

ХРУПКО-ПЛАСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Si}(001)/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

В. П. Мартовичский, В. С. Кривобок*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
1119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 декабря 2010 г.

В напряженных, люминесцирующих образцах $\text{Si}(001)/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ с концентрацией германия до 16 % обнаружено присутствие микротрещин. В отличие от обычных трещин микротрещины характеризуются частичными надрывами подложки, не перпендикулярными к плоскости пластины, и выявляются с помощью специально разработанных методик рентгеновского анализа. При одной и той же толщине слоя SiGe равной в 60 нм отдельные микротрещины появляются при концентрации германия 5 % вблизи краев образца одного типа, и их следы совпадают с гребнями волнистой поверхности роста. По мере увеличения концентрации германия сначала возрастает число микротрещин у краев образца с практически полным исчезновением волнистого ростового рельефа, а затем они обнаруживаются и в центральной области образца, приводя к исчезновению кривизны структуры в этой области без видимых признаков пластической релаксации. Одновременно наблюдается слоистое строение даже тонкого слоя SiGe (20 нм) и нарастает диффузное рассеяние вблизи пика слоя SiGe , свидетельствующее о присутствии разориентированных до $\pm 0.015^\circ$ фрагментов слоя, интенсивность которого может достигать 0.5 % от интенсивности слоя. Пространственный анализ люминесценции образцов с микротрещинами показывает, что появление микротрещин практически не влияет на положение и полуширину линии излучения слоя SiGe . В то же время интенсивность экситонного излучения как из слоя SiGe , так и из объемного кремния, существенно (в несколько раз) меняется при переходе к областям, в которых присутствуют микротрещины. Все наблюдаемые факты могут быть объяснены, если допустить между стадиями потери плоского фронта кристаллизации и развитием пластической релаксации напряжений несоответствия существование неизвестной ранее стадии роста с возрастанием на 4–5 порядков концентрации неравновесных вакансий с последующей их конденсацией в микропоры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Расширение диапазона свойств в системах $\text{Si}(001)/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $\text{GaAs}(001)/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, $\text{GaAs}(001)/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ и др. достигается за счет увеличения концентрации легирующей примеси при одновременном уменьшении толщины эпитаксиального слоя до нанометровых размеров для понижения вероятности возникновения дислокаций несоответствия. Релаксация напряжений несоответствия сказывается как на оптических характеристиках активного слоя, так и на концентрации легирующей примеси в нем [1]. Она происходит при достижении критической толщины, выше которой генерируются дислокации несоответствия. В системах $\text{Si}(001)/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и $\text{GaAs}(001)/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$

экспериментальные значения критической толщины на порядок и более превышают расчетные значения [2, 3]. Это объясняется тем, что при росте эпитаксиальных слоев на бездислокационных подложках или на подложках с малым числом дислокаций зарождение дислокационной полупетли на плоской растущей поверхности затруднено из-за большой энергии ее образования [4, 5]. При искажении плоского фронта кристаллизации такие полупетли действительно зарождаются на верхней границе слоя SiGe и путем скольжения 60-градусных дислокаций достигают нижней границы этого слоя, превращаясь в дислокации несоответствия [6]. Естественно, что в условиях сжимающих напряжений более вероятно образование в слое полупетель вакансионного типа. Десятикратное превышение экспериментальных значений критической толщины над расчетными дает шанс существенного расшире-

*E-mail: victormart@yandex.ru

ния диапазона бездислокационных составов слоев. Но для повышения воспроизводимости свойств SiGe/Si-гетероструктур в метастабильной области необходим детальный анализ поведения системы с ростом напряжений несоответствия.

Малая толщина гетероэпитаксиального слоя, используемого в качестве активного элемента оптоэлектронного устройства, повышает удельный вес переходных слоев, оказывающих влияние на его характеристики. А переходные слои неизбежно образуются во всех случаях, когда в состав активного слоя входит элемент, атомный (ионный) радиус которого существенно отличается от такового подложки. Очень тонкие эпитаксиальные слои имеют тенденцию к псевдоморфному росту, повторяя структуру подложки. На первых нанометрах роста подложка фактически «навязывает» состав слоя, препятствуя вхождению элемента, приводящего к возрастанию упругой энергии. В системе Si(001)/Si_{1-x}Ge_x образование нижнего переходного слоя происходит еще и из-за известного явления сегрегации германия, поскольку повышенная концентрация германия в адсорбционном слое понижает значение поверхностной энергии системы. Присутствие нижнего переходного слоя было отмечено в работе [7].

При малой толщине гетероэпитаксиальных слоев возрастают трудности в изучении их дефектного строения рентгеновскими методами. Прежде всего, это связано с возрастанием полуширины кривой качания от пика слоя, обратно пропорциональной толщине слоя. Например, слой Si_{0.93}Ge_{0.07} толщиной 60 нм на рефлексе (004) имеет полуширину 0.1° при точности измерения углов в 0.0001°, поэтому расчетная кривая с переходными слоями по 2 нм на каждой границе практически не отличается от кривой качания без переходных слоев. С другой стороны, пиковая интенсивность такого слоя около 1000 имп/с при использовании первичного четырехкристалльного монохроматора в сочетании с рентгеновским зеркалом в установке PANalytical X'PERT Pro MRD Extended. Даже если в таком слое присутствуют вакансионные полупетли с концентрацией оборванных связей равной 10¹⁸ см⁻³, то интенсивность искаженных областей вблизи них будет примерно на три порядка ниже интенсивности пика самого слоя, т. е. будет находиться на уровне фона. В то же время люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев Si/SiGe могут существенно изменяться при концентрации вакансий 10¹⁶ см⁻³ и выше. Поэтому для выявления таких дефектов рентгеновскими методами необходимо либо повышать интенсивность монохроматизированного пучка, либо ис-

пользовать не прямые методы наблюдения дефектов, для того чтобы достигнуть корреляции результатов структурных и люминесцентных исследований. Одним из таких не прямых методов может быть исследование особенностей распределения интенсивности пика подложки в обратном или прямом пространстве, связанных с неоднородной релаксацией напряжений несоответствия в слое.

В настоящей работе изучены морфология, структурные и люминесцентные свойства сильно напряженных одиночных слоев SiGe толщиной от 18 до 70 нм с концентрацией германия от 5% до 15.5% и верхним покровным слоем кремния для лучшего понимания начальных стадий релаксации напряжений несоответствия в них и влияния дефектов на оптические свойства. Толщина слоя и концентрация германия в нем подбирались таким образом, чтобы в большинстве образцов отсутствовали дислокации несоответствия. Установлено, что помимо хорошо известных способов упругой аккомодации напряжений несоответствия и пластической релаксации в данной системе реализуется также хрупко-пластическая релаксация напряжений с развитием одной или нескольких микротрещин в самом слое SiGe и в кремнии. В отличие от обычных трещин микротрещины представляют собой поверхностные надрывы подложки, не достигающие ее противоположной стороны. При малых концентрациях германия микротрещины концентрируются вблизи краев образцов, а их ориентация совпадает с гребнями ростовых волн. С ростом концентрации германия число микротрещин возрастает, а разориентация соседних областей подложки, наоборот, уменьшается. На двумерных картинах обратного пространства вблизи рефлекса (004) в образцах с концентрацией германия более 8% наблюдается диффузное рассеяние, интенсивность которого растет с увеличением концентрации германия. Пространственный анализ люминесценции образцов с микротрещинами показывает, что появление микротрещин практически не влияет на положение и полуширину линии излучения слоя SiGe. В то же время интенсивность экситонного излучения как из слоя SiGe, так и из объемного кремния, существенно (в несколько раз) меняется при переходе к областям, в которых присутствуют микротрещины. Все наблюдаемые особенности напряженных образцов SiGe могут быть объяснены возрастанием неравновесной концентрации вакансий во время роста примерно на 4–5 порядков вплоть до 10¹⁹ см⁻³ и последующей конденсацией их в микропоры за время роста покровного слоя кремния. Такие микропоры, по нашему мнению, как раз

Таблица

№ образца	% Ge, технологич.	% Ge, рентген	% Ge, люминесценция	Толщина слоя SiGe, нм	Толщина слоя Si, нм
1107	6.6	7.6	9.1, 9.6	60	30
1109	7.5	8.2	8.2	60	30
1111	8.8	11.4	11.3	60	30
1113*	5.0	4.9	6.1	60	30
1116	5.4	6.3	7.0	60	30
R105	6.0	7.6	7.5	60	30
1227	12.5	13.0	13.2	30	100
1228	15.0	15.5	15.9	20	100

Примечание. Звездочкой обозначен образец, температура роста которого 630 °С, у всех остальных образцов — 700 °С.

и являются причиной для хрупкого растрескивания образцов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы с одиночным слоем $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Большая часть образцов имела толщину 60 или 70 нм для слоя SiGe ($0.05 < x < 0.115$) и 20–30 нм для покровного слоя кремния. Малая толщина покровного слоя была выбрана сознательно, для того чтобы лучше сохранялась морфология роста самого слоя SiGe. Изучались также образцы с толщиной слоя 30 или 20 нм с концентрацией германия соответственно 13% и 15.5% и толщиной покровного слоя 100 нм. Характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

Морфология поверхности исследовалась в атомно-силовом микроскопе Solver-Pro как для выявления особенностей роста, так и для подтверждения однородности рельефа по всей поверхности каждого образца.

Измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) проводились в парах гелия в диапазоне температур от 5 до 15 К. Источником стационарного возбуждения служил Ar^+ -лазер ($\lambda = 488.0$ нм), излучение которого в зависимости от конкретного эксперимента фокусировалось в пятно диаметром 0.2–5 мм. Для исключения возможно-

го влияния коллективных эффектов на фотолюминесценцию слоя SiGe [8] в большинстве экспериментов использовались низкие ($W = 15$ мВт/см²) плотности мощности возбуждения. Спектры НФЛ анализировались монохроматором ИКС-31 с линейной дисперсией 3.2 нм/мм. Для записи спектров НФЛ использовался германиевый фотоприемник, сигнал с которого регистрировался в режиме синхронного детектирования.

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro MRD Extended с использованием либо первичного четырехкристалльного монохроматора Ge(220) в сочетании с рентгеновским зеркалом, либо первичного гибридного монохроматора, состоящего из рентгеновского зеркала и двухкристалльного монохроматора Ge(220). Расходимость пучка после четырехкристалльного монохроматора составляет 12'', тогда как после гибридного монохроматора она равна 25''. Но интенсивность пучка после гибридного монохроматора в 12 раз выше, и он оказался более подходящим для выявления диффузного рассеяния. Гибридный монохроматор использовался также для получения рефлектометрических кривых при малых углах дифракции ($2\theta < 2.5^\circ$).

Двумерные фрагменты обратного пространства вблизи рефлекса (004) записывались с использованием кристалла-анализатора, установленного на третьей оси дифрактометра. Они получают с помощью программы «Panalytical Epitaxy», которая объединяет от нескольких десятков до сотни и более

кривых $(\omega-2\theta)$ -сканирования (ω — угол падения, θ — угол дифракции), каждая следующая из которых сдвинута на фиксированный угол ($\Delta\omega = 0.0005^\circ$) от предыдущей. Заметная интенсивность дифракции в трехкристальной геометрии наблюдается только в том случае, когда одновременно и отражающие плоскости находятся под брэгговским углом, и кристалл-анализатор находится в положении удвоенного значения угла дифракции. Если кристаллические плоскости (001) слоя SiGe не параллельны плоскости (001) подложки из-за присутствия дислокаций несоответствия на границе раздела, то изображение пика слоя получается сдвинутым по вертикальной оси на величину угла разориентации. Запись двумерных фрагментов обратного пространства позволяет разделить вклады в уширение пика слоя от разориентации его кристаллических плоскостей и от колебаний в параметре решетки.

