

07

## Влияние атомарных пучков кремния и германия на кинетику роста слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в методе $\text{Si}-\text{GeH}_4$ молекулярно-пучковой эпитаксии

© Л.К. Орлов,<sup>1,3</sup> С.В. Ивин,<sup>3</sup> В.М. Фомин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур РАН филиал Федерального исследовательского центра  
Институт прикладной физики РАН,  
603087 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

(Поступило в Редакцию 14 июня 2016 г.)

Изучена стационарная кинетика роста слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в одном из вариантов гибридного метода молекулярно-лучевой эпитаксии с источником молекулярного германа и сублимирующим бруском кремния. Показано, что в ростовой кинетике нельзя игнорировать ни процессы захвата эпитаксиальной поверхностью радикалов молекул гидридов, ни их последующий распад. Сопоставление экспериментальных данных с результатами кинетического анализа показало совпадение результатов модели с результатами проводимых экспериментов. При низких давлениях германа  $P_{\text{GeH}_4} < 0.5 \text{ mTorr}$  характер ростового процесса полностью определяется особенностями взаимодействия молекулярного пучка моногидрида Ge с ростовой поверхностью. Влияние атомарного пучка Ge с Si-источника начинает проявляться лишь при давлениях германа выше  $1 \text{ mTorr}$ . В этих условиях потоки атомов Ge и Si с сублимирующего источника Si выравниваются, а концентрация молекул гермила на поверхности достигает насыщения. Наблюдаемое увеличение параметра  $v_{\text{GeH}_3}$  связано с активирующим влиянием на распад молекул потока атомов кремния с сублимирующего источника.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44250.1925

### Введение

В последние годы в связи с успехами Si–Ge-электроники наблюдается повышенный интерес как к совершенствованию технологии выращивания гетероэпитаксиальных структур, так и к созданию физико-химических и математических моделей, адекватно описывающих ростовой процесс. Большинство работ по выращиванию напряженных Si(Ge)–SiGe-гетероструктур для различных приложений выполняется сегодня с применением газофазной (CVD) техники при пониженном (LPCVD) [1,2] либо ультранизком (UHVCVD) [3–5] давлении газов в реакторе. В качестве источников молекулярных потоков наиболее широко применяются источники моно- и дигидридов Si и Ge, обеспечивающих возможность проведения эпитаксии при пониженных температурах. Гидридный метод эпитаксии благодаря присутствию водорода в реакторе [6] позволил решить ряд принципиальных проблем гетероэпитаксиальной технологии и, в частности, проблему выращивания совершенных планарных слоев германия на кремнии как для устройств быстродействующей транзисторной электроники [1], так и оптоэлектроники [2]. Низкая скорость роста слоев менее  $V_{gr} < 1 \text{ nm/min}$  при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  приводит к необходимости активации физико-химических процессов, протекающих на ростовой поверхности. Для ускорения процесса пиролиза газов в реакторе установки в настоящее время предложены и используются разно-

образные методы. Наиболее распространенными из них являются повышение давления рабочих газов в реакторе, т.е. переход к технологиям проточного типа при пониженном давлении [2], либо использование метода „горячей проволоки“ [7]. Суть последнего состоит в помещении перед подложкой разогретого до высокой температуры элемента, например вольфрамовой проволоки, выступающей в качестве источника формирования в методе химической эпитаксии дополнительных атомарных потоков [8].

При выращивании SiGe-слоев в вакууме с использованием газофазного источника германа в эксперименте часто применяется также сублимирующий источник кремния (гибридная Si–GeH<sub>4</sub> MBE) [9]. Процесс распада молекул гидрида Ge, применяемого в технологическом процессе, происходит как на поверхности растущего слоя, так и на нагретом до температуры порядка  $1250^\circ\text{C}$  бруске Si. Последний в данном методе эпитаксии играет роль источника атомарных потоков кремния и германия одновременно. Присутствие атомарного потока Ge в реакторе установки в определенных условиях [10] может оказывать при этом заметное влияние на скорость роста  $V_{gr}(x)$  пленки. Присутствие интенсивного атомарного потока Si с сублимирующего источника в реакторе вакуумной установки может также повлиять на величину эффективной скорости распада молекул гидридов, адсорбируемых ростовой поверхностью, обеспечивая повышенный вклад в ростовой процесс мо-

лекулярного пучка гидрида германия, непосредственно взаимодействующего с эпитаксиальной поверхностью. Ниже для данного метода эпитаксии нами рассмотрено влияние атомарных потоков с кремниевого источника на процесс пиролиза молекул моногермана, адсорбируемых поверхностью растущего слоя. При этом для традиционно используемых температур роста порядка 700°C будем полагать концентрацию поверхностного водорода пренебрежимо малой и определяемой исключительно процессом пиролиза молекул германа вблизи ростовой поверхности. Потоком водорода к подложке из объема реактора установки можно пренебречь, так как из литературы [5,6] известно, что коэффициент захвата водорода поверхностями Si(100) и Ge(100) как минимум на 2 порядка меньше коэффициента захвата данными поверхностями молекул германа.

### Кинетика физико-химических процессов, протекающих на поверхности растущего SiGe-слоя в методе Si–GeH<sub>4</sub> MBE

Для описания кинетики роста слоев твердого раствора SiGe в методе Si–GeH<sub>4</sub> MBE используем подход, предложенный в работах [11,12]. Ниже будем предполагать, что молекулы газообразного германа хемосорбируются диссоциативно, занимая две свободные связи, а соответствующая реакция имеет вид  $\text{GeH}_4(g) + 2 \rightarrow \text{GeH}_3 + \text{H}$ . Образовавшаяся в ходе реакции молекула GeH<sub>3</sub> далее распадается на промежуточные фрагменты, при этом процесс в общем случае может идти различными путями в зависимости от концентрации продуктов распада и свойств поверхности [13,14]. Как отмечено в [14], промежуточные стадии распада молекулы SiH<sub>3</sub> (аналогично и GeH<sub>3</sub> [13]) при температуре выше 500°C протекают достаточно быстро, и образующиеся продукты распада не накапливаются на поверхности роста слоя. Принимая во внимание тот факт, что в результате распада молекулы GeH<sub>3</sub> на поверхности образуются атомы Ge и H, объединим все промежуточные реакции в одну  $\text{GeH}_3 + 3 \rightarrow \text{Ge} + 3\text{H}$ . Ниже при записи кинетических уравнений для рассматриваемого метода эпитаксии будем учитывать, что на поверхности растущего слоя, кроме свободных поверхностных связей, адатомов Si и радикалов GeH<sub>3</sub>, присутствуют также фрагменты молекулы GeH<sub>3</sub>: адатомы Ge и водород H. В силу химической схожести молекул моносилана и моногермана будем полагать, что захват молекул моногермана осуществляется только на незаблокированные ( $\theta_{nbl}$ ) свободные центры. Для свободных центров можно записать  $\theta_{fr} = \theta_{bl} + \theta_{nbl}$ , а концентрация заблокированных центров связана с концентрацией молекул GeH<sub>3</sub> соотношением  $\theta_{bl} = 3\theta_{\text{GeH}_3}$ . Для безразмерных поверхностных концентраций адсорбируемых частиц  $\theta_i = n_i/n_s$ , где  $n_i$  — концентрация  $i$ -го сорта частиц,  $n_s$  — концентрация адсорбционных центров на поверхности, должно быть выполнено условие

нормировки

$$\Sigma \theta_i = \theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{Ge}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{GeH}_3} + \theta_{fr} = 1. \quad (1)$$

Тогда система кинетических уравнений для рассматриваемого технологического процесса по аналогии с работами [8,11,12] может быть записана в виде

$$d\theta_{\text{Si}}/dt = (S_{\text{Si}}F_{\text{Si}}/n_s)\theta_{nbl} - r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}},$$

$$d\theta_{\text{GeH}_3}/dt = (k+1)!(S_{\text{GeH}_4}F_{\text{GeH}_4}/n_s)(\theta_{nbl})^{k+1} - (n+1)!v_{\text{GeH}_3}\theta_{\text{GeH}_3}(\theta_{fr})^n,$$

$$d\theta_{\text{Ge}}/dt = (n+1)!v_{\text{GeH}_3}\theta_{\text{GeH}_3}(\theta_{fr})^n + g(S_{\text{GeH}_4}F_{\text{GeH}_4}/n_s)\theta_{nbl} - r_{\text{Ge}}\theta_{\text{Ge}},$$

$$d\theta_{\text{H}}/dt = k(k+1)!(S_{\text{GeH}_4}F_{\text{GeH}_4}/n_s)(\theta_{nbl})^{k+1}$$

$$+ n(n+1)!v_{\text{GeH}_3}\theta_{\text{GeH}_3}(\theta_{fr})^n - m!\chi_{\text{H}}(\theta_{\text{H}})^m = 0. \quad (2)$$

