплексно-оборудованный микроскоп превращается в мощный аналитический прибор, позволяющий проводить исследования состава с нанометровым разрешением.

В работе [62] методом инфракрасной спектроскопии ближнего поля исследовались золотые нанокластеры осажденные на кремниевую подложку методом газофазной эпитаксии. На Рис. 24 показана топография структуры с золотыми кластерами частично закрытыми полоской полистирола и изображение кластеров на длине волны $\lambda = 633$ нм. Разрешение составляет около 60 нм.

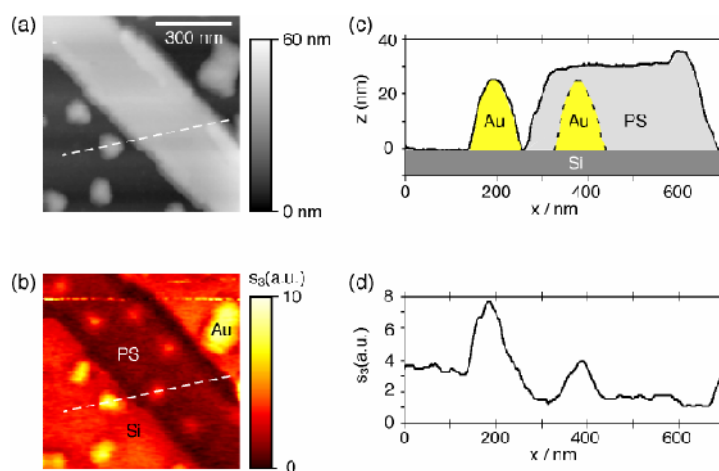


Рис. 24. Топография структуры, полученная методом БСOM (a), пространственное распределение коэффициента оптического отражения (b), профили изображений (c), (d) [62].

В работе [63] методом сканирующей ближнепольной рамановской спектроскопии исследовался состав стекольных керамик. На Рис. 25 приведено изображение, полученное методом сканирующей рамановской спектроскопии. Разрешение метода для этих структур составило около 50 нм.

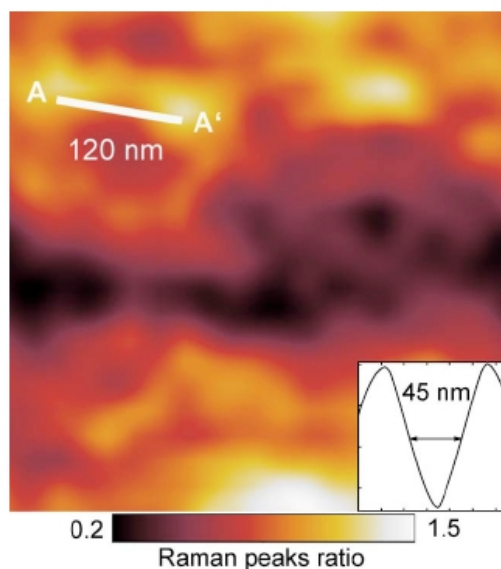


Рис. 25. Пространственное распределение отношения амплитуд пиков TiO_2 и PO_4 в спектре комбинационного рассеяния света на поверхности образца Са-Тi-Р керамики [63].

Таким образом, различные виды ближнепольной сканирующей оптической микроскопии позволяют, хотя и не напрямую, получать карты распределения элементов и химических соединений по поверхности исследуемых образцов с пространственным разрешением 50 – 100 нм. По интенсивности сигнала можно проводить полуколичественный анализ, т.е. оценивать локальное распределение компонентов.

Обобщенная информация по методам, охарактеризованным выше, представлена на Рис. 26.

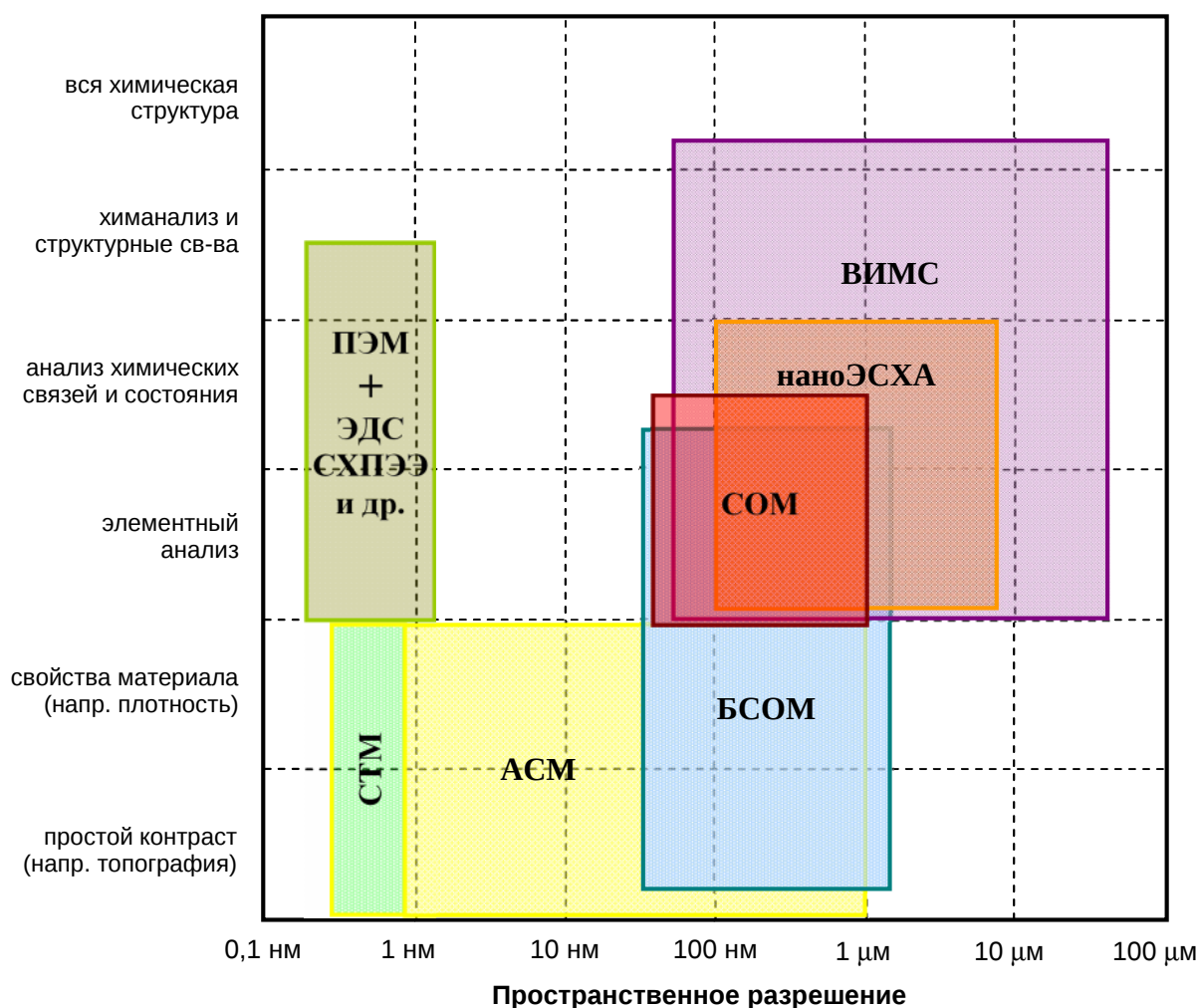


Рис. 26. Краткая характеристика некоторых методов анализа и диагностики поверхности и тонких пленок.

Каждый из приведенных выше методов исследования состава твердотельных структур имеет свои преимущества и недостатки по сравнению с используемым в данной работе методом сканирующей оже-микроскопии. Сравнительные характеристики приводятся в таблице 1.

Таблица 1. Преимущества и недостатки рассмотренных аналитических методов по сравнению с методом СОМ.

Метод	Латеральное разрешение	Преимущества	Недостатки
ПЭМ с оборудованием для РЭДС и СХПЭЭ	1-5 нм	1. Высокое разрешение; 2. Возможность анализа химического состояния	1. Трудоемкость процедуры подготовки образцов; 2. Сложность интерпретации спектров в СХПЭЭ; 3. Сложность проведения количественного анализа
наноЭСХА	200 нм	Анализ химического состояния элементов;	1. Невысокая локальность; 2. Слабый аналитический сигнал; 3. Малая распространенность метода
ВИМС	50 нм	1. Анализ химического состояния элементов; 2. Одновременное профилирование по глубине; 3. Высокая чувствительность	1. Невысокая локальность; 2. Сложность в интерпретации спектров; 3. Большая глубина ионного перемешивания, т.е. плохое разрешение по глубине
БСОМ	50 нм	1. Возможность анализа химического состояния; 3. Изучение оптических свойств; 2. Локальная Рамановская спектроскопия	1. Невысокая локальность; 2. Проведение только полуколичественного анализа

Самыми информативными и широко применяющимися методами из рассмотренных выше являются ПЭМ и ВИМС. Как видно из таблицы 1 методом, имеющим наилучшее разрешение, является просвечивающая электронная микроскопия с дополнительным оборудованием для исследования локального состава структур. Тем не менее, метод ПЭМ имеет существенный недостаток, связанный со сложностью и трудоемкостью процесса подготовки поперечного среза. Сложность пробоподготовки возрастает при исследовании нанообъектов, т.к. необходимо, чтобы срез проходил через островок. Кроме этого, различные методы препарирования (шлифовка, ионное травление и т.д.) влияют на состав нанокластера,

перемешивая компоненты в образце в процессе изготовления поперечного среза.

Достоинствами ВИМС являются высокая чувствительность и возможность одновременного профилирования структур по глубине. Но, если переходить к ВИМС с тонкофокусированным ионным зондом, то здесь возникают определенные трудности в применении этого метода. При фокусировке ионного зонда до нанометрового диаметра необходимо увеличивать энергию ионов, следовательно, будет увеличиваться глубина ионного перемешивания, что, в свою очередь, приведет к ухудшению разрешения по глубине. Существуют методы, позволяющие снизить влияние ионного перемешивания, например, нанесение слоев из материала, отсутствующего в исходном образце. При этом нанесенный слой будет являться буфером, препятствующим перемешиванию атомов основных элементов. Но такая процедура очень трудоемка и не всегда возможна.

Методы наноЭСХА и БСОМ имеют свои преимущества, но общим их недостатком является малая пространственная локальность. Метод БСОМ с оборудованием для спектроскопии комбинационного рассеяния света редко применяют для исследования в наномасштабе. В основном, область применения этих методов лежит в масштабе единиц микрометров.

1.3. Методы исследования структурных, оптических и электрофизических свойств гетероструктур с нанокластерами GeSi

Перечисленные ниже методы, помимо определения структурных, электрофизических и оптических свойств самоорганизованных GeSi наноструктур, могут быть применены для расчета концентрации германия и кремния в наноструктурах. Конечно, данные о концентрации при этом будут усреднены для всего массива нанокластеров, и на результат будет влиять наличие смачивающего слоя германия. Тем не менее, данные методы могут быть использованы для оценки средней концентрации германия и кремния в островках, для подтверждения результатов, полученных локальными методами анализа, а также для определения связи между концентрацией компонентов, структурными и оптическими свойствами самоорганизованных структур.

1.3.1. Рентгеновская дифракция и спектроскопия комбинационного рассеяния

Методы двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света) позволяют изучать упругие напряжения в наноструктурах и определять элементный состав кластеров. Недостатками методов является то, что, во-первых, они могут применяться только для исследования массивов островков, однородных по геометрическому размеру, и, во-вторых, при определении состава нанокластеров на конечное значение концентрации оказывает влияние смачивающий слой Ge. В случае рентгеновской дифракции этим влиянием пренебрегают, считая, что погрешность, вносимая пятью монослоями смачивающего слоя, мала.

В стандартном одномерном $\Theta/2\Theta$ рентгенодифракционном методе результирующая кривая качания является функцией концентрации Ge x и относительной деформации кристаллической решетки ε . Для определения этих двух параметров материала кластеров GeSi используется построение

двухмерной карты углового распределения интенсивности вблизи рефлексов (004) и (224) [64].

Исследование элементного состава GeSi островков методом спектроскопии комбинационного рассеяния света основано на измерении частот линий Si – Si, Ge – Ge и Ge – Si (Рис. 27, b). Зная частоты фонон-фононного взаимодействия, можно определить соотношение между этими частотами, концентрацией x и деформацией ε [65].

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{Si-Si}} &= 520.5 - 62x - 815\varepsilon \\ \Omega_{\text{Ge-Si}} &= 400.5 + 14.2x - 575\varepsilon, \\ \Omega_{\text{Ge-Ge}} &= 282.5 + 16x - 385\varepsilon\end{aligned}\quad (1)$$

где, фононные частоты Ω в см^{-1} и значения ε в %.

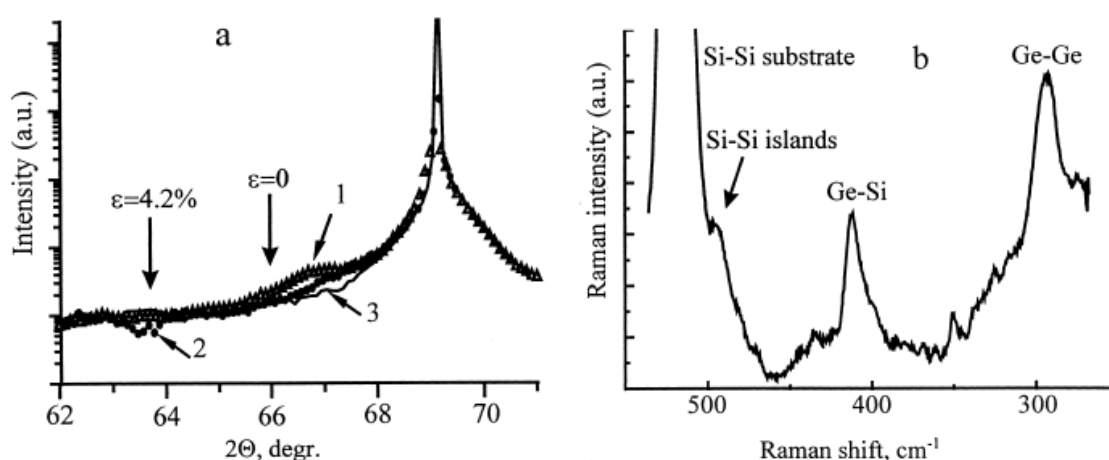


Рис. 27. *a* - кривые качания, полученные методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии вблизи рефлекса (004); *b* - спектры комбинационного рассеяния [65].

1.3.2. Спектроскопия фотолюминесценции и фотоЭДС

Исследование оптических и фотоэлектрических свойств гетероструктур с самоорганизованными наноструктурами методами спектроскопии фотолюминесценции и различных фотоэлектрических эффектов, то есть: фототока короткого замыкания или фотоЭДС холостого хода $p-i-n$ диодов или диодов с барьером Шоттки, поверхностной фотоЭДС и т.п., также может дать полезную информацию о составе нанокластеров. Методика исследования состава состоит в определении значений энергий межзонных и межподзонных оптических переходов в нанокластерах. Это осуществляется

путем анализа спектров ФЛ и фоточувствительности, связанных с этими переходами. Искомые значения концентрации Ge в нанокластерах x получаются на основе модели, связывающей энергии оптических переходов с геометрическими размерами нанокластеров и состава их материала методом подгонки до наилучшего соответствия расчетных и экспериментально измеренных энергий переходов. Поскольку концентрация Ge x выступает при этом как подгоночный параметр модели, то сам метод следует отнести к непрямым (косвенным или расчетным).

Так или иначе, в нескольких работах авторов [66] был произведен анализ оптических и фотоэлектрических спектров и получены данные о концентрации Ge в нанокластерах GeSi/Si. Эти данные частично были использованы в четвертой главе для подтверждения результатов элементного анализа некоторых структур, исследованных в настоящей работе.

1.4. Выводы

На сегодняшний день, если говорить о локальности анализа, метод просвечивающей электронной микроскопии с дополнительным аналитическим оборудованием для определения состава твердотельных структур является непревзойденным. При его использовании аналитический сигнал собирается из объема в несколько кубических ангстрем. Основной и существенной проблемой метода ПЭМ является подготовка образцов для исследования. Задача исследования нанообъектов вносит в процесс препарирования структур еще бóльшую сложность, и при неправильной подготовке образца локальность непременно теряется.

Вторично-ионная масс-спектрометрия является одним из наиболее чувствительных методов анализа. При этом сфокусированный ионный зонд позволяет проводить анализ с пространственным разрешением в сотню нанометров. Недостатком метода является уширение области сбора информации за счет перемешивания атомов исследуемого образца под воздействием первичных ионов. Кроме того, на сегодняшний день латеральная локальность не превосходит 100 нанометров.

Существует еще целый ряд методов, которые потенциально могут дать информацию о локальном (в нанометровом масштабе) распределении концентрации элементов твердотельных структур. Но каждый из таких методов требует развития и доработки для применения к конкретному объекту исследования - в данном случае к изучению наноструктур GeSi/Si.

Глава 2. Методика эксперимента

Помимо физических основ методов электронной оже-спектроскопии и растровой электронной микроскопии, в этой главе будут рассмотрены характеристики исследовательского оборудования, на котором производились исследования. Понимание принципов формирования аналитического сигнала в методе сканирующей оже-микроскопии и зависимости АС от параметров измерительного устройства необходимо для дальнейшего обсуждения правильности выбора режима измерений.

2.1. Основы метода сканирующей оже-микроскопии

Метод сканирующей оже-микроскопии является комбинацией методов электронной оже-спектроскопии и растровой электронной микроскопии. Как будет показано далее, ввиду физических ограничений на глубину выхода характеристических оже-электронов (она составляет несколько монослоев), ЭОС представляет собой, по сути, метод для анализа поверхности образца. Современные растровые электронные микроскопы имеют диаметр электронного зонда около 3 нм, - таким образом, при возбуждении оже-электронов зондом с малым диаметром возможно проведение локального элементного анализа поверхности с латеральным размером лишь немного превышающим это значение.

2.1.1. Метод электронной оже-микроскопии

Методы электронной спектроскопии основаны на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием тех или иных возбуждающих факторов.

В электронной оже-спектроскопии для возбуждения используется пучок электронов, называемых первичными электронами. Применяются первичные электроны с энергией от ~ 1 до 30 кэВ. Часть энергии первичных электронов (Рис. 28) может быть передана в результате неупругого рассеяния электронам внутренних оболочек атомов, в результате чего последние, вместе с неупругорассеянными первичными электронами, могут

эмитироваться с поверхности твердого тела. Эти электроны называют вторичными, их количество в спектре быстро падает с ростом энергии.

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансия на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из вышележащих уровней. Избыток энергии может быть передан третьему электрону, кинетическая энергия которого зависит от разности потенциальных энергий начального (уровень K), промежуточного (L_1) и конечного состояния (L_2). Другим процессом может быть испускание рентгеновского кванта. При этом спектр эмиссии рентгеновских квантов будет характеристичным, и может быть использован для химического анализа; - соответствующий метод называют рентгеновской эмиссионной спектроскопией - или, если электронный зонд имеет малый диаметр (микрометры и менее), рентгеновским микроанализом. Спектр энергии таких электронов будет характеристичен для атомов каждого химического элемента.

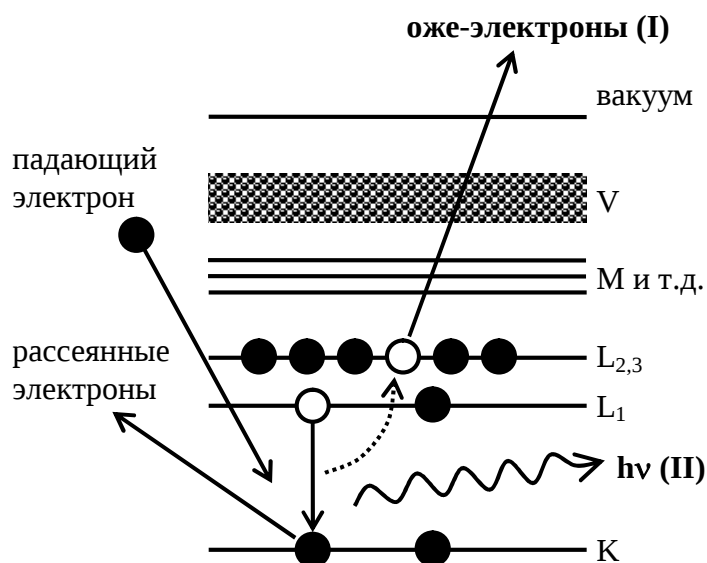


Рис. 28. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию Оже-электронов (I) или характеристического рентгеновского излучения (II).

В основе метода ЭОС лежат такие процессы, как ионизация внутренних атомных уровней первичным электронным пучком,

безызлучательный оже-переход и выход оже-электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра. Эффект Оже был открыт в 1925 году Пьером Оже (P.Auger) [67], работавшим с рентгеновскими лучами.

На Рис. 29 качественно представлен типичный спектр электронов, испускаемых твердым телом под действием пучка высокоэнергетичных первичных электронов с энергией E_p . На нем обычно наблюдаются сильный пик упругорассеянных электронов с максимумом около E_p и низкоэнергетическая полоса истинных вторичных электронов. Оже-электроны дают небольшие пики на кривой энергетического распределения $N(E)$ на сильном фоне вторичных электронов.

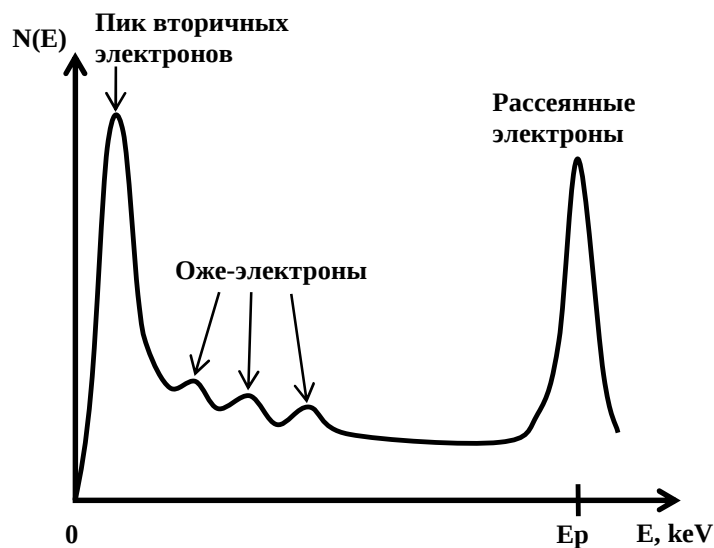


Рис. 29. Типичный спектр вторичных, рассеянных и Оже-электронов.

Рассмотрим подробнее связь энергетического положения Оже-линии в спектре с энергетическим спектром атомов вещества. Пусть первичная вакансия образовалась в К-оболочке атома, соответствующий уровень имеет энергию E_K (Рис. 28), и она заполняется электроном из L-оболочки, имеющим энергию E_{L1} , а разность энергии $E_{L1} - E_K$ передается электрону с уровня L_2 . Энергия Оже-электрона будет

$$E_m = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \varphi \quad (2)$$

где ϕ – совокупная работа выхода образца и первого электрода спектрометра. Рассмотренный оже-переход идентифицируется как переход KL_1L_2 . Характерной особенностью метода оже-спектроскопии является то, что энергия оже-электронов не зависит от энергии электронов возбуждающего пучка, а определяется исключительно разницей энергий электронных уровней атомов элемента и, в некоторой степени, его химическим окружением.

Метод ЭОС, как и другие методы электронной спектроскопии, позволяет получать информацию о составе только приповерхностных слоев образца. Причиной этого является малая средняя длина свободного пробега электронов с энергией, типичной для оже-электронов (50 – 2000 эВ), вследствие их интенсивного неупругого рассеяния в твердом теле. Оже-электроны, отдавшие энергию на возбуждение плазменных колебаний, на возбуждение внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых характеристических оже-пиков и становятся частью почти однородного фона вторичных электронов, на который накладываются оже-пики. Глубина выхода слабо зависит от вида матрицы, т.к. основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией атомного номера. Фактически, эмиссия за пределы твердого тела оказывается заметной только для оже-электронов, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев (2 – 5 монослоев). В силу этого, метод электронной оже-спектроскопии чувствителен к составу атомов на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца. Уже при наличии на поверхности исследуемого образца одного монослоя адсорбата, линии веществ, составляющих адсорбат, доминируют в оже-спектре. Ввиду этого, анализ твердых тел методом оже-спектроскопии необходимо проводить в условиях сверхвысокого вакуума [68] ($p \sim 10^{-10}$ Торр), позволяющего исследовать атомно-чистые поверхности.

Поскольку в оже-электронной эмиссии могут участвовать электроны валентных оболочек атомов, участвующих в образовании химических связей, форма линии и энергия максимума зависят от химического окружения атомов вещества. Таким образом, из оже-спектров можно получать информацию о химической связи в исследуемом веществе. Если имеется сильная химическая связь между двумя или большим числом атомов, то внутренние электронные уровни могут сдвинуться на несколько электронвольт по сравнению с их энергией в изолированных атомах (так называемые химические сдвиги). При ионной связи электронные уровни электроотрицательных элементов сдвигаются в сторону меньших энергий, а электроположительных – в сторону более высоких энергий. Соответствующий химический сдвиг в кинетической энергии оже-электрона наблюдается экспериментально. Если с изменением химического состава меняется электронная плотность состояний в валентной зоне, то наблюдается изменение формы оже-пиков, обусловленных переходами, в которых участвуют валентные электроны.

Тонкая структура оже-спектров не всегда обусловлена лишь распределением электронной плотности в валентной зоне. Оже-электроны, выходящие с поверхности, могут терять дискретные количества энергии, отдавая ее на возбуждение плазмонов, ионизацию внутренних уровней, межзонные возбуждения, чему соответствуют различные пики. В оже-спектре такие пики будут иметь характерные энергии, меньшие, чем энергия основной линии. При формировании тонкой структуры оже-спектра основное значение имеют плазмонные потери. Плазмоны – квазичастицы, которые могут создаваться быстрыми электронами, теряющими дискретные количества энергии на возбуждение коллективных колебаний плазмы твердого тела. Плазмонные потери энергии есть величина, характерная для данного твердого тела, и изменяющаяся при изменении химического состава.

Интерпретация спектров в методе ЭОС объединяет в себе задачи по математической обработке спектральных данных. Сглаживание

спектральных зависимостей применяются для удаления шумов. Сглаживание может производиться по нескольким точкам, а также с использованием преобразования Фурье для удаления быстроизменяющегося сигнала или гармоник периодического шума. Вычитание фона, присутствующего вследствие различных неупругих взаимодействий регистрируемых электронов с материалом пробы, необходимо для корректного разложения спектральных линий на функции Гаусса и Лоренца. Простейшей операцией удаления фоновой составляющей является вычитание линейного фона, представляющего собой прямую, проведенную через начальную и конечную точку спектра. При этом критическим является правильный выбор начального и конечного значений энергии, так как это влияет на результирующий фон. В сложных случаях, когда неупругие процессы приводят к появлению ступеньки с низкоэнергетичной стороны оже-линии, необходимо применять специальные функции для построения математической модели неупругого фона. Широкое распространение получил, например, метод Ширли [69]. Вычитание нелинейного фона требует понимания процессов, приводящих к появлению фоновых электронов. Но связанные с появлением фона процессы неупругой эмиссии электронов необходимо отличать от трудноидентифицируемых пиков (обычно широких), появление которых связано с упругими процессами, как, например, сателлитные пики.

Следующим математическим методом является разложение спектральных линий на функции Гаусса или Лоренца (или их суперпозиции) для определения физических процессов, влияющих на положение, форму и наличие тех или иных химических связей у изучаемых компонентов. Пример такого разложения приведен на Рис. 30 для дублетной LMM-линии серебра.

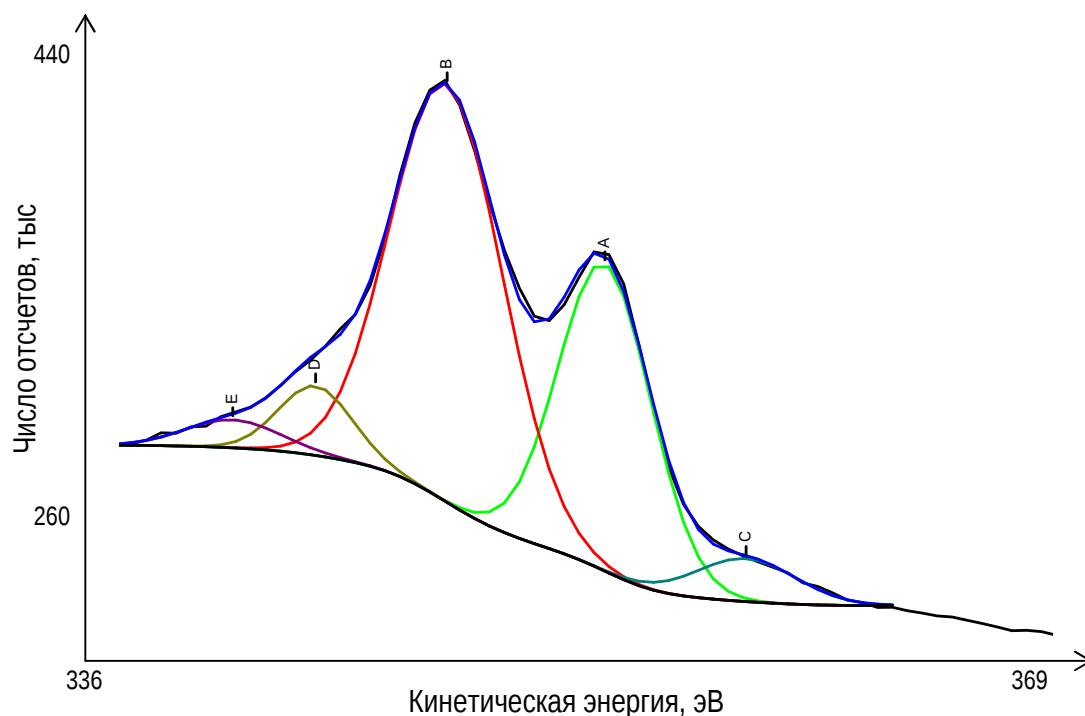


Рис. 30. Оже-линия серебра (переход MNN).

Гауссиана А отвечает переходу $M_5N_{45}N_{45}$ и В - переходу $M_4N_{45}N_{45}$. Остальные гауссианы возникают за счет тонких эффектов в электронной структуре атомов серебра.

2.1.2. Метод растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп предназначен для исследования и анализа микроструктурных характеристик твердых тел. Основной причиной использования растрового электронного микроскопа является высокое латеральное разрешение при исследовании массивных объектов, достигающее в серийных приборах 3 – 10 нм. Другой важной чертой получаемых с помощью РЭМ изображений является их объемность, обусловленная большой глубиной фокуса прибора. На Рис. 31 приведен пример РЭМ-изображения из пресс-релиза производителя приборов РЭМ - компании JEOL[70].

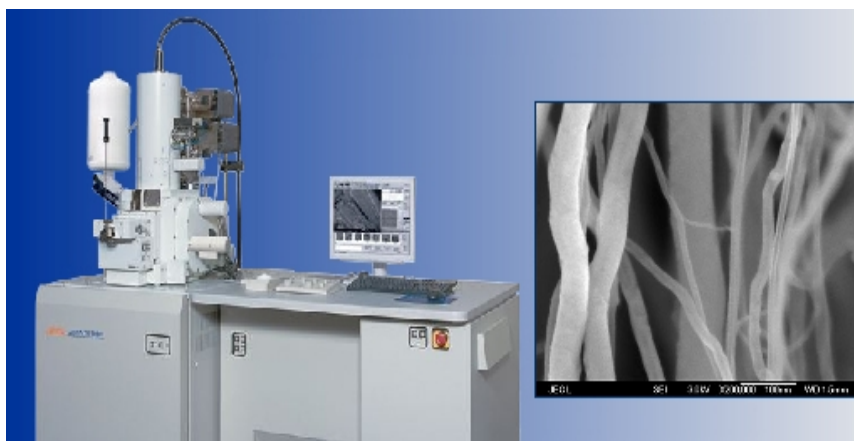


Рис. 31. Растровый электронный микроскоп производства компании JEOL JSM 7500F и РЭМ-изображение углеродных нанотрубок во вторичных электронах. Разрешение: 30 ангстрем [70].

