

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА

---

*на правах рукописи*



ГОНЧАРОВА Лидия Михайловна

СУБЛИМАЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
СЛОЕВ В МИКРОРАЗМЕРНЫХ РОСТОВЫХ ЯЧЕЙКАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Чеботарев С.Н.

Новочеркасск – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ.....	11
1.1 Оптические кремниевые гомо- и гетероструктуры.....	11
1.1.1 Гомоэпитаксиальные слои кремния.....	11
1.1.2 Гетероструктуры кремний-германий.....	14
1.1.3 Кремний-эрбиевые структуры.....	19
1.2 Технологические методы выращивания полупроводников.....	22
1.2.1 Молекулярно-пучковая эпитаксия.....	22
1.2.2 Осаждение из газовой фазы.....	23
1.2.3 Зонная сублимационная перекристаллизация.....	26
1.3 Состояние исследований в области сублимационной кристаллизации.....	27
1.3.1 Зонная сублимационная кристаллизация.....	27
1.3.2 Модели кинетики сублимационной кристаллизации.....	27
1.3.3 Возможности сублимационной кристаллизации.....	30
1.4 Выводы по главе 1.....	32
2. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СУБЛИМАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	34
2.1 Допущения и уравнения модели.....	34
2.2 Моделирование зон различной геометрии.....	39
2.2.1 Плоская микроячейка.....	39
2.2.2 Цилиндрическая микроячейка.....	44
2.2.3 Микроячейка сложной конфигурации.....	48
2.2.4 Микроячейка дискретного типа.....	51
2.3 Температурные и краевые эффекты.....	54
2.3.1 Температурная зависимость массопереноса.....	55
2.3.2 Краевые эффекты.....	56
2.4 Выводы по главе 2.....	58

3 АППАРАТУРНОЕ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ.....	60
3.1 Ростовое оборудование.....	60
3.1.1 Вакуумная установка.....	60
3.1.2 Технологическая оснастка.....	62
3.1.3 Материалы.....	65
3.1.4 Контроль температурных режимов.....	67
3.2 Методики характеристики образцов.....	69
3.2.1 Зондовая микроскопия.....	69
3.2.2 Дифракционные методы и фотолюминесценция.....	71
3.3 Выводы по главе 3.....	72
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУБЛИМАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	74
4.1 Эпитаксия кремниевых слоев.....	74
4.1.1 Кинетика процесса.....	74
4.1.2 Структурное совершенство.....	78
4.2 Сублимационная металлизация.....	80
4.2.1 Защитные покрытия из тугоплавких металлов.....	80
4.2.2 Улучшение характеристик термической оснастки.....	85
4.3 Кремний-германиевые гетероструктуры.....	87
4.3.1 Шероховатость и дефектность.....	87
4.3.2 Упругие напряжения на гетерогранице.....	89
4.4 Легирование кремния эрбиевыми комплексами.....	91
4.4.1 Структурные свойства кремний-эрбиевых композиций...	91
4.4.2 Спектральные свойства.....	94
4.5 Выводы по главе 4.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень проработанности темы

Развитие физики конденсированного состояния, полупроводникового материаловедения, электроники и фотоники обусловлено совершенствованием технологических методов получения новых материалов [1] и совершенствованием их свойств [2] путем использования многослойных композиций [3], квантовых эффектов [4] и управляемого легирования [5]. Одним из перспективных направлений развития оптоэлектроники является переход от традиционных оптоэлектронных гетероструктур АЗВ5 к кремниевым материалам [6]. Выбор кремния обусловлен его широким распространением при производстве изделий классической электроники [7] и солнечной энергетики [8]. Однако, кремний является непрямозонным полупроводником, что существенным образом подавляет его излучательную способность при электронно-дырочной рекомбинации [9]. В этой связи кремний долгое время не относился к оптическим материалам. Ситуация начала меняться после получения наноразмерных гетероструктур «кремний-германий» с квантовыми ямами [10] и точками [11], а также кремниевым структурам, легированных эрбием [12]. Результаты этих и аналогичных работ показали возможность создания интегрированных кремниевых оптических устройств, способных работать на длине волны 1,54 мкм [13], которая соответствует максимуму прозрачности наиболее распространенных оптоволоконных кварцевых коммуникационных линий [14].

Общепризнанной технологией выращивания гетероструктур является молекулярно-пучковая эпитаксия [15], позволяющая получить достаточно совершенные приборные структуры GeSi [16] и Si:Er [17]. Отдельными причинами недостаточного массового производства светоизлучающих структур на основе кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии являются малые коэффициенты переноса ростового вещества и активных

примесей, а также проблематичное выращивание равномерных слоев на подложках большого диаметра [18].

Указанные причины обуславливают развитие альтернативных технологий получения оптоэлектронных кремниевых структур. Одной из возможных разновидностей молекулярно-пучковой эпитаксии является сублимационная кристаллизация при близком расстоянии источника и подложки. Ранее были исследованы простейшие варианты кристаллизации простейших материалов в ростовой зоне, образованной соосными пластинами и предложены две модели массопереноса: зеркальная и диффузионная [19]. Показано, что использование сублимационного источника позволяет повысить чистоту процесса, а также защитить ростовую зону от внедрения фоновых примесей из остаточной вакуумной среды камеры ростовой установки [20].

Основываясь на анализе литературы, отметим, что универсальный теоретический подход к моделированию массопереноса при сублимационной кристаллизации, применимый к различным источникам вещества при варьировании геометрии ростовой ячейки и температуры, не разработан. Кроме того, систематические исследования сублимационной кристаллизации полупроводников (кремния, германия), металлов (молибдена, эрбия) на подложки кремния, графита, молибдена различной конфигурации не проводились. Для решения обозначенных задач необходимо разработать аппаратное оформление и методики экспериментальных исследований металлических и полупроводниковых слоев. Совокупность обозначенных проблем и составила предмет диссертационного исследования.

**Цель диссертационной работы** состоит в изучении физических закономерностей сублимационной кристаллизации полупроводниковых и металлических слоев в условиях вакуумной микроячейки различной конфигурации и исследовании их свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести теоретический анализ кинетики массопереноса полупроводников и металлов при кристаллизации из сублимирующихся источников в условиях микроразмерной ростовой ячейки различной геометрической формы с учетом потерь вещества и переотражения атомов.

2. Создать лабораторную методику получения и исследования особенностей сублимационной кристаллизации полупроводников и металлов с образованием моно- и гетероструктур.

3. Экспериментально исследовать кинетику массопереноса кремния, германия, молибдена, эрбия в ростовых микроячейках плоской, цилиндрической, рельефной форм при различных размерах вакуумной зоны, температурах источника и подложки, перепадах температур на границах зоны.

4. Исследовать морфологию поверхности, основные типы дефектов, люминесцентные свойства структур, выращенных сублимационным методом.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Моноэпитаксию кристаллических слоев кремния на подложках кремния с кристаллографической ориентацией (100) в условиях микроразмерной сублимационной ростовой зоны необходимо проводить при температурах 1575 - 1625 К, скачке температуры между источником и подложкой 220 – 250 К, толщинах микроячейки 70 – 100 мкм.

2. В узкой краевой области кремниевой подложки ( $0,95 < R < 1$ ) формируются дефекты упаковки, что обусловлено наличием остаточных оксидных пленок, а также сфероидные металлосодержащие объекты  $W(\text{Si}) > 95\%$ ,  $W(\text{Fe}) = 3\%$ ,  $W(\text{Cr}) = 1\%$ ,  $W(\text{Ni}) < 0,5\%$ , образование которых стимулировано фоновыми примесями элементов технологической оснастки.

3. Уменьшение длины цилиндрической подложки с 30 до 10 см при сублимации молибдена приводит к возрастанию потерь ростового вещества и снижению интегральной скорости процесса на 1 мкм/ч. Сужение

цилиндрической вакуумной зоны с 1000 мкм до 500 мкм позволяет снизить краевой эффект потерь ростового вещества с 12% до 3%.

4. Двухстороннее сублимационное осаждение молибдена на графитовые подложки с прямоугольным рельефом при скорости 35 мкм/ч и толщине вакуумной микроячейки 100 мкм обеспечивает однородность слоя на внутренней стороне подложки толщиной 1 мм не хуже 7%.

5. Формирование направленных потоков в температурном интервале от 575 до 625 °С из гексагонально упорядоченных ячеек, механически высверленных в молибденовой пластине и заполненных германием, находящимся в жидкой фазе при близком расстоянии источника и подложки обеспечивает управляемое нанесение слоев германия на кремниевые подложки с шероховатостью поверхности не превышающей 1,7 нм. Повышение температуры до 750 – 800 °С приводит резкому ухудшению состояния поверхности с повышением шероховатости до 28 нм, что обусловлено образованием пронизывающих слоев дислокаций.

6. Сочетанием сублимационной кристаллизации с жидкофазной эпитаксии удастся провести управляемое легирование кремния примесями эрбия для этого необходимо сублимационным методом на молибденовой пластине при температуре подложки 1150-1175 °С, температуре источника 1230 – 1240 °С и скорости 115 – 120 мкм/ч нанести эрбиевый слой толщиной 15 – 60 мкм, затем молибденовые пластины с нанесенным слоем эрбия объединить в сэндвич-композицию и провести легирование кремния эрбия жидкофазной эпитаксией.

### **Научная новизна**

– разработана имитационная модель массопереноса при сублимационной кристаллизации в ростовых ячейках произвольной конфигурации, учитывающая температуры источника и подложки, толщину вакуумной зоны, поперечные размеры зоны, коэффициенты сублимации и конденсации;

– предложен способ расчета скорости процесса и распределение толщины слоя по поверхности подложки в условиях многократного переотражения от границ ростовой зоны;

– рассчитаны и экспериментально исследованы закономерности массопереноса в ростовых зонах различной геометрии: линейной, цилиндрической, с прямоугольным рельефом и дискретными источниками. Получены зависимости относительной скорости сублимационной кристаллизации и продольное распределение толщины слоя от линейных размеров ростовых микроячеек;

– исследована температурная зависимости массопереноса при сублимационной кристаллизации, а также изучены краевые эффекты, обусловленные снижением температуры на границах ростовой зоны;

– определены и изучены основные типы дефектов, образующихся на краевых участках подложки при сублимационной кристаллизации.

### **Практическая значимость**

– разработан лабораторный способ выращивания низкодефектных монокристаллических слоев кремния в плоскопараллельных вакуумных микроячейках;

– предложена методика выращивания низкодефектных слоев германия на кремнии путем формирования направленных потоков из гексагонально упорядоченных ячеек, заполненных жидким германием при близком расстоянии источника и подложки;

– продемонстрированы возможности равномерной металлизации внутренней поверхности полых тел цилиндрической формы, используя резистивно нагреваемые сублимирующей проволочные источники, изготовленные из тугоплавких металлов.



– разработан комплексный двухстадийный способ выращивания слоев кремния, легированного эрбием, сочетающий сублимационную кристаллизацию с жидкофазной эпитаксией.

### **Личный вклад автора**

Постановка исследовательских задач, анализ и обсуждение полученных результатов проводился совместно с научным руководителем. Личный вклад автора состоит в разработке модели и проведению расчетов кинетики массопереноса и краевых эффектов в ростовых зонах различной геометрии, исследовании закономерностей кристаллизации кремниевых, германиевых, молибденовых и эрбиевых слоев, получении и измерении свойств и характеристик экспериментальных образцов, подготовке основных публикаций по тематике работы.

### **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием широкого спектра экспериментальных методов для изучения репрезентативной выборки образцов, применением моделей и теоретических подходов, согласующихся с результатами экспериментальных исследований и литературными данными в тех областях, где это сравнение допустимо. Достоверность подтверждается использованием предложенных разработок при проведении работ по гранту Российского фонда фундаментальных исследований (15-08-08263) и проекта в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки» №14.576.21.033.

### **Апробация результатов**

Результаты диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: SPb Open-2017, Санкт-Петербург, 3 – 6 апреля 2017 г., 7th Physics of Lead-free

Piezoactive and Related Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development): LFPM-2018, п. Лоо, 20 – 24 сентября 2018 г., 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: SPb Open-2018, Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля 2018 г., XXV международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»: ОСКС-2019, 22-28 сентября 2019 г., п. Агой, 8th Physics of Lead-free Piezoactive and Related Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development): LFPM-2018, п. Лоо, 25 – 27 сентября 2019 г., п. Лоо, 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: SPb Open-2019, Санкт-Петербург, 22 – 25 апреля 2019 г.

### **Публикации**

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 10 работах, из них 4 статьи ВАК и Scopus, 6 докладов конференций.

### **Структура диссертации**

Диссертация содержит введение, четыре главы, заключение, список цитированной литературы. Содержание диссертации изложено на 116 страницах, включая 51 рисунок. Список цитируемой литературы представлен 110 источниками.

# 1 МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

## 1.1 Оптические кремниевые гомо- и гетероструктуры

### 1.1.1 Гомоэпитаксиальные слои кремния

Осаждение слоев кремния на кремний, так называемая гомоэпитаксия, остается важной научной проблемой [21]. Наилучшие результаты по изучению гомоэпитаксии достигнуты методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Этот метод позволяет контролировать не только толщину слоя, но и профиль легирования при использовании допирующих примесей [22]. Получение совершенных эпитаксиальных слоев невозможно без предварительной очистки поверхности кремния. Основными загрязняющими примесями являются кислород и углерод, способствующие образованию на поверхности оксидов и карбидов соответственно. Карбид кремния обычно удаляют путем термического нагрева выше 1100 °С, в то время как оксид кремния удаляется при гораздо более низких температурах [23].

В литературе сообщается, что, помимо загрязняющих элементов, важнейшую роль играют температурные условия проведения процесса эпитаксии [24]. Слои, выращенные при комнатной температуре, согласно RHEED-изображению, представленному на рисунке 1.1,а, являются аморфными. Толщина выращенного слоя составляла 140 нм. Оже-спектроскопия показала, что в слое ярко выражен пик, связанный с наличием кислорода, что указывает на образование оксидного слоя, который инициировал, по-видимому, аморфизацию растущей пленки.

Получение слоев в среднем температурном диапазоне от 500 до 600 °С улучшило ситуацию, что сказалось на дифракционной картине в виде образования концентрических окружностей, как это видно из рисунка 1.1,б.

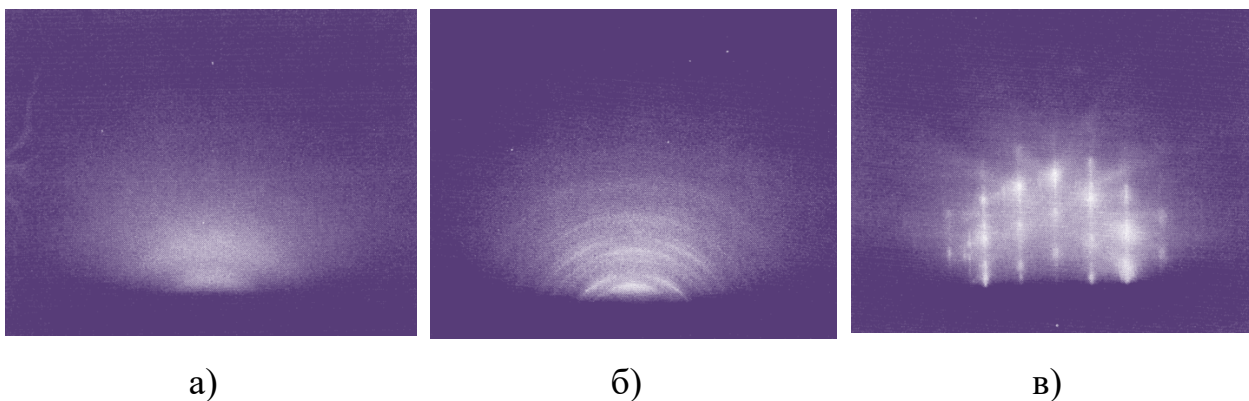


Рисунок 1.1 – Картины дифракции скользящих электронов

а) при комнатной температуре  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , б) при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в) при  $T = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$  [25]

Образование концентрических окружностей свидетельствует о формировании поликристаллических слоев. Температура подложки еще остается низкой для термического отжига оксида кремния и поверхность не становится атомарно чистой. Оже-спектроскопия отмечает снижение интенсивности пика кислорода в приповерхностном слое, что указывает на частичное уменьшение оксидного слоя.

Увеличение температуры поверхности кремния свыше  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводило к существенному изменению дифракционной картины – наблюдалось образование сверхструктуры  $7\times 7$ , которая является термически устойчивой [26]. На дифракционной картине имеется шум, связываемый с наличием остаточных загрязнений, которые, впрочем, не мешали образованию эпитаксиального слоя. Оже-исследования показали незначительное остаточное наличие кислорода. Наиболее вероятной реакцией термического разложения оксида кремния является [27]:



Второе слагаемое в этой реакции есть не что иное, как дополнительный вклад в растущий эпитаксиальный слой кремния. На рисунке 1.2,а показана экспериментальная зависимость интенсивности оже-пика кислорода от температуры подложки в диапазоне от  $25$  до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  при постоянном времени отжига, длившегося во всех опытах в течении  $5$  минут.

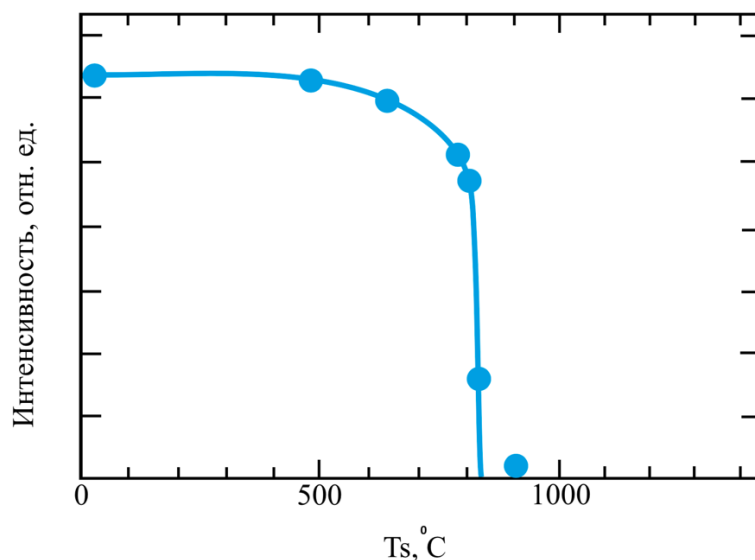


Рисунок 1.2 – Зависимость интенсивности оже-пика кислорода от температуры подложки кремния [28]

Из графика видно, что при рассмотренной температуре подложки в 680 °C кислород остается в приповерхностном слое в связанном виде SiO<sub>2</sub>, который практически полностью удаляется при температурах выше 850 °C. Сравнивая результаты исследования температурной зависимости разложения оксида кремния и данные, полученные при эпитаксии кремния на кремний, видно, что при температуре 680 °C формируется достаточно совершенная монокристаллическая пленка.

Это можно объяснить, с одной стороны, частичным принудительным термическим разложением оксида, а с другой стороны, встраиванием кремния согласно реакции (1) в растущий слой [29]. Иными словами, подложка очищается за счет термического разложения и встраивания разложившихся атомов в растущий слой.

Отразим описанные результаты в наглядном виде с помощью графика, представленного на рисунке 1.3. Кривая 1 соответствует аморфной пленке кремния, выращенной при комнатной температуре без предварительного отжига.

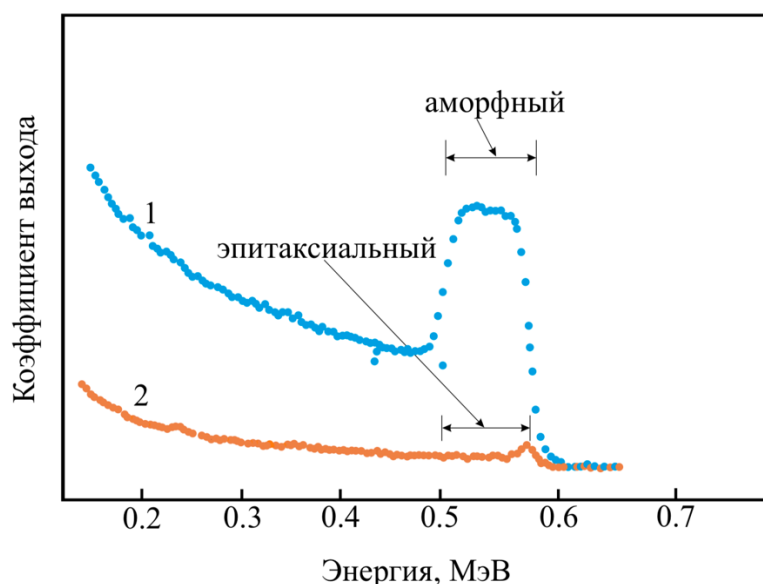


Рисунок 1.3 – Результаты исследования пленок кремния методом резерфордовского обратного рассеяния [30]

Кривая 2 отражает результаты исследования эпитаксиального слоя, полученного на подложке предварительно отожженной при температуре 1200 °С и температуре выращивания слоя, равной 680 °С. Пик на кривой 1 характеризует аморфный слой, который образовался по причине избыточного содержания кислорода в слое. Можно сказать, что при температурах осаждения в окрестности 680 °С и предварительным отжигом подложки при температурах выше 1000 °С удастся выращивать гомоэпитаксиальные слои кремния [31].

### 1.1.2 Гетероструктуры кремний-германий

Оптоэлектронными материалами являются, как правило, прямозонные полупроводники на основе системы АЗВ5, в которых носители заряда обладают высокой подвижностью [32]. Напротив, основу электронных устройств составляют кремниевые МОП-устройства [33]. Технологии изготовления оптических и электронных устройств являются не совместимыми. Важной научной и технологической задачей на современном

этапе становится преодоление существующих технологических барьеров и сближение методов получения оптических и электронных изделий. Значительные перспективы в этом отношении имеет гетеросистема на основе бинарной системы кремний-германий. Эта гетероструктура может быть реализована как в виде двухкомпонентного твердого раствора требуемого состава [34], так и в виде квантоворазмерных (квантовые ямы, квантовые точки) систем [35].

Чистый германий относится к непрямозонным материалам. Минимум зоны проводимости располагается в  $L$ -ветви с энергетической щелью 0,66 эВ. Прямозонная  $\Gamma$ -ветвь удалена от валентной зоны на 0,8 эВ. Разность энергий между минимумами  $L$ - и  $\Gamma$ -ветвей составляет всего 0,14 эВ [36]. Отметим, что в определенных условиях если бы осуществлялись переходы из валентной зоны в  $\Gamma$ -ветвь зоны проводимости, то происходило бы излучение фотонов с длиной волны 1,5 мкм, что, как уже отмечалось в начале этого раздела, наилучшим образом согласуется с существующими оптоволоконными каналами связи.

Отметим, что, формируя упругонапряженные слои германия, возможно приближение  $L$ -долины к валентной зоне, что переводит этот материал в класс прямозонных [37]. В упругонапряженных слоях наблюдается смещение обеих долин, как прямозонной так и не прямозонной, но смещение  $L$ -ветви больше, что и приводит к проявлению описанного эффекта по изменению типа зонной структуры. Упругие напряжения не только влияют на изменение зонной диаграммы, но и сказываются на увеличении подвижности носителей заряда, что создает условия для реализации оптоэлектронных приборов. Еще одним положительным фактором возникновения упругих напряжений является существенное увеличение коэффициента поглощения оптического излучения (в отдельных случаях на порядок) [38].

Легированные донорами упругонапряженные слои германия проявляют эффект насыщения  $L$ -ветви, что стимулирует инжекцию электронов в  $\Gamma$ -ветвь, как это схематически показано на рисунке 1.4. Электроны из  $\Gamma$ -зоны

рекомбинируют с дырками из валентной зоны, что приводит к образованию излучения, превышающего аналогичное излучения при непрямых переходах более, чем на четыре порядка [39].

Упругие напряжения в германии создаются естественным образом при формировании двухкомпонентного твердого раствора Si/Ge, в котором наблюдается рассогласование параметров кристаллической решетки на 4%. Допирование твердого раствора Si/Ge электронной или акцепторной примесью позволяет получить слой с требуемым типом проводимости.

Получение и исследование упругонапряженных твердых растворов кремний-германия началось в 40-х годах прошлого века. По-видимому, впервые твердый раствор из указанных материалов был выращен группой Штера [40]. Спустя десятилетие изучено влияние состава SiGe-раствора на зонную структуру, в частности, параметры решетки и ширину запрещенной зоны [41]. Полученные растворы являлись достаточно дефектными и их оптические и электрические свойства в дальнейшем неоднократно подвергались уточнению [42].

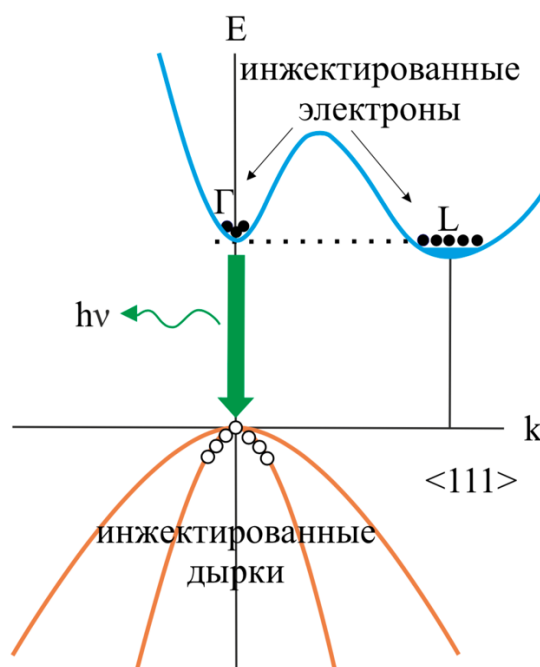


Рисунок 1.4 – Прямозонное излучение, стимулированное междолинной инжекцией в упругонапряженном германии



Более полувека назад начался переход к изучению кристаллизации тонких пленок SiGe в условиях жидкофазной эпитаксии и термического напыления [43]. Подробное изучение кристаллизации пленок этой системы проведено группой Василевской В.Н. (тонкие пленки) [44] и островковые наноструктуры – группа Александрова Л.Н. [45]. Систематические исследования выращивания упругонапряженных тонких пленок системы SiGe проведены в работе [46]. На рисунке 1.5 приведена взаимосвязь толщины слоя и остаточной деформации SiGe. Видно, что упругие напряжения могут реализовываться только в тонких нанометровых слоях. Упругонапряженные слои могут релаксировать либо через дислокации несоответствия [47], либо через образование островковых структур [48]. Дислокации несоответствия увеличивают дефектность пленок и повышают ее шероховатость.

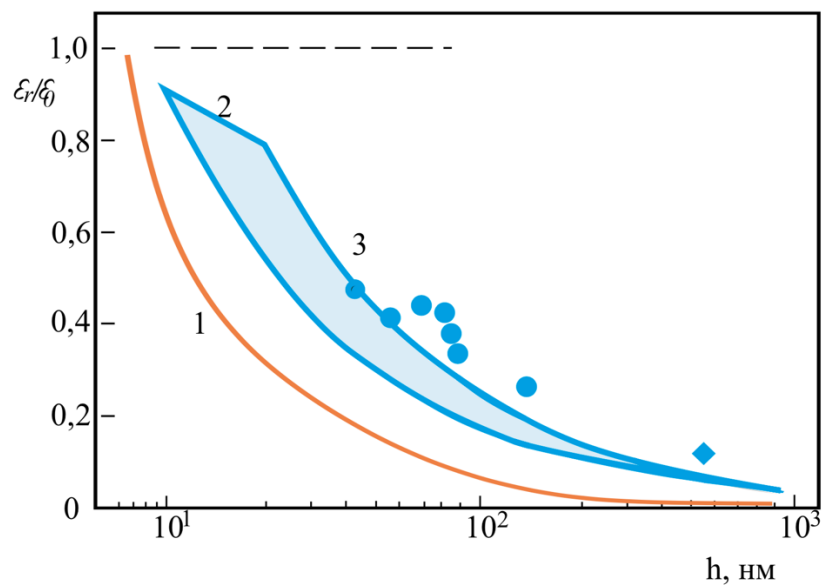


Рисунок 1.5 – Остаточные упругие напряжения при различных толщинах пленок SiGe [49]

Островковые структуры бывают пирамидальной формы hut-типа (без дислокаций) [50], которые при увеличении квазитолщины слоя перерастают в куполообразные dome-типа островки с дислокациями несоответствия [51]. Внешний вид hut- и dome-точке показан на рисунке 1.6. Заключительной стадией этого процесса является образование дефектной пленки [52].

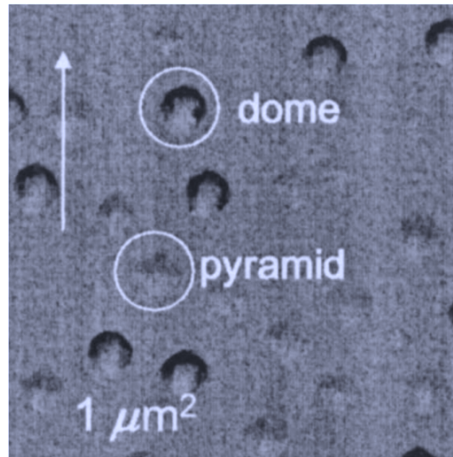


Рисунок 1.6 – Квантовые точки *hut*- и *dome*-типа [50]

Остановимся на основных экспериментальных результатах, касающихся получения квантовых точек германия на кремнии. Образование островковых структур происходит по механизму Странского-Крастанова через предварительное формирование смачивающего слоя [53]. Исследования трансформационных переходов от одного типа квантовых точек к другому проведено в статье [54]. Полученные авторами результаты наглядно обобщаются графиками, представленными на рисунке 1.7.

