PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BỀ MẶT ĐẾ SILIC Ở NHIỆT ĐỘ THẤP ỨNG DỤNG TRONG KỸ THUẬT TĂNG TRƯỞNG EPITAXY CHÙM PHÂN TỬ

Lương Thị Kim Phượng^{*} Đại học Hồng Đức

TÓM TẮT

Quy trình làm sạch bề mặt đế Silic (Si) theo hai giai đoạn đã được khảo sát để ứng dụng cho kỹ thuật tăng trưởng epitaxy chùm phân tử (MBE- Molecular Beam Epitaxy). Giai đoạn thứ nhất, mẫu được làm sạch theo phương pháp hoá học để loại bỏ sự nhiễm bẩn của các hợp chất hữu cơ đồng thời tẩy sạch lớp oxit SiO₂ tự nhiên với chất lượng bề mặt thấp và sau đó tạo mới một lớp mỏng SiO₂ để bảo vệ bề mặt trước khi đưa vào buồng tăng trưởng MBE. Giai đoạn thứ hai, đế được làm sạch lớp SiO₂ mới hình thành nhờ bốc bay nhiệt ở môi trường chân không cao. Chất lượng bề mặt đế được khảo sát nhờ phổ nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) và phổ phát xạ điện tử AES (Auger Electron Spectrocopy). Sau khi đế Si đã được làm sạch hoàn toàn, một lớp màng Ge được tăng trưởng trực tiếp trên đế. Kết quả từ quan sát RHEED cho thấy màng Ge có chất lượng tinh thể tốt với bề mặt mịn và đồng đều. Kiểu tăng trưởng của lớp Ge ứng với tăng trưởng theo từng lớp (tăng trưởng 2D).

Từ khóa: làm sạch để silic, kỹ thuật MBE, bốc bay nhiệt, nhiễm bẩn carbon, oxit SiO₂

MỞ ĐÂU

Tăng trưởng epitaxy chùm phân tử trên đế Si được đề cập rộng rãi trong quá trình nghiên cứu cũng như trong quá trình chế tao các linh kiện vi điện tử tích hợp với công nghệ CMOS hiện nay. Các nghiên cứu gần đây về ứng suất căng của màng Ge/Si pha tạp điện tử cũng như chấm lượng tử Ge/Si pha tạp Mn ứng dung trong lĩnh vực quang điện tử tích hợp đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới [1-12]. Để tạo ra lớp màng có chất lượng tinh thể tốt trên đế Si đòi hỏi bề mặt Si phải được tẩy sạch hoàn toàn lớp SiO₂ và các tạp chất khác trước khi lắng đọng lớp màng phía trên trong buồng MBE. Yêu cầu trên càng khắt khe hơn trong trường hợp tăng trưởng của Ge/Si vì sự sai khác hằng số mạng giữa Si và Ge là khá lớn 4,2% [13] nên chỉ cần một yếu tố nhiễm bẩn trên bề mặt cũng làm thay đổi đáng kể đến kiểu tăng trưởng của màng Ge cũng như chất lượng tinh thể.

Nhiễm bẩn carbon được xem như một loại nhiễm bẩn phổ biến và bền chặt trên bề mặt Si. Nó có thể bắt nguồn từ sự hấp thụ các chất hữu cơ trong quá trình vận chuyển mẫu vào buồng tăng trưởng hoặc các hợp chất hữu cơ chưa được làm sạch triệt để trong bước làm sach bằng phương pháp hoá học. Nhiệt đô để hình thành sư xâm nhập của carbon trên bề mặt để Si khoảng 800-850°C dưới dạng các đám SiC. Hợp chất này rất bền và đòi hỏi một nhiệt đô rất cao từ 1100-1200°C để loại bỏ chúng khỏi bề mặt đế. Nghĩa là, để tạo ra một để Si sạch và loại bỏ các sai hỏng vốn có, người ta có thể nung đế Si ở nhiệt đô cao khoảng 1200°C trong môi trường chân không cao [14]. Tuy nhiên kỹ thuật này dẫn tới sự khuếch tán không mong muốn của tạp và thay đổi nồng độ tạp chất được thiết lập ban đầu trong để Si. Hơn nữa, sai hỏng tinh thể có xu hướng tăng lên khi để được xử lý nhiệt ở nhiệt đô cao. Vì vậy, cần phải tìm ra một phương pháp làm sach để Si ở nhiệt đô dưới 900°C. Một số phương pháp làm sạch đế Si ở nhiệt độ thấp đã được đưa ra như dùng Galium (Ga) để tẩy lớp oxit nhưng lai khó tránh khỏi hiện tương các nguyên tử Ga khuếch tán vào để Si. Hơn nữa sự nhiễm khuẩn của carbon trên bề mặt Si cũng chưa được khống chế hoàn toàn.