Ряд источников информации в растровом электронном микроскопе, например, рентгеновское излучение, оже-электроны и др. несут в себе аналитический сигнал о компонентах, присутствующих в образце. Другие физические явления, которые могут изучаться путем взаимодействия электрона с материалом структуры, дают ее кристаллографические, магнитные и электрические характеристики.

В методе РЭМ исследуемая поверхность облучается тонкофокусированным электронным зондом, создаваемым электронным источником. В РЭМ основной интерес представляет изменение вторичной электронной эмиссии, которое обусловлено разницей в топографии поверхности, при развертке электронного пучка в растр по поверхности образца. Эти вторичные электроны регистрируются детектором вторичных электронов. Сигнал с детектора вторичных электронов подается на ТВ-монитор или в компьютер управления, на экране которых создается увеличенное изображение поверхности образца. Выход вторичных электронов ограничен областью вблизи площади, облучаемой пучком, - это позволяет получать изображение с высоким разрешением. Контраст изображения преимущественно зависит от угла наклона образца к

электронному лучу. При перпендикулярном направлении луча к поверхности образца эмиссия ("излучение" образцом вторичных и отраженных) электронов слабая, что соответствует темным областям на изображении, если электронный луч едва касается поверхности, то появляется сильное "излучение", и такие области кажутся светлыми.

Этот эффект особенно хорошо заметен в случае острых граней, когда возможно двустороннее "излучение". На Рис. 32 пять положений электронного зонда показывают, какая площадь облучается, соответственно, насколько будет интенсивный сигнал. Так, в положениях 1, 3 и 5 площадь, облучаемая электронным пучком одинакова, поэтому интенсивность сигнала будет одной и той же. При втором положении пучка интенсивность сигнала будет выше, и, наоборот, когда луч находится в четвертом положении (нормально к поверхности), интенсивность будет самой низкой.

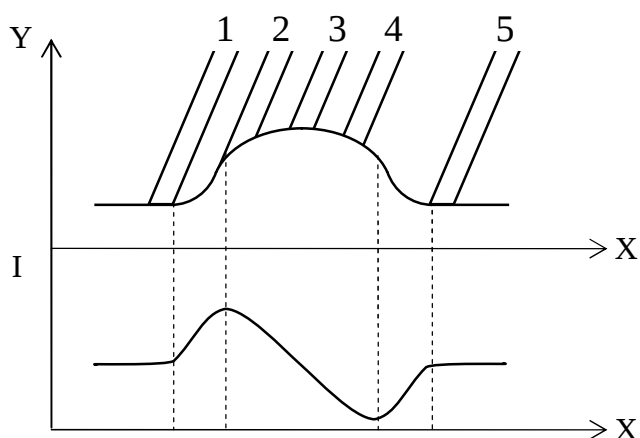


Рис. 32. Схема формирования топографического контраст в РЭМ. По оси Y отложена высота объекта на поверхности, по оси I - интенсивность эмиссии вторичных электронов. В направлении X двигается электронный зонд.

Эмиссия электронов зависит также от порядкового номера элемента. Тяжелые элементы излучают больше электронов, чем легкие. Благодаря этому на электронном изображении получается контраст, зависящий от состава различных фаз. Кроме того, контраст возникает и как следствие ориентации плоскостей кристалла к первичному электронному лучу. Отметим также, что на степень контраста может оказывать влияние

изменение напряжения, подаваемого на ускоряющую систему растрового электронного микроскопа.

Магнитное поле, присущее некоторым материалам, может воздействовать на само взаимодействие первичного электронного пучка высокой энергии с этими материалами или на результат взаимодействия. В РЭМ эти магнитные эффекты могут быть использованы для создания контраста изображения областей с различным направлением намагниченности, известных как магнитные домены.

Разрешение растрового электронного микроскопа определяется диаметром того участка на поверхности объекта, из которого эмитируются вторичные электроны. Этот участок больше, чем диаметр пучка падающих электронов (Рис. 33). Вторичные электроны рождаются под действием электронного зонда, и область их возникновения ограничена областью соударений электронов пучка за счет малой длины пробега внутри образца. Эти электроны несут информацию, связанную только с областью попадания электронного зонда на образец. На Рис. 33 эти электроны отмечены цифрой 1. Кроме этого, выходящие электроны образуются отраженными электронами (отмечены цифрой 2). Эти электроны несут информацию с областей, удаленных на ~ 1 мкм от места падения первичных электронов на исследуемую поверхность. Электроны, образованные вследствие взаимодействий отраженных электронов с материалом образца, представляют собой шумовую составляющую по отношению к сигналу, созданному первой группой вторичных электронов.

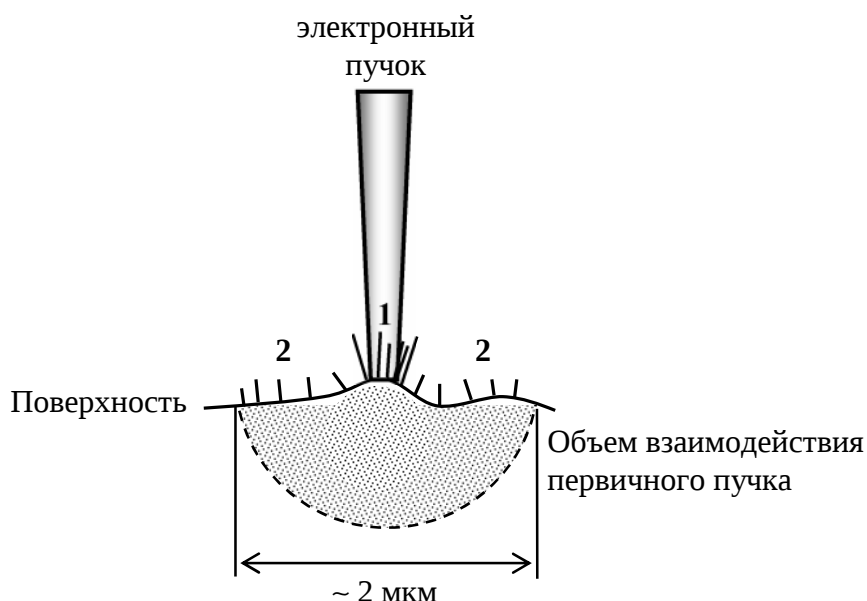


Рис. 33. Образование вторичных (1) и отраженных (2) электронов под действием падающего пучка

Соотношение количества "шумовых" электронов и электронов, созданных непосредственно первичным пучком составляет 1:4. Если в области контакта пучка с поверхностью происходит сильное изменение топографии, то изменение интенсивности сигнала от электронов, рожденных в этой области, будет много больше, нежели от вторичных электронов, созданных отраженными электронами, поскольку топографические особенности усредняются по большой площади, откуда электроны 2-ого типа эмитируются. Если на поверхности исследуемого образца нет резких краев, то контраст во вторичных электронах сильно ухудшается. Т.к. в данной работе РЭМ-изображения получались в режиме низкоэнергетичных вторичных электронов, именно такая ситуация и складывалась при изучении GeSi нанокластеров, имеющих малое отношение аспекта, что усложняло получение качественной РЭМ-картины, особенно для hut-кластеров с малым отношением аспекта.

Другое отрицательное влияние на разрешение РЭМ оказывает дополнительный контраст из-за различия в атомном номере. Если на поверхности исследуемой структуры имеется граница раздела фаз, то она уширяется вследствие различного диаметра области взаимодействия

электронного зонда в каждом из материалов. Т.к. на границе перехода GeSi-нанокластер/смачивающий слой происходит изменение концентрации Ge и Si, эффект размытия вследствие атомного контраста также присутствует, что приводит к ухудшению пространственного разрешения растрового электронного микроскопа.

2.1.3. Локальный элементный анализ методом сканирующей оже-микроскопии

Метод электронной оже-спектроскопии применяется для определения элементного состава поверхностного слоя атомов твердого тела. По спектру энергий оже-электронов производится качественный элементный анализ участка поверхности, облучаемого первичными электронами, а по интенсивности спектральных линий - количественный.

Сканирующая оже-микроскопия применяется для двумерного элементного анализа поверхности при использовании тонкофокусированного электронного пучка для возбуждения мишени. Электростатическая пушка содержит 4 электроннооптических элемента: трехэлектродный источник электронов с катодом прямого канала, конденсорную и объективную линзы и отклоняющие пластины. Блок управления сканирующей системой обеспечивает необходимые напряжения для отклонения сфокусированного электронного пучка на образце. В этот блок входят электронные схемы, необходимые для измерения и индикации тока мишени, тока вторичных электронов и оже-сигнала.

Электронная пушка работает так же, как и в обычном растровом электронном микроскопе. Две линзы дают уменьшенное изображение кроссовера, создаваемого трехэлектродным источником, а отклоняющие пластины разворачивают пучок в растр на поверхности образца. Увеличение системы регулируется изменением напряжения на отклоняющих пластинах.

Такая сканирующая система служит для оже-анализа в выбранной точке поверхности или для получения двумерных картин распределения заданного химического элемента по поверхности. При получении элементной

карты (изображения в оже-электронах) интенсивность изображения делают прямопропорциональной высоте оже-пика интересующего элемента. За оже-ток принимают расстояние от вершины пика до его основания в интегральном спектре оже-электронов. Интенсивность потока оже-электронов пропорциональна концентрации данного элемента в месте, освещаемом лучом первичных электронов. Используя детектор вторичных электронов, получают карту микрорельефа поверхности, что позволяет сопоставить особенности химического состава и морфологии поверхности образца. На Рис. 34 представлена схема получения карты распределения элементов на поверхности образца GeSi. На поверхности присутствуют области, состоящие из чистого германия (круглые), и области чистого кремния между ними. Карта распределения снята в KLL-линии германия (1141 эВ). Спектр кремния и германия также представлен на рисунке 34 сверху. В каждой точке сканирования поверхности результирующая интенсивность прошедших через анализатор электронов высчитывается, как $I = I_{Ge}(P) - I_{Ge}(B)$, т.е. в каждой точке анализатор кинетических энергий электронов измеряет ток электронов, проходящих через анализатор на двух энергиях $E_{Ge}(P)$ и $E_{Ge}(B)$ (индексы P и B обозначают "пик" и "фон" соответственно). В результате в области, где нет германия, разность интенсивностей на энергии пика и на энергии фона будет околонулевой, там же, где германий присутствует, разность будет иметь некоторое значение. Следовательно, области, содержащие германий будут более светлыми. Если снимать карту распределения в KLL-линии кремния (92 эВ), то картина инвертируется.

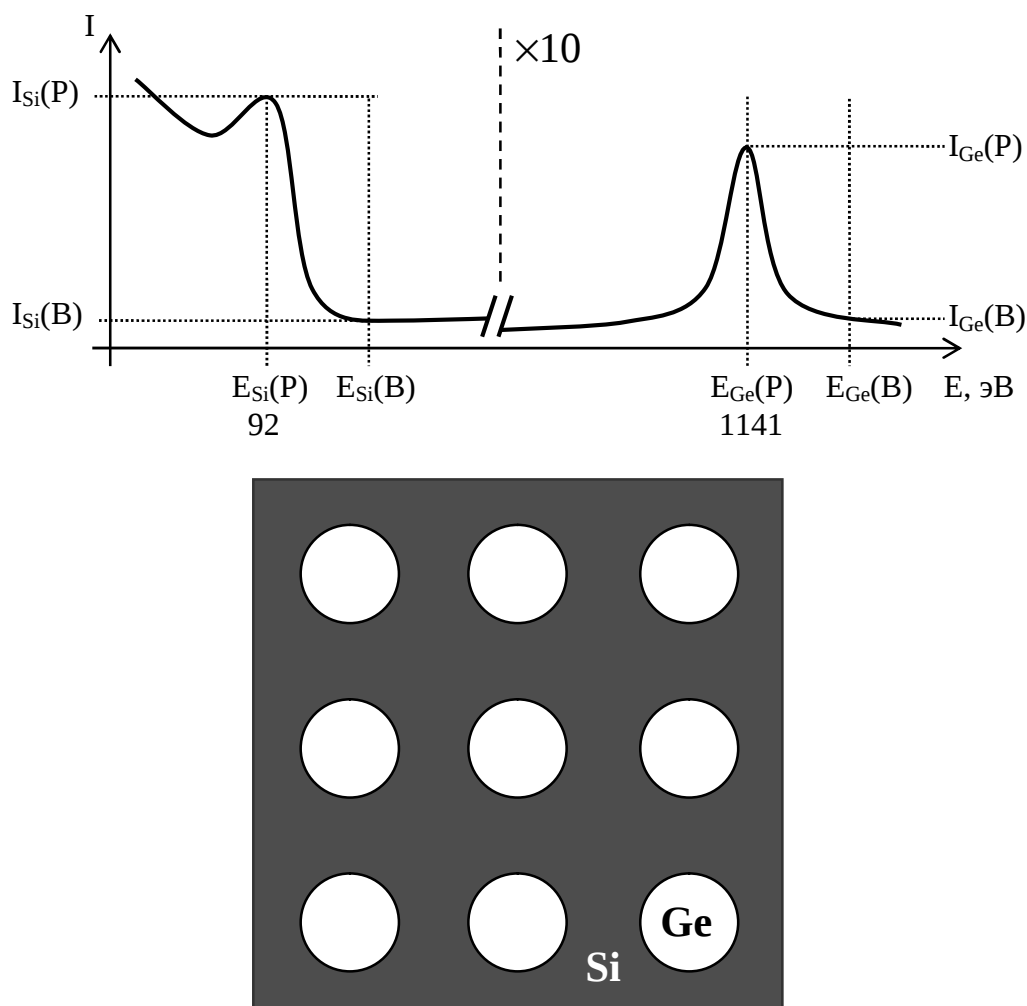


Рис. 34. Принцип получения карты распределения элементов по поверхности. $I_{Si}(P)$ – интенсивность на энергии пика кремния $E_{Si}(P)$, $I_{Si}(B)$ – интенсивность на энергии фона $E_{Si}(B)$, вблизи пика кремния.

Для контроля за рельефом поверхности и выбора участков, интересных для анализа, используются обычные вторично-эмиссионные изображения или изображения в поглощенных электронах. При локальном анализе сначала снимается РЭМ-изображение рельефа поверхности, затем выбирается интересующий объект на поверхности. На этот объект позиционируется электронный зонд, после чего можно записывать оже-спектр уже в режиме электронной оже-спектроскопии. Получив данные об интенсивности линий оже-спектра, можно провести количественную информацию о концентрации элементов на поверхности выбранного объекта.

2.2. Аппаратура для измерения

Эксперимент был выполнен на оборудовании производства немецкой компании Omicron Nanotechnology GmbH, - сверхвысоковакуумном комплексе Multiprobe S (Рис. 35).

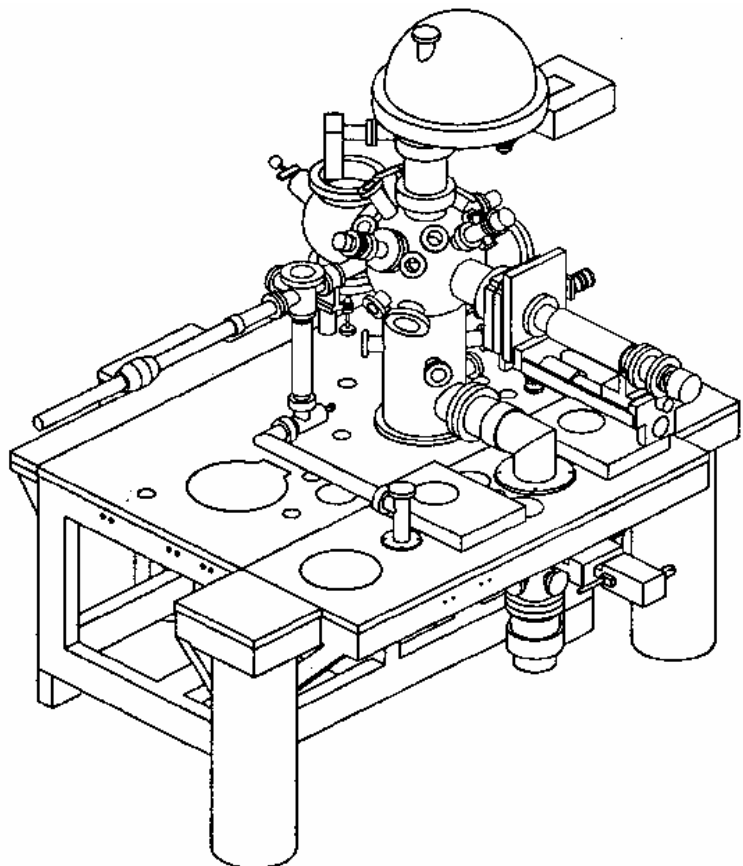


Рис. 35. Общий вид сверхвысоковакуумной системы Omicron Multiprobe S.

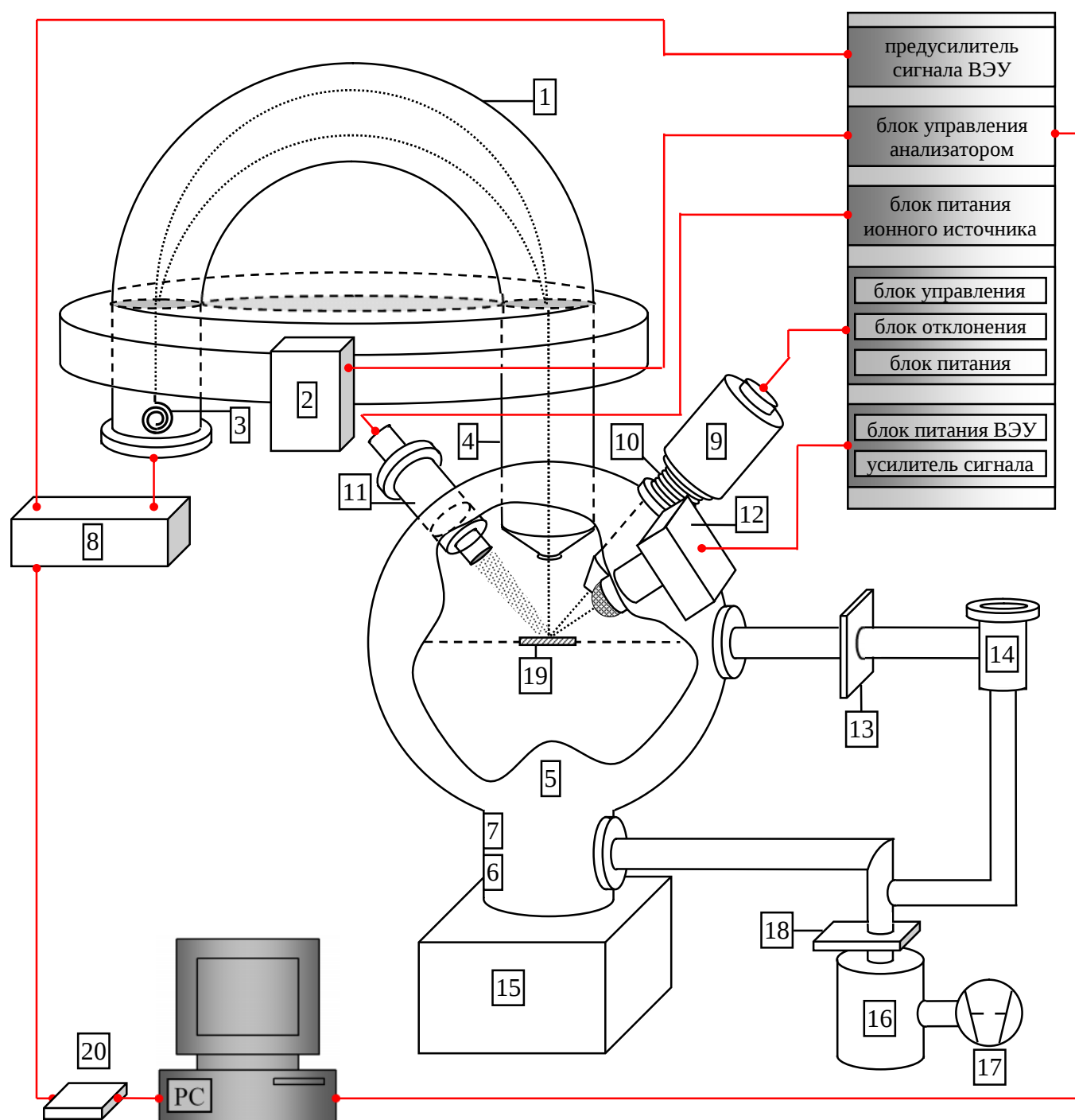


Рис. 36. Общая схема сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe S. 1 - полусферический анализатор энергии электронов, 2 – предусилитель/фильтр питания линз анализатора, 3 – канальный вторично-электронный умножитель, 4 – колонна анализатора с системой электростатических линз, 5 – вакуумная камера, 6 – титановый сублимационный насос, 7 – ионизационная лампа вакуумметра, 8 - усилитель сигнала с ВЭУ, 9 – растровая электронная колонна, 10 – система механической юстировки растровой колонны (port aligner), 11 – источник ионов Ag^+ , 12 – детектор вторичных электронов РЭМ, 13 – клапан между загрузочной и аналитической камерами, 14 – камера загрузки, 15 – ионно-гетерный насос, 16 – турбомолекулярный насос, 17 – роторный форвакуумный насос, 18 – электромагнитный клапан между насосом и вакуумным объемом, 19 – образец, 20 – приемник-преобразователь сигнала с усилителя ВЭУ.

Комплекс имеет давление остаточных газов менее 10^{-10} торр, что позволяет анализировать поверхность твердотельных структур независимо от сигналов, вносимых оксидированием. Для вакуумирования системы применяется общий отжиг всей вакуумной системы до 150°C . Сверхвысокий вакуум в системе обеспечивается и поддерживается ионно-гетерным и титановым сублимационным насосами (Рис. 36, поз. 15, 6). В системе предусмотрена возможность быстрой смены загруженных образцов ("карусель" имеет шесть мест), что позволяет сравнивать полученные спектры с калибровочным образцом (в качестве материала калибровочного образца для методов РФЭС и ЭОС применялось серебро). Откачка системы при вакуумировании, загрузке образца и при ионном травлении осуществляется при помощи турбомолекулярного и роторно-пластинчатого форвакуумного насосов. Минимальное давление, получаемое с помощью этой пары насосов, составляет 10^{-7} торр.

Аналитическая часть системы включает полусферический анализатор энергий (Рис. 36, поз. 1), сильноточный источник электронов с энергией электронов 0.1 – 5 кэВ, током до 10 мкА и диаметром пучка 1 - 10 мм). Сканирующая электронная пушка (Рис. 36 поз. 9), с ускоряющим напряжением до 25 кэВ, током до 100 нА, диаметром зонда < 20 нм, с термоэмиссионным полевым катодом используется для возбуждения вторичных электронов при локальном анализе методом электронной оже-спектроскопии. Источник ионов Ag^{+} (Рис. 36, поз. 11) применяется для очистки поверхности и профилирования структур по глубине путем послойного ионного травления (энергия ионов 0.2 – 5 кэВ, ток ионов до 10 мкА, диаметр ионного пучка ~ 20 мм).

Полусферический анализатор энергий – ПСА (Рис. 37) - состоит из двух частей: первая - полусферический концентрический анализатор и вторая – колонна с системой электростатических линз (Рис. 36, поз. 4), позволяющей изменять площадь сбора электронов при помощи линз 1, 2 и 3 на Рис. 37. Для

применяющегося ПСА диаметр области, откуда отбирались вторичные электроны, составляет 1 - 5 мм. Детекторами являются пять канальных вторично-электронных умножителей (ВЭУ). Сигнал с ВЭУ поступает на усилитель (Рис. 36, поз. 8), после чего преобразуется в оптический сигнал и оптоволоконному кабелю поступает в приемник-преобразователь (Рис. 36, поз. 20) и затем в ЦАП персонального компьютера.

Полусферический анализатор кинетической энергии электронов имеет два режима работы: 1) режим постоянного задерживающего потенциала, когда относительное разрешение по энергии остается постоянным, и 2) режим постоянной энергии пропускания, в котором сохраняется абсолютное разрешение во всех диапазонах шкалы энергий.

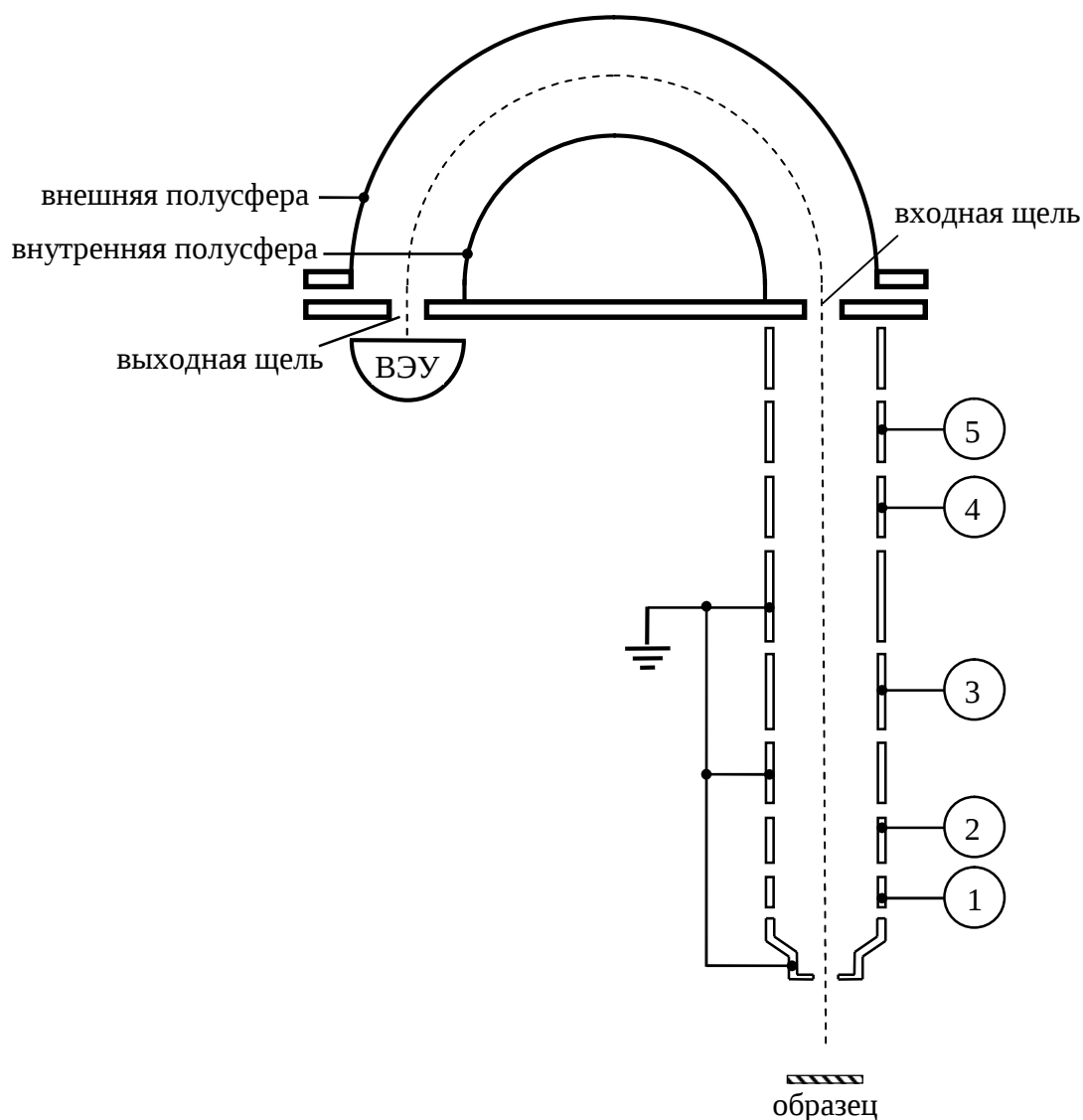


Рис. 37. Полусферический анализатор энергий электронов.

Первый режим осуществляется приложением постоянного напряжения между линзами колонны (Рис. 37, поз. 4, 5), а развертка осуществляется изменением напряжения между полусферическими электродами, при этом более ярко выражаются оже-линии с энергией менее 150 эВ за счет снижения фона, отсекаемого задерживающим напряжением. Второй режим реализуется путем подачи постоянной разности потенциалов на полусферические линзы, при этом развертка осуществляется изменением напряжения между линзами 4 и 5.

Оба режима анализатора имеют определенные, задающиеся программно коэффициенты (так называемые коэффициенты энергии пропускания). Эти коэффициенты определяют площадь сбора вторичных электронов, уровень шума и разрешение по энергии. С точки зрения методики эксперимента широкий диапазон значений коэффициентов, данный в инструкции к прибору, был сужен до значений, подходящих для определенных химических элементов (компонентов исследуемого образца) с целью увеличения сигнала от основных компонентов без потери разрешающей способности.

2.3. Выводы

В данной главе была рассмотрена аппаратная часть метода электронной оже-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и сканирующей оже-микроскопии. Обсуждение принципов работы оборудования важно для понимания направления развития методики СОМ в применимости к анализу твердотельных наноструктур на основе германия и кремния. Изучение принципа работы полусферического анализатора энергий дает понимание о разрешении по энергии метода ЭОС. Рассмотрение способа получения карты распределения элементов по поверхности структуры необходимо для дальнейшего определения локальности метода сканирующей оже-микроскопии.

Глава 3. Развитие методики сканирующей оже-микроскопии в применении к исследованию наноструктур GeSi

Данная глава посвящена развитию методики сканирующей оже-микроскопии с точки зрения ее применения к изучению германиево-кремниевых структур с самоорганизованными островками. Здесь приведены различные характеристики аппаратуры метода сканирующей оже-микроскопии и рассмотрено влияние различных факторов на пространственное разрешение метода. Основной задачей данного этапа работы было определение параметров измерительного комплекса для выбора оптимальных режимов работы при изучении структур GeSi. Для этого проводились дополнительные исследования по определению пространственного разрешения метода СОМ и скорости ионного распыления и выбора оптимальных параметров ионного травления. Были построены градуировочные характеристики, необходимые для перехода к количественному анализу.

3.1. Разрешение по энергии

Разрешение полусферического анализатора по энергии определяется режимом работы с программно-заданными коэффициентами энергии пропускания, размером и формой входных и выходных щелей (Рис. 38). В приборе имеется 5 входных щелей с различной формой и размерами и 3 прямоугольные выходные щели.

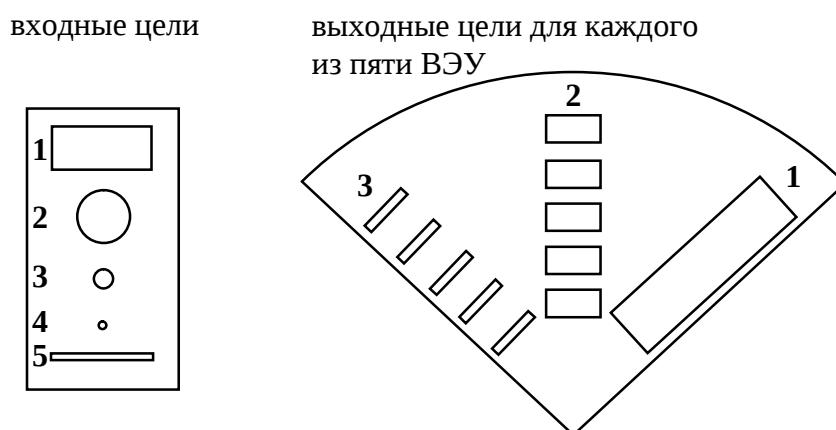


Рис. 38. Входные и выходные щели анализатора EA125

Максимальное полученное разрешение прибора составляет 22 мэВ для режима постоянной энергии пропускания и 0,07% для режима постоянного задерживающего потенциала. Эти значения были получены путем анализа оже- и фотоэлектронных линий различных элементов (Ag, Au, Pd) тестовых образцов.

