

ТЕСТОВЫЕ СТРУКТУРЫ НА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ РbTe(111)-ON-Si СО СТУПЕНЧАТЫМ ХАРАКТЕРОМ СУБМИКРОННОГО РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ

Д.А. Козодаев¹, А.Ю. Гагарина², Ю.М. Спивак², В.А. Мошников²

¹ООО «НТ-МДТ»

124460, Россия, Зеленоград, Панфиловский проспект, 10, 44н/2

²ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

gagarina.au@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.127

Аннотация: Получена метрологическая поверхность со ступенями с атомно-гладкими гранями, высоты которых имеют калиброванный размер, кратный высоте одного монослоя, на примере эпитаксиальных слоев теллурида свинца с подслоем фторида кальция на подложках монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (111). Проведено исследование морфологии рельефа методами атомной силовой микроскопии. Произведена оценка ступенчатого рельефа, возникающего в результате механических напряжений на интерфейсе «эпитаксиальный слой-подложка». Установлено, что боковые стенки ступеней ограничены по кристаллографическим плоскостям, относящимся к семейству {100}, стенки ступеней наклонены на углы 54,7° и 144,7° к плоскости основания тестового образца. Предложены рекомендации по применению калибровочных образцов для серии эпитаксиальных слоев теллурида свинца (111) для оценки аппаратной функции зондов.
Ключевые слова: зондовая сканирующая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, халькогениды свинца, наноматериалы, тестовые структуры.

1. Введение

В настоящее время актуальное значение имеют нанотехнологии, успешное становление которых требует развития локальных методов диагностики [1-2]. При этом с материаловедческой точки зрения наибольшую сложность представляют анализы диффузионных зон, концентраций носителей заряда и состава на интерфейсах, результаты правильной интерпретации которых во многом определяются знанием размера и формы зонда. Чем уже анализируемые зоны, чем ближе они к размерам зонда, тем более существенными являются требования учета размеров зонда. Целью настоящей работы является рассмотрение вопросов использования тестовых структур сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), особенно для атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Известно, что калибровочные решетки в виде острых шипов позволяют хорошо прописывать кончики зонда, тогда как прямоугольные решетки позволяют установить форму боковой поверхности. Комбинирование результатов сканирования данных решеток позволяет установить аппаратную функцию зонда и, соответственно, при правильном использовании процедур ведения коррекции установить истинное значение

измеряемого профиля.

Поясним математическую сущность проведения коррекции путем использования интеграла свертки и процедуры обратной свертки. При этом уточним, что всевозможные погрешности, не связанные с влиянием формы зонда на искажения анализируемой поверхности, должны быть устранены, так как в полезный сигнал СЗМ входят как постоянная составляющая, так и постоянный наклон, шумы аппаратуры, нестабильность контакта зонд-образец, шумы, связанные с внешними вибрациями, и неидеальность сканера. С учетом всех этих возможных источников помех и при наличии известной функции зонда $f(x)$ из экспериментально полученной зависимости сигнала $h(x)$ возможно определить функцию измеряемого профиля $g(x)$, согласно формуле ниже:

$$h(x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x - x_0) \cdot f(x) dx, \quad (1)$$

После этого осуществляется прямое Фурье-преобразование уравнения свертки. В Фурье-пространстве интегральное уравнение свертки превращается в произведение образов:

$$H(\omega) = G(\omega) \cdot F(\omega), \quad (2)$$

Если известны аппаратная функция $f(x)$ и образ $F(\omega)$, то возможно нахождение образа профиля $G(\omega)$ и при обратном Фурье-преобразовании, соответственно, $g(x)$.

Для установления формы рабочей части зонда фирма ООО «НТ-МДТ» реализовала расширенный набор калибровочных решеток TGL1 для АСМ. TGL1 предназначена для калибровки атомно-силовых микроскопов, тестирования качества и определения формы рабочей части зондов. TGL1 содержит по 3 области размерностью 6, 10 и 20 мкм и включает линейные, решетчатые и круговые структуры [3].