Để khắc phục những hạn chế của phương pháp trên, trong nghiên cứu này chúng tôi đề

^{*}Tel: 0904 621503, Email: luongthikimphuong@hdu.edu.vn

xuất một phương pháp làm sạch bề mặt mới, đã được đề cập trong một số công bố của nhóm tác giả [15], [6]. Trong nghiên cứu này, chi tiết của phương pháp làm sạch đế Si sẽ được trình bày cụ thể. Bên cạch đó, chất lượng bề mặt Si cũng được đi sâu phân tích và khảo sát sự tăng trưởng của màng Ge trên đế Si trong một số trường hợp cụ thể.

THỰC NGHIỆM

Đế tăng trưởng là đế silic phẳng, pha tạp loại n và có định hướng (100). Việc làm sạch bề mặt đế được tiến hành qua hai bước, bước thứ nhất là xử lý bằng phương pháp hoá học với chu trình (khoảng 03 chu trình) oxy hoá bề mặt trong axit HNO₃ đặc nóng và tẩy lớp oxit trong dung dịch axit HF để ăn mòn các chất nhiễm bẩn còn dư trên bề mặt.

Bảng 1. *Quy trình làm sạch đế Si giai đoạn thứ nhất theo phương pháp hoá học*

| Giải pháp | Thời gian | Mục đích |
|---|------------|------------------------------|
| Ngâm mẫu | 5 phút/lần | Làm sạch bụi bẩn |
| trong bể rung | | và các chất ion kim |
| siêu âm với | | loại bám vào trong |
| nước cất | | quá trình cất giữ, |
| | | vận chuyển mẫu |
| Ngâm mẫu | 10 | Làm sạch các chất |
| trong bể rung | phút/lần | Hydro carbon |
| siêu âm lần | | bám vào bề mặt |
| lượt với dung | | mẫu |
| dich C ₂ H ₅ OH | | |
| và aceton | | |
| Ngâm mẫu | 10giây/lần | Làm sạch lớp |
| vào dung dịch | | SiO ₂ ban đầu bám |
| HF (nồng độ | | trên bề mặt mẫu. |
| 2-5%) | | |
| Ngâm mẫu với | 10-15 | Tạo một lớp SiO ₂ |
| axit HNO ₃ đặc | phút/lần | mới |
| nóng(80°C) | | |
| Ngâm mẫu với | 10 phút | Tạo một lớp SiO ₂ |
| dung dịch | | mới cực mỏng lên |
| HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O | | bề mặt mẫu nhằm |
| (tỉ lệ 3:1:1) | | bảo vệ mẫu trước |
| | | những tạp chất |
| | | trước khi đưa vào |
| | | buồng MBE |

Sau khi loại bỏ lớp oxit thô ráp trên bề mặt đế, một lớp oxit mỏng mịn được hình thành khi ngâm mẫu trong dung dịch HCl:H₂O₂:H₂O để bảo vệ bề mặt khỏi sự nhiễm các hợp chất hydro carbon trong quá trình vận chuyển mẫu vào buồng MBE. Quy trình chi tiết được cụ thể hoá trong bảng 1. Bước làm sạch thứ hai là làm sạch bằng nhiệt trong chân không siêu cao để bốc hơi lớp SiO₂ mỏng đã được hình thành trước đó ở nhiệt độ khoảng 650° C trước khi nung nhiệt nhanh ở 850° C trong vòng 30 giây. Việc xử lý nhiệt nhanh (Rapid Thermal Annealing-RTA) được thực hiện khoảng 4-5 lần cho đến khi lớp SiO₂ được tẩy sạch hoàn toàn. Nhiệt độ đế được xác định nhờ một công tắc cặp nhiệt được gắn ở mặt sau của đế với độ chính xác khoảng $\pm 20^{\circ}$ C.