Двумерные картины X - Y -сканирования в прямом пространстве записывались по пику подложки (004) с использованием четырехкристального монохроматора с пучком, ограниченным по высоте до 0.5 мм и по горизонтали до 0.2 мм. Для повышения контраста от разориентированных областей либо образец, либо счетчик отклонялся на небольшой угол в сторону меньших углов ($\Delta(2\theta) = -0.08^\circ$) от точного значения удвоенного угла дифракции пика подложки. Разрешение метода в прямом пространстве ограничено размерами первичного пучка, которые, в свою очередь, лимитируются заметным падением интенсивности отраженного пучка с уменьшением освещаемой области.

3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР Si(001)/Si_{1-x}Ge_x/Si С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ

По мере возрастания концентрации германия в образцах появляется целый ряд особенностей, свидетельствующих о существовании в них промежуточной стадии роста между потерей плоского фронта кристаллизации и началом генерации дислокаций несоответствия.

3.1. Уменьшение или даже исчезновение волнистого ростового рельефа

Первым ответом системы на увеличение упругих напряжений являются потеря плоского фронта кристаллизации и развитие волнистого рельефа. Это является следствием того, что в условиях сжимающих напряжений выигрыш в упругой энергии

при вхождении германия вблизи вершин волн превышает проигрыш в поверхностной энергии при потере плоского фронта. Потеря плоского фронта кристаллизации лежит в основе получения самоформирующихся квантовых точек или линий в системах Si(001)/Si_{1-x}Ge_x и GaAs(001)/Ga_{1-x}In_xAs [9]. При малых концентрациях легирующего элемента искажение плоского фронта происходит за счет объединения от нескольких до нескольких десятков элементарных ступеней роста, движущихся в направлении [110]. Отметим, что это направление совпадает или близко к направлению разориентации стандартных кремниевых подложек на угол 0.1° – 0.5° от кристаллографической плоскости (001) [10].

При одной и той же толщине слоя SiGe равной 60 нм с ростом концентрации германия волнистый рельеф должен становиться более заметным, тогда как в исследованных образцах он практически исчезает (рис. 1а,б). Для слоя SiGe толщиной 60 нм почти полное исчезновение волнистого фронта характерно для концентраций германия от 7 до 10 %. При еще больших концентрациях волнистый рельеф исчезает полностью, но появляется характерная сетка, число линий в которой всегда больше в направлении [110], перпендикулярном к направлению максимальной разориентации подложки (рис. 1в).

3.2. Анизотропная скальваемость образцов

Напряженные образцы Si(001)/Si_{1-x}Ge_x легко скальваются по плоскости (110) в одном направлении и образуют раковистый излом в перпендикулярном направлении. Плоскость легкой скальваемости совпадает с направлением гребней волн. На рис. 2 показана зарисовка образца № 1227, в котором присутствуют раковистый излом в вертикальном направлении и совершенная плоскость скола (110) в горизонтальном направлении. Вблизи этого скола на расстоянии 1 мм от него имеется еще одна трещина, остановившаяся внутри образца. Длина этой трещины со стороны слоя SiGe примерно в три раза больше, чем с противоположной стороны. Поскольку толщина подложки равна 0.4 мм, по соотношению длин трещины на противоположных сторонах подложки можно определить плоскость торможения, которая хорошо совпадает с плоскостью спайности структуры алмаза (111). Интересно отметить, что со стороны слоя SiGe едва заметная трещина продолжается и дальше, но совсем отсутствует с обратной стороны подложки. Вполне естественно назвать эту неглубокую трещину, которая не достигла противоположного края подложки, микротрещиной. Таким обра-

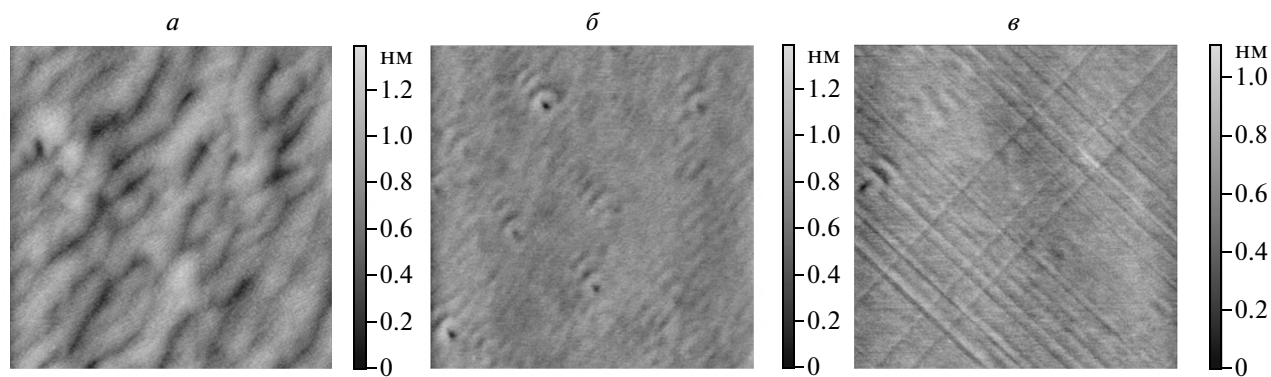


Рис. 1. Почти полное исчезновение волнистого рельефа при возрастании концентрации германия в слое SiGe от 5 % (а) до 8.2 % (б) и появление характерной сетки при концентрации германия 11.4 % (в)

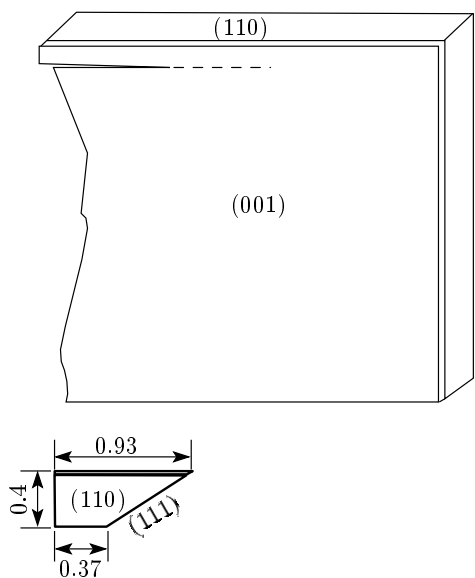


Рис. 2. Раковистый излом в вертикальном направлении и совершенный скол (110) в горизонтальном направлении в образце № 1227 с большим уровнем напряжений несоответствия. В левом верхнем углу находится визуально наблюдаемая трещина, остановившаяся внутри образца. Штриховой линией отмечена часть трещины, видимая со стороны слоя SiGe, но отсутствующая с противоположной стороны подложки

зом, трещина всегда начинается от края кристалла со стороны слоя и может достигать или не достигать противоположного края образца.

3.3. Отсутствие изгиба или почти цилиндрический изгиб в центральной области образцов

Упруго напряженный тонкий эпитаксиальный слой с большим значением параметра решетки по сравнению с подложкой должен приводить к почти шаровидному изгибанию структуры с выпуклой стороной со стороны слоя. При одной и той же толщине подложки кривизна возрастает с ростом концентрации германия и толщины слоя. Она легко измеряется по величине углового сдвига максимума кривой качания на рефлексе (004) при смещении образца на фиксированную величину вдоль горизонтальной оси. При больших радиусах кривизны (свыше 100 м) необходимо учитывать люфт прибора при сканировании образца вдоль горизонтальной оси.

На рис. 3а приведена серия кривых качания пика подложки (004) при последовательных смещениях образца № 1228 слева направо с шагом 2.1 мм, соответствующим минимальному люфту установки. Хорошо видно, что три кривых в центральной области образца (выделенных на рисунке пунктирными линиями) практически совпадают друг с другом. Это означает отсутствие кривизны в центральной области образца. Но признаков пластической деформации в центральной области образца не наблюдается, поскольку кривые качания симметричного (004) и асимметричного (224) рефлексов для областей образца, в которых кривизна наблюдается и в которых она отсутствует, совпадают с большой точностью и полностью отвечают условию упруго напряженного состояния пленки (рис. 4). Эти кривые подтверждают также высокую степень однородности в распределении германия по образцу. Исчезновение кривиз-

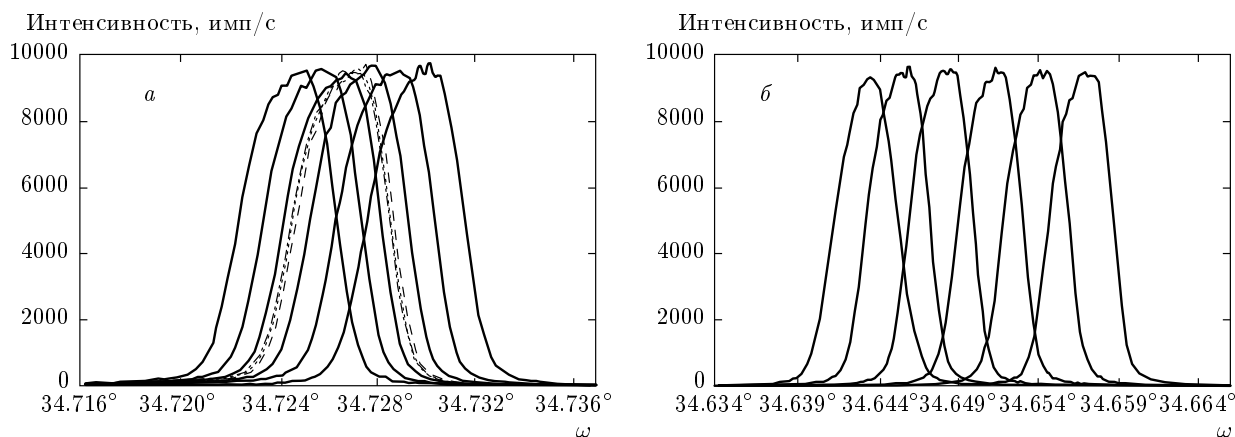


Рис. 3. а) Кривые качания пика подложки (004), записанные при последовательных смещениях образца на 2.1 мм от левого края образца № 1228 к правому краю. Угловые положения трех центральных кривых практически совпадают, а у двух прилегающих к ним кривых угловые расстояния меньше, чем для кривых, записанных на краях образца. б) Кривые качания (004) образца № 1186, записанные при последовательных смещениях образца на 2.1 мм от левого края образца к правому краю. Несмотря на почти вдвое большую кривизну по сравнению с образцом № 1228, никаких аномалий не наблюдается

ны в центральной области образца не связано напрямую с уровнем напряжений несоответствия, поскольку однородная кривизна наблюдается в образце с втрое большими напряжениями, но полученным при более низкой температуре выращивания (500°C) (рис. 3б) по сравнению с температурой роста большинства исследованных образцов (700°C).