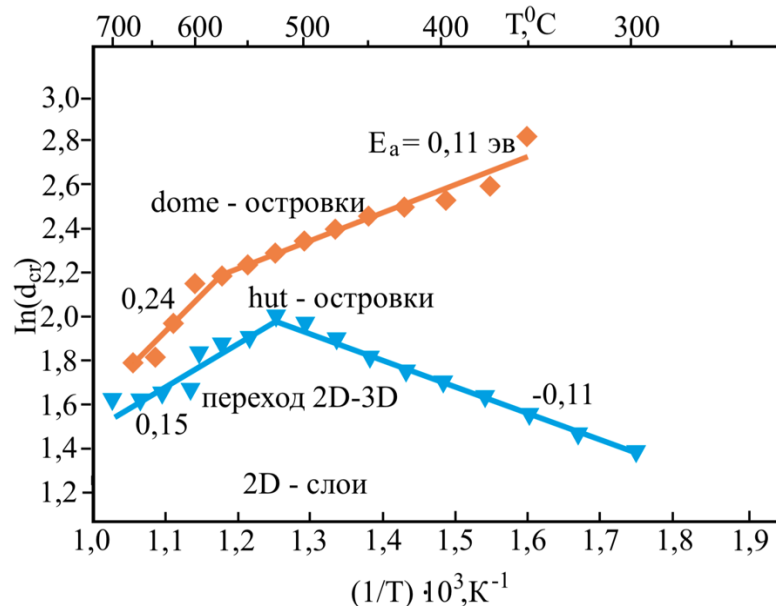


Рисунок 1.7 – Трансформационные переходы островковых структур SiGe [55]

Выявлена кинетика перерождения квантовых точек при различных температурных режимах молекулярно-пучковой эпитаксии. Получены области устойчивого образования пирамидальных квантовых точек *hut*-типа, пригодных для приборной реализации.

Отметим, что выявленные закономерности в большей мере относятся только к методу молекулярно-пучковой эпитаксии. Применение для целей получения упругонапряженных структур SiGe других технологических подходов требует дополнительных экспериментальных исследований.

### 1.3.3 Кремний-эрбиевые структуры

Непрямозонный кремний можно превратить в оптический материал, вводя легирующие примеси редкоземельных элементов [56]. Наиболее часто для этого используют эрбий. Ионы эрбия образуют незавершенную  $4f$ -электронную конфигурацию [57]. Это позволяет использовать ее для первоначального возбуждения с последующим возвращением в основное состояние [58]. Наличие эрбиевых включений позволяет инициировать инфракрасное излучение на длине волны 1,54 мкм, что достигается за счет оптических переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  [59]. Возбуждение ионов эрбия проводится оптическим излучением видимого или ближнего ИК-диапазона. Интенсивность вынужденной фотолюминесценции незначительна [60]. Увеличение сигнала можно достигнуть путем сильного легирования кремния примесями эрбия вплоть до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  [61].

Повышение эффективности излучения достигается внедрением ионов эрбия в кремниевую матрицу, когда наблюдается межзонная инициация переходов [62]. Показано, что в этом случае интенсивность фотолюминесценции значительно превышает интенсивность при оптической накачке [63]. Межзонное возбуждение ионов эрбия позволяет повысить эффективное сечение возбуждения на пять порядков в сравнении с прямым

возбуждением до уровня  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Основную роль в приросте фотолюминесценции играют неравновесные носители, образовавшиеся при межзонном возбуждении [64]. Облучение легированного эрбием кремния коротковолновыми фотонами приводит к образованию электронно-дырочных пар, которые в условиях невысоких температур образуют связанные экситоны [65]. Эти квазичастицы захватываются донорными примесными уровнями эрбия с энергией 20 – 390 мэВ и могут безызлучательно рекомбинировать путем передачи энергии электрону, находящемуся на примесном уровне [66]. Ион эрбия возвращается в основное состояние, создавая фотон с длиной волны 1,5 мкм. Таким образом, образование экситонов в системе Si:Er является неотъемлемой составляющей для инициации излучения.

На рисунке 1.8 показан вклад экситонной и эрбиевой составляющей в общее излучение. Эксперименты проводились при различных мощностях оптической накачки, создаваемой аргоновым лазером на длине волны 514 нм.

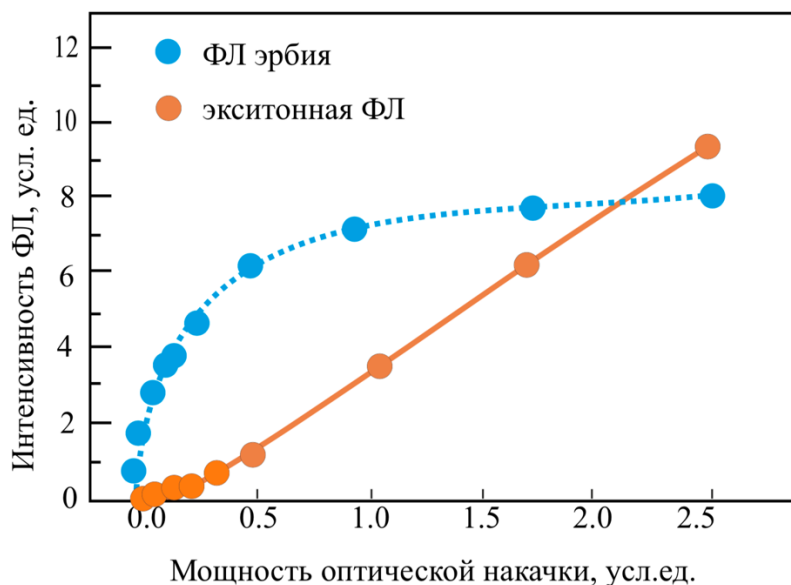


Рисунок 1.8 – Экситонный и эрбиевый вклад в фотолюминесценцию кремния, легированного эрбием [67]

Температура опытных образцов кремния, легированных эрбием, составляла 20 К. Фотолюминесценция ионов эрбия демонстрирует наличие области насыщения, в то время как экситонная составляющая при больших

плотностях внешнего излучения всегда возрастает практически по линейному закону. Дополнительным подтверждением экситонной природы фотолюминесценции ионов эрбия, внедренных в матрицу кремния, является влияние внешнего электрического поля на интенсивность излучения. Экситонная фотолюминесценция, как это следует из рисунка 1.9, подавляется электрическим полем, что можно объяснить вынужденным уходом экситонов с мелких примесных уровней за счет ударной ионизации. Освобожденные экситоны захватываются глубокими уровнями эрбия, усиливая этот тип фотолюминесценции.

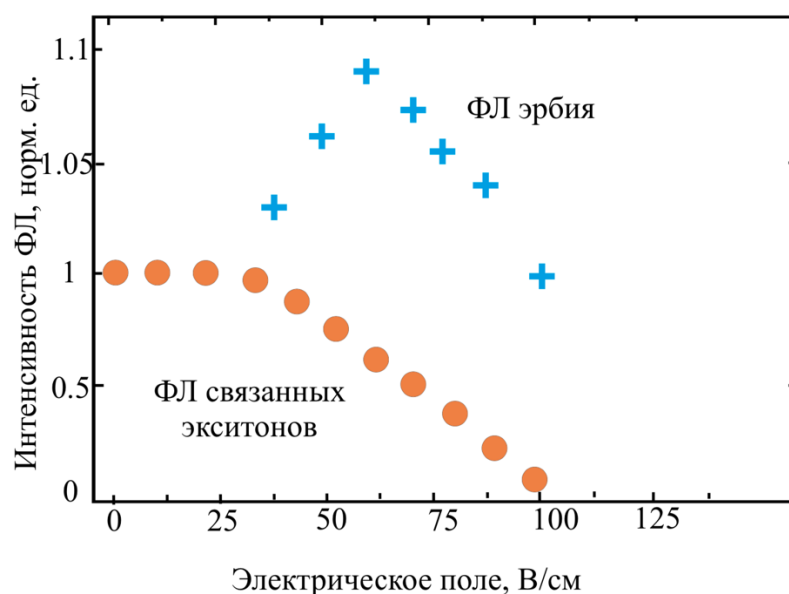


Рисунок 1.9 – Влияние электрического поля на экситонную и эрбиевую фотолюминесценцию [70]

Еще одним негативным фактором, снижающим интенсивность фотолюминесценции, является разрушение экситонов, а также их отрыв от примесных центров [68]. Оже-взаимодействие с носителями заряда может вызывать безызлучательные процессы, возвращающие ионы эрбия в основное состояние [69]. Описанные механизмы относятся к температурно-зависимым, что приводит к существенному (на несколько порядков) подавлению сигнала фотолюминесценции при рабочих температурах оптоэлектронных устройств.

Экситоны могут захватываться также на незербиевых примесных уровнях, относящихся к легирующим элементам, формирующих основной тип проводимости кремния, а также дефектах слоя. Отметим, что экситоны освобождаются с указанных уровней уже при низких температурах, что и делает эти процессы температурно-независимыми.

## 1.2 Технологические методы выращивания полупроводников

### 1.2.1 Молекулярно-пучковая эпитаксия

Получение тонких слоев и наноструктурированных материалов методом молекулярно-пучковой эпитаксии осуществляется из атомарных потоков [71]. Подложка, на которой производится рост слоя, поддерживается в определенных температурных условиях. Функциональные элементы ростового оборудования схематично представлены на рисунке 1.10.

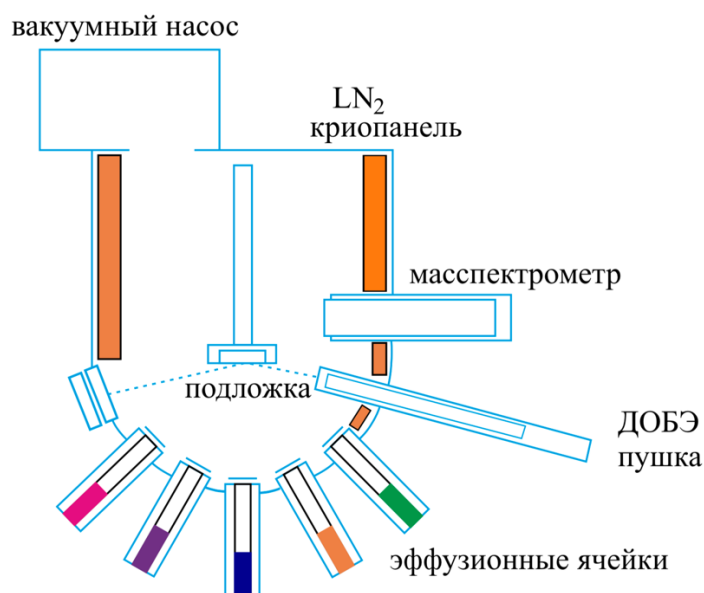


Рисунок 1.10 – Основные элементы молекулярно-пучковой эпитаксии

Скорость роста регулируется потоками из эффузионных ячеек, может плавно регулироваться и не превышает нескольких мкм/ч. Эта особенность делает молекулярно-пучковую эпитаксию прецизионным технологическим

процессом, нацеленным на получение нанометровых слоев с резкими гетерограницами. Остановка процесса осаждения производится блокированием ростового потока металлической задвижкой.

Уровень остаточного вакуума в ростовой камере достигает величин  $10^{-8}$  Па, что делает процесс осаждения сверхчистым. Механизм кристаллизации задается температурой подложки и контролируется в процессе роста методом дифракции быстрых скользящих электронов. Типичным результатом исследования поверхности с растущим слоем являются картины ДБЭ, приведенные на рисунке 1.1.

Метод молекулярно-пучковой эпитаксии позволил впервые вырастить совершенные монокристаллические слои при гомоэпитаксии [72], практически бездефектные гетероструктуры [73], нанослои [74] и квантовые точки [75]. Образование квантовых точек объясняется релаксацией упругих напряжений в тонких слоях, выращиваемых на подложках с незначительным различием параметров кристаллической решетки [76]. Управление составом и концентрацией легирующих примесей достигается применением системы эффузионных ячеек [77]. Метод молекулярно-пучковой эпитаксии получил весомое распространение в современной технологии производства изделий микро- и оптоэлектроники.

### **1.2.2 Осаждение из газовой фазы**

Метод осаждения из газовой фазы является наиболее массовым технологическим способом получения приборных структур в условиях промышленного производства [78], но, впрочем, уступает молекулярно-пучковой эпитаксии по прецизионности выращивания слоев [79]. Схематически особенности выращивания слоев и структур методом газофазного осаждения показаны на рисунке 1.11. В ростовую камеру подаются исходные вещества – прекурсоры. Подложка нагревается либо резистивно, либо используя инфракрасные нагреватели.

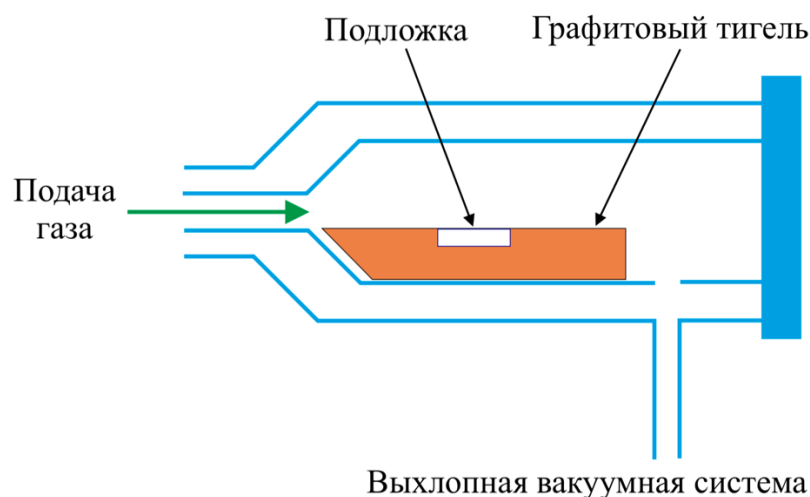


Рисунок 1.11 – Принцип осаждения пленок из газовой фазы

Газы прекурсоры подбираются таким образом, чтобы при разложении образовывался твердый осадок – растущий слой, а также газообразное вещество, принудительно удаляемое из ростовой зоны. В отличие от молекулярно-пучковой эпитаксии, газофазное осаждение имеет большее количество технологических параметров, таких как: форма ростовой камеры, парциальное давление вводимых газов-прекурсоров, общее давление в камере, температура подложки [80].

Получение описываемым методом кремниевых слоев реализуется при использовании четыреххлористого кремния –  $\text{SiCl}_4$  [81], для германиевых структур применяют  $\text{GeH}_4$  [82]. Температура подложки подбирается экспериментально, исходя из типа выращиваемого объекта. Для выращивания наноразмерных германиевых структур выбирают достаточно низкие температуры в пределах 300 – 500 °С. Формирование квантовых точек происходит, как и в случае молекулярно-пучковой технологии, по методу Странского-Крастанова, меняются только условиях доставки ростового вещества на поверхность [83]. Смачивающий слой германия на поверхности кремния достигает почти четырехмонослоев, а затем переходит в систему квантовых островков [84]. Отметим, что размеры, поверхностная плотность, а также тип формирующихся структур определяется как технологическими



параметрами (давление прекурсора, температура, скорость подачи), так и от предварительной подготовки подложки и ее кристаллографической ориентации [85]. При этом трансформационные переходы от пирамидальных (*hut*) квантовых точек к куполообразным (*dome*) точкам в общем-то не зависят от метода получения, а определяются возникающими упругими напряжениями. Поверхностная плотность, напротив, зависит от температуры. Снижением температуры удастся достигнуть условий, способствующих формированию массивов высокой плотности, что связывается с недостаточной поверхностной диффузией адатомов [86]. Исследование гомоэпитаксии германия в условиях газофазного осаждения показали, что возможно получение слоев с шероховатостью менее 3 нм, которая может быть еще снижена за счет дополнительного отжига [87].

### **1.2.3 Зонная сублимационная перекристаллизация**

Ростовое вещество, используемое для получения на поверхности подложки слоев, в методе молекулярно-пучковой эпитаксии получают испарением материала из эффузионной ячейки, в методе газофазного осаждения – путем термического разложения. Еще одним способом формирования ростового вещества является сублимация. Используя систему пластина-источник и пластина-подложка удаленных друг от друга на расстояние меньше их планарных размеров, получим разновидность метода конденсации из газообразной фазы, который получил название зонной сублимационной перекристаллизации [88]. Сущность этого процесса становится понятной из рисунка 1.12.

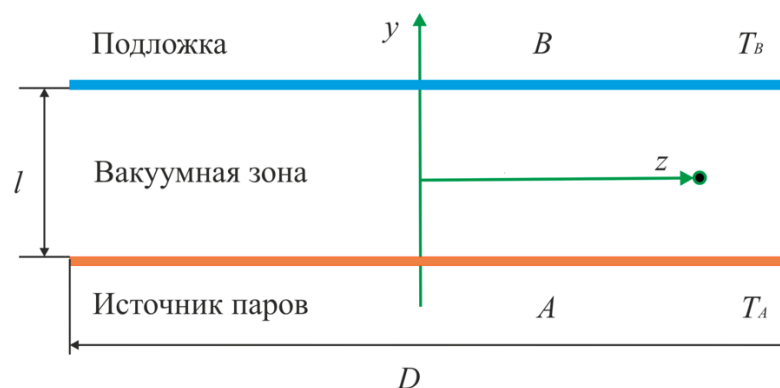


Рисунок 1.12 – Зонная сублимационная перекристаллизация

Температура источника  $T_A$  выбирается таким образом, чтобы создавать необходимую скорость сублимации материала. Температура подложки не может меняться произвольно и зависит от температуры источника, но может меняться толщиной зазора между пластинами. В ростовой зоне при условии, что размеры пластин ( $D$ ) гораздо больше расстояния ( $l$ ) между ними ( $D \gg l$ ) и внутри создан такой уровень вакуума, что длина свободного пробега сублимированных молекул ( $\lambda$ ) становится намного больше зазора  $l$  ( $\lambda \gg l$ ), наблюдается эффективное повышение вакуума.

Давление внутри микроячейки меньше давления в остальной части вакуумной камеры установки. Если температуры источника и подложки, выполненных из одинакового материала, равны, то наблюдается стационарная рекристаллизация слоев с частичной потерей вещества на границах пластин. При смене градиента температуры происходит изменение направления потока ростового вещества, происходит сублимация верхней пластины с осаждением на нижнюю. Преимуществами этого метода является возможность работы с подложками больших диаметров и эффективное повышение чистоты процесса за счет поглощения примесей на границе микроячейки [89].

## **1.3 Состояние исследований в области сублимационной кристаллизации**

### **1.3.1 Зонная сублимационная кристаллизация**

Исследования кристаллизации полупроводниковых материалов из сублимационных потоков при близком расположении источника и подложки ведутся более полувека [90]. В указанных экспериментальных условиях расстояние между пластинами составляло примерно четверть от их диаметра. Кристаллизация кремния из сублимационных потоков в условиях микроразмерной ячейки, по-видимому, впервые изучена в работах Новосибирских ученых [91], которые получили достаточно совершенные эпитаксиальные слои. Изучение массопереноса на пластинах 1,4 дюйма показало эффективное улучшение вакуума в ростовой зоне [92]. В работе [93] проведена перекристаллизация при толщине зоны, составляющей примерно 10% от диаметра пластины. Изучение закономерностей массопереноса при толщинах зоны менее 1% от диаметра пластин описано в статье [94].

Помимо температуры пластин еще одним технологическим параметром может выступать электрическое поле, образованное между пластинами. Изучение отдельных вопросов сублимационной кристаллизации проведено при использовании в качестве модельных материалов серебра, селена, кремния и эрбия [95]. Эффект защиты ростовой зоны от проникновения примесей из вакуумной камеры описан в статье [96].

### **1.3.2 Модели кинетики сублимационной кристаллизации**

Для количественного описания процессов переноса вещества между источником и подложкой из сублимирующегося источника на близкорасположенную подложку в литературе описаны три модели. Первая опирается на аналогию с лучистым теплообменом между

плоскопараллельными пластинами [97]. Достаточно часто эту модель называют интегральной. Вторая модель основывается на рассмотрении диффузионных потоков при исследовании массопереноса и, в связи с этим, именуется диффузионной [98]. Третья модель описывает движение отдельных атомов – начиная от сублимации с конкретного участка источника до конденсации в определенном месте подложки. Модель такого типа принято считать атомно-кинетической [99].

В интегральной модели описание массопереноса строится на расчете многократного переотражения сублимировавшихся атомов в плоской микроячейке. Рассматривая первичный и переотраженный потоки ростового вещества в ростовой ячейке простой геометрии с учетом коэффициентов сублимации и отражения, возможно получить аналитическое уравнение для описания массопереноса. В модели параметрами являются коэффициенты сублимации, отражения и переотражения атомов. Кроме того, проводится учет потоков, направленных за пределы ростовой зоны. Интегральная модель позволяет описать механизмы сублимационного массопереноса в ростовой ячейке простой формы, образованной двумя пластинами круглой формы. Полученные результаты способствуют пониманию общей картины массопереноса, но не могут быть использованы для описания локального массопереноса и экспериментально наблюдающейся неоднородности толщины растущих слоев. Иными словами, модель имеет достаточно существенные ограничения и может быть использована для однородных материалов источника и подложки.

Диффузионная модель основывается на решении дифференциальных уравнений, в которые входят коэффициенты двумерной «диффузии» в плоскости ростовой ячейки. Модель может быть использована исключительно для материалов с большими коэффициентами отражения атомов от поверхности источника и подложки, т.е. для тех случаев, когда возможна аналогия сублимационного массопереноса с двумерной диффузией. Аналогия становится более явной при наличии значительного градиента концентрации

между источником и подложкой, что возможно при значительном переотражении атомов. Вводя в модель коэффициенты отражения, а также указанные градиенты концентрации, составляется стационарное диффузионное уравнение. Граничные условия для его решения определяются исходными концентрациями вещества. В отличие от интегральной, диффузионная модель позволяет количественно описать перенос основного вещества источника и легколетучих примесей, растворенных в источнике или проникших в ростовую ячейку из рабочей камеры. Отметим, что, несмотря на расширение спектра материалов, диффузионная модель обладает одним, но существенным недостатком – модель применима только для описания массопереноса веществ с большими коэффициентами переотражения, близкими к единице. Объединение интегральной и диффузионной моделей позволило провести анализ массопереноса основного вещества и легколетучих примесей применительно к ростовой ячейке простейшей формы, образованной близкорасположенными соосными дисками «источник – подложка».

Атомно-кинетическая модель использует имитационные подходы для описания движения отдельных атомов. Используя генераторы случайных чисел, рассчитывается место сублимации атома на поверхности источника, задается направление движения этого атома, характер взаимодействия атома с подложкой, проявляющийся в возможности конденсации, отражения или вообще вылета за пределы ростовой ячейки. В зависимости от вида событий, формируется база данных о месте конденсации атома на подложке. Обобщая эти сведения о миллиардах атомов, получают информацию о профилях распределения слоя на подложке в зависимости от типа атома, температуры подложки и источника, геометрии ростовой зоны. Трудоемкость расчетной задачи определяется, в основном, формой зоны, коэффициентами сублимации и конденсации атомов на поверхности подложки. Описанный имитационный подход принципиально может быть использован для теоретического

исследования массопереноса как основного вещества, так и примесей в ростовой ячейке произвольной конфигурации.

### 1.3.3 Возможности сублимационной кристаллизации

При сублимационной кристаллизации используются источники, находящиеся в твердой фазе. Сублимирующиеся источники не требуют дополнительной оснастки (тиглей, распылителей, пушек), что способствует повышению чистоты процесса, не превнося в ростовую зону чужеродных элементов оснастки. Давление сублимационных паров твердых источников зависит от их температуры нагрева. Поток вещества, определяющий скорость роста слоев на подложке, лимитируется давлением паров и в случае, если это давление не значительно, то не могут быть обеспечены приемлемые скорости процесса. Кроме того, твердофазные источники изготавливаются из материалов, отличающихся температурами плавления, при превышении которых, процесс перестает быть сублимационным. Классическая сублимационная перекристаллизация может быть использована для работы только с материалами, обладающими достаточной высокой температурой плавления и значительным давлением собственных паров.

Проведем анализ некоторых материалов, которые имеют существенные перспективы для получения и легирования полупроводниковых слоев, и структур, выращенных сублимационным методом. В качестве критериев будем рассматривать температуру плавления и скорость сублимации, которая оценивалась с использованием выражения [100]:

$$V = \frac{P}{\rho} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (1.1)$$

где  $M$  – молярная масса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура источника,  $P$  – давление сублимационных паров,  $\rho$  – объемная плотность вещества.

Для полноты описания формула может быть дополнена коэффициентом сублимации, который, впрочем, для большинства чистых материалов практически равен единице. В качестве температуры, входящей в формулу (1.1) использовалась температура плавления, уменьшенная на 30 °С, что позволяет в экспериментальных условиях не допускать плавление пластины – источника. В качестве перспективных для проведения экспериментов были выбраны материалы, представленные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Материалы для оптоэлектроники

№	Название	Обозначение	Температура плавления, °С	Скорость, нм/мин
1	Висмут		270	$2,3 \cdot 10^{-4}$
2	Алюминий		660	$2,2 \cdot 10^{-3}$
3	Германий		940	$6,5 \cdot 10^{-1}$
4	Серебро		960	$1,0 \cdot 10^3$
5	Марганец		1240	$9,0 \cdot 10^5$
6	Бериллий		1280	$7,3 \cdot 10^4$
7	Кремний		1415	$5,8 \cdot 10^2$
8	Эрбий		1500	$7,2 \cdot 10^5$
9	Молибден		2620	$6,3 \cdot 10^3$
10	Вольфрам		3400	$2,0 \cdot 10^4$

Из представленной таблицы видно, что различие скоростей сублимации для выбранных материалов превышает девять порядков, в то время как температура плавления отличается всего лишь на порядок. На рисунке 1.13 отражено положение химических элементов на диаграмме «температура – скорость сублимации». Представленные вещества можно условно разделить на три категории: 1) низкотемпературные с низкими скоростями (Bi, Al), среднетемпературные с технологически приемлемыми скоростями (Ge, Si, Ag, Er), высокотемпературные с большими скоростями (Mo, W). Первая категория

веществ достаточно практически не может быть использована для выращивания слоев, но вполне подходит для проведения легирования.

Вторая группа веществ может быть использована как для выращивания слоев, так и, с некоторыми ограничениями, для легирования. Для сублимационной кристаллизации третьей группы веществ весьма трудно подобрать высокотемпературную оснастку и, следовательно, необходимо совмещать в едином технологическом цикле источник и его оснастку.

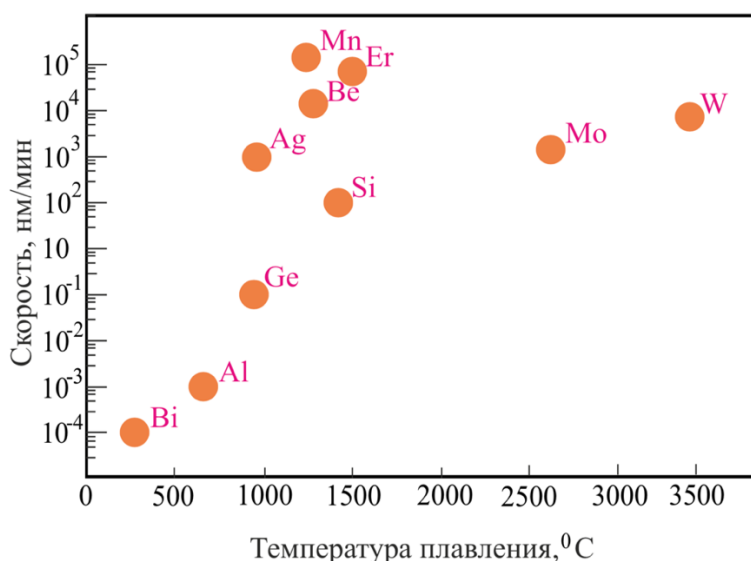


Рисунок 1.13 – Диаграмма «температура – скорость сублимации»

Описанные ограничения являются теми практическими задачами, которые необходимо преодолеть, чтобы разработать универсальный способ кристаллизации полупроводниковых слоев и структур, используя сублимационные потоки.

#### 1.4 Выводы по главе 1

1. Представлено обобщение современного состояния исследований в области кремниевой оптоэлектроники. Показаны значительные перспективы перехода оптоэлектроники на кремниевую основу, при использовании кремний-германиевых твердых слоев, квантово-размерных наноструктур и кремниевых слоев, легированных редкоземельными металлами. Слои SiGe при определенном уровне легирования способны проявлять прямозонные



свойства, превращая исходно непрямозонные материалы в оптически перспективные. Улучшение светоизлучения достигается также внедрением ионов редкоземельных металлов, например, эрбия в кремний за счет межзонной инициации переходов. Интенсивность фотолюминесценции при введении эрбиевых примесей может существенно возрасти.

2. Описаны технологические методы выращивания полупроводниковых слоев и квантово-размерных структур: молекулярно-пучковая эпитаксия, осаждение из газовой фазы, а также сублимационная кристаллизация. Молекулярно-пучковая эпитаксия обладает несомненным преимуществом в плане прецизионности управления фронтом роста и уровня легирования слоев и структур. При этом массовое производство этим методом сдерживается по причине сложности и дороговизны технологического оборудования. При этом из литературных источников следует, что использование вакуумных зон микрометровых размеров, образованных близкорасположенными сублимирующимся источником и подложкой, позволяет создать хорошие вакуумные условия для роста эпитаксиальных слоев, а также обеспечивает возможность контролируемого легирования примесями.

3. Показано, что комплексное исследование процесса получения кремний-германиевых и кремний-эрбиевых структур в условиях сублимационной кристаллизации не проводилось. Кинетика массопереноса указанных веществ остается малоисследованной в условиях ростовой зоны сложной формы с учетом температурных факторов. Моделирование процессов также проведено достаточно разрозненно и с использованием различных подходов: интегрального, диффузионного и имитационного. Кроме того, проведение экспериментальных исследований требует соответствующего методического и аппаратного оформления. Комплекс обозначенных научных и технических проблем и являлся предметом нашего диссертационного исследования.