Tăng trưởng của lớp Ge được thực hiện nhờ hệ thống MBE chuẩn với áp suất cơ sở thấp hơn 2-10⁻¹⁰torr. Buồng tăng trưởng được trang bị thiết bị nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao (RHEED) cho phép quan sát kiểu tăng trưởng của màng Ge ngay trong quá trình thí nghiệm. Ge được bay hơi từ nguồn Knudsen với hai vùng được đốt nóng, tốc độ bốc bay hơi nằm trong khoảng từ 2-5nm/phút. Phổ phát xạ điện tử AES được dùng để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tử carbon và oxy trên đế Si trong quá trình xử lý bề mặt mẫu.



Hình 1. Sự biến đổi của ảnh nhiễu xạ RHEED dọc theo hướng [100] của đế Si trong quá trình làm sạch theo phương pháp xử lý nhiệt trong buồng tăng trưởng MBE: a) đế Si ngay làm sạch giai đoạn thứ nhất theo phương pháp hoá học; b) sau 1 lần nâng nhiệt từ 650-850° C/30giây; c) sau 2 lần nâng nhiệt; d) kết thúc quá trình xử lý nhiệt, vạch (1x1) và vạch (2x1) đều xuất hiện sắc nét và đồng đều

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nhờ sử dụng dung dịch hỗn hợp của HCl:H₂O₂:H₂O, một lớp mỏng SiO₂ với độ dày khoảng hai đơn lớp (khoảng 0,6nm) đã được hình thành trên bề mặt đế Si. Hình 1 biểu diễn hình ảnh nhiễu xạ điện tử của bề mặt để từ lúc mẫu được đưa vào buồng tăng trưởng MBE cho đến khi kết thúc quá trình làm sạch để giai đoạn hai bằng phương pháp xử lý nhiệt. Do sự có mặt của lớp SiO₂ vô định hình với độ dày rất mỏng nên từ phổ phản nhiễu xạ RHEED chụp theo hướng [100] của mẫu (hình 1a), vạch (1x1) của lớp Si ở phía dưới vẫn có thể quan sát tương đối rõ. Tuy nhiên những vạch nhiễu xạ này vẫn có độ rung và không sắc nét, điều đó chứng tỏ bề mặt đế ghồ ghề và không trật tự. Khi bắt đầu tăng dần nhiệt độ để từ nhiệt độ phòng lên đến 650°C (tăng lên 200°C/30 phút-400°C/30 phút- 650°C/30 phút) vạch (1x1) ngày càng rõ nét, tuy nhiên vẫn chưa xuất hiện vạch (2x1) đặc trưng cho sự tái cấu trúc bề mặt của các nguyên tử Si ở lớp trên cùng. Chú ý rằng khi tăng nhiệt phải giữ cho chân không trong buồng MBE không vượt quá 5x10⁻⁸ để tránh sự nhiễm bẩn lên bề mặt đế Si. Khi nâng nhiệt nhanh (flash) từ 650 lên 850°C trong vòng 30 giây rồi hạ về nhiệt độ ban đầu thì bắt đầu xuất hiện vạch nhiễu xạ (2x1) nghĩa là lớp SiO₂ đang được bốc bay dần khỏi bề mặt để (hình 1b). Tiếp tục tăng nhiệt nhanh thì vạch (2x1) càng xuất hiện rõ và sắc nét hơn (hình 1c). Đến khi kết thúc quá trình xử lý nhiệt, lớp SiO_2 được tẩy sạch hoàn toàn khỏi bề mặt để Si thì các vạch (1x1) và vạch (2x1) xuất hiện rất rõ nét, đều đặn chứng tỏ bề mặt để phẳng mịn và đồng nhất. Bên cạch đó, từ phổ phản nhiễu xạ RHEED chúng ta cũng không quan sát thấy các chẩm nhiễm bẩn của SiC trên bề măt đế.