3.4. Фотолюминесценция образцов с микротрещинами

На рис. 5а приведены примеры спектров низкотемпературной фотолюминесценции исследуемых структур при $T = 5\text{ K}$ и малых плотностях возбуждения ($W \sim 0.1\text{ Вт/см}^2$). В условиях эксперимента все исследуемые образцы обладали сравнительно высоким квантовым выходом НФЛ и узкими линиями излучения, как слоя SiGe, так и объемного кремния (буферного и покровного слоев, подложки). В различных образцах наблюдались изменения интенсивности фотолюминесценции, напрямую не связанные с толщиной слоя SiGe и содержанием германия в нем. Вследствие флуктуаций потока Ge и сегрегационных эффектов положение пика фотолюминесценции, как правило, соответствовало несколько большей концентрации Ge, по сравнению со средней концентрацией по слою, определенной рентгеновским методом. Это связано с тем, что при наличии неоднородностей в слое SiGe при низких температурах в основном излучают области слоя с наибольшей концентрацией Ge, так как в таких областях максима-

лен локализирующий потенциал для экситонов. Как видно в таблице, концентрация германия, оцененная рентгеновскими методами и по спектрам фотолюминесценции, совпадают в пределах погрешности эксперимента (около 0.2 %) для образцов № 1109, № 1111 и № R105. Отметим, что именно для этих структур флуктуации потока германия были минимальными.

На рис. 5б приведены спектры НФЛ образца № 1111, записанные в областях с микротрещинами (верхний спектр) и без них (нижний спектр). Для выявления областей с микротрещинами использовалась описанная ниже методика, основанная на анализе пространственного распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Как видно на рис. 5б, наличие микротрещин приводит к появлению в спектре излучения протяженных дефектов (D -линии, в литературе обычно приписываемые дислокациям), уменьшению интенсивности экситонной люминесценции из слоя SiGe (полосы QW(NP), QW(TO)) и увеличению интенсивности излучения экситонов, локализованных на примесях в объемном кремнии (узкая линия, обозначенная $\text{BE}_{\text{Si}}(\text{TO})$). В то же время наличие микротрещин практически не влияет на положение и форму линии излучения из слоя SiGe.

3.5. Появление дополнительных границ из-за колебания состава слоя SiGe по толщине

С ростом упругих напряжений возрастает слоистая неоднородность в распределении германия

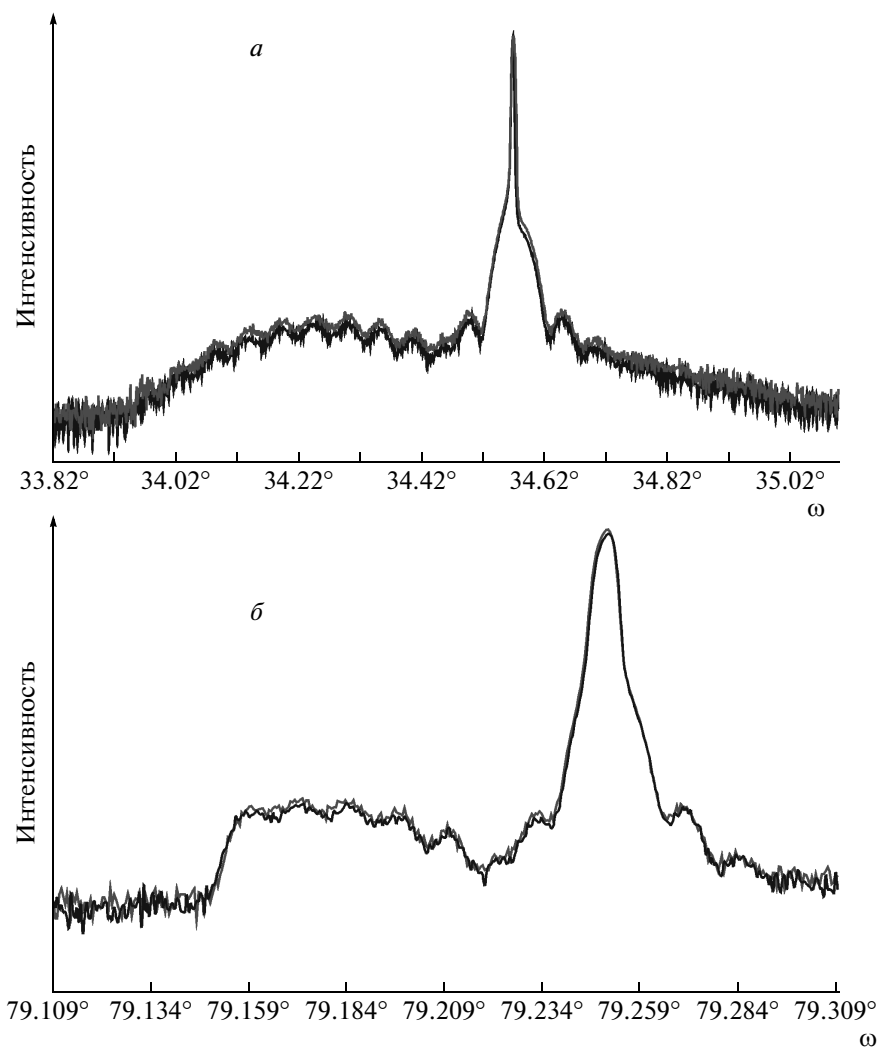


Рис. 4. Кривые качания образца № 1228 в точках с максимальной кривизной (черная) и отсутствием кривизны (серая) на симметричном рефлексе (004) — а, на асимметричном рефлексе (224) — б

вдоль направления роста. Расчетные кривые качания образца № 1228 на рефлексе (004) лучше совпадают с экспериментальной кривой при допущении присутствия в нем дополнительного слоя SiGe с меньшей концентрацией германия. Это не может быть следствием пятнистого распределения германия по ростовой поверхности, поскольку слоистость еще лучше наблюдается на рефлектометрических кривых, чувствительных к изменениям электронной плотности вдоль нормали к плоскости роста. Особенно хорошо слоистое строение SiGe наблюдается при толстом покровном слое кремния. В этом случае на систему интерференционных максимумов от суммарной толщины двух слоев накладываются допол-

нительные затухания, связанные с тонкими прослойками SiGe разной концентрации. Когда слоистость SiGe практически отсутствует, тогда угловые положения расчетных затуханий хорошо совпадают с наблюдаемыми экспериментально положениями (две нижние кривые на рис. 6, первые пять затуханий отмечены вертикальными пунктирными линиями). Появление дополнительных границ из-за существования слоев с разной концентрацией германия вызывает сдвиги второго-четвертого затуханий в зависимости от числа границ, разницы в показателях преломления и толщины отдельных слоев (три верхние кривые на рис. 6).

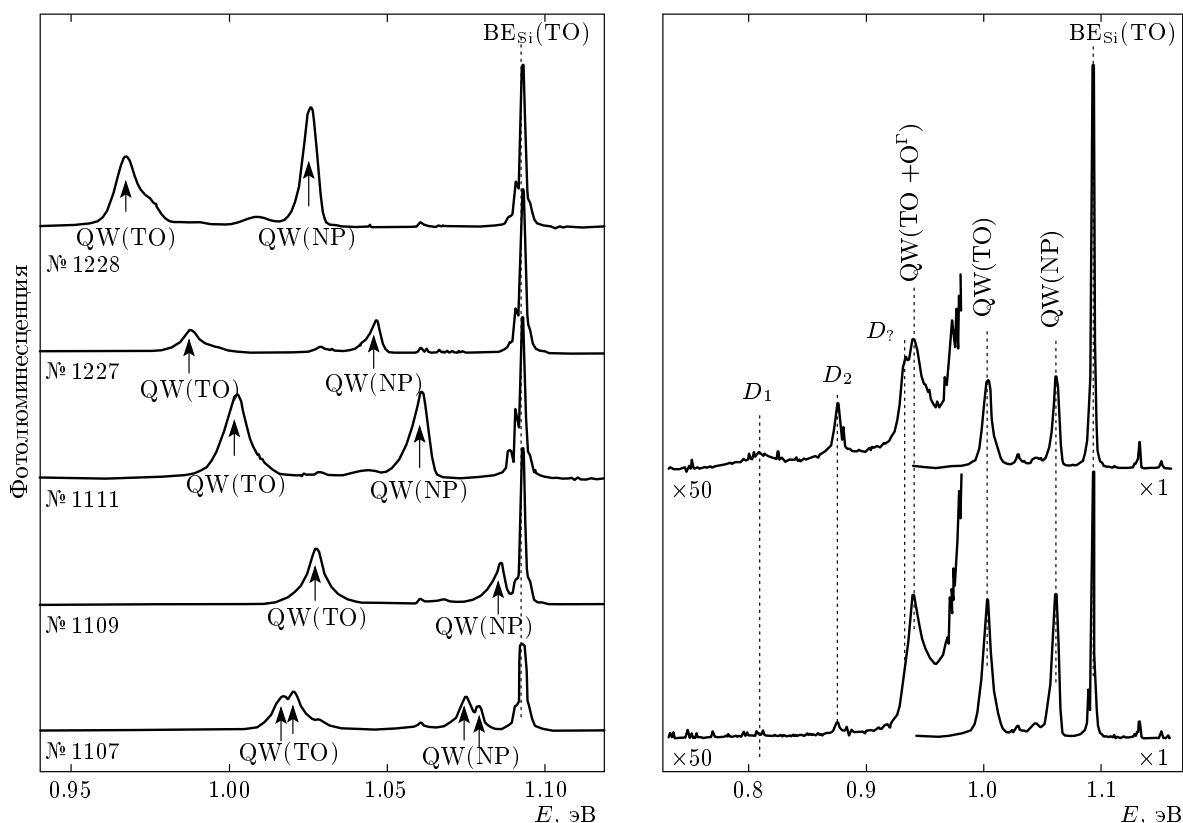


Рис. 5. а) Примеры спектров низкотемпературной фотолуминесценции исследуемых структур при $T = 5$ К и малых плотностях возбуждения ($W \sim 0.1$ Вт/см²); б) спектры НФЛ образца № 1111, записанные в областях с микротрещинами (верхний спектр) и без них (нижний спектр)

4. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕЖЕЙ СКОЛОТОЙ ТРЕЩИНЫ

На рис. 7 приведены кривые качания пика подложки (004) образца № 1227, записанные с узким рентгеновским пучком (50 мкм) вблизи трещины, изображенной в левом верхнем углу на рис. 2. Чем левее смещается пучок, тем больше становится разориентация между фрагментами подложки по обе стороны от трещины. Часть подложки выше трещины закручена по часовой стрелке относительно основной части подложки с возрастанием угла разориентации на левом краю трещины до 0.008° . Это следует из соотношения интенсивностей двух фрагментов с учетом специфической формы этого края образца. Величина разориентации уменьшается до 0.002° (нижняя кривая качания) в области микротрещины, где наблюдается только поверхностный надрыв подложки со стороны эпитаксиального слоя, и совсем исчезает в центральной области образца (кривая не приведена, поскольку она соответствует стандартной кривой качания кремния).

На рис. 8 приведен фрагмент двумерного сечения обратной решетки вблизи рефлекса (113). Детали получения такой картины описаны нами ранее [11]. Раздвоение пика подложки на трещине сопровождается точно таким же раздвоением пика слоя SiGe, который уширен из-за его малой толщины. Кроме них на картине присутствует одна дополнительная горизонтальная полоса от пика подложки, дифракция на котором наблюдается при меньшем угле падения рентгеновских лучей на образец. Примерно такой же пик диффузного рассеяния присутствует на рис. 4 в статье [11].