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СУБЛИМАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

### 2.1 Допущения и уравнения модели

Основными структурными элементами метода сублимационной кристаллизации являются источник (1) и подложка (2), которые в общем случае могут быть произвольной формы, как это показано на рисунке 2.1. Базовыми критериями, отличающими сублимационный метод является то, что толщина ростовой зоны (3) была намного меньше ее планарных размеров  $l_{max} \ll D_{max}$  и длины свободного пробега атомов  $l_{max} \ll \lambda$ . Температуры источника и подложки  $T_u$  и  $T_n$  должны, как это отмечалось в разделе 1.3, выбираться из условия, что скорости сублимации являются технологически приемлемыми и не превосходят температуры плавления материала, из которого изготовлен источник. Сублимированные атомы распространяются по направлению к подложке и могут в процессе транспорта покинуть ростовую зону, переместившись во внешнюю среду (4).

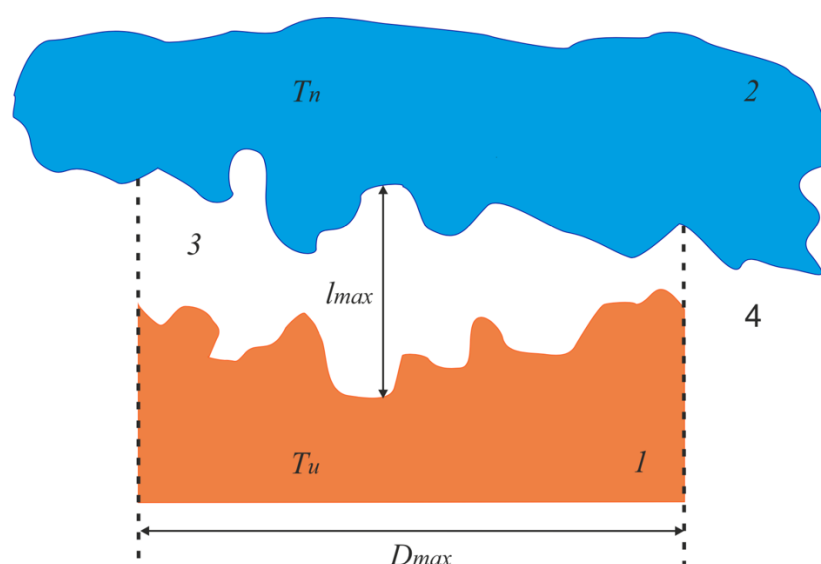


Рисунок 2.1 – Сублимационная кристаллизационная ячейка

В обзоре литературы отмечалось, что для описания кинетики сублимационной кристаллизации можно использовать три модели: интегральную, диффузионную и атомно-кинетическую. Первые две не являются универсальными, в то время как третий подход позволяет адаптировать его для моделирования массопереноса основного вещества и примесей в ростовой ячейке произвольной формы. Разрабатываемая модель основывается на описании сублимации, трансфера, потери и конденсации ростового вещества.

Количественный анализ массопереноса при сублимационной кристаллизации основывается на задании по определенному алгоритму локальных параметров, характеризующих процессы сублимации и конденсации в привязке к одному атому. Статистическое накопление сведений о единичных актах, характеризующих конкретный атом, позволяет рассчитать как кинетику процесса массопереноса, так и распределение толщин слоя на подложке заданной формы.

Массоперенос описывается в терминах плотности потока сублимированных атомов  $j$ , которая является векторной величиной и зависит от коэффициента сублимации  $\alpha$ , и функции распределения сублимированных атомов по направлениям. Плотность потока зависит от температуры источника и структуры поверхности. Для подсчета вектора плотности потока поверхность источника разбивается на элементарные ячейки. Разбиение можно проводить различными способами, но критерием выбора размеров ячеек на практике является сохранение однородности свойств в пределах ячейки и независимость результатов моделирования от дальнейшего уменьшения размера ячеек. Плотность потока атомов массы  $m$  из ячейки, нагретой до температуры  $T$  с давлением сублимационных паров  $p$  можно найти из уравнения Ленгмюра [101]:

$$j = \alpha [2\pi m k T]^{-0,5} p. \quad (2.1)$$

Давление паров носит активационный характер с энергией  $E$  и коэффициентом  $A$ :

$$p = A \exp\left[-E/kT\right]. \quad (2.2)$$

Обобщая сказанное, получаем, что каждой элементарной ячейке источника необходимо задать набор параметров: коэффициент сублимации  $\alpha$ , энергию активации  $E$  сублимации атома, температуру  $T$ , массу атома  $m$  и параметр экспоненциальной функции  $A$ . Объединяя выражения (2.1) и (2.2) получим, формулу для количества атомов, которые сублимируют из данной ячейки за время  $dt$ :

$$N_i = A_i \alpha_i [2\pi m k T]^{-0,5} \exp\left[-E_i/kT_i\right] dt \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) позволяет рассчитать количество сублимированных атомов из некоторой  $i$ -ячейки, т.е. модуль плотности потока. Однако, плотность потока является векторной величиной и для этого уравнения Ленгмюра недостаточно и используется экспериментально установленный косинусоидальный закон распределения атомов по направлениям. Схематически описываемое явление представлено на рисунке 2.2.

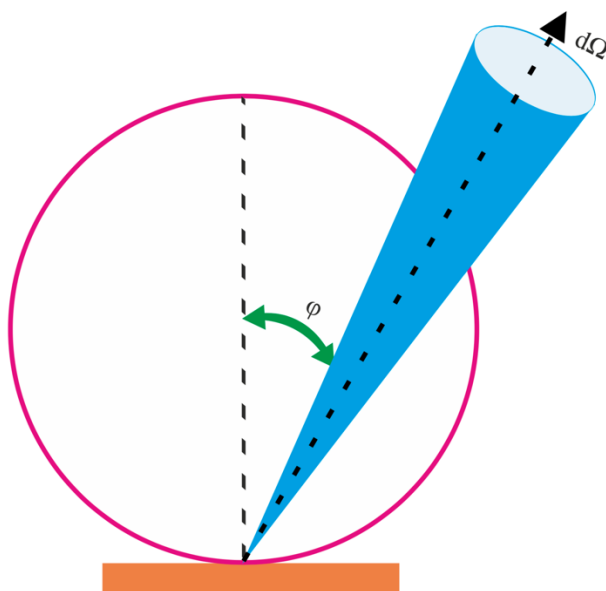


Рисунок 2.2 – К определению направления вылета атома

Для косинусоидального распределения количество атомов  $dN_i$ , попадающих внутрь телесного угла  $d\Omega$ , прямо пропорционально общему числу сублимированных атомов  $N_i$ , косинусу угла  $\theta$  (отсчитывается от нормали к поверхности ячейки) [102]:

$$dN_i = N_i \cos\theta \frac{d\Omega}{\pi} \quad (2.4)$$

Моделирование процесса сублимации с поверхности источника основывается на методе статистических испытаний [103]. Расчет строится, используя генератор случайных чисел. Поверхность источника делят на заданное (достаточно большое) число элементарных ячеек. Затем случайным образом выбирают некоторую элементарную ячейку, для которой существует вероятность сублимации  $W_i$ , устанавливаемая на основании уравнений (2.3) и (2.4) выражением:

$$W_i = \frac{N_i}{N_{max}} \frac{A_i \alpha_i [2\pi mkT]^{-0,5} \exp[-E_i/kT_i]}{A_{max} \alpha_{max} [2\pi mkT]^{-0,5} \exp[-E_i/kT_{max}]}, \quad (2.5)$$

Параметры с индексом *max* характеризуют элементарную ячейку, из которой наблюдается вылет наибольшее количество сублимированных атомов. Отметим, что выражение (2.5) в общем случае справедливо для произвольных поверхностей источника, имеющих неоднородное распределение поверхностной температуры. В указанное выражение входит коэффициент сублимации  $\alpha_i$ , который зависит от типа материала и состояния его поверхности. Для атомарно-гладких поверхностей монокристаллических источников этот коэффициент можно считать равным единице [104].

Использование понятия вероятности сублимации позволяет моделировать единичные акты сублимации, а также перейти к расчету кинетики. Таким образом, для выяснения сублимировался ли атом необходимо сгенерировать случайное число  $\varepsilon$  в интервале от 0 до 1 и сравнить его с вероятностью  $W_i$ . Если это число  $\varepsilon > W_i$ , то наблюдается сублимация атома, в противном случае  $\varepsilon < W_i$  – атом остался на источнике.

Повторяя многократно процедуру выбора элементарной ячейки на поверхности источника, с которого происходит сублимация атома, а также имитируя с помощью генератора случайных чисел процесс сублимации, возможно получить сведения о закономерностях сублимации. Конкретные алгоритмы, описывающие данную процедуру применительно к источникам различной конфигурации и состава, представлены в следующем разделе.

После сублимации атом движется по прямой, не претерпевая соударений с другими атомами. Это справедливо, так как длина свободного пробега атомов значительно превышает размеры ростовой ячейки. Наиболее удобным способом траектория движения атома задается с помощью двух углов: горизонтального  $\varphi \in [0, 2\pi]$  и вертикального  $\omega \in [0, \frac{\pi}{2}]$ . Горизонтальный угол задается равномерно распределенным генератором случайных чисел  $\varepsilon \in [0, 1]$ :

$$\varphi = 2\pi\varepsilon, \quad (2.6)$$

Вертикальный угол должен удовлетворять косинусоидальному закону распределения:

$$\omega = \pi - 2\arccos(\sqrt{1 - \varepsilon}), \quad (2.7)$$

Углы  $\varphi$  и  $\omega$  позволяют задать направление движения атома вдоль прямой, из некоторой точки на поверхности подложки, которая определяется по описанному выше методу. Место взаимодействия атома с подложкой находится путем решения системы уравнений, описывающих прямую  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{a}t$  (траектория движения) и поверхность подложки  $F(G)$ .

Атом, достигший поверхности подложки, может либо адсорбироваться, либо отразиться. Математически осаждение атома на подложке можно описать, вводя коэффициент конденсации  $\gamma$  и разыгрывая случайное число  $\varepsilon \in [0, 1]$  по аналогии с сублимацией. Только в случае конденсации необходимо сравнивать числа  $\gamma$  и  $\varepsilon$ . Если это случайное число меньше коэффициента конденсации  $\gamma < \varepsilon$ , то наблюдается поглощение атома. При обратном условии, атом считается отразившимся. Подложка также, как и источник,

предварительно разделена на отдельные дискретные области. Фиксируя количество конденсировавшихся в ячейке атомов  $N_i$ , получаем информацию о толщине слоя  $h_i$  в ячейке:

$$h_i = N_i \frac{M}{N_A \rho S}, \quad (2.8)$$

где  $M$  – молярная масса,  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – объемная плотность,  $S$  – площадь ячейки. Аналогично приросту толщины слоя на подложке рассчитывается уменьшение толщины источника  $h_j$ .

Описанная модель позволяет на основе атомно-кинетического подхода провести теоретическое исследование кинетики массопереноса при сублимационной кристаллизации в ростовой зоне произвольной формы и сложного температурного поля.

## 2.2 Моделирование зон различной геометрии

### 2.2.1 Плоская микроячейка

Рассмотрим плоскую микроячейку, образованную двумя соосными пластинами, которые нагреты до разной температуры. Источник и подложка имеют одинаковый радиус  $R$  и разделены расстоянием  $l$ . Общая схема моделируемого процесса приведена на рисунке 2.3.

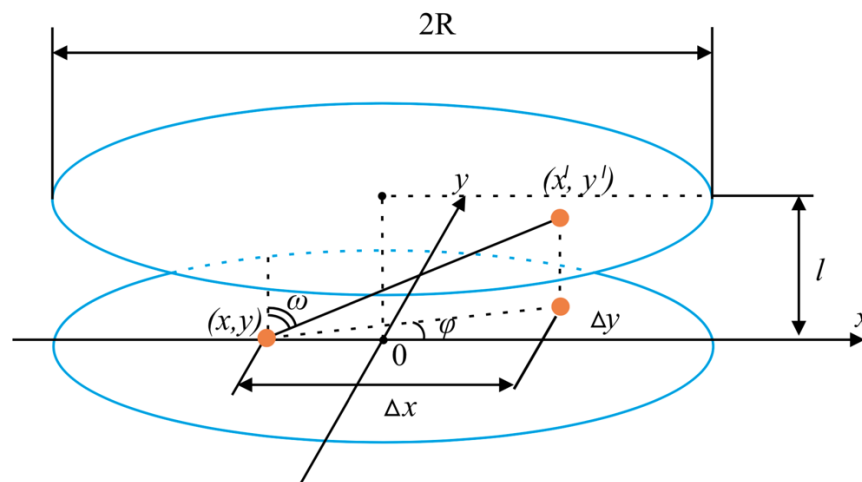


Рисунок 2.3 – Плоская сублимационная микроячейка

Температурное поле источника и подложки будем считать однородным. Исследование краевых эффектов проведем в следующем разделе. Тогда согласно выражению (2.5) вероятность сублимации атома из любой точки источника одинакова. При имитации направления движения атома будем использовать для вертикального угла косинусоидальный закон распределения, устанавливаемый выражением (2.7). Вследствие градиента температуры и экспоненциального закона, описывающего вероятность сублимации атома, можно показать, что противотоком атомов с поверхности подложки можно пренебречь. Также будем считать поверхность источника однородной и атомарно-гладкой, что обеспечивает постоянство коэффициента сублимации на всей поверхности. Отражение сублимированных атомов при их столкновении с поверхностью подложки описывается зеркальным законом [105].

Координаты сублимации конкретного атома с поверхности круглого источника с учетом однородности температурного поля задаются через равномерно распределенные случайно генерируемые числа  $\varepsilon \in [0, 1]$  и  $\gamma \in [0, 1]$  уравнениями:

$$x_{\text{и}} = R(1 - 2\varepsilon), \quad (2.9)$$

$$y_{\text{и}} = R(1 - 2\gamma), \quad (2.10)$$

Направление распространения сублимированного атома устанавливается горизонтальным и вертикальным углами  $\varphi$  и  $\omega$  в соответствие с уравнениями (2.6) и (2.7). Из рисунка 2.3 видно, что координаты потенциального столкновения с подложкой можно найти, используя уравнения:

$$x_{\text{п}} = x_{\text{и}} + l \cdot \operatorname{tg} \omega \cos \omega, \quad (2.11)$$

$$y_{\text{п}} = y_{\text{и}} + l \cdot \operatorname{tg} \omega \sin \omega, \quad (2.12)$$

Атом считается провзаимодействовавшим с подложкой, если выполняется условие:



$$\sqrt{x_{\text{п}}^2 + y_{\text{п}}^2} < R, \quad (2.13)$$

Иначе, атом считается вылетевшим за пределы ростовой зоны. Для атомов, удовлетворяющих критерию (2.13), разыгрывается случайное число, которое сопоставляется с коэффициентом конденсации  $\alpha$ , если это число меньше коэффициента конденсации, то в массив данных записывается информация о том, что локальная ячейка пополнилась еще одним атомом. В противном случае, по зеркальному закону определяется новая траектория атома, рассчитываются координаты его взаимодействия с источником или вылет атома через боковую область микроячейки. На источнике моделируется снова акт либо конденсации, либо отражения. Данная процедура продолжается до тех пор, пока моделируемый атом конденсируется на пластинах или вылетит за пределы зоны. Повторяя описанную процедуру, можно исследовать кинетику процесса массопереноса при сублимационной кристаллизации в плоской зоне.

Представим результаты моделирования, полученные для случая однотипных (выполненных из одного материала) источника и подложки. Кроме того, отметим, что для большинства полупроводниковых материалов и металлов коэффициент конденсации близок к единице [106], что позволяет сократить время расчетов в связи с отсутствием переотражений атомов от фазовых границ ростовой зоны. На рисунке 2.4 представлена зависимость относительной скорости сублимационной кристаллизации от линейных размеров ростовой микроячейки. За параметр  $V_0$  выбрана максимальная скорость кристаллизации при отсутствии потерь ростового вещества. Здесь использован универсальный параметр  $l/R$ , характеризующий соотношение толщины зазора и радиуса пластин (источника и подложки).

Как отмечалось, в нашем случае предполагается, что коэффициент конденсации практически равен единице, что приводит к реализации только одного механизма потери ростового вещества – вылет через открытые торцы

ростовой зоны, так как потери вещества, конденсирующегося после отражения на источнике незначительны.

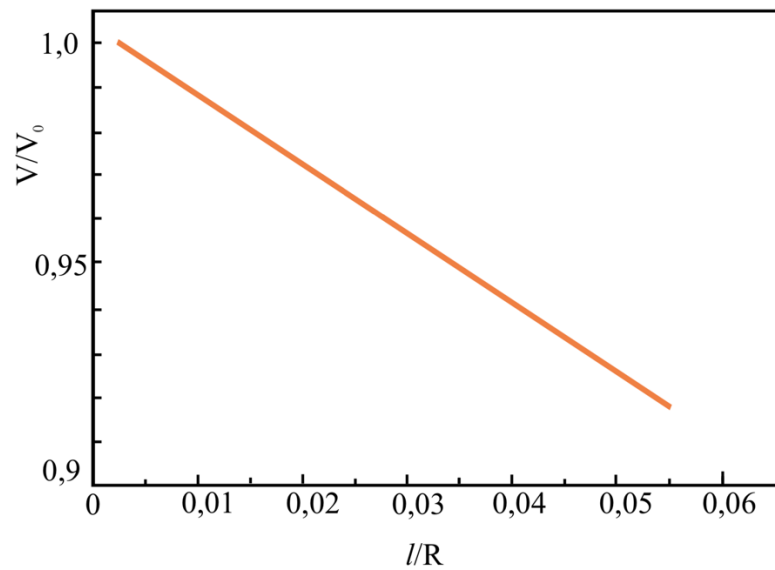


Рисунок 2.4 – Зависимость скорости сублимационной кристаллизации от размеров плоской зоны

Такие потери приводят к неоднородности толщины слоя, выращенного на поверхности подложки, как это видно из рисунка 2.5.

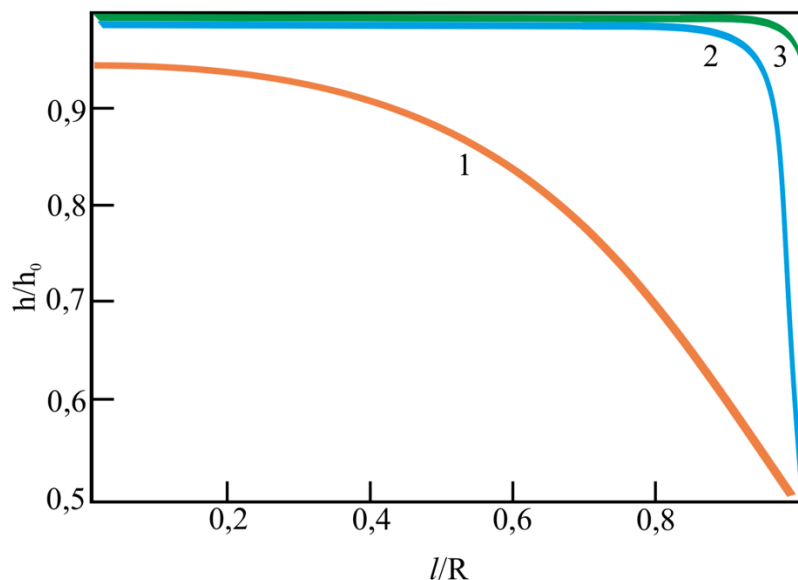


Рисунок 2.5 – Радиальная неоднородность толщины слоя (полное поглощение)

Параметр  $h_0$  – максимальная толщина слоя в центре подложки при отсутствии потерь вещества,  $x/R$  – относительная координата. На рисунке: кривая 1 ( $l/R = 0,5$ ), кривая 2 ( $l/R = 0,05$ ), кривая 3 ( $l/R = 0,005$ ). Условия сублимационной кристаллизации (близость источника и подложки) для кривой 1, вообще говоря, не выполняются, что и приводит к значительной неоднородности толщины слоя за счет значительной потери ростового вещества через большой зазор между источником и подложкой. При сближении источника и подложки (кривая 2) наблюдается уменьшение потерь вещества, что и обусловило возрастание однородности слоя. В случае идеального случая сублимационной кристаллизации в микроразмерной ячейке (кривая 3), как и следовало ожидать однородность слоя становится крайне высокой и краевые эффекты нивелируются.

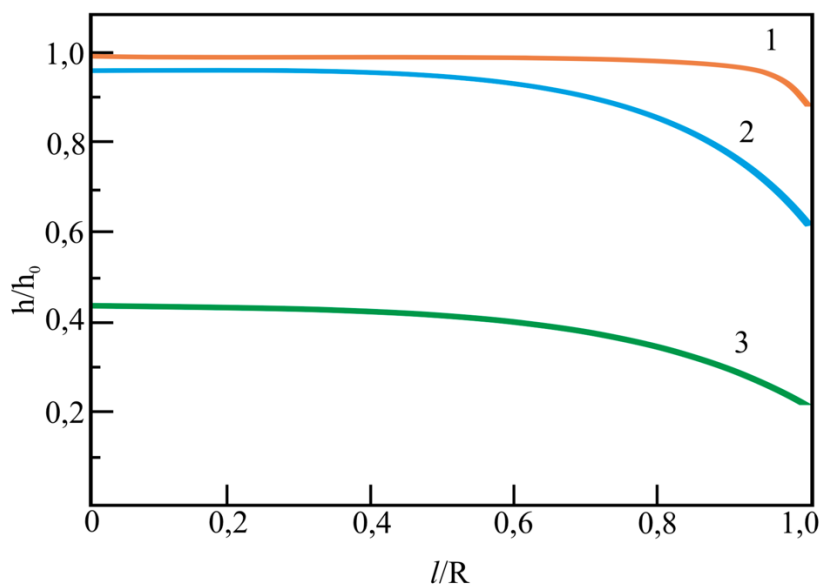


Рисунок 2.6 – Радиальная неоднородность толщины слоя (частичное отражение)

Ранее при получении результатов считалось, что коэффициент конденсации равен единице. Рассмотрим случай для условий сублимационной кристаллизации в микрозоне ( $l/R = 0,005$ ) при низких коэффициентах конденсации как это показано на рисунке 2.6, что справедливо для

легколетучих веществ: кривая 1 ( $\alpha = 0,5$ ), кривая 2 ( $\alpha = 0,1$ ), кривая 3 ( $\alpha = 0,01$ ).

Уменьшение коэффициента конденсации приводит к двум эффектам. Во-первых, наблюдается потери ростового вещества, о чем свидетельствует уменьшение параметра  $h/h_0$ . Напомним, что  $h_0$  – максимальная толщина слоя в отсутствие массопотерь. Во-вторых, при малых коэффициентах конденсации наблюдается ухудшение однородности слоя. При этом для коэффициентов поглощения порядка 0,1 наблюдается наихудшая однородность. Дальнейшее уменьшение коэффициента поглощения приводит к незначительному улучшению однородности, что, по-видимому, обусловлено многократным переотражением атомов внутри ростовой зоны.

### 2.2.2 Цилиндрическая микроячейка

Рассмотрим микроячейку цилиндрической формы, образованную соосными источниками с радиусом  $r$  и подложкой радиусом  $R$ . Длина ростовой зоны равна  $L$ . Свяжем систему координат  $x\theta y$  с одним из оснований ростовой зоны, ось  $z$  направим вдоль главной оси цилиндров. Координаты точки сублимации атома с поверхности подложки могут быть заданы через равномерно распределенный генератор случайных чисел:

$$\begin{aligned}x_1 &= r \cos \varphi, \\y_1 &= r \sin \varphi, \\z_1 &= L\gamma.\end{aligned}\tag{2.14}$$

Параметры  $\varphi$  и  $\gamma$  изменяются в пределах  $\varphi \in [0, 2\pi]$ ,  $\gamma \in [0, 1]$ . Направление движения атома в собственной системе координат задается горизонтальным и вертикальным углами вылета  $\theta$  и  $\chi$ , которые устанавливаются косинусоидальным соотношением:

$$\begin{aligned}\theta &= \pi - 2 \arccos(\sqrt{1 - \varepsilon_1}), \\ \chi &= \pi - 2 \arccos(\sqrt{1 - \varepsilon_2}),\end{aligned}\tag{2.15}$$

Величины равномерно распределены на интервале от нуля до единицы  $\varepsilon_1 \in [0,1]$  и  $\varepsilon_2 \in [0,1]$ . Задав с помощью выражений (2.14) и (2.15) координаты точки сублимации атома и направление его вылета в собственной системе отсчета  $K'$ , можно рассчитать траекторию его движения в стационарной системе отсчета  $K$ , повернутой на угол  $\mu$ :

$$\begin{aligned}x &= x_1 + x' \cos \mu - y' \sin \mu, \\y &= y_1 + x' \sin \mu + y' \cos \mu, \\z &= z_1 + z'.\end{aligned}\tag{2.16}$$

В собственной системе отсчета  $K'$  траектория движения атома – прямая линия, задаваемая выражением:

$$y' = \operatorname{tg} \theta x',\tag{2.17}$$

Подставляя уравнение (2.17) в выражение (2.16), получим уравнение движения атома в плоскости поперечного сечения:

$$y = Ax + B,\tag{2.18}$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  устанавливаются соотношениями:

$$A = \frac{\sin \mu + \operatorname{tg} \theta \cos \mu}{\cos \mu - \operatorname{tg} \theta \sin \mu},\tag{2.19}$$

$$B = y_1 - Ax_1,\tag{2.20}$$

Для определения координаты точки потенциальной конденсации сублимированного атома с поверхностью цилиндрического источника решим задачу о пересечении окружности  $x^2 + y^2 = R^2$  с прямой, заданной выражением (2.18). Решение для абсциссы имеет два корня:

$$x_2 = -\frac{C}{2} \pm \sqrt{\frac{C^2}{4} - D},\tag{2.21}$$

В уравнение для упрощения записи введены коэффициенты:

$$C = \frac{2AB}{1+A^2},\tag{2.22}$$

$$D = \frac{B^2 - R^2}{1+A^2},\tag{2.23}$$

Критерием выбора однозначного решения является требование, чтобы в собственной системе отсчета  $K'$  ордината была положительной ( $y' > 0$ ).

Координата  $y_2$  находится из соотношения (2.18) при найденном из (2.21) значении  $x_2$ .

Определение третьей координаты пересечения траектории и подложкой может быть проведено путем подстановки в уравнение:

$$z_2 = z_1 + tg\chi(R - r). \quad (2.24)$$

Укажем, что найденные координаты пересечения атома с подложкой  $(x_2, y_2, z_2)$  являются виртуальными, так как не учитывают возможность вылета за пределы микроячейки. Для установления этого факта необходимо сравнить координату  $z_2$  с длиной микроячейки  $L$ . В случае, если  $z_2 \in [0, L]$ , то атом считается взаимодействующим с подложкой и производится запись в массив атомов. Очевидно, что для иных случаев атом вылетает из ростовой зоны в рабочую камеру.

Дальнейшее поведение атома моделируется, используя информацию о коэффициенте конденсации  $\alpha$ . Задается некоторое случайное число от нуля до единицы и сравнивается с коэффициентом конденсации, если оно меньше этого коэффициента, то атом закрепляется на подложке, в противном случае наблюдается отражение от подложки. При конденсации атома запоминается в соответствующем массиве информация о координатах конденсации в конкретной элементарной ячейке. Для отраженного атома рассчитывается траектория, которая находится из зеркального закона в собственной системе координат  $K''$ , связанной с точкой взаимодействия атома с подложкой. Затем описанная процедура повторяется до тех пор, пока атом либо не закрепится на подложке, либо вылетит за пределы ростовой зоны.

В обобщенном виде проведенные расчеты для скорости сублимационной кристаллизации в цилиндрической зоне представлены на рисунке 2.7. Цилиндрическая ростовая зона отличается от плоской тем, что недостаточно сравнивать только толщину зоны  $l = (R - r)$ , необходимо также учитывать еще длину зоны  $L$ . Цифрами на рисунке обозначены: кривая 1

$(l/R = 0,9)$ , кривая 2  $(l/R = 0,3)$ , кривая 3  $(l/R = 0,1)$ ,  
 кривая 4  $(l/R = 0,01)$ .

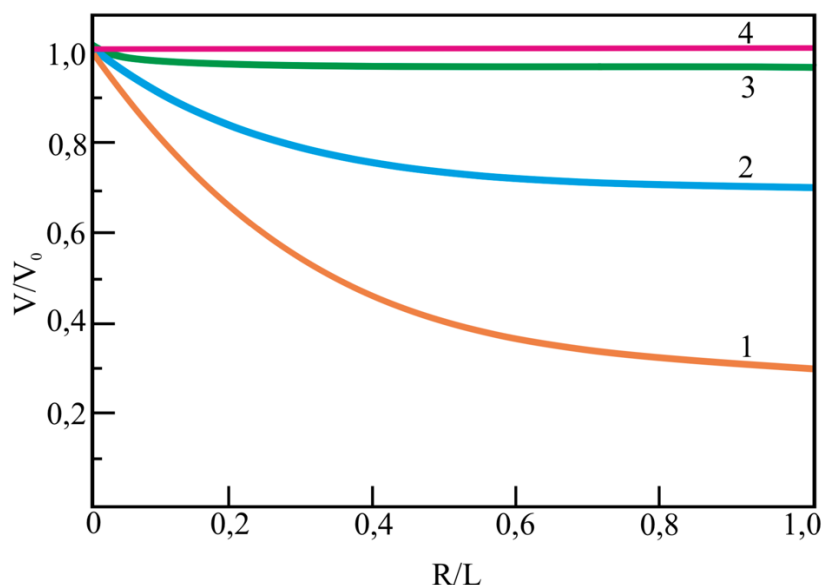


Рисунок 2.7 – Зависимость скорости сублимационной кристаллизации для цилиндрической микроячейки

Для ростовой зоны с сопоставимыми радиусом и длиной наблюдается значительное уменьшение скорости процесса по причине значительных потерь атомов через торец системы (кривые 1,2). Увеличение длины ростовой зоны снижает этот эффект и приводит к выравниванию скорости процесса практически при любых толщинах ростовой зоны (кривые 3,4).