Здесь  $S_i$  — коэффициенты с ростовой поверхностью захвата атомов Si ( $i = \text{Si}$ ), Ge ( $i = \text{Ge}$ ), молекул гермила ( $i = \text{GeH}_3$ ),  $F_i$  — плотности соответствующих потоков,  $v_{\text{GeH}_3}$  — скорость распада фрагмента молекулы GeH<sub>3</sub>,  $\chi_{\text{H}}$  — скорость десорбции водорода с поверхности растущего слоя,  $r_{\text{Ge(Si)}}$  — коэффициенты кристаллизации атомов Ge(Si). Произведение  $S_{\text{Si}}F_{\text{Si}} = SF_1$  для заданной температуры сублимирующего Si-источника может быть определено по скорости роста слоя чистого кремния из соотношения  $S_{\text{Si}}F_{\text{Si}}/n_s = V_{gr} (A/c)/l_0$ , где  $l_0 = 1.23$ . Параметр  $g$  — коэффициент переноса атомов германия от горячего источника к подложке. Коэффициент переноса  $g$  учитывает особенности экспериментальной установки и зависит от геометрических размеров источника, его температуры, расстояния до подложки и их взаимной ориентации. Для установки, использованной в наших экспериментах, значение параметра  $g$  было оценено в работе [8]. Комбинаторные множители учитывают количество возможных вариантов размещения фрагментов молекулы GeH<sub>4</sub> на квадратной решетке. Уравнения (2) составляют полную систему уравнений для нахождения неизвестных величин  $\theta_j$ . Зная  $\theta_j$ , можно вычислить скорость роста  $V_{gr}$  и состав  $x$  эпитаксиального Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> слоя, определяемые соотношениями:

$$V_{gr}(\text{Å/s}) = l_0(r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}} + r_{\text{Ge}}\theta_{\text{Ge}}), \quad (3)$$

$$x = r_{\text{Ge}}\theta_{\text{Ge}}/(r_{\text{Si}}\theta_{\text{Si}} + r_{\text{Ge}}\theta_{\text{Ge}}), \quad (4)$$

$$x_s = \theta_{\text{Ge}}/(\theta_{\text{Si}} + \theta_{\text{Ge}}). \quad (5)$$

Здесь  $x_s$  — концентрация германия на поверхности, величины  $x$  и  $x_s$  связаны друг с другом через коэффициент сегрегации  $S_{\text{segr}}$  выражением:  $S_{\text{segr}} = x_s/x$ . Тогда коэффициент встраивания атомов германия в решетку  $r_{\text{Ge}}$  может быть записан в виде

$$r_{\text{Ge}} = [1 + x/(1/S_{\text{segr}} - x)]/r_{\text{Si}}. \quad (6)$$

Важным параметром рассматриваемой модели является коэффициент захвата  $S_{GeH_4}$  молекул моногермана поверхностью растущего слоя. Оценить величину  $S_{GeH_4}$  можно, исходя из равенства, получаемого в рамках упрощенной модели, предполагающей полный распад молекулы германа на предхемосорбционной стадии пиролиза молекулы:  $F_{GeH_4} S_{GeH_4} \theta_{nbl}^2 = x n_0 V_{gr}$  [10]. Зная величину  $\theta_{nbl}$ , плотность потока молекул  $GeH_4$  и скорость роста слоя, нетрудно оценить коэффициент захвата  $S_{GeH_4}$ . Ниже будем полагать температуру поверхности достаточно высокой для эффективной десорбции с нее водорода, что для Si соответствует условию  $T_{gr} > 600^\circ C$ , для Ge —  $T_{gr} > 400^\circ C$ . При молекулярном течении газа в реакторе установки плотность потока молекул германа, падающего на поверхность подложки, связана с давлением газа соотношением  $F_{GeH_4} = 3.51 \cdot 10^{22} P_{GeH_4} (M_{GeH_4} T_{gas})^{-1/2} = 343 n_s \times P_{GeH_4}$  (mTorr), где  $M_{GeH_4}$  — молекулярный вес германа,  $T_{gas}$ ,  $P_{GeH_4}$  — температура и давление германа в реакторе. Для пленок  $Si_{1-x}Ge_x$ , выращиваемых со скоростью  $V_{gr} \approx 3 \text{ \AA}/c$  при давлении германа  $P_{GeH_4} \approx 2-3 \text{ mTorr}$  [9,13], нетрудно получить  $S_{GeH_4} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ . Совпадение величины  $S_{GeH_4}$  с результатами работы [14] свидетельствует о том, что наличие атомарного потока кремния не оказывает существенного влияния на захват поверхностью растущей SiGe-пленки молекул германа. В дальнейшем при расчетах примем коэффициент захвата молекул германа равным величине  $S_{GeH_4} \approx 2 \cdot 10^{-2}$  и будем считать его независимым от состава и температуры поверхности.

Решение задачи проведем аналогично тому, как это было сделано в работе [12]. С этой целью рассмотрим аналитическое решение системы дифференциальных уравнений (2) в предположении, что значения скорости роста и поверхностной концентрации водорода заданы условиями проводимого эксперимента. Предполагаются также известными состав растущей пленки и коэффициент поверхностной сегрегации германия ( $S_{segr}$ ). Введем следующие параметры:  $\alpha = V_{gr}/l_0$ ,  $\gamma = 1 - \beta - \theta_H$ ,  $\theta_{nbl} = \beta$ . Параметр  $\beta$  в общем случае определяется уравнением

$$(k+1)!(SF_2)\beta^{k+1} + (SF_1 + gSF_2)\beta - \alpha = 0. \quad (7)$$

Здесь введены обозначения  $S_i F_i/n_s = SF_i$  ( $i = 1 - Si, 2 - GeH_4$ ). Для  $j = 3$  параметр  $k$  равен нулю либо единице. Для  $k = 1$  соответственно имеем:

$$\beta = \theta_{nbl} = [-SF_1 - gSF_2 + \{(SF_1 + gSF_2)^2 + 8\alpha SF_2\}^{0.5}]/4SF_2, \quad (8)$$

для  $k = 0$

$$\beta = \alpha/\{SF_1 + (1+g)SF_2\}. \quad (9)$$

Поверхностные концентрации можно выразить через указанные выше коэффициенты следующим образом:

$$\theta_{Si} = \alpha(1-x)/r_{Si}, \quad \theta_{Ge} = \alpha x/r_{Ge},$$

$$\theta_{GeH_j} = \{\tilde{\gamma} - \alpha(1-x)/r_{Si} - \alpha x/r_{Ge}\}/(1+j). \quad (10)$$

Соответственно состав растущего слоя можно записать через атомарные и молекулярные потоки в виде

$$x = 1/[1 + (SF_1/SF_2)/\{(k+1)!\beta^k + g\}]. \quad (11)$$

При  $k = 1$  значение  $x_{k=1} = 1/[1 + (SF_1/SF_2)/\{2\beta + g\}]$ . Отсюда при заданном  $x$  можно найти связь между величинами  $SF_1$  и  $\alpha$ :

$$\alpha = \{2SF_1[1/(1/x_{k=1} - 1) + 0.5] - 3gSF_2\}^2 - (SF_1 + gSF_2)^2/8SF_2. \quad (12)$$

Ниже мы будем предполагать известной концентрацию германия в сплаве, определяемую отношением потоков в реакторе установкой соотношением:

$$SF_2/SF_1 = x/(1-x)\{(k+1)!\beta^k + g\}. \quad (13)$$

Концентрация свободных поверхностных связей  $\theta_{fr}$  находится в соответствии с условием нормировки (1), откуда

$$\beta = \theta_{nbl} = \theta_{fr} - 3\theta_{GeH_3} = 1 - 4\theta_{GeH_3} - \theta_H - \theta_{Si} - \theta_{Ge}.$$

Зная поверхностные концентрации и скорость роста слоя, нетрудно найти и скорость распада германа на поверхности растущей пленки:

$$v_{GeH_3} = (SF_2/n_s)\{(k+1)!\beta^{k+1} - g\beta\}/(n+1)!\theta_{GeH_3}(\theta_{fr})^n. \quad (14)$$

Ниже, используя формулы (6)–(14), мы рассмотрим зависимости состава сплава, поверхностной концентрации радикалов германа и скорости их распада на поверхности растущей пленки в зависимости от величин потоков, формируемых в реакторе установки.