На рис. 9 приведена картина X - Y -сканирования образца № 1227, записанная при отклонении счетчика импульсов со щелью 200 мкм на угол $\Delta(2\theta) = -0.1^\circ$ от положения максимальной интенсивности, в котором совершенные области образца практически не дают вклада в интенсивность. В верхнем левом углу картины, соответствующем положению трещины, наблюдается область повышенной интенсивности, контраст от которой понижается по ме-

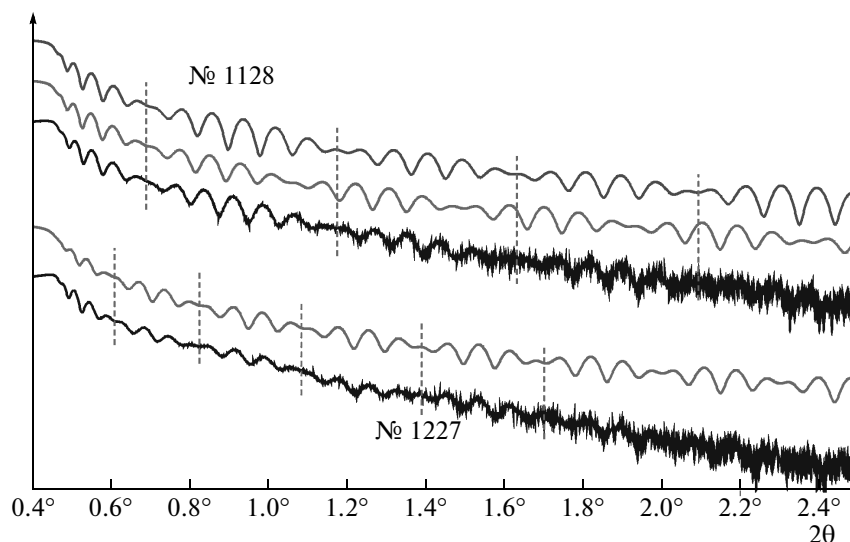


Рис. 6. Хорошее совпадение интерференционного затухания (пунктирные линии) на экспериментальной и расчетной кривых образца № 1227 (две нижние кривые) при допущении одиночного слоя SiGe толщиной 26.9 нм. В образце № 1228 (три верхние кривые) со средней концентрацией германия 15.5 % удовлетворительное совпадение затухания достигается только при допущении, что слой SiGe толщиной 16.8 нм в действительности состоит из трех слоев примерно равной толщины с пониженной концентрацией германия в одном из слоев

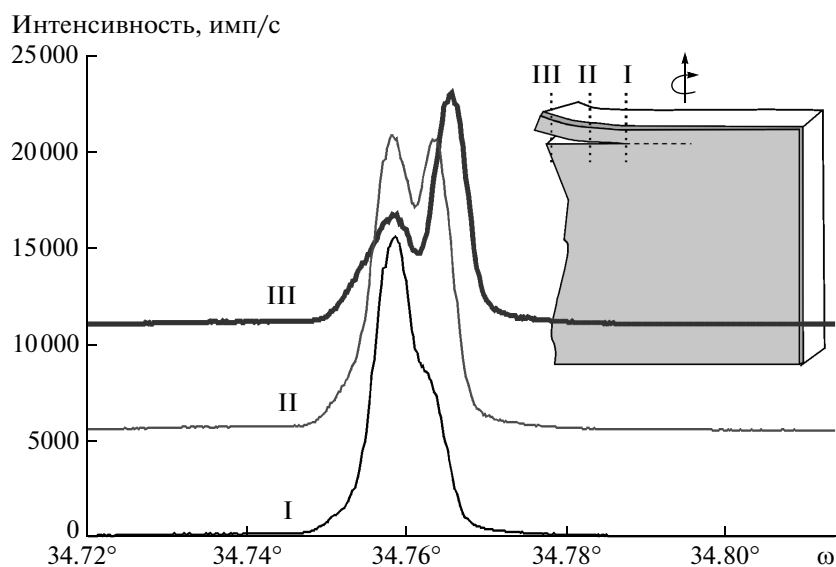


Рис. 7. Кривые качания образца № 1227 на рефлексе (004) вблизи визуально наблюдаемой трещины, записанные в трех положениях при использовании падающего пучка шириной 50 мкм

ре удаления от визуально наблюдаемой трещины. Этот метод позволяет нам выявлять пространственное распределение микротрещин в образце.

5. ОБРАЗЦЫ SiGe С МИКРОТРЕЩИНАМИ

Наибольшая разориентация между областями подложки наблюдается при концентрации германия

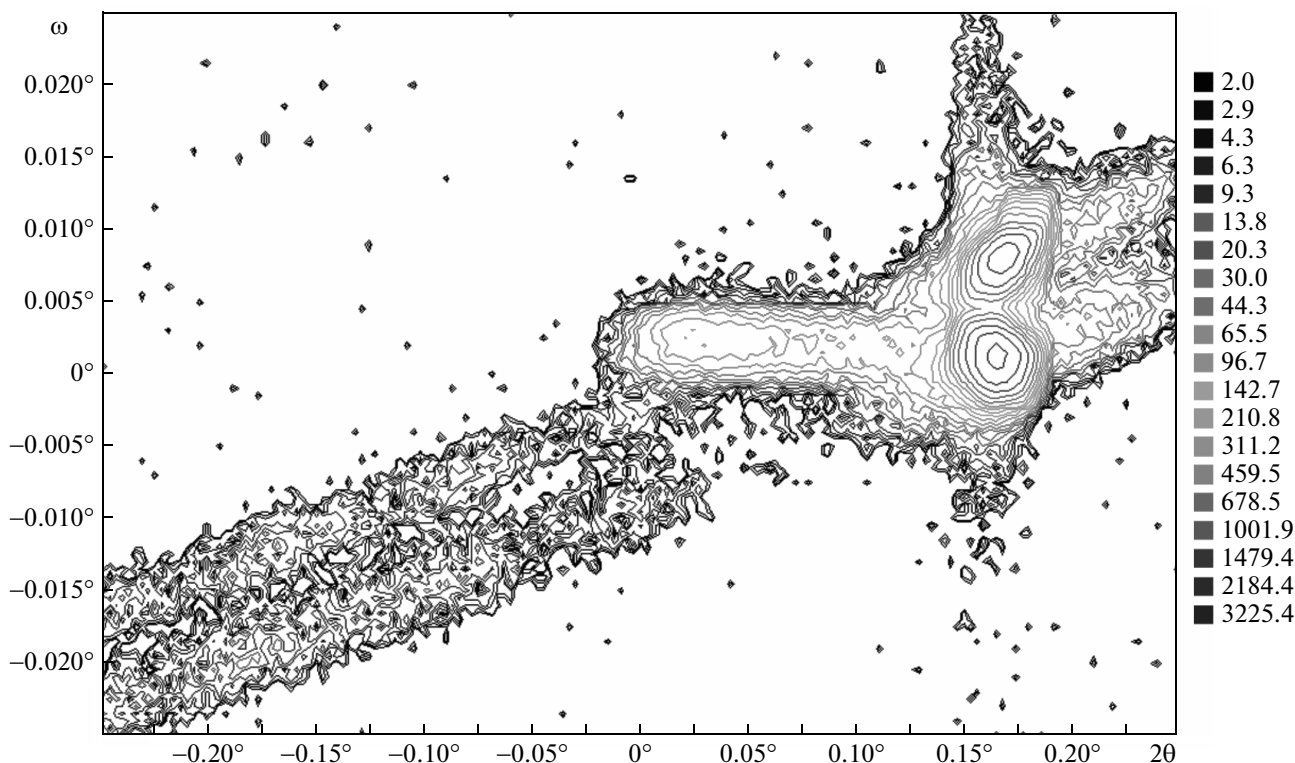


Рис. 8. Фрагмент обратного пространства вблизи рефлекса (113) образца № 1227, установленного вблизи визуально наблюдаемой трещины в положении II на рис. 7. Раздвоение пика подложки на трещине вызывает точно такое же раздвоение пика слоя, но приводит к появлению только одного горизонтального пика диффузного рассеяния

7–9% в слое толщиной 60 нм. В таких образцах наблюдается одна–две микротрещины, проходящие через весь образец. В зависимости от того, попадает или не попадает основная микротрещина в исследуемую область, на двумерных областях обратного пространства вблизи рефлекса (004) наблюдается различная величина разориентации пика подложки (рис. 10). Отметим, что разориентация пика слоя SiGe в точности повторяет разориентацию подложки. Трещина может достигать глубины до нескольких сотен нанометров, о чем свидетельствует протравленная в плазме водорода поверхность образца № 1157, выращенного в Австрии (рис. 11). Мы специально привели фото образца, выращенного не в институте физики микроструктур (Нижний Новгород), для того чтобы показать, что появление микротрещин не связано с конкретной установкой роста.

В образцах с еще большей концентрацией германия абсолютная величина разориентации пика подложки на каждой микротрещине уменьшается при возрастании общего числа микротрещин (рис. 12). Важно подчеркнуть, что уширение пика подложки

вызывает точно такое же уширение пика слоя, но не приводит к изменению сдвига центра пика слоя относительно центра пика подложки по вертикальной шкале, т. е. число дислокаций несоответствия на границе раздела никак не связано с развитием микротрещин подложки. Образцы с хорошо развитой системой микротрещин характеризуются и хорошими люминесцентными свойствами образцов, тогда как в образцах с меньшей концентрацией германия, но с плохо развитой системой микротрещин, квантовый выход может быть понижен или образец может вообще не люминесцировать.

6. X–Y-СКАНИРОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для выявления пространственного расположения микротрещин и их связи с концентрацией германия, температурой выращивания и разориентацией образца нами было проведено X–Y-сканирование образцов в прямом пространстве. На рис. 13 приведены двумерные картины X–Y-сканирования образца № 1107 с угловым отклонением $\Delta\omega = \pm 0.004^\circ$ от

