

5. Устройство получения углеродных нанотрубок по п. 1, отличающееся тем, что узел очистки металлических пластин 13 выполнен в виде блока скребков, расположенных между металлическими пластинами дискообразной формы вдоль их радиуса.

6. Устройство получения углеродных нанотрубок по п. 1 и 5, отличающееся тем, что блок скребков скреплен с блоком вывода углеродного продукта 10 и снабжен газовыми форсунками, подключенными к узлу подачи технологического газа 3.

7. Устройство получения углеродных нанотрубок по п. 1 отличающееся тем, что устройство модификации углеродного продукта 14 выполнено в виде полости в нижней части герметичного корпуса 8 между узлом синтеза 9 и контейнером углеродных нанотрубок 5, причем в стенках полости вмонтированы газовые форсунки, соединенные с узлом подачи технологического газа 3 через электронагреватель.

Существенно, что в обоих устройствах наряду с материальным продуктом (фуллерены, нанотрубки) благодаря использованию принципов синтеза функциональной диагностики и адаптивного управления получен дополнительный интеллектуальный продукт – информация о режимах технологического процесса, о свойствах сырья и конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Устройство для получения фуллеренов и сепаратор углеродных продуктов / С. В. Адашкевич, П. Джурко, А. С. Дрозд, В. Ю. Мошенников, В. Б. Никитенок, В. Ф. Стельмах, Э. М. Шпилевский. Патент на полезную модель № 79 опубл. 30.12.1999 г. Приоритет от 29.04.99 г.

2. Получение углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления / С. А. Жданок, И. Ф. Буяков, А. П. Чернухо, А. В. Крауклис, А. Е. Шашков, А. П. Солнцев // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. Минск: Технопринт, 2002. С. 151-152.

3. United States Patent № 5227038. July 13. 1993. Smalley et al.

4. Kroto H., Heath J., O'Brien S., Curl R., Smalley R. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.

5. Ken-ichi Y., Shigeaki K // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61(23). P. 2782.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК SiGe СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

В. А. Зайков, А. Г. Новиков, О. Ю. Наливайко,
П. И. Гайдук, В. М. Борисевич

Белорусский государственный университет, zaikov@bsu.by

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно проводятся исследования новых приборов памяти, использующих в качестве элементов хранения заряда нанокристаллы Si или Ge, внедренные в подзатворный диэлектрик МОП транзисторов. Создание таких приборов требует хорошо отработанной технологии осаждения тонких однородных слоев SiGe сплавов. Обычно для получения таких структур используют методы молекулярно-лучевой эпитаксии, химического осаждения из газовой фазы в высоком вакууме [1, 2]. Вместе с тем ведется постоянный поиск и разработка новых методов формирования наноразмерных слоев, в том числе совместимых с традиционными технологиями СБИС.

Для осаждения слоев SiGe наряду с методом МЛЭ предложено использовать также более технологичный метод химического парогазового осаждения при пониженном давлении (LPCVD). Во-первых, наряду с осаждением двухслойной структуры Si + Ge можно осаждать сплавы SiGe с низкой концентрацией атомов Ge. При этом определение оптимального композиционного состава сплавов SiGe является одной из основных задач. Во-вторых, при оксидировании и последующем отжиге верхнего слоя SiGe происходит сегрегационное отеснение атомов Ge фронтом оксидирования, что приводит к последовательному получению сначала тонкого сплошного слоя сплава SiGe, а затем слоя нанокластеров Ge на границе раздела между поверхностным и внутренним оксидом. Закономерности процессов окисления поликристаллических пленок во многом определяются диффузией кислорода по границам зерен и соответственно зависят от структуры исходных слоев. В связи с чем определению композиционного состава исходных слоев, контролю толщины пленок, а также определению структуры осаждаемых пленок SiGe необходимо уделять значительное внимание.

В работе изучено влияние условий осаждения на структурно-фазовое состояние пленок SiGe сплавов, их толщину и композиционный состав.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовались кремниевые пластины диаметром 100 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 Ом·см (КДБ12), легированные бором, а также пластины диаметром 100 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 4.5 Ом·см (КЭФ-4.5), легированные фосфором. В экспериментах использовались 100 % моносилан и 5 % смесь моногермана с водородом классификации ОСЧ. На первой стадии на пластинах выращивался термический оксид кремния толщиной 30 нм. Далее проводилось осаждение пленок поликристаллического кремния в изотермической зоне горизонтального реактора пониженного давления с горячими стенками «Изотрон 4-150» при температуре 450÷620 °С. Температурный профиль поддерживался с точностью ±1 °С.