Помимо интегральной скорости роста важным является равномерность распределения толщины слоя вдоль поверхности подложки. Изучение закономерностей этого типа позволило получить данные, показанные на рисунке 2.8. Зависимости построены для случая  $R/L = 0,3$ : кривая 1  $(l/R = 0,9)$ , кривая 2  $(l/R = 0,5)$ , кривая 3  $(l/R = 0,1)$ , кривая 4  $(l/R = 0,01)$ , кривая 5  $(l/R = 0,001)$ .

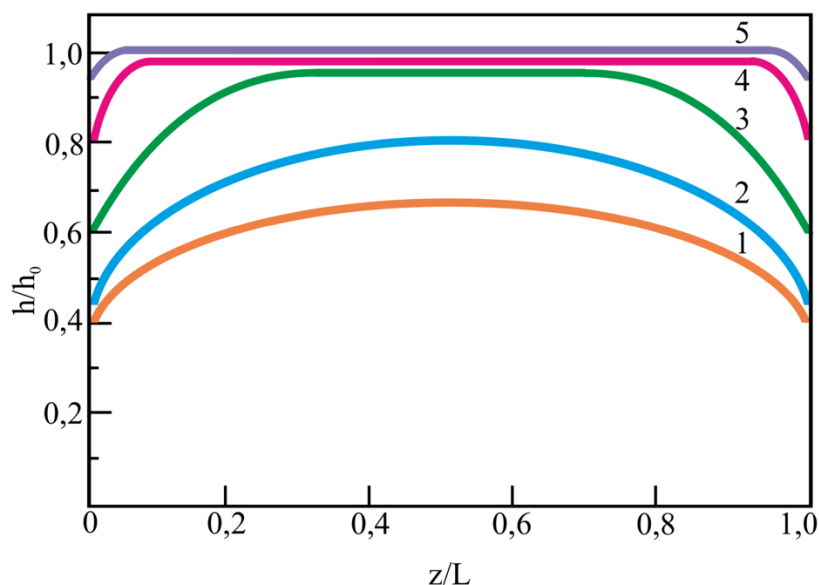


Рисунок 2.8 – Продольная неоднородность толщины слоя на цилиндрической подложке

Ситуация аналогична плоскопараллельной ростовой зоне, при значительных толщинах зазора наблюдаются существенные потери ростового вещества, которые и вызывают сильную неоднородность толщины слоя (кривые 1-3), для зазоров, отвечающих условиям сублимационной кристаллизации (кривые 4,5), эффект неоднородности значительно снижается и происходит выравнивание распределения толщины слоя.

### 2.2.3 Микрочейка сложной конфигурации

Подложками плоской формы, рассмотренными в пп. 2.2.1 и 2.2.2, не ограничивается круг технологических задач, возникающих в практике производства полупроводниковых и металлических изделий. Подходы к моделированию сублимационной кристаллизации, рассмотренные выше, являются универсальными и позволяют исследовать кинетику массопереноса для ячеек произвольной формы. В данном случае ограничимся задачей подложки с глубинным прямоугольным рельефом. Учитывая симметрию объекта, задача сводится к двумерной.



Для этого рассмотрим систему, состоящую из сплошного источника, удаленного от дискретной подложки на расстояние  $l$ . Подложка представляет собой совокупность из двух одинаковых прямоугольников, расположенных на одной линии. Ширина прямоугольников равна  $a$ , высота  $H$ . Прямоугольные элементы разделены зазором  $b$ . Источник считается равномерно нагретым. Начало координат стационарной системы отсчета  $K$  поместим в верхний угол одного из прямоугольников подложки. Координаты места сублимации атома  $(x_1, y_1)$  задаются генератором равномерно распределенных случайных чисел  $\varepsilon \in [0,1]$ :

$$x_1 = \varepsilon(2a + b), y_1 = l. \quad (2.25)$$

Угол, устанавливающий направление вылета, задается косинусоидальным законом  $\varepsilon_1 \in [0,1]$ :

$$\theta = \pi - 2\arccos(\sqrt{1 - \varepsilon_1}), \quad (2.26)$$

В собственной системе отсчета  $K'$ , связанной с точкой сублимации  $(x_1, y_1)$ , уравнение траектории есть прямая линия:

$$y' = tg\theta x', \quad (2.27)$$

Связь между стационарной системой  $K$  и собственной  $K'$  устанавливается уравнениями:

$$\begin{aligned} x &= x_1 + x' \cos\mu - y' \sin\mu, \\ y &= y_1 + x' \sin\mu + y' \cos\mu, \\ z &= z_1 + z'. \end{aligned} \quad (2.28)$$

В этом выражении угол  $\mu$  есть угол, на который необходимо повернуть систему  $K'$ , чтобы совместить их с системой  $K$ . Так как оси  $Oy$  и  $Oy'$  параллельны и направлены в разные стороны, то  $\mu = 180^\circ$ . В этом случае уравнение траектории атома (2.27) в стационарной системе  $K$  переписется в значительно упрощенном виде:

$$y = tg\theta x + (y_1 - tg\theta x_1), \quad (2.29)$$

Дискретную подложку опишем линейными уравнениями с ограниченными условиями:

$$\begin{aligned} x = a, y \in (-\infty, 0), \\ x = a + b, y \in (-\infty, 0), \\ y = 0, x \in [(0, a), ((a + b), (2a + b))]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Решая совместно уравнения (2.29) и (2.30) с учетом накладываемых ограничений на дискретность подложки, можно однозначно определить координату взаимодействия атома с подложкой, либо установить факт вылета атома за пределы ростовой зоны. Результаты таких расчетов приведены на рисунке 2.9, на котором кривая 1 ( $l = b$ ), кривая 2 ( $l = 0,5b$ ), кривая 3 ( $l = 0,1b$ ).

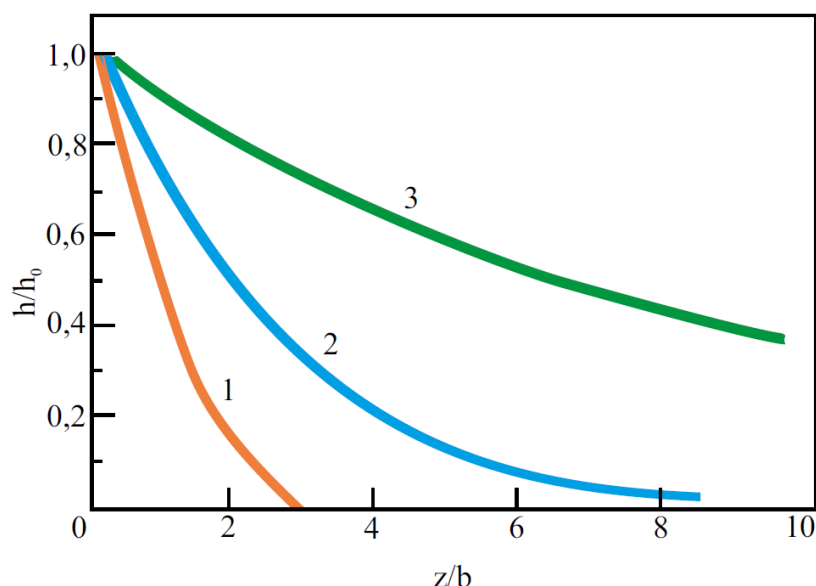


Рисунок 2.9 – Продольная неоднородность толщины слоя на внутренней поверхности

Отметим, что глубина  $H$  зачастую меньше расстояния между элементами рельефа  $b$ , что позволяет, как это видно из рисунка, получать слои с равномерностью более 90%, а при выполнении условия малости толщины зазора  $l$ , вплоть до 95%. Это позволяет использовать данный метод для нанесения равнотолщинных покрытий на элементы сложной формы.

## 2.2.4 Микроячейка дискретного типа

Сублимационная кристаллизация обладает, как уже отмечалось в главе 1, техническим недостатком, заключающимся в необходимости поддержания источника в твердой фазе. Это ограничивает, как видно из таблицы 1.1, возможность получения слоев с приемлемыми скоростями роста, в частности, это относится к нанесению слоев германия. Для преодоления указанных ограничений предлагается использовать дискретный источник, показанный на рисунке 2.10. Ячейки заполняются материалом, имеющим возможность перейти в жидкую фазу, не перетекая в другие элементарные ячейки. Отметим, что условия сублимационной кристаллизации, при которых расстояние между источником и подложкой намного меньше планарных размеров сохраняются.

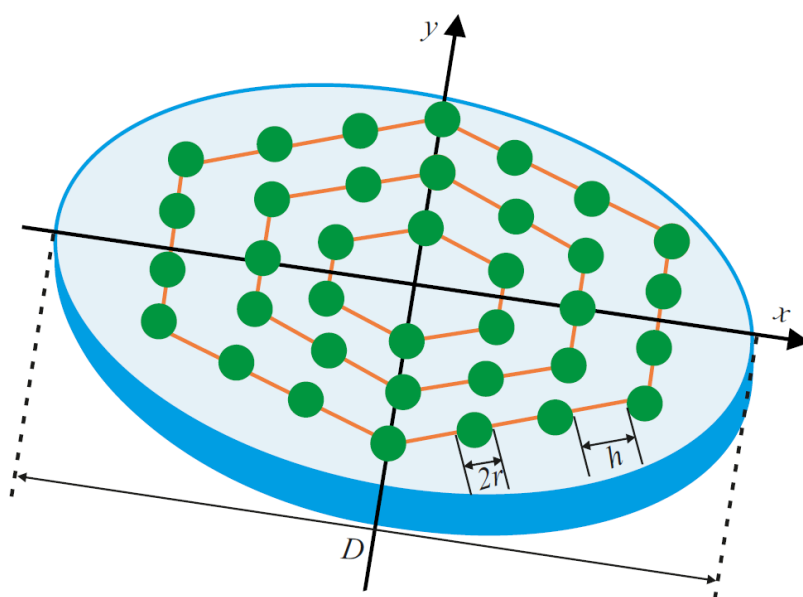


Рисунок 2.10 – Микроячейка с дискретными источниками

Параметрами, определяющими массоперенос, являются диаметр подложки  $D$ , размеры ячеек  $r$ , расстояние между ячейками  $h$ , толщина вакуумной зоны  $l$ , температура источника  $T_{\text{и}}$  и температура подложки  $T_{\text{п}}$ .

Локальные испарители могут располагаться, вообще говоря, произвольным образом. Однако, оптимальное расположение достигается, как

это следует из многочисленных примеров, которые реализуются в том числе в живой природе, наилучшая однородность достигается при использовании системы источников, выстроенных в гексагональной конфигурации. Форма источника – круглая с радиусом  $r$ . Плотность потока вещества из некоторой области дискретного источника устанавливается выражением (2.1). Рассмотрим массоперенос из такой ячейки в точку, характеризующуюся координатами  $(x, y)$  с началом координат в центре ячейки. Используя косинусоидальный закон распределения, устанавливаемый соотношением (2.4) и проводя интегрирование по всем секторам источника, найдем выражение для толщины слоя  $h$ , выросшего за время  $t$ :

$$h = 0,5jt \left( 1 - \frac{x^2 + y^2 - r^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + r^2)^2 + (2xy)^2}} \right), \quad (2.31)$$

Используя принцип аддитивности, обобщим выражение (2.31) на случай нескольких дискретных источников, расположенных в гексагональной симметрии. Введем полярную систему координат  $(\rho, \varphi)$  тогда для системы, состоящей из конечного числа источников.

Конкретный испаритель с индексом  $i$  может быть определен тройкой чисел  $(n, m, z)$ . Параметр  $n$  характеризует номер шестигранника по мере увеличения. Величина  $m$  характеризует положение испарительной ячейки на конкретном шестиграннике. Коэффициент  $z$  устанавливает номер стороны шестигранника.

Учитывая симметрию задачи, достаточно рассмотреть профиль неоднородности слоя вдоль некоторого направления, заданного углом  $\varphi$ :

$$\varphi = \frac{\pi}{6} + \frac{\pi k}{3}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.32)$$

Учитывая сказанное, толщина слоя может быть определена через максимальную скорость испарения материала в виде:

$$h(\rho, \varphi) = vt \left( \delta(\rho_0) + \sum_{n=1}^k \sum_{m=0}^{n-1} \sum_{z=0}^5 \delta(\rho_i) \right), \quad (2.33)$$

где 
$$\rho_i = \rho_0^2 + L^2(n^2 - nm + m^2) - 2xL\sqrt{n^2 - nm + m^2} \cdot \cos \left( \arctg \left( \frac{\sqrt{3}m}{2n-m} \right) + z \frac{\pi}{3} - \varphi \right).$$

Проведем анализ теоретических результатов, полученных с использованием выражения (2.33). Для анализа удобно использовать понятие неоднородности слоя  $\delta = d_{max} - d_{min}$ , которое показывает амплитуду шероховатого рельефа поверхности. На рисунке 2.11 показаны результаты зависимости неоднородности слоя от радиуса элементарного испарителя для разных значений расстояний между испарителями.

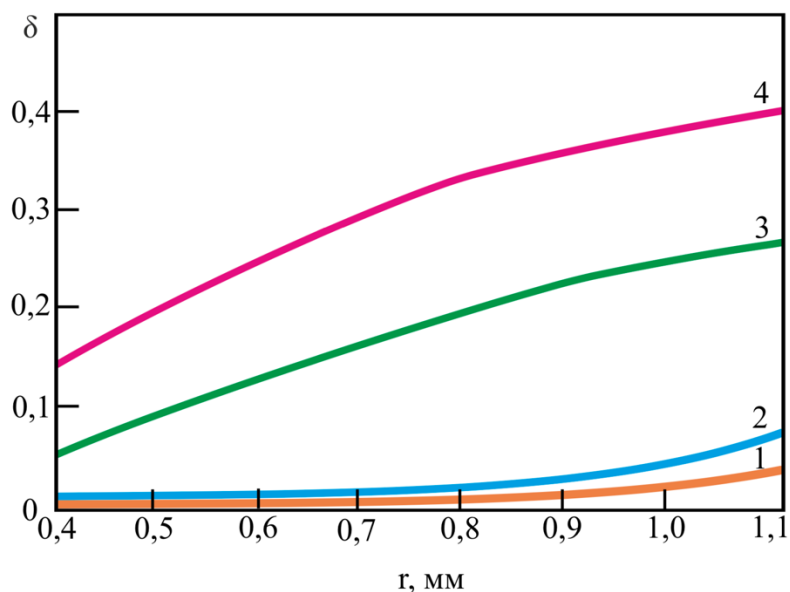


Рисунок 2.11 – Зависимость неоднородности слоя от радиуса источника

Кривая 1 соответствует толщине между ячейками 0,5, кривая 2 – соответственно расстоянию между ячейками 0,75. В общем случае сближение источников позволяет обеспечить более высокую однородность выращиваемого слоя. Кроме того, отметим, что увеличение размеров источника, напротив, приводит к ухудшению однородности слоя.

Зазор между источником и подложкой толщиной  $l$  является еще одним важным технологическим параметром описываемого процесса. Рисунок 2.12 отражает неоднородность для разных толщин  $l$ : кривая 1 ( $r = 0,5$  мм), кривая 2 ( $r = 1$  мм), кривая 3 ( $r = 1,5$  мм).

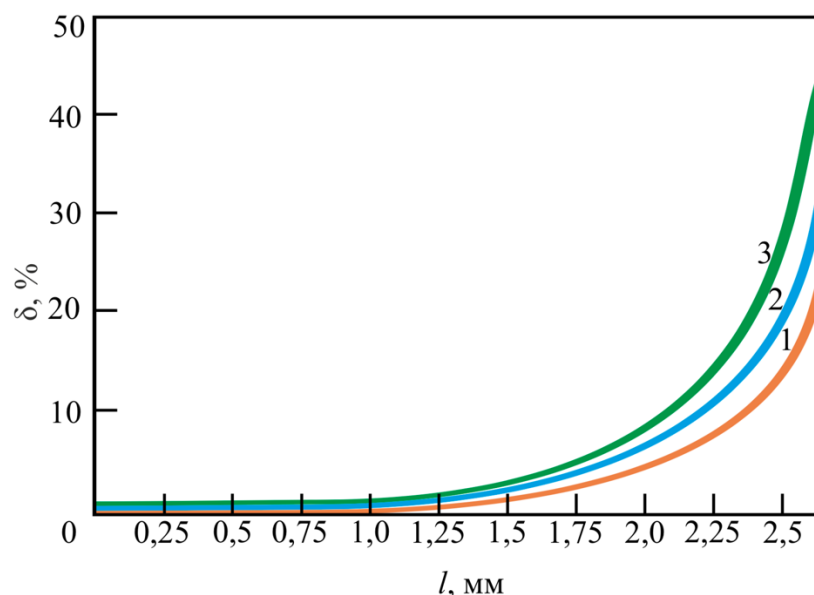


Рисунок 2.12 – Зависимость неоднородности слоя от толщины зоны

Повышение толщины зазора между источником и подложкой приводит к резкому увеличению неоднородности слоя на краю подложки. При толщинах более 2 мм неоднородность слоя достигает 10%, повышение толщины на 0,5 мм приводит к резкому ухудшению однородности, которая повышается до 30%.

### 2.3 Температурные и краевые эффекты

В предшествующем разделе проведено исследование массопереноса в ростовых зонах произвольной конфигурации в предположении, что температура источника и подложки однородны. Температура влияла только на максимальную скорость процесса  $V_0$ . Перейдем к описанию результатов, учитывающих как перепад температуры между источником и подложкой, так и неоднородность теплового поля.

### 2.3.1 Температурная зависимость массопереноса

Используя имитационные подходы, описанные в разделе 2.1, проведем исследование влияния температуры на скорость процесса сублимационной кристаллизации. Снижение влияния эффекта потери ростового вещества через торцы микроячейки достигается за счет использования близкорасположенных источника и подложки ( $l \ll R$ ). Предполагается, что сублимация происходит как из источника, так и с поверхности подложки. Основными выражениями, учитывающими температурный фактор, являются формулы (2.1) – (2.3). Коэффициенты конденсации атомов на источнике и подложке максимальны и принимаются равными единице, т.е. внутренними переотражениями от фазовых границ ростовой ячейки пренебрегаем. Распределение температуры по поверхности источника и подложки однородно. Обратный случай рассматривается в следующем параграфе.

На рисунке 2.13 представлены зависимости относительной скорости процесса сублимационной кристаллизации от перепада температур на границах ростовой микроячейки. Кривая 1 построена для эрбия, кривая 2 для германия, кривая 3 для кремния.

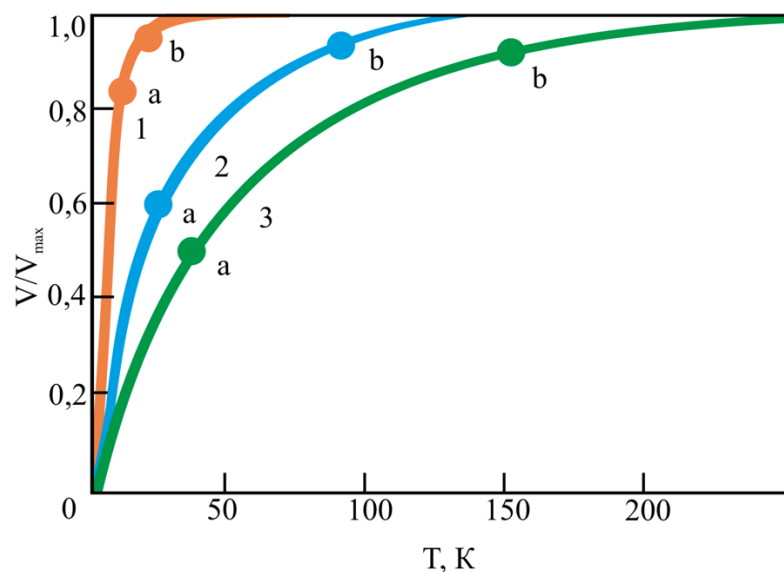


Рисунок 2.13 – Влияние температуры на скорость процесса

Видно, что при перепадах температуры менее 30 °С (от 0 до точки  $a$ ) температурная зависимость скорости процесса сублимационной кристаллизации практически линейна. Для каждого материала имеет точка насыщения (на кривых точка  $b$ ) за пределами которой скорость практически не меняется и скорость процесса становится предельно возможной при данной температуре источника скоростью сублимации. Перепад температуры, при котором наблюдается насыщение, примерно на порядок меньше температуры источника.

### 2.3.2 Краевые эффекты

Температурное поле источника и подложки в описанных выше исследованиях предполагалось однородным по всей поверхности. Основной причиной нагрева подложки от горячего источника является лучистый теплообмен, так как технологическая система находится в вакуумных условиях. Аналогично рассмотренной потере вещества через торцевые открытые области ростовой зоны наблюдается потеря лучистой энергии. Этот эффект приводит к снижению температуры на границах источника и подложки и приводит к ухудшению однородности слоя.

Рассмотрим стационарную задачу применительно к плоской микрочейке толщиной  $l$ , образованной соосными дисками радиуса  $R$ , как это показано на рисунке 2.3. Рассматриваемая задача может быть решена аналогично разработанной атомно-кинетической модели. Предположим, что с поверхности источника испускаются элементарные потоки энергии  $q(x, y)$ . Общий поток лучистой энергии складывается из элементарных потоков. Координаты точки, из которой испускается элементарный поток  $q(x, y)$  моделируется генератором случайных чисел на основе уравнений (2.9) и (2.10). Направление луча также определяется по алгоритму для испущенного атома. Координаты точки взаимодействия элементарного потока с подложкой определяются условием (2.13). Если условие выполняется, то лучистый поток



взаимодействует с подложкой и нагревает эту область, в противном случае, он вылетает за пределы ростовой зоны, тем самым понижая температуру на границе подложки.

Взаимодействие элементарного потока с подложкой описывается двумя сценариями. Во-первых, поток может поглотиться подложкой. Во-вторых, поток может отразиться. Каждый из механизмов моделируется путем задания случайного числа, который сравнивается с коэффициентом черноты. Если это число меньше коэффициента черноты, то поток считается поглощенным, иначе, если число больше коэффициента черноты, то поток отразился от подложки. В экспериментально реализуемых условиях перепад температур между источником и подложкой менее 250 °С, что позволяет считать коэффициент черноты постоянным и независимым от температуры.

Поведение отраженного потока моделируется аналогично описанному поведению атома, используя зеркальный закон. Каждый раз при взаимодействии с фазовой границей для потока разыгрывается некоторое число, которое сравнивается с коэффициентом черноты. Если наблюдается отражение, то рассчитывается новая траектория распространения луча. Эта процедура повторяется до тех пор, пока не наступит поглощение элементарного потока на поверхности подложки или источника. По итогам многократного повторения описанного алгоритма получаем массив данных о распределении элементарных потоков по поверхности подложки. Температура  $T_i$   $i$ -й ячейки может быть найдена из соотношения:

$$q_i = ct(T_i - T_0), \quad (2.34)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость,  $m$  – масса ячейки,  $T_0$  – начальная температура.

Определяя максимальную температуру  $T_{max}$ , которая исходя из симметрии задачи расположена в центре подложки, можно найти температуру в любой точке подложки:

$$T_i = \frac{q_i}{q_{max}} T_{max} + \left(1 - \frac{q_i}{q_{max}}\right) T_0, \quad (2.35)$$

В качестве примера расчета на рисунке 2.14 представлено распределение температуры на поверхности кремниевой подложки с коэффициентом черноты 0,6 в условиях сублимационной кристаллизации при  $R = 100$  мм,  $l = 0,05$  мм. Графики на рисунке соответствуют следующим температурным условиям: кривая 1 ( $T_{max} = 1570$  K), кривая 2 ( $T_{max} = 1600$  K), кривая 3 ( $T_{max} = 1630$  K).

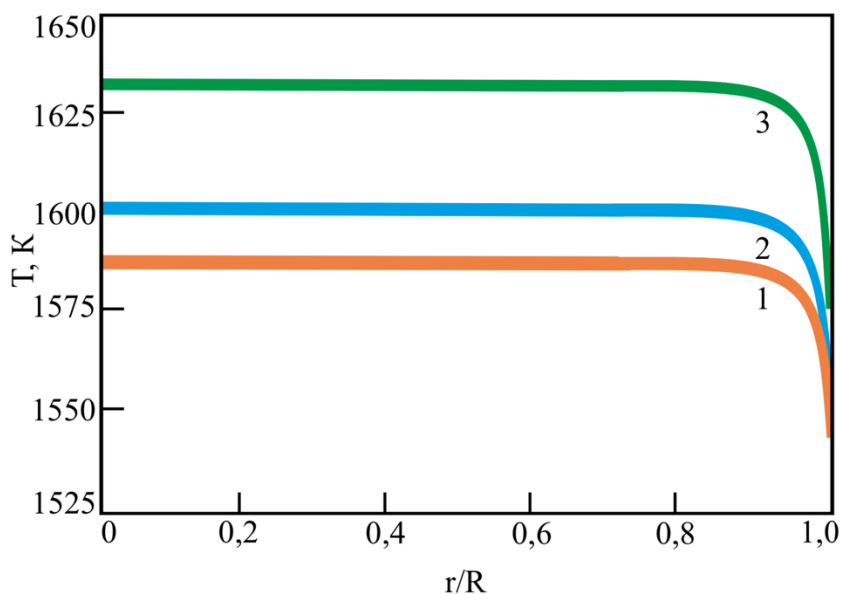


Рисунок 2.14 – Краевой температурный эффект

Вычислив температурное поле на поверхности подложки и источника, можно использовать эти результаты для атомно-кинетического моделирования массопереноса с использованием выражений (2.3) и (2.4), а также алгоритмов, изложенных в разделе 2.2.

## 2.4 Выводы по главе 2

1. Разработана имитационная модель массопереноса при сублимационной кристаллизации в ростовых ячейках произвольной конфигурации, учитывающая температуры источника  $T_{и}$  и подложки  $T_{п}$ , толщину вакуумной зоны  $l$ , поперечные размеры зоны  $R$ , коэффициенты сублимации  $\alpha_c$  и конденсации  $\alpha_k$ . В модели используется метод разбиения

поверхностей фазовых границ ростовой зоны на физически однородные элементарные ячейки. Предложен способ расчета скорости процесса и распределение толщины слоя по поверхности подложки в условиях многократного переотражения от границ ростовой зоны.

2. Получены результаты моделирование кинетики массопереноса в ростовых зонах различной геометрии: линейной, цилиндрической, с прямоугольным рельефом и дискретными источниками. Получены зависимости относительной скорости сублимационной кристаллизации от линейных размеров ростовых микроячеек указанных конфигураций. Показано, что уменьшение толщины слоя во всех случаях приводит к высокой однородности выращиваемых слоев. Установлено, что при  $l/R = 0,01$  однородность для плоской зоны больше 97%, для цилиндрической больше 95%, для внутренних стенок рельефной зоны больше 90%.

3. Показано, что для дискретного источника, заполненного материалом в жидкой фазе, в отличие от сублимационной кристаллизации, толщина слоя зависит не только от перепада температуры, размеров ростовой зоны, но также расположения и диаметра дискретных источников. Установлено, что повышение толщины зазора между дискретным источником и плоской подложкой приводит к резкому увеличению неоднородности слоя на краю подложки. При толщинах более 2 мм неоднородность слоя достигает 10%. увеличение толщины на 0,5 мм приводит к резкому ухудшению однородности, которая повышается до 30%.

4. Проведено исследование температурной зависимости массопереноса при сублимационной кристаллизации, а также изучены краевые эффекты, обусловленные снижением температуры на границах ростовой зоны. Установлено, что при перепадах температуры менее 30 °С (температурная зависимость скорости процесса сублимационной кристаллизации практически линейна. Для каждого материала имеется некоторая точка насыщения за пределами которой скорость практически не меняется и скорость процесса становится предельно возможной. Показано, что перепад температуры, при котором наблюдается насыщение примерно на порядок меньше температуры источника.

## **3 АППАРАТУРНОЕ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**

### **3.1 Ростовое оборудование**

#### **3.1.1 Вакуумная установка**

Разработанная модель массопереноса и полученные теоретические результаты исследования кинетики процесса требуют экспериментальной проверки. Лабораторное оборудование молекулярно-пучковой эпитаксии, газофазного осаждения, жидкофазной эпитаксии не может быть использовано для проведения исследований сублимационной кристаллизации. Необходима разработка как аппаратурной части, так и методическое сопровождение экспериментальных исследований. Разработка аппаратурного обеспечения включает прежде всего разработку термических узлов, обеспечивающих поддержание температурных режимов в микроячейках различной геометрии.

Условия микроячейки обеспечивают эффективную защиту ростовой зоны от примесей, находящихся в вакуумной камере. Максимальные размеры ростовой зоны, как это будет показано в главе 4, не превышают 3 мм, что при остаточном вакууме  $10^{-2}$  Па, значительно меньше длины свободного пробега молекул, которая в данных условиях достигает 25 м. Это обстоятельство позволяет считать, что процесс сублимации происходит фактически в сверхвысоком вакууме.

Эксперименты проводились в вакуумной камере установки ВУ-1А, в которую помещались разработанные элементы технологической оснастки для проведения сублимационной кристаллизации. Установка имеет двухуровневую систему откачки. Форвакуумный насос создает предварительный вакуум. Снижение остаточного давления до  $10^{-2}$  Па производится на следующем этапе диффузионным насосом. Оперативная замена образцов обеспечивается форвакуумного клапана и высоковакуумного затвора. Общий вид установки показан на рисунке 3.1.