## Влияние атомарных потоков Si и Ge на скорость поверхностного пиролиза молекул германа

Очевидно, что присутствие в реакторе дополнительных атомарных потоков может существенно изменить не только характер температурного поведения кинетических коэффициентов [8], но и механизмы процесса поверхностного распада молекул. Поэтому представляется важным для данной системы рассмотреть характер зависимостей основных изучаемых величин, в частности, скорости распада молекул германа на поверхности растущего слоя, от уровня атомарных потоков в реакторе установки.

Рассмотрим решение системы уравнений (1)–(5) в предположении, что значения скорости роста, состава пленки и поверхностной концентрации водорода могут быть определены независимыми способами. Ниже рассмотрим наиболее важные характеристики системы для температуры роста порядка  $700^\circ C$  и составов пленок  $x < 20 \text{ at.}\%$ . Для этих условий степень

Измеренные значения основных параметров пленок: состава пленки  $x$ , скорости роста пленки  $V_{gr}$  (Å/s), поверхностной концентрации германия  $x_s$  по данным ВИМС и рассчитанные характеристики ростового процесса: скорости потока атомов кремния  $SF_1/n_s$ , скорости поверхностного распада молекул гермила  $\nu_{GeH_3}$  ( $s^{-1}$ ), поверхностных концентраций  $\theta_i$ , поверхностной концентрации германия  $x_s$  и соответствующего коэффициента сегрегации  $S_{segr} = x_s/x$ . Для остальных параметров принято:  $T_{gr} \approx 700^\circ C$ ,  $T_{source} \approx 1270^\circ C$ ,  $P_{GeH_4} \approx 0.5$  mTorr,  $SF_2/n_s \approx 3.43$ ,  $\theta_H = 0.001$ ,  $r_{21} = 0.2$ ,  $r_0 = 100$ ,  $g = 0.037$

№	$x$	$V_{gr}$ , Å/s	$SF_1/n_s$	$\nu_{GeH_3}$ , $s^{-1}$	$\theta_{GeH_3}$	$\theta_{Ge}$	$\theta_{Si}$	$x_s/x_s(\text{SIMS})$	$S_{segr}$
343	0.062	3.61	17.55	0.0624	0.208	0.0026	0.0076	0.25/	3.98
344	0.082	3.06	13.98	0.0686	0.206	0.0033	0.0075	0.31/	3.77
345	0.115	0.75	5.85	0.0195	0.224	0.0047	0.0072	0.39/	3.43
346	0.17	1.56	6.25	0.074	0.204	0.0069	0.0067	0.51/	2.98
347	0.109	1.67	8.77	0.0476	0.212	0.0044	0.0072	0.38/	3.48
352	0.1	2.22	10.6	0.06	0.208	0.0041	0.0073	0.36/0.23	3.57
353	0.1	1.8	9.6	0.047	0.213	0.0041	0.0073	0.36/0.25	3.57
354	0.11	2.22	9.97	0.0668	0.206	0.0045	0.0072	0.38/0.38	3.47
355	0.11	3.89	13.0	0.127	0.193	0.0045	0.0072	0.38/0.38	3.5
356	0.096	4.44	15.12	0.126	0.193	0.0039	0.0073	0.35/0.38	3.61
359	0.11	1.47	8.2	0.0416	0.214	0.0045	0.0072	0.38/0.3	3.5
360	0.16	1.5	6.42	0.0659	0.206	0.0065	0.0068	0.49/	3.05

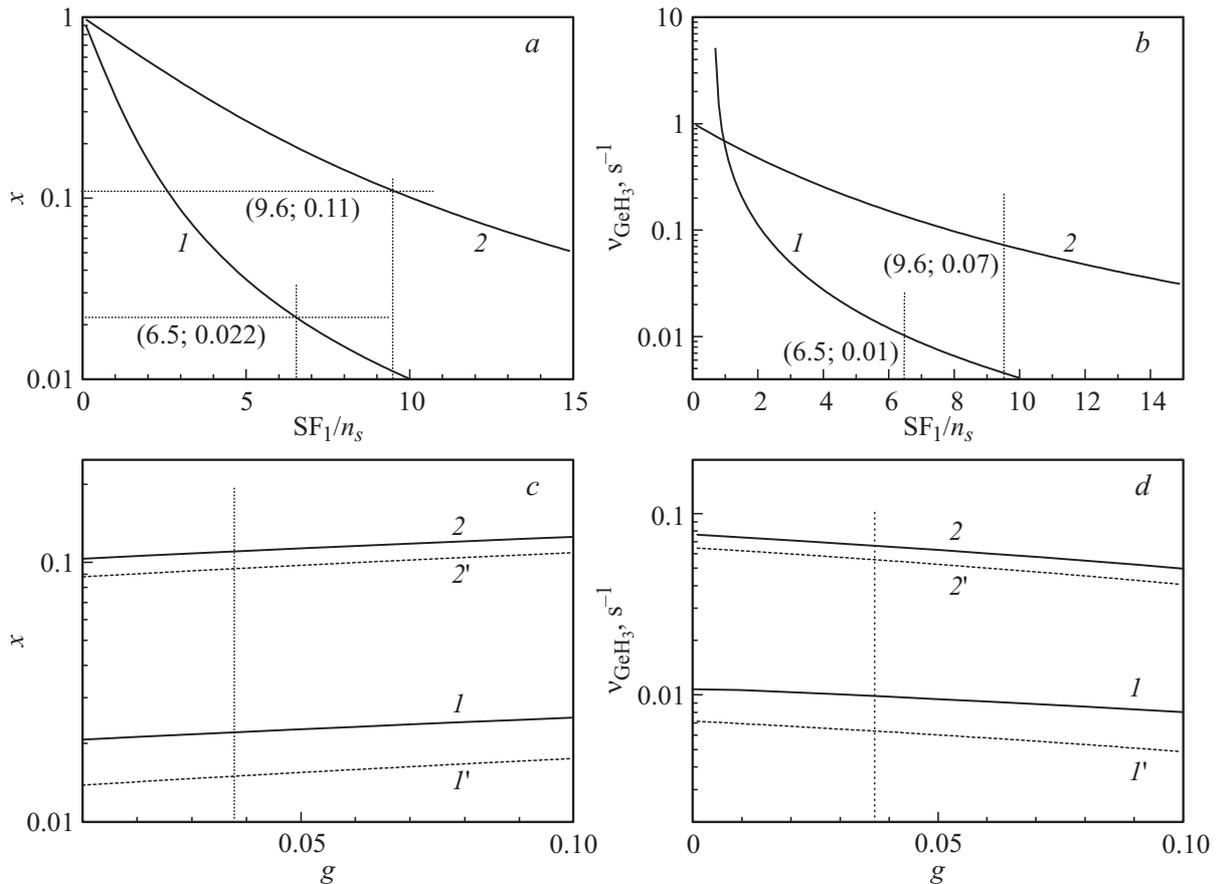
заполнения поверхности атомами водорода становится ничтожно малой, и для  $\theta_H$ , согласно [14–16], можно принять  $\theta_H \sim 0.001$ . Ориентируясь на формулы (6)–(11) и предполагая известными величины  $V_{gr}$ ,  $SF_2 \sim P_{GeH_4}$ ,  $SF_1 \sim T_{Si-source}$  и  $g$ , рассмотрим, прежде всего, зависимости состава сплава, поверхностной концентрации радикалов германа и скорости их распада на поверхности растущей пленки от параметров системы  $SF_1$ ,  $SF_2$  и  $g$ , чтобы получить качественную картину допустимого интервала их изменений для заданной скорости и температуры роста и постоянном давлении германа в реакторе.