Экспериментально были определены характеристики анализатора энергий электронов при различных заданных параметрах для выбора режима, соответствующего задаче локального анализа структур, содержащих Ge, Si, O и C. Оже-линии, лежащие в интервале низких кинетических энергий (30 – 150 эВ), всегда накладываются на интенсивный пик "истинных" вторичных электронов. LMM-линия кремния находится на энергии 92 эВ, поэтому выбор оптимальных параметров анализатора в данном случае несколько усложняется. Хотя режим постоянного задерживающего потенциала выглядит предпочтительнее с точки зрения получения более выраженного пика кремния (Рис. 39), но, с другой стороны, при этом значительно усложняется процедура количественного анализа ввиду того, что в данном режиме сохраняется относительное разрешение по энергии, но не абсолютное.

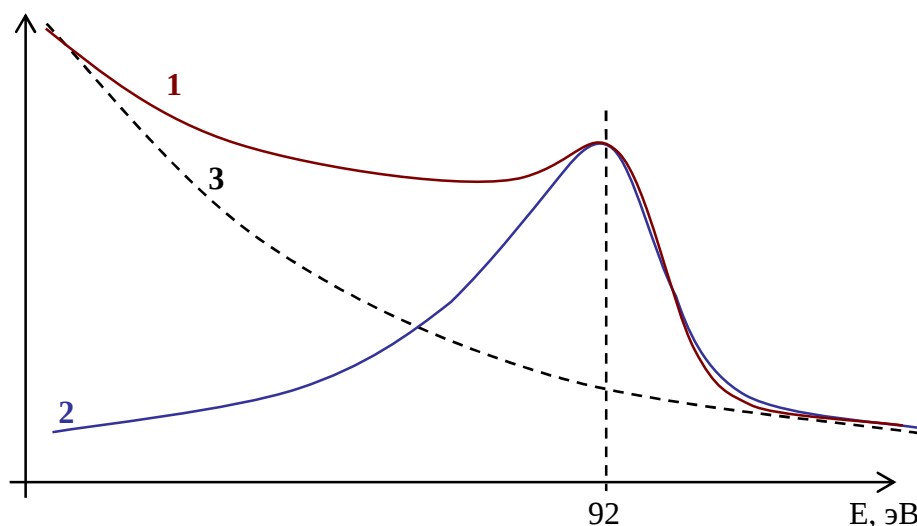


Рис. 39. LMM-линия кремния, записанная при различных режимах анализатора энергии. 1 – режим постоянной функции пропускания, 2 – режим постоянного задерживающего потенциала, 3 – фон, связанный с пиком истинных вторичных электронов.

Нами был выбран режим постоянного абсолютного разрешения, отвечающий линии номер 1 на Рис. 39, несмотря на то, что фоновый сигнал в той области, где проявляется сигнал LMM-линии кремния (92 эВ), достаточно сильный. Как оказалось, в этом режиме линия кремния достаточно просто раскладывается на суперпозицию функций Гаусса и Лоренца, при этом снимается сложность с количественным анализом. С LMM-линией германия, энергия которой составляет 1141 эВ (в интегральном спектре), в режиме постоянной функции пропускания не возникает никаких проблем. Линии кислорода (503 эВ) и углерода (272 эВ) также отчетливо видны и легко поддаются математической обработке при записи их в выбранном режиме.

3.2. Пространственное разрешение

Так как латеральное разрешение в методах РЭМ/СОМ, помимо диаметра электронного зонда, определяется многими факторами, задача установления истинного значения пространственного разрешения прибора становится нетривиальной. В данной работе латеральное разрешение сканирующего оже-микроскопа определялось с использованием специально изготовленных тестовых структур. Дизайн тестовых образцов и их изготовление был выполнен в ИФМ РАН В.Ф. Дряхлушиным (н.с.), В.В.Роговым (вед. инж.-технолог, отд. 140) и А.Ю.Климовым (вед. инж.-технолог, отд. 140).

Для создания тестовых структур наносились последовательно 2 слоя из разных материалов. Для металлов использовался метод магнетронного распыления, для полупроводниковых материалов молекулярно-лучевая или газофазная эпитаксия. Толщина слоев варьировалась от нескольких нанометров до десятков нанометров. После этого на поверхность образца наносились ряды полос из фоторезиста под малым углом ($\sim 5^\circ$) друг к другу (Рис. 40).

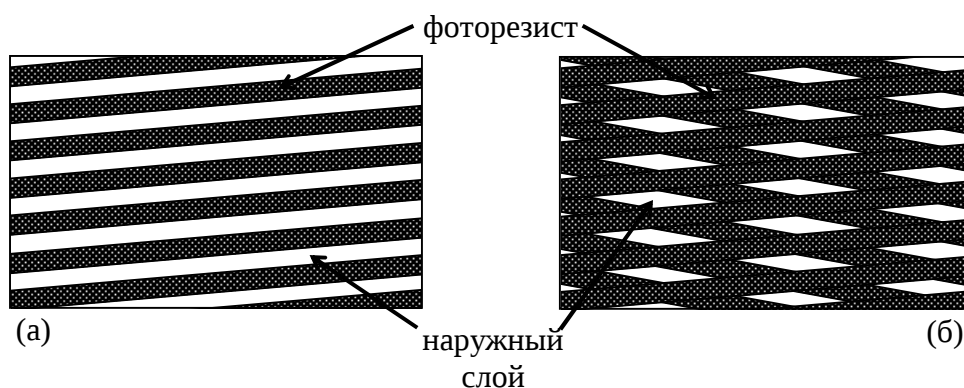


Рис. 40. Этапы изготовления тестовой структуры для определения латерального разрешения методов РЭС/СОМ

В зависимости от того, какой тип тестов был необходим "отрицательный" или "положительный", алгоритм нанесения и травления различался. Для получения "отрицательной" тестовой структуры сначала наносились полосы фоторезиста в двух направлениях под малым углом друг к другу, затем плазменным травлением снимался верхний слой до момента появления поверхности нижнего. Затем фоторезист удалялся химическим травителем, не воздействующим на материал слоев. После удаления резиста в материале первого слоя оставались ромбические отверстия, проникающие до второго слоя.

В случае "положительной" структуры, сначала наносился один ряд полос, затем плазменным травлением удалялся материал верхнего слоя между полосами. Фоторезист после этого удалялся. Затем наносился второй ряд полос под малым углом к ранее нанесенным, после чего опять производилось протравливание. После удаления резиста на поверхности присутствовали ромбические объекты из материала верхнего слоя на поверхности второго слоя.

Скорость плазменного травления контролировалась по АСМ измерениям глубины. Такой способ изготовления структур был выбран исходя из того, что латеральные размеры изменялись от размеров, сопоставимых с диаметром электронного зонда, с последующим плавным расширением до гораздо большей величины, т.е. микрометров. Всего было

создано три вида тестовых структур: первый - структура Cr/Ni для исследования латерального разрешения методов РЭМ/COM на проводящих образцах, два других, Ge/Si и InGaP/GaAs – для исследования разрешения в случае полупроводников A⁴ и A³B⁵ соответственно. Материалы для тестовых структур выбирались, исходя из того, на каких реальных объектах исследования будет проводиться локальный элементный анализ в дальнейшем.

Структура Cr/Ni была изготовлена для определения латерального разрешения прибора в режимах РЭМ/COM на проводящем образце, с целью исключения отрицательных эффектов зарядки. Проводящий тестовый объект представлял собой "отрицательную" структуру с толщиной верхнего слоя хрома 50 нм и толщиной второго слоя никеля 30 нм (Рис. 41).

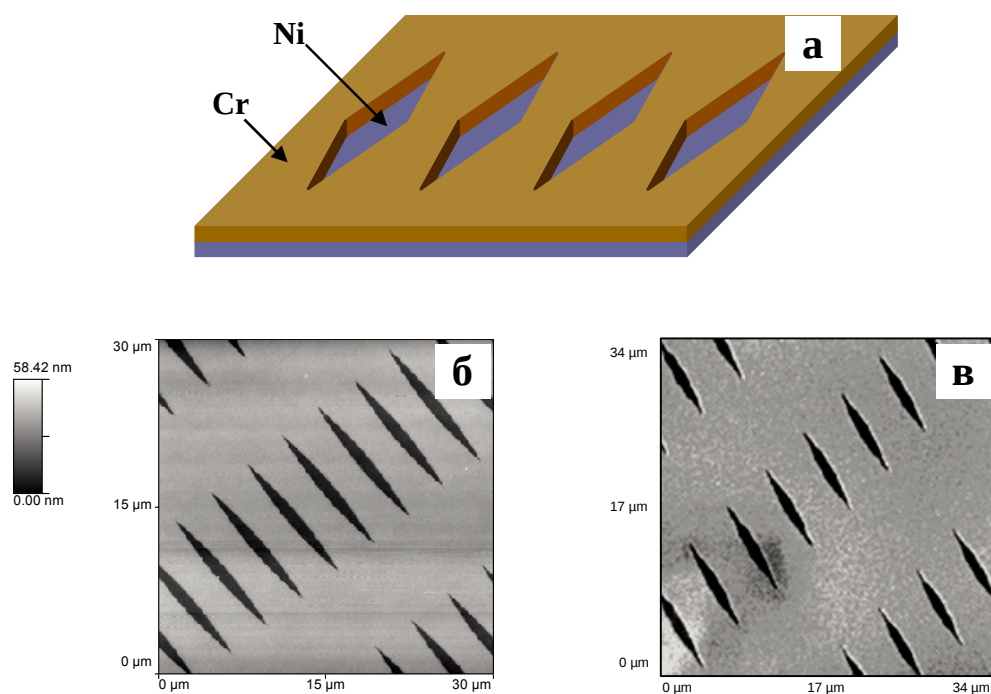


Рис. 41. Схема тестового образца Cr/Ni (а), АСМ-изображение (б) (30×30 мкм) и РЭМ-изображение (в) (34×34 мкм).

По данным АСМ-измерений радиус закругления вершины ромба тестового образца составляет 10 нм (Рис. 42). Такой радиус сопоставим с паспортным радиусом электронного зонда, что делает тестовые структуры с

подобным дизайном подходящими для определения латерального разрешения в методах РЭМ и СОМ.

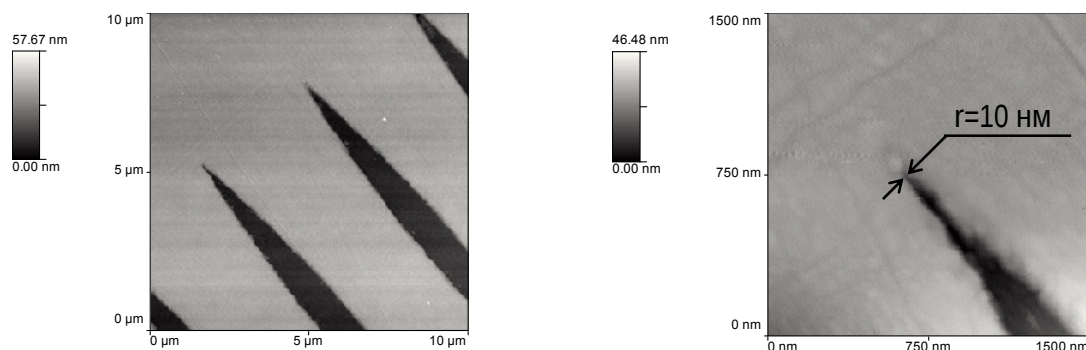


Рис. 42. АСМ-изображения тестового образца.

Радиус закругления (r) определялся следующим образом. Выбиралось три АСМ-скана острой вершины ромба размером около 1×1 мкм. Затем находился радиус окружности, которая бы вписывалась в вершину на высоте, составляющей 10% от общей высоты (H) вблизи вершины ромба Рис. 43. При этом не учитывались краевые отклонения вблизи вершин. Полученные данные о радиусе вписанной окружности усреднялись.

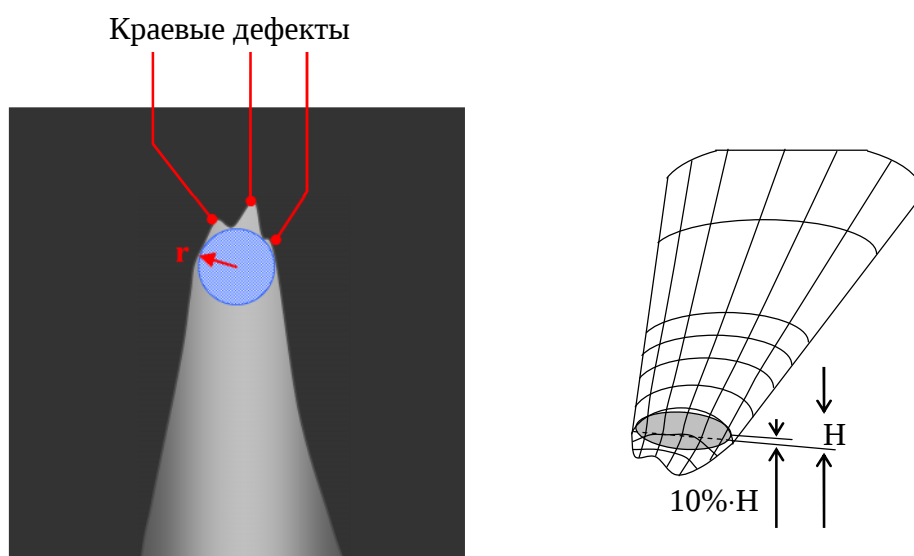


Рис. 43. Схема определения радиуса закругления вершины ромба на тестовых структурах.

РЭМ-изображение снималось в режиме вторичных электронов. Карта распределения элементов по поверхности получалась в линии никеля (переход LMM). За основной пик была принята линия, находящаяся на

энергии 848 эВ на спектре $L_3M_{45}M_{45}$ -перехода (Рис. 44) как самая интенсивная оже-линия Ni. Никель был выбран из соображений того, что сигнал от ромбических объектов должен быть больше, нежели от области между ними, т.е. объекты на поверхности при маппировании должны быть светлыми, при этом обработка полученных РЭМ/СОМ-изображений упрощается.

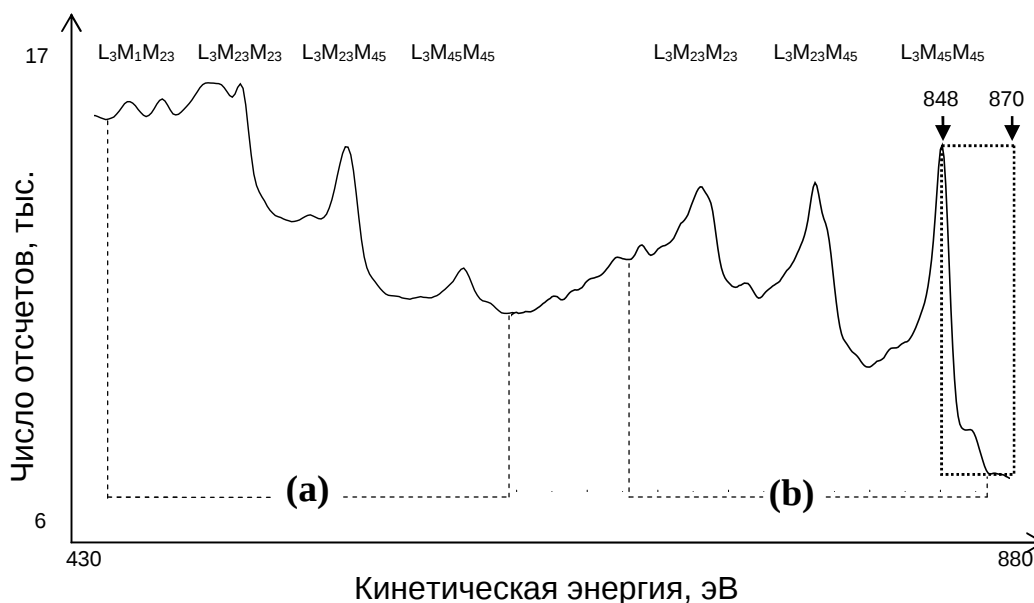


Рис. 44. Интегральные оже-спектры Cr (a) и Ni (b). LMM-переходы.

Как видно из Рис. 44 энергии пика и фона для маппирования в линии никеля $L_3M_{45}M_{45}$ были выбраны 848 и 870 эВ соответственно. На Рис. 45 представлены РЭМ-изображения тестовой структуры при двух значениях увеличения и карта распределения никеля по поверхности при тех же увеличениях. Латеральное разрешение прибора в режимах РЭМ/СОМ определялось по изображениям (a) и (б), полученных при большом времени накопления. Время накопления для режима РЭМ составляло 0,1 мс и 10 мс для режима СОМ на каждую точку (изображение 200×200 пикселей).

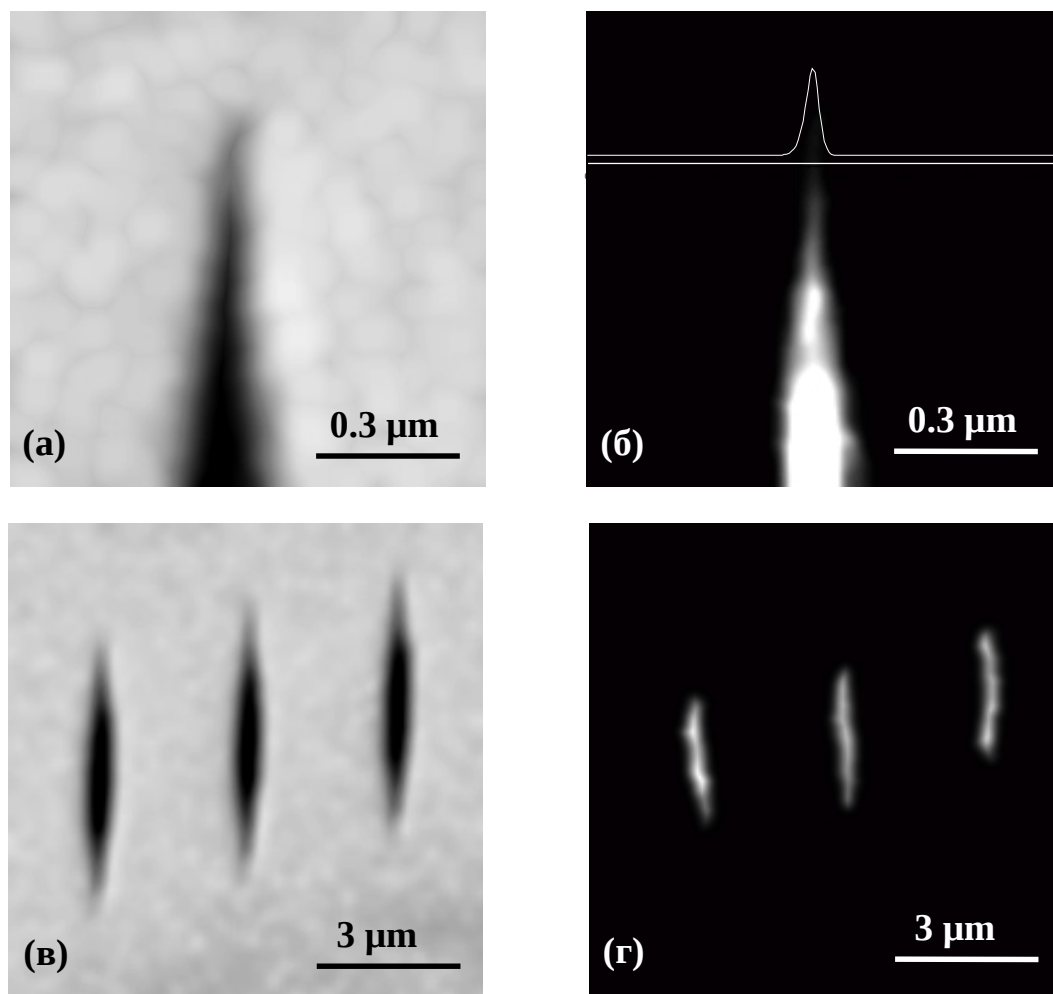


Рис. 45. РЭМ-изображения (а, в) и СОМ-изображения (б, г) тестовой структуры Cr/Ni ($U=25$ keV, $I=10$ nA).

Пространственное разрешение в режимах РЭМ/СОМ определялось полушириной оже-линии на полувысоте (HWHM) (Рис. 45 б, Рис. 46). При этом под разрешением понималось расстояние по оси абсцисс от выбранной точки на полувысоте до пика (в случае РОМ-изображения) или кратера (в случае РЭМ-изображения).

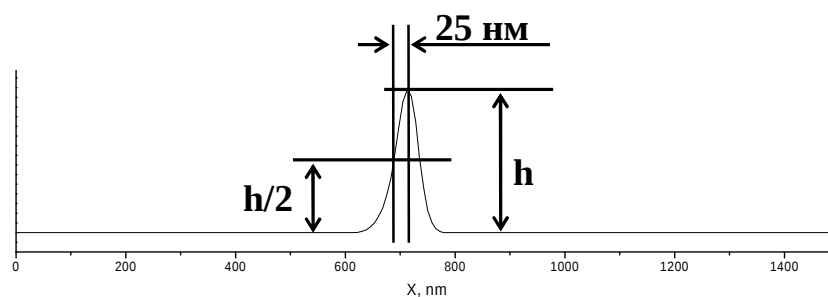


Рис. 46. Профиль интенсивности сигнала на СОМ-изображении вдоль линии, проведенной вблизи острой вершины ромба.

Положение линии, перпендикулярной длинной оси ромба, вдоль которой строился профиль распределение интенсивности сигнала, выбиралось следующим образом. От точки, где заканчивалась вершина ромба откладывалось расстояние, равное радиусу окружности, вписанной в острый угол ромба (Рис. 43), и через полученную точку проводился перпендикуляр.

Латеральное разрешение в режиме РЭМ составило 25 нм. Разрешение в режиме СОМ составило 35 нм.

Данные о пространственном разрешении, полученные на проводящей тестовой структуре, подтверждаются при исследовании реального объекта. В качестве объекта исследования выступал сплав меди с хромом. На Рис. 47 изображены АСМ, РЭМ и СОМ-изображения зёрненной структуры отожженного образца из сплава меди с хромом. Хром при отжиге выделялся на границах зерен в виде объектов с размерами 5-30 нм. Размеры объектов на поверхности сплава CuCr по данным АСМ-измерений составляли 5-200 нм. В режиме РЭМ размер минимальных обнаруживаемых частиц составил ~ 30 нм. В режиме СОМ при маппировании размер обнаруживаемых частиц хрома составил ~ 40 нм.

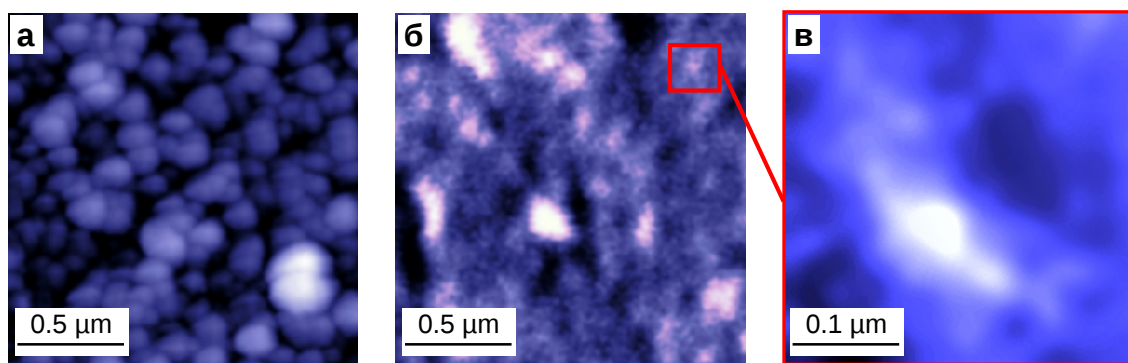


Рис. 47. АСМ (а), РЭМ (б) и СОМ (в) изображения зеренной структуры сплава CuCr

Тестовая структура на основе полупроводников четвертой группы Ge и Si была "положительной". На кремниевую подложку ориентации (001) марки КДБ 0.05 наносился слой аморфного германия толщиной 6 нм методом

молекулярно-лучевой эпитаксии. Пленка была выращена с.н.с. ИФМ РАН А.В. Новиковым (зав. лабораторией молекулярно-пучковой эпитаксии кремний-германиевых структур ИФМ РАН). Затем методом фотолитографии в сочетании с плазменным травлением создавались ромбические объекты. Схема структуры и топография поверхности приведены на Рис. 48.

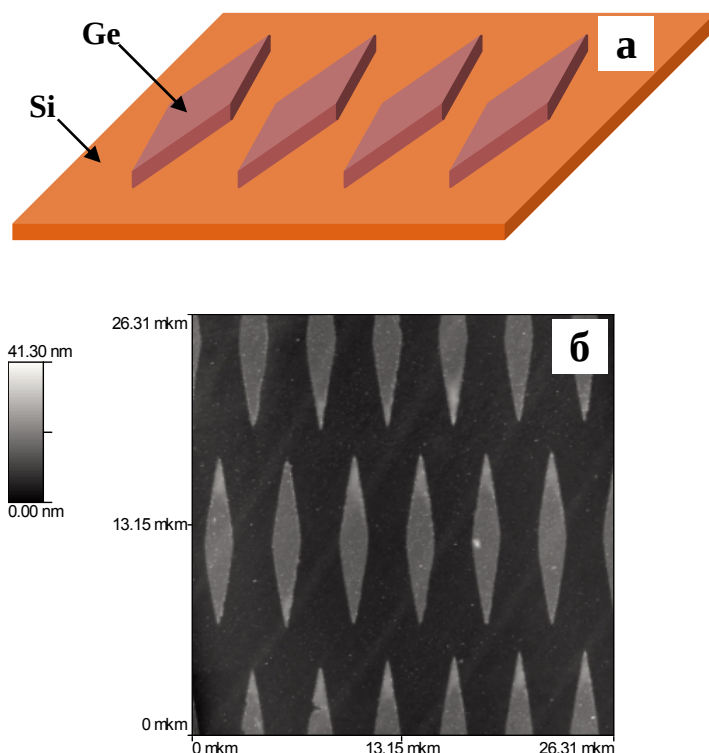


Рис. 48. Схема тестового образца Ge/Si (а) и АСМ-изображение (б) поверхности.

По данным АСМ-измерений радиус закругления вершины ромба тестового образца Ge/Si составил 30 нм (Рис. 49). Увеличение радиуса закругления, по всей видимости, связано с неоднородностью плазменного травления структурно несовершенной пленки аморфного германия. Из АСМ-измерений видно, что на поверхности пленки присутствуют дефекты, которые особенно хорошо заметны на РЭМ-изображении (Рис. 51, позиция в). Дефекты представляют собой, во-первых, островки GeSi, сформировавшиеся в процессе МЛЭ, и, во-вторых, протравленные участки поверхности с остатками фоторезиста.

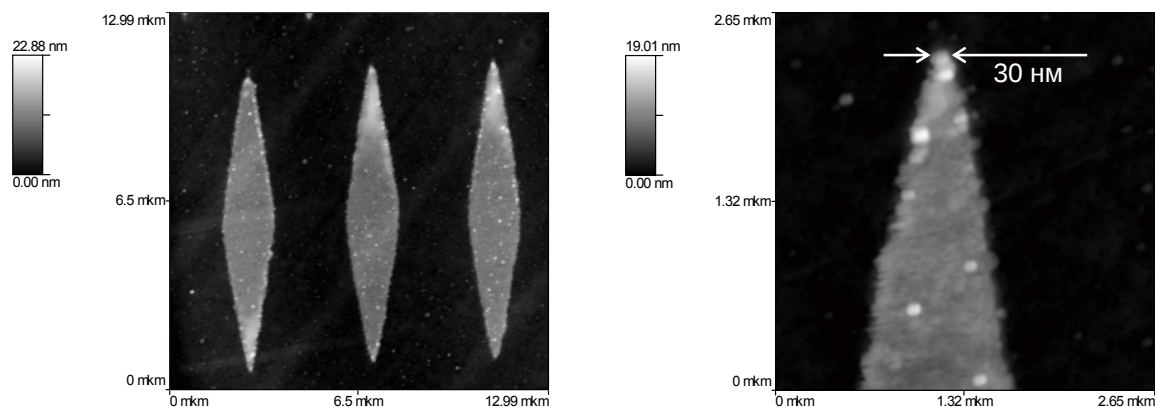


Рис. 49. АСМ-изображения тестового образца Ge/Si.

Для получения информации о латеральном разрешении для структуры Ge/Si выбирались острые вершины ромбов, не имеющие дефектов. Изображения в режиме растровой электронной микроскопии получались детектированием вторичных электронов, построение карты распределения производилось в линии германия (переход $L_3M_{45}M_{45}$).

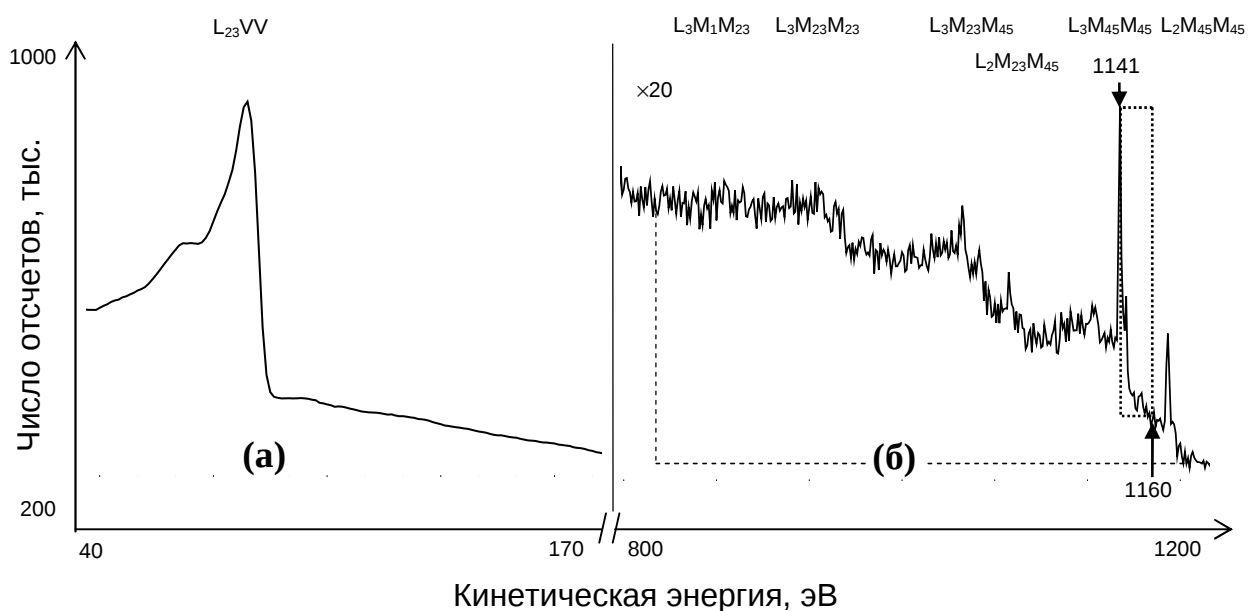


Рис. 50. Интегральные оже-спектры Si (a) и Ge (b). LMM-переходы.

Энергии пика и фона для построения карты распределения элементов по поверхности в линии германия $L_3M_{45}M_{45}$ были выбраны 1141 и 1160 эВ соответственно (Рис. 50). На Рис. 51 представлены РЭМ-изображения

тестовой структуры при двух значениях увеличения и карта распределения германия. Ввиду несовершенства пленки германия при маппировании на меньшем увеличении наблюдались неровные границы ромбических объектов, что, по-видимому, связано с наличием дефектов на поверхности германиевой пленки (в основном это остатки фоторезиста). Для дальнейшего развития метрологии методов растровой электронной/сканирующей оже-микроскопии при использовании тестовых объектов данного дизайна требуется получение бездефектной пленки германия на поверхности кристаллического кремния. Латеральное разрешение прибора в режимах РЭМ/СОМ определялось по изображениям (а) и (б) на Рис. 51, полученных при временах накопления 0.1 мс для режима РЭМ и 10 мс для режима СОМ на каждую точку (изображение 200×200 пикселей).