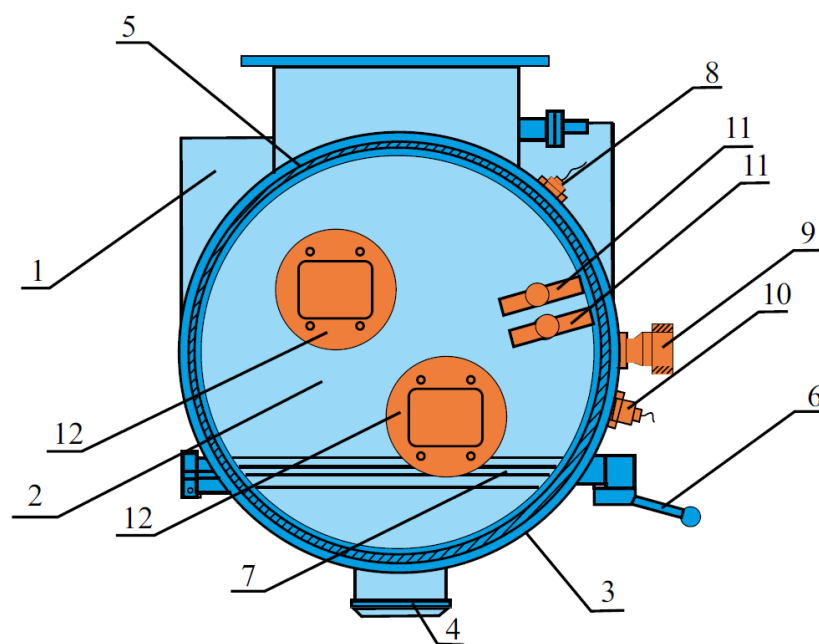


Рисунок 3.1 – Ростовая камера

Установка располагается на металлической опоре 1, в которой располагаются также силовые трансформаторы и диффузионный насос. Вакуумная камера 2 оснащена автоматический затвором и криогенным модулем, предназначенным для улавливания примесных атомов. Камера оснащена люком 3 со смотровым кварцевым окном 4, предназначенным для наблюдения за ходом эксперимента и позволяющим проводить пирометрические измерения. Камера и люк имеют встроенные каналы 5, предназначенные для водяного охлаждения. Люк прижимается фиксатором 6. Между стенкой камеры и люком имеется прокладка 7. Остаточное давление в ростовой камере измеряется вакуумметром, подсоединенный к каналу 8. Для смены образцов имеется клапан подачи воздуха в камеру 9. Помимо пирометрической методики используется также термопары, заводимые через порт 10. Нагрев источников ростового вещества осуществляется через тоководы 11. Элементы технологической оснастки закрепляются на держателях 12. Максимально достижимый уровень вакуума на данной установке составляет  $10^{-3}$  Па.

### 3.1.2 Технологическая оснастка

Технологическая оснастка состоит из унифицированного держателя, нагревательных элементов, тепловых экранов. Основным материалом, из которого изготавливаются эти элементы является молибден, который вплоть до температур 2500 К, не проявляется значительных деформаций и приводит к загрязнению вакуумных условий за счет сублимации.

Универсальный держатель выполнен из молибдена. Тоководы держателя способны пропускать ток до 350 А. Держатель выполнен в виде штатива, закрепляемого на дне вакуумной камеры. Между основанием держателя и элементами камеры располагается фторопластовая прокладка. К стойке прикрепляются держатели, на которых размещаются нагревательные элементы. Такие элементы в зависимости от решаемых задач, выполнялись либо из молибдена (полосковые, проволочные), либо из промышленного графита.

Использование молибденовых нагревателей для всех конфигураций ростовой ячейки не представляется возможным по причине того, что молибден достаточно трудно поддается механической обработке. Изготовление профилированных молибденовых элементов затруднительно. Поэтому в ряде случаев используется именно графитовые нагреватели. Кроме того, графит обладает высоким электрическим сопротивлением, что позволяет достигнуть более высоких температур при меньшем потребляемом токе. Графит, к сожалению, имеет развитую поверхность, которая является накопителем загрязняющих веществ, что требует проведения специальной термической дегазации. Еще одной особенностью графитовых нагревателей является их механическая хрупкость, что приводит к существенному расходу нагревательных элементов. Учитывая сказанное, для обеспечения вакуумной чистоты в отдельных экспериментах использовались композитные нагреватели, выполненные как это будет показано в главе 4 из графита с

нанесенным защитным молибденовым покрытием, предотвращающим испарения загрязняющих примесей с поверхности графита.

Графитовые нагреватели использовались для изучения массопереноса в плоской ростовой зоне, молибденовые нагреватели – для изучения кинетики процесса в цилиндрической и рельефной зонах, композитные – для выращивания эпитаксиальных кремниевых слоев и кремний-германиевых наноструктур. Общий вид нагревательного узла для плоской и рельефной зоны показан на рисунке 3.2.

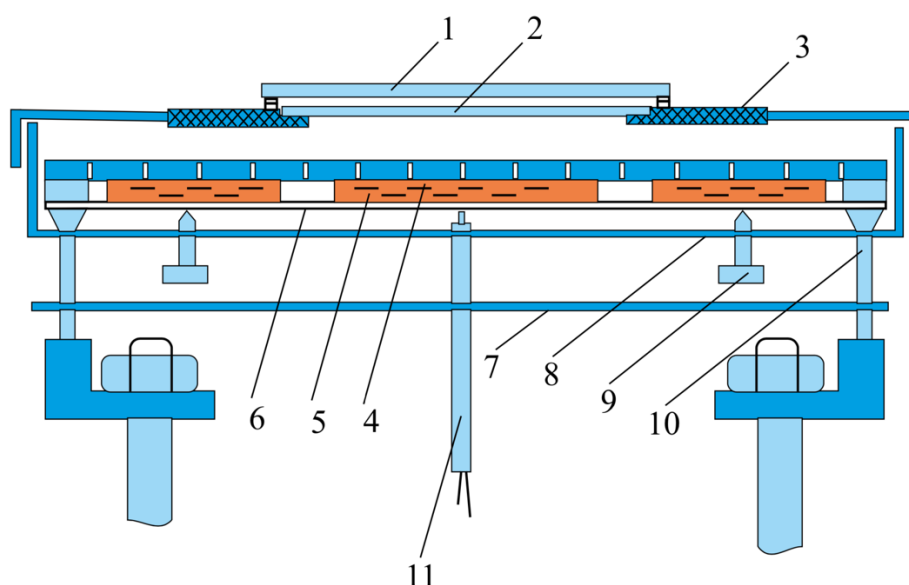


Рисунок 3.2 – Нагревательное устройство: плоская и рельефная зона

Подложка 1 и источник 2 образуют плоскую вакуумную микроячейку, в которой происходит сублимационная кристаллизация. Микроячейка устанавливается в кассету 3. Нагрев источника производится плоской спиралью 4, размещенной на сапфировых изоляторах 5. Ниже системы нагревателей располагаются экраны 6 и 7, служащие для создания равномерного теплового поля. Нагреватели помещены в корпус 8. Положение нагревателя регулируется винтами 9. Электрический ток подается по тоководам 10. Измерение температуры осуществляется термопарой 11. Описанная конструкция обеспечивает равномерный нагрев источника ростового вещества. Регулировка температуры подложки осуществляется

системой экранов. При убранных экранах температура подложки минимальна. Потребляемая мощность не превышает 3 кВт.

Предложенный тепловой узел пригоден для проведения среднетемпературной сублимации. Для высокотемпературных процессов, например, сублимация молибдена, такая конструкция не подходит, так как для этого потребовался бы еще более тугоплавкий нагреватель с низким давлением сублимационных паров при температурах более 2000 °С. Преодолеть указанное ограничение возможно при использовании прямоканального нагрева путем пропускания электрического тока через сублимирующийся источник. Такой способ обладает дополнительным преимуществом, так как снижается инертность процесса нагрева. Термический узел с прямоканальным нагревом представлен на рисунке 3.3.

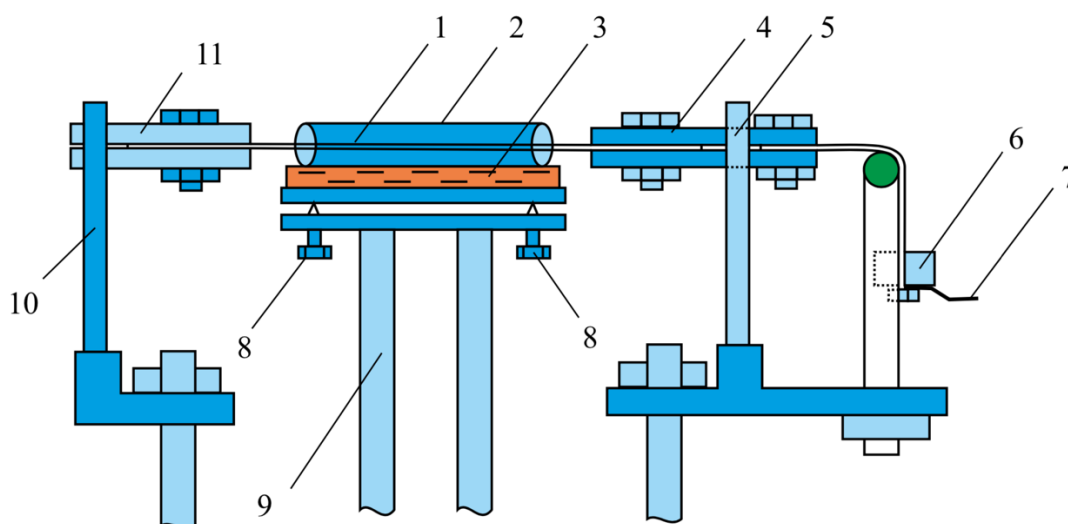


Рисунок 3.3 – Нагревательное устройство: цилиндрическая зона

Источник 1, изготовленный в виде проволоки, помещается соосно цилиндрической подложке 2, которая расположена на сапфировом изоляторе 3. Держатель 4 с направляющими 5 связан с натяжителем 6, к которому подведен токовод 7. Положение и ориентация подложки регулируется винтами 8. Тепловой узел располагается на подвижной платформе 9. Входной токовод 10 связан с неподвижным держателем 11.



Источником электрической энергии служил теристорный регулятор от 0 до 300 А при низковольтном напряжении 12 В.

Эксперименты по сублимационной кристаллизации на подложках с элементами рельефа проводились с использованием теплового узла аналогичной конструкции. Источник-проволока заменялся на полосковый нагреватель.

### 3.1.3 Материалы

Эксперименты проводились с использованием кремния, германия, графита, молибдена и эрбия.

Источниками ростового вещества для экспериментов по изучению массопереноса в плоской зоне служили полированные пластины кремния различного диаметра. Кристаллографическая ориентация всех источников кремния была (100). Источники имели различную толщину от 300 мкм до 1,5 мм. Пластины получались механической резкой с последующей полировкой. Для уменьшения шероховатости пластин проводилась стандартная химическая обработка. Толщина ростовой зоны регулировалась с помощью молибденовых калибровочных прокладок. Толщина прокладок измерялась на сканирующем электронном микроскопе. Толщина прокладок варьировалась от 50 до 3000 мкм. Перед проведением ростовых процессов проводилась химическое удаление загрязняющих пленок с последующим отжигом.

Германиевые источники использовались для изучения процесса кристаллизации германия на кремнии в плоской зоне при использовании испарителя гексагональной формы. Германий находился в ячейках в жидкой фазе, что требует специальной подготовки источника. Источник должен выполняться в виде толстой пластины, в которой сделаны отверстия требуемого диаметра и глубина. Материалом источника может выступить как тугоплавкий металл, так и графит. Молибден механически прочный материал, но достаточно трудно подвергается обработке. Графит при рабочих

температурах осаждения германия не привносит примеси в поток ростового вещества и легко поддается обработке. Ячейки делаются в плоской пластине путем сверления отверстий заданной глубины. Повышение прочности и снижение концентрации паров примесных веществ в графитовых нагревателях достигалось упрочнением пироуглеродом с последующим термическим отжигом. Полученные графитовые пластины с ячейками загружались порошкообразным германием. Для лучшего заполнения ячеек, источник с внесенным порошком помещался в ультразвуковую ванну и происходил процесс уплотнения порошка в ячейках. Порошок германия, который оставался на поверхности источника удалялся безворсовой кисточкой. Загруженный источник-контейнер помещался в вакуумную камеру и подвергался в течение трех часов отжигу при температуре 950 °С. Полученный источник германия накрывался кремниевой подложкой, которая была удалена от него на задаваемое расстояние. Источник нагревался до температуры расплавления германия и затем проводился процесс направленного испарения на пластину-подложку при установленной в эксперименте температуре.

Изучение кинетики массопереноса в цилиндрической и рельефной зонах проводилось с использованием проволочного и полоскового молибденовых нагревателей соответственно. Предварительно молибденовые источники подвергались механической обработке шлифовальным кругом из оксида алюминия. Обработанный источник обрабатывался кислотами для удаления загрязнений. После этого источник промывался в дистиллированной воде. Финишной стадией подготовки молибденовых источников был высокотемпературный отжиг при температуре 2100 °С в течении 15 мин для удаления окислов и фоновых примесей.

Источниками сублимационных паров эрбия служил порошковый материал со средним размером зерен 350 – 500 мкм. Для придания наибольшей планарности, однородности и чистоты первичного слоя эрбия процесс сублимационной кристаллизации проводился повторно.

Подложками служили пластины кремния КДБ-12 с кристаллографической ориентацией (100). Пластины предварительно химически подготавливались по схеме. На поверхности пластины создавался защитный нанометровый слой диоксида кремния с помещением в растворе чистой азотной кислоты с добавлением одной доли перекиси водорода и десяти долей воды. Затем окисел удалялся отжигом в вакуумной камере в течении 12 – 15 минут при температуре 820 °С. Подложками цилиндрической формы служили трубки молибдена различного диаметра. Подготовка подложек проводилась по схеме подготовки источников. Подложками для экспериментов по осаждению на профилированные поверхности служил промышленный графит. Прямоугольные профилированные поверхности изготавливались с помощью алмазного диска. Графитовые подложки подвергались отжигу в течение 10 – 15 минут при  $T = 2000 - 2100$  °С.

### **3.1.4 Контроль температурных режимов**

Измерение температуры проводилось двумя методами: термопарным и пирометрическим. Контроль температуры процесса сублимационной кристаллизации с применением термопарного метода проводился размещением термопары хромель-алюмель рядом с нагревательным элементом. Такой способ измерения обеспечивает оперативность измерений в достаточно большом интервале температур. Недостатком такого измерения является необходимость проведения калибровки термопары, так как температура, которую показывает термопара, не является температурой источника сублимирующегося вещества. Калибровка производится по реперным точкам веществ с известной температурой плавления. Результат калибровки представлен на рисунке 3.4, где график 1 соответствует температуре нагревательного элемента, имеющего более высокие температуры нежели источник сублимирующегося ростового вещества

(график 2). Зависимости носят линейный характер и перепад температур составляет 80 °С.

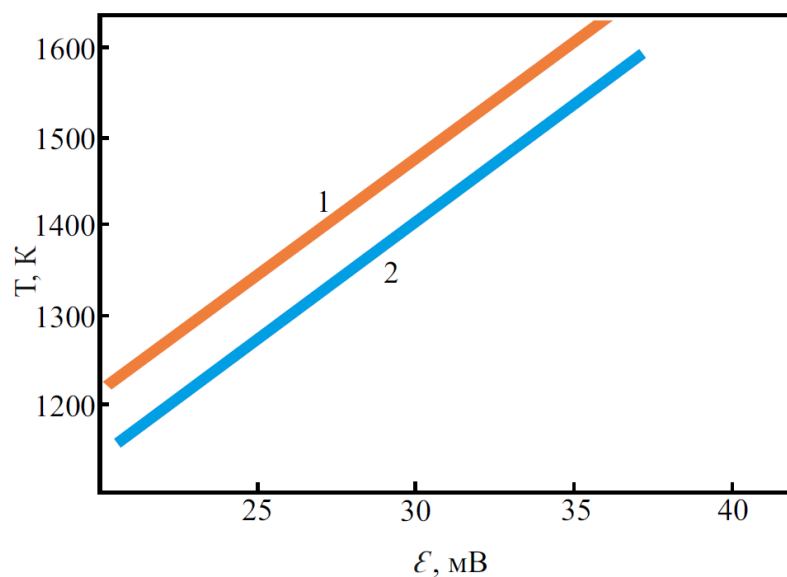


Рисунок 3.4 – Калибровочный график – низкие температуры

Пирометрические измерения проводились через кварцевое окно смотрового люка рабочей вакуумной установки. Для измерений использовались пирометры ОППИР и Проминь. Для высокотемпературных процессов был построен калибровочный график, показанный на рисунке 3.5.

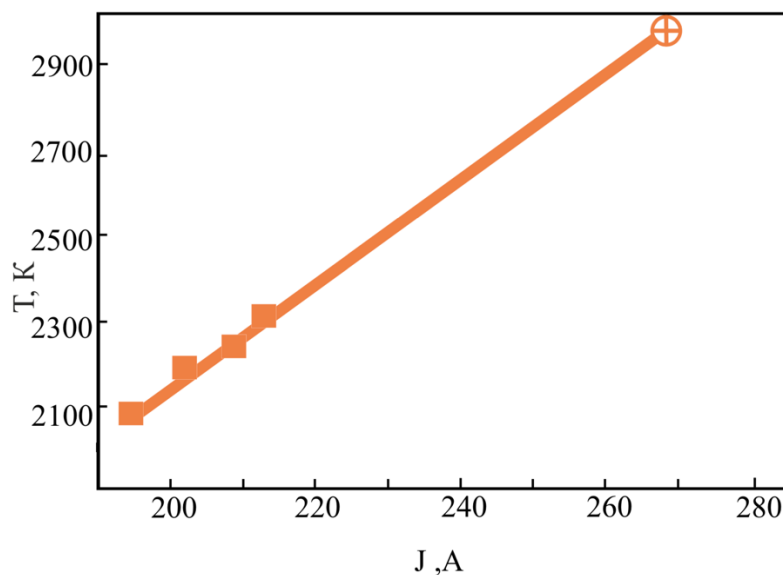


Рисунок 3.5 – Калибровочный график – высокие температуры

Технологической особенностью сублимационной кристаллизации является то, что источник и близко расположенная к нему подложка находятся в значительной температурной взаимосвязи, что приводит к определенной тепловой инерционности. Для нивелирования данного эффекта технологические процессы проводились двухстадийным способом. Вначале осуществлялся низкотемпературный прогрев и обезгаживание поверхности с мощностью нагревателей: для графита не более 1,2 кВт, для молибденовых прямоканальных нагревателей – не более 1,6 кВт. Установлено, что предварительный нагрев с плавным выходом на рабочий режим должен быть для графитового нагревателя не менее 12 минут, для металлического молибдена – не более 7 минут. Описанные подходы позволили провести всю совокупность экспериментальных исследований по изучению кинетики массопереноса при сублимационной кристаллизации.

## **3.2 Методики характеристики образцов**

### **3.2.1 Зондовая микроскопия**

Изучение структуры поверхности выращенных лабораторных образцов, а также измерение толщин слоев по поперечным срезам, проводилось методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Исследование морфологии поверхности проводились на атомно-силовом микроскопе Solver HV. Принцип работы атомно-силового микроскопа становится понятен из рисунка 3.6. Допустимая область измерений варьировалась от 100 нм до 50 мкм. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме. Предварительно проводилась настройка и калибровка микроскопа. Применялись калибровочные структуры типа TGX, позволяющие настроить измерения в плоскости образца. Решетки типа TGX имеют трапецивидную форму. Верхняя часть решетки имеет линейные размеры 1,2 мкм. Расстояние между нижними трапециями равно 3,0 мкм.

Поверка измерения вертикальных размеров производилась на решетках TGZ в виде чередующихся полос с шагом 3,0 мкм и высотой 20 нм.

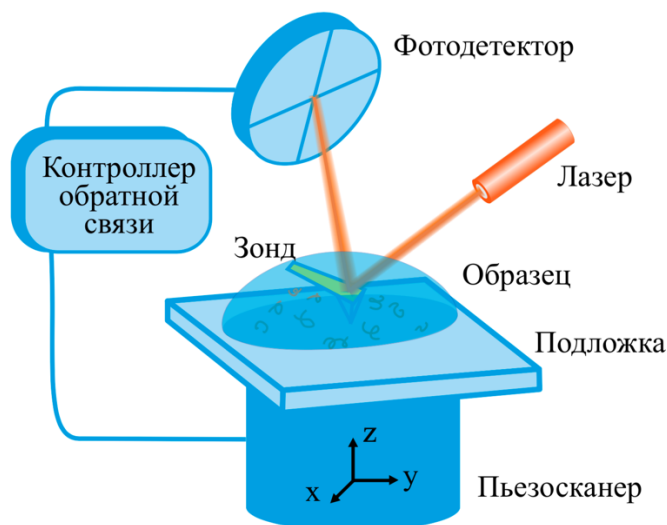


Рисунок 3.6 – Принцип действия атомно-силового микроскопа

Структура поверхности и толщина слоев изучались на электронном микроскопе Quanta 200. Электронная микроскопия использует систему электромагнитных линз, фокусирующих электронный пучок на поверхности образца, и различные типы детекторов для определения сигнала по обратно-отраженным или вторичным электронам (см. рисунок 3.7).

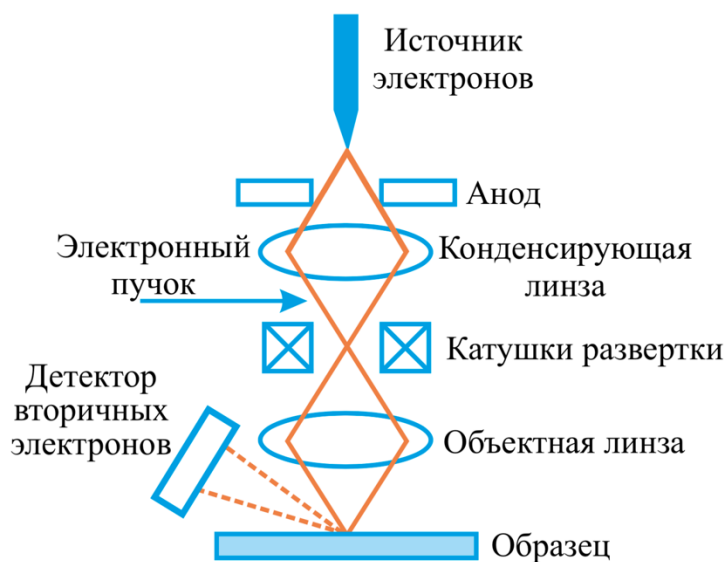


Рисунок 3.7 – Принцип действия сканирующей электронной микроскопии

Электронный микроскоп этого типа позволяет достигнуть увеличения до  $\times 150 \cdot 10^3$ . Заявленный предел разрешающей способности не превышает 3 нм, фактический достигает 10-30 нм и зависит от электропроводности исследуемых образцов. Отличием электронной микроскопии от атомно-силовой является получение привычных человеческому глазу изображений с псевдообъемной глубиной. Прибор допускает перемещение образца и поворот образца. Измерение толщины слоя проводилось по поперечному срезу (сколу) с использованием встроенных средств измерения линейных размеров. Вследствие зависимости контраста электронно-микроскопического изображения от состава изучаемых веществ, для гетероструктур «кремний – германий», «молибден – эрбий», «эрбий – кремний», всегда наблюдалась достаточно четкая граница, разделяющего матричный материал и выращиваемый слой.

### **3.2.2 Дифракционные методы и фотолюминесценция**

Дифракционные методы исследования позволяют изучить структурные характеристики кристаллов и тонких слоев. Метод относится к классу неразрушающих и позволяет с высоким пространственным разрешением изучить различные типы дефектов. Дифракционные методы позволяют установить кристаллографическую ориентацию поверхности, изучить параметры кристаллических решеток, измерить толщину слоев.

Для этих целей использовался рентгеновский дифрактометр ARL. Сигналами были линии меди  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ . Кривые качания определялись двухкристальным методом, когда используются подобные кристаллы: известный и тестируемый. Кривые качания позволяют оценить структурное совершенство по величине полуширины информационного пика. Положение максимумов сигнала указывает на параметр решетки и кристаллографическую ориентацию.

Фотолюминесцентный подход позволяет изучить оптические свойства полупроводниковых материалов. Схема устройства для измерения фотолюминесцентных свойств показана на рисунке 3.8.

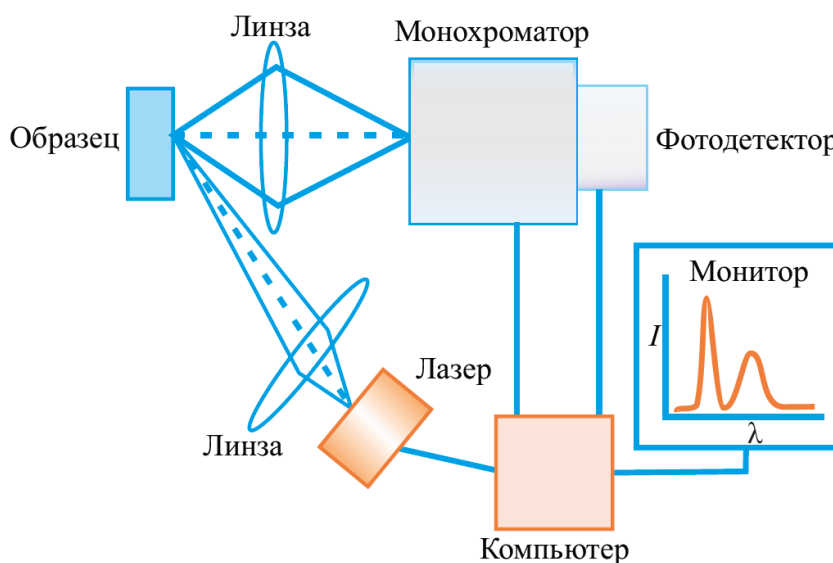


Рисунок 3.8 – Принцип фотолюминесцентных исследований

Исследуемый образец облучается лазером с заданной длиной волны и возбуждает приповерхностные слои. Образовавшееся излучение собирается коллимирующей линзой и попадает на монохроматор с последующей регистрацией фотодетектором. Полученный сигнал преобразуются в развертку зависимости интенсивности сигнала от длины волны излучения. Анализ полученной спектрограммы позволяет определить не только ширину запрещенной зоны материала, но и изучить квантово-размерные эффекты.

### 3.3 Выводы по главе 3

1. Обоснованы требования, предъявляемые к вакуумным условиям и термическим узлам, обеспечивающим проведение сублимационной кристаллизации в широком температурном диапазоне от низкотемпературных процессов для полупроводников до высокотемпературных процессов для тугоплавких металлов.



2. Разработаны тепловые узлы для плоской, рельефной и цилиндрической ростовых зон. Кинетика процессов в плоской и рельефной зонах исследовалась с применением плоских графитовых нагревателей, в цилиндрической зоне – применялся прямоканальный молибденовый нагреватель.

3. Изучение процессов осаждения германия на кремнии проводилось с применением источника ростового вещества с гексагональными ячейками, заполненными германием в жидкой фазе.

4. Описаны методики исследования морфологии, структурных дефектов, измерения толщины, фотолюминесцентных свойств. Для этих целей использовалась атомно-силовая, сканирующая электронная микроскопия, дифракционные методы для получения кривых качания, фотолюминесцентные методы.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУБЛИМАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

### 4.1 Эпитаксия кремниевых слоев

#### 4.1.1 Кинетика процесса

Экспериментальные исследования массопереноса в плоской ростовой зоне выполнены на примере кремния. Изучено влияние технологических параметров толщины ростовой зоны  $l$ , размеров соосных источника и подложки  $R$ , а также перепада температуры  $\delta T$ . Остаточное давление в ростовой зоне было меньше  $10^{-2}$  Па. Рисунок 4.1 показывает зависимость скорости процесса сублимационной кристаллизации от толщины ростовой зоны при разных перепадах температуры. Зависимости получены в следующих экспериментальных условиях: кривая 1 ( $T = 1650$  К,  $\delta T = 250$  К,  $R = 50$  мм), кривая 2 ( $T = 1580$  К,  $\delta T = 240$  К,  $R = 50$  мм), кривая 3 ( $T = 1580$  К,  $\delta T = 250$  К,  $R = 10$  мм).

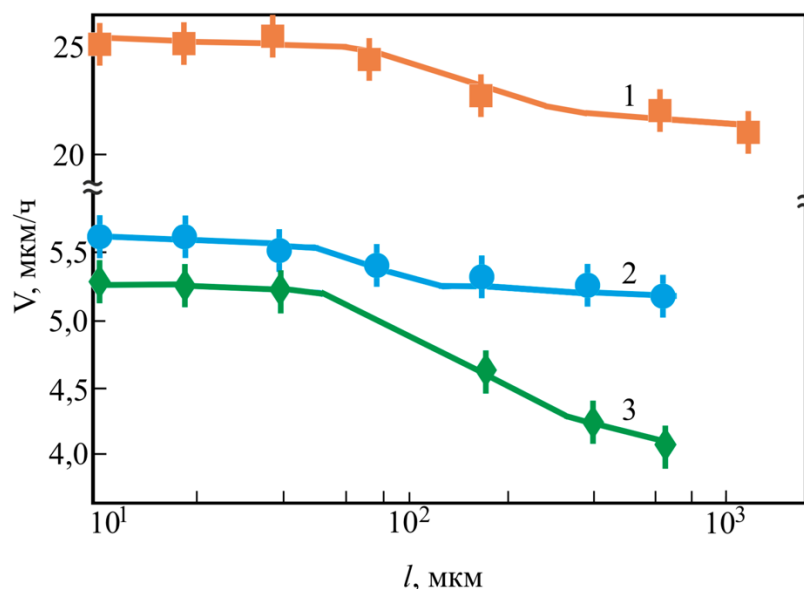


Рисунок 4.1 – Скорость сублимационной кристаллизации для плоской зоны

При толщинах вакуумной микроячейки менее 50 мкм интегральная скорость процесса кристаллизации не зависит от толщины зоны, что согласуется с выводами теоретических расчетов, выполненных в разделе 2. Это объясняется тем, что весь ростовой материал, сублимировавший с поверхности подложки, транспортируется без потерь к подложке, на которой происходит его полная конденсация. При толщинах более 200 мкм наблюдается существенное снижение скорости роста, что обусловлено по крайней мере двумя факторами. Во-первых, наблюдаются значительные потери ростового вещества через торцы зоны, а, во-вторых, сказывается поглощение кислорода краевыми частями подложки, что приводит к образованию оксида кремния. Отметим, что для пластин большого диаметра поглощение кислорода на краях ростовой зоны приводит к так называемому эффекту защиты ростовой зоны от примесей, находящихся в остаточной атмосфере рабочей камеры вакуумной установки.