На рис. 1 для двух образцов (см. таблицу) с низким (№ 315) и высоким (№ 354) содержанием германия в сплаве, определяемых давлением германа в реакторе, приведены зависимости состава пленки ( $a$ ) и скорости поверхностного распада молекул германа ( $b$ ) от величины потока атомов кремния при заданных значениях остальных параметров системы:  $T_{gr}$ ,  $SF_2$ ,  $g = 0.037$ . При расчетах для каждого из образцов предполагалась известной скорость роста слоя. Знание состава слоя позволяет из кривых на рис. 1,  $a$  найти соответствующее росту каждого из образцов значение параметра  $SF_1$ . Ранее в большинстве работ, использующих данный метод эпитаксии, полагалось  $S_1 \sim 1$ . Уточнить соответствующее значение коэффициента захвата  $S_1$  атомов Si можно, измеряя атомарный поток  $F_1$  кремния к подложке. Согласно рис. 1, между скоростью распада гидрида и составом пленки существует тесная взаимосвязь. Уменьшение скорости распада молекул ведет к уменьшению содержания германия в сплаве. Зная состав пленок и соответствующие этому составу потоки атомов кремния, для заданной скорости роста пленки нетрудно определить и характерную частоту распада молекул. Для использованных при расчетах образцов № 315 с  $x = 0.022$  и № 354 с  $x = 0.11$  соответственно для скорости поверхностного распада гермила имеем

$\nu_{GeH_3} = 0.01 s^{-1}$  и  $0.07 s^{-1}$ . Т.е. с ростом давления германа, аналогично ростовым системам, использующим гидриды кремния [17], имеет место рост скорости распада молекул с ростом давления газа в реакторе. Параметр  $g$  является характеристикой конкретной ростовой установки. Поэтому представляется важным оценить, насколько сильно от его величины будут зависеть основные характеристики системы. Соответствующие зависимости для указанных выше образцов представлены на рис. 1,  $c, d$ , из рисунков которого следует, что зависимость от параметра  $g$  присутствует, но она не столь сильно выражена.

Для последующего сопоставления с теоретическими расчетами в таблице представлены наиболее важные характеристики системы, полученные на основе данных выполненных экспериментов по росту пленок твердого раствора при температуре около  $700^\circ C$ , когда степень заполнения поверхности водородом становится ничтожно малой,  $\theta_H \sim 0.001$ . Поток Si в реакторе задается температурой источника КЭМ  $0.1 T_{source} \sim 1270^\circ C$ , давление германа в реакторе поддерживалось на уровне  $0.5$  mTorr. Значение параметра  $r_{21} = r_{Ge}/r_{Si} = (1/S_{segr} - x)/(1 - x)$  выбиралось, исходя из значений коэффициента поверхностной сегрегации, полученных на основании измерений ВИМС на серии образцов. Параметр  $SF_1$  и поверхностные концентрации адатомов и адсорбируемых ростовой поверхностью молекул гермила  $GeH_3$  находились путем совместного решения уравнений (2)–(9), исходя из определяемого в эксперименте значения состава германия в пленке.

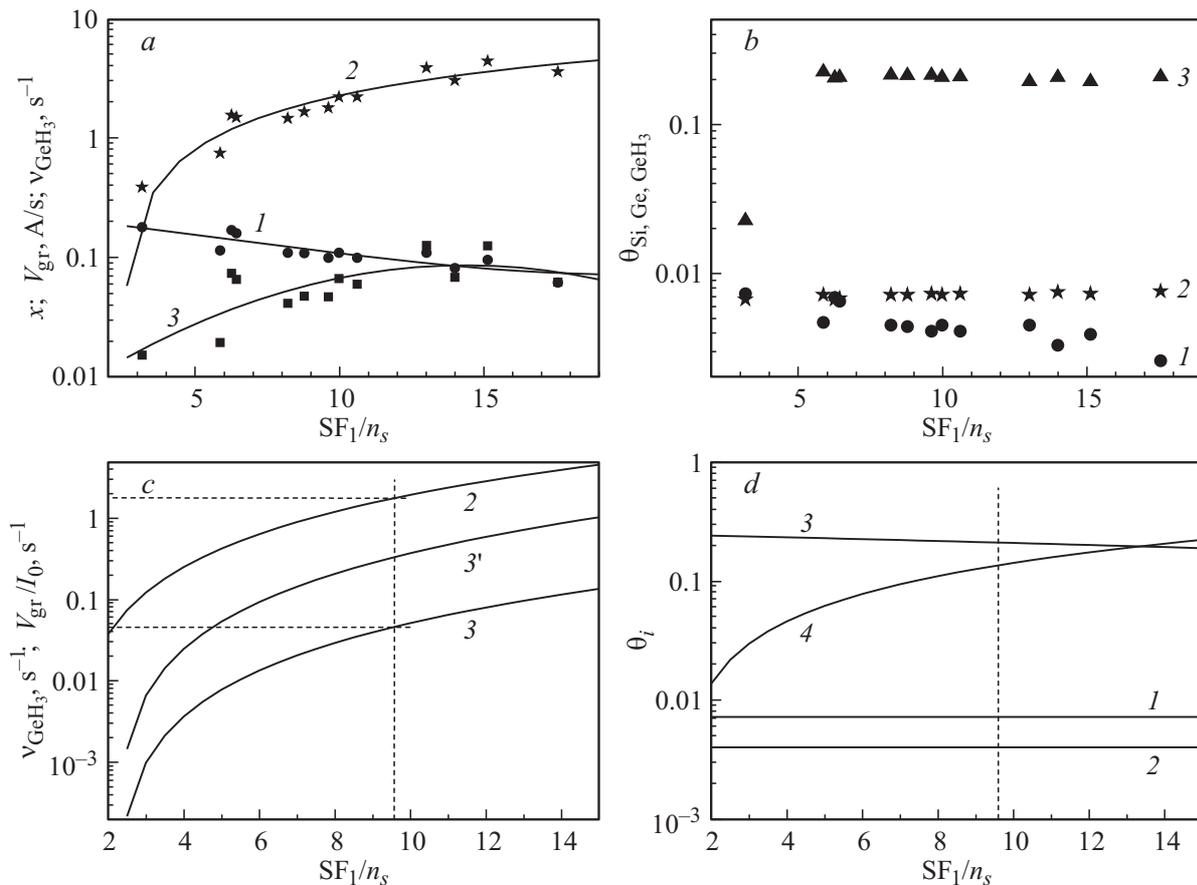
Из приведенной таблицы видно, что незначительные изменения исходных, задаваемых условиями эксперимента, параметров системы ( $T_{gr}$ ,  $T_{source}$ ,  $P_{GeH_4}$ ) не приводят к заметному разбросу поверхностных концентраций адатомов кремния и молекул гермила, что говорит о стабильности от опыта к опыту потоков  $F_{1(2)}$ , определяемых температурой Si-источника и давлением германа в реакторе. Наблюдаемый заметный разброс от образца



**Рис. 1.** Зависимость состава пленки (*a, c*) и скорости распада адсорбируемых ростовой поверхностью радикалов молекулы германа (*b, d*) от величины потока атомов кремния, сублимирующих с источника, при постоянном значении коэффициента переноса  $g$  с него десорбируемых атомов германия (*a, b*) и от величины параметра  $g$  при разных значениях потока атомов кремния в реакторе (*c, d*). При расчетах выбраны следующие значения параметров:  $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$ ;  $P_2(\text{mTorr}) = 0.05$  (*1*),  $0.5$  (*2*),  $SF_2/n_s = 0.343$  (*1*),  $3.43$  (*2*),  $\theta_H = 0.001$ ,  $r_{21} = 0.2$ ,  $r_0 = 100$ ,  $V_{gr}(\text{\AA}/\text{s}) = 1.58$  (*1*),  $2.22$  (*2*), *1* — образец 315, *2* — образец 354,  $x(\text{exp}) = 0.022$  (*1*),  $0.11$  (*2*), *a, b* —  $g$  равно  $0.037$ ; *c, d* —  $SF_1/n_s = 6.47$  (*1*),  $8$  (*1'*),  $9.97$  (*2*),  $11$  (*2'*).