Необходимо отметить, что при автоматизации процедуры нахождения $g(x)$ при известной аппаратной функции используют перед операцией обратной свертки фильтрации сигнала с использованием частотных фильтров для устранения шумов.

Альтернативными методами являются процедуры замены интеграла свертки матричным произведением. Так как метод более грубый, его применение целесообразно в случаях сложной функции. Например, при анализе распределения собственных электрически активных дефектов в халькогенидах свинца-олова термозондовым методом.

Однако для СЗМ имеются свои особенности. Так, в настоящее время отсутствуют тестовые структуры, учитывающие локальность метода по глубине. Уникальность СЗМ определяется тем, что, в отличие от других локальных методов, локальность позволяет анализировать высоты,

соизмеримые с межплоскостными расстояниями (ангстремы). На ангстремных расстояниях на аналитический сигнал (отклонение по высоте) кроме истинной высоты в несколько ангстрем могут влиять и другие факторы взаимодействия. Актуальной задачей является создание тестовых структур с калиброванными, заранее известными значениями высот. В работах [4-6] приведены результаты разработок тестовых структур с ангстремными калиброванными высотами.

В данной работе основное внимание уделено использованию механических напряжений, возникающих на интерфейсе «эпитаксиальный слой-подложка» для активации скольжения дислокаций несоответствия от интерфейса к поверхности слоя с целью получения специального ступенчатого рельефа на его поверхности для создания калибровочных образцов для серии эпитаксиальных слоев $PbTe$ (111).

2. Методика эксперимента

Монокристаллические слои $PbTe$ были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках $BaF_2(111)$ и на $Si(111)$ с подслоем CaF_2 . Фторид кальция толщиной 2 нм использовался в качестве буферного слоя. Кремниевые подложки предварительно подготавливали для эпитаксии по способу Шираки.

Способ включал следующие этапы очистки поверхности кремниевой подложки:

1. Удаление жира и пыли: промывка в изопропанолу и ацетоне.
2. Удаление частиц металла: промывка в концентрированном растворе HNO_3 .
3. Удаление органических соединений: промывка в растворе NH_3 и H_2O_2 .
4. Удаление оксида: травление в 5% растворе HF.
5. Пассивация поверхности: формирование «мокрого» оксида на поверхности Si в растворах HCl и H_2O_2 .
6. Термическое удаление оксида: Si подложки нагревают до $T > 1173K$.

Структуры $PbTe / CaF_2 / Si(111)$ были получены в два этапа. На первом этапе осуществлялось нанесение фторида кальция на кремний при температуре 923K и скорости роста 0,1-0,2 Å/сек. Затем образцы через высоковакуумную магистраль передавались во вторую камеру для эпитаксии халькогенидов свинца. На втором этапе осуществлялся рост халькогенидов свинца при температурах 573-713K, при этом скорость роста составляла 1 мкм/час. Для эпитаксии $PbTe$ использовался

дополнительный источник летучего компонента соединения, *p*-тип электропроводности получали при избытке теллура.

3. Результаты

На рис. 1 приведены данные АСМ в контактном режиме. Измерения проводились в вакууме для удаления водной пленки и адсорбата с поверхности образца. После получения образцов методом молекулярно-пучковой эпитаксии, образцы подвергались низкотемпературной циклической обработке: температуру изменяли в диапазоне 293-10-293К в термостате, количество циклов – 15.