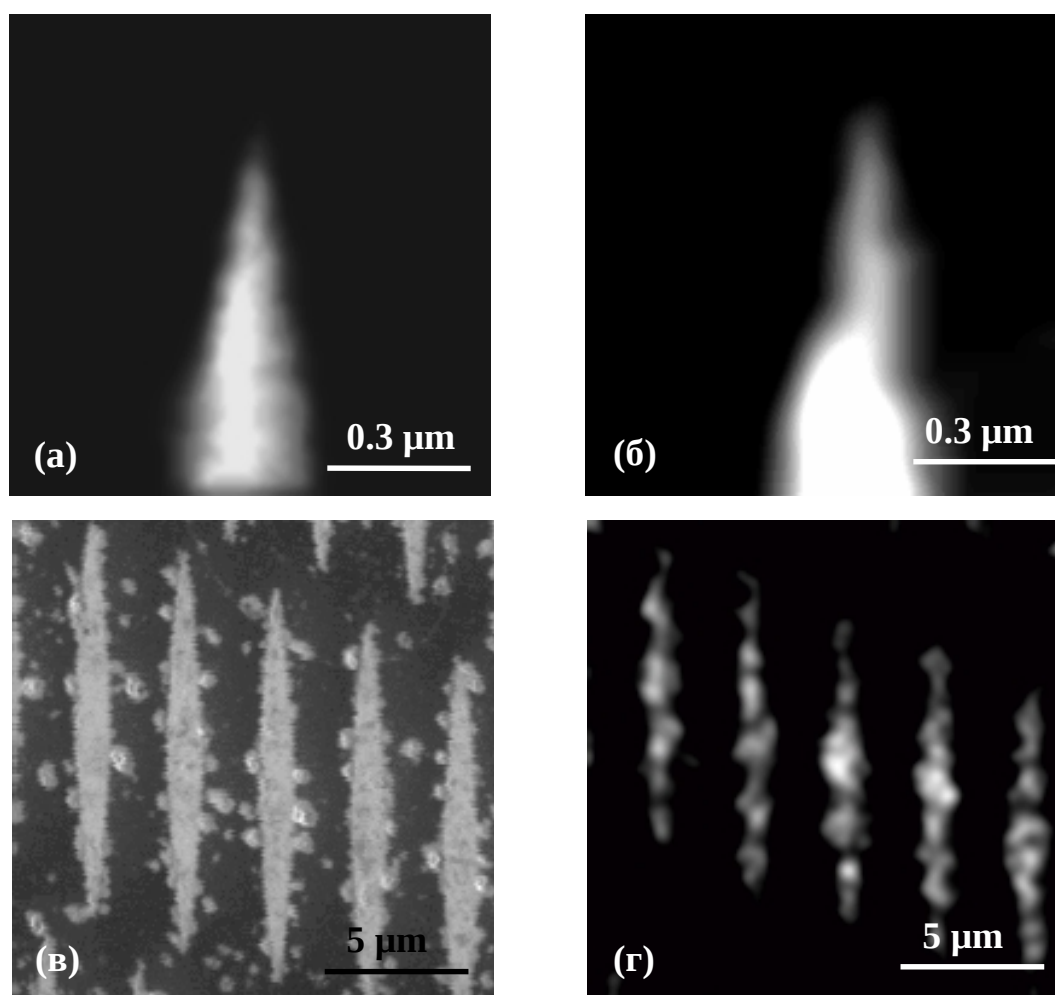


Рис. 51. РЭМ-изображения (а, в) и СОМ-изображения (б, г) тестовой структуры Ge/Si ($U=25$ keV, $I=12$ nA)

Разрешение в режимах РЭМ/СОМ для полупроводниковых тестовых структур определялось так же, как и для проводящего теста, т.е. как расстояние от точки, находящейся на полувысоте профиля распределения интенсивности, до его вершины. Латеральное разрешение для Ge/Si тестовой структуры в режиме РЭМ составило 50 нм и в режиме СОМ – 80 нм. Ухудшение разрешения связано со сдвигом и дефокусировкой электронного зонда, вследствие наличия на поверхности полупроводниковой структуры заряда. Зарядку поверхности можно было наблюдать визуально по изменению контраста в области, откуда эмитировались вторичные электроны.

Данные о разрешении при использовании тестового образца на основе полупроводников четвертой группы германия и кремния подтверждаются исследованием реальных структур GeSi с наноструктурами методами РЭМ и СОМ. Минимальный размер видимых в РЭМ островков GeSi составил ~50 нм и минимальный размер островка при построении карты распределения концентрации германия по поверхности составил около 90 нм (Рис. 52).

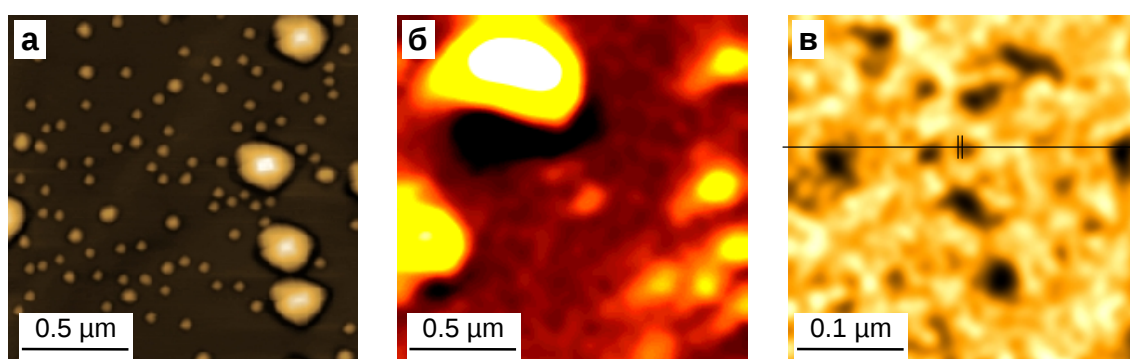


Рис. 52. АСМ (а), РЭМ (б) и СОМ (в) изображения структуры GeSi с островками

При этом разрешение было тем лучше, чем выше был уровень легирования исследуемых наноструктур на основе GeSi и, соответственно, меньше отрицательное действие заряда поверхности.

Тестовая структура на основе полупроводников A^3B^5 InGaP/GaAs была создана для определения латерального разрешения прибора с целью последующего локального элементного анализа наностроек InGaAs/GaAs. "Положительная" тестовая структура InGaP/GaAs представляла собой слой $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ толщиной 6 нм, выращенный методом газовой фазной эпитаксии, на подложке арсенида галлия марки АГЧТ с ориентацией (001). Рост производился в лаборатории гетероэпитаксиальной технологии НИФТИ ННГУ в.н.с. Б.Н. Звонковым. Схема структуры и топография поверхности, полученная методом АСМ, представлены на Рис. 53.

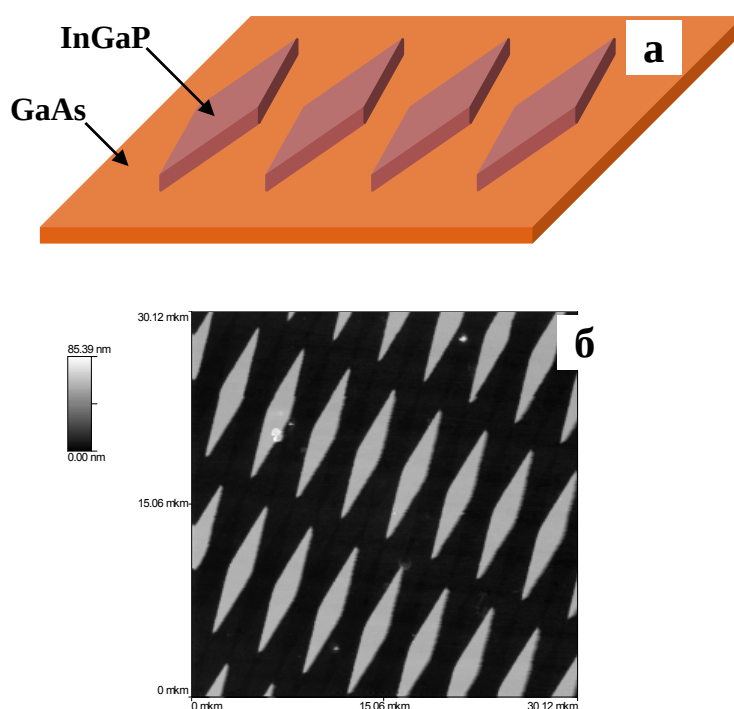


Рис. 53. Схема тестового образца InGaP/GaAs (а) и АСМ-изображение (б) поверхности

По данным АСМ-измерений радиус закругления вершины ромба тестового образца Ge/Si составил 30 нм (Рис. 54)

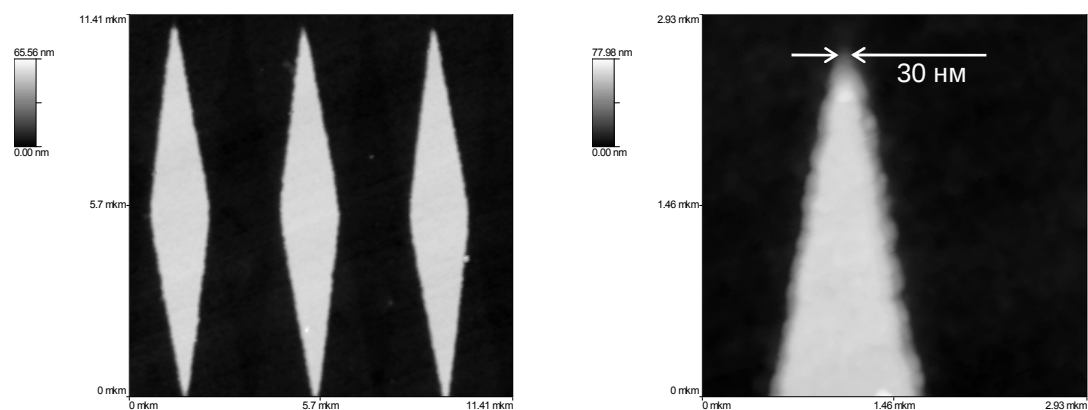


Рис. 54. АСМ-изображения тестового образца InGaP/GaAs.

Изображения в режиме растровой электронной микроскопии получались детектированием вторичных электронов, построение карты распределения производилось в линии индия (переход $M_5N_{45}N_{45}$) и фосфора (переход $L_{23}VV$). На Рис. 55 представлены РЭМ-изображения тестовой структуры при двух значениях увеличения и карта распределения индия по поверхности. Латеральное разрешение прибора в режимах РЭМ/СОМ определялось по изображениям (в) и (г) на Рис. 55, полученных при временах накопления 0.1 мс для режима РЭМ и 10 мс для режима СОМ на каждую точку (изображение 200×200 пикселей).

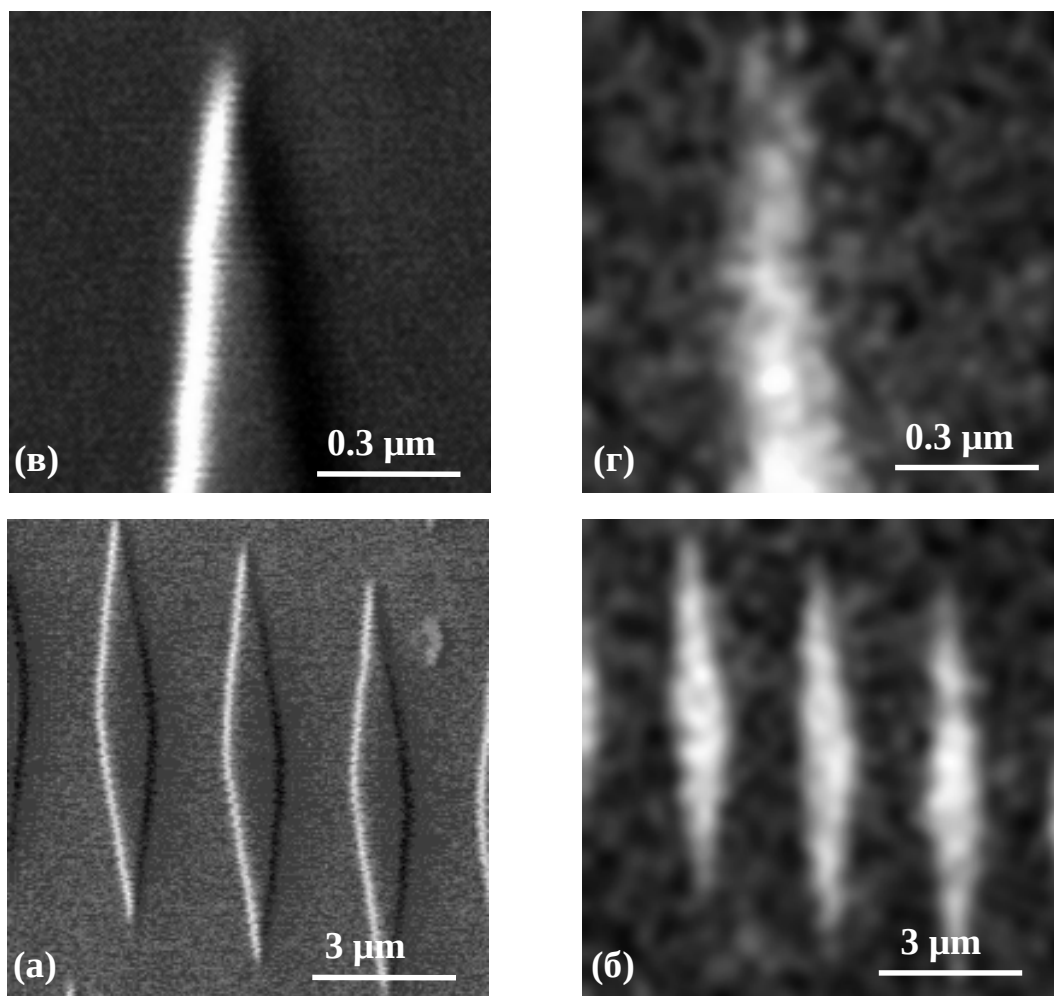


Рис. 55. РЭМ-изображения (а, в) и СОМ-изображения распределения индия (б, г) тестовой структуры InGaP/GaAs ($U=25$ keV, $I=12$ nA)

Латеральное разрешение для тестовой структуры InGaP/GaAs в режиме РЭМ составило 70 нм и в режиме СОМ – 110 нм. При этом полученные значения разрешения не зависели от того, в какой линии была снята карта распределения – в оже-линии индия или линии фосфора. Пространственное разрешение в случае тестовой структуры на основе полупроводников A^3B^5 получилось еще хуже, чем у тестовой структуры Ge/Si. Связано это с большой плотностью поверхностных состояний, приводящей к более интенсивной зарядке поверхности и, как следствие, к бóльшей дефокусировке и сдвигу электронного зонда растровой электронной колонны в процессе получения РЭМ-изображения или записи карты распределения элементов по поверхности. При нестабильности локального заряда в области

облучения поверхности первичными электронами может наблюдаться искажение карты распределения элементов, вследствие сдвига электронного зонда. При относительно быстром сканировании поверхности заряд не успевает накапливаться. Однако при выборе большого значения постоянной времени записи каждой точки эффект становится заметным. На Рис. 56 приведен пример такого искажения, при времени записи каждой точки 30 мс.

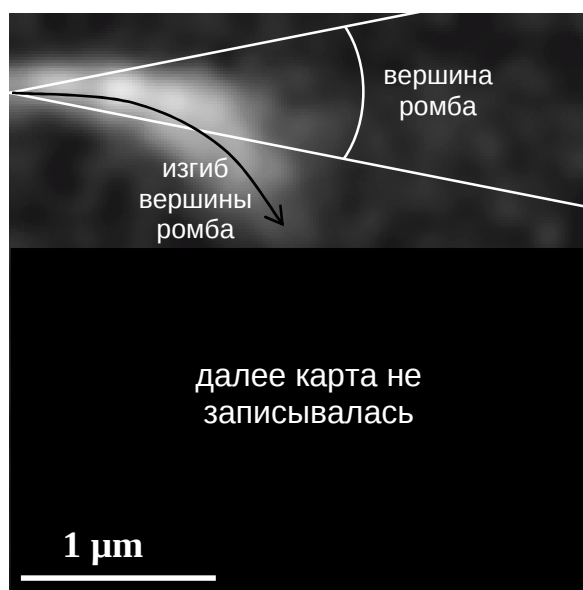


Рис. 56. Искажение карты распределения вследствие смещения электронного, вызванного зарядкой поверхности

Избежать таких отрицательных эффектов можно, выждав некоторое время после его обнаружения для стабилизации заряда. При этом прибор следует перевести в режим расфокусированного зонда для облучения как можно большей площади вблизи исследуемой области. Тогда на всей поверхности создается тонкий слой электронной проводимости, через который стекает заряд, т.е. растровая электронная колонна работает в режиме нейтрализующего источника (flood gun), хотя и с высокими энергиями электронов. Отрицательный эффект смещения электронного зонда проявляется тем больше, чем меньше площадь исследуемой области.

Деконволюция РЭМ/СОМ-изображений, как математический метод постобработки, позволяет улучшать разрешающую способность этих

методик. Влияние аппаратной функции зонда приводит к сглаживанию конечного изображения. Соответственно, решая обратную задачу при известной аппаратной функции зонда можно значительно улучшить пространственное разрешение различных зондовых методов. В работах [71, 72] было предложено решать задачи восстановления изображений методами, основанными на теории некорректных задач Тихонова.

При измерении двумерного распределения некоторой физической величины, которая связана с полученным изображением, уравнением сопоставляющим истинное и измеренное изображения является уравнение двумерной свертки:

$$z_m^\delta(x, y) = \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int K(x-s, y-s) z(s, t) ds dt, \text{ где} \quad (3)$$

ядро $K(w, W)$ представляет собой передаточную функцию; $z_m^\delta(x, y)$ - распределение измеряемого сигнала; $z(s, t)$ - восстановленное изображение.

Решение (3) позволяет существенно улучшить качество и разрешение изображений. Ширину аппаратной функции (ядра K) определяет диаметр электронного зонда. Эту функцию можно определить, например, по форме наименьших деталей на измеренном изображении, или воспользовавшись специальным тестовым образцом с объектами на поверхности известной формы. В ряде случаев, часто встречающихся в практике измерений, ядро может быть описано с хорошей точностью двумерным распределением гаусса:

$$K(x, y) = \frac{4}{\pi \sigma_x \sigma_y} \exp \left[-4 \left(\frac{x^2}{\sigma_x^2} + \frac{y^2}{\sigma_y^2} \right) \right], \text{ где} \quad (4)$$

На Рис. 57 показан результат решения уравнения 3 для тестовой структуры Cr/Ni. Видно, что метод деконволюции приводит к значительному улучшению экспериментальных РЭМ и СОМ-изображений. Латеральное разрешение после применения обратной свертки составило 20 нм для

каждого из методов РЭМ и СОМ, что лучше, нежели после применения простых методов подавления шума.

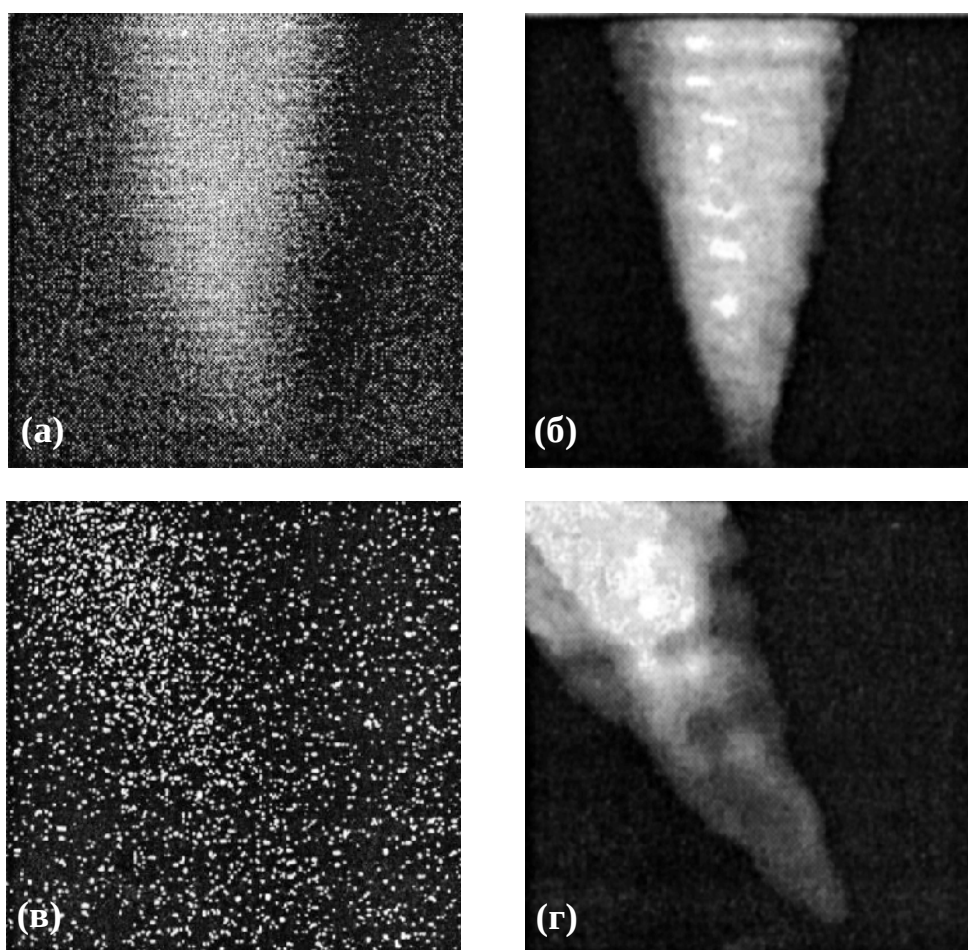


Рис. 57. Применение метода деконволюции к РЭМ и СОМ-изображениям вершины тестовой структуры Cr/Ni. (а) – исходное РЭМ-изображение, (б) – РЭМ-изображение после деконволюции, (в) – карта распределения никеля по поверхности при малом сигнале, (г) – карта распределения никеля после деконволюции. Размер изображений 1.5×1.5 мкм.

К сожалению, постобработка карт распределения компонентов структуры вносит определенность лишь в метрологические характеристики прибора такие, как, например, латеральное разрешение. На практике же обычно применяется изучение локального элементного состава образца в определенной точке поверхности. Алгоритм локального анализа для объектов на поверхности заключается в следующем: методом РЭМ на поверхности идентифицируется интересующий объект (Рис. 58, а), затем электронный зонд устанавливается в точку, где будет проводиться

элементный анализ, после чего записываются спектральные линии в заданных интервалах энергий, соответствующих компонентам исследуемого образца. Далее прибор снова переключается в режим растровой электронной микроскопии, и получается РЭМ-изображение. Если сдвиг и дефокусировка электронного зонда велики, как, например, на (Рис. 58, б), то записанный спектр выбраковывается, а затем экспериментальным путем подбирается время записи спектра, с учетом того, чтобы зонд за это время оставался в необходимой точке поверхности. Если зонд остается на месте, то спектр записывается и эксперимент повторяется, возможно, с некоторой коррекцией положения пучка (Рис. 58, в). После нескольких таких итераций (10 - 20 в зависимости от времени записи спектра) спектры усредняются. Многократная запись спектра в одной точке позволяет достичь высокого отношения сигнал/шум.

Таким образом, при исследовании одной "точки" поверхности достигается большее отношение сигнал/шум (чувствительность при этом также повышается), нежели при "маппировании" всей площади скана, когда на излучение вторичных электронов для каждой точки приходится в 100 - 1000 раз меньшее время.

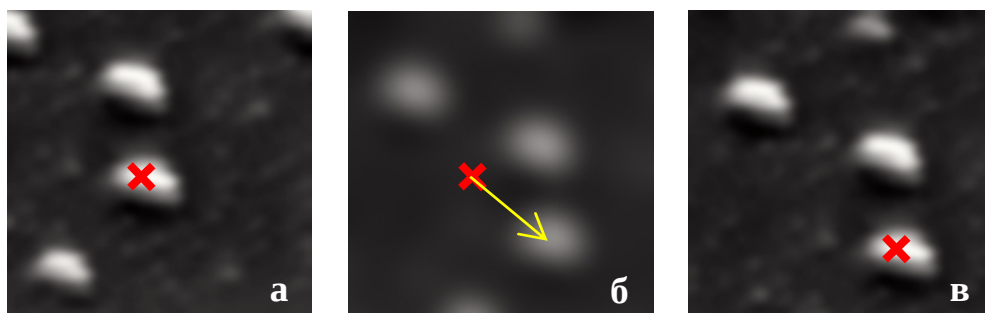


Рис. 58. Метод локального анализа нанообъектов методом СОМ. Корректировка фокусировки и положения электронного зонда.

3.3. Количественный анализ

Методы обработки спектральных данных включают в себя проведение качественного и количественного анализа. Качественный анализ – это

определение химической природы составных частей исследуемой пробы. На практике задачей качественного анализа является определение положения спектральной линии, спутных пиков и пиков тонкой структуры спектра. На Рис. 59 приведена тонкая структура оже-линий, связанная с различными физическими явлениями, как то: химический сдвиг, плазмонные потери, мультиплетное расщепление и т.д. На Рис. 59, (а) приведены линии углерода для различных карбидов, на (б) приведена тонкая структура KLL-линии алюминия, обусловленная плазмонными потерями, на (в) показана тонкая структура $M_{45}N_{45}N_{45}$ оже-спектра кадмия, связанная с мультиплетным расщеплением конечного состояния этого оже-перехода.

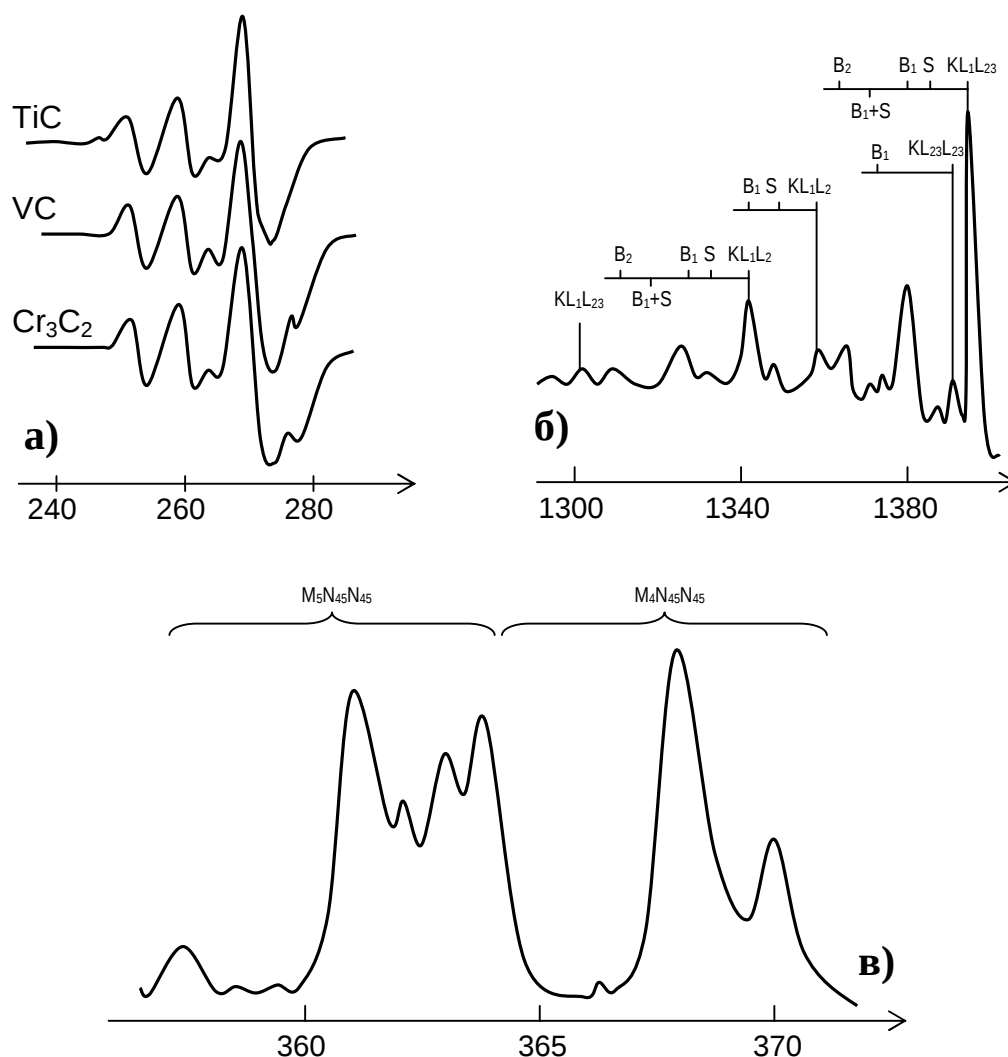


Рис. 59. Тонкая структура спектров в электронной оже-спектроскопии. (а) - химический сдвиг углеродной линии, (б) - тонкая структура оже-спектра алюминия обусловленная плазмонными потерями и (в) – мультиплетное расщепление MNN оже-линии кадмия.

Количественный анализ, решающий задачу определения количества компонентов в образце, оперирует помимо этого понятием погрешности измерений. Далее будут описаны основные принципы количественного анализа в методе электронной оже-спектроскопии. Для проведения количественного анализа методом ЭОС необходимо установить связь между током оже-электронов данного элемента и концентрацией этого элемента в поверхностной области. Ток оже-электронов, возникающий в результате оже-перехода WXY в элементе α , можно записать в виде

$$I_{\alpha}(WXY) = \int_{\Omega} \int_{E_w}^{E_p} \int_0^{\infty} I_p(E, Z) \sigma_{\alpha}(E, E_w) N_{\alpha}(Z) \gamma_{\alpha}(WXY) \exp(-\frac{Z}{\lambda}) d\Omega dE dZ \quad (5),$$

где Ω – возбуждаемый объем, E – энергия оже-электронов (распределение энергий электронов Гауссово и/или Лоренцево), E_p и $I_p(E, Z)$ – энергия и плотность возбуждающего потока первичных электронов, E_w – энергия внутреннего уровня W , $\sigma_{\alpha}(E, E_w)$ – сечение ионизации внутреннего уровня W , $N_{\alpha}(Z)$ – атомная концентрация элемента α на глубине Z от поверхности, λ – глубина выхода оже-электронов, $\exp(-Z/\lambda)$ – вероятность выхода оже-электрона, $\gamma_{\alpha}(WXY)$ – вероятность перехода WXY. Для простоты предполагается двумерная однородность элементного состава в слоях, параллельных поверхности.

Для дальнейшего уточнения можно предположить трехмерную однородность химического состава в области, где значительна вероятность выхода. Кроме того, имеет смысл разделить плотность возбуждающего потока на две компоненты: $I_p(E, Z) = I_p + I_B(E, Z)$, где I_p – первичный возбуждающий поток, $I_B(E, Z)$ – возбуждающий поток, вызванный рассеянными первичными электронами. Тогда можно написать:

$$I_{\alpha}(WXY) = I_p T N_{\alpha} \gamma_{\alpha}(WXY) \sigma_{\alpha}(E, E_w) \lambda (1 + R_B) \quad (6),$$

где R_B – коэффициент обратного рассеяния, а T – пропускание анализатора.

Чтобы проводить количественный анализ на основе формулы (6), необходимо знать с требуемой точностью сечение ионизации, выход оже-

электронов и коэффициент обратного рассеяния. Кроме того, нужно точно измерить абсолютные значения тока оже-электронов. Анализ усложняется и шероховатостью поверхности, которая обычно уменьшает выход оже-электронов по сравнению с гладкой поверхностью. Поскольку все эти требования нельзя выполнить в условиях обычного лабораторного оже-анализа, количественный анализ, основанный на теоретическом определении физических величин, пока что практически невозможен. Тем не менее, существует ряд методов, которые делают возможным количественный анализ методом ЭОС.