Радиальная неоднородность толщины слоя, выращенного в условиях краевой неоднородности температур, представлена на рисунке 4.2 для различных технологических режимов. Кривая 1 получена на основе моделирования по методу, описанному в разделе 2, без учета краевого эффекта. Кривая 2 учитывает краевой эффект, обусловленный неоднородностью температуры на границе ростовой зоны. Кривая 3 обобщает экспериментальные данные для различных технологических режимов и геометрий плоской ростовой зоны. Кружками на графике обозначены режимы при  $\frac{l}{R} = 0,003$ ,  $T = 1650$  К,  $\delta T = 250$  К, квадратами при  $\frac{l}{R} = 0,005$ ,  $T = 1600$  К,  $\delta T = 240$  К, треугольниками при  $\frac{l}{R} = 0,001$ ,  $T = 1580$  К,  $\delta T = 240$  К.

Эксперименты, проведенные при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па, но различных температурах и для разной толщины вакуумной микроячейки, показали единый закон изменения относительной толщины  $h/h_0$ . На подложке в пределах  $0,75R$  неоднородность слоя не превышает 10%. Краевой

эффект (кривая 2), вычисленный с использованием разработанного атомно-кинетического подхода, отличается от экспериментального, вероятно, по причине не учета в модели взаимодействия остаточного кислорода на границе зоны с образованием оксида кремния.

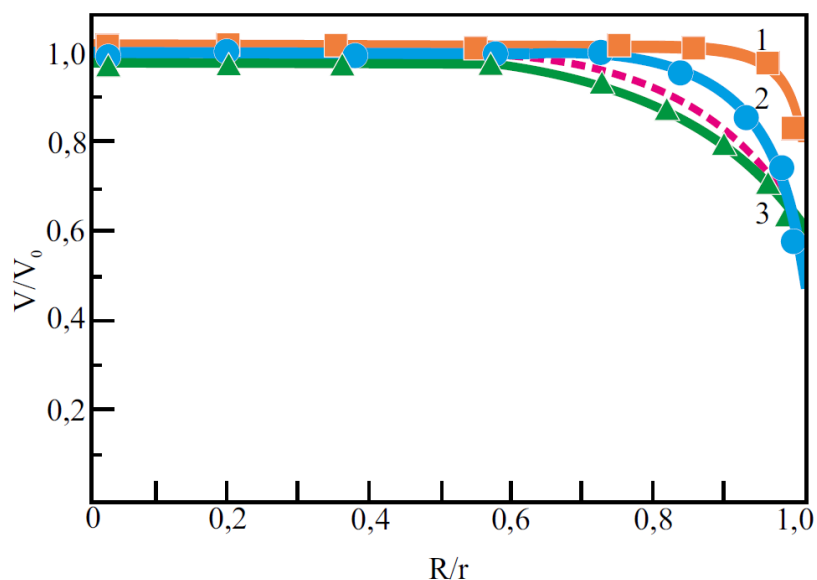


Рисунок 4.2 – Радиальная неоднородность толщины слоя для плоской зоны

Однако, общая закономерность и распределение в центральной части подложки модель передает адекватно. Кроме того, в модели необходимо было бы учесть радиальный перенос тепла за теплопроводности в плоскости пластины-источника и пластины-подложки.

Проведенные эксперименты позволяют определить условиях, в которых возможно максимально корректно исследовать температурную зависимость скорости сублимационной кристаллизации. Видно, что это условие выполняется для подложек с радиусом  $R = 50$  мм и толщине зоны менее  $l = 100$  мкм и температурах не выше 1650 К. На рисунке 4.3 представлено сравнение теоретической зависимости с экспериментальными результатами. Максимальная скорость сублимационной кристаллизации совпадает со скоростью сублимации кремния при температурах, близких к его температуре плавления и достигает величины  $V_0 = 25$  мкм/ч.

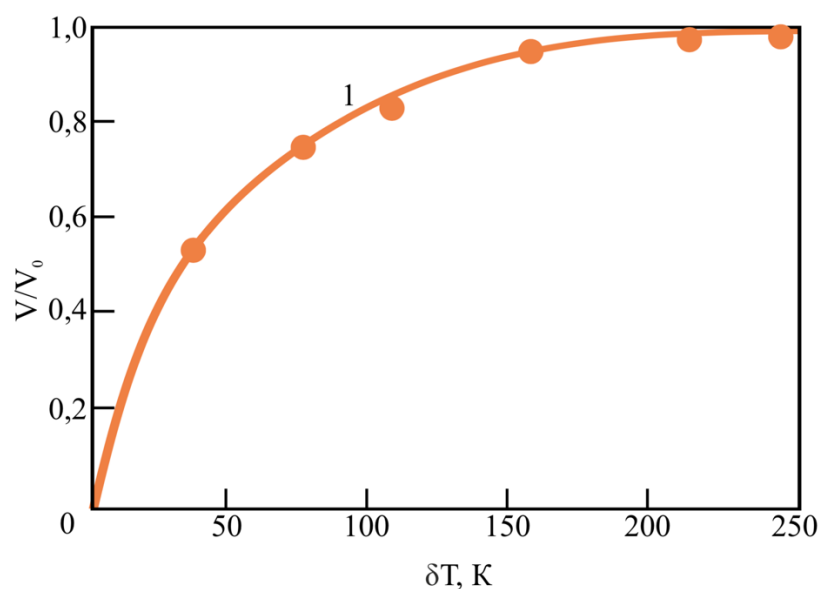
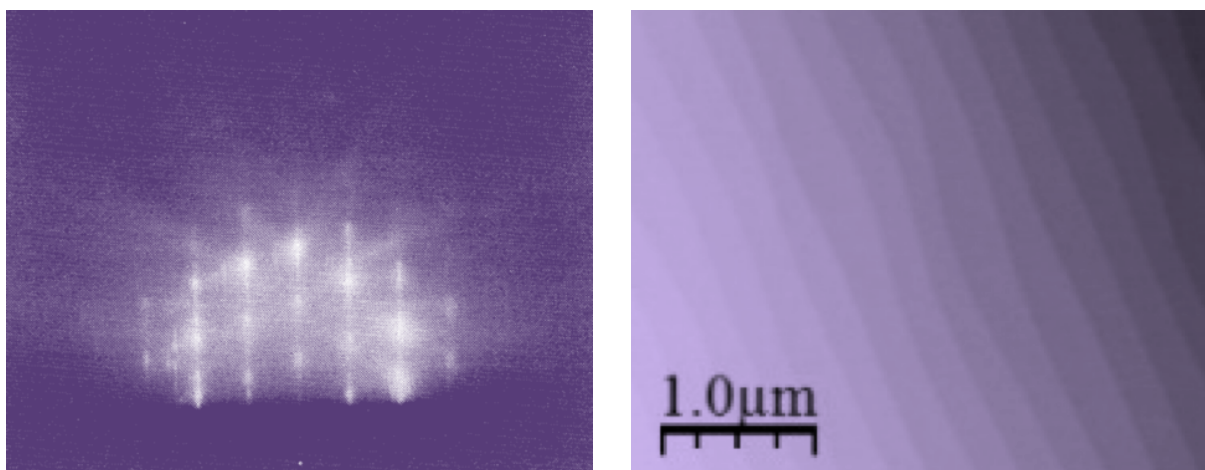


Рисунок 4.3 – Относительная скорость сублимационной кристаллизации

Экспериментальные точки получены для перепадов выше 50 К. Меньшие значения не могут быть достигнуты экспериментально по причине того, что данный перепад обусловлен лучистыми теплообменом, который невозможно блокировать или погасить. Значения относительной скорости роста при перепадах температуры менее 150 К находятся в интервале от 80 до 50%. При перепадах порядка 50 К наблюдается значительное уменьшение скорости роста из-за значительных противотоков вещества, сублимирующегося с поверхности подложки. Увеличение перепада температуры приводит к подавлению противотоков и обеспечивает асимптотическое достижение максимально возможной скорости сублимационной кристаллизации  $V_0$ . Проведенные экспериментальные исследования показали хорошее согласование разработанной теории с экспериментальными результатами в области выполнения ограничений, сформулированных в разделе 2.1 настоящей работы.

#### 4.1.2 Структурное совершенство

Исследование структурного совершенства выращенных кремниевых слоев проводилось методом зондовой микроскопии, сочетая электронный и твердотельный зонды. Описанные в разделе 4.1.1 экспериментальные исследования влияния температуры и геометрических факторов на сублимационный массоперенос, позволили определить область технологических параметров, в которых достигаются наилучшие результаты. Для выращивания слоев кремния использовались подложки с радиусом 50 мм при толщинах вакуумной зоны менее 100 мкм, температура находилась в диапазоне 1600 – 1650 К. Перепад температуры был не хуже 240 К. Остаточное давление в вакуумной камере было не хуже  $10^{-2}$  Па. Использовались подложки с кристаллографической ориентацией (100). Выращенные на их поверхности слои кремния обладали высокой степенью монокристалличности, что подтверждается данными дифракции электронов и атомно-силовой микроскопией, выполненной в полуконтактном режиме.



а) дифракция электронов

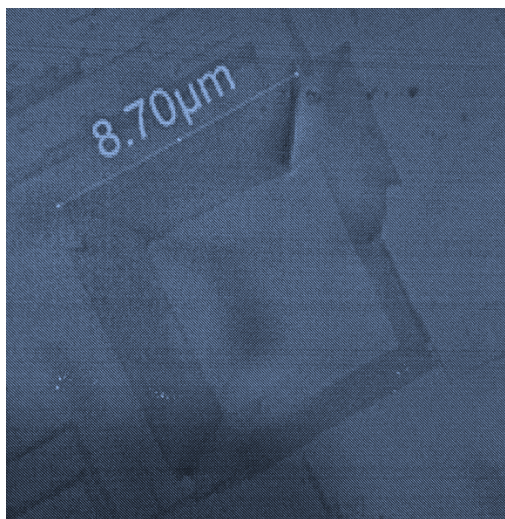
б) атомно-силовая микроскопия

Рисунок 4.4 – Монокристаллические слои кремния

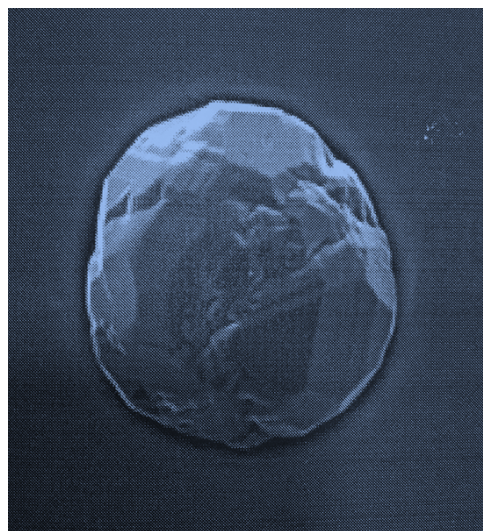
Отметим, что остаточное давление в вакуумной камере составляло  $10^{-2}$  Па. В то время как при тех же вакуумных условиях методом молекулярно-пучковой эпитаксии наблюдался рост только аморфной пленки. Только

уменьшение давления на три порядка позволяет выращивать указанным методом сильно дефектные слои кремния, не обладающие аморфностью. Это эффект получения монокристаллических слоев кремния методом сублимационной кристаллизации указывает на то, что краевая зона эффективно поглощает фоновый кислород и защищает внутреннюю часть подложки, как это следует из данных рисунка 4.2, а также позволяет создать высокотемпературные условия для эффективного встраивания адатомов в растущий слой.

Обратимся к технологической трудности предэпитаксильной подготовки в процессе сублимационной кристаллизации. В молекулярно-пучковой эпитаксии имеется возможность предварительного отжига поверхности подложки с закрытыми заслонками. После температурной очистки заслонки открываются и эффузионный поток осаждается на подготовленную подложку. В условиях близкорасположенных источника и подложки эта возможность отсутствует. Это обуславливает образование дефектов упаковки (см. рисунок 4.5,а), являющихся отличительной особенностью разрабатываемого метода.



а) дефект упаковки



б) сфероидный дефект

Рисунок 4.5 – Дефекты на поверхности выращенных кремниевых слоев

Дефекты упаковки образуются по причине наличия на поверхности подложки оксидных неотожженных пленок, препятствующих формированию гладкого монокристаллического слоя. Еще одним типом дефектов являются сфероидные образования на краевых участках ростовой микроячейки (см. рисунок 4.5,б), связываемые нами с наличием механических примесей на поверхности подложки.

Исследование элементного состава методом рентгеновского энергодисперсионного анализа показало, что сфероидные объекты образованы преимущественно кремнием:  $W(\text{Si}) > 95\%$ ,  $W(\text{Fe}) = 3\%$ ,  $W(\text{Cr}) = 1\%$ ,  $W(\text{Ni}) < 0,5\%$ . Наличие металлических примесей обусловлено следами потоков металлов с поверхности используемой технологической оснастки. Данные сфероидные дефекты наблюдаются только в приграничных областях и наряду с образованием оксидных пленок, являются побочным эффектом влияния фоновых примесей на ростовые процессы при сублимационной кристаллизации.

## **4.2 Сублимационная металлизация**

### **4.2.1 Защитные покрытия из тугоплавких металлов**

Изучение влияния геометрии ростовой зоны и температурных условий проводилось в условиях цилиндрической симметрии при проволоки-источника, нагреваемой электрическим током, которая соосно расположена относительно цилиндра-подложки. Длина ростовой микроячейки изменялась от 5 до 30 см, диаметр источника от 0,5 до 30 см, толщина ростовой зоны от 300 до 1000 мкм. В отличие от плоскопараллельной ростовой зоны нагрев источника для цилиндрической зоны проводится не опосредовано через нагреватель, связанный с источником тепловым излучением, а непосредственным нагревом источника-проволоки, пропуская через нее электрический ток. Кроме того, управление перепадом температуры между



источником и подложкой  $\delta T$  в условиях цилиндрической симметрии весьма проблематично. Во всех экспериментах перепад температуры был больше 210 К. Значительная протяженность ростовой зоны и малые размеры торцевого зазора повышали эффективность экранирования внутренней части подложки как от попадания фоновых примесей, так и от вылета атомов основного ростового вещества, что обеспечивает осаждение на подложке практически всего сублимированного ростового вещества.

В качестве высокотемпературного материала для изучения сублимационной кристаллизации в цилиндрической зоне выступил молибден. На рисунке 4.6 приведены экспериментальные зависимости скорости сублимационной кристаллизации молибдена при температуре  $T = 2600$  К, диаметре подложки  $D = 0,5$  см, толщине ростовой зоны  $l = 1000$  мкм, в следующих экспериментальных условиях: кривая 1 ( $\delta T = 240$  К,  $L = 30$  см), кривая 2 ( $\delta T = 230$  К,  $L = 15$  см), кривая 3 ( $\delta T = 210$  К,  $L = 10$  см).

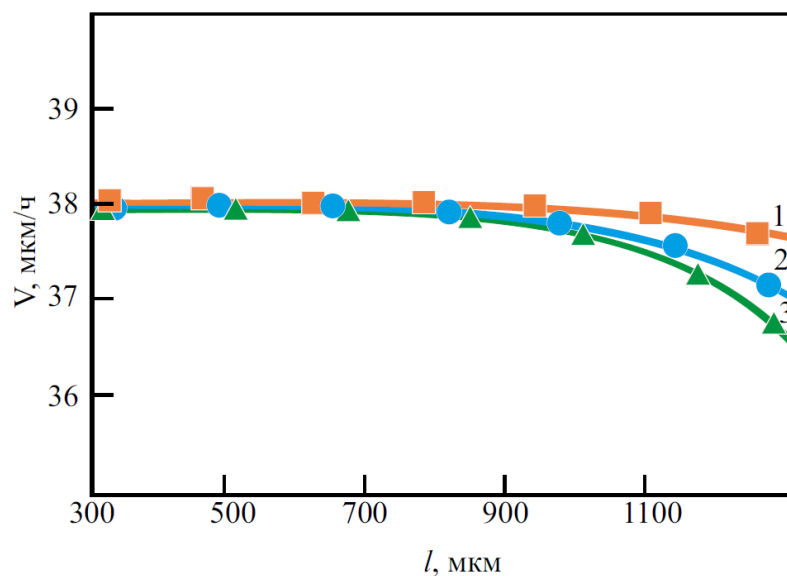


Рисунок 4.6 – Скорость сублимационной кристаллизации для цилиндрической зоны

При уменьшении длины цилиндрической подложки с 30 до 10 см наблюдается возрастание потерь ростового вещества, приводящее к снижению

интегральной скорости процесса на 1 мкм/ч. Экспериментальные зависимости хорошо коррелируют расчетными результатами, что указывает на адекватность разработанной модели.

Распределение толщины слоя вдоль поверхности подложки показано на рисунке 4.7, на котором введены следующие обозначения: кривая 1 ( $L = 30 \text{ см}$ ,  $l = 500 \text{ мкм}$ ,  $T = 2750 \text{ K}$ ,  $\delta T = 250 \text{ K}$ ), кривая 2 ( $L = 30 \text{ см}$ ,  $l = 1000 \text{ мкм}$ ,  $T = 2750 \text{ K}$ ,  $\delta T = 240 \text{ K}$ ).

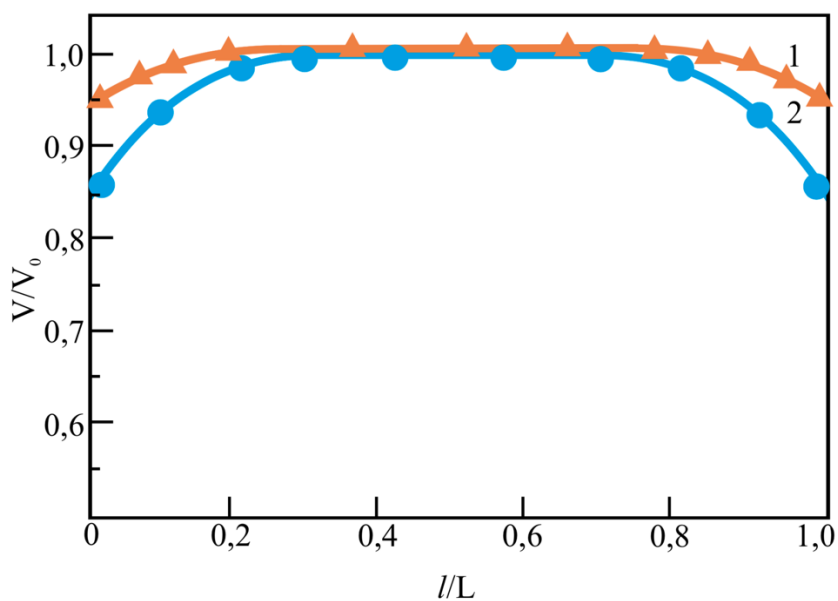


Рисунок 4.7 – Радиальная неоднородность толщины слоя для цилиндрической зоны

Полученные зависимости имеют симметричный вид относительно центра подложки. Для условий кристаллизации с толщиной зазора 500 мкм краевой эффект потери ростового вещества не превышает 3%, при толщинах ростового зазора 1000 мкм краевой эффект значительно усиливается и становится более 12%.

Исследованные закономерности массопереноса молибдена позволяют обобщить эти результаты на другие высокотемпературные и устойчивые к воздействию агрессивных сред материалы. Зачастую, в прикладных задачах появляется необходимость нанесения на внутренние стенки трубчатых

деталей покрытий такого рода, что может быть решено описываемым методом сублимационной кристаллизации.

Экспериментальное изучение закономерностей сублимационного осаждения на поверхность подложек с прямоугольным рельефом проводилось, используя пару: молибденовый плоский источник – графитовая подложка с элементами рельефа. Это позволило не только исследовать закономерности распределения слоя по толщине, но и получить композиционный материал, используемый в качестве вакуумной термической оснастки.

Молибденовый сплошной источник удален от дискретной подложки на расстояние  $l$  от 100 до 1000 мкм. Подложка представляет собой совокупность из двух одинаковых прямоугольников, расположенных на одной линии. Ширина прямоугольников равна  $a = 6$  мм. Прямоугольные элементы разделены зазором  $b = 1$  мм. Температура источника во всех экспериментах поддерживалась постоянной и равнялась  $T = 2600$  К.

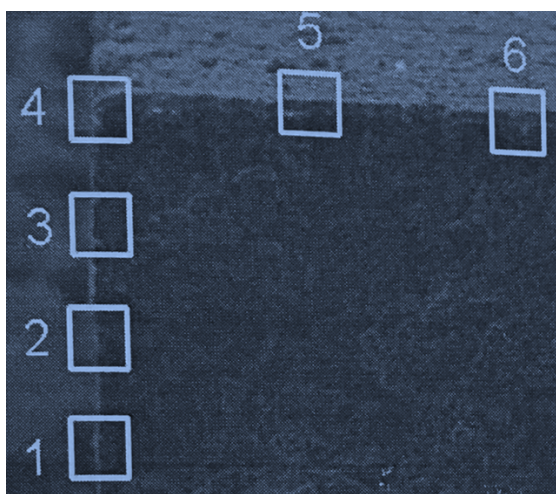


Рисунок 4.8 – Профиль молибденового слоя на графитовой подложке с прямоугольным рельефом. Размер микрофотографии 500x500 мкм

Процесс сублимационной кристаллизации проводился до образования слоя с максимальной толщиной 50 мкм, которая калибровалась по времени процесса осаждения, зная скорость сублимации материала при указанной температуре. Толщина слоя измерялась методом сканирующей электронной

микроскопии, как это показано на рисунке 4.8, являющегося типичным примером осажденного молибденового слоя на поверхности графитовой рельефной подложки.

Влияние толщины ростового зазора на профиль распределения толщины выращенного молибденового слоя показан на рисунке 4.9. Зависимости на рисунке получены для толщин ростовой зоны: кривая 1 ( $l = 1000$  мкм), кривая 2 ( $l = 500$  мкм), кривая 3 ( $l = 100$  мкм).

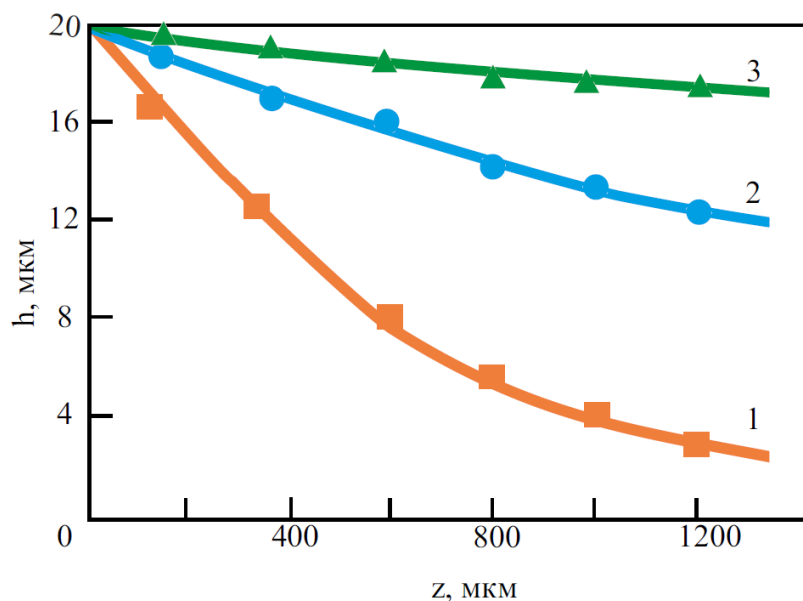


Рисунок 4.9 – Распределение толщины слоя на внутренней поверхности

Отсчет толщины слоя ведется от верхнего левого угла вниз вдоль внутренней поверхности (см. рисунок 4.8). Для толщины зоны в 1000 мкм наблюдается сильная неоднородность распределения толщины. Перепад высот достигает 80% на протяжении графитовой структуры толщиной 1 мм. Выравнивание неоднородности, не превышающей 12%, достигается при сближении молибденового источника и подложки до толщины вакуумного зазора 100 мкм. Одним из способов повышения однородности толщины наносимого слоя является двустороннее нанесение, когда рельефную подложку переворачивают на 180° и проводят повторное сублимационное осаждение. При этом наблюдается выравнивание толщины слоя и однородность слоя может быть повышена до 7%.

#### 4.2.2 Улучшение характеристик термической оснастки

Описанный сублимационный способ металлизации поверхностей сложной формы обладает некоторыми особенностями, требующими дополнительных исследований. Условия сублимационной кристаллизации таковы, что нагретый источник располагается вблизи подложки, нагревая ее за счет лучистого теплообмена, что приводит к выращиванию композиционного слоя на нагретой подложке. В вакуумной технике зачастую используется промышленный графит в качестве высокотемпературной термической оснастки. Графит обладает развитой поверхностью, которая влияет на качество осаждаемого слоя. Помимо этого, нагретый до высоких температур графит может вступать во взаимодействие с осаждаемым металлом. Также графит является источником выделения азота, водорода и окислов углерода [107]. Выделяемые газы естественно оказывают негативное влияние на вакуумные условия и приводят к повышению загрязнения используемых подложек, делая невозможным выращивание монокристаллических полупроводниковых слоев и структур. Полная дегазация поверхности пористого графита наблюдается при температурах выше 2000 К [108], что более, чем на 300 К выше температуры плавления кремния и на 800 К выше температуры плавления германия.

Эксперименты проводились в оптимальных условиях (ширина элементов  $a = 6$  мм, расстояние между ними  $b = 1$  мм, толщина вакуумного зазора  $l = 100$  мкм, температура  $T = 2600$  К), которые были определены исходя из анализа экспериментов предыдущего параграфа. Предварительно промышленный графит подвергался полировке абразивом с финишной обработкой в дистиллированной воде. Затем проводилась принудительная дегазация поверхности графита при температуре 2000 К с убранным источником молибдена, предохраняющего его от загрязнения дегазационными потоками. Затем устанавливался молибденовый источник и проводилось осаждение молибденового слоя по двухстадийному режиму с

переворотом подложки, что обеспечивало высокую равнотолщинность выращенного слоя. Экспериментальным путем установлено, что при сублимационных скоростях не более 30 мкм/ч удается вырастить сплошной слой с равнотолщинностью не хуже 7%, что наглядно видно из рисунка 4.10, полученного методами атомно-силовой микроскопии. Размеры зерен не превышают 3 мкм. Воздействие алмазным инструментом на поверхность композиционного покрытия показывает высокую степень адгезии металлического слоя к графитовому покрытию, что, по-видимому, связано также со значительной пористостью графита [109].

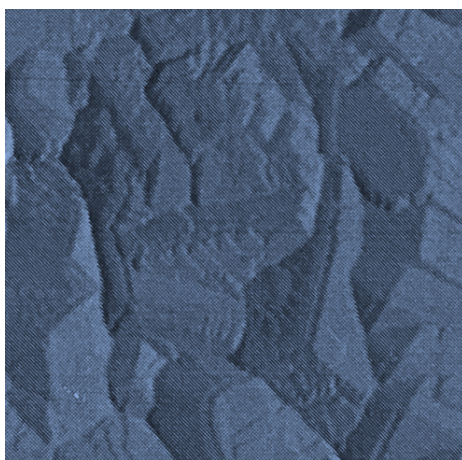


Рисунок 4.10 – Поверхность композита «молибден – графит».

Размер области 5x5 мкм.

Изучение состава приповерхностного слоя методом рентгеновского энергодисперсионного анализа при глубине проникновения излучения менее 500 нм, показало образование карбида молибдена в межфазной границе слоя. Уменьшение ускоряющего напряжения привело к росту содержания молибдена, так как информация снималась с приповерхностного металлического слоя. Напротив, увеличение ускоряющего напряжения до 30 кэВ показало наличие только углерода. Толщина переходной области, в которой наблюдалось образование карбида молибдена, составляла не более 300 нм, чем, вероятно, и обусловлены хорошие адгезионные свойства пленки молибдена к поверхности графита.

## 4.3 Кремний-германиевые гетероструктуры

### 4.3.1 Шероховатость и дефектность

Выращивание слоев германия на кремнии проводилось методом формирования потоков из гексагонально упорядоченных ячеек, механически высверленных в молибденовой пластине и заполненных германием, находящимся в жидкой фазе при близком расстоянии источника и подложки по методу, изложенному в п. 2.2.4. Диаметр ячеек равнялся 1,5 мм, расстояние между ними составляло 1 мм. Толщина вакуумного зазора между источником и подложкой выбиралась равной 2 мм. Температура изменялась от 550 до 800 °С. Эксперименты по выращиванию слоев повторялись по три раза, что позволило получить более достоверные результаты. Нанесение пленки германия прекращалось по достижению 400 нм толщины, которая определялась расчетным путем по известной температуре источника, определяемой по калибровочным кривым. При больших температурах время процесса снижалось вследствие увеличения скорости испарения вещества.

Результаты атомно-микроскопического исследования поверхности полученных образцов с пленкой германия на поверхности кремния с кристаллографической ориентацией (100) для трех температур подложки показаны на рисунке 4.11. Изображения соответствуют следующими температурам подложки: а) 550 °С, б) 650 °С, в) 750 °С.

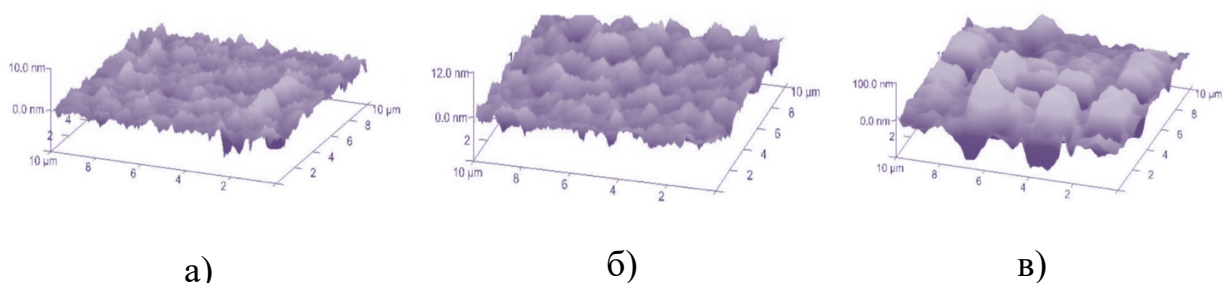


Рисунок 4.11 – Поверхность слоев германия на кремнии

Зависимость шероховатости поверхности от температуры кремниевой подложки представлена на рисунке 4.12. Отметим, что толщина наносимого слоя была постоянной и равнялась 400 нм.