Как видно из рис. 1 а, б, е, на поверхности *PbTe* формируется система террас, распространяющихся под углом 60° друг к другу. Образование таких террас не связано с артефактами сканирования (в работе сканирование проводилось в горизонтальном направлении). Такой паттерн поверхности хорошо согласуется с теоретическими представлениями [7]. В целом, полученные результаты подтверждают модельные представления о процессах релаксации механических напряжений, предложенные в [8-11]. На рис. 1, в и г, д и е, приведены фрагменты поверхности, на которых маркером указаны линии и соответствующие им профили поверхности. При этом минимальная высота ступени соответствует высоте монослоя в *PbTe* (111) ($\sim 3,75\text{\AA}$). Также выявлены ступени, высоты которых кратны нескольким монослоям, как показано на рис. 1 д. Высоты террас в этом случае составляют $\sim nh_{sl}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ ($3,75\text{\AA}$; $7,5\text{\AA}$; $11,25\text{\AA}$).

Боковые стенки ступеней ограничены по кристаллографическим плоскостям, относящимся к семейству $\{100\}$, при этом стенки ступеней наклонены на углы $54,7^\circ$ и $144,7^\circ$ к плоскости основания тестового образца. Такую ступенчатую поверхность с известными заранее высотами ступеней и атомно-гладкими поверхностями можно использовать для калибровки (см. рис. 2).

Важной особенностью рабочего рельефа предлагаемого калибровочного образца в практическом плане является то, что края ступеней пересекаются друг с другом в латеральном направлении под углом 60° , формируя террасы с определенным геометрическим рисунком на поверхности. Это является достоинством данной структуры, т.к. в этом случае хотя бы два из трех направлений краев ступеней не параллельны направлению движения зонда, что позволяет разделить на полученном изображении рельефа данные о реальной форме края ступени и артефакты, связанные с движением зонда от линии к линии при проведении сканирования.