к образцу как среднего состава пленки, так и среднего значения скорости ее роста, вероятнее всего, связан с отклонениями от среднего значения произведения  $SF_1$ , что можно связать с высокой чувствительностью коэффициента захвата  $S_1$  к составу сплава  $x_s$  на поверхности растущего слоя. На это указывает, в частности, и тот факт, что изменение параметра  $SF_1$  в 3 раза при переходе от образца 360 ( $SF_1 = 6.4$ ) к 343 ( $SF_1 = 17.6$ ) приводит, с одной стороны, к увеличению скорости роста пленки более чем в 2 раза, и соответственно приблизительно в 3 раза снижению ее состава. Зависимость от состава поверхности скорости адсорбции молекул гидридов ранее была продемонстрирована на примере роста слоя  $SiGe$  из смеси газов  $GeH_4 : Si_2H_6$  в методе UHV CVD [18]. Возможным влиянием изменения параметра  $S_2$  на скорость роста слоя для используемого давления газа в реакторе мы пренебрегаем в соответствии с выводами работы [8], где было показано, что в данном методе эпитаксии для давлений  $P_{GeH_4} < 1 \text{ mTorr}$  скорость роста определяется исключительно потоком кремния с сублимирующего источника.

Рассмотрим характерный вид зависимостей указанных выше величин от потока атомов кремния с сублимирующего источника для узкого диапазона составов сплава  $x = 0.1 \pm 0.01$ . Вид зависимостей, полученных на серии экспериментальных образцов, представлен на рис. 2, *a, b*. Из рис. 2, *a* следует, что с ростом числа атомов кремния, адсорбируемых эпитаксиальной поверхностью, увеличивается скорость роста слоя и одновременно понижается концентрация германия в сплаве. Данная ситуация характерна для UHV CVD-метода, где, начиная с некоторого минимального значения  $x = x_{\min}$ , скорость роста пленки  $SiGe$  падает с повышением в ней содержания германия. Скорость поверхностного распада молекул гермила, рассчитанная на основе полученных выше соотношений и данных по скорости роста  $V_{gr}$  и состава  $x$  слоя (кривая 3 на рис. 2, *a*), при этом растет с ростом потока кремния с сублимирующего источника (см. рис. 2, *b*). На рис. 2, *c, d* представлены зависимости соответствующих величин от потока атомов кремния, рассчитанные для модели с  $k = 1$  при  $x = 0.1$  для значений остальных параметров, использованных

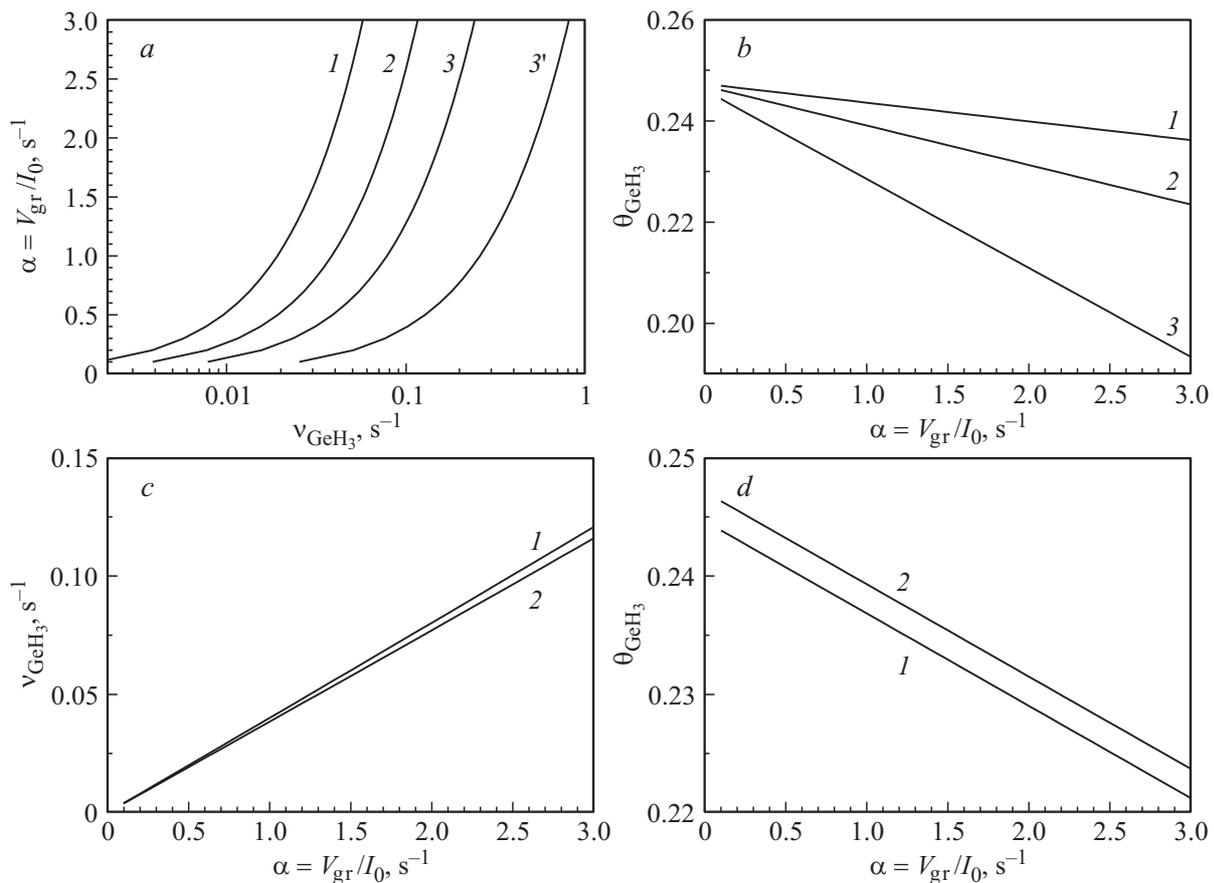


**Рис. 2.** Зависимости: *a* — экспериментальных значений концентрации германия в сплаве (*1* — круги) при  $x = 0.1 \pm 0.01$ , скорости роста пленки  $V_{gr}$  ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) (*2* — звезда), и рассчитанных на основе представленных в работе соотношений скоростей поверхностного распада радикалов молекул германа  $v_{\text{GeH}_3}$  (*3* — прямоугольники); *b* — поверхностных концентраций адатомов Si (*1* — звезда), Ge (*2* — круг), гермила (*3* — треугольник) от потока атомов кремния в реакторе установки. Линии на рис. *2, a* — кривые, аппроксимирующие по методу наименьших квадратов экспериментальные точки. Теоретические зависимости: *c* — скорости роста пленки  $V_{gr}$  ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) (*2*) и скорости поверхностного распада радикалов молекул германа  $v_{\text{GeH}_3}$  при  $n = 3$  (*3*) и  $n = 1$  (*3'*), *d* — поверхностных концентраций адатомов Ge (*1*), Si (*2*), гермила (*3*), свободных неблокированных связей (*4*) от потока атомов кремния в реакторе установки для  $x = 0.1$ . Для других параметров в обоих случаях выбирались следующие значения:  $T_{gr} \approx 700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{GeH}_4} \approx 0.5 \text{ Torr}$ ,  $\text{SF}_2/n_s \approx 3.43$ ,  $\theta_{\text{H}} = 0.001$ ,  $r_{21} = 0.2$ ,  $r_0 = 100$ ,  $g = 0.037$ , соответствующие таблице.

при выращивании образца 353 (см. таблицу). Условиям роста данного образца соответствует поток  $\text{SF}_1 = 9.6$  и скорость роста слоя  $1.8 \text{ \AA}/\text{s}$  (точки пересечения кривых на рис. *2, c, d* со штриховыми линиями). Сопоставление кривых на приведенных рисунках показывает хорошее соответствие теоретических кривых с зависимостями, полученными на основе экспериментальных данных по составу и скоростям роста пленок.