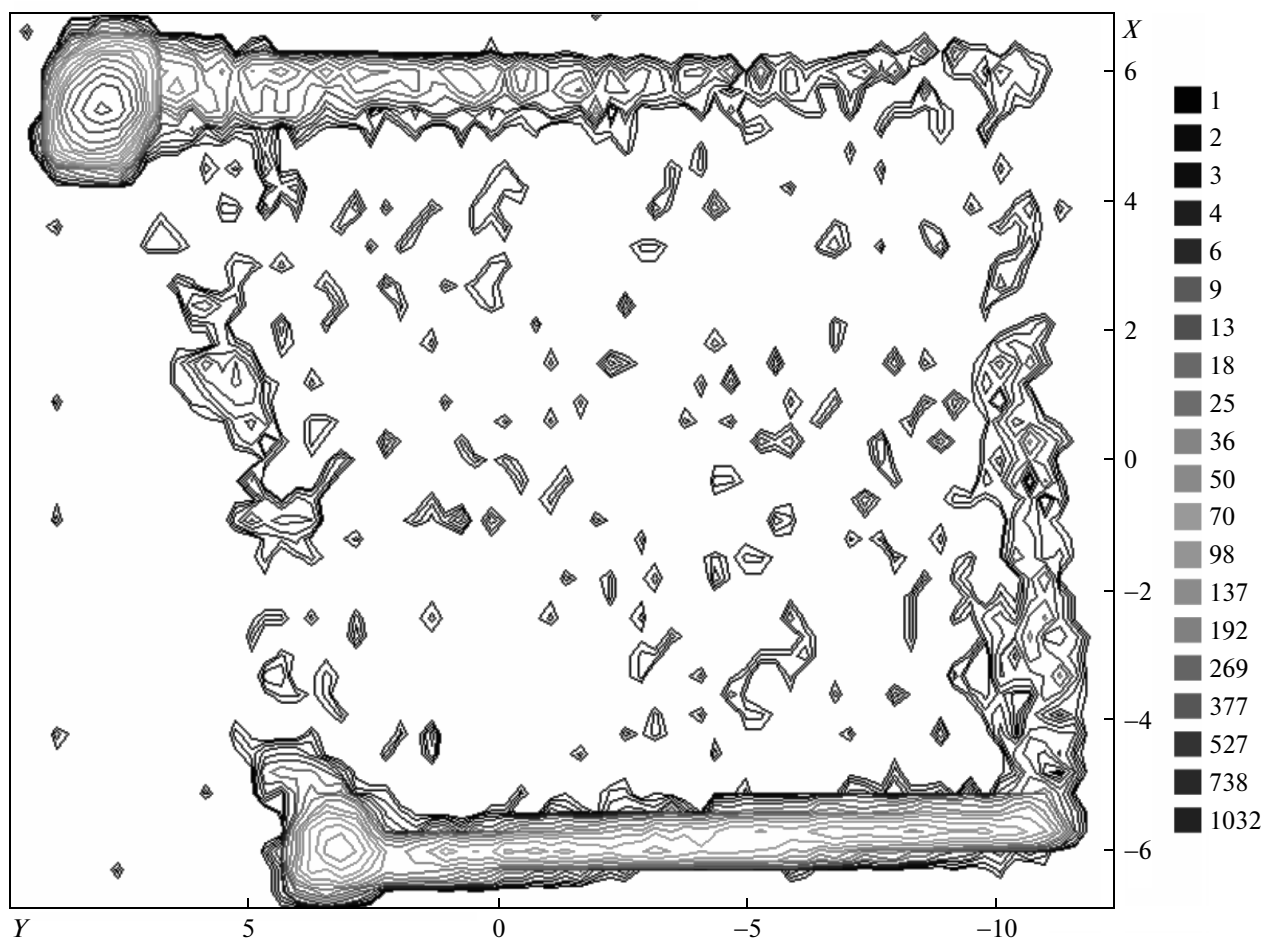


Рис. 9. X–Y-сканирование образца № 1227 при угловой разориентации счетчика $\Delta(2\theta) = -0.1^\circ$ от точного значения брэгговского угла пика (004) подложки. В верхнем левом углу в области трещины наблюдается область повышенной интенсивности постепенно убывающая по мере удаления от начала трещины

положения максимальной интенсивности пика подложки. Несмотря на малое пространственное разрешение метода, в образце наблюдаются как минимум три области, разориентированных друг относительно друга. Кроме того, на рис. 13а видна еще одна микротрещина вблизи правого края образца, из чего можно предположить, что продвижение этой микротрещины было заторможено препятствием, как и на рис. 2. Трещина, выявленная в образце № 1657 после травления в плазме водорода при $T = 520^\circ\text{C}$ (рис. 11), также проходит через весь образец. Примечательно, что она видна только со стороны эпитаксиального слоя и отсутствует с обратной стороны подложки, хотя подтравливание образца шло с обеих сторон.

На рис. 14 слева вверху приведена картина

X–Y-сканирования образца № 1113, в котором наблюдаются две одиночные микротрещины, позволяющие понять особенность их залегания в подложке. Картина была получена на рефлексе (113) в приближенном до 120 мм положении счетчика импульсов. Диффузное рассеяние на каждой микротрещине наблюдается со стороны малых углов от пика подложки по шкале 2θ и только на одном из четырех возможных асимметричных рефлексов (113). Это объясняется тем, что в совершенном монокристалле из-за первичной экстинкции глубина проникновения рентгеновских лучей в условиях дифракции в десятки раз меньше глубины проникновения рентгеновского пучка, не отвечающего условиям дифракции [12]. Поэтому дифрагированный пучок от совершенного монокристалла локализован вбли-

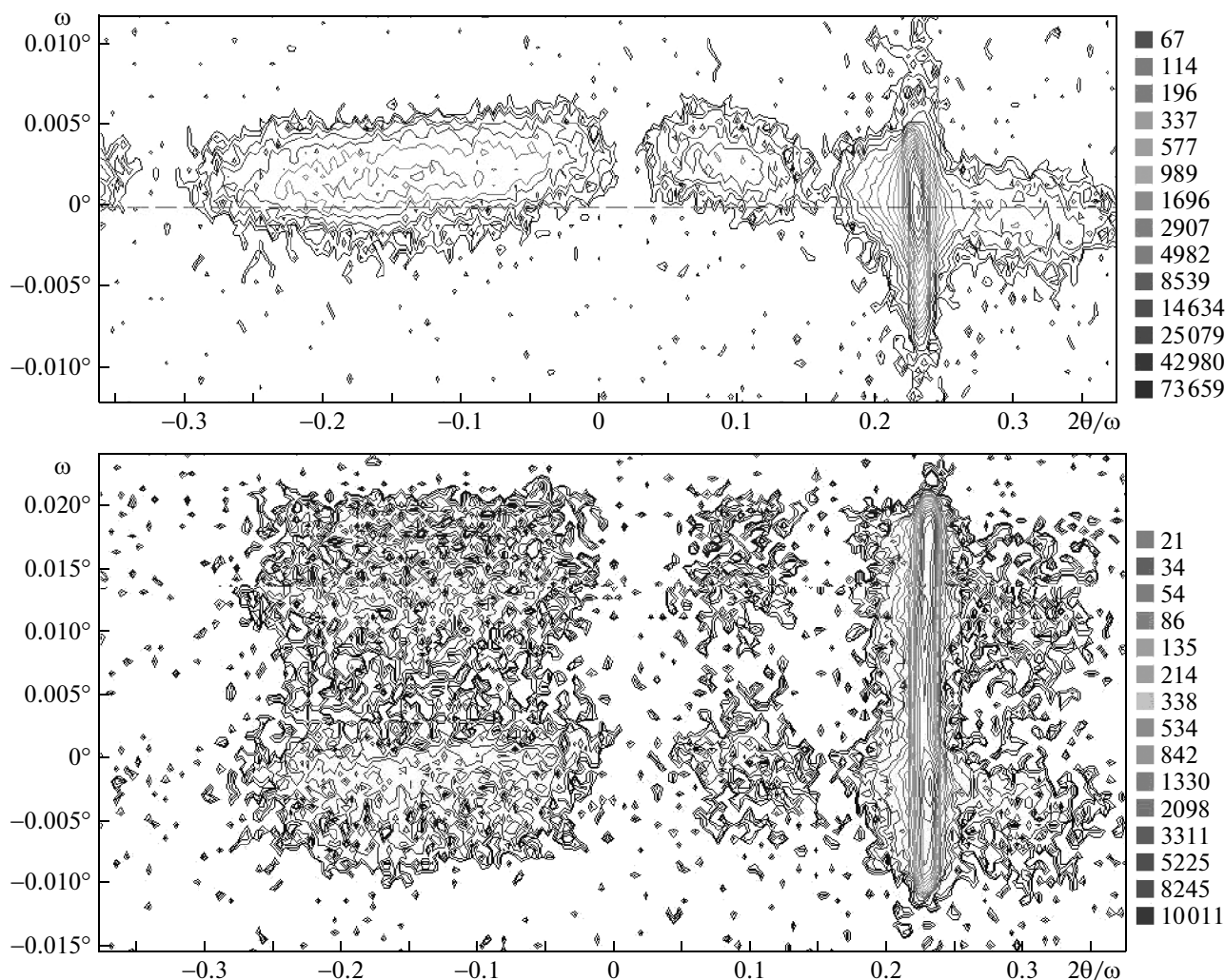


Рис. 10. Двумерные области обратного пространства вблизи рефлекса (004) образца № 1107, записанные по центру образца (вверху) и после его смещения на 3 мм вправо. Возрастание разориентации в подложке вызывает такое же возрастание разориентации в слое

зи поверхности подложки, а дифракция на трещине происходит в глубине подложки и величина сдвига отраженного от трещины луча пропорциональна глубине, на которой трещина пересекается с узким падающим пучком рентгеновских лучей. По мере приближения к началу трещины угловое расстояние между центрами пика подложки и диффузного рассеяния уменьшается, а ширина диффузного пика возрастает (рис. 14, внизу), что в точности соответствует модели микротрещины на рис. 14 справа вверху. Из-за наклонного расположения микротрещины к поверхности роста контраст от нее на картине X–Y-сканирования размыт на полтора милли-

метра. Если расстояние между соседними трещинами меньше полутора миллиметров, то на картине X–Y-сканирования будет наблюдаться сплошная полоса повышенной интенсивности.

На рис. 15 приведены две картины X–Y-сканирования образца № 1228, в котором вблизи каждого из краев образца наблюдается сплошная полоса повышенной интенсивности. Правая картина на рис. 15 была получена после поворота образца на 90° вокруг нормали к поверхности роста. Но для удобства восприятия ориентация обеих картин на рис. 15 одинакова. Максимальный контраст микротрещин вблизи одной пары краев образца сменяется минимальным

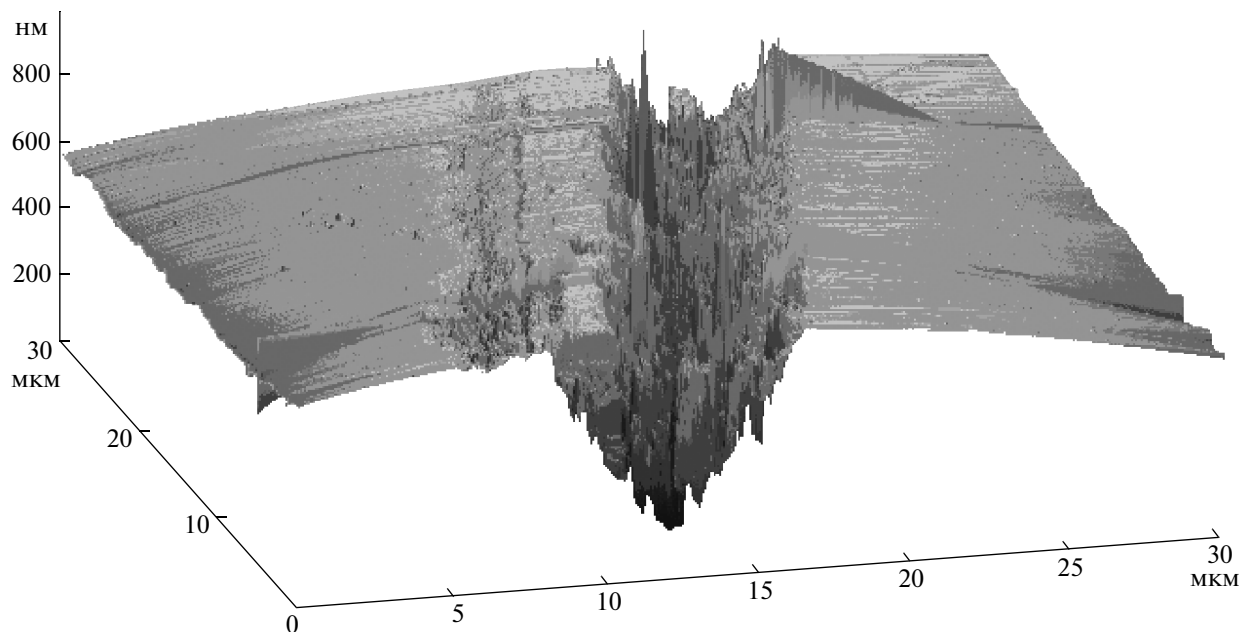


Рис. 11. Протравленная в водородной плазме при $T = 520^\circ\text{C}$ поверхность образца № 1657 (Линц, Австрия) со слоем $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ толщиной 45 нм и покровным слоем кремния толщиной 100 нм

контрастом при повороте образца на 90° вокруг нормали к поверхности роста и наоборот. Кроме того, на картине слева видна также область повышенного контраста и в центре образца, в которой как раз и отсутствует кривизна структуры. Поскольку следов пластической релаксации в этом образце не наблюдается (рис. 4), можно сделать заключение о проникновении части микротрещин в центральную область образца.