В **методе внешних эталонов** оже-спектры исследуемого образца сравнивают со спектрами эталона, содержащего интересующий элемент с известной концентрацией. Концентрацию элемента α в исследуемом образце N_{α}^P можно определить по концентрации этого элемента в эталоне N_{α}^S , пользуясь формулой (7):

$$\frac{N_{\alpha}^P}{N_{\alpha}^S} = \frac{I_{\alpha}^P}{I_{\alpha}^S} \frac{\lambda^S}{\lambda^P} \left(\frac{1 + R_B^S}{1 + R_B^P} \right) \quad (7)$$

Важным преимуществом такого метода является то, что не нужно знать сечение ионизации и выход оже-электронов, т.е. все сводится к относительным измерениям. Если состав исследуемого образца близок к составу эталона, то глубина выхода и коэффициент обратного рассеяния выпадают из формулы (6), и все сводится к измерению отношения токов. Очевидно, что все сказанное справедливо, если измерения с исследуемым и эталонным образцами проводятся в одинаковых условиях.

Если образец и эталон различаются по составу, то нужно по возможности более точно учесть влияние матрицы на коэффициент обратного рассеяния и на глубину выхода. Кроме того, если из-за различий в матрице изменится форма оже-пика, то высота оже-линии в дифференцированном оже-спектре не может служить точной относительной мерой оже-тока.

Менее точным, но экспрессным, является **метод**, основанный на введении **факторов относительной чувствительности (ФОЧ)**. Полагая, что для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент чувствительности, нивелирующий различные интенсивности от различных элементов (так сказать, приводящий к общему знаменателю), можно рассчитать атомную концентрацию элемента x как:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha}}} \quad (8),$$

где S_{α} , S_x – коэффициенты относительной чувствительности к элементу α и x , соответственно. Очевидно, что, вводя коэффициенты чувствительности, не зависящие от матрицы, мы пренебрегаем изменением обратного рассеяния и глубины выхода в зависимости от материала, и, следовательно, метод, в общем, является полуколичественным. Два важных преимущества такого метода – отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности. Последнее объясняется тем, что все оже-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности.

Применение всех вышеназванных методов ведет к достаточно большой ошибке при определении концентрации, достигающей до 30 %, при этом метод электронной оже-спектроскопии является полуколичественным. Тем не менее, существует методика количественного анализа, позволяющая определять концентрации компонентов проб с достаточно высокой точностью (до 4 % ат.). Эта **методика** основана на использовании стандартизированного метода определения концентрации как независимого с последующим построением **градуировочной характеристики (ГХ)**. В данной работе выбор этого способа определения концентрации привел не только к более точному определению процентного содержания германия и кремния в наноструктурах, но и к пониманию влияния оксидирования на состав приповерхностных слоев.

Как оказалось, на интенсивность и форму LLM-линии кремния (92 эВ) резко влияет наличие оксидного слоя на поверхности (Рис. 60, а). На Рис. 60, (б) и (в) показано изменение интенсивности LMM-линий Si и Ge по мере стравливания оксидного слоя. Видно, что интенсивность линии кремния имеет нелинейный вид.

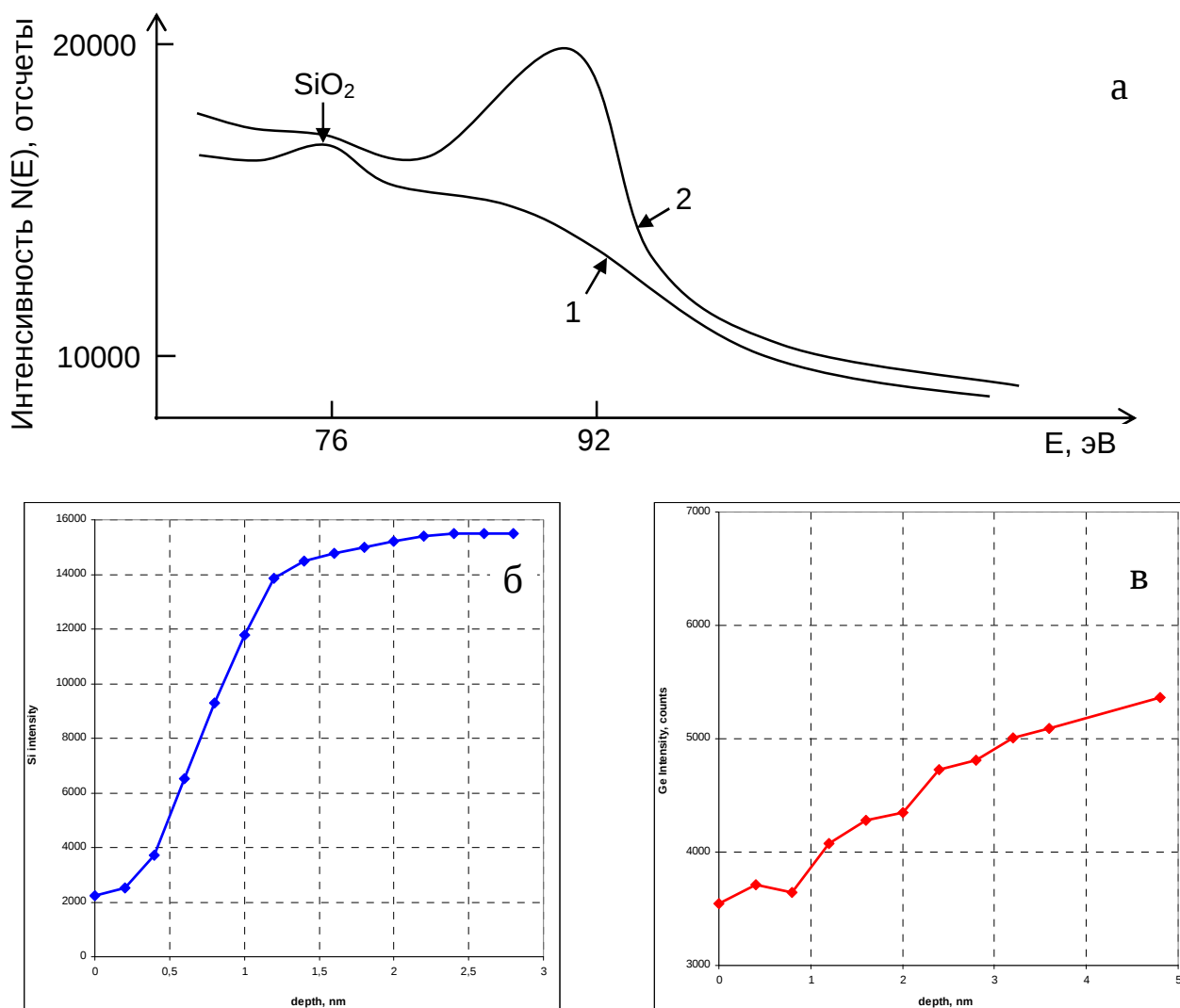


Рис. 60. Форма LMM-линии кремния в зависимости от наличия (линия 1) и отсутствия (линия 2) оксидного слоя на поверхности (а) Зависимость интенсивности LMM-линий кремния (б) и германия (в) от глубины оксидного слоя. По оси абсцисс отложена глубина анализируемого слоя, по оси ординат количество вторичных электронов (число отсчетов детектора - ВЭУ)

Интенсивность оже-линии германия зависит от присутствия кислорода в меньшей мере (линейная зависимость) (Рис. 60, в). Таким образом,

вычисление концентраций германия и кремния любыми способами, будь то метод факторов относительной чувствительности или метод градуировочной характеристики (когда характеристика строится для объемного материала без учета оксидного слоя), приведет к неточным результатам. Для решения задачи получения информации о концентрации компонентов в оксидном слое была построена градуировочная характеристика (Рис. 61), отображающая соотношение Ge и Si в оксидном слое. При этом было сделано предположение о том, что соотношение концентраций германия и кремния в объеме материала справедливо и для оксидного слоя. Средняя концентрация германия и кремния в пленке определялась независимо методом рентгеновской дифракции. По оси ординат была отложена не абсолютная интенсивность линии германия, измеряемая током вторичных электронов на данной энергии, а относительная (приведенная) интенсивность $I_{Ge}/(I_{Ge}+I_{Si})$. Такой подход позволяет более точно определять концентрации компонентов, так как относительная интенсивность не будет зависеть от изменения абсолютной интенсивности каждого из компонентов. Абсолютная же интенсивность может изменять свои значения от эксперимента к эксперименту, вследствие многих причин таких, например, как: изменение положения образца относительно источника излучения и относительно входной щели анализатора энергий, изменение плотности тока первичного пучка, нестабильность питания источника электронов и детектора и т.д.

Градуировочная характеристика, представленная на Рис. 61, была построена с использованием эталонных образцов с известной концентрацией германия и кремния. Послойное травление производилось с использованием источника ионов Ar^+ с энергией 1000 эВ.

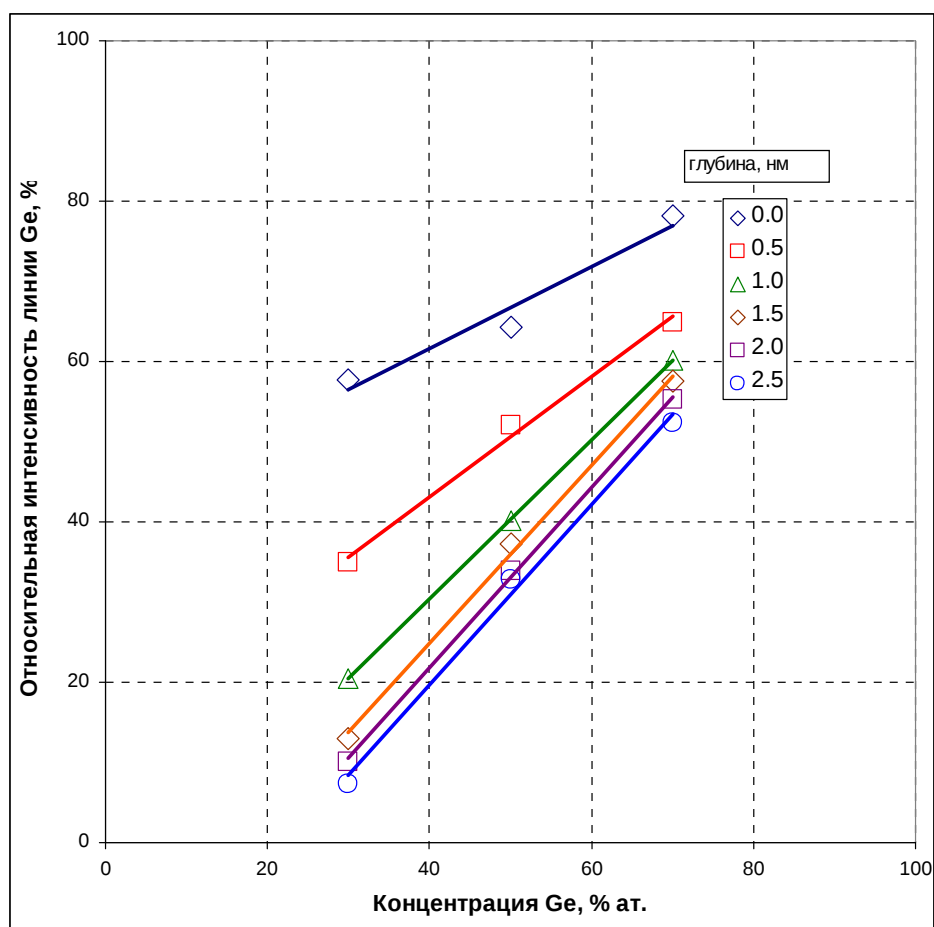


Рис. 61. Градуировочные характеристики для двухкомпонентной системы Ge-Si, построенные для различных глубин травления оксидного слоя.

По изменению наклона ГХ видно, что изменяются интенсивности линий Ge и Si по мере углубления в оксидный слой. Кривые, соответствующие глубинам 1.5 нм (~4 минуты травления) и более, имеют одинаковый наклон, что говорит о том, что после четырех минут травления (при заданных характеристиках ионного пучка) оксидный слой почти исчезает с поверхности и при дальнейшем углублении не оказывает влияния на интенсивности линий германия и кремния. Кроме того, после восьми минут травления (глубина около 2.5 нм) ГХ полностью сливаются, что говорит о моменте полного удаления оксида с поверхности.

3.4. Послойный анализ структур с наноостровками

Профилирование структур по глубине осуществлялось с использованием травления ионами Ar^+ . Источник ионов ISE-10 включает: ионизационную камеру с натекателем, позволяющим точно дозировать поток аргона; катод с регулируемым током накала, вытягивающий электрод и систему фокусировки. Энергия ионов может варьироваться в пределах 0.1 – 5 кэВ, ток ионов от 0.1 до 5 мкА, диаметр ионного зонда составляет ~ 25 мм. При различных параметрах ускоряющего и фокусирующего напряжения профиль интенсивности излучения ионов мог быть как равномерным по всему радиусу, так и изменяющимся от более интенсивного в центре к менее интенсивному ближе к краю. На Рис. 62 приведены профили распределения интенсивности ионного пучка для четырех режимов работы: (а) – ускоряющее напряжение $U_i = 5$ кВ, напряжение на электроде экстрактора $U_{ex} = 850$ В, фокусирующее напряжение $U_f = 3795$ В; (б) – ускоряющее напряжение $U_i = 0,6$ кВ, напряжение на электроде экстрактора $U_{ex} = 155$ В, фокусирующее напряжение $U_f = 509$ В; (в) – ускоряющее напряжение $U_i = 5$ кВ, напряжение на электроде экстрактора $U_{ex} = 4403$ В, фокусирующее напряжение $U_f = 4015$ В; (г) – ускоряющее напряжение $U_i = 1$ кВ, напряжение на электроде экстрактора $U_{ex} = 200$ В, фокусирующее напряжение $U_f = 845$ В.

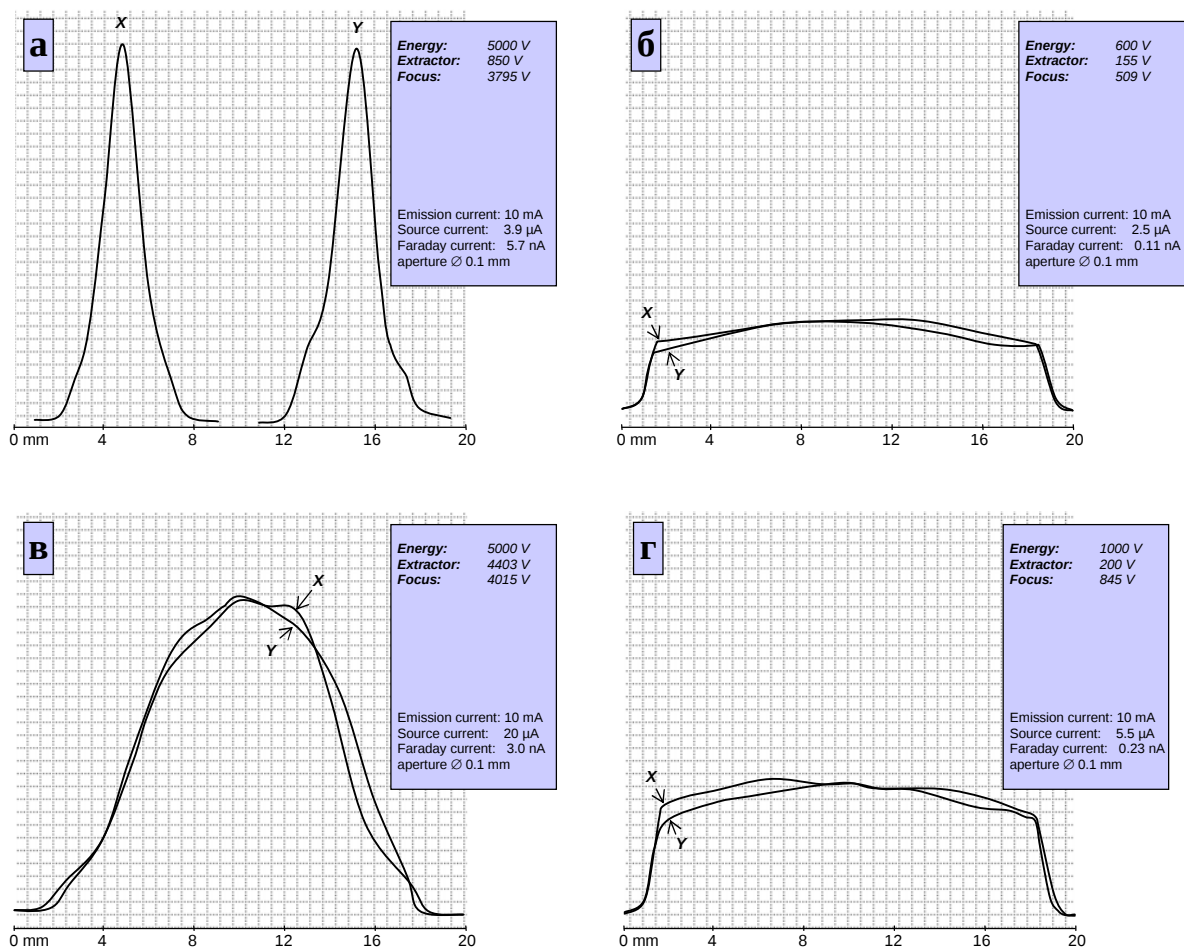


Рис. 62. Профили распределения интенсивности ионного излучения для различных параметров источника ионов. Профили распределения построены вдоль двух ортогональных линий X и Y [73].

Исходя из предварительных исследований влияния энергии ионов на глубину перемешивания в послойных структурах, было выявлено, что существенного отличия в значениях глубин перемешивания для энергий ионов 600 и 1000 эВ не наблюдается, а скорость травления при уменьшении энергии сильно падает. Кроме того, при предположении о плавном изменении концентрации компонентов (Ge, Si) в нанокластере, глубина перемешивания, составляющая около 3-4 нм [74], при общей высоте nanoостровка 20 – 30 нм оказывает слабое влияние на профиль распределения концентрации. Таким образом, оптимальной энергией ионов Ag^+ с точки зрения, во-первых, достаточной скорости травления и, во-вторых,

достаточной прецизионности по глубине, была энергия 1 кэВ (профиль (г) на Рис. 62).

3.4.1. Юстировка ионного, электронного зондов и фокуса анализатора

Профиль распределения интенсивности ионного пучка должен быть как можно однороднее для точного профилирования. На Рис. 63 изображена схема травления многослойной структуры ионным пучком с неоднородным профилем распределения интенсивности. Видно, что при различных положениях электронного зонда в кратере травления, профиль распределения концентрации определенного компонента будет различным. Так, в случае падения электронного пучка на край кратера (позиция 2), в область засветки электронным пучком на облучаемой поверхности будут входить оба компонента, таким образом, интенсивность линии исследуемого компонента будет уменьшаться, а профиль распределения размываться. В случае же точного позиционирования электронного зонда на дно кратера (позиция 1) размытие профиля распределения будет происходить только за счет перемешивания материалов пробы, вследствие ионной бомбардировки.

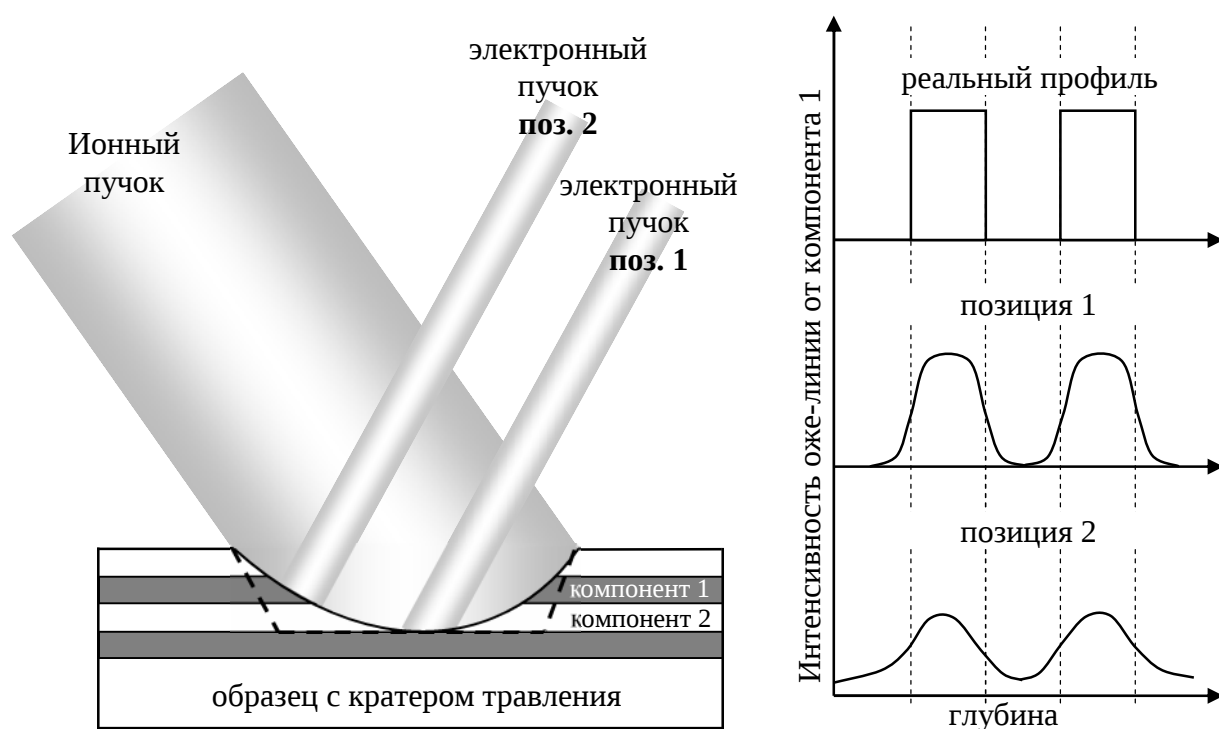


Рис. 63. Схема травления многослойной структуры и профили распределения при различных положениях электронного зонда относительно кратера травления.

В случае плоского профиля распределения интенсивности ионного излучения глубина кратера травления (на рисунке он показан пунктирной линией), тем не менее, не будет однородной, - всегда возникают краевые эффекты, на которые может попасть электронный зонд (особенно в случае классической ЭОС, где диаметр электронного пучка составляет сотни микрон). Поэтому перед профилированием необходима юстировка электронного пучка относительно центра кратера. Данная проблема была решена с использованием многослойной структуры Мо/В₄С. Идея решения, была представлена с.н.с. В.М. Дроздовым, ИФМ РАН. После травления многослойной структуры на глубину, превышающую толщину трех-четырех слоев в режиме РЭМ были отчетливо видны темные и светлые "кольца", яркость которых определялась коэффициентом выхода вторичных электронов для определенных компонентов. Чередование светлых и темных полос обусловлено разницей в коэффициентах относительной чувствительности для различных компонентов структуры в низкоэнергетичной (30 – 200 эВ) области кинетической энергии вторичных электронов. На практике, геометрия высоковакуумной системы предполагает, что ось ионной пушки составляет 45° с плоскостью образца, таким образом, на изображении будут видны овалы вместо колец в случае неоднородного профиля интенсивности с бóльшим током ионов в центре пучка излучения ионов.

После получения кратера для многослойной структуры во вторичных электронах методом РЭМ можно определить точное положение центра кратера. С помощью манипулятора СВВ системы можно изменять положение образца относительно центра кратера, оси анализатора энергий и электронного зонда (Рис. 64). Манипулятор, имеющий 3 степени свободы плюс возможность вращения, снабжен микрометрическими винтами для точного определения положения образца.

Система также включает в себя сильточный (ток до 5 мкА) источник электронов NGE-51 с диаметром зонда ~1 мм. Позиционирование этого зонда

также можно осуществить с помощью данного метода по определенному, заранее положению манипулятора и использованию держателя с нанесенным слоем люминофора на основе ZnS, светящимся под воздействием падающих электронов. При этом тонкофокусированный в центр кратера электронный зонд растровой колонны будет являться меткой для положения пучка сильноточной пушки.

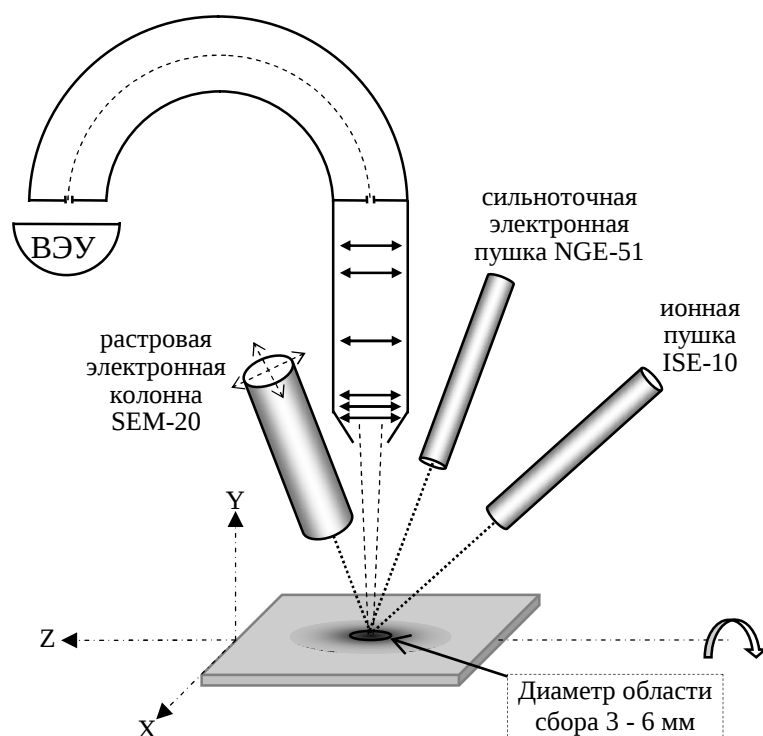


Рис. 64. Геометрия расположения источников излучения электронов и ионов относительно полусферического анализатора энергий электронов в СВВ системе Omicron Multiprobe S

Фокус полусферического анализатора кинетических энергий электронов должен находиться в области, где происходит облучение первичными электронами из электронного источника. Небольшое отклонение от этой области приводит к резкому падению интенсивности сигнала в оже-спектре вплоть до шума вместо аналитической информации, если облучаемый участок не перекрывается областью сбора анализатора. Область сбора полусферического анализатора энергий можно определить с использованием метода COM. Детектируя вторичные электроны на выходе

анализатора вторично-электронными умножителями, можно видеть изображение входной щели в виде более светлого пятна на СОМ-изображении. Центр этой области должен совпасть с центром кратера травления. Растровая электронная колонна помимо электростатических линз, позволяющих изменять положение зонда, имеет специальный порт (Рис. 36, поз. 10), позволяющий механически изменять угол наклона колонны относительно неподвижного фланца в пределах $1 - 2^\circ$, что приводит к изменению положения растра на поверхности образца в пределах ~ 5 мм. Изменение положения растровой колонны необходимо ввиду того, что источник ионов неподвижно установлен во фланец системы и не имеет электростатических линз для изменения направления падения ионного пучка. Сильноточная электронная пушка имеет электростатические линзы для отклонения электронного зонда на 3 мм в двух направлениях. Источник ионов и анализатор энергии собраны на неподвижных фланцах без возможности механического изменения геометрии. Область сбора вторичных электронов можно совместить с центром кратера травления путем перемещения манипулятора вверх или вниз. Как показали исследования, нужна небольшая амплитуда перемещений, вследствие достаточно точной заводской юстировки положения фланцев аналитической камеры. Таким образом, задача юстировки электронного зонда растровой колонны, электронного зонда сильноточной пушки, положения манипулятора (т.е. координаты образца) относительно кратера травления и фокуса ПСА сводится к позиционированию электронных пучков в центр кратера травления при максимальной интенсивности сигнала от вторичных электронов, регистрируемых ВЭУ. На Рис. 65 виден кратер травления, изображение которого получено в режиме СОМ при энергии пропускания ПСА, равной 36 эВ.

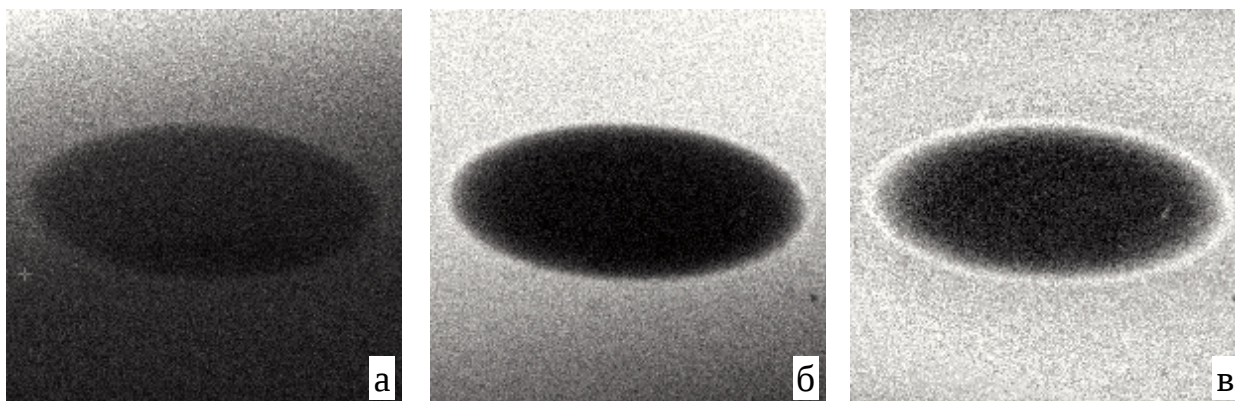


Рис. 65. Кратер травления на структуре $\text{Mo}/\text{W}_4\text{C}$ и изменение яркости при совпадении области облучения с фокусом колонны. Изображения получены ВЭУ ПСА. Размеры 50×50 мкм.

При изменении угла наклона растровой колонны изменяется положение "засвеченной" области образца. Рис. 65 отображает, как изменяется область сбора: на изображении (а) максимальная интенсивность излучения вторичных электронов находится в левом верхнем углу, (б) – область сбора приближается к центру кратера и (в) – центр области сбора соответствует центру кратера травления. Для более наглядной иллюстрации здесь приведены изображения, соответствующие прямоугольным входным щелям ПСА с размерами 6×12 мм. На практике юстировка осуществлялась с использованием круглой щели диаметром 1 мм для увеличения точности позиционирования электронной колонны. После всех манипуляций с юстировкой зонда растровой электронной пушки было найдено положение центра для статического сильноточного источника электронов.

3.4.2. Определение параметров ионного травления

Как было сказано выше, выбор энергии ионов аргона для профилирования наноструктур по глубине был обусловлен небольшой глубиной перемешивания (2 – 4 нм) с сохранением достаточной ("удобной") скорости травления (0.3 – 0.5 нм/мин). Резкое падение скорости травления при уменьшении энергии падающего ионного пучка связано, во-первых, с физическими принципами выбивания материала мишени под действием бомбардирующего ионного излучения, и, во-вторых, с конструкцией ионного

источника. В ионной пушке ISE-10 для сохранения однородного профиля интенсивности ионного излучения при переходе от энергии 1000 эВ к 600 эВ необходимо изменять такие параметры, как потенциалы вытягивающего электрода и системы фокусирующих линз, что приводит к уменьшению плотности тока ионов. Для определения влияния энергии ионов в процессе травления на профиль распределения концентрации компонентов по глубине методом молекулярно лучевой эпитаксии А.В.Новиковым (с.н.с. ИФМ РАН) были выращены 2 структуры с потенциальной ямой $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ шириной 6 – 7 нм в Si. На Рис. 66 приведены профили распределения концентрации германия для двух структур при травлении с энергией ионов 600 эВ и 1000 эВ и соответствующие схемы образцов. Первая структура имела ширину потенциальной ямы 9 нм, толщину покровного слоя 10 нм и $x = 0.31$ (Рис. 66, а), вторая – ширину 9.1 нм, толщину покровного слоя кремния 10.3 нм и $x = 0.24$ (Рис. 66, б).