В стандартной технологии UHV-CVD, использующей молекулярные потоки гидридов Si и Ge, скорость распада молекул германа сильно зависит от отношения поверхностных концентраций  $\theta_{\text{GeH}_3}/\theta_{\text{SiH}_3}$ . При  $\theta_{\text{SiH}_3} \rightarrow 0$  величина  $v_{\text{GeH}_3}$  резко падает до величины  $v_{\text{GeH}_3} \rightarrow v_{\text{GeH}_3}^{\text{min}}$ , приблизительно равной  $0.01 \text{ s}^{-1}$  при  $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$  [12]. В методе Si-GeH<sub>4</sub> МВЕ-скорость поверхностного распада молекул германа, согласно таблице, в несколько раз превышает скорость распада молекул гермила в установках UHV-CVD с чисто гидридными источниками.

Соответственно в Si-GeH<sub>4</sub> МВЕ-методе возрастает до значения порядка  $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$  и скорость роста SiGe-слоя по сравнению с UHV-CVD-технологией, где при том же составе и тех же температурах роста скорость роста  $V_{gr}$  порядка  $0.3 \text{ \AA}/\text{s}$  [15]. Возможной причиной наблюдаемого эффекта является воздействие на поверхностный слой адсорбируемых молекул атомарного потока кремния. Возможно, стимулирующую роль играет и облучение ростовой поверхности излучением широкого спектрального диапазона, возникающего при свечении сублимирующего бруска кремния. Интересно рассмотреть также, насколько сильно скорость распада молекул гермила зависит от количества атомов водорода, переводимых с молекулы гидрида на ростовую поверхность, т.е. от значений параметров  $n$  и  $k$ . Из сравнения кривых *3* и *3'* на рис. *2, c* видно, что снижение числа атомов водорода, переводимых с молекулы на поверхность на второй стадии процесса пиролиза, соответствующего



**Рис. 3.** Теоретические зависимости: *a* — скорости роста  $V_{gr}$  пленки от скорости поверхностного распада радикалов молекул гермила  $v_{GeH_3}$  при  $k = 0$ ,  $n = 3$  (1–3) и  $n = 1$  (2'); *b* — поверхностных концентраций гермила (1–3) от скорости роста пленки для  $x = 0.05$  (1), 0.1 (2, 2'), 0.2 (3),  $SF_1 = 67.58$  (1), 32 (2), 14.23 (3),  $\theta_{Si} = 0.00772$  (1), 0.00732 (2), 0.0065 (3),  $\theta_{Ge} = 0.00203$  (1), 0.00406 (2), 0.00813 (3),  $\theta_H = 0.001$ ; *c* — скорости поверхностного распада радикалов молекул гермила от скорости роста пленки для  $x = 0.1$ ,  $SF_1 = 32$ ,  $\theta_{Si} = 0.00732$ ,  $\theta_{Ge} = 0.00406$ ,  $\theta_H = 0.01$  (1), 0.0001 (2). Для других параметров выбирались значения:  $T_{gr} = 700^\circ C$ ,  $P_{GeH_4} = 0.5$  mTorr,  $SF_2/n_s = 3.43$ ,  $r_{21} = 0.2$ ,  $r_0 = 100$ ,  $g = 0.037$ .

изменению параметра  $n$ , сказывается только на скорости поверхностного распада молекулы, приводя к ее возрастанию примерно на порядок при уменьшении параметра  $n$  с 3 до 1.

Как было показано ранее на примере чисто гидридной технологии [12], значительно больший интерес может представить изменение параметра  $k$ , отвечающего за захват поверхностью водорода на первой предхемосорбционной стадии пиролиза. При  $k = 0$  решение уравнения (9) имеет, однако, принципиально иной вид

$$x_{k=0} = 1/[1 + (SF_1/SF_2)/(1 + g)], \quad (15)$$

т.е.  $x$  не зависит от скорости роста и определяется только отношением потоков, что не позволяет его использовать для определения параметра  $\beta$  (11) с целью последующего определения параметра  $\alpha$ , как это было сделано в предыдущем случае. Ниже будем также полагать  $x$  заданным и, используя (14), выразим поток

кремния через состав пленки

$$SF_1 = (1 + g)SF_2(1 - x_{k=0})/x_k = 0.$$

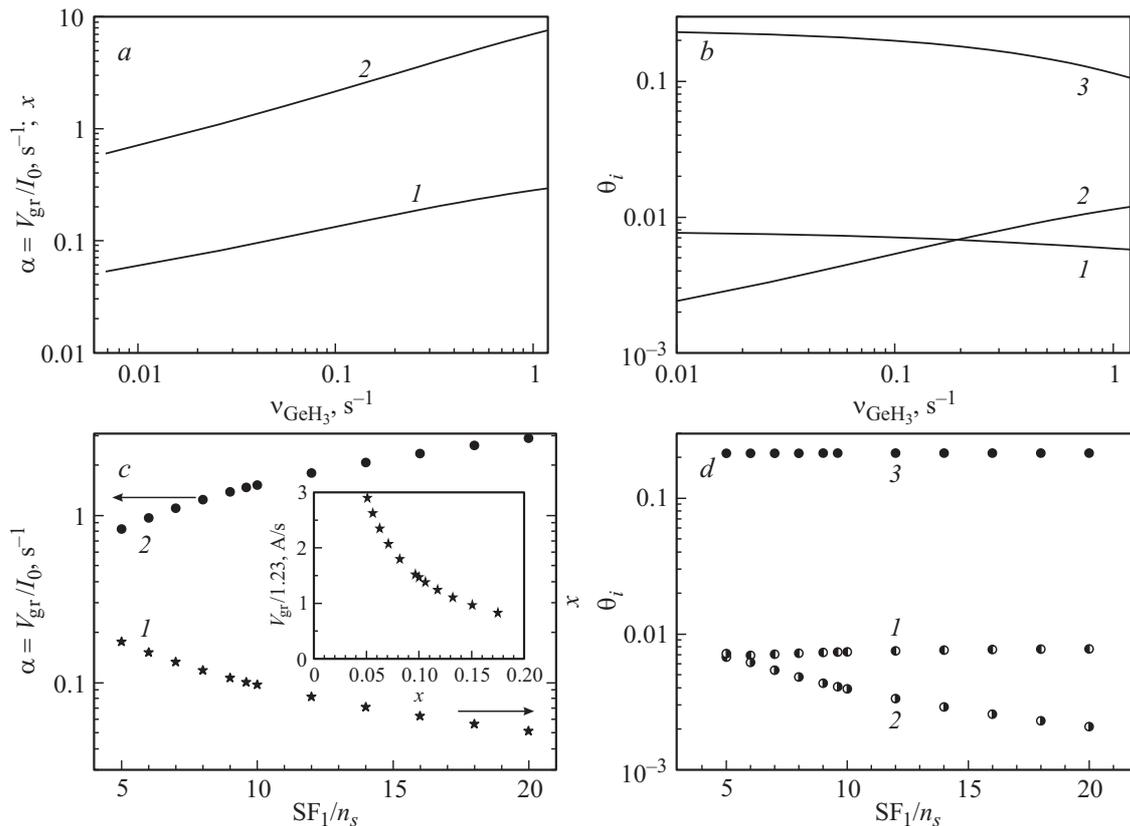
Тогда для числа неблокированных связей можно записать

$$\beta = \alpha x_{k=0}/\{(1 + g)SF_2\} = \alpha/SF_1. \quad (16)$$

Выражение для скорости распада молекул гермила с учетом соотношений (9), (14), (16) принимает вид

$$v_{GeH_3} = \alpha x_{k=0}(1 - g)/\{(1 + g)(n + 1)! \theta_{GeH_3} (\theta_{fr})^n\}. \quad (17)$$

Соответствующие полученным соотношениям зависимости представлены на рис. 3 для нескольких значений концентраций состава пленки:  $x = 0.5$  (кривая 1), 0.1 (кривая 2), 0.2 (кривая 3). В данном случае увеличение состава связано с уменьшением потока Si к поверхности роста. При переходе от кривых 1 к кривым 3 атомарный поток Si уменьшается:  $SF_1 = 67.58$  (кривая 1), 32 (кривая 2), 14.23 (кривая 3). Как и следовало

