

УДК 669.094.54:661:661.668

А.Ю. Журавлєв¹, Н.А. Семёнов¹, В.И. Шеремет¹, Б.М. Широков¹,
А.В. Шиян¹, Г.В. Бокучава², Г.Ш. Дарсавелидзе², Р.И. Чиковани²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

61108, Харьков, ул. Академическая, 1, Украина

¹e-mail: shirokov@kipt.kharkov.ua

²«Сухумский физико-технический институт им. И. Векуа»

0160, Тбилиси, ул. Казбеги, 15, Грузия

²e-mail: sipt@sipt.org

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР Si—Ge НА ПОДЛОЖКАХ Si и Si—Ge

В работе исследовались процессы получения эпитаксиальных структур Si—Ge на подложках Si и Si—Ge методом совместного водородного восстановления тетрахлоридов кремния и германия. Полученные экспериментальные образцы эпитаксиальных структур изучались методами лазерной масс-спектрометрии, микрорентгеноспектрального анализа, растровой микроскопии, ядерно-физическим методом.

Ключевые слова: эпитаксиальная структура, кремний, германий, лазерная масс-спектрометрия.

Введение

Эпитаксиальные пленки Si—Ge на кремниевых и кремний-германиевых подложках в настоящее время привлекают внимание широкого круга исследователей. В сплавах системы Si—Ge имеется возможность плавного регулирования параметра решётки и ширины запрещённой зоны. Успехи в этой области позволили расширить динамический и частотный диапазоны создаваемых приборов [1]. Гетероструктуры на основе Si—Ge успешно используются для создания оптоэлектронных приборов, светодиодов и лазеров [2]. Однако, параметры решеток подложек кремния и осажденных эпитаксиальных слоев из Si—Ge существенно отличаются, что приводит к возникновению дислокаций на границах раздела фаз и, следовательно, к неконтролируемому изменению важных для приборов электрофизических свойств.

Решением проблемы совмещения являются буферные слои на основе

Si_{1-x}Ge_x, позволяющие создавать слои твердого раствора германий-кремний с градиентом концентрации по Ge для релаксации возникающих напряжений.

В настоящей работе исследовались процессы осаждения буферных слоев SiGe с разным содержанием германия на Si и Si—Ge подложках методом совместного водородного восстановления тетрахлоридов кремния и германия.

Методика осаждения

Исследования по нанесению эпитаксиальных Si—Ge слоев проводились на установке для водородного восстановления хлоридов кремния и германия, схема которой приведена на рис. 1.

Установка состоит из реакционной камеры 3. Конструктивно она выполнена в виде полого цилиндра из нержавеющей стали диаметром 150 мм и длиной 600 мм, закреплённой в горизонтальном положении в форкамерах 2. Для защиты от перегрева камера снабжена рубашками