Рабочее давление изменялось в пределах 24–35 Па. Величина потока моносилана составляла $7,0 \pm 0,1$ л/ч ($115 \text{ см}^3/\text{мин}$), а объемное соотношение между потоком моногермана и моносилана изменялось от 100/0–100/1.4. Моносилан и моногерман в водороде подавались в реактор со стороны загрузки по отдельным трубопроводам. Для заполнения и продувки реактора использовался азот, очищенный с помощью установки финишной очистки газов КФОГ-3. Для сведения к минимуму погрешностей в определении скорости роста пленок поликристаллического кремния из-за нелинейности в начальной стадии роста, время осаждения, как правило, было не менее 10 мин.

Анализ содержания и профиля распределения примеси Ge в пленках $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводился методом резерфордского обратного рассеяния ионов He^+ в наклонной геометрии на ускорительном комплексе АН 2500. Исследование структуры, фазовых превращений в пленках, размера зерна (кристаллита) проводили при помощи просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе ЭМ-125 в режимах «на просвет» и микродифракции.

Рис. 1. Спектры РФР от образца SiGe сплава толщиной 120 нм осаждемого при температуре 20 °С и остыве газовой смеси (100/0 ф). На вставке приведены профили распределения Ge по глубине, полученные при соответствующем ксерри-сигнальном спектре

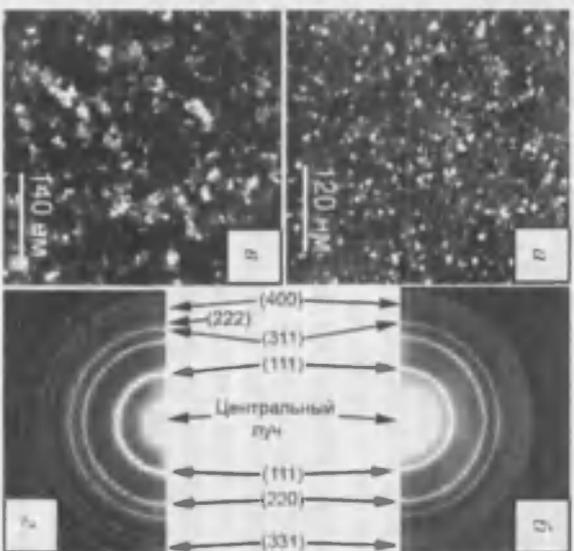


Рис. 2. Температурные ТЭМ-микрофотографии (а, б) и соответствующие дифракционные картины (в, г) полученные от пленок Si_{1-x}Ge_x слоя, осаждаемых на оксидированные пластины (001)-кристаллы при температуре 520 °С до толщины 10 нм (а, б) или 80 нм (в, г). Максимальная концентрация атомов Ge в слое достигала 14 ат. % (а, б) или 20 ат. % (в, г)

тельного анализа содержания Ge в пленках Si_{1-x}Ge_x разной толщины, полученных при одинаковом соотношении потоков GeH₄/SiH₄, обнаружено уменьшение содержания Ge при уменьшении толщины пленки.

Полученные закономерности изменения содержания Ge от условий осаждения, по-видимому, связаны с процессами адсорбции мономеров, сегрегации Ge и изменением коэффициента ветривания Ge в растущую пленку. На начальном этапе роста происходит адсорбция и пиролиз молекул моносилана на поверхности оксида кремния, в то время как пиролиз молекул мономеров не происходит. После образования островков кремния на них начинает параллельную адсорбцию и пиролиз молекул мономеров и моносилана. Так как на начальной стадии роста пленки кремния пленка не является сплошной, сегрегации германия на поверхности растущей пленки не наблюдается. После образования сплошного слоя, которое происходит при толщине пленки кремния около 20 нм [3, 4], вся поверхность растущей пленки становится доступной для адсорбции как моносилана, так и мономеров. При дальнейшем увеличении толщи-

ны осаждаемой пленки содержание Ge быстро приближается к максимальному значению, а профиль становится практически однородным.

Результаты анализа структуры пленок представлены на рис. 2, 4. Как видно из полученных данных, низкотемпературное (ниже 560 °С) осаждение слоев при использовании состава газовой смеси (СГС) $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4 = 100/0$ (без добавления германий-содержащего газа) приводит к формированию аморфных нелегированных пленок кремния.

Это хорошо согласуется с известными данными исследований осаждения поликристаллического кремния в типичных реакторах CVD пониженного давления [3]. Однако, как это следует из анализа данных исследований, добавление уже небольшого количества моногермана в реакционную смесь приводит к сильному смещению пороговой границы образования поликристаллического материала в область более низких температур. Аналогичный вывод был сделан и в работе [4], где показано, что образование аморфных пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, содержащих 15 % германия, происходит при температурах ниже 500 °С, а пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, содержащих 25 % германия – при температурах около 400 °С. Понижение температуры роста до 450–500 °С позволило проследить температурную зависимость формирования поликристаллического материала вблизи порога аморфизации. В частности, при температуре осаждения 520 °С были получены пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием германия от 14 до 22 %, имеющие поликристаллическое строение без признаков содержания аморфной фазы.