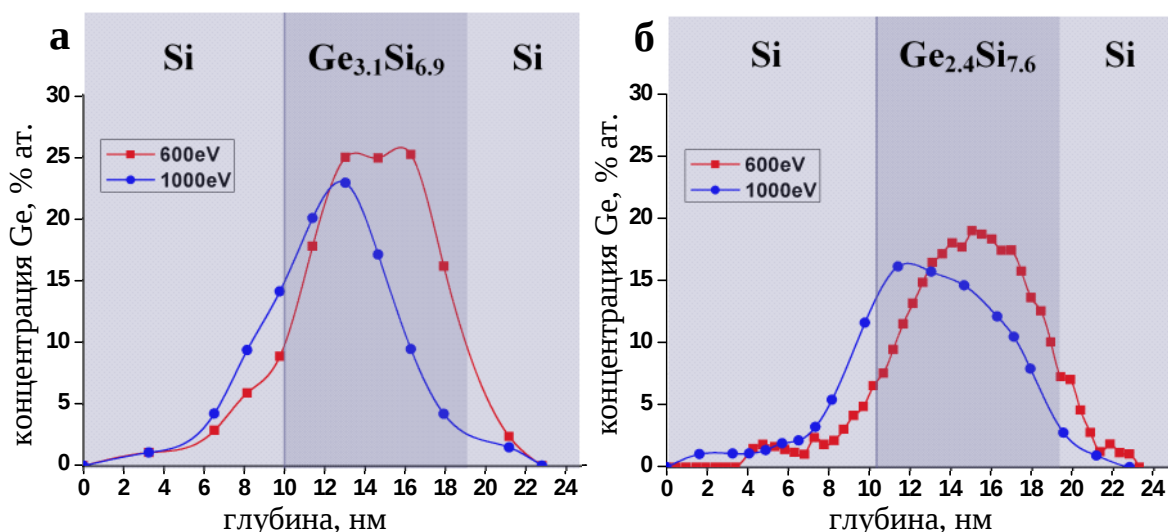


Рис. 66. Профили распределения концентрации германия для двух структур $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$. а) – толщина покровного слоя = 10 нм, толщина GeSi-ямы = 9 нм, $x = 0.31$; б) - толщина покровного слоя = 10.3 нм, толщина GeSi-ямы = 9.1 нм, $x = 0.24$.

Из Рис. 66 видно, что максимальная интенсивность линии германия при травлении ионами с энергией 1000 эВ находится ближе к поверхности на 2-3 нм, что обусловлено большей глубиной перемешивания по сравнению с

ионами, имеющими энергию 600 эВ. Кроме этого, профиль распределения при энергии ионов, равной 600 эВ, имеет более резкие передний и задний фронты и симметричный вид. Времена травления на глубину нижней границы GeSi ямы (19 нм) на профилях распределения были 220 и 65 минут при травлении ионами с энергией 600 и 1000 эВ соответственно. Видно, что при уменьшении энергии падающих ионов время травления увеличивается в разы. Был произведен расчет глубины ионного перемешивания с использованием программы TRIM [75]. Для энергий ионов аргона 600 и 1000 эВ она составила 1.8 и 2.3 нм соответственно, что плохо согласуется с глубиной ионного перемешивания, полученной из экспериментальных данных. Согласно данным, полученным из профилей распределения концентрации германия на Рис. 66, глубины перемешивания составили 4.2 и 5.4 нм для энергии ионов 600 и 1000 эВ соответственно, что находится в хорошем согласии с литературными данными [76], где приводятся значения 3.8 нм для энергии 625 эВ и 4.0 – 4.8 нм для энергии ионов 1000 эВ. Исходя из того, что глубины ионного перемешивания не сильно различаются для двух энергий ионного пучка, а также из предположения о плавном распределении германия и кремния по глубине островка, был выбран режим травления с энергией ионов, равной 1 кэВ, т.к. время эксперимента при этом было меньшим.

Размытие профиля распределения вследствие ионного перемешивания приводило к снижению значения концентрации германия в яме примерно на 5 – 6 атомных процентов.

Скорость травления для ускоряющего напряжения ионного источника 1000 эВ определялась с использованием многослойной структуры с чередующимися слоями Si и $\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$, каждый из которых имел толщину 5 нм. Профиль распределения концентрации германия по глубине анализируемого слоя представлен на Рис. 67.

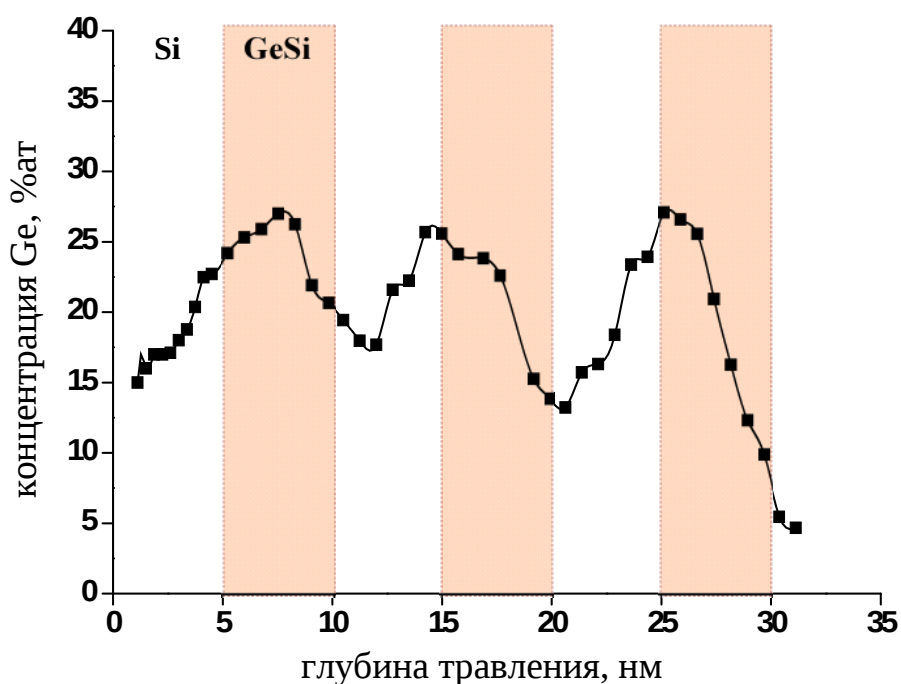


Рис. 67. Профиль распределения концентрации германия по глубине, полученный методом ЭОС совместно с профилированием для многослойной структуры $\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}/\text{Si}$, и реальный профиль распределения германия.

Из профиля распределения концентрации германия в многослойной структуре с известными ширинами слоев была определена скорость ионного распыления, и она составила 0.38 нм/мин. Ввиду того, что толщина слоя ионного перемешивания для заданных параметров ионного травления составляет около 5 нм, что сравнимо с толщинами слоев многослойной структуры, экспериментально полученное распределение германия по глубине является размытым и имеет меньшую "амплитуду" по сравнению с реальным профилем распределения.

3.4.3. Изменение морфологии поверхности при ионном травлении

Как известно, скорость распыления мишени ионным пучком в значительной степени зависит от угла падения ионов. В случае развитой поверхности распыление может приводить к значительным изменениям в морфологии образца. Таким образом, необходимо провести оценку правильности результатов профилирования структур с объектами на

поверхности, т.к. грани таких объектов не лежат в одной плоскости с плоскостью поверхности.

Для изучения влияния травления ионами аргона на морфологию поверхности с самоорганизованными наноструктурами, проводились АСМ-исследования поверхности структур GeSi до и после послойного анализа структур. На Рис. 68 представлено изменение топографии отдельного hut-кластера после профилирования структуры до глубины 22 нм.

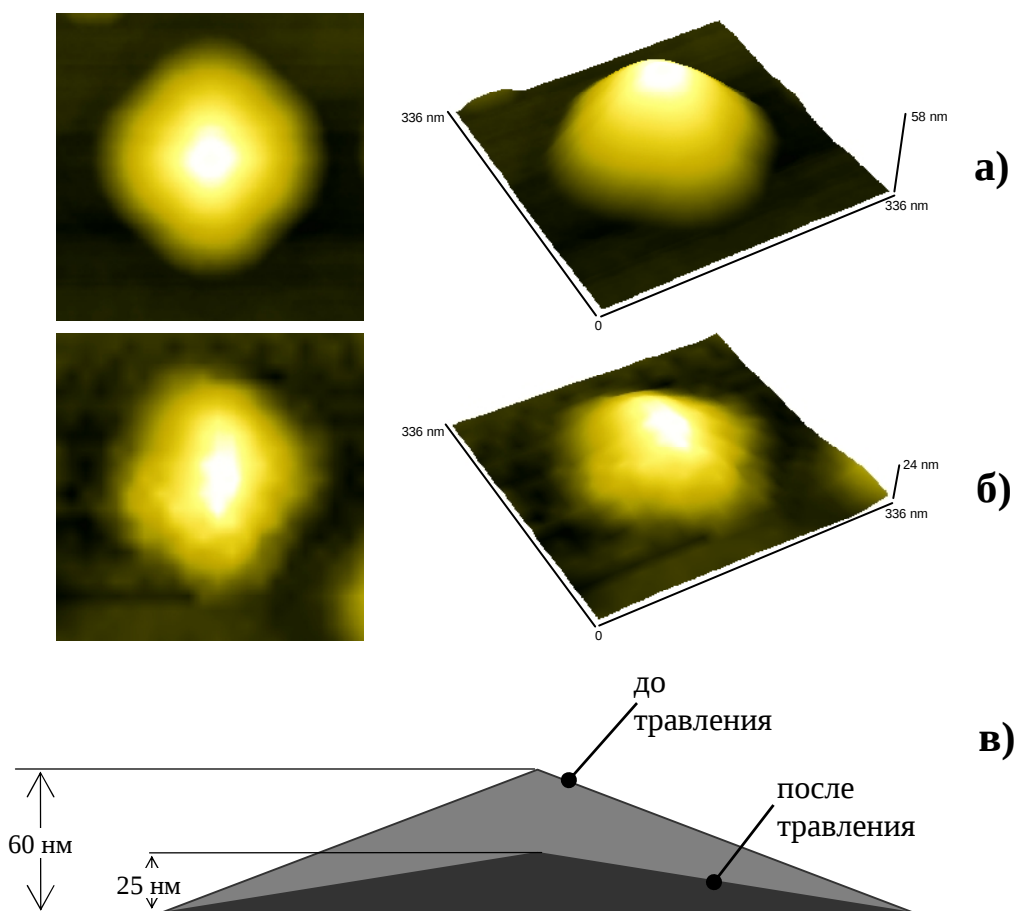


Рис. 68. АСМ-изображение отдельного нанокластера а) до и б) после травления и схема изменения геометрии вследствие ионного травления (в).

На Рис. 68, в представлена схема изменения геометрии пирамидального нанокластера под действием бомбардировки ионами аргона с энергией 1000 эВ. Видно, что отношение высоты к основанию уменьшается и сохраняется симметричность островка. С учетом того, что электронный зонд позиционируется на центр нанокластера, можно говорить, что действительно, при ионном травлении происходит послойный анализ островка, и что ионное

распыление не искажает информацию о распределении германия и кремния по глубине кластера.

Кроме этого, было проведено вычисление коэффициентов распыления, а затем, и скорости распыления для различных граней пирамидального наноостровка с использованием программы TRIM. Выявлено, что скорость распыления для различных граней почти не различается, что подтверждено экспериментальными данными об изменении геометрии островков.

3.5. Выводы

Показана возможность локального элементного анализа с нанометровым разрешением методом сканирующей оже-микроскопии на сверхвысоковакуумном комплексе Omicron Multiprobe S. Все исследования выполнялись, исходя из того, что в дальнейшем метод СОМ будет применяться для определения состава самоорганизованных наноструктур GeSi/Si.

После определения характеристик методов ЭОС, РЭМ и СОМ таких, как разрешение по энергии, пространственное разрешение, скорость травления, глубина ионного перемешивания, были сделаны выводы об наиболее оптимальных режимах работы оборудования. Разработана методика проведения анализа структур GeSi/Si методами электронной оже-спектроскопии, растровой оже-спектроскопии и сканирующей оже-микроскопии. Построены градуировочные характеристики, предложен способ устранения влияния зарядки поверхности, определены оптимальные параметры ионного распыления для построения профилей распределения концентрации элементов по глубине, определено влияние ионной бомбардировки на размытие профиля распределения вблизи гетерограницы и на изменение геометрии самоорганизованных кластеров. Произведена юстировка источника ионов и электронов относительно полусферического анализатора энергий электронов с целью достижения максимального аналитического сигнала и минимальной глубины перемешивания при профилировании структур по глубине.

Глава 4. Состав самоорганизованных нанокластеров GeSi

В этой главе приведены результаты локального элементного анализа методом сканирующей оже-микроскопии наностроек GeSi, созданных методом самоорганизованного роста при различных параметрах ростового процесса. Были выбраны показательные результаты локального исследования состава, проводимого в совокупности с травлением структур ионами аргона. Результаты являются показательными с точки зрения различия профилей распределения концентрации германия в наностройке в зависимости от метода выращивания и параметров роста. Островки, выращенные при различных условиях имеют различную форму, различное значение упругих напряжений и различное распределение германия и кремния по глубине. Ниже представлено распределение концентрации германия по глубине островков. Для сравнения на каждом графике приведено изменение концентрации линии германия по глубине, измеренное в точке, расположенной между наностройками. На всех распределениях концентрация германия в области между кластерами не равна нулю, что в случае небольших глубин связано с наличием смачивающего слоя германия, а в случае глубин, больших, нежели толщина смачивающего слоя, с перемешиванием вследствие ионной бомбардировки. Концентрация германия на уровне 5 – 10 атомных процентов до глубин 15 – 30 нм, по-видимому, связана с диффузией Ge из смачивающего слоя.

4.1. Параметры исследуемых структур

Структуры для исследования GeSi/Si были получены путем самоорганизованного роста по механизму Странски-Крастанова с использованием двух методов: 1) стандартного метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) (с.н.с. А.В. Новиков, ИФМ РАН) и 2) метод сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии с газовой фазой источником германия - GeH₄ (СМЛЭГ) (в.н.с. В.Г. Шенгуров, НИФТИ ННГУ). Процесс самоформирования характеризуется двумя основными параметрами:

а) толщиной, осажденного слоя германия d_{Ge} и б) температурой роста T_g . В этой главе будут показаны основные отличия в составе наноструктур, полученных применением этих двух методов выращивания, с различными параметрами ростового процесса. Морфология поверхности исследовалась методом АСМ на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа фирмы NT-MDT Solver Pro.

4.1.1. Наноструктуры GeSi/Si, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии

На подложке кремния ориентации (001), легированного мышьяком (КЭМ-0.005) или бором (КДБ-0.002) ($n/p \sim 4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), выращивался буферный слой кремния толщиной 100 нм, легированный фосфором или бором ($n/p \sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), затем слой Ge со средним значением толщины, варьирующимся от 8 до 10 МС. Температура ростового процесса была 700 или 750 °С. Кроме этого, на некоторых структурах (например, 610 и 2158) применялось заращивание полученных GeSi островков тонким слоем кремния ($d \sim 1\text{-}2 \text{ нм}$) при температуре 45 °С после остывания полученной структуры с нанокластерами в течение 80 мин. Заращивание проводилось для изучения возможности устранения влияния оксидного слоя на профиль распределения концентрации Ge по глубине на начальных стадиях профилирования. По данным АСМ на поверхности присутствовали массивы однородных островков с поверхностной плотностью $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$, средними значениями латеральных размеров 125 – 300 нм и высотой 25 – 35 нм.

Ниже, на Рис. 69 - Рис. 72 приведены параметры ростового процесса структур, полученных методом молекулярно лучевой эпитаксии, и данные АСМ для структур, результаты локального анализа которых будут рассмотрены в данной работе.

На Рис. 69 представлена АСМ-топограмма поверхности структуры № 609, на которой видны "dome"-кластеры, а также наблюдаются меньшие по размеру 'hut'-кластеры, плохоразрешаемые в РЭМ. Локальный анализ проводился на "dome"-островках.

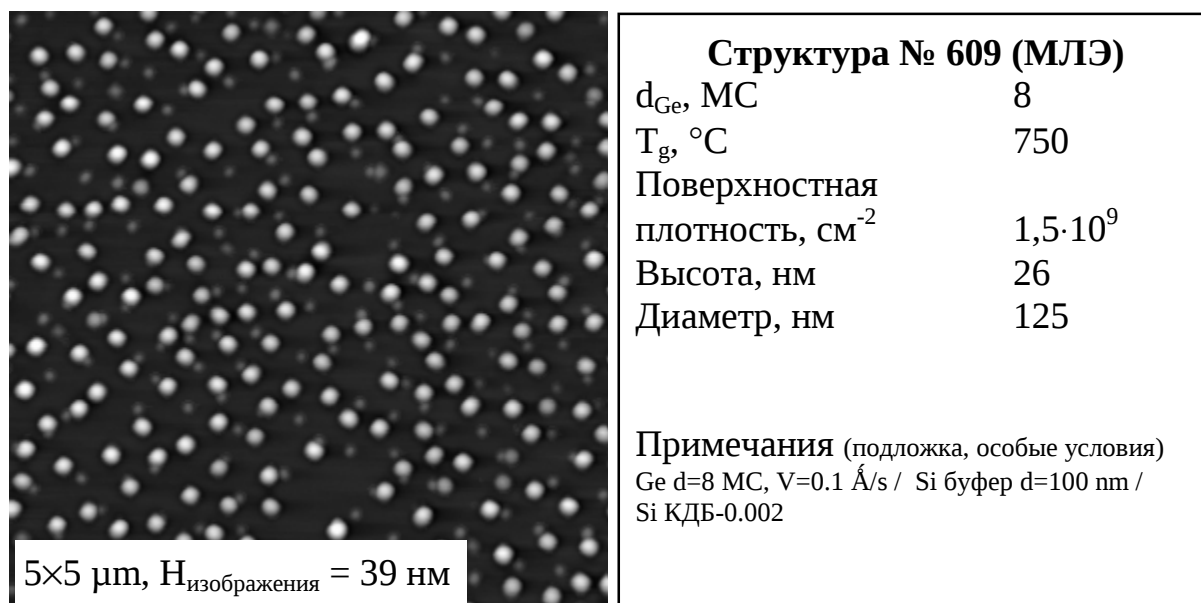


Рис. 69. Морфология и ростовые параметры структуры № 609, полученной методом МЛЭ.

На Рис. 70 приведена топография образца № 610, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при тех же параметрах, при каких была создана структура № 609. Отличие заключается в том, что после остывания подложки в течение 80 минут самоорганизованные островки были зарощены тонким слоем кремния толщиной 2,5 нм.

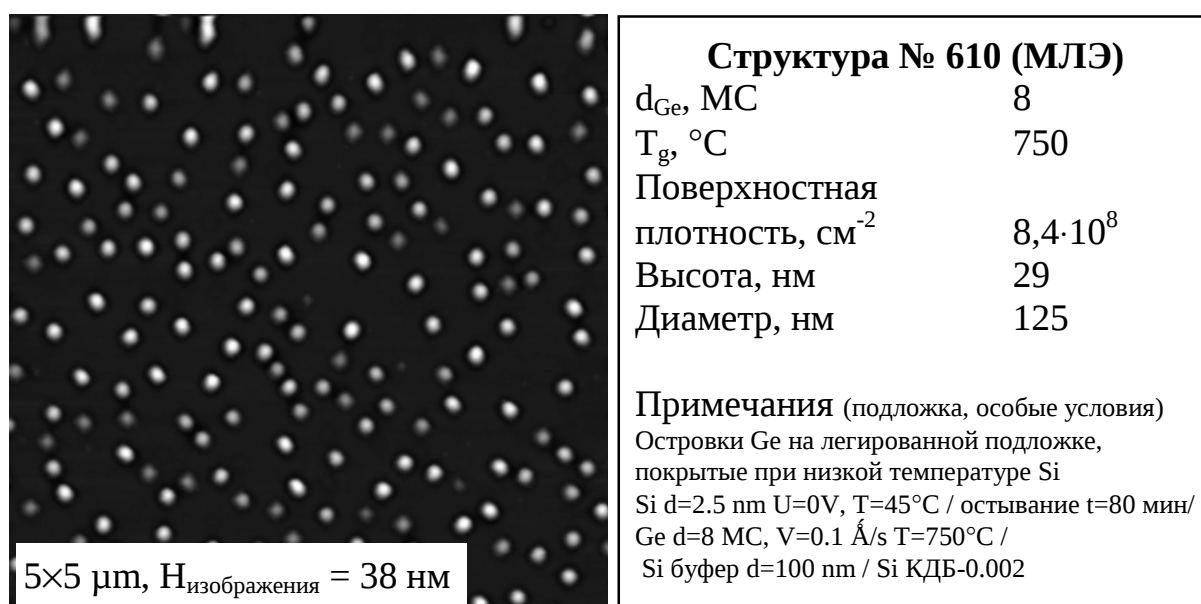


Рис. 70. Морфология и ростовые параметры структуры № 610, полученной методом МЛЭ.

На поверхности также наблюдались островки двух типов, как и в случае предыдущей структуры, и геометрические параметры островков сходны в обоих случаях.

На Рис. 71 представлена АСМ-изображение поверхности структуры № 2143, выращенной методом МЛЭ. На поверхности в основном наблюдаются большие с латеральным размером около 200 нм "hut"-островки, а также куполообразные островки с невысокой поверхностной плотностью ($1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$).

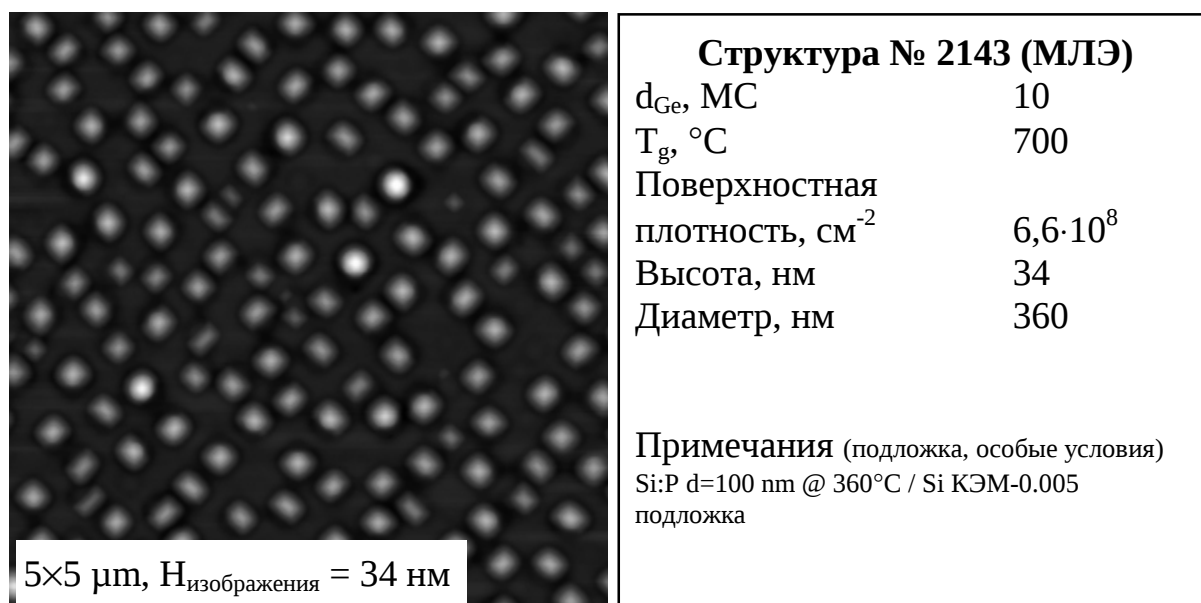


Рис. 71. Морфология и ростовые параметры структуры № 2143, полученной методом МЛЭ.

Как и в случае структур 609 и 610, для образца 2143 был выращен образец с похожими параметрами, но с зарощенной тонким слоем кремния толщиной 0,8 нм поверхностью. На Рис. 72 представлена топография образца № 2158 с "hut"-кластерами, зарощенными кремнием. Структуры 2143 и 2158 обладают сходными геометрическими параметрами самоорганизованных островков, единственное различие заключается в температуре роста. В случае структуры № 2143 температура подложки была на 50°С ниже.

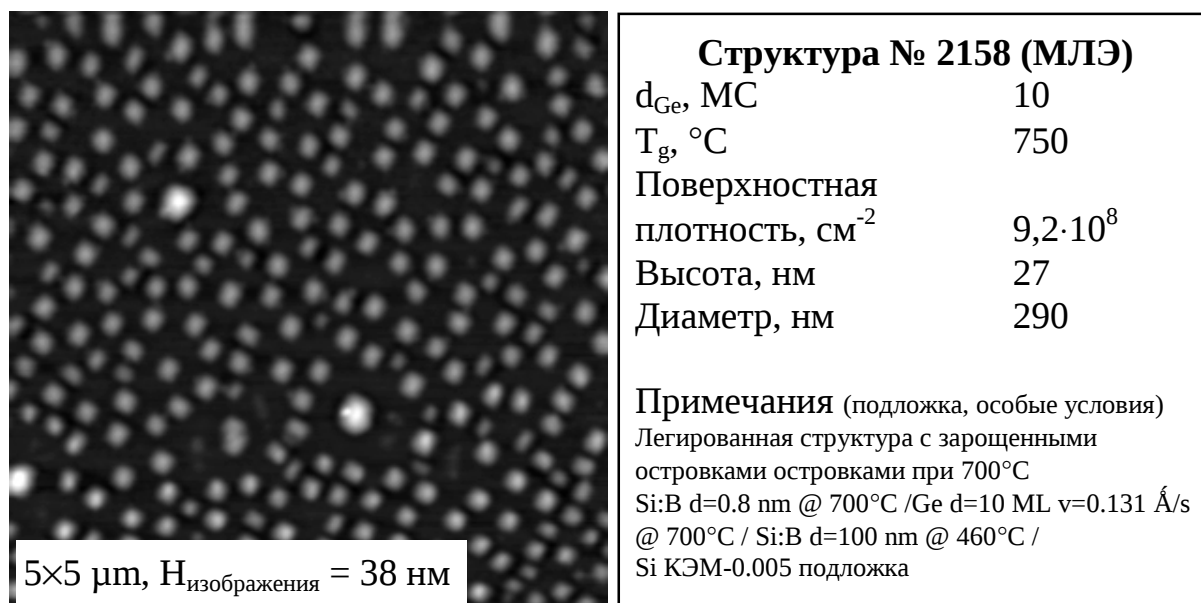


Рис. 72. Морфология и ростовые параметры структуры № 2158, полученной методом МЛЭ.

4.1.2. Наноструктуры GeSi/Si, полученные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии с газофазным источником германия

На подложке легированного фосфором (КЭФ-100), сурьмой (КЭС-0.01) или бором (КДБ-10) кремния ($n/p \sim 1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) ориентации (111) или (001) выращивался буферный слой кремния толщиной ~ 100 нм, легированный фосфором, мышьяком или бором ($n/p \sim 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), затем слой Ge толщиной 20 - 30 нм. Морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Наблюдались массивы островков с латеральными размерами 100 – 200 нм, высотой 3 – 20 нм и поверхностной плотностью $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ и большие дислоцированные островки с латеральными размерами 600 - 900 нм, высотой ~ 60 нм и поверхностной плотностью $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$.

На Рис. 73 - Рис. 75 приведены параметры ростового процесса структур, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией в среде германа, и данные АСМ-измерений топографии поверхности. Основные отличия структур, выращенных методом СМЛЭГ в среде германа, от структур, выращенных методом классической МЛЭ,

заключается в размерах островков и средней толщине осажденного слоя германия (или GeSi).

На Рис. 73 представлена топография поверхности структуры № 1064, выращенной сублимационной молекулярно лучевой эпитаксией в среде германа. На поверхности видны массивы наноструктур с бимодальным распределением по размерам. Наблюдаются наноструктуры с небольшими высотами около 1 нм и латеральными размерами около 200 нм. Такие островки, по всей видимости, образовались вследствие четырехградусного отклонения от плоскости (111) подложки, ввиду того, что они выстроены в цепочку по ступеням роста. В РЭМ эти островки разрешаются очень плохо, ввиду малого отношения аспекта. На поверхности также наблюдаются большие островки с диаметром около микрометра. Именно в них проводился локальный анализ.



Рис. 73. Морфология и ростовые параметры структуры № 1064, полученной методом СМЛЭ в среде германа.

Эта структура с большими островками была выбрана как первая структура для локальных измерений, исходя из удобных размеров анализируемых объектов.

На Рис. 74 представлена морфология поверхности образца № 1063. Исследовался элементный состав однородных островков высотой около 50 нм и диаметром около 600 нм.

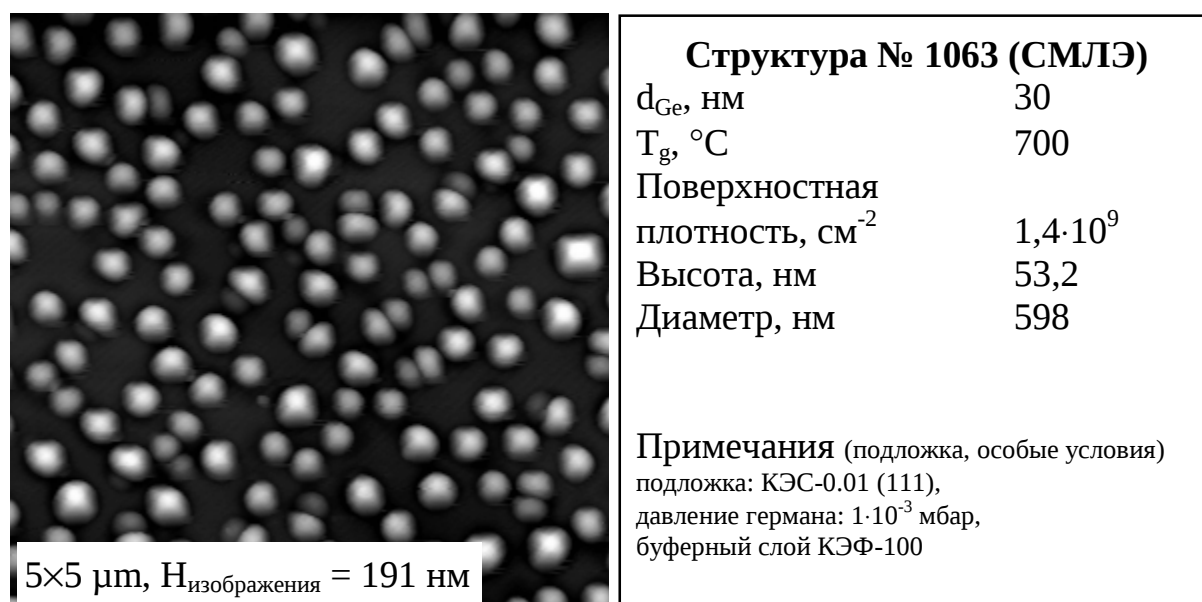


Рис. 74. Морфология и ростовые параметры структуры № 1063, полученной методом СМЛЭ в среде германа.

Топография структуры № 1082 приведена на Рис. 75. Структура выращивалась подачей на буферный слой кремния одновременно кремния из сублимационного источника и германия из газофазного источника GeH_4 . На топографическом снимке видно бимодальное распределение островков по размерам. Некоторые из островков, как малого, так и большого размера имеют геометрию, близкую к пирамидальной. Исследования состава производилось в островках большего размера диаметром около 650 нм.

В качестве характерных (типичных) структур для данной работы были выбраны структуры, ростовые параметры которых и топография поверхности приведены на рисунках выше. В целом, сравнивая топографические изображения структур, полученных двумя ростовыми методами, видно, что наноструктуры, выращенные методом классической МЛЭ, имеют меньший размер и распределение по размерам кластеров более однородно.