В образцах с меньшей концентрацией германия микротрещины появляются только вблизи одной пары краев образца и почти полностью отсутствуют у другой пары, края которой перпендикулярны к направлению максимальной разориентации подложки от кристаллографической плоскости (001). В образце R-105 три из четырех краев были образованы путем выкалывания из образца больших размеров. И лишь на одном из них наблюдалась полоса от микротрещин точно такая же, как и на противоположном поверхности роста крае. В этом образце наблюдается и хорошо выраженная волнистость, гребни которой совпадают со следами от микротрещин. Такая же закономерность была отмечена и на других образцах с промежуточной концентрацией германия в исследованной серии образцов (7–9%). Следовательно, можно сделать заключение, что по крайней мере часть микротрещин образуется при комнатной

температуре вслед за процессом раскалывания образцов. Но история роста все равно сказывается на числе микротрещин. Понижение температуры роста образца от $T = 700^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению числа микротрещин в образцах № 1113 (630°C) и № 1132 (550°C). Отметим, что микротрещины наблюдаются на образцах, выращенных как в установке Riber SIVA-21, так и в установке Balzers.

7. ДИФФУЗНОЕ РАССЕЙЯНИЕ ОТ СЛОЕВ SiGe

На рис. 16 приведены фрагменты обратного пространства вблизи рефлекса (004) слоев SiGe с различной концентрацией германия одной и той же толщины 60 нм. Все фрагменты были получены с использованием гибридного монохроматора при контролируемом отсутствии попадания краев образца в освещаемую область. Пик подложки намеренно исключен, чтобы не затенять тонкие детали дифракционной картины, а освещаемая область в каждом образце была примерно одной и той же. Из-за малой толщины слоя SiGe его пик вытянут в горизонтальном направлении, а его ширина в вертикальном направлении определяется расходимостью гибридного монохроматора ($25''$). Помимо основного пика

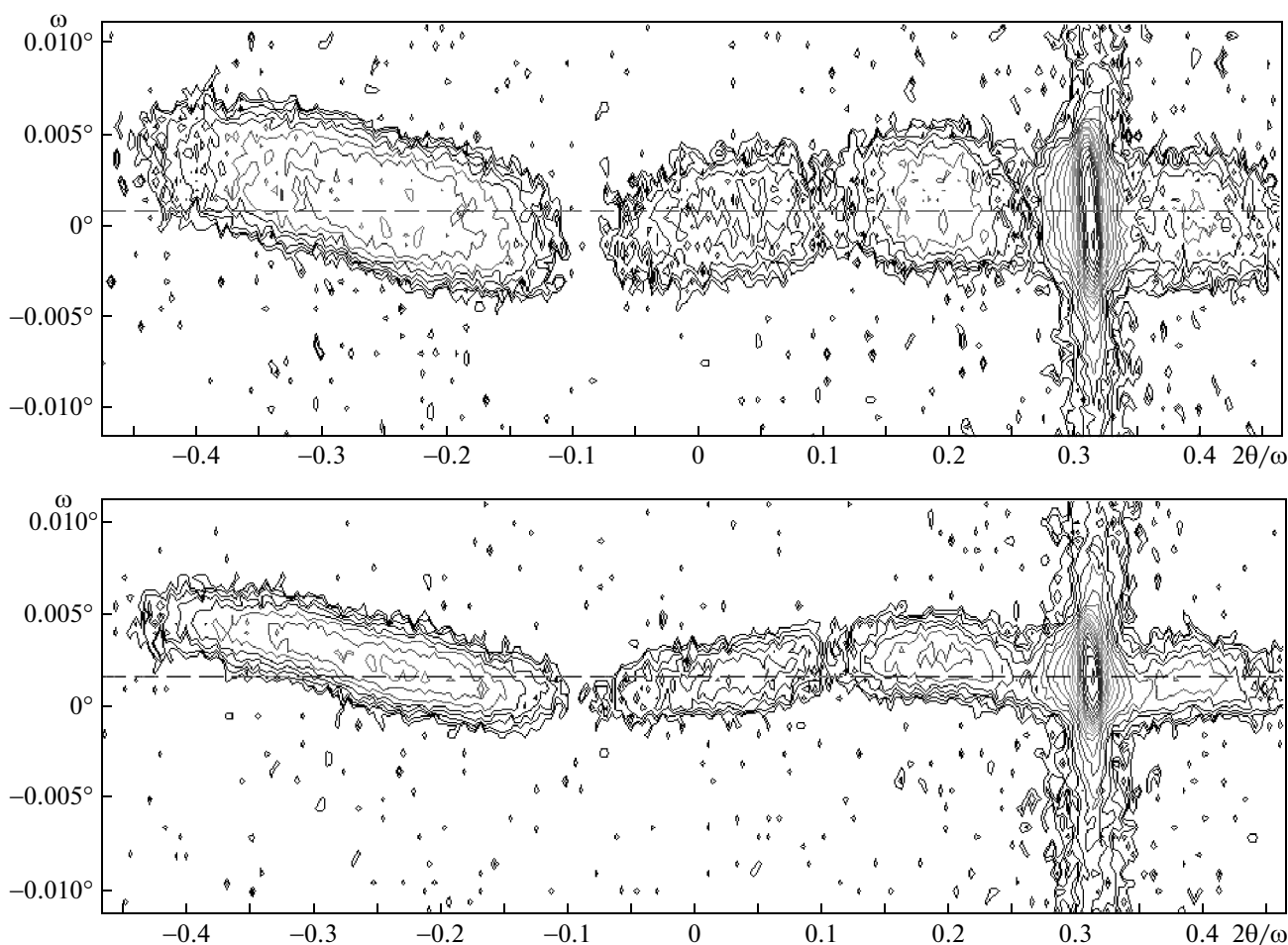


Рис. 12. Одновременное уширение пиков подложки и слоя в одной точке образца № 1111 с концентрацией германия 11.4% и отсутствие такого уширения в другой точке этого же образца при его смещении на 5.5 мм по горизонтали. Концентрация германия и разориентация пика слоя относительно пика подложки по шкале ω в обеих точках одинаковы

в образце № 1116 с концентрацией германия 6.3% диффузное рассеяние практически отсутствует, тогда как в образце с концентрацией германия 11.4% оно максимально. Диффузное рассеяние образуется от тех фрагментов слоя, кристаллические плоскости которых разориентированы на угол $\pm 0.015^\circ$ от средней ориентации слоя. Поскольку в образце № 1109 дислокации несоответствия на картине АСМ не наблюдаются, логично предположить, что появление разориентированных областей связано с точечными дефектами. Нами была рассмотрена и исключена возможность появления дислокаций в самой верхней части слоя SiGe, поскольку в таком случае наблюдалось бы изменение параметра решетки покровного слоя кремния со сдвигом его пика относительно пика подложки, чего не наблюдается в действительности.

Интенсивность диффузного рассеяния в образце № 1111 с максимальной интенсивностью диффузного рассеяния равна 7 имп/с, что составляет 0.5% от интенсивности основного дифракционного пика.

8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдение микротрещин во многих исследованных нами образцах, в которых используются бездислокационные подложки Si(001), позволяет сделать вывод о существовании неизвестной ранее стадии хрупкой релаксации напряжений несоответствия еще до начала пластической релаксации. При этом сам факт появления микротрещин не связан напрямую с уровнем упругой энергии несоот-

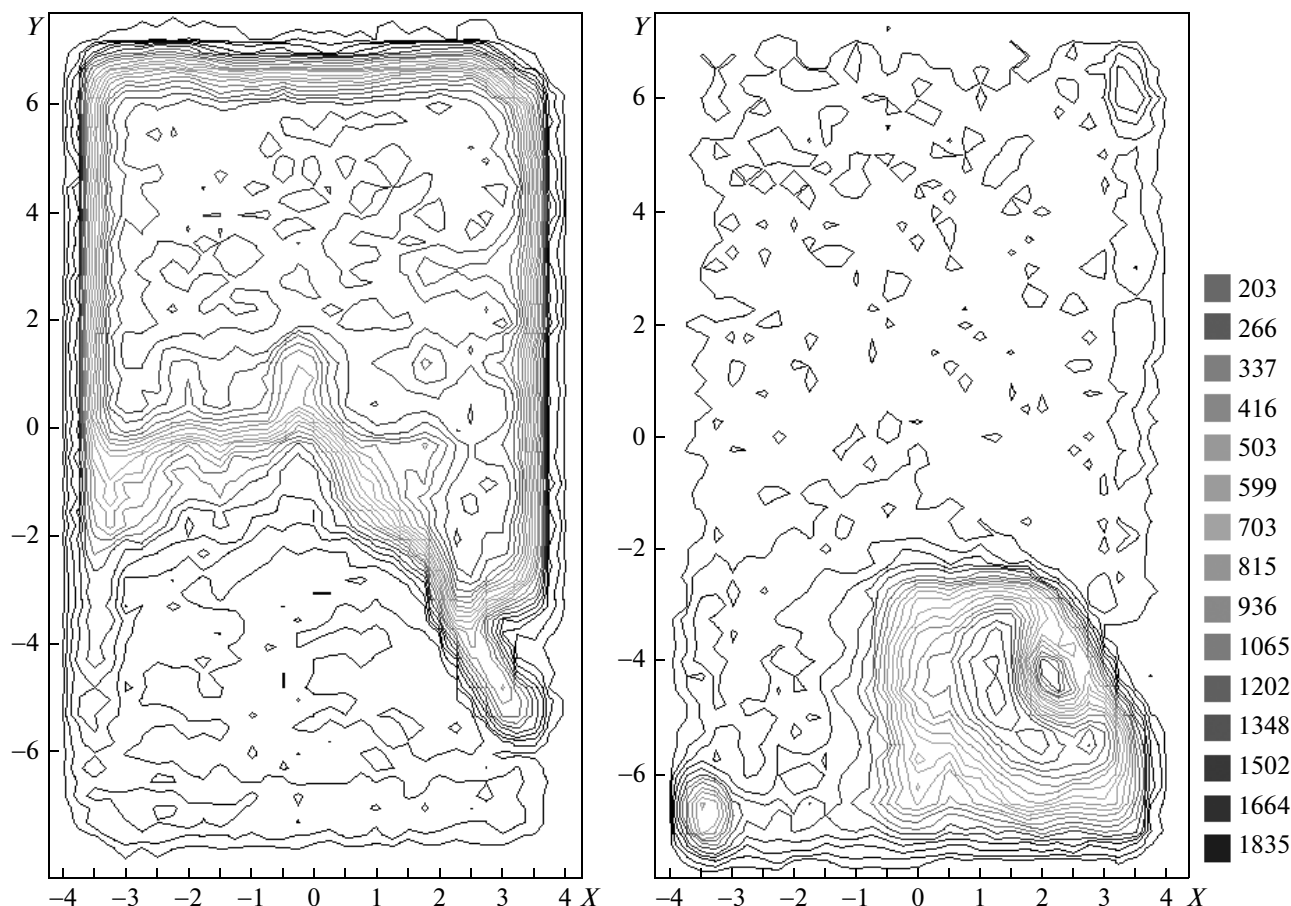


Рис. 13. Двумерные картины X - Y -сканирования в прямом пространстве образца № 1107, записанные для двух угловых положений образца: $\omega_1 = 34.545^\circ$ (слева) и $\omega_2 = 34.540^\circ$ (справа)