Để khẳng định thêm về sự thay đổi của chất lượng bề mặt đế trong quá trình xử lý nhiệt, chúng tôi tiến hành phân tích phổ phát xạ điện tử AES của mẫu (hình 2).Từ hình 2 ta thấy rằng ở giai đoạn đầu của quá trình xử lý nhiệt, khi nung mẫu ở 650°C/30 phút thì vẫn tồn tại đỉnh phổ của oxy (ở vị trí khoảng 500 eV) nhưng không tìm thấy đỉnh phổ của carbon (ở vị trí 272 eV). Điều này chứng tỏ lớp oxit trên bề mặt đế vẫn còn nhiều và sự nhiễm bẩn của carbon trên bề mặt màng đã được loại bỏ ngay khi làm sạch mẫu ở bước đầu tiên theo phương pháp hoá học. Sau 02 lần nâng nhiệt nhanh từ 650-850°C/30 giây thì đỉnh phổ của nguyên tử oxy có cường độ giảm dần và vẫn không thấy sự tồn tại đỉnh phổ của nguyên tử carbon. Nghĩa là lớp oxit rất mỏng đã được bốc bay dần khỏi bề mặt nhờ phản ứng với lớp Si bên dưới và bốc hơi dưới dạng SiO theo phản ứng sau [17-19]:



Hình 2. Sự thay đổi của phổ tán xạ Auger trên bề mặt đế Si trong quá trình xử lý nhiệt: Khi nhiệt độ đế ở 650°C/30 phút (đường màu xanh); sau 2 lần nâng nhiệt từ 650-850°C/30 giây (đường màu đen); sau 5 lần nâng nhiệt (đường màu đỏ)

Năng lượng điện tử (eV)

Tuy nhiên để tẩy sạch hoàn toàn lớp oxit SiO_2 thì cần tiến hành xử lý nhiệt nhanh theo chu kỳ từ 650-850°C/30 giây khoảng 4-5 lần. Kết quả từ phép đo phổ AES cho thấy đỉnh phổ của oxy đã được loại bỏ và đế Si đã đủ sạch cho quá trình tăng trưởng epitaxy trong buồng MBE.

Thông thường kiểu tăng trưởng của một vật liệu A trên đế B được quyết định bởi sự tương quan giữa năng lượng tự do bề mặt của đế và của lớp vật liệu lắng đọng phía trên. Nhờ có phổ nhiễu xạ năng lượng cao RHEED, chúng ta có thể khảo sát hình thái bề mặt cũng như kiểu tăng trưởng của màng. Hình 3 là ảnh RHEED của màng Ge tăng trưởng trên đế Si ứng với các điều kiện xử lý nhiệt khác nhau để làm sạch đế Si. Các mẫu được chế tạo ở cùng điều kiện nhiệt độ đế là 270°C, với nhiệt độ này thìkiểu tăng trưởng của màng Ge trên đế Si là tăng trưởng hai chiều (theo từng lớp) [20].



Hình 3. Sự thay đổi của Ảnh nhiễu xạ RHEED dọc theo hướng [110] của màng Ge tăng trưởng trên đế Si khi để Si được xử lý nhiệt ở các điều kiện khác nhau. Các lớp Ge đều được tăng trưởng ở cùng nhiệt độ đế là 270°C, độ dày màng là 200nm.
a) Ge tăng trưởng trên đế Si đã được làm sạch theo đúng quy trình

b) Ge tăng trưởng trên để Si (để được làm sạch chỉ sau 2 lần nâng nhiệt từ 650-850°C/30giây)

Kết thúc quá trình lắng đọng của Ge trên đế Si (đế được làm sạch chỉ sau 2 lần nâng nhiệt từ 650-850°C/30giây