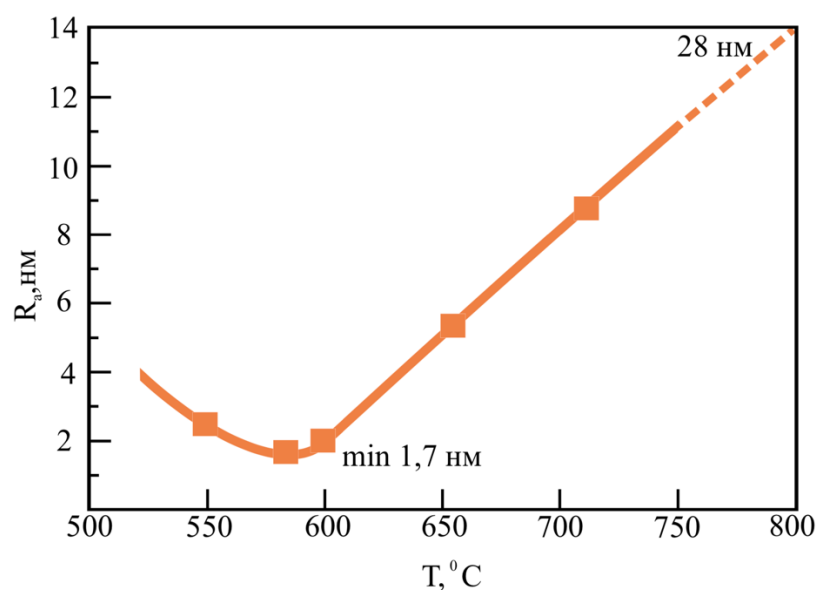


Рисунок 4.12 – Шероховатость поверхности пленки германия на кремнии

Температуры от 500 до 600 °C технологически интересны по двум причинам. Во-первых, контроль скорости нанесения слоев лучше при меньших температурах, так как скорость процесса ниже. Во-вторых, при температуре 600 °C наблюдается минимально возможная для описываемой ростовой методики шероховатость поверхности, которая становится не хуже 1,7 нм. При этом стоит отметить, что увеличение температуры до 800 °C значительно ухудшает состояние поверхности и шероховатость равна 28 нм.

Интерпретация полученных результатов о возрастании шероховатости поверхности может быть расширена за счет электронной микроскопии сколов слоев. На рисунке 4.13 представлены микрофотографии тех же слоев, для которых на рисунке 4.11 представлена морфология поверхности. Возрастание поверхностной неоднородности выращенных слоев в значительной мере коррелирует образованием и ростом пронизывающих дислокаций несоответствия. Минимум внутренних дислокаций наблюдается в окрестности температур 600 °C, что указывает на оптимальный выбор



температуры подложки для нанесения слоев германия на кремниевой подложке.

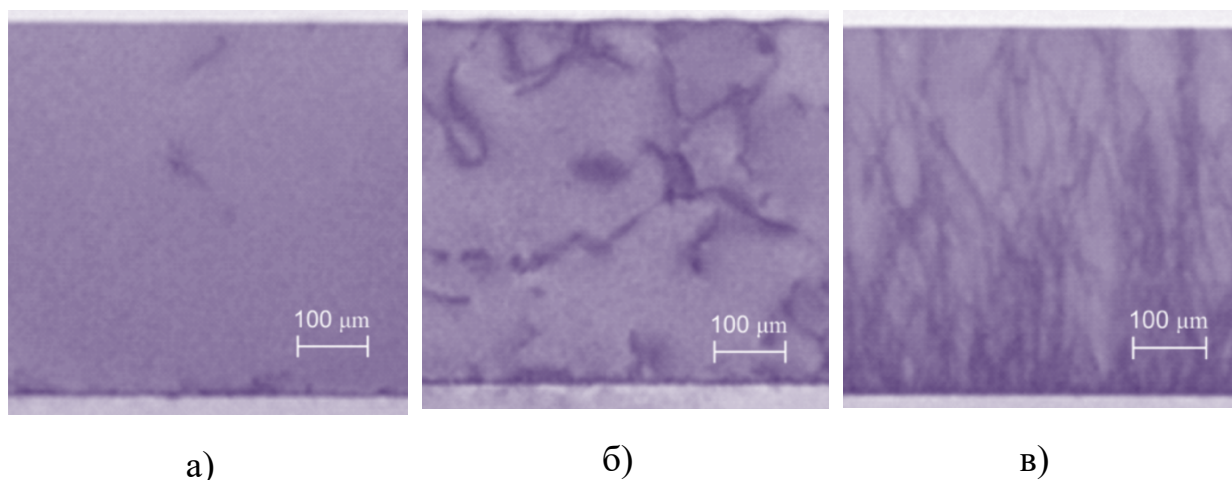


Рисунок 4.13 – Дефекты слоев германия на кремнии

При температурах вблизи 800 °С выявлено прораствание дислокаций несоответствия через всю толщину германиевого слоя, что естественным образом сказывается на значительном увеличении неоднородности морфологии поверхности, как это следует из рисунка 4.11. Обобщая сказанное можно сделать вывод о том, что интервал температур подложек от 575 до 625 °С является оптимальным для минимизации как шероховатости поверхности ( $R_a \approx 1,5$  нм), так и объемной плотности дислокаций несоответствия.

### 4.3.2 Упругие напряжения на гетерогранице

Изучение упругих напряжений на гетерогранице «германий – кремний» проводилось методом кривых качания. На рисунке 4.14 показаны экспериментальные графики для рефлекса кремния (004), полученные в режиме  $\omega$ -сканирования. На характер дифракционных кривых влияет толщина и состав пленки. Как отмечалось выше, во всех экспериментах толщина слоя выдерживалась постоянной и равнялась 400 нм, поэтому поведение кривых качания на указанном рисунке обусловлено больше составом слоя. Укажем, что варьирование толщины слоя приводит к изменению полуширины пиков.

Рассогласование параметров решеток и состав отвечает за положение максимума пика кривой.

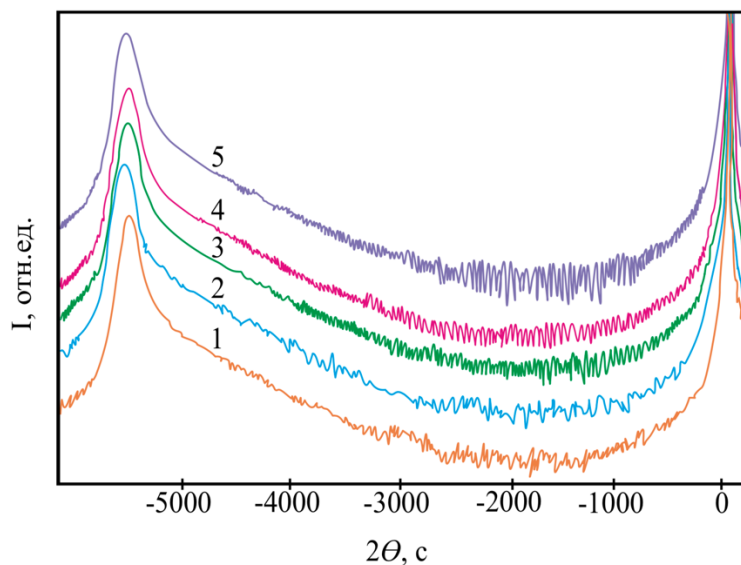


Рисунок 4.14 – Кривые качания для слоя германия на кремнии

Графические результаты на рисунке можно интерпретировать следующим образом. Положение максимумов при температурах 550, 650, 700, 750 °С смещается в одну сторону, что указывает на возрастающую дефектность слоев. Это согласуется с данными по изучению морфологии поверхности и дислокаций несоответствия в толще германиевых слоев. Для температур 575 до 625 °С наблюдается обратное смещение, что указывает на формирование низкодефектного слоя. Увеличение полуширины пиков для температур от 650 до 750 °С указывает как на увеличение дефектности слоя, так и повышение содержания кремния в слое за счет объемной температурной диффузии.

## 4.4 Легирование кремния эрбиевыми комплексами

### 4.4.1 Структурные свойства кремний-эрбиевых композиций

Получение слоев кремния, легированного эрбием проводилось комплексным методом, сочетающим сублимационную кристаллизацию с жидкофазной эпитаксией. Последний метод является микрометаллургическим процессом, обеспечивающим высокую степень легирования кремния эрбием. Однако, эрбий как компонент зонообразующего раствора-расплава обладает высокой реакционной способностью по отношению к кремнию. Это существенно затрудняет использование традиционной для технологии жидкофазной эпитаксии методики формирования зоны раствора-расплава путем его втягивания в плоский капилляр из периферийной капли [110]. Расплав активного металла-растворителя в процессе втягивания успевает произвести нарушения планарности поверхностей, создать локальные неоднородности, что приводит к низкой воспроизводимости процесса, особенно на пластинах большого диаметра.

Для нейтрализации указанных негативных факторов нами предлагается подход, основанный на предварительном осаждении слоев зонообразующего металла на поверхности кремниевых пластин, из которых затем создается сэндвич-композиция для жидкофазной эпитаксии. Отличительной особенностью предлагаемого метода являются условия осаждения слоев, обеспечивающие активное взаимодействие кремния, как материала пластин, и металла, как материала слоев, уже на стадии осаждения. Соответствующие этим условиям температурный режим и кинетику осаждения эрбия на кремниевые подложки способна обеспечить разрабатываемая в данном диссертационном исследовании методика сублимационной кристаллизации. Сублимационный процесс является практически безальтернативным в отношении обеспечения высоких скоростей осаждения слоев металла-растворителя. Следует принять во внимание, что для формирования жидкой

зоны раствора-расплава необходимы достаточно толстые слои металла с толщинами в десятки микрометров, осаждение которых в чистых вакуумных условиях иными технологическими методами достаточно проблематично. С использованием сублимационной кристаллизации из слоевого источника были получены структуры с эрбий содержащими слоями на кремниевых подложках. Использовался плоский сублимирующийся источник, образованный тонким сплошным слоем мелкодисперсного порошка эрбия, нанесенного на молибденовую пластину, прошедшую предварительную химическую обработку и термотравление.

Осаждение сублимационным методом слоев из порошкового слоя при близком расположении источника и подложки может привести к возникновению локальных неоднородностей толщины растущего слоя, т.е. будет наблюдаться эффект репродуцирования дискретной структуры источника. Экспериментальным путем установлено, что степень неоднородности слоя становится минимальной при толщинах ростовой зоны  $l = 1000$  мкм для порошка эрбия со средними размерами микрозерен порядка 400 мкм. Указанная толщина вакуумной зоны не является оптимальной с точки зрения обеспечения вакуумной чистоты процесса сублимационной кристаллизации. Однако, уменьшение толщины вакуумной зоны приводит к необходимости обеспечения большей, чем это допускает порошковый источник, планарности его поверхности. Для придания наибольшей планарности, однородности и чистоты первичного слоя эрбия процесс сублимационной кристаллизации проводился повторно. При этом в качестве подложки также использовались пластины молибдена. Обработка полученных результатов позволила определить оптимальный температурно-временной режим, при котором температура подложки была  $T_{\text{п}} = 1150$  °С, температура источника  $T_{\text{и}} = 1230$  °С, скорость процесса 120 мкм/ч. В таких условиях выращены на молибдене слои толщиной от 20 до 200 мкм.

При использовании подготовленных описанным способом планарных слоевых источников эрбия на молибдене проводилась сублимационная

кристаллизация эрбия на пластины кремния. В качестве подложек применялись пластины монокристаллического кремния марки КДБ-10 с кристаллографической ориентацией (100). На рисунке 4.15 представлена микрофотография скола одной из выращенных кремний-эрбиевой композиций. В процессе сублимационной кристаллизации температура на подложке кремния составляла 1120 °С, при этом скорость сублимации равнялась 150 мкм/ч. В результате были получены слои эрбия толщиной от 15 до 60 мкм. Изучение состава слоев показало, что в структуре формируется три области: эрбиевый слой, твердый раствор Er:Si, кремнивая подложка. Состав переходной области изменяется от чистого эрбия до кремния и зависит от температуры получения слоев.

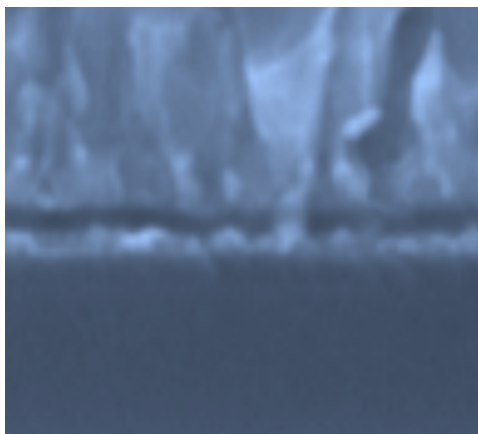


Рисунок 4.15 – Слой эрбия, выращенный сублимационным методом на кремниевой пластине. Размеры области 5x5 мкм

Полученные образцы кремния с нанесенным слоем эрбия объединялись в сэндвич-композицию для последующего процесса жидкофазной эпитаксии, который проводили для зон плоской формы толщиной 30 мкм. Каждый из выращенных слоев источников в дальнейшем использовался не менее пяти раз в качестве сэндвич-композиции для жидкофазной эпитаксии. Скорость роста слоев линейно зависит от градиента температуры в зоне расплава. Предложенный метод представляет интерес для получения эпитаксиальных слоев кремния легированного не только эрбием, но и другими примесными элементами.

#### 4.4.2 Спектральные свойства

Температурные условия роста влияют на интенсивность излучательной способности кремний-эрбиевых комплексов, которая определяется различными механизмами фотолюминесценции на примесных эрбиевых центрах, как это видно из рисунка 4.16.

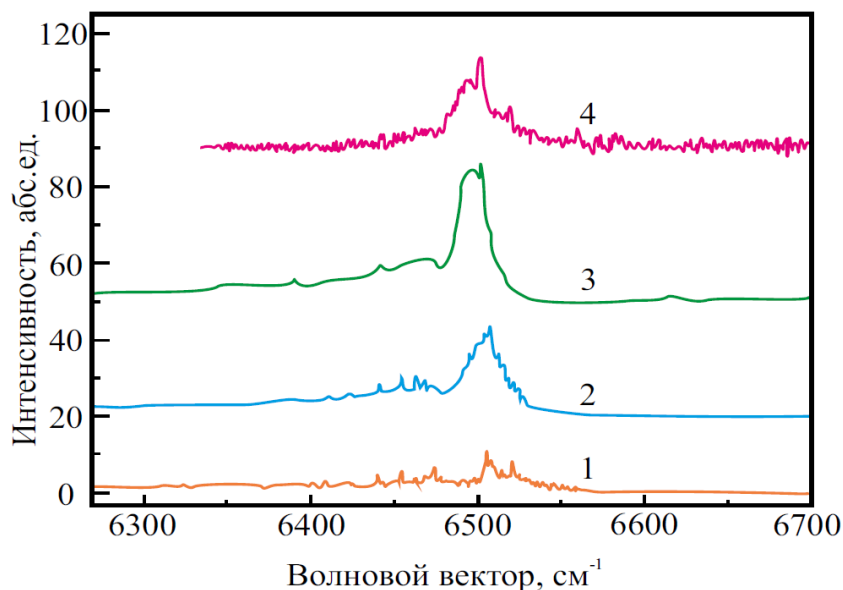


Рисунок 4.16 – Фотолюминесценция кремний-эрбиевых слоев

При относительно низких температурах роста ( $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наблюдаются симметричные фотолюминесцентные сигналы, связываемые с излучением Er:O комплекса. Повышение температуры роста до  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению полуширины спектральной кривой до  $30\text{ см}^{-1}$ . Это излучение можно объяснить люминесценцией  $\text{Er}^{3+}$ , находящегося в матрице  $\text{SiO}_2$ . Увеличение температуры роста до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию двух пиков излучения. Первый это также фотолюминесценция  $\text{Er}^{3+}$ , второй – излучение так называемого Er1 центра. Оптический сигнал Er1 является наиболее важным для разработки оптических устройств. Увеличение температуры до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  позволяет практически подавить излучение  $\text{Er}^{3+}:\text{SiO}_2$  при этом сохранив высокую интенсивность излучения Er1.

## 4.5 Выводы по главе 4

1. Исследована кинетика процесса сублимационной кристаллизации кремния в плоскопараллельной ростовой зоне. Установлено, что при толщинах вакуумной микроячейки менее 50 мкм интегральная скорость процесса кристаллизации не зависит от толщины зоны, что согласуется с выводами теоретических расчетов. Показано, что при толщинах более 200 мкм наблюдается существенное снижение скорости роста, что обусловлено значительными потерями ростового вещества через торцы зоны, а также поглощением кислорода краевыми частями подложки, приводящему к образованию оксида кремния.

2. Показано, что для выращивания эпитаксиальных слоев кремния на 100 мм Si-подложках с кристаллографической ориентацией (100) толщина ростовой зоны должна быть менее 100 мкм, температура подложки 1600 – 1650 К, перепад температуры между источником и подложкой должен быть не меньше 240 К, остаточное давление в вакуумной камере должно быть не хуже  $10^{-2}$  Па. Выращенные на их поверхности слои кремния обладали высокой степенью монокристалличности, что подтверждается данными дифракции электронов и атомно-силовой микроскопией.

3. Определены основные типы дефектов, образующихся на краевых участках подложки при сублимационной кристаллизации: дефекты упаковки и сфероидные микрообъекты. Дефекты упаковки, по-видимому, формируются из-за наличия на поверхности подложки оксидных пленок. Показано, что сфероидные объекты имеют следующий состав:  $W(\text{Si}) > 95\%$ ,  $W(\text{Fe}) = 3\%$ ,  $W(\text{Cr}) = 1\%$ ,  $W(\text{Ni}) < 0,5\%$ . Наличие металлических примесей связывается со следами металлов, сублимировавших с поверхности элементов технологической оснастки.

4. Изучены особенности сублимационного массопереноса молибдена в цилиндрической ростовой зоне. Установлено, что при уменьшении длины цилиндрической подложки с 30 до 10 см наблюдается возрастание потерь

ростового вещества, приводящее к снижению интегральной скорости процесса на 1 мкм/ч. Выявлено, что при толщине торцевого зазора 500 мкм краевой эффект потерь ростового вещества для цилиндрической зоны не превышает 3%, возрастание зазора до 1000 мкм приводит к усилению краевого эффекта до 12%.

5. Установлены закономерности сублимационного осаждения молибдена на поверхность графитовых подложек с прямоугольным профилем. Показано, что для толщины зоны в 1000 мкм перепад высот достигает 80% на протяжении внутренней поверхности графитовой структуры толщиной 1 мм. Предложено для снижения неоднородности до 12% уменьшить расстояние между молибденовым источником и подложкой до 100 мкм. Показано, что однородность слоя может быть снижена до 7% путем двустороннего сублимационного осаждения при оптимальных скоростях осаждения молибдена, не превышающих 35 мкм/ч.

6. Предложен способ выращивания слоев германия на кремнии путем формирования направленных потоков из гексагонально упорядоченных ячеек, механически высверленных в молибденовой пластине и заполненных германием, находящимся в жидкой фазе при близком расстоянии источника и подложки. Показано, что в температурном интервале от 575 до 625 °С возможно управляемое нанесение слоев германия, имеющих минимально возможную для описываемой ростовой методики шероховатость поверхности, не превышающей 1,7 нм, что подтверждается также данными кривых качания. При температурах 750 – 800 °С состояние поверхности резко ухудшается и шероховатость превышает 28 нм.

7. Показано, что для выращивания слоев кремния, легированного эрбием, необходимо применять комплексный метод, сочетающий сублимационную кристаллизацию с жидкофазной эпитаксией. На первом этапе сублимационным методом из эрбиевого порошка, нанесенного на пластину источник, выращивается на молибденовой подложке слой эрбия. Затем молибденовые пластины объединяются в сэндвич-композицию и



производится легирование кремния эрбия путем жидкофазной эпитаксии. Установлено, что сублимационное выращивание слоев эрбия толщиной 15 – 60 мкм на кремниевой подложке необходимо проводить при температуре подложки 1150 °С, температура источника 1230 °С при скорости осаждения 120 мкм/ч.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты можно обобщить в виде следующих выводов:

1. Теоретически и экспериментально исследованы закономерности сублимационной кристаллизации полупроводниковых (кремний, германий) и металлических (эрбий, молибден) слоев в ростовых микроячейках различной геометрии. Предложен комплекс методик выращивания слоев «кремний – кремний», «кремний – германий», «молибден – графит», «эрбий – молибден», «эрбий – кремний». Разработана имитационная модель массопереноса при сублимационной кристаллизации в ростовых ячейках произвольной конфигурации, учитывающая температуры источника  $T_{и}$  и подложки  $T_{п}$ , толщину вакуумной зоны  $l$ , поперечные размеры зоны  $R$ , коэффициенты сублимации  $\alpha_c$  и конденсации  $\alpha_k$ . Предложен способ расчета скорости процесса и распределение толщины слоя по поверхности подложки в условиях многократного переотражения от границ ростовой зоны.

2. Установлено, что при толщинах вакуумной плоскопараллельной ростовой микроячейки менее 50 мкм интегральная скорость процесса кристаллизации не зависит от толщины зоны, что согласуется с выводами теоретических расчетов. Показано, что при толщинах более 200 мкм наблюдается существенное снижение скорости роста ( $> 30\%$ ), что обусловлено значительными потерями ростового вещества через торцы зоны, а также поглощением кислорода краевыми частями подложки, приводящему к образованию оксида кремния.

3. Показано, что для выращивания эпитаксиальных слоев кремния на 100 мм Si-подложках с кристаллографической ориентацией (100) толщина ростовой зоны должна быть менее 100 мкм, температура подложки 1600 – 1650 К, перепад температуры между источником и подложкой должен быть не менее 240 К, остаточное давление в вакуумной камере должно быть не хуже  $10^{-2}$  Па. Выращенные на их поверхности слои кремния обладали высокой

степенью монокристалличности, что подтверждается данными дифракции электронов и атомно-силовой микроскопией.

4. Определены и классифицированы основные типы дефектов, образующихся на краевых участках подложки при сублимационной кристаллизации кремния: дефекты упаковки и сфероидные микрообъекты. Формирование дефектов упаковки связывается с присутствием на поверхности подложки остаточных оксидных пленок. Показано, что сфероидные объекты имеют следующий состав:  $W(\text{Si}) > 95\%$ ,  $W(\text{Fe}) = 3\%$ ,  $W(\text{Cr}) = 1\%$ ,  $W(\text{Ni}) < 0,5\%$ . Наличие металлических примесей обусловлено наличием металлов, сублимировавших с поверхности элементов технологической оснастки.

5. Установлено, что при уменьшении длины цилиндрической подложки с 30 до 10 см наблюдается возрастание потерь ростового вещества, приводящее к снижению интегральной скорости процесса на 1 мкм/ч. Выявлено, что при толщине торцевого зазора 500 мкм краевой эффект потерь ростового вещества для цилиндрической зоны не превышает 3%, возрастание зазора до 1000 мкм приводит к усилению краевого эффекта до 12%.

6. Продемонстрировано, что для толщины зоны 1000 мкм при сублимационном осаждении молибдена на поверхность графитовых подложек с прямоугольным профилем перепад высот достигает 80% на протяжении внутренней поверхности графитовой структуры толщиной 1 мм. Предложено для снижения неоднородности до 12% уменьшить расстояние между молибденовым источником и подложкой до 100 мкм. Показано, что однородность слоя может быть снижена до 7% путем двустороннего сублимационного осаждения при оптимальных скоростях осаждения молибдена, не превышающих 35 мкм/ч.

7. Предложен способ выращивания слоев германия на кремнии путем формирования направленных потоков из гексагонально упорядоченных ячеек, механически высверленных в молибденовой пластине и заполненных германием, находящимся в жидкой фазе при близком расстоянии источника и

подложки. Выявлено, что в температурном интервале от 575 до 625 °С возможно управляемое нанесение слоев германия, имеющих минимально возможную для описываемой ростовой методики шероховатость поверхности, не превышающей 1,7 нм, что подтверждается также данными кривых качания. При температурах 750 – 800 °С состояние поверхности резко ухудшается и шероховатость превышает 28 нм.

8. Показано, что для выращивания слоев кремния, легированного эрбием, необходимо применять комплексный метод, сочетающий сублимационную кристаллизацию с жидкофазной эпитаксией. На первом этапе сублимационным методом из эрбиевого порошка, нанесенного на пластину-источник, выращивается слой эрбия. Затем молибденовые пластины с нанесенным слоем эрбия объединяются в сэндвич-композицию и проводится легирование кремния эрбием путем жидкофазной эпитаксии. Установлено, что сублимационное выращивание слоев эрбия толщиной 15 – 60 мкм на кремниевой подложке необходимо проводить при температуре подложки 1150 °С, температура источника 1230 °С при скорости 120 мкм/ч.

По теме диссертации опубликовано 10 работ, из них 4 статьи, входящих в базы ВАК и Scopus.

*Публикации в рецензируемых журналах из перечня ВАК и Scopus*

A1. Chebotarev, S.N. Features of a zone thermal crystallization semiconductor thin films grown from a discrete liquid source / S.N. Chebotarev, A.V. Varnavskaya, I.V. Gavrus, L.M. Goncharova, N.A. Yakovenko // Journal of Physics. Conference Series. – 2018. – Vol. 1124(2). – P. 022015

A2 Blokhin, E.E. Functional characteristics of QD-InAs/GaAs heterostructures with potential barriers AlGaAs and GaAs / E.E. Blokhin, D.A. Arustamyan, D.A., L.M. Goncharova // Solid State Phenomena. – 2018. – Vol. 284. – P. 182-187.

A3. Yatsenko, A.N. Germanium layers grown by zone thermal crystallization from a discrete liquid source / A.N. Yatsenko, S.N. Chebotarev, V.N. Lozovskii,

L.M. Goncharova, A.V. Varnavskaya // Journal of Physics. Conference Series. – 2017. – Vol. 917(3). – P. 032008

A4. Чеботарев С.Н. Индуцированные механические напряжения и электрические поля в наногетероструктурах с квантовыми нитями // С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, Д.Л. Алфимова, Г.А. Еримеев, Л.М. Гончарова, А.А.А. Мохамед // Наука Юга России. – 2017. – Т. 13. – № 3. – С. 18-26.

*доклады, опубликованные в сборниках трудов научных конференций*

A5. Loganchuk, S.M., Wireless software-hardware complex for testing semiconductor structures // S.M. Loganchuk, L. Touel, S.N. Chebotarev, L.M. Goncharova, A.V. Varnavskaya, S. Touel, A.A.A. Mohamed // Book of abstracts of 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 22-25 Apr. 2019, Saint-Petersburg, Russia. – Saint-Petersburg: Academic University Publishing. – 2019. – P. 498-499.

A6. Chebotarev, S.N. Zone thermal crystallization thin semiconductor layers // S.N. Chebotarev, L.M. Goncharova, A.V. Varnavskaya, A. Williamson, L. Touel, A.A.A. Mohamed / Book of abstracts of 8th physics of lead-free piezoactive and related materials (Analysis of current state and prospects of development) 25-27 Sept. 2019, Rostov-on-Don, Russia. – Rostov-on-Don: South Federal University. – 2019. – Vol. 2. – P. 238-240.

A7. Чеботарев, С.Н. Упругонапряженные наногетероструктуры германия на кремнии / С.Н. Чеботарев, Л.М. Гончарова, А.В. Варнавская, Л. Туель, А.А.А. Мохамед // Материалы XXV межд. конф. «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 22-28 сентября 2019 г., Краснодар, Россия. – Краснодар: изд-во КубГУ. – 2019. – С. 403-407.

A8. Chebotarev, S.N. Features of a zone thermal crystallization semiconductor thin films grown from a discrete liquid source / S.N. Chebotarev, A.V. Varnavskaya, I.V. Gavrus, L.M. Goncharova, N.A. Yakovenko // Book of abstracts of 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering

and Nanostructures, 2-5 April 2018, Saint-Petersburg, – Saint-Petersburg: Academic University Publishing. – 2018. – P. 34-35.

A9. Yatsenko, A.N. Germanium layers grown by zone thermal crystallization from a discrete liquid source / A.N. Yatsenko, S.N. Chebotarev, V.N. Lozovskii, A.A.A. Mohamed, L.M. Goncharova, G.A. Erimeev, A.V. Varnavskaya // Book of abstracts of 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 3-6 April 2017, Saint-Petersburg, – Saint-Petersburg: Academic University Publishing. – 2017. – P. 62-63.