ветствия, поскольку нами исследовались образцы с втрое большей энергией, но без микротрещин. Такие образцы с концентрацией германия 25 % и толщиной слоя 80 нм были получены при пониженной температуре роста (500°C), и они не люминесцируют. Эпюра напряжений в системе с тонким эпитаксиальным слоем и подложкой с соотношением значений толщины примерно 1:20000 показывает, что растягивающие напряжения в подложке во много раз меньше, чем сжимающие напряжения в слое [13]. Поэтому появление трещин в подложке может быть объяснено только в случае присутствия локальных концентраторов напряжений. Такие концентраторы напряжений действительно наблюдались в буферном слое кремния из-за остаточного загрязнения поверхности кремния перед эпитаксией [6], но слои при этом выращивались в установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь», технологические характеристики которой уступают установкам Riber

SIVA-21 и Balzers. Кроме того, появление микротрещин в центральной области коррелирует с возрастанием концентрации германия и одновременным изменением спектров фотолуминесценции. С нашей точки зрения, причины образования микротрещин нужно искать в самом процессе роста слоев SiGe.

Ранее нами было установлено, что в одиночных слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < 0.07$) вплоть до толщины 33 нм наблюдается пониженная концентрация германия по сравнению с его концентрацией в паровой фазе непосредственно перед фронтом кристаллизации [11]. А в более толстых слоях, 54 нм и 70 нм, увеличение средней концентрации германия в слое сопровождалось возрастанием неоднородности его латерального распределения по поверхности роста с искажением плоского фронта кристаллизации в волнообразную поверхность. Ранее сообщалось о пониженной концентрации легирующего элемента с большим ионным ра-

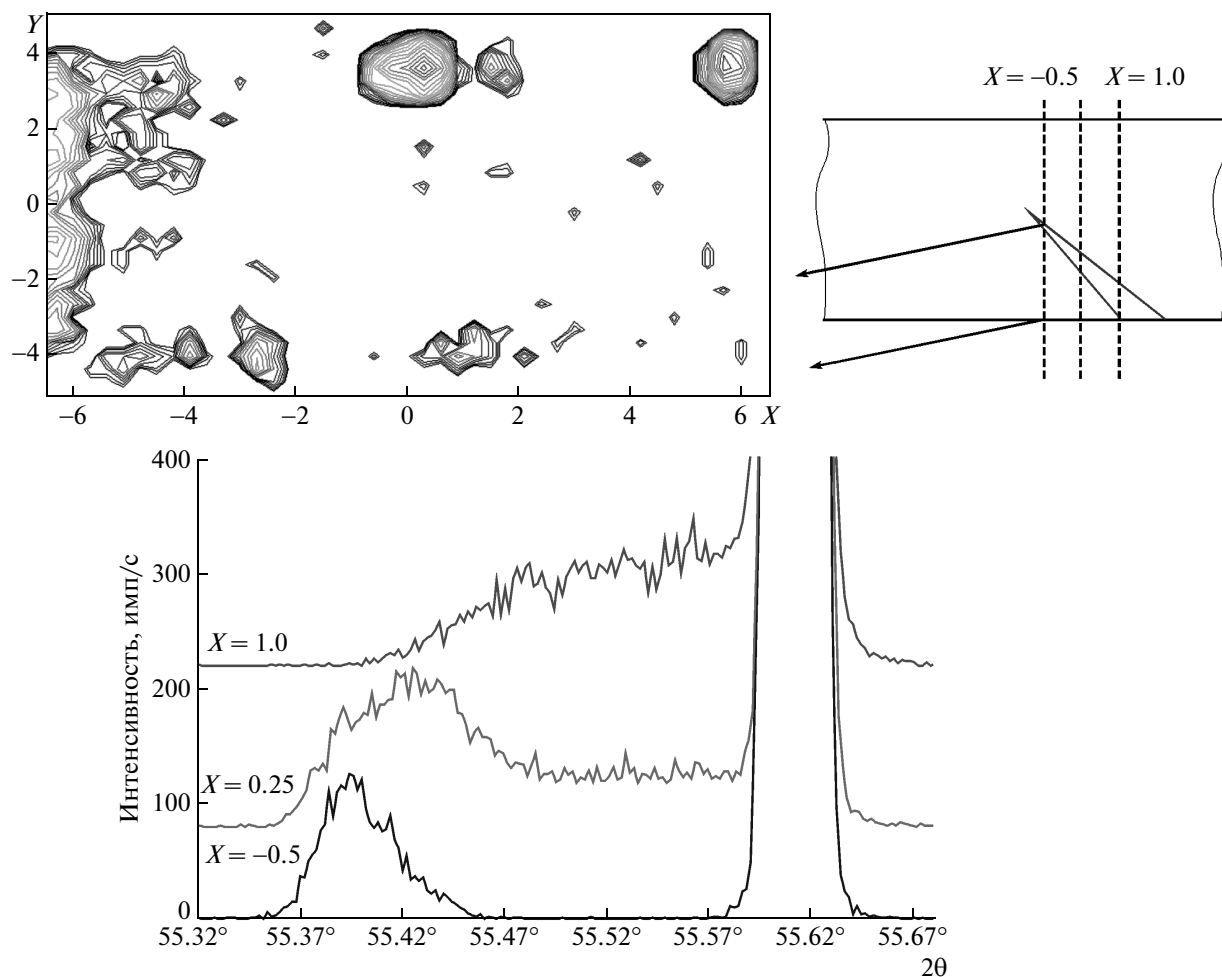


Рис. 14. Двумерная картина X - Y -сканирования образца №1113 с одиночными микротрещинами (вверху слева), кривые 2θ -сканирования для различных положений образца по оси X (внизу) и схематическая зарисовка распространения микротрещины в глубину образца (вверху справа), построенная по интенсивностям кривых 2θ -сканирования

диусом в упруго сжатых слоях или квантовых ямах $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ [14, 15] и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ [16], выращенных на подложках $\text{GaAs}(001)$, тогда как концентрация элемента, понижающего уровень напряжений несоответствия, возрастает [16].

Даже при небольшом суммарном уровне напряжений несоответствия между подложкой $\text{Si}(001)$ и эпитаксиальным слоем вхождение германия в решетку слоя SiGe , имеющего большее значение атомного радиуса (0.53 \AA) [17] по сравнению с кремнием (0.4 \AA), должно приводить к локальному возрастанию упругой энергии несоответствия. Это приводит к затрудненному вхождению германия в решетку слоя и постепенному его накоплению в адсорбционном слое на поверхности роста. О затрудненном вхождении германия в решетку эпитаксиально-

го слоя свидетельствует объединение многих ступеней роста в одну макроступень с образованием волнистой поверхности роста [10] и концентрацией германия с одной стороны от гребней волн [11]. Фактически, германий ведет себя как примесь, отравляющая ступени роста. Повышенная концентрация германия в адсорбционном слое создает необходимое противодействие росту упругой энергии системы для вхождения номинальной концентрации германия в слой. Чем больше концентрация германия, тем выше становится противодействие этих двух сил. Поэтому с ростом упругих напряжений ламинарное вхождение легирующей примеси может сменяться лавинообразным с возрастанием концентрации точечных или линейных дефектов. Поскольку энергия зарождения дислокации на почти плоской

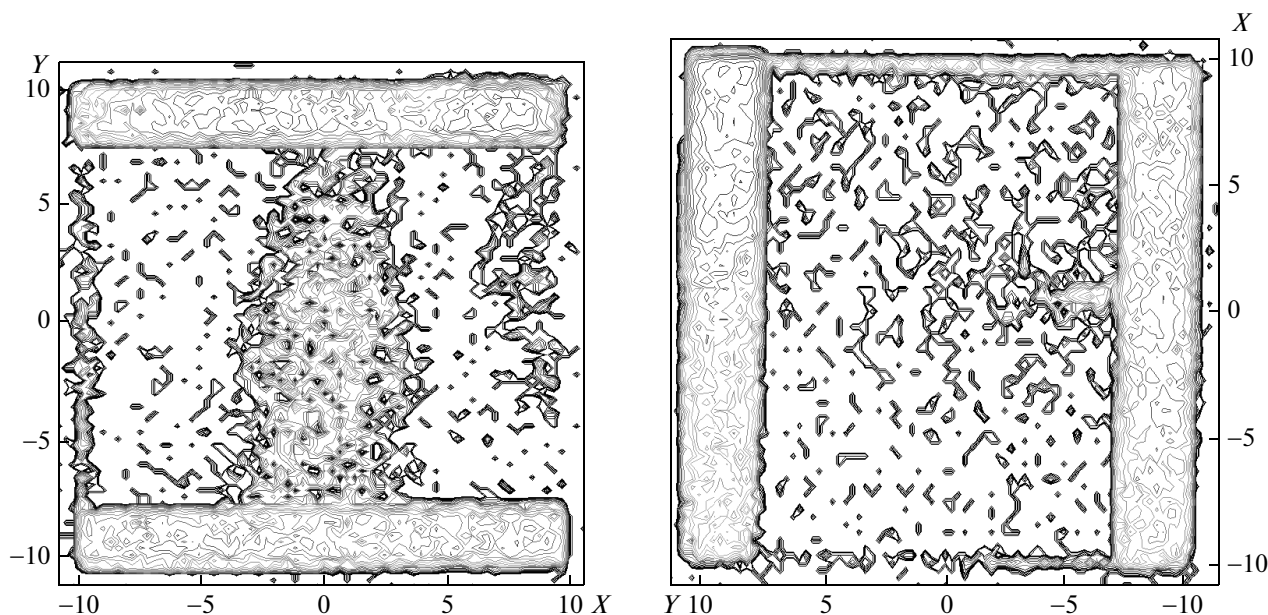


Рис. 15. X–Y-сканирование образца № 1228 на рефлексе (004) с отклонением счетчика импульсов на $\Delta(2\theta) = -0.1^\circ$. При повороте образца на 90° вокруг нормали к поверхности роста интенсивными становятся два других горизонтальных края, а предыдущие становятся слабо заметными

поверхности роста очень велика [4, 5], мы считаем более вероятным увеличение концентрации вакансий при лавинообразном вхождении германия в эпитаксиальный слой. Лавинообразному вхождению германия в решетку слоя могут способствовать небольшие колебания концентрации германия в паровой фазе, заметные на протоколах роста.

Стадия лавинообразного возрастания концентрации вакансий в тонких слоях SiGe не была замечена ранее исследователями по причинам, перечисленным во Введении: малой дифракционной интенсивности от тонкого эпитаксиального слоя и малой равновесной концентрации носителей в кремнии. Поэтому мы использовали непрямые методы для ее обнаружения.