Tuy nhiên kết quả trên chỉ có được khi đế Si được làm sạch hoàn toàn. Điều này có thể quan sát rõ ở hình 3a khi màng Ge tăng trưởng trên để Si được xử lý nhiệt theo đúng quy trình và xử lý nhiệt nhanh 4-5 lần theo chu trình từ 650-850°C/30 giây. Kết quả từ ảnh nhiễu xạ RHEED cho thấy màng Ge được hình thành có chất lượng tinh thể tốt bề mặt min thể hiện bởi các vạch (1x1) và vạch (2x1)sắc nét. Tuy nhiên, nếu lớp SiO₂ chưa được tẩy sạch hoàn toàn thì ngay từ quá trình lắng đọng ban đầu, bề mặt màng rất gồ ghề với sự hình thành các đảo 3D. Do đó ảnh nhiễu xạ RHEED chỉ gồm các chấm lớn (hình 3b). Nếu tiếp tục lắng đong Ge thì kết quả là lớp Ge tiếp theo chuyển sang trạng thái vô định hình với các quầng đặc trưng trong ảnh nhiễu xạ RHEED (hình 3c).

KÊT LUẬN

Sư nhiễm bẩn của các chất hữu cơ và các tạp chất khác cũng như lớp oxit tự nhiên SiO₂ trên đế Si đã được loại bỏ nhờ phương pháp làm sach hai bước bao gồm bước làm sach theo phương pháp hoá học và bước xử lý nhiệt trong buồng MBE với môi trường chân không cao. Sau khi xử lý nhiệt nhanh khoảng 4-5 lần từ 650-850°C/30 giây trong buồng tăng trưởng MBE, để Si được làm sạch và quan sát rõ thấy sự tái cấu trúc bề mặt trong phổ nhiễu xạ RHEED. Phổ tán xạ điện tử AES cũng cho thấy không có sự có mặt của nguyên tử carbon trên bề mặt đế ngay khi xử lý mẫu bằng phương pháp hoá học. Các đỉnh phổ của nguyên tử oxy cũng được loại bỏ dần khi tăng số lần xử lý nhiệt nhanh. Nguyên tử oxy trên bề mặt để được tẩy sạch hoàn toàn sau 4-5 lần nâng nhiệt. Lớp màng Ge đơn tinh thể chất lượng cao đã được tăng trưởng trên để Si ở nhiệt độ 270°C theo mô hình tăng trưởng hai chiều.

LỜI CÁM ƠN

Xin chân thành cảm ơn GS. TS Lê Thành Vinh của Trường Đại học Aix-Marseille, Cộng hoà Pháp vì sự giúp đỡ trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Liu, X. Sun, D. Pan, X. Wang, L.C. Kimerling, T.L. Koch, J. Michel (2007), "Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si", *Opt. Express* 15, pp. 11272.

2. J. Liu, X. Sun, R. Camacho-Aguilera, L. C. Kimerling, J. Michel (2010), "Ge-on-Si laser operating at room temperature", *Opt. Lett.*, 35, pp. 679.

3. J. Liu, R. Camacho-Aguilera, J.T. Bessette, X. Sun, X. Wang, Y. Cai, L.C. Kimerling, J. Michel (2012), "Ge-on-Si optoelectronics", Thin Solid Films 520, 3354.

4. Y. Ishikawa, K. Wada (2010), "Germanium for silicon photonics", Thin Solid Films 518, S83.

5. E. Kasper, M. Oehme, J.Werner, T. Aguirov, M. Kittler (2012), "Direct band gap luminescence from Ge on Si pin diodes", *Front. Optoelectron*, 5, pp. 256.

6. J.Werner, M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, A. Schirmer, E. Kasper, J. Schulze (2011), "Germanium-tin p-i-n photodetectors integrated on silicon grown by molecular beam epitaxy", Appl.Phys. Lett. 98, 061108.

7. M. Oehme, M. Gollhofer, D. Widmann, M. Schmid, M. Kaschel, E. Kasper, J. Schulze (2013), "Direct bandgap narrowing in Ge LED's on Si substrates", Opt. Express 21, 2206.

8. Y. Bai, K.E. Lee, C. Cheng, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald (2008), "Growth of highly tensile-strained Ge on relaxed InxGa1-xAsInxGa1-xAs by metal-organic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. 104, 084518.