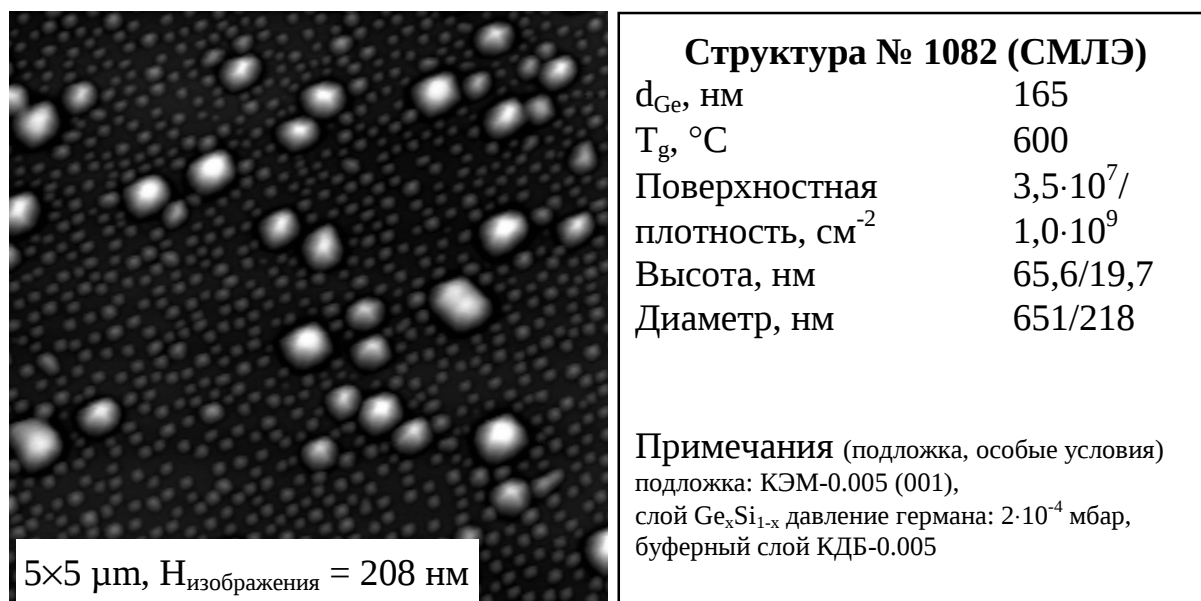


Рис. 75. Морфология и ростовые параметры структуры № 1082, полученной методом СМЛЭ в среде германа.

Помимо стандартных островковых гетероструктур GeSi/Si были исследованы структуры, имеющие некоторые особенные условия роста. Так, в методе СМЛЭГ часть структур была выращена подачей на буферный слой кремния из сублимационного источника одновременно с подачей GeH_4 . А методом МЛЭ помимо поверхностных нанокластеров выращивались островки, зарощенные сверху тонким (1 - 2 нм) слоем кремния. Разница в профилях распределения для "стандартных" и "особых" гетероструктур будет показана ниже.

4.2. Состав структур, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии

Рассмотрим профили распределения концентрации германия в островке и в области между островками, полученные для структур № 609 и № 610. Эти структуры были выращены при одинаковых условиях, отличием являлось то, что поверхность образца № 610 заращивалась тонким слоем кремния. Методом СОМ анализировались куполообразные островки GeSi. На рисунках 76 - 78 приведены профили распределения концентрации германия в островке и между островками для двух этих структур. Из Рис. 76 видно, что концентрация германия достаточно резко уменьшается до уровня 10 % ат на

глубине около 15 нм, и германий в островке полностью пропадает на глубине около 20 нм. Значение концентрации германия между островками ниже примерно в два раза и LMM-линия германия на спектре пропадает полностью на глубине порядка 15 нм.

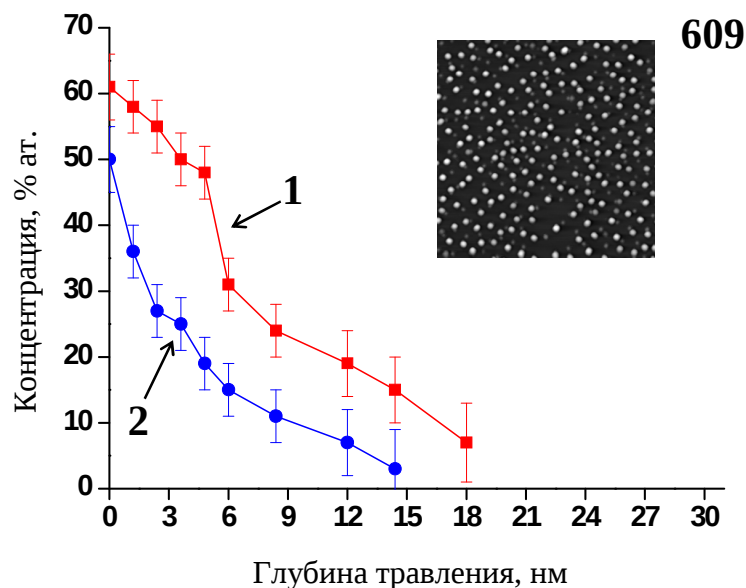


Рис. 76. Профиль распределения концентрации германия в островке (линия 1) и области между островками (линия 2) для структуры № 609.

Для учета фактора размытия профиля вследствие ионного перемешивания к профилям распределения концентрации германия по глубине был применен метод деконволюции (обратной свертки). Принцип метода обратной свертки приведен в части "3.2 Пространственное разрешение". В качестве функции деконволюции был взят профиль распределения концентрации германия на гетерогранице Si/Ge_{0.3}Si_{0.7} (Рис. 77) структуры, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Профиль распределения концентрации германия в нанокластерах и в области между НК для структуры № 609 с учетом ионного перемешивания представлен на Рис. 78. Штриховыми линиями показаны изначальные профили распределения германия в НК и между НК до проведения обратной свертки.

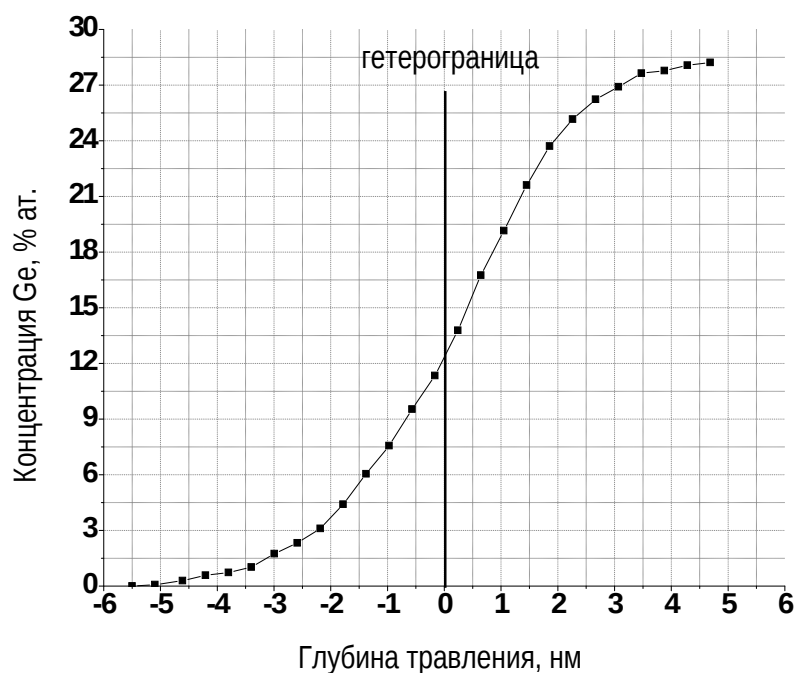


Рис. 77. Профиль распределения концентрации германия на гетерогранице Si/Ge_{0.3}Si_{0.7}, взятый в качестве функции обратной свертки.

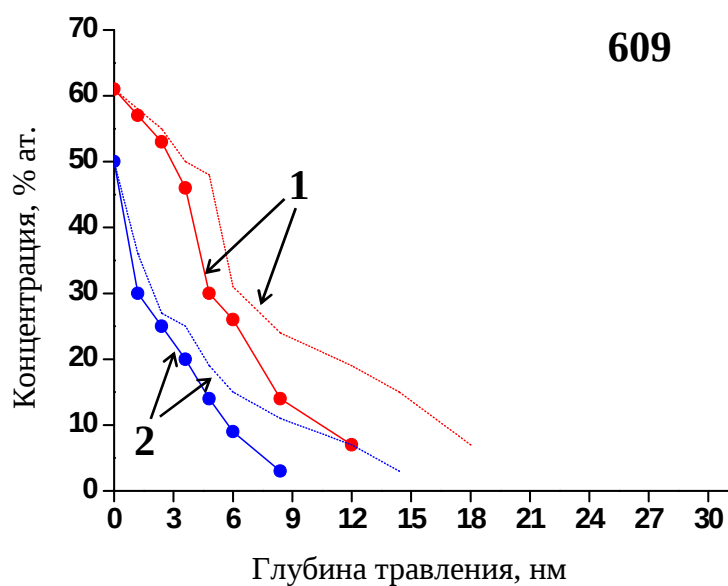


Рис. 78. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 609. Распределение концентрации германия по глубине в наноостровке (линии 1) и в области между островками (линии 2).

Заращивание островков поверхностным слоем было предложено с.н.с. ИФМ РАН А.В.Новиковым из следующих соображений. Во-первых, реальные рабочие структуры с наноостровками содержат покровный слой

кремния. При заращивании кремнием выращенных островков может изменяться их морфология, поэтому перед заращиванием структуру охлаждали в течении 80 минут и выращивание слоя кремния проводилось при температуре подложки равной 45°С для минимизирования процессов диффузии. Во-вторых, была высказана идея о том, что заращивание тонким слоем кремния поверхности поможет исключить влияние оксидирования. Т.е. оксидным будет только слой кремния, и островки не будут содержать кислорода. На Рис. 79 представлены профили распределения концентрации германия по глубине в наноостровке и для сравнения в области между кластерами. Поведение полученного распределения очень похоже профиль концентрации германия для структуры с незарощенной поверхностью. Судя по всему, наличие покровного слоя кремния с толщиной, не превышающей 1 - 2 нм, не вносит никаких изменений в профиль распределения концентрации элементов в островке. Такая же ситуация, как будет показано ниже, складывается с профилями концентраций германия для структур с "hut"-кластерами.

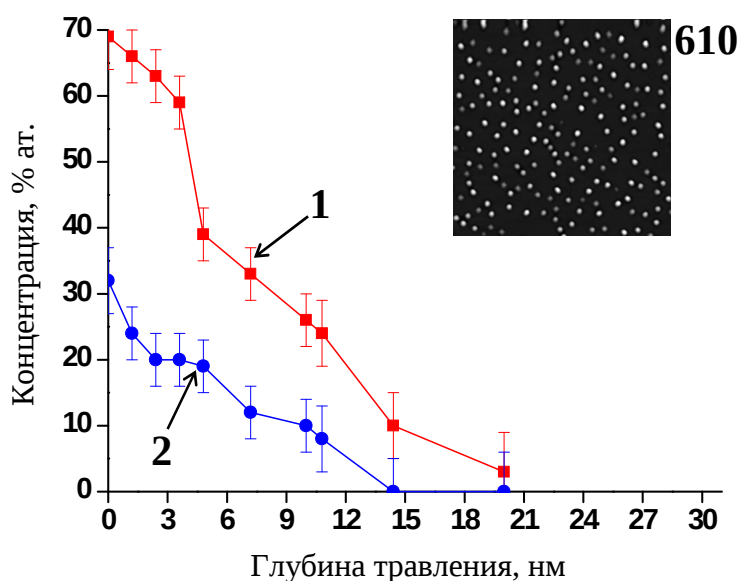


Рис. 79. Профиль распределения концентрации германия в островке (линия 1) и области между островками (линия 2) для структуры № 610.

Одинаковое распределение германия и кремния в зарощенных и поверхностных нанокластерах связано с низкой температурой нанесения

покровного слоя кремния (45°C) и предварительным остыванием подложки в течение 80 минут. При понижении температуры подложки не происходит процесса интердиффузии германия и кремния между матиалом нанокластеров и покровным слоем.

Профиль распределения германия по глубине НК с учетом глубины ионного перемешивания для структуры № 610 приведен на Рис. 80.

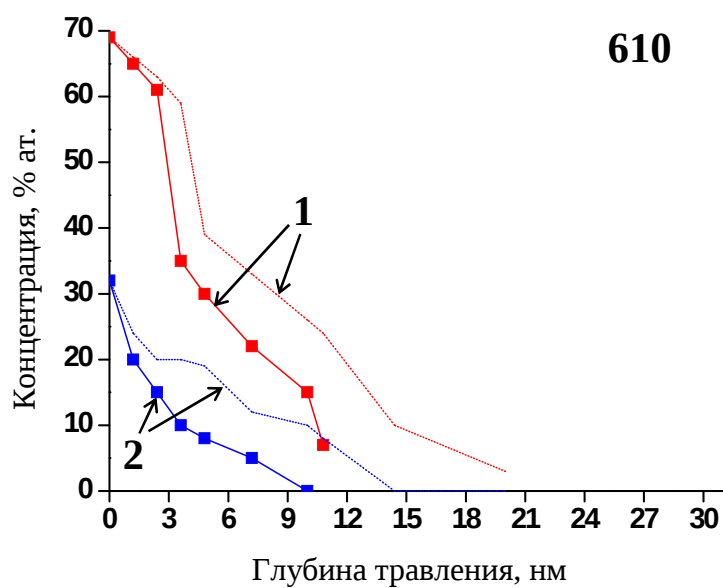


Рис. 80. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 610. Распределение концентрации германия по глубине в наноостровке (линии 1) и в области между островками (линии 2).

Для структуры 2143, на АСМ-топограмме которой наблюдается одномодальное распределение по размерам пирамидальных кластеров, поведение профиля распределения германия по глубине несколько иное. Как видно из Рис. 81, германий распределен на бóльшую глубину нанокластера. При этом средняя концентрация германия ниже, нежели в случае куполообразных островков. Также ниже концентрация германия и в приповерхностной области толщиной около 7 нм.

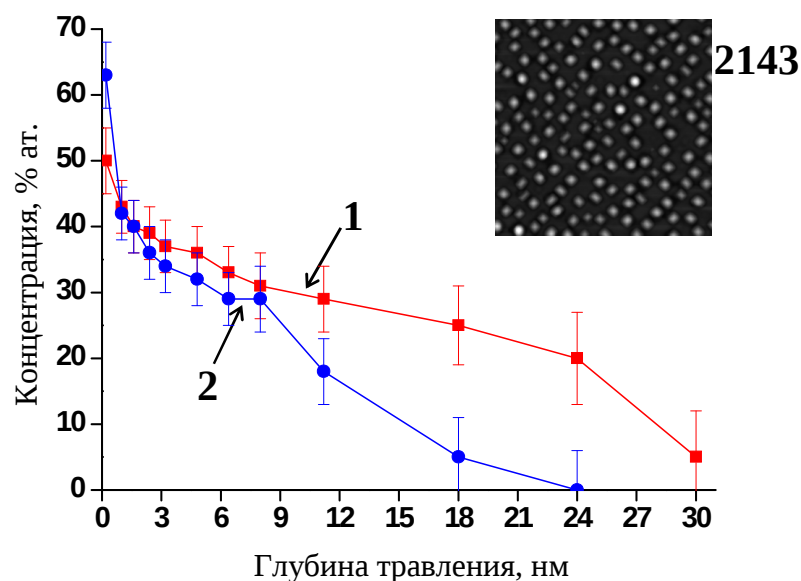


Рис. 81. Профиль распределения концентрации германия в островке (линия 1) и области между островками (линия 2) для структуры № 2143.

Профиль распределения концентрации германия в НК и между НК после проведения процесса обратной свертки первоначального профиля с функцией, представленной на Рис. 77, приведен на Рис. 82.

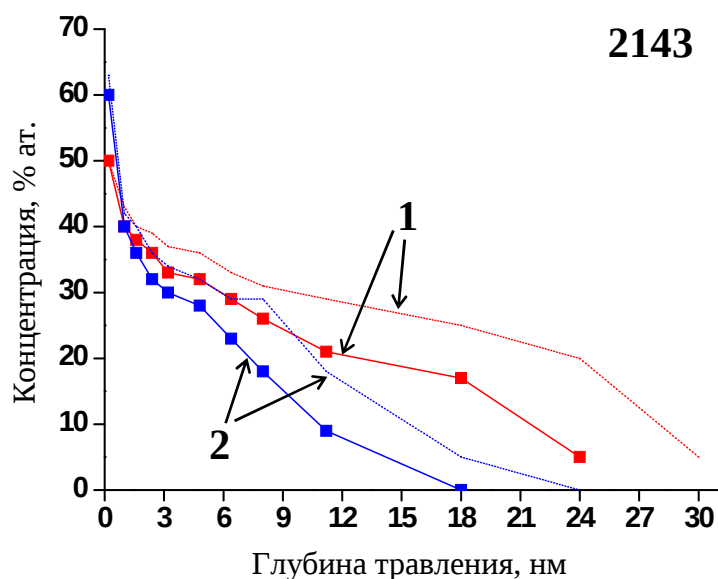


Рис. 82. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 2143. Распределение концентрации германия по глубине в наноструктуре (линии 1) и в области между островками (линии 2).

В случае спутниковой структуры с заросшей кремнием поверхностью островки получалось разрешать вплоть до глубины 30 нм, до

полного исчезновения сигнала от германия. В целом поведение профиля распределения германия в островке для структур № 2143 и № 2158 схоже, как и в случае структур с куполообразными островками (Рис. 83).

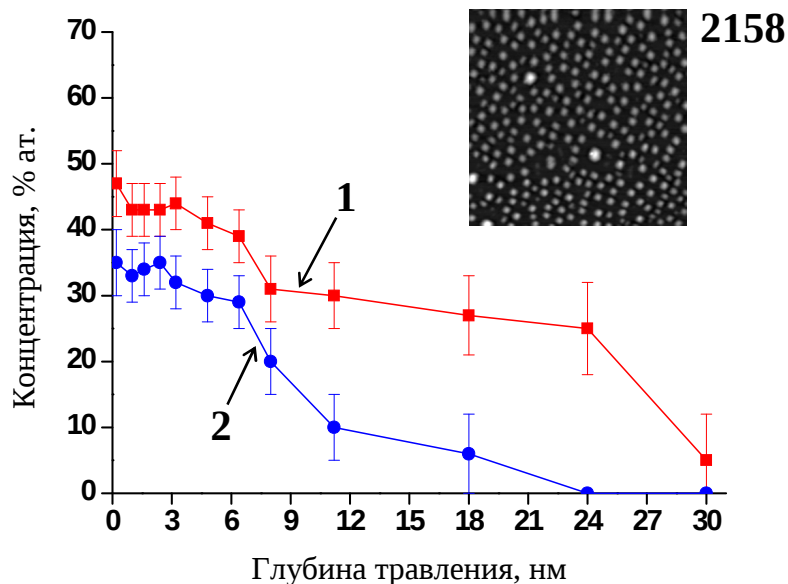


Рис. 83. Профиль распределения концентрации германия в островке (линия 1) и области между островками (линия 2) для структуры № 2158 с нанокластерами GeSi, зарощенными тонким слоем кремния.

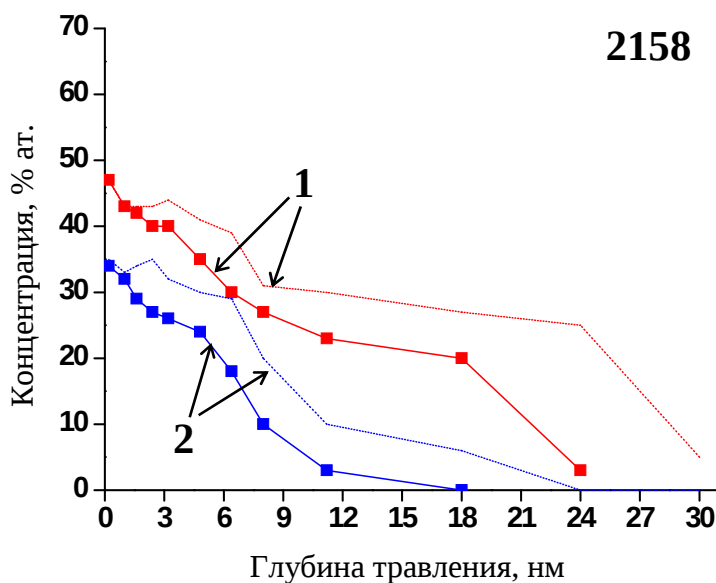


Рис. 84. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 2158. Распределение концентрации германия по глубине в наноостровке (линии 1) и в области между островками (линии 2).

Профиль, полученный после проведения процесса деконволюции, представлен на Рис. 84.

После выполнения процесса деконволюции максимальное количество германия в наностровках сместилось на 1 - 2 нм ближе к поверхности нанокластера, и спад концентрации германия к основанию островка стал более выраженным и резким.

Исходя из полученных профилей, распределение германия в по глубине пирамидальных НК носит более плавный характер, нежели в куполообразных. Наибольшее количество германия присутствует в приповерхностном слое толщиной ~ 8 нм, где его концентрация составляет ~ 50 % ат. Это, по-видимому, связано с тем, что направление упругих напряжений в пирамидальных НК таково, что кремний и германий распределяются относительно однородно по всей глубине нанокластера. В куполообразных островках концентрация германия в приповерхностной зоне ~ 4 нм выше и составляет ~ 70 % ат., и затем более резко, чем в случае hut-кластеров, спадает к основанию. Это свидетельствует о бóльших значениях упругих напряжений, направленных к вершине НК.

4.3. Состав структур, выращенных методом сублимационной молекулярно лучевой эпитаксией с газофазным источником германия

Метод сублимационной МЛЭ в среде германа характеризуется наличием водорода у поверхности, на которую осаждается германий из GeH_4 . Атомы водорода, соединенные на поверхности с атомами кремния и германия, в дальнейшем замещаются атомами германия в процессе осаждения. При пиролизе молекулы GeH_4 на гидрогенизированной ростовой поверхности выделяется молекулярный водород (H_2), и происходит образование связи $\text{Ge} - \text{Ge}$ (или $\text{Ge} - \text{Si}$). Так как связи поверхностного атома германия заполнены водородом, ему не выгодно диффундировать вглубь структуры. Диффузия может происходить только тогда, когда по мере осаждения германия все связи атома Ge освободятся от водорода. Поэтому на поверхности создается тонкий (1 – 2 нм) слой, состоящий преимущественно

из германия с концентрацией 90 – 100 % ат. Это подтверждается профилями распределения германия по глубине островков и в области, лежащей между кластерами. На Рис. 85 приведен профиль распределения концентрации Ge для структуры № 1064. Анализировался состав крупных кластеров. Как видно из АСМ-изображения этого образца, между крупными кластерами присутствует массив более мелких островков, расположенных близко друг к другу. Поэтому при анализе распределения концентрации по глубине между большими островками электронный зонд позиционировался на мелкие кластеры. Высота островков малого размера составляет 3 - 4 нм, форма их плоская, поэтому травление ионами аргона происходит также, как травится плоская поверхность. Из Рис. 85 видно, что на глубине, соответствующей высоте малых nanoостровков, интенсивность линии германия уменьшается до значения 10 % ат. Далее сигнал идет от смачивающего слоя германия. Несмотря на большой объем исследуемых островков с латеральными размерами около микрометра, германий присутствует лишь до глубины 17 – 18 нм, т.е. основной объем больших островков состоит из кремния.

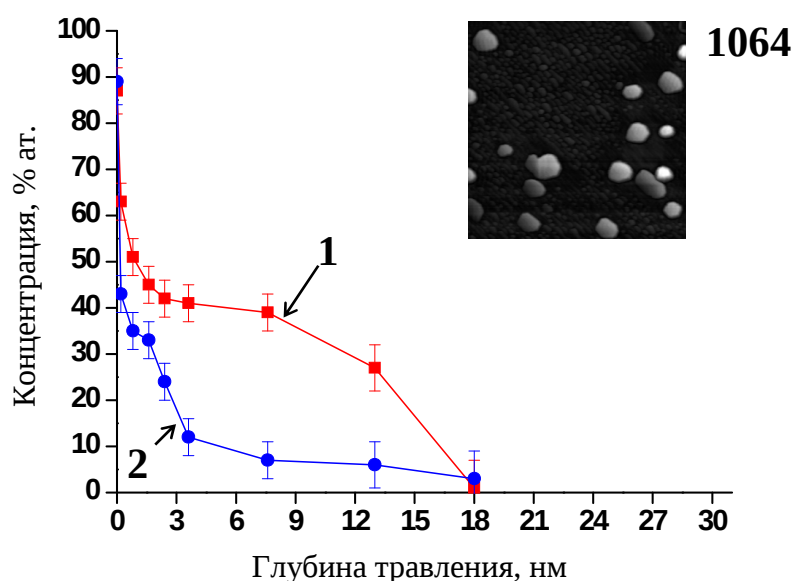


Рис. 85. Профиль распределения концентрации германия в островке (линия 1) и области между островками (линия 2) для структуры № 1064.

Профиль распределения концентрации германия в нанокластерах и в области между НК для структуры № 1064 с учетом ионного перемешивания представлен на Рис. 86.

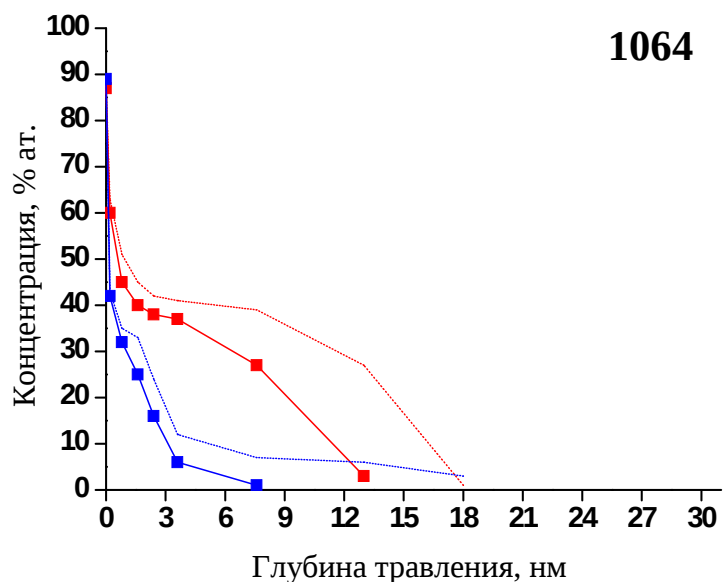


Рис. 86. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 1064. Распределение концентрации германия по глубине в nanoостровке (линии 1) и в области между островками (линии 2).

На Рис. 87 представлены профили распределения концентрации германия для структуры № 1063.

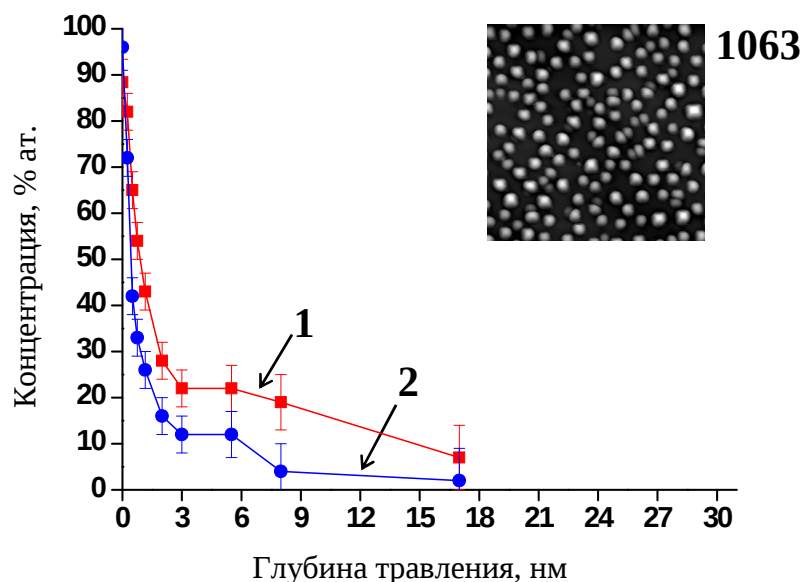


Рис. 87. Профиль распределения концентрации германия в островке (линия 1) и области между островками (линия 2) для структуры № 1063.

Концентрация германия в островках также мала и находится на уровне 20 % ат. Высокая концентрация германия наблюдается лишь в приповерхностном слое толщиной около 1 - 2 нм. Значение концентрации германия в области между островками находится в интервале 5 – 10 % ат., кроме того, интенсивность линии германия велика вблизи поверхности, также на глубинах до 1 - 2 нм. Объяснение этому факту было приведено выше. Учет ионного перемешивания с помощью процедуры обратной свертки для профиля структуры № 10-63 представлен на Рис. 88.

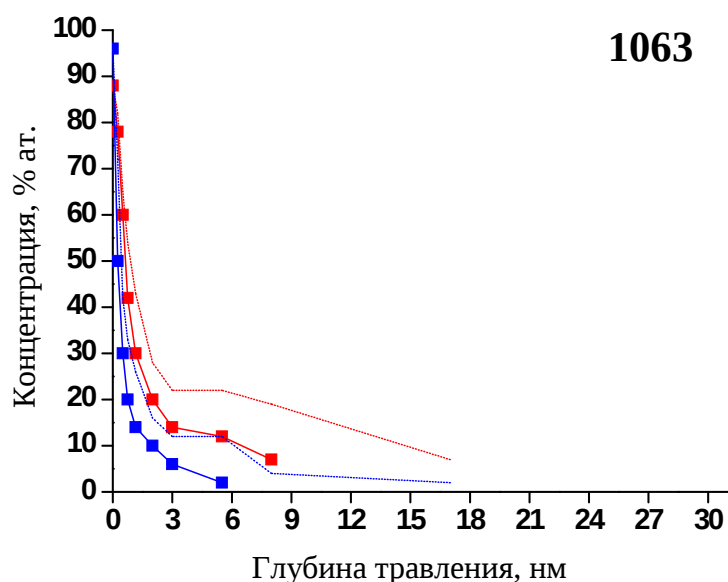


Рис. 88. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 1063. Распределение концентрации германия по глубине в наноостровке (линии 1) и в области между островками (линии 2).

Островковая структура № 1082 была выращена одновременной подачей на буферный слой и кремния из сублимационного источника, и германия из газофазного источника. Профили распределения концентрации для этой структуры представлены на Рис. 89. Как видно из профилей для структур № 1063 и № 1082 существенных различий в распределении германия по глубине не наблюдается, хотя в случае первого образца осаждался чистый германий из газофазного источника, а во втором одновременно и германий, и кремний. Отсутствие различий в распределении концентраций может говорить о том, что существует предельная

концентрация германия в островках, выращенных СМЛЭ. По расчетам соотношение германия и кремния в потоках в случае одновременного осаждения при росте структуры № 1082 составляло 1:5, средняя концентрация германия в эквивалентном слое составляла ~ 17 % ат. Это подтверждается рентгеновскими исследованиями.

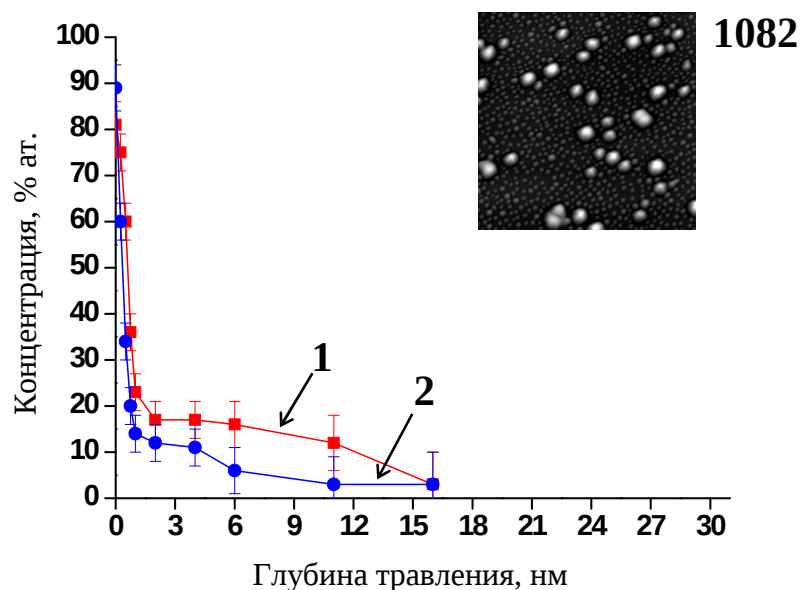


Рис. 89. Профиль распределения концентрации германия в островке и области между островками для структуры № 1082. Распределение концентрации германия по глубине в наноструктуре (линия 1) и в области между островками (линия 2)

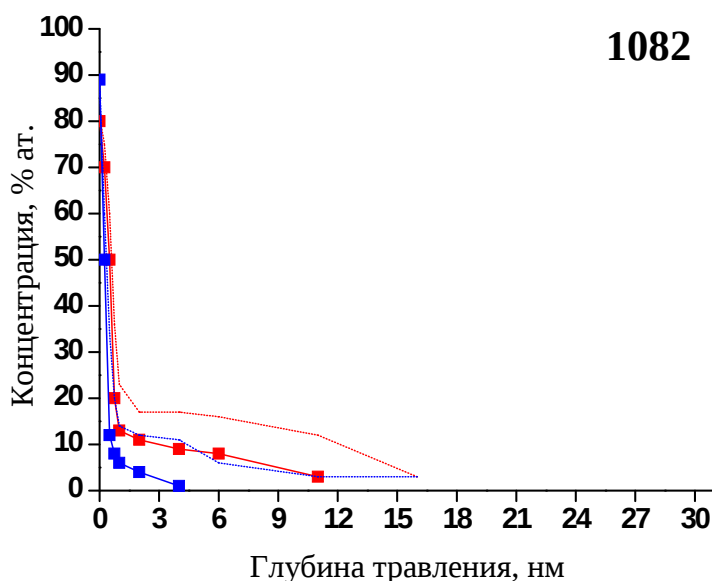


Рис. 90. Деконволюция профиля распределения концентрации германия по глубине для структуры № 1082.