Наконец, весьма важный вывод о структурных перестройках в процессе роста SiGe-сплавов следует из анализа контраста микроскопических изображений и дифракционных картин, полученных от более толстых пленок. В частности, обнаружено, что темнопольные ПЭМ изображения, полученные от толстых пленок (рис. 2, в, г), содержат светлые пятна, имеющие самоорганизованную внутреннюю структуру в виде кристаллографически ориентированных и пространственно упорядоченных стержней и ламелей, пересекающих наиболее крупные зерна. Микродифракционные картины,

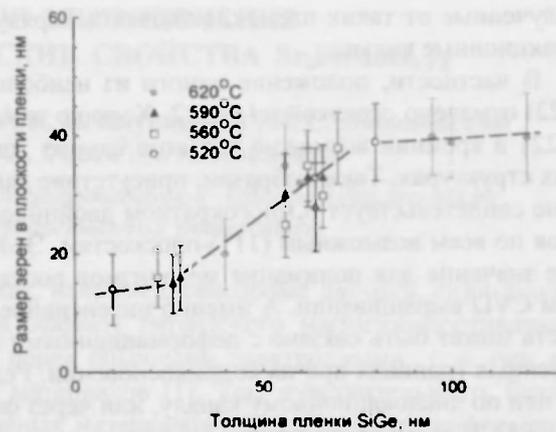


Рис. 3. Зависимость размера зерен поликристаллических пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ – слоев в плоскости, параллельной поверхности, от толщины пленки



Рис. 4. Темнопольная ПЭМ микрофотография в поперечном сечении в кольце Ge (111) структуры SiO_2/SiGe , обладающей столбчатой структурой

полученные от таких пленок, включают, наряду с разрешенными, запрещенные дифракционные кольца.

В частности, положение одного из наиболее интенсивных запрещенных колец (222) отмечено стрелкой на рис. 2. Хорошо известно, что появление рефлексов типа {222} в кремнии возможно только в случае двойной дифракции на sdвойникованных структурах. Таким образом, присутствие данного кольца на дифракционной картине свидетельствует о многократном двойниковании внутри поликристаллического слоя по всем возможным (111)-плоскостям. Этот результат имеет существенно важное значение для понимания механизмов роста SiGe пленок при низкотемпературном CVD выращивании. А именно интенсивное двойникование зерен в процессе их роста может быть связано с деформационными процессами, возникающими на межзеренных границах при их соприкосновении. Релаксация таких деформаций возможна или по дислокационному каналу, или через формирование двойников. Как известно, в ГЦК кристаллах возникновение микродвойников имеет сравнительно низкую энергию активации и происходит при достаточно низких температурах.

Таким образом, учитывая все вышеизложенные результаты исследований, можно предположить, что отдельные зерна, после их зарождения, быстро увеличиваются в размере и в некоторый момент начинают соприкасаться, что приводит к автоматическому самоограничению их роста в поперечном направлении. Как следствие, рост зерен в поперечном направлении имеет ярко выраженную немонотонную зависимость при увеличении толщины пленки, что подтверждается данными, приведенными на рис. 3. Вместе с тем самоограничение роста зерен в плоскости пленки не лимитирует их рост в направлении, перпендикулярном пленке. Поэтому выращиваемые пленки постепенно приобретают столбчатую структуру. Как следует из рис. 3, переход к столбчатой структуре происходит в области толщин 30–50 нм.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РОР и ПЭМ установлено, что при добавлении моногермана в реакционную смесь скорость осаждения $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ возрастает по сравнению со скоростью осаждения нелегированного поликристаллического кремния. Содержание Ge в пленке монотонно возрастает с увеличением соотношения потоков $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$. Увеличение температуры осаждения приводит к снижению содержания Ge в осаждаемой пленке. С целью получения тонких пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ целесообразно уменьшить температуру осаждения, по крайней мере до 560 °С. Методом резерфордовского обратного рассеяния установлено, что при использовании температуры подложки 560 °С, соотношения потоков $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$ порядка 0.002 происходит осаждение на туннельный оксид тонких, сплошных пленок SiGe толщиной 22 нм, с концентрацией Ge 4.5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tiwari S., Rana F., Hanafi H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 1377–1379.*
2. *Kanjilal A., Hansen J. L., Gaiduk P. I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 1212–1214.*
3. *Турцевич А. С., Наливайко О. Ю., Ануфриев Л. П. // Вакуумная техника и технология. 2006. Т. 16. № 2. С. 163–167.*
4. *Saraswat K. C., King T.-J. // Патент США № 5850818. МКИ H01L 29/04. Опубл. 5.10.1993.*