9. M. El Kurdi, H. Bertin, E. Martincic, M. de Kersauson, G. Fishman, S. Sauvage, A. Bosseboeuf, P. Boucaud (2010), "Control of direct band gap emission of bulk germanium by mechanical tensile strain", Appl. Phys. Lett. 96, 041909.

10. R. Jakomin, M. de Kersauson, M. El Kurdi, L. Largeau, O. Mauguin, G. Beaudoin, S. Sauvage, R. Ossikovski, G. Ndong, M. Chaigneau, I. Sagnes, P. Boucaud (2011), "High quality tensile-strained n-doped germanium thin films grown on InGaAs buffer layers by metal-organic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 98, 091901.

11. A. Ghrib, M. de Kersauson, M. El Kurdi, R. Jakomin, G. Beaudoin, S. Sauvage, G. Fishman, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, I. Sagnes, P. Boucaud (2012), "Control of tensile strain in germanium waveguides through silicon nitride layers", Appl. Phys. Lett. 100, 201104.

12. Luong Thi Kim Phuong and Nguyen Manh An (2014), "epitaxial growth of high curie-temperature $Ge_{1-x}Mn_x$

quantum dots on Si(001) by self-assembly", Communications in Physics, 24, 69-77

13. Hsin-Chiao Luan, Desmond R. Lim, Kevin K. Lee, Kevin M. Chen, Jessica G. Sandland et al (1999).

"High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities", Appl. Phys. Lett. 75, 2909

14. Akitoshi Ishikaza and Yasuhiro Shiraki (1986), "low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE", J.Electrochem. Soc 133, 666-671

15. Luong Thi Kim Phuong (2018), "A New Approach for Heavy N-Doping Process in Ge Epilayers Using Specific Solid Source", Optics and Photonics Journal, 8, 11-19

16. Luong Thi Kim Phuong (2018), "The effect of carbon element on optical properties of n-doped Ge on silicon substrate", Modern Physics Letters B, Vol. 32, 1850224

17. J. J. Lander and J. Morrison (1962), "Low Voltage Electron Diffraction Study of the Oxidation and Reduction of Silicon", J. Appl. Phys. 33, 2089.

18. M. Liehr, J. E. Lewis, and G. W. Rubloff (1987), "Kinetics of high-temperature thermal decomposition of SiO_2 on Si(100)", J. Vac. Sci. Technol. A5, 1559

19. A. Ishizaka and Y. Shiraki (1986), "Low temperature surface cleaning and its application to silicon MBE", J. Electrochem. Soc. 133, 666

20. Lương Thị Kim Phượng (2018), "Khống chế sự hình thành tăng trưởng dạng đảo của germani trên đế siclic bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử", *Tạp chí khoa học và Công nghệ - Đại học Thái Nguyên*, 181, tr. 35.

SUMMARY SURFACE CLEANING METHOD OF SILICON SUBSTRATE AT LOW TEMPERATURE APPLICATION FOR MOLECULAR BEAM EPITAXY TECHNIQUE

Luong Thi Kim Phuong^{*} Hong Duc University

Silicon (Si) surface cleaning procedure by two-steps was investigated application for molecular beam epitaxy (MBE) technique. At the first step, surface sample is cleaned by chemical method to eliminate contamination of organic compound as well remove the SiO_2 native oxide which has a low surface quality. A thin SiO_2 layer is then formed to protect the Si clean surface from contamination during processing before MBE growth. At the second step, the SiO_2 thin film is eliminated from the substrate by the thermal evaporated method at high vacuum environment. Surface substrate quality is investigated by reflection high energy electron diffraction (RHEED) and Auger electron spectroscopy (AES). After cleaning, a Ge film is grown directly on Si substrate. The observation of RHEED results shows that Ge film has a good crystal quality with smooth and uniform surface. The growth mode of Ge layers corresponds to layer by layer growth (2D growth).

Keywords:*Silicon surface cleaning; MBE technique; thermal evaporation; carbon contamination; SiO*₂ *oxide*

Ngày nhận bài: 21/6/2018; Ngày phản biện: 03/8/2018; Ngày duyệt đăng: 31/8/2018

^{*} Tel: 0904 621503, Email: luongthikimphuong@hdu.edu.vn