Хорошо известно, что диффузия германия в слоях SiGe ускоряется в присутствии вакансий [18]. В упруго напряженных слоях SiGe на начальных стадиях наблюдалась сверхбыстрая диффузия германия, скорость которой в девять раз больше скорости обычной диффузии [19]. Одним из возможных механизмов увеличения скорости диффузии германия рассматривается повышенная неравновесная концентрация вакансий. Однако диффузия самих вакансий должна происходить в 30–100 раз быстрее диффузии германия, поскольку вблизи вакансии всегда имеется атом, с которым можно поменяться местами, тогда как вблизи германия в опре-

деленный момент времени вакансии может и не быть [20]. Избыточные вакансии, образовавшиеся в слое SiGe, могут диффундировать как на поверхность роста, так и в глубь подложки, точнее, буферного слоя кремния. Поскольку поверхность кристалла лучше принимает вакансии, чем отдает их, часть неравновесных вакансий может выходить на поверхность роста. Так как повышенная концентрация германия наблюдается вблизи гребней волн, расстояние между которыми порядка микрона, вполне разумно допустить, что и повышенная концентрация вакансий также образуется вблизи гребней волн, что и приводит к нивелированию волнистого рельефа при выходе вакансий на поверхность роста. Другая часть вакансий, движущаяся в глубь подложки, может образовывать микропоры в процессе их коагуляции. Такие микропоры действительно наблюдаются в монокристаллах кремния диаметром более 100 мм, в которых преобладающим типом точечных дефектов являются вакансии [21, 22]. В упруго сжатых слоях SiGe вакансии, образовавшиеся в процессе радиационного облучения электронным пучком при 400 кВ, агрегируют в метастабильные цепи [110] в плоскостях {113} до начала их рекомбинации с междоузлиями [23]. В образцах с большей концентрацией вакансий при неравномерном распределении германия по поверхности роста процесс конденсации вакансий в микропоры за время роста покровного слоя кремния

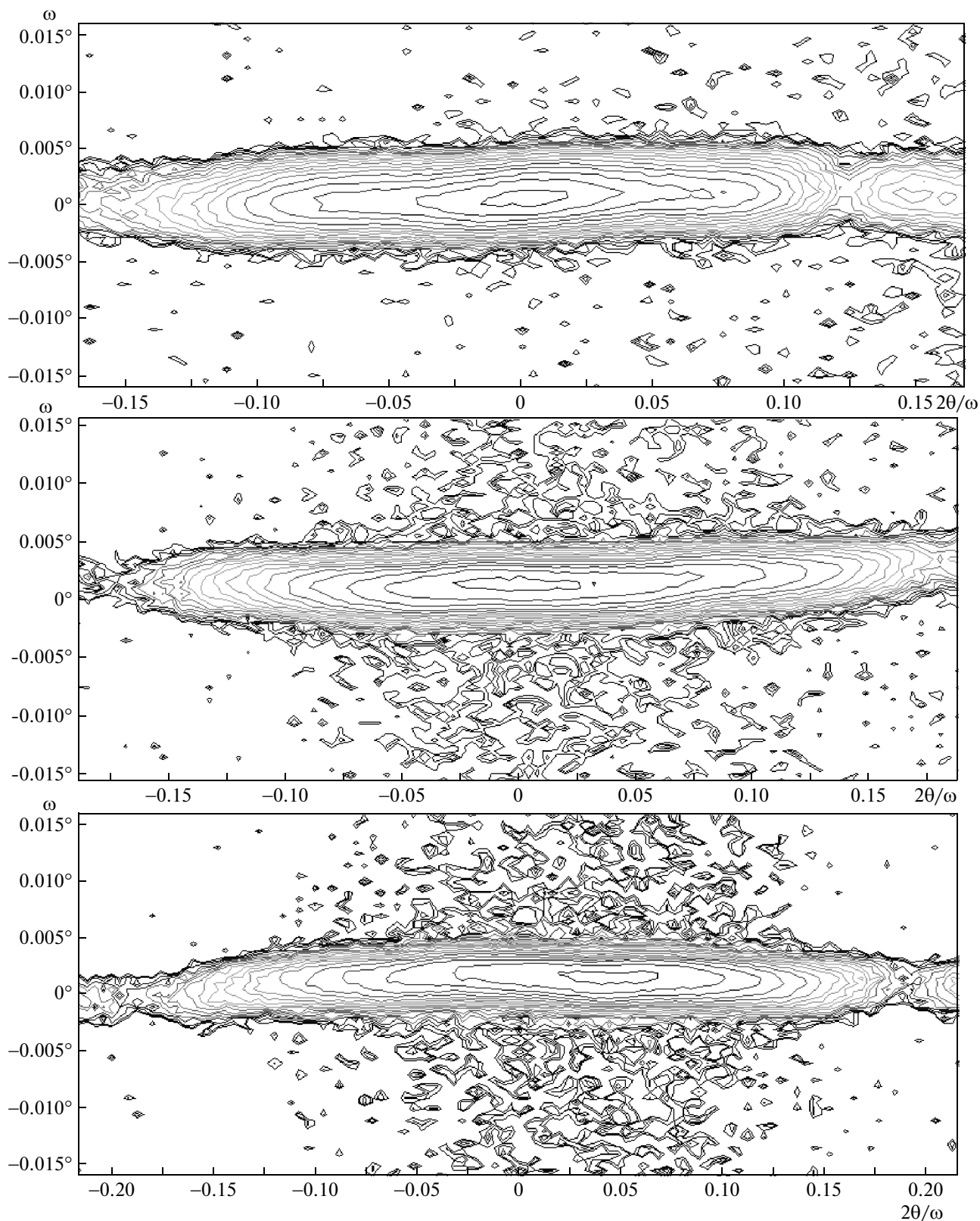


Рис. 16. Возрастающее диффузное рассеяние от слоя SiGe толщиной 60 нм на двумерной картине вблизи рефлекса (004) с увеличением концентрации германия в слое от 6.3% (вверху, образец № 1116) до 11.4% (внизу, образец № 1111). Средняя картина записана на образце № 1109 с концентрацией германия 8.2%

может происходить быстрее, чем в образцах с меньшей концентрацией. По-видимому, одним из следствий этого процесса является изменение квантового выхода люминесценции в таких образцах.

Накопление избыточного германия в адсорбционном слое на стадии его ламинарного вхождения в решетку слоя может приводить к его исчезновению на стадии лавинообразного вхождения, что, в свою очередь, возвращает систему к стадии ламинарного роста. Таким образом, эпитаксиальный слой разбивается на слои с повышенной и пониженной концентрацией германия, что хорошо объясняет появление дополнительных границ в слое SiGe, раздвоение пиков люминесценции, а также сдвиг пика люминесценции в область меньших концентраций германия в тех образцах, в которых области с большей концентрацией германия не люминесцируют. За время роста покровного слоя кремния повышенная диффузия вакансий и германия в значительной мере нивелирует эту слоистость.

По интенсивности диффузного рассеяния в образцах с толщиной слоя SiGe равной 60 нм и концентрацией германия выше 8 % можно оценить процентное содержание дефектных областей в слое. Поскольку диффузное рассеяние составляет несколько десятых процента от интенсивности дифракционного пика SiGe, это соответствует концентрации дефектов около $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Так как дислокации несоответствия в исследованных образцах наблюдаются очень редко и интенсивность диффузного рассеяния не связана напрямую с их концентрацией, наиболее вероятной причиной искажения кристаллических плоскостей слоя SiGe, приводящей к появлению диффузного рассеяния, можно считать конденсацию вакансий с микропоры. Если считать, что каждая вакансия искажает связи в первой координационной сфере, то неравновесная концентрация вакансий должна быть около 10^{19} см^{-3} . Поскольку равновесная концентрация вакансий при комнатной температуре по разным оценкам не превышает 10^{14} см^{-3} [20], следовательно, в процессе роста концентрация вакансий возрастает на пять порядков.

9. ВЫВОДЫ

Исследование морфологических, люминесцентных и структурных свойств напряженных образцов Si(001)/Si_{1-x}Ge_x/Si позволяет сделать вывод о том, что между двумя известными стадиями ответа системы на возрастание упругой энергии несоответствия — искажением плоского фронта роста и

пластической релаксацией напряжений несоответствия с помощью дислокаций — возможна также стадия хрупко-пластической релаксации. Вывод о существовании микротрещин в подложке сделан по раздвоению пика подложки на кривых качания, а также по появлению диффузного рассеяния особой формы, наблюдаемого и на реальной трещине в одном из образцов. Присутствие таких микротрещин, возрастание диффузного рассеяния от слоя SiGe, исчезновение волнистого рельефа, локальная перестройка спектра низкотемпературной фотолюминесценции в различных областях, а также появление дополнительных границ в слое SiGe позволяют сделать вывод о возрастании в процессе роста неравновесной концентрации вакансий на четыре–пять порядков вплоть до 10^{19} см^{-3} с последующей конденсацией этих вакансий в микропоры.

Авторы выражают благодарность В. С. Багаеву за постоянный интерес к работе и ценные замечания, а также сотрудникам Института физики Микроструктур РАН (Нижний Новгород) А. В. Новикову за выращивание структур и М. В. Шалееву за получение снимков АСМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-01233-а, 09-02-01425-а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и гранта Президента РФ в рамках программы поддержки молодых ученых РФ (МК-64564.2010.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bugge, U. Ziemer, M. Sato et al., *J. Cryst. Growth* **183**, 511 (1998).
2. J. C. Bean, *Proc. IEEE* **80**, 571 (1992).
3. S. C. Jain, M. Willander, and H. Maes, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 641 (1996).
4. D. J. Eagleham, E. P. Kvam, D. M. Maher et al., *Phil. Mag. A* **59**, 1059 (1989).
5. E. P. Kvam, D. M. Maher, and C. J. Humphreys, *J. Mater. Res.* **5**, 1900 (1990).
6. Ю. Б. Болховитянов, А. С. Дерябин, А. К. Гутаковский и др., *ФТП* **40**, 324 (2006).
7. J. A. Floro, E. Chason, S. R. Lee et al., *J. Electron. Mat.* **26**, 969 (1997).
8. Т. М. Бурбаев, Е. А. Бобрик, В. А. Курбатов и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 410 (2007).

9. J. Stangl, V. Holy, and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).
10. C. Teichert, *Phys. Rep.* **365**, 335 (2002).
11. В. С. Багаев, В. С. Кривобок, В. П. Мартовицкий и др., *ЖЭТФ* **136**, 1154 (2009).
12. A. Krost, G. Bauer, and J. Woitok, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, ed. by G. Bauer and W. Richter, Springer, Telos (1996), p. 429.
13. C. M. H. Driscoll, A. F. W. Willoughby, J. B. Mullin et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.* № 24, 275 (1975).
14. K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 557 (1992).
15. P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson et al., *Phys. Rev. B* **55**, 2406 (1997).
16. В. П. Мартовицкий, В. И. Козловский, П. И. Кузнецов и др., *ЖЭТФ* **132**, 1379 (2007).
17. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
18. P. Venezuela, G. M. Dalpian, A. J. R. da Silva et al., *Phys. Rev. B* **65**, 193306 (2002).
19. D. B. Aubertine, M. A. Mander, N. Ozguven et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 5027 (2002).
20. P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 289 (1989).
21. M. Itsumi, M. Tomita, and M. Yamawaki, *J. Appl. Phys.* **78**, 1940 (1995).
22. M. Kato, T. Yoshida, Y. Ikeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5597 (1996).
23. L. Fedina, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo et al., *Phys. Rev. B* **61**, 10336 (2000).