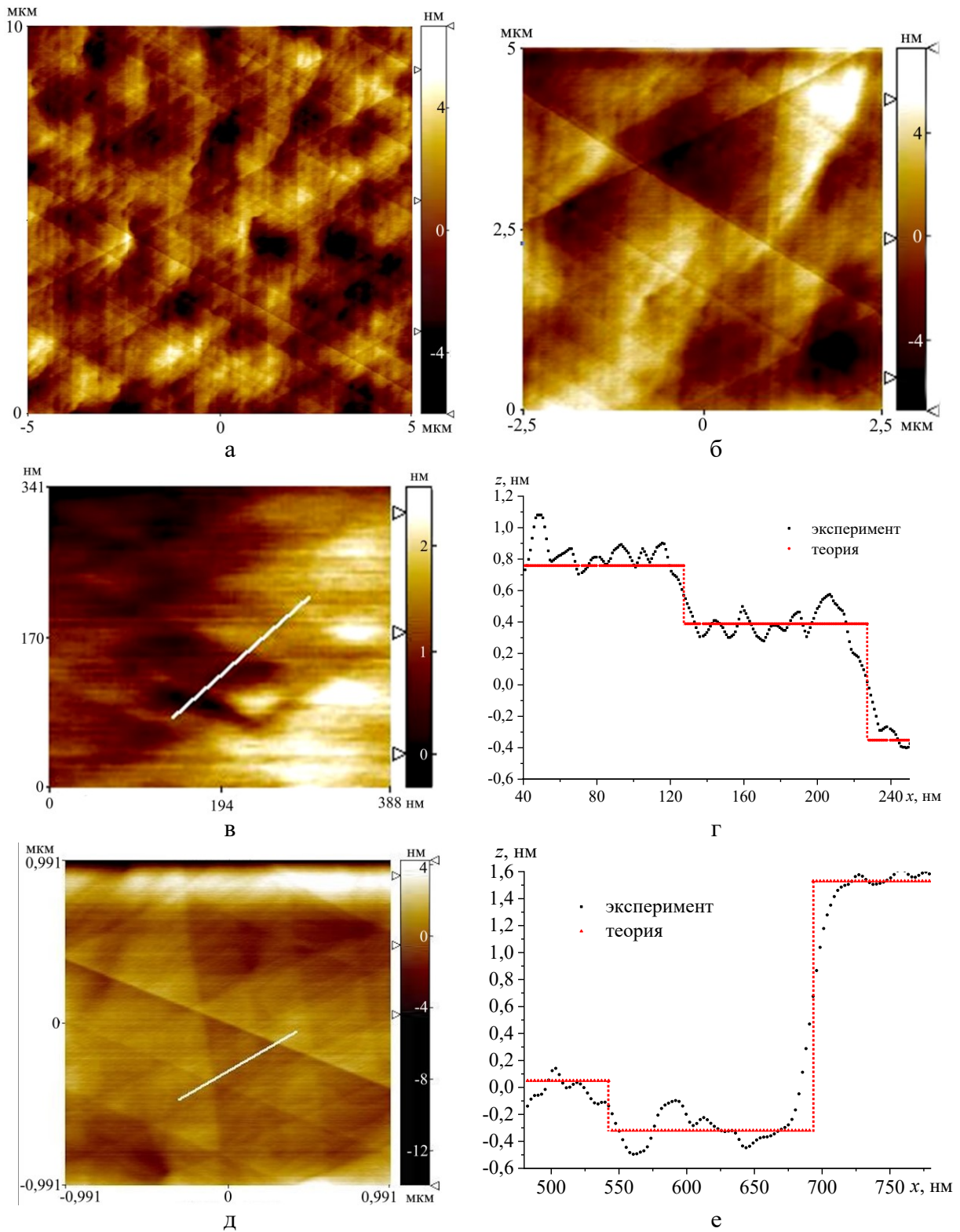


Рис. 1. Рельеф поверхности образца $PbTe(111)/CaF_2/Si$ как вариант исполнения тестового образца: в, е – рельеф поверхности по данным АСМ в контактном режиме, г – профиль высоты ступеней (высота одной ступени соответствует монослою (при $x \approx 140$ нм, 250 нм) и 2 монослоям (при $x \approx 230$ нм)), д – профиль высоты ступеней (высота ступени при $x \approx 550$ нм – 1 монослой, при $x \approx 690$ нм – 5 монослоев).

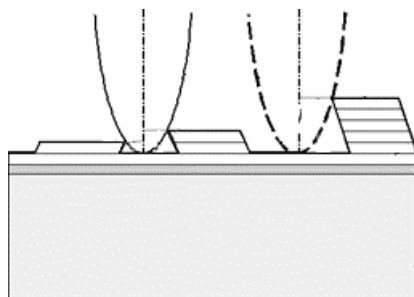


Рис. 2. Схематическое изображение предлагаемого калибровочного образца.

5. Заключение

Таким образом, в результате технологических операций получена метрологическая поверхность со ступенями с атомно-гладкими гранями, высоты которых имеют калиброванный размер – кратный известной величине – высоте одного монослоя.

Также следует отметить, что для этого класса анализируемых объектов удельное сопротивление верхнего слоя *PbTe* не превышает $\approx 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В этом случае возможно получение более точной информации о форме и геометрических размерах острия зонда не только для классической АСМ, но и тех методов АСМ, в которых необходима регистрация токов (сканирующая микроскопия сопротивления растеканию, локальная туннельная спектроскопия и т.п.). Кроме того, данный тестовый образец можно применять как для калибровки сканеров и восстановления формы зондов атомно-силовых микроскопов, так и сканирующих туннельных микроскопов.

Указанная совокупность отличительных признаков позволяет достичь технический результат, заключающийся в повышении точности и уменьшении времени измерения малых длин отрезков, характеризующих профиль элемента рельефа, во всем нанометровом диапазоне. Также предлагаемая конструкция может быть использована для оценки аппаратной функции зондов. В этом случае возможно получение более точной информации о форме и геометрических размерах острия зонда на различной высоте с использованием одной и той же калибровочной структуры.