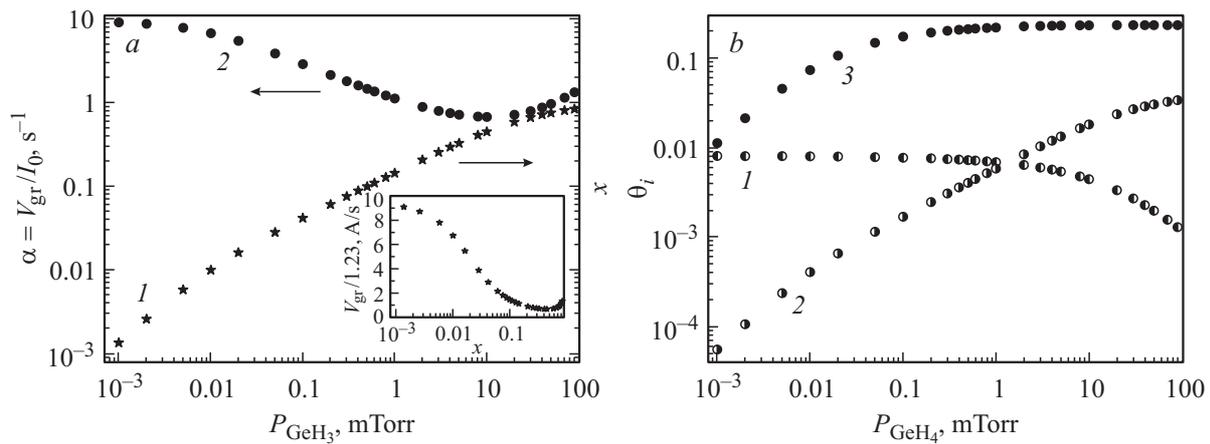


**Рис. 4.** Теоретические зависимости: *a, c* — состава  $x$  (1), скорости роста  $V_{gr}$  (2) пленки; *b, d* — поверхностных концентраций адатомов Si (1), Ge (2), гермила (3) от скорости поверхностного распада радикалов молекул гермила  $v_{\text{GeH}_3}$  (*a, b*) для  $\text{SF}_1 = 9.6$  и от потока атомов Si (*c, d*) для  $v_{\text{GeH}_3} = 0.047 \text{ s}^{-1}$ . Для остальных параметров выбрано:  $\text{SF}_2 = 3.43$ ,  $\theta_{\text{H}} = 0.001$ ,  $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{GeH}_4} = 0.5 \text{ Torr}$ ,  $r_{21} = 0.2$ ,  $r_0 = 100$ ,  $g = 0.037$ ,  $k = 1$ ,  $n = 3$ . На вставке *c* — зависимость скорости роста от состава пленки.

ожидать, для заданного значения  $x$  с ростом скорости поверхностного распада молекул (рис. 3, *a*) имеет место нарастание скорости роста пленки при одновременном снижении поверхностной концентрации молекул гермила (рис. 3, *b*). Для заданной скорости роста увеличение состава пленки может быть достигнуто только за счет увеличения скорости распада адсорбируемых фрагментов молекулы (рис. 3, *a*). На этом же рисунке на примере пленки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  с составом, соответствующим  $x = 0.1$ , показано влияние на скорость распада молекул значения параметра  $n$ , отвечающего за переход атомов водорода с молекулы на поверхность на хемосорбционной стадии процесса пиролиза. Переход большего количества водорода с молекулы на поверхность, что соответствует значению  $n = 3$ , значительно снижает скорость пиролиза (ср. кривые 2 ( $n = 3$ ) и 2' ( $n = 1$ ) на рис. 3, *a*). Рассмотрим, каким образом на вид изучаемых зависимостей влияет остаточное количество водорода, адсорбируемого поверхностью. Данный анализ необходим, поскольку водород даже в ничтожно малом количестве оказывает заметное каталитическое воздействие на протекающие поверхностные процессы [12,16,18]. В то же время измерение его концентрации в условиях высоких температур представляет весьма сложную задачу [15]. Примем для

состава пленки с  $x = 0.1$  при  $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$  диапазон изменения поверхностных концентраций водорода равным  $\theta_{\text{H}} = 0.01 - 0.0001$ . Из рис. 3, *c, d* следует, что в области высоких температур вид изучаемых кривых слабо чувствителен к концентрации адсорбированного водорода на поверхности пленки.

На рис. 4 показано поведение основных характеристик системы ( $X$ ,  $V_{gr}$  и  $\theta_i$ ) от скорости поверхностного распада гермила при заданных значениях потоков (*a, b*) и от величины потока кремния при фиксированном значении параметра  $v_{\text{GeH}_3} = 0.047 \text{ s}^{-1}$  (*c, d*). Из рис. 4, *a, b* следует явная зависимость как скорости роста, так и состава пленки от присутствия на ростовой поверхности адсорбируемых фрагментов молекулы. Поведение теоретических кривых на рис. 4, *c, d* согласуется с поведением соответствующих экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 2, *a, b*. На вставке к рис. 4, *c* показано поведение скорости роста пленки с ростом ее состава. В отличие от простейшей модели, не учитывающей присутствие радикалов молекулы гидрида на поверхности и приводящей к росту зависимости  $V_{gr}(x)$  с ростом величины потока атомов [12,16], рассматриваемая модель правильно отражает поведение соответствующей зависимости, обычно наблюдаемой в



**Рис. 5.** Теоретические зависимости: *a* — состава  $x$  (1), скорости роста  $V_{gr}$  (2) пленки и *b* — поверхностных концентраций адатомов Si (1), Ge (2), гермила (3) от давления германа в реакторе для  $\nu_{GeH_3} = 0.047 \text{ s}^{-1}$ . Для остальных параметров выбрано:  $SF_1 = 9.6$ ,  $\theta_H = 0.001$ ,  $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$ ,  $r_{21} = 0.2$ ,  $r_0 = 100$ ,  $g = 0.0374$ ,  $k = 1$ ,  $n = 3$ . На вставке *a* — зависимость скорости роста от состава пленки.

эксперименте и проявляющейся в падении скорости роста слоя с увеличением его состава [19,20].

### Зависимости скорости роста и состава пленки от давления германа в реакторе

Ранее в работе [8] для рассматриваемого метода роста ( $Si-GeH_4$  MBE) были проанализированы зависимости состава пленки  $Si_{1-x}Ge_x$  от температуры подложки и давления германа в реакторе  $x(P_{GeH_4})$  при постоянном потоке атомов Si. Для оценки используемого при расчетах параметра  $\nu_{GeH_3}$  было использовано приближение Аррениуса, т.е. параметр  $\nu_{GeH_3}$  выбирался в виде:  $\nu_{GeH_3} \approx 2 \exp(-0.47/k_B T) \text{ s}^{-1}$ . Путем прямого численного анализа системы уравнений (2) было найдено, что в диапазоне давлений газа  $0.005 \text{ mTorr} < P_{GeH_4} < 0.5 \text{ mTorr}$  состав слоя определяется исключительно скоростью распада молекул  $GeH_3$ , адсорбируемых ростовой поверхностью, и зависит от температуры роста. При более высоком давлении германа в реакторе установки ( $P_{GeH_4} > 1 \text{ mTorr}$ ) зависимость состава растущего слоя от температуры эпитаксии исчезает. Это связано с тем, что в этой области давлений основная часть атомов Ge доставляется на ростовую поверхность атомарным потоком Ge с высокотемпературного источника, а не путем пиролиза на ней молекул германа. Снижение давления ниже  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mTorr}$  также приводит к уменьшению температурной зависимости состава пленки, так как лимитирующим процессом здесь является доставка молекул германа к поверхности слоя. Изменение давления германа в реакторе сказывается также и на абсолютной величине скорости роста слоя. При значении  $P_{GeH_4} \rightarrow 0$  все кривые сходятся в точку  $V_{gr}(x \rightarrow 0)$ , соответствующую скорости роста пленки Si. По мере повышения давления поверхность растущей

пленки начинает заполняться продуктами распада молекул германа [8], что приводит к уменьшению концентрации свободных поверхностных связей, и тем самым к падению скорости роста. Дальнейшее увеличение давления германа с некоторого его значения приводит к росту величины потока атомов Ge с высокотемпературного источника и росту концентрации адатомов Ge на ростовой поверхности. Соответственно скорость роста пленки растет.