На Рис. 90 представлен профиль распределения концентрации германия по глубине нанокластера и по глубине точки, расположенной между НК, после проведения процесса обратной свертки.

Полученные данные о распределении концентрации элементов по глубине нанокластеров, выращенных при различных параметрах ростового процесса, позволяют говорить о возможности локального анализа самоорганизованных наноструктур на основе GeSi методом сканирующей оже-микроскопии. Кроме того, профили распределения концентрации имеют особенности, зависящие от условий роста и от метода получения островковых структур, что дает возможность выращивать самоорганизованные структуры с требуемым распределением состава в кластерах.

На всех профилях распределения видно, что германий расположен вблизи приповерхностной области, и на некоторой глубине (2 - 8 нм), которая зависит от метода создания структур GeSi и параметров ростового процесса, наблюдается резкий спад концентрации германия. На всех профилях можно выделить две области: область вблизи поверхности и область после резкого спада значения концентрации германия.

Таблица 2. Параметры НК, выращенных двумя методами МЛЭ при различных условиях роста.

	МЛЭ		СМЛЭГ	
	dome	hut	осаждение Ge	осаждение Ge и Si
S_i , нм · % ат.	530	850	350	250
$\%_{ns}$, %	60	40	30	45
$C_i^{average}$, % ат.	30	30	20	15
$C_{ns}^{average}$, % ат.	55	45	70	55

где:

- S_i – общая площадь под профилем;
- $\%_{ns}$ – процент германия, содержащийся вблизи поверхности НК, от общей площади под профилем;
- $C_i^{average}$ – средняя концентрация Ge на всей измеренной глубине;
- $C_{ns}^{average}$ – средняя концентрация Ge вблизи поверхности НК.

В таблице 2 приведены значения концентраций на различных глубинах НК для наглядного сравнения распределения германия в нанокластерах, полученных двумя методами МЛЭ при различных условиях ростового процесса. Рассматривались только профили распределения концентрации германия в нанокластере. Распределение Ge между НК не приводится. Из таблицы 2 следует, что максимальное количество германия, которое определяется общей площадью под профилем, оказывается в пирамидальных (hut) нанокластерах, при этом концентрация Ge в приповерхностной области НК больше в случае куполообразных (dome) кластеров, где около 60 % всего германия находится вблизи поверхности НК. Средняя концентрация германия для куполообразных и пирамидальных НК, выращенных методом классической МЛЭ совпадает. При выращивании островковых структур методом СМЛЭ с осаждением германия из газофазного источника средняя концентрация германия в НК значительно ниже (около 20 % ат), и германий сосредоточен преимущественно в тонком (2 нм) поверхностном слое островка, где его средняя концентрация достигает 75 % ат. Выращивание структур, параметры концентраций которых приведены в последней колонке, производилось методом СМЛЭГ путем одновременной подачи кремния из сублимационного источника и германия из GeH_4 . Из профилей и из таблицы 2 видно, что существенных отличий в распределении германия по глубине от структур, выращиваемых подачей только германия, не наблюдается. Это свидетельствует о том, что существует равновесное распределение германия для островков такой геометрии (т.е. для определенных режимов роста в методе СМЛЭГ).

4.4. Подтверждение полученных результатов

Максимальное количество германия находится вблизи поверхности НК и затем спадает к его основанию. Основание при этом состоит преимущественно из кремния. Данный факт объясняется тем, что в процессе самоформирования нанокластера в нем возникают упругие напряжения (вокруг основания и в вершине), которые приводят к перераспределению

кремния и германия [77]. Кремнию и германию становится энергетически выгодным перераспределиться в нанокластере: германий сосредотачивается в основном вблизи поверхности НК, а кремний ближе к основанию. В работах [78, 79] было показано с помощью метода численного моделирования (Монте-Карло), что энтропия nanoостровка понижается, когда германий преимущественно расположен вблизи поверхности НК. На Рис. 91 представлена расчетная модель распределения германия и кремния в hut- и dome-нанокластерах, выращенных при температуре 900 К. Ступеньки на поверхности кластеров представляют собой моноатомные ступеньки на поверхности при применении модели распределения отдельных атомов. Островки со средней концентрацией германия, равной 66 %, наиболее точно отображают распределение концентрации, полученные в данной работе для пирамидальных нанокластеров, и концентрацией, равной 50 %, для куполообразных островков, выращенных методом классической МЛЭ.

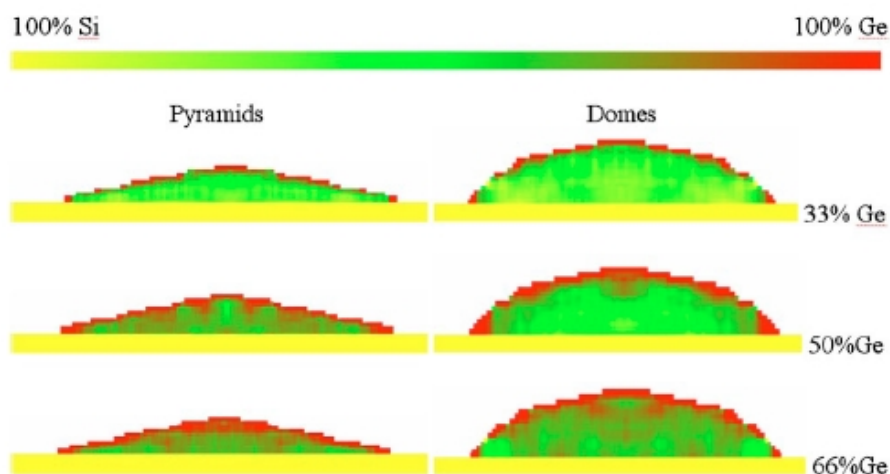


Рис. 91. Распределение германия и кремния в пирамидальных и куполообразных островках, вычисленное при температуре 900 К при средней концентрации германия в НК 33 %, 55 % и 66 % [79].

Некоторые из структур (№ 2143 и № 1082), изученные в данной работе, исследовались также методом фотоЭДС на барьере полупроводник/электролит [80, 81]. Для этого выращивались образцы-спутники при тех же параметрах роста, что и структуры для исследований методом СОМ, только зарощенные покровным слоем кремния. Из спектров

ФПЭ находились значения энергий основных переходов в нанокластере. Ввиду того, что размеры нанокластеров были значительно больше длины волны Де-Бройля для дырок в GeSi при температуре 300 К, эффект размерного квантования не учитывался. Концентрация x была подгоночным параметром, и находилась из наилучшего соответствия между рассчитанной и измеренной величиной энергии основного перехода в островках. Одна из структур (№ 2143) также была изучена методами двухкristальной рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и фотолюминесценции.

Значения средних концентраций германия в полупроводниках, полученные методами двухкristальной рентгеновской дифракции (РД) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), а также рассчитанные из спектров фотопроводимости и фотолюминесценции (ФЛ) приводятся в таблице 3 и сравниваются со средними значениями концентрации германия в островках, полученными с помощью метода СОМ.

Таблица 3. Концентрация германия в наностровках, измеренная различными методами [81].

Образец	Метод роста	СОМ	РД	СКР	ФПЭ	ФЛ
2143	МЛЭ	40±6	41±3	41±3	50±10	42±5
1082	СМЛЭ-GeH ₄	45±7			36±10	

Из таблицы 3 видно, что усредненная по всему профилю концентрация германия находится в хорошем согласии со значениями концентрации, полученными другими методами. Хотя нужно оговориться, что сравнивать среднее значение концентрации, вычисленное из фотоэлектрических и оптических методов, с усредненным значением из профиля распределения, полученного методом СОМ, не совсем корректно. Эти данные приводятся лишь для оценочного сравнения и подтверждения достоверности полученных в данной работе результатов.

4.5. Выводы

Развитие методики сканирующей оже-микроскопии позволило провести изучение распределения состава в отдельных нанокластерах и определить содержание германия и кремния в островках, созданных путем самоорганизация двумя эпитаксиальными методами при различных условиях роста.

После проведенных локальных измерений концентраций были определены закономерности в поведении профилей распределения концентраций элементов нанокластера по глубине. Если говорить о методе классической молекулярно лучевой эпитаксии, то можно выявить следующие особенности. Концентрация германия в куполообразных кластерах на 10 – 20 % выше, нежели в пирамидальных. Распределение концентрации германия в hut-кластерах более равномерно. Это особенно заметно по поведению профилей распределения концентрации германия на глубинах до ~9 нм. Нанесение покровного слоя кремния толщиной в единицы нанометров не приводит к существенному изменению профиля, что, по-видимому, связано с большой глубиной перемешивания при проведении ионного травления.

Основная особенность на профилях распределения концентрации в островках, выращенных методом СМЛЭ в среде германа – это высокая концентрация германия на поверхности кластеров. Данный факт объясняется тем, что при пиролизе GeH_4 в методе сублимационной МЛЭ в среде германа на поверхности выращиваемой структуры присутствуют атомы водорода. При осаждении молекулы германа, атом водорода, находящийся в связи с поверхностными атомами Ge или Si, соединяется с атомом водорода молекулы GeH_4 и выделяется в виде молекулярного водорода. Германий при этом образует тонкий слой (~ 1 - 2 нм) на поверхности структуры за счет того, что поверхностному атому германия не выгодно диффундировать вглубь образца, пока его поверхностные связи частично заполнены водородом. Малое количество германия в глубине островка объясняется, как

и в случае осаждения классической МЛЭ, подкачкой кремния из материала подложки для релаксации упругих напряжений в нанокластере. В случае осаждения германия методом классической молекулярно лучевой эпитаксии, ввиду отсутствия водорода, атомы германия могут диффундировать в объем наноостровка, поэтому сильного градиента концентрации германия в приповерхностном слое не наблюдается. Градиент, как и преимущественное расположение германия в приповерхностном слое, определяется только лишь наличием упругих напряжений по периметру и в вершине НК.

Учен фактор ионного перемешивания, приводящий к размытию профиля распределения концентрации германия по глубине образца. Для этого была выполнена процедура деконволюции профиля с функцией ядра, которая была найдена из распределения профиля концентрации германия на гетерогранице $\text{Si}/\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Сопоставлены различные методы для локального исследования состава наноструктурированных твердотельных систем. Выявлены преимущества и недостатки таких методов, как просвечивающая электронная микроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия и др., относительно метода сканирующей оже-микроскопии, применяющегося в данной работе.

2. Показаны пути усовершенствования метода СОМ в применении к исследованию самоорганизованных наноструктур на основе германия и кремния. Исследована возможность локального элементного анализа отдельных нанокластеров GeSi методом сканирующей оже-микроскопии на сверхвысоковакуумном комплексе Omicron Multiprobe S.

3. Найдены оптимальные режимы работы оборудования после определения характеристик методов ЭОС, РЭМ и СОМ таких, как: разрешение по энергии, пространственное разрешение, скорость травления, глубина ионного перемешивания. Произведена юстировка источника ионов и электронов относительно фокуса полусферического анализатора энергий электронов. Построены градуировочные характеристики, предложен способ устранения отрицательного эффекта зарядки поверхности и влияния ионной бомбардировки на размытие профиля распределения концентрации по глубине. Найден режим ионного травления, не изменяющий существенно геометрию самоорганизованных кластеров.

4. Использование разработанной методики сканирующей оже-микроскопии позволило провести изучение состава отдельных нанокластеров и определить содержание германия и кремния в островках, созданных путем самоорганизации двумя эпитаксиальными методами при различных условиях роста.

5. Определены закономерности в поведении профилей распределения элементов по глубине нанокластеров. Выявлены следующие особенности для островков, выращенных методом классической молекулярно лучевой

эпитаксии. Концентрация германия в приповерхностной области (~5 нм) куполообразных кластерах на 10 – 20 % ат. выше, нежели в пирамидальных НК. Распределение концентрации германия в hut-кластерах более равномерно, что особенно заметно по поведению профилей на глубинах до ~ 9 нм. Нанесение покровного слоя кремния толщиной в единицы нанометров не приводит к существенному изменению профиля, что связано с низкой температурой выращивания слоя кремния (45°C) и предварительным остыванием структуры с поверхностными нанокластерами в течение 80 мин.

6. Основная особенность на профилях распределения концентрации в островках, выращенных методом СМЛЭ в среде германа – это высокая концентрация германия на поверхности кластеров. При пиролизе GeH_4 в методе сублимационной МЛЭ в среде германа на поверхности выращиваемой структуры присутствуют атомы водорода. При осаждении молекулы германа, атом водорода, находящийся в связи с поверхностными атомами Ge или Si, соединяется с атомом водорода молекулы GeH_4 и выделяется в виде молекулярного водорода. Так как поверхностный атом германия не диффундирует вглубь структуры, пока его связи частично заполнены водородом, германий образует тонкий слой (~ 1 - 2 нм) на поверхности структуры. Малое количество германия в глубине островка объясняется, как и в случае осаждения классической МЛЭ, подкачкой кремния из материала подложки для релаксации упругих напряжений в нанокластере.

7. Численно произведена обратная свертка полученных профилей распределения концентрации германия по глубине нанокластера с функцией найденной экспериментально из профиля распределения концентрации германия на гетерогранице $\text{Si}/\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$. Это позволило учесть вклад ионного перемешивания, которое приводит к размытию реального профиля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные методы локального анализа, такие как ПЭМ с аналитическими приставками, методы ионной спектроскопии, методы рентгеновской спектроскопии и т.д., позволяют получить аналитическую информацию о составе образцов с нанометровым разрешением. Как было показано в обзоре, все эти методы применялись для исследования наноструктур на основе Ge и Si. Тем не менее, некоторые из них требовали сложной методики препарирования образцов, другие были недостаточно локальными или существовали сложности в количественном определении концентрации компонентов. И, наконец, до сих пор не проводилось комплексных исследований состава отдельных самоорганизованных нанокластеров GeSi. В данной работе были рассмотрены аспекты методики анализа состава островков GeSi методом электронной оже-спектроскопии с тонкофокусированным зондом нанометрового диаметра. Стандартные подходы были усовершенствованы для достижения новых результатов с использованием метода COM для проведения анализа с нанометровым разрешением.

Результатом стали данные о профилях распределения германия в нанокластерах, выращенных различными методами при различных параметрах роста. Информация о распределении концентрации компонентов в наноструктурах совместно с данными об их морфологии может быть использована для построения зонной диаграммы гетероструктур с самоорганизованными островками, что, в свою очередь, позволит определить оптические свойства таких структур. В конечном итоге, на основе данных о распределении компонентов можно будет сформулировать научно обоснованный подход к выбору методов и параметров роста для создания гетероструктур с заданными оптическими и электрическими свойствами, необходимыми для создания приборных структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Георгия Артуровича Максимова, которого, к сожалению, уже нет с нами. Г.А.Максимов являлся научным руководителем этой темы. Составление планов исследований и анализ полученных результатов проводились совместно с ним. В ходе работы автор сотрудничал с сотрудниками Института физики микроструктур РАН. Автор выражает благодарность сотрудникам ИФМ РАН В.Ф. Дряхлушину, В.В. Рогову и А.Ю. Климову за изготовление тестовых структур, А.В. Новикову за предоставление структур GeSi для исследования и за полезные дискуссии, В.Н. Дроздову за предоставленные для юстировки аппаратуры образцы и за полезные дискуссии. Автор выражает благодарность сотруднику НИФТИ ННГУ В.Г. Шенгурову за предоставление структур GeSi для исследования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Masini, G. Si based optoelectronics for communications / G. Masini, L. Colace, G. Assanto // Mat. Sci. Eng. B. - 2002. - Vol. 89. - P.2-9.
- 2 Леденцов, Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг // ФТП. - 1998. - В. 32. - С. 1-14.
- 3 Pavesi, L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? / L. Pavesi // J. Phys. Cond. Mat. - 2003. - Vol. 15. - P. R1169-R1196
- 4 Z.F. Krasil'nik, A.V. Novikov // Physics – Uspekhi. - 2000. - Vol. 170. - P. 338-342.
- 5 O.P. Pchelyakov, Yu.B. Bolkhovityanov, A.V. Dvurechenskii, L.V. Sokolov, A.I. Nikiforov, A.I. Yakimov, B. Voigtländer // Semicond. - 2000. - Vol. 34. - P. 1229-1247.
- 6 Davies, J. The Physics of Low Dimensional Semiconductors: an Introduction / J. Davies. – Cambridge: Cambridge University Press, - 1998. -134 p.
- 7 Zh. Alferov // Semicond. – 1998. - Vol. 32. - P. 1-14.
- 8 Weisbuch, C. Quantum semiconductor structures: Fundamentals and Application; Academic Press / C. Weisbuch, B. Vinter. New York, NY: Academic Press, - 1991. – 182 p.
- 9 Пчеляков, О.П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер // ФТП. – 2000. – Т. 34, В. 11. – С. 1281-1299.
- 10 Алешкин, В.Я. Спектры электронов и дырок и правила отбора для оптических переходов в гетероструктуре $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Ge}$ / В.Я. Алешкин, Н.А. Бекин // ФТП. – 1997. – Т. 31, №. 2. –С. 171-178.
- 11 Scheerschmidt, K. In Nano-Optoelectronics: Concepts, Physics, and Devices / K. Scheerschmidt, P. Werner. Berlin: Springer. – 2002. – 67 p.
- 12 A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, Yu.Yu. Proskuryakov, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S.A. Teys, A.K. Gutakovskii // Appl. Phys. Lett. – 1999. - Vol. 75. - P. 1413-1415.
- 13 G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrennery, D. Meertensz, W. Jager, // Semicond. Sci Technol. – 1996. - Vol. 11. – P. 1525-1528.
- 14 O.P. Pchelyakov, Yu.B. Bolkhovityanov, A.V. Dvurechenskii, L.V. Sokolov, A. Nikiforov, A.I. Yakimov, B. Voigtländer // Semicond. – 2000. - Vol. 34. - P. 1229-1247.
- 15 A.V. Novikov, B.A. Andreev, N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.N. Yablonskiy, M. Miura, N. Usami, Y. Shiraki, M.Ya. Valakh, N. Mesters, J. Pascual // J. Mater. Sci. Eng. B – 2002. - Vol. 89. - P. 62-66.
- 16 A.V. Dvurechenskii, A.I. Yakimov // Semicond. – 2001. - Vol. 35. - P. 1095-1105.
- 17 O. Stier, M. Grundmann, D. Bimberg // Phys. Rev. B – 1999. - Vol. 59. - P. 5688-5701.
- 18 R. Leon, S. Fafard, P.G. Piva, P.G. Ruvimov, Z. Liliental-Weber // Phys. Rev B – 1998. - Vol. 58. – P. R4262–R4265.
- 19 S.P.J. Wilks // Phys. D – 2002. - Vol. 35. – P. R77-R90.
- 20 J.A. Kubby, J.J. Boland // Surf. Sci. Reports - 1996, - Vol. 26, - P. 61-204.
- 21 N.H. Turner, J.A. Schreifels // Analytical Chemistry - 1996, - Vol. 68, - P. 309R-332R.
- 22 In Practical Scanning Electron Microscopy / E. Lifschitzm [et al]. - New York: Plenum Press, - 1975. – P. 282-321.
- 23 In Surface Science Techniques / Ch. Linsmeier [et al]. - NY: Pergamon Press. -1999; - P. 28.

- 24 In Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / J. Revier
- New York: Wiley, - 1983. – P. 29.
- 25 S. Hofmann // Rep. Prog. Phys. – 1998. - Vol. 61. - P. 827-888.
- 26 L. Esaki, R. Tsu // IBM Research Note – 1969. - RC-2418.
- 27 G. Abstreiter, H. Brugger, T. Wolf, H-J. Jorke // Phys.Rev.Lett. – 1985. - Vol. 54. – P. 2441-4.
- 28 Hiyaizumi, S. A New Heterostructure for 2DEG System with a Si Atomic-Planar-Doped AlAs-GaAs-AlAs Quantum Well Structure Grown by MBE / S. Hiyaizumi, S. Sasa, T. Ishikawa, K. Kondo, H. Ishikawa // Jpn. J. Appl. Phys. – 1985, - Vol. 24. – P. 431-433.
- 29 Blakesley, J.C. Efficient Single Photon Detection by Quantum Dot Resonant Tunneling Diodes / J.C. Blakesley, P. See, A.J. Shields, B.E. Kardynał, P. Atkinson, I. Farrer, D.A. Ritchie // Phys. Rev. Lett. – 2005. - Vol. 94, N. 6. –P. 067401.
- 30 Odnoblyudov, V.A. Growth and fabrication of InGaNP-based yellow-red light emitting diodes / V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 191107.
- 31 З.Ф. Красильник, А.В. Новиков // УФН. - 2000. - Т. 170, № 3. - С. 338.
- 32 B.F. Levine // J. Appl. Phys. - 1993. - Vol. 74. - P. R1-81.
- 33 Cho, T. Theoretical Comparison of (111) and (100) GaAs/AlGaAs p-Type Quantum Well Infrared Photodetectors / T. Cho, H. Kim, Y. Kwon, S. Hong // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. - Vol. 35. – P. 2164-2167.
- 34 Mitin, V.V. High-gain quantum-dot infrared photodetector / V.V. Mitin, V.I. Pipaa, A.V. Sergeeva, M. Duttac, M. Stroscio // Infrared Physics & Technology. - 2001. – Vol. 42. – P. 467-472.
- 35 Eaglesham, D.J. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100) / D.J. Eaglesham, M. Cerullo // Phys. Rev. Lett. - 1990. - Vol. 64, N. 16. – P. 1943–1946.
- 36 L.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Paff // J. Phys. Chem. – 1964. - Vol. 68. – P. 3021.
- 37 E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Hollaender, H. Kibbel // J. Cryst. Growth. – 1995. - Vol. 157. – P. 68–72.
- 38 Nenashev, A.V. Spatial distribution of elastic Deformations in Ge/Si structures with quantum dots / A.V. Nenashev, A.V. Dvurechenskii // JETP. – 2000. - Vol. 91, N.3. – P. 497.
- 39 Sutter, E. Extended shape evolution of low mismatch Si_{1-x}Ge_x alloy islands on Si(100) / E. Sutter, P. Sutter, J.E. Bernard // Appl. Phys. Lett. – 2004. - Vol. 84. – P. 2262.
- 40 Surface Science: An Introduction / K. Oura [et al]. Berlin: Springer, 2003.
- 41 Wagner, R. Growth kinetics of Ge quantum dots on Si / R. Wagner. –USA: Chemistry 567, University of Michigan, - 1999.
- 42 Lang, C. Alloyed Ge(Si)/Si(001) islands: The composition profile and shape transformation / C. Lang, D. J. H. Cockayne, D. Nguyen-Mahn // Phys. Rev. B. -2005. – Vol. 72, N. 15, - P. 155328.
- 43 Brunner K. Regular step bunching and ordering of Ge islands on vicinal Si surface / K. Brunner, J. Zhu, G. Abstreiter, O. Kienzle, F. Ernst // 24th International Conference on the Physics of Semiconductors: Proc. Int. Conf., Jerusalem, Israel, August 2-7. 1998.
- 44 Stangl, J. Vertical correlation of SiGe islands in SiGe/Si superlattice: X-ray diffraction versus transmission electron microscopy / J. Stangl et al. // Appl. Phys. Lett., - 2000. – Vol. 77. – P. 3953.
- 45 Ж.И. Алферов // ФТП. – 1998. – Т. 32, - С 317.
- 46 N.N. Ledentsov // ФТП. - 1999. – Т. 33. - С. 1039.
- 47 Н.Н. Леденцов и др. // ФТП. - 1998. – Т. 32. – С. 385.
- 48 F. Hatami et al // Appl. Phys. Let. -1995. – Vol. 67, - P. 656.

- 49 А.В. Двуреченский, А.И. Якимов // Изв. РАН. Сер.Физ.- 2000. – Т. 6. – С. 306.
- 50 Двуреченский, А.В. Квантовые точки 2 типа в системе GeSi / А.В. Двуреченский, А.И. Якимов // ФТП. – 2001. – Т. 35. – С. 1143.
- 51 Y. Shiraki, A. Sakai // Surface Science Reports. – 2005. – Vol. 59. - P. 153
- 52 Красильник, З.Ф. Оптические свойства напряженных гетероструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ / З.Ф.Красильник, А.В.Новиков // УФН. - 2000. – С.338.
- 53 Benedetti, A. FEGTEM analysis of the effects of Ge segregation and germane flux on the Ge profile across nm-scale layers, grown by both MBE and CVD / A. Benedetti, D.J. Norris et al // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf., Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. - P. 151-154.
- 54 Kirmse, H. (Si,Ge) islands on Si: A TEM study of growth –correlated structural and chemical properties / H. Kirmse, R. Schneider et al. // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf., Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. - P. 115-118.
- 55 Liao, X.Z. Alloying, elemental enrichment, and interdiffusion during the growth of Ge(Si)/Si(001) quantum dots / X.Z. Liao et al. // Phys. Rev. B. –2002. – Vol.65. – P. 153306.
- 56 Walter, T. Electron energy loss spectroscopic profiling of semiconductor hetero- and nano-structures: theory, implementation, applications / T. Walter // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf., Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. - P. 27-32.
- 57 Bando, M.Y. Structure and compositional analysis of nanotubes and ceramics by a new 300 kV energy filtered FEGTEM / M.Y. Bando, D. Goldberg et al. // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf., Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. - P. 83-90.
- 58 Floyd, M. Nanometer-scale composition measurements of Ge/Si(100) islands / M. Floyd et al. // Appl. Phys. Lett.. – 2003. – Vol. 82, N9. – P. 1473.
- 59 Yates, T.J.V. 3D analysis of semiconductor structures using STEM tomography/ T.J.V. Yates et al. // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf., Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. - P. 541-544.
- 60 Esche, M. NanoESCA: a novel energy filter for imaging X-ray photoemission spectroscopy / M.Esche et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17. - P. 1329.
- 61 Williams, K.P.J. Use of a rapid scanning stigmatic Raman imaging spectrograph in the industrial environment / K.P.J. Williams, G.D. Pitt, B.J.E. Smith, A. Whitley, D.N. Batchelder, I.P. Hayward // J. Raman Spec. – 1994. – Vol. 25. – P. 131-138.
- 62 Taubner, T. Nanoscale-resolved subsurface imaging by scattering-type near-field optical microscopy / T. Taubner et al. // Optics Express. – 2005. – Vol. 3, N.22, - P. 8893.
- 63 Nano-Raman mapping of porous glass ceramics with a scanning near-field optical microscope in collection mode / A.Zavalin et al. // Appl. Phys. Lett. – 2006. - Vol.88. – P. 133126.
- 64 Krasil'nik, Z.F. The elastic strain and composition of self-assembled GeSi islands on Si (001) / Z.F.Krasil'nik et al. // Thin Solid Films, - 2000. – Vol. 367. - P. 171.
- 65 J.Groenen et al. Phonons as probes in self-organized SiGe islands. Appl. Phys. Lett. v.71, p.3856 (1997)
- 66 Филатов, Д.О. Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктур GeSi/Si с самоформирующимися нанокластерами методом спектроскопии фотоЭДС на барьере полупроводник/электролит / Д.О.Филатов и др. Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования // - 2006. - №2. - С. 40.
- 67 P. Auger // Journ. Phys. Radium, - 1925. – Vol. 6. – P. 205.

- 68 Розанов, Л.Н. Вакуумная техника / Л.Н. Розанов. М.: Советское радио, 1982.
- 69 H.E. Bishop // Surf. Interface Anal. – 1981. – Vol. 3. – P. 272.
- 70 <http://www.jeol.com/PRODUCTS/JEOLProductsResources/ProductPresentations/SEMIntroduction/tabid/398/Default.aspx>
- 71 Gaikovich, K.P. Deconvolution of scanning Auger microscopy and scanning electron microscopy images / K.P. Gaikovich, V.F. Dryakhlushin, D.E. Nikolichev // Phys. Low-Dim. Struct., - 2004. – Vol. 1/2. - P. 91.
- 72 Гайкович, К.П. Деконволюция изображений в сканирующей оже-микроскопии и в сканирующей электронной микроскопии / К.П. Гайкович, В.Ф. Дряхлушин, Д.Е. Николичев // Нано- и микросист. техника. – 2005. - №5. - С.30.
- 73 ISE-10. Sputter Ion Source. User's Guide. Version 1.1. - Taunnustein: Omicron Nanotechnology GmbH, 1997.
- 74 M.Menyhard, A.Barna J, J.P.Biersack et al. // J. Vac. Sci. Technol. A – 1995. – Vol. 13, N. 4. – P. 1999.
- 75 Zeigler, J.F. TRIM Code / J.F. Ziegler // IBM Corporation, NY: Yorktown Heights. Available at: <http://www.srim.org>.
- 76 Menyhard, J.M. Study of ion mixing during Auger depth profiling of Ge-Si multilayer system. II. Low ion energy (0.2-2keV) range / J.M. Menyhard, A. Barna, J.P. Biersack, K. Jarrendahl, J.-E. Sundgren. Vac. Sci. Technol. A – 1995. - Vol.13, N. 4. – P. 1999-2004.
- 77 Liao, X.Z. Strain relaxation by alloying effects in Ge islands grown on Si(001) / X. Z. Liao, J. Zou, D. J. H. Cockayne, J. Qin, Z. M. Jiang, and X. Wang, R. Leon // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60, N 10. – P 15605-15608.
- 78 Megliorato, M.A. Optimization of the optical emission of bilayers of quantum dots / M.A. Megliorato, P. Navaretti, D.J. Norris, S.L. Liew, A.G. Cullis, H-Y. Liu, M.J. Steer, M. Hopkinson // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc.Int.Conf. Cambridge, UK, March 31 – April 5. 2003. - P. 99-102
- 79 Lang, C. Alloyed Ge(Si)/Si(001) islands: The composition profile and shape transformation / C. Lang, D. J. H. Cockayne, D. Nguyen-Mahn // Phys. Rev. B. -2005. – Vol. 72, N. 15, - P. 155328
- 80 Максимов, Г.А. Фотоэлектрические свойства и электролюминесценция p – i – n диодов на основе гетероструктур с самоорганизованными нанокластерами GeSi/Si / Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Д.О. Филатов, М.В. Круглова, С.В. Морозов, Д.Ю. Ремизов, Д.Е. Николичев, В.Г. Шенгуров // ФТТ. - 2005. - Т. 47, В. 1. - С. 26.
- 81 Maximov G.A. Composition Analysis of Single GeSi/Si Nanoclusters by Scanning Auger Microscopy / G.A. Maximov, Z.F.Krasil'nik, A.V.Novikov, V.G.Shengurov, D.O.Filatov. D.E.Nikolitchev, V.F.Dryakhlushin, K.P.Gaikovich. // Nanophysics, Nanoclusters, and Nanodevices, Ed. by Kimberly S. Gehar. Nova Science, New York, - 2006 - P. 87-123.