A10. Chebotarev, S.N., Semiconductor thin films grown from a discrete liquid source / S.N. Chebotarev, A.V. Varnavskaya, L.M. Goncharova, A. Williamson, L. Touel, A.A.A. Mohamed // Book of abstracts of 7th physics of lead-free piezoactive and related materials (Analysis of current state and prospects of development) 20-24 Sept. 2018, Rostov-on-Don, Russia. – Rostov-on-Don: South Federal University. – 2018. – P. 66-68.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev, M.M. Capacitance spectroscopy of structures with Si nanoparticles deposited onto crystalline silicon p-Si / M. M. Sobolev, O.S. Ken, O.M. Sreseli, D.A. Yavsin, S.A. Gurevich // Semiconductor Science and Technology. – 2019. – Vol. 34. – № 8. – P. 085003.
2. Zatsopin, A.F. Energy band gaps and excited states in Si QD/SiO<sub>x</sub>/Ry Oz (R = Si, Al, Zr) suboxide superlattices / A.F. Zatsopin, E.A. Buntov, D.A. Zatsopin, N.W. Johnson, A. Moewes // Journal of Physics Condensed Matter. – 2019. – Vol.31. – № 41. – P. 415301.
3. Brantov, S.K. Thermoresistive Semiconductor SiC/Si Composite Material / S.K. Brantov, E.B. Yakimov // Semiconductors. – 2019. – Vol.53. – № 2. – P. 220-223.
4. Mikheev, N.N. Identification of the Diffusion Length in Gallium Nitride by Cathodoluminescence in Cases of the Exciton Recombination and Impurity Recombination of Nonequilibrium Charge Carriers / N.N. Mikheev, N.A. Nikiforova, M.A. Stepovich // Journal of Surface Investigation. – 2019. – Vol.13. – № 1. – P. 64-68.
5. Gudovskikh, A.S. Si doped GaP layers grown on Si wafers by low temperature PE-ALD / A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, I.A. Morozov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, E.V. Nikitina, A.A. Bukatin, K.S. Zelentsov, I.S. Mukhin, A. Levtchenko, S. Le Gall, J.-P. Kleider // Journal of Renewable and Sustainable Energy. – 2018. – Vol.10. – № 2. – P. 021001.
6. Pan, R. Silicon nanomembrane-based near infrared phototransistor with positive and negative photodetections / R. Pan, Q. Guo, J. Cao, Z. Di, Y. Mei // Nanoscale. – 2019. – Vol.11. – № 36. – P. 16844-16851.
7. Bogaert, L. Silicon photonics traveling wave photodiode with integrated star coupler for high-linearity mm-wave applications / L. Bogaert, K. van Gasse, T. Spuesens, J. Bauwelinck, G. Roelkens // Optics Express. – 2018. – Vol.26. – № 26. – P. 34763-34775.

8. Wang, J. Hard mask processing of 20% efficiency back-contacted silicon solar cells with dopant-free heterojunctions / J. Wang, H. Lin, Z. Wang, J. Ye, P. Gao // *Nano Energy*. – 2019. – Vol.66. – P. 104116.
9. Liu, W. Advance in photonic crystal solar cells / W. Liu, H. Ma, A. Walsh // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol.116. – P. 109436.
10. Montanari, M. Photoluminescence study of interband transitions in few-layer, pseudomorphic, and strain-unbalanced Ge/GeSi multiple quantum wells / M. Montanari, M. Virgilio, C.L. Manganelli, F. Pezzoli, G. Capellini // *Physical Review B*. – 2018. – Vol.98. – № 19. – P. 195310.
11. Zinovieva, A.F., Zinovyev, V.A., Nenashev, A.V., Kulik, L.V., Dvurechenskii, A.V. Electron spatial localization tuned by strain in Ge/Si quantum dot heterostructures // *Physical Review B*. – 2019. – Vol.99. – № 11. – P. 115314.
12. Antonov, A.V. Features of impurity photoconductivity in Si:Er/Si epitaxial diodes / A.V. Antonov, K.E. Kudryavtsev, D.V. Shengurov, V.B. Shmagin, Z.F. Krasilnik // *Semiconductors*. – 2013. – Vol.47. – № 11. – P. 1500-1503.
13. Andreev, B.A. Luminescent properties of MBE-grown Si:Er/SOI structures / B.A. Andreev, Z.F. Krasilnik, D.I. Kryzhkov, A.N. Yablonskiy, V.P. Kuznetsov // *Journal of Luminescence*. – 2012. – Vol.132. – № 12. – P. 3148-3150.
14. Grigor'Ev, L.V. Photoluminescence and photoconductivity of a thin film of oxidized nanoporous silicon doped with erbium ions / L.V. Grigor'Ev, A.V. Mikhaïlov // *Journal of Optical Technology*. – 2015. – Vol.82. – № 11. – P. 777-780.
15. Nikiforov, A.I. Ge and Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> islands formation on Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> solid solution surface / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovskiy, O.P. Pchelyakov // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol.520. – № 8. – P. 3319-3321.
16. Stepina, N.P. MBE growth of Ge/Si quantum dots upon low-energy pulsed ion irradiation / Stepina, N.P., Dvurechenskii, A.V., Ambrister, V.A., do Carmo, M.C., Sobolev, N.A. // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol.517. – № 1. – P. 309-312.



17. Sokolov, S.A. Photoluminescence of rare earth ions ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) in a porous silicon matrix / S.A. Sokolov, R. Rösslhuber, D.M. Zhigunov, N.V. Latukhina, V.Y. Timoshenko // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol.562. – P. 462-466.
18. Reznik, R.R. MBE Growth and Structural Properties of GaP and InP Nanowires on a SiC Substrate with a Graphene Layer / R.R. Reznik, K.P. Kotlyar, I.V. Ilkiv, P.A. Alexeev, G.E. Cirilin // *Semiconductors*. – 2018. – Vol.52. – № 11. – P. 1428-1431.
19. Rodyakina, E.E. Step bunching phenomena on Si(001) surface induced by DC heating during sublimation and Si deposition / E.E. Rodyakina, S.V. Sitnikov, D.I. Rogilo, A.V. Latyshev // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – Vol.520. – P. 85-88.
20. Eto, K. Growth study of p-type 4H-SiC with using aluminum and nitrogen co-doping by 2-zone heating sublimation method / K. Eto, T. Kato, S. Takagi, F. Hirose, H. Okumura // *Materials Science Forum*. – 2015. – Vol.821-823. – P. 47-50.
21. ŠuranBrunelli, S.T. Selective and confined epitaxial growth development for novel nano-scale electronic and photonic device structures / S.T. ŠuranBrunelli, B. Markman, A. Goswami, M. Rodwell, J. Klamkin // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – Vol.126. – № 1. – P. 015703.
22. Yitamben, E.N. Heterogeneous nucleation of pits via step pinning during Si(100) homoepitaxy / E.N. Yitamben, R.E. Butera, B.S. Swartzentruber, M.S. Carroll, E. Bussmann // *New Journal of Physics*. – 2017. – Vol.19. – № 11. – P. 113023.
23. Choi, J.Y. Selective atomic layer deposition of  $\text{MoSi}_x$  on Si (001) in preference to silicon nitride and silicon oxide / J.Y. Choi, C.F. Ahles, R. Hung, N. Kim, A.C. Kummel // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol.462. – P. 1008-1016.
24. Tao, M. Removal of surface states on Si(100) by valence-mending passivation / M.Tao // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol.462. – P. 8-17.

25. Mashanov, V. Formation of Ge-Sn nanodots on Si(100) surfaces by molecular beam epitaxy / V. Mashanov, V. Ulyanov, V. Timofeev, I.-S. Yu, H. Cheng // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol.6. – № 1. – P. X1-5.
26. Bordbar-Khiabani, A. Plasma electrolytic oxidation of monocrystalline silicon using silicate electrolyte containing boric acid / A. Bordbar-Khiabani, S. Ebrahimi, B. Yarmand // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol.462. – P. 913-922.
27. Bessolov, V.N. Epitaxy of GaN(0001) and GaN(Formula Presented.) Layers on Si(100) Substrate / V.N. Bessolov, M.E. Kompan, E.V. Konenkova, S.N. Rodin, M.P. Shcheglov // *Technical Physics Letters*. – 2019. – Vol.45. – № 6. – P. 529-532.
28. Fouquat, L. X-ray photoelectron spectroscopy study of Ga nanodroplet on silica-terminated silicon surface for nanowire growth / L. Fouquat, M. Vettori, C. Botella, J. Penuelas, G. Grenet // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – Vol.514. – P. 83-88.
29. Powell, D.M. Effective lifetimes exceeding 300  $\mu$ s in gettered p-type epitaxial kerfless silicon for photovoltaics / D.M. Powell, J. Hofstetter, D.P. Fenning, T.S. Ravi, T. Buonassisi // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol.103. – № 26. – P. 263902.
30. Shi, X. Extended study of the atomic step-terrace structure on hexagonal SiC (0 0 0 1) by chemical-mechanical planarization / X. Shi, G. Pan, Y. Zhou, C. Zou, H. Gong // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol.284. – P. 195-206.
31. Li, Q. Coalescence of planar GaAs nanowires into strain-free three-dimensional crystals on exact (001) silicon / Q. Li, H. Jiang, K.M. Lau, // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol.454. – P. 19-24.
32. Novikov, V.V. Peculiarities of phonon spectra and anomalies of the temperature dependencies of heat capacities of A3B5 compounds and their mutual solid solutions / V.V. Novikov, N.V. Mitroshenkov, A.V. Matovnikov, B.I. Kornev // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol.39. – P. 318-323.

33. Santos, J.D. Silicon thin-film solar cells at high growth rate under constant power-to-flow ratio plasma conditions / J.D. Santos, J. Cárabe, J.J. Gandía // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol.597. – P. 97-103.
34. Jiang, Y. A self-consistent numerical approach for characterizing the band structures and gain spectrum of tensile-strained and n<sup>+</sup>-doped Ge/GeSi quantum wells / Y. Jiang, Y. Xu, H. Wu, J. Zhang, G. Song // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol.50. – № 47. – P. 475104.
35. Deryabin, A.S. Dependence of the Shape of the Dislocation Etch Pits of an Epitaxial GeSi (001)-Si Film on the Film's Thickness / A.S. Deryabin, L.V. Sokolov, E.M. Trukhanov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2019. – Vol.83. – № 6. – P. 677-679.
36. Zinovieva, A.F. Electron spatial localization tuned by strain in Ge/Si quantum dot heterostructures / A.F. Zinovieva, V.A. Zinovyev, A.V. Nenashev, L.V. Kulik, A.V. Dvurechenskii // *Physical Review B*. – 2019. – Vol.99. – № 11. – P. 115314.
37. Bolkhovityanov, Y.B. Forming Dislocation Pairs in the Ge/GeSi/Si(001) Heterostructure / Y.B. Bolkhovityanov, A.K. Gutakovskii, A.S. Deryabin, L.V. Sokolov // *Physics of the Solid State*. – 2019. – Vol.61. – № 2. – P. 145-148.
38. Li, Y.-M. Efficient evanescent coupling design for GeSi electro-absorption modulator / Y.-M. Li, B.-W. Cheng // *Chinese Physics B*. – 2013. – Vol.22. – № 12. – P. 124209.
39. Stöhr, H. ÜberZweistoffsystememit Germanium I. Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium / H. Stöhr, W. Klemm // *Zeitschriftfüranorganische und allgemeineChemie*. – 1939. – Vol.241. – P. 305–323.
40. Johnson, E. R. Some Properties of Germanium-Silicon Alloys / E. R. Johnson, S. M. Christian // *Physical Review*. – 1954. – Vol.95. – № 2. – P. 560–561.

41. Glicksman, M. Mobility of Electrons in Germanium-Silicon Alloys / M. Glicksman // *Physical Review*. – 1958. – Vol. 111. – № 1 – P. 125–128.
42. Hansson, P.O. Two-dimensional growth of strained Ge<sub>0.85</sub> Si<sub>0.15</sub> on Si(111) by liquid phase epitaxy / P.O. Hansson, F. Ernst, E. Bauser // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – Vol.72. – № 5. – P. 2083-2085.
43. Vasilevskaya, V. N. Imperfections in the transient layer of the SiSi<sub>0.85</sub>-Ge heteroepitaxial system / V. N. Vasilevskaya, L. I. Datsenko, R. V. Konakova, N. V. Osadchaya, Yu. Schwarz // *Thin Solid Films*. – 1976. – Vol. 32. – № 2. – P. 371–373.
44. Aleksandrov, L. N. Heteroepitaxy of germanium thin films on silicon by ion sputtering / L. N. Aleksandrov, R. N. Lovyagin, O. P. Pchelyakov, S. I. Stenin // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – Vol. 24. – № 25 – P. 298–301.
45. Roos, B. Thermal-stress-induced dislocations in GeSi/Si heterostructures / B. Roos, F. Ernst // *Journal of Crystal Growth*. – 1994. – Vol.137. – № 3-4– P. 457-471.
46. Lozovoy, K.A. Estimation of critical thickness of Stranski-Krastanow transition in GeSi/Sn/Si system / K.A. Lozovoy, A.A. Pishchagin, A.P. Kokhanenko, A.V. Voitsekhovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol.917. – № 3– P. 032012.
47. Lozovoy, K.A. Critical thickness of transition from 2D to 3D growth and peculiarities of quantum dots formation in Ge<sub>x</sub> Si<sub>1-x</sub>/Sn/Si and Ge<sub>1-y</sub> Si<sub>y</sub>/Si systems / K.A. Lozovoy, A.P. Kokhanenko, A.V. Voitsekhovskii // *Surface Science*. – 2018. – Vol.669 – P. 45-49.
48. Ma, Y. Controllable growth of GeSi nanostructures by molecular beam epitaxy / Y. Ma, T. Zhou, Z. Zhong, Z. Jiang // *Journal of Semiconductors*. – 2018. – Vol.39. – № 6 – P. 061004.
49. Sofronov, A.N. Temperature depopulation of the GeSi/Si quantum dots with non-equilibrium charge carriers / A.N. Sofronov, L.E. Vorobjev, D.A. Firsov, R.M. Balagula, A.A. Tonkikh // *Superlattices and Microstructures*. – 2017. – Vol.107 – P. 228-23.

50. Timofeev, V.A. Formation of Ge/Si nanoscale structures at different growth conditions by molecular beam epitaxy / V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, V.A. Zinovyev, S.A. Teys, O.P. Pchelyakov // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2015. – Vol.10. – № 1– P. 99-103.
51. Nikiforov, A.I. Ge and Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> islands formation on Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> solid solution surface / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovskiy, O.P. Pchelyakov // Thin Solid Films. – 2012. – Vol.520. – № 8– P. 3319-3321.
52. Wang, D.-L. The equilibrium composition in Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si self-assembled alloy quantum dot / D.-L. Wang, Z.-Y. Yu, Y.-M. Liu, L. Zhao, X.-T. Guo // Chinese Physics B. – 2010. – Vol.19. – № 8– P. 086801.
53. Yakimov, A.I. Localization of electrons in dome-shaped GeSi/Si islands / A.I. Yakimov, V.V. Kirienko, A.A. Bloshkin, P.A. Kuchinskaya, A.V. Dvurechenskii // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol.106. – № 3– P. 032104.
54. Nikiforov, A.I. Formation of Ge/Si and Ge/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si nanoheterostructures by molecular beam epitaxy / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, O.P. Pchelyakov // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2014. – Vol.50. – № 3– P. 217-223.
55. Lozovoy, K.A. Heterostructures with self-organized quantum dots of Ge on Si for optoelectronic devices / K.A. Lozovoy, A.V. Voytsekhovskiy, A.P. Kokhanenko, O.P. Pchelyakov, A.I. Nikiforov // Opto-electronics Review. – 2014. – Vol.22. – № 3– P. 171-177.
56. Wang, Y. Silicon optical amplifier based on surface-plasmon-polariton enhancement / Y. Wang, Z. Zhou // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol.91. – № 5– P. 053504.
57. Hoang, T. Strong 1.54 μm cathodoluminescence from core-shell structures of silicon nanoparticles and erbium / T. Hoang, N. Elhalawany, B. Enders, L. Abuhassan, M.H. Nayfeh // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol.109. – № 26– P. 261103.

58. Salhi, R. Efficient upconversion in Er<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si thin film deposited by aerosol UV-assisted MOCVD process / R. Salhi, J.-L. Deschanvres // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol.170– P. 231-239.

59. Feklistov, K.V. Redistribution of Erbium and Oxygen Recoil Atoms and the Structure of Silicon Thin Surface Layers Formed by High-Dose Argon Implantation through Er and SiO<sub>2</sub> Surface Films / K.V. Feklistov, A.G. Cherkov, V.P. Popov, L.I. Fedina // Semiconductors. – 2018. – Vol.52. – № 13– P. 1696-1703.

60. Kudryavtsev, K.E. Specific features of the nonradiative relaxation of Er<sup>3+</sup> ions in epitaxial Si structures / K.E.Kudryavtsev, D.I.Kryzhkov, A.V.Antonov, V.B.Shmagin, Z.F.Krasilnik// Semiconductors. – 2014. – Vol. 48. – № 12. – P. 1586-1591.

61. Antonov, A.V. Features of impurity photoconductivity in Si:Er/Si epitaxial diodes /A.V.Antonov, K.E.Kudryavtsev, D.V.Shengurov, V.B.Shmagin, Z.F.Krasilnik // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47. – № 11. – P. 1500-150.

62. Shengurov, D.V. Low-temperature growth of silicon epitaxial layers codoped with erbium and oxygen atoms / D.V.Shengurov, V.Y.Chalkov, S.A. Denisov, M.N.Drozdov, Z.F.Krasilnik// Semiconductors. – 2013. – Vol.47. – №3.– P. 433-436.

63. Yurasova, N.V. Theoretical analysis of microdisk resonators based on Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:Er light-emitting structures / N.V.Yurasova, M.V.Stepikhova, L.V.Krasilnikova, Z.F.Krasilnik// Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – № 12. – P. 3122-3124.

64. Yablonskiy, A.N. Andreev, B.A., Kryzhkov, D.I., Shengurov, D.V., Krasilnik, Z.F.Mechanism of the subband excitation of photoluminescence from erbium ions in silicon under high-intensity optical pumping / A.N.Yablonskiy, B.A. Andreev, D.I.Kryzhkov, D.V.Shengurov, Z.F.Krasilnik// Semiconductors. – 2012. – Vol. 46. – № 11. – P. 1407-1410.

65. Kuznetsov, V.P. Electroluminescence at a wavelength of 1.54 μm in Si:Er/Si structures consisting of a number of p-n junctions / V.P.Kuznetsov,

M.V.Stepihova, V.B.Shmagin, O.N.Gorshkov, Z.F.Krasilnik// Semiconductors. – 2011. – Vol. 45. – № 11. – P. 1430-1432.

66. Kuznetsov, V.P. Electroluminescence at a wavelength of 1.5  $\mu\text{m}$  in Si:Er/Si diode structures doped with Al, Ga, and B acceptors / V.P.Kuznetsov, V.B.Shmagin, M.O.Marychev, O.N.Gorshkov, Z.F. Krasilnik// Semiconductors. – 2010. – Vol. 44. – № 12. – P. 1597-1599.

67. Yablonskiy, A.N Specific features of the mechanisms of excitation of erbium photoluminescence in epitaxial Si:Er/Si structures / A.N.Yablonskiy, B.A. Andreev, L.V.Krasilnikova, V.P.Kuznetsov, Z.F.Krasilnik// Semiconductors. – 2010. – Vol. 44. – № 11. – P. 1472-1475.

68. Ngoc Ha, N. Optical properties of Si/Si:Er multi-nanolayer structures grown by SMOBE method / N. Ngoc Ha, Z.F.Krasil'nik, T.Gregorkiewicz// Physica B: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 404. – № 23-24. – P. 5132-5135.

69. Yablonskiy, A.N. Band-to-band and direct optical excitation of Er in silicon: Comparison of kinetics, temperature dependence of erbium PL / A.N.Yablonskiy, L.V.Krasilnikova, B.A. Andreev, V.P.Kuznetsov, Z.F.Krasilnik// Physica B: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 404. – № 23-24. – P. 4601-4603.

70. Kudryavtsev, K.E. Features of erbium nonradiative deexcitation and electroluminescence temperature quenching in sublimation MBE-grown Si:Er/Si diode structures / K.E.Kudryavtsev, V.P.Kuznetsov, D.V.Shengurov, V.B. Shmagin, Z.F.Krasilnik// Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41. – № 6. – P. 899-901.

71. Sorokin, S.V. Molecular-Beam Epitaxy of Two-Dimensional GaSe Layers on GaAs(001) and GaAs(112) Substrates: Structural and Optical Properties / S.V. Sorokin, P.S.Avdienko, I.V.Sedova, V.Y.Davydov, S.V. Ivanov// Semiconductors. – 2019. – Vol. 53. – № 8. – P. 1131-1137.

72. Kosarev, A.N. Effect of a low-temperature-grown GaAs layer on InAs quantum-dot photoluminescence / A.N.Kosarev, V.V.Chaldyshev, V.V. Preobrazhenskii, M.A.Putyato, B.R.Semyagin// Semiconductors. – 2016. – Vol. 50. – № 11. – P. 1499-1505.

73. Dudin, A.L. InGaAs/AlGaAs QWIP heterostructures for the large format 3÷5  $\mu\text{m}$  focal plane arrays / A.L.Dudin, N.I.Katsavets, D.M.Krasovitsky, V.P.Chaly, I.V.Shukov // *Applied Physics*. – 2016. – № 6. – P. 49-53.
74. Nagaraja, K.K. Development of GaAs/AlGaAs quantum well structures providing a resonant tunneling regime in an electric field of p-i-n junction / K.K.Nagaraja, M.P.Telenkov, I.P.Kazakov, S.A.Savinov, Y.A. Mityagi// *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – Vol. 3. – № 8. – P. 2744-2747.
75. Savitha, S. Structural and optical characteristics of InAs QDs stacked on GaAs substrate by molecular beam epitaxy / S.Savitha, S.Saravanan // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. –Vol. 18. – P. 744-750.
76. Nemcsics, Á. On the shape formation of the droplet epitaxial quantum dots / Á.Nemcsics// *Microelectronics Reliability*. – 2016. – Vol. 56. – P. 73-77.
77. Haghizadeh, A. Direct laser fabrication of GaAs nanostructures on GaAs(001) in MBE reactor in-situ / A.Haghizadeh, H.Yang// *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. – 2015. –Vol. 9352. – P. 93520.
78. Mrowiński, P. Excitonic complexes in MOCVD-grown InGaAs/GaAs quantum dots emitting at telecom wavelengths / P.Mrowiński, A.Musiał, K. Gawarecki, S.Reitzenstein, G.Sęk// *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100. – № 11. – P. 115310.
79. Kwoen, J. All MBE grown InAs/GaAs quantum dot lasers on on-axis Si (001) / J.Kwoen, B. Jang, J. Lee, K. Watanabe, Y. Arakawa// *Optics Express*. – 2018. – Vol. – 26. – № 9. – P. 11568-11576.
80. Gorshkov, A.P. Effect of He<sup>+</sup> ion irradiation on the photosensitivity spectra of In(Ga)As/GaAs quantum well and quantum dot heterostructures/ A.P.Gorshkov, I.A.Karpovich, E.D. Pavlova, N.S.Volkova// *Semiconductors*. – 2012. – Vol. 46. – V. 12. – P. 1506-1509.
81. Chang, E.Y. Growth of high-quality GaAs epitaxial layers on Si substrate by using a novel GeSi buffer structure / E.Y. Chang, G. Luo, T.-H. Yang// *Proceedings - Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 2. – P. 95-99.



82. Chang, E.Y. A GeSi-buffer structure for growth of high-quality GaAs epitaxial layers on a Si substrate / E.Y. Chang, T.-H. Yang, G. Luo, C.-Y. Chang// Journal of Electronic Materials. – 2005. – Vol. 34. – № 1. – P. 23-26.
83. Sofronov, A.N. Charge carrier kinetics in GeSi/Si quantum dots probed by mid-infrared radiation / A.N.Sofronov, L.E. Vorobjev, D.A.Firsov, R.M.Balagula, A.A.Tonkikh// Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 864. – № 1. – P. 012069.
84. Qiao, L. Highly ordered GeSi quantum dots fabrication on patterned Si substrates with gas source molecular beam epitaxy / L.Qiao, M. He, H. Zhang, S. Zheng, S. Li// Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2017. – Vol. 12. – № 7. – P. 674-676.
85. Chen, Y. Plasmon-gating photoluminescence in graphene/GeSi quantum dots hybrid structures / Y. Chen, Q. Wu, Y. Ma, J. Lu, Z. Jiang// Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – P. 17688.
86. Erenburg, S.B. Microstructure of multilayer heterosystems containing molecules of Ge quantum dots in Si on the stages of nucleation and growth as revealed by EXAFS spectroscopy / S.B.Erenburg, S.V.Trubina, V.V.Zvereva, P.A.Kuchinskaya, K.O.Kvashnina, // Journal of Structural Chemistry. – 2016. –Vol. 57. – № 7. – P. 1407-1416.
87. Chen, Y. Tunable photoluminescence of self-assembled GeSi quantum dots by B + implantation and rapid thermal annealing / Y. Chen, S. Wu, Y. Ma, Z.Zhong, Z. Jiang// Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – № 23. – P. 233502.
88. Aleksandrov, L.N. Silicon zone sublimation regrowth / L.N. Aleksandrov, S.V.Lofovskii, S.Y. Knyazev// Physica status solidi (a). – 1988. – Vol. 107. – № 1. – P. 213-223.
89. Rodyakina, E.E. Step bunching phenomena on Si(001) surface induced by DC heating during sublimation and Si deposition / E.E.Rodyakina, S.V.Sitnikov, D.I.Rogilo, A.V.Latyshev// Journal of Crystal Growth. – 2019. – Vol. 520. – P. 85-88.

90. Violin, E.Ye. Silicon carbide epitaxial growth from the vapour phase and properties of epitaxial layers / E.Ye. Violin, Yu.M.Tairov, O.A.Fayans// Journal of Crystal Growth. – 1976. – Vol. – 34. – № 2. – P. 298-300.
91. Latyshev, A. Ultra high vacuum reflection electron microscopy study of step-dislocation interaction on si(111) surface / A.Latyshev, H.Minoda, Y. Tanishiro, K. Yagi// Japanese Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 34. – № 10. – P. 5768-5773.
92. Shengurov, V.G.Molecular beam epitaxy of silicon by sublimation / V.G.Shengurov// PoverkhnostRentgenovskieSinkhronnyeiNejtronnyeIssledovaniya. – 1994. – Vol. 10-11. – P. 44-50.
93. Shengurov, V.G.Molecular-beam epitaxy of silicon by sublimation /V.G. Shengurov// Physics, chemistry and mechanics of surfaces. – 1995. – Vol. 10. – № 10-11. – P. 1224-1232.
94. V.G.Shengurov, The depth distribution of concentration of gallium epitaxial layers obtained by sublimation of silicon /ShengurovV.G.// PoverkhnostRentgenovskieSinkhronnyeiNejtronnyeIssledovaniya. – 1995. – Vol. 1. – P. 61-64.
95. Shengurov, V.G. Heteroepitaxial silicon structures on fiant substrates / V.G.Shengurov, V.N.Shabanov, A.N.Buzynin, V.V.Osiko, E.E.Lomonova// Russian Microelectronics. – 1996. – Vol. 25. – № 6. – P. 409-411.
96. Seiss, M. Comparison of the spiral growth modes of silicon-face and carbon-face silicon carbide crystals / M.Seiss, T.Ouisse, D.Chaussende// Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol. 384. – P. 129-134.
97. Yakimova, R. Challenges of graphene growth on silicon carbide / R.Yakimova, G.R.Yazdi, T.Iakimov, J. Eriksson, V.Darakchieva// ECS Transactions. – 2013. – Vol. 53. – № 1. – P. 9-16.
98. Kumar, P.Laser flash synthesis of graphene and its inorganic analogues: An innovative breakthrough with immense promise / P. Kumar// RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – № 30. – P. 11987-12002.

99. Matveev, S.A. Structure and surface morphology of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> layers grown on Si/sapphire by molecular beam epitaxy using a sublimation silicon source and gaseous germanium source / S.A.Matveev, S.A. Denisov, V.Yu.Chalkov, V.N.Trushin, E.A.Pitirimova// *Inorganic Materials*. –2013. – Vol. 49. – № 8. – P. 749-753.
100. Konakova, R.V.Characterization of field-emission cathodes based on graphene films on SiC/ R.V.Konakova, O.B.Okhrimenko, A.M. Svetlichnyi, I.L. Jityaev, O.B. Spiridonov // *Semiconductors*. – 2015. – Vol. 49. – № 9. – P. 1242-1245.
101. Dubrovskii, V.G. Growth modeling of CdTe nanowires / V.G.Dubrovskii, A.D.Bolshakov, B.L. Williams, K.Durose// *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23. – № 48. – P. 485607.
102. Khaleeq-Ur-Rahman, M. Angular distribution of ions produced by laser ablation of magnesium with special reference to sublimation energy / M. Khaleeq-Ur-Rahman, D. Ali, M.Z.Butt// *Vacuum*. – 2010. – Vol. 85. – № 2. –P. 170-175.
103. Padowitz, D.F. Sublimation of nitric oxide films: Rotational and angular distributions of desorbing molecules / D.F.Padowitz, S.J.Sibener// *Surface Science*. – 1989. – Vol. 217. – № 1-2. – P. 233-246.
104. Nagatomi, T. Angular distributions of sputtered particles ejected from pure Cu, Pt and Cu–Pt Alloy under 3 keV Ar<sup>+</sup> ion bombardment / T.Nagatomi, K.-M. Min, R.Shimizu// *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 33. – № 12R. – P. 667-669.
105. Mao, Y. A rod-explosive technique for testing structural responses induced by X-ray blow-off impulses / Y. Mao, H. Deng, Y. Li, H. Huang, Q.Zhou// *Applied Mechanics and Materials*. – 2010. – Vol. 29-32. – P. 72-77.
106. Bryson III, C.E. Spatial distribution of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> o molecules on reflection and sublimation from a cold surface / C.E. Bryson III, V.Cazcarra, L.L. Levenson// *J VacSci Technol*. – 1973. – Vol. 10. – № 1. – P. 310-312.
107. Fan, H. Computational- and experimental-based analysis of the load capacity of dowel-brick structure of graphite component in TMSR / H. Fan,

C. Huang, X. Zhang, M.Cai, X.Wang// Nuclear Engineering and Design. – 2019. – Vol. 355. – 110346.

108. Xu, B.Preparation of coal-based graphene oxide/SiO<sub>2</sub> nanosheet and loading ZnO nanorod for photocatalytic Fenton-like reaction / B. Xu, H.Maimaiti, S. Wang, J. Zhang, T. Chen// Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 498. – P. 143835.

109. Imran, M. Characterization of multi-element impurity deposited on EAST divertor tile using laser-induced breakdown spectroscopy / M. Imran, R. Hai, L.-Y. Sun, G.-N. Luo, H.Ding// Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 526. – P. 151775.

110. Lozovskii, V.N.Evolution of grain boundaries of the substrate during epitaxial growth of silicon / V.N.Loosovskii, G.S.Konstantinova// Crystallography Reports. – 1996. – Vol. 41. – № 6. – P. 1045-1048.