Как показывает опыт, использование приближения Аррениуса для анализа сложных систем не всегда возможно вследствие многообразия процессов, одновременно протекающих на ростовой поверхности. Так как скорость наращивания монокристаллических пленок является важнейшей характеристикой технологического процесса, то представляется важным изучить влияние основных факторов на скорость роста слоя. В реальном эпитаксиальном процессе важнейшими факторами, определяющими скорость роста пленки, являются степень покрытия поверхности продуктами распада адсорбируемых молекул, эффективность их распада и скорость десорбции водорода с поверхности. Последний процесс лимитирован, главным образом, составом поверхностного слоя и его температурой. Поэтому представляется важным рассмотреть для данного метода эпитаксии возможную зависимость скорости растущего слоя от указанных выше параметров в условиях, максимально приближенных к условиям проводимых экспериментов.

На рис. 5 показано поведение основных характеристик системы ( $x$ ,  $V_{gr}$  и  $\theta_i$ ) от величины давления германа в реакторе  $Si-GeH_4$  MBE-установки при фиксированных значениях потока атомов кремния с сублимирующего источника и скорости поверхностного распада молекул гермила  $\nu_{GeH_3} = 0.047 \text{ s}^{-1}$ , определяемой соотношением (14). На вставке к рис. 5, *a* показано поведение скорости роста пленки с ростом ее состава. Увели-

чение давления германа в камере роста при малых значениях  $P_{\text{GeH}_4}$  ( $P_{\text{GeH}_4} < 1 \text{ mTorr}$ ) приводит к росту поверхностных концентраций фрагментов (Ge, GeH<sub>3</sub>) адсорбируемой молекулы и, как следствие, к росту состава пленки. Накопление на поверхности продуктов пиролиза (рис. 5, *b*) соответственно ведет к снижению скорости роста (рис. 5, *a*) от начального максимального значения, соответствующего скорости роста пленки Si. При малых давлениях, как следует из рис. 5, характер ростового процесса полностью определяется процессами взаимодействия молекулярного пучка моногидрида Ge с ростовой поверхностью. Влияние атомарного пучка Ge с горячего источника Si начинает проявляться лишь при давлениях германа выше 1 mTorr. В этих условиях потоки атомов Ge и Si с сублимирующего источника Si выравниваются, концентрация молекул гермила на поверхности даже в условиях постоянства скорости поверхностного распада молекул достигает насыщения, определяемого температурой подложки. Содержание германия в пленке продолжает соответственно нарастать за счет атомарного потока Ge. Активное проявление последнего в реакторе установки обуславливает повышение скорости роста пленки. Соответствующая зависимость скорости роста слоя во всем диапазоне изменения давления германа в реакторе, когда еще можно считать течение газа в реакторе молекулярным, показано на вставке к рис. 5, *a*. Модель правильно отражает поведение соответствующей зависимости, обычно наблюдаемой в эксперименте с увеличением его состава [8]. Явная зависимость скорости роста и состава пленки от присутствия на ростовой поверхности адсорбируемых фрагментов молекулы проявляется лишь в области пониженных давлений газа в реакторе ростовой установки.

## Выводы

Путем сопоставления данных кинетического анализа с экспериментально установленными зависимостями изучена стационарная кинетика роста слоев Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> в одном из вариантов гибридного метода молекулярно-лучевой эпитаксии с источником молекулярного германа и сублимирующим бруском кремния. Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного моделирования показало адекватность предложенной кинетической модели проводимым экспериментам и позволило для условий проводимых экспериментов оценить эффективную частоту распада молекул GeH<sub>3</sub> на поверхности растущего Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-слоя. Продемонстрировано, что в ростовой кинетике нельзя игнорировать ни процессы захвата эпитаксиальной поверхностью радикалов молекул гидридов, ни их последующий распад. Объяснены основные особенности, наблюдаемые на зависимостях состава пленки и скорости роста слоя Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> от давления германа и температуры роста и отличающие данный метод эпитаксии от традиционного

метода, использующего в реакторе установки химической эпитаксии молекулярные и атомарные потоки газов. Наблюдаемое значительное по сравнению с методом UHV-CVD повышение скорости роста слоя Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> в гибридном (Si-GeH<sub>4</sub> MBE) методе эпитаксии при низком давлении германа связано с воздействием на адсорбируемые ростовой поверхностью фрагменты молекул германа атомарных потоков с горячего источника и облучением поверхности светом широкого спектрального диапазона, возникающего при свечении сублимирующего бруска кремния. Влияние атомарного потока германа с источника Si наблюдается при  $T_{gr} = 700^\circ\text{C}$  и давлении германа в ростовой камере  $P_{\text{GeH}_4} > 0.5 \text{ mTorr}$  ( $x > 0.1$ ).

В заключение авторы выражают глубокую признательность участникам семинара НИФТИ ННГУ и особенно проф. Е.С. Демидову и д.ф.м.н В.Г. Шенгурову за обсуждение результатов работы и полезные замечания. Образцы, использованные в работе, получены в НИФТИ ННГУ с участием А.В. Потапова и В.А. Толмачова. Авторы выражают также благодарность Ю.Н. Дроздову за проведение рентгеноструктурных исследований. Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00364).

## Список литературы

- [1] Halpin J.E., Rhead St.D., Sanchez A.M., Myronov M., Leadley D.R. // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. Vol. 30. P. 114009.
- [2] Hartmann J.M., Bogumilowicz Y., Andrieu F., Holliger P., Rolland G., Billon T. // *J. Cryst. Growth.* 2005. Vol. 277. P. 114–123.
- [3] Zhang J., Neave J.H., Li X.B., Fewster P.F., El Mubarek H.A.W., Ashburn P., Mitrovic I.Z., Buih O., Hall S. // *J. Cryst. Growth.* 2005. Vol. 278. P. 505–511.
- [4] Kim H.W., Choi S., Hong S., Jung H.K., Lee G.D., Yoon E., Kim C.S. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. P. 221902.
- [5] Greve D.W. // *Mater. Sci. Engineer.* 1993. Vol. N18. P. 22–51.
- [6] Wu Y.M., Nix R.M. // *Surf. Sci.* 1994. Vol. 306. N 1, 2. P. 59–68.
- [7] Thiesen J., Iwaniczko E., Jones K.M., Mahan A., Crandall R. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. N 7. P. 992–994.
- [8] Орлов Л.К., Потапов А.В., Ивин С.В. // *ЖТФ.* 2000. Т. 70. № 6. С. 102–107.
- [9] Толмачов В.А., Орлов Л.К., Потапов А.В., Светлов С.П., Дроздов Ю.Н., Гудкова А.Д., Рубцова Р.А., Корнаухов А.В. // *Кристаллография.* 1998. Т. 43. № 3. С. 535–540.
- [10] Шенгуров В.Г., Чалков В.Ю., Денисов С.А., Светлов С.П., Шенгуров Д.В. // *Вакуумная техника и технология.* 2011. Т. 21. № 1. С. 45–48.
- [11] Potapov A.V., Orlov L.K., Ivin S.V. // *Th. Sol. Film.* 1999. Vol. 336. N 1, 2. P. 191–195.
- [12] Орлов Л.К., Ивин С.В. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. № 12. С. 1951–1965.

- [13] Orlov L.K., Horvath Zs.J., Ivina N.L., Vdovin V.I., Steinman E.A., Orlov M.L., Romanov Yu.A. // Opto-Electron. Rev. 2003. Vol. 11. N 2. P. 169–174.
- [14] Cunningham B., Chu J.O., Akbar S. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. N 27. P. 3574–3576.
- [15] Kim K.J., Suemitsu M., Yamanaka M., Miyamoto N. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 26. P. 3461–3463.
- [16] Taylor N., Kim H., Desjardins P., Foo Y.L., Greene J.E. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 20. P. 2853–2855.
- [17] Орлов Л.К., Ивин С.В. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 3. С. 36–48.
- [18] Rauscher H., Braun J., Behm R. // Appl. Phys. 2003. Vol. A76. P. 711–719.
- [19] Robbins D.J., Glesper J.L., Cullis A.G., Leong W.J. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 6. P. 3729–3732.
- [20] Vinh L.T., Aubry-Fortuna V., Zheng Y., Bouchier D., Guedj C., Hincelin G. // Th. Sol. Film. 1997. Vol. 294. P. 59–63.