Библиографический список:

1. Giessibl, F.J. Exploring the nanoworld with atomic force microscopy / F.J. Giessibl, C.F. Quate // *Physics Today*. – 2006. – V. 59. – I. 12. – P. 44-50. DOI: 10.1063/1.2435681.
2. Giessibl, F.J. Advances in atomic force microscopy / F.J. Giessibl // *Reviews of Modern Physics*. – 2003. – V. 75. – I. 3. – P. 949-983. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.
3. НТ-МДТ. – Режим доступа: www.url: www.ntmdt-russia.com. – 25.08.2023.
4. Пат. 95396 Российская Федерация, МПК G01B 15/00. Метрологический тестовый образец / Мошников В.А., Спивак Ю.М.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)». – № 2010100087/22; заявл. 11.01.2010; опубл. 27.06.2010, Бюл. №18. – 6 с.

5. Пат. 79992 Российская Федерация, МПК G01B 5/02, B82B 1/00. Метрологический тестовый образец / Буташин А.В., Каневский В.М., Федеров В.А., Занавескин М.Л., Грищенко Ю.В., Шилин Л.Г., Толстикова А.Л.; заявитель и патентообладатель Учреждение российской академии наук Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук. – № 2008122600/22; заявл. 07.06.2008; опубл. 20.01.2009, Бюл. № 2. – 5 с.
6. Пат. 2158899 Российская Федерация, МПК G01D 15/00. Тестовая структура для градуировки сканирующего зондового микроскопа / Ибрагимов А.Р., Рабухин А.Л.; заявитель и патентообладатель Ибрагимов А.Р., Рабухин А.Л. – №2000106901/28; заявл. 22.03.2000; опубл. 10.11.2000, Бюл. №31. – 14 с.
7. Zogg, H. Lead chalcogenide infrared detectors grown on silicon substrates / H. Zogg // In: Lead Chalcogenides: Physics & Applications; ed. D. Khokhlov. – New York: Routledge, 2021. – Ch. 11. – P. 587-616. DOI: 10.1201/9780203749081.
8. Zogg, H. Epitaxial lead-chalcogenide on silicon layers for thermal imaging applications / H. Zogg // Fourth International Conference on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics, Kiev, 4 November, 1999: proceedings. – Kiev: SPIE, 1999. – V. 3890. – P. 22-26. DOI: 10.1117/12.368352.
9. Zogg, H. Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF₂, BaF₂/CaF₂ and PbSe/BaF₂/CaF₂ layers on Si (111) after many temperature cycles / H. Zogg, S. Blunier, A. Fach et al. // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – I. 15. – P. 10801-10810. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10801.
10. Канагеева, Ю.М. Релаксация механических напряжений в эпитаксиальных структурах на основе PbTe (111) по данным атомно-силовой микроскопии / Ю.М. Канагеева // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Серия «Физика твердого тела и электроника». – 2007. – № 1. – С. 33-38.
11. Matthews, J.W. Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films / J. W. Matthews, A.E. Blakeslee, S. Mader // Thin Solid Films. – 1976. – V. 33. – I. 2. – P. 253-266. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90085-7.

References:

1. Giessibl F.J., Quate C.F. Exploring the nanoworld with atomic force microscopy, *Physics Today*, 2006, vol. 59, issue 12, pp. 44-50. DOI: 10.1063/1.2435681.
2. Giessibl F.J. Advances in atomic force microscopy, *Reviews of Modern Physics*, 2003, vol. 75, issue 3, pp. 949-983. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.
3. NT-MDT. Available at: www.url:https://ntmdt-russia.com. (accessed 25.08.2023).
4. Moshnikov V.A., Spivak Yu.M. *Metrologicheskij testovyy obrazets* [Metrological test sample]. Patent RF, no. 95396, 2010. (In Russian).
5. Butashin A.V., Kanevskii V.M., Federov V.A., Zanaveskin M.L., Grishchenko YU.V., Shilin L.G., Tolstikhina A.L. *Metrologicheskij testovyy obrazets* [Metrological test sample]. Patent RF, no. 79992, 2009. (In Russian).
6. Ibragimov A.R., Rabukhin A.L. *Testovaya struktura dlya graduirovki skaniruyushchego zondovogo mikroskopa* [Test structure for scanning probe microscope calibrations]. Patent RF, no. 2158899, 2000. (In Russian).
7. Zogg H. Lead chalcogenide infrared detectors grown on silicon substrates, *Lead Chalcogenides: Physics & Applications*, ed. D. Khokhlov, New York, Routledge, 2021, chapter 11, pp. 587-616. DOI: 10.1201/9780203749081.
8. Zogg H. Epitaxial lead-chalcogenide on silicon layers for thermal imaging applications, *Proceedings of Fourth International Conference on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics*, Kiev, 4 November, 1999, Kiev, SPIE, 1999, pp. 22-26. DOI: 10.1117/12.368352.
9. Zogg H., Blunier S., Fach A. et al. Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF₂, BaF₂/CaF₂ and PbSe/BaF₂/CaF₂ layers on Si (111) after many temperature cycles, *Physical Review B*, 1994, vol. 50, issue 15, pp. 10801-10810. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10801.
10. Kanageeva Yu.M. Relaksatsiya mekhanicheskikh napryazhenij v epitaksial'nykh strukturakh na osnove PbTe (111) po dannym atomno-silovoj mikroskopii [Relaxation of mechanical stresses in epitaxial structures based on PbTe (111) according to atomic force microscopy data], *Izvestia SPbETU «LETI». Seriya «Fizika tverdogo tela i elektronika»* [Proceedings of Saint Petersburg Electrotechnical University. Series «Solid State Physics and Electronics»], 2007, no. 1, pp. 33-38. (In Russian).
11. Matthews J.W., Blakeslee A.E., Mader S. Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films, *Thin Solid Films*, 1976, vol. 33, issue 2, pp. 253-266. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90085-7.

**STRUCTURES ON HETEROEPITAXIAL LAYERS OF PbTe(111)-ON-Si WITH STEPPED
SUBMICRON SURFACE RELIEF**

D.A. Kozodaev¹, A.Yu. Gagarina², Yu.M. Spivak², V.A. Moshnikov²

¹«NT-MDT», Zelenograd, Russia

²St. Petersburg State Electrotechnical University «LETI», St. Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.127

Abstract: A metrological stepped surface with atomically smooth edges, the heights of which have a calibrated size that is a multiple of the height of one monolayer, was obtained by using the example of epitaxial layers of lead telluride with a sublayer of calcium fluoride on (111) single-crystalline silicon substrate. The morphology of the relief was studied using atomic force microscopy. An assessment was made of the stepped relief resulting from the occurrence of mechanical stresses at the «epitaxial layer-substrate» interface. It has been established that the side walls of the steps are cut along crystallographic planes belonging to the {100} set and the walls of the steps are inclined at angles of 54,7° and 144,7° to the plane of the base of the test sample. Recommendations are proposed for the use of calibration samples for a series of epitaxial layers of lead telluride to evaluate the instrumental function of probes.

Keywords: scanning probe microscopy, atomic force microscopy, lead chalcogenides, nanomaterials, test sample.

Козодаев Дмитрий Александрович – к.т.н., сотрудник «НТ-МДТ»

Гагарина Алена Юрьевна – аспирант 2-го года обучения кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Спивак Юлия Михайловна – д.т.н., доцент кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Мошников Вячеслав Алексеевич – д.т.н., профессор кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Dmitry A. Kozodaev – Ph. D., Employer, «NT-MDT»

Alena Yu. Gagarina – 2nd year postgraduate student, Department of Micro- and Nanoelectronics, St. Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Yulia M. Spivak – Dr. Sc., Docent, Department of Micro- and Nanoelectronics, St. Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Vyacheslav A. Moshnikov – Dr. Sc., Professor, Department of Micro- and Nanoelectronics, St. Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 30.08.2023; после рецензирования/reviced: 02.10.2023; принята/accepted: 07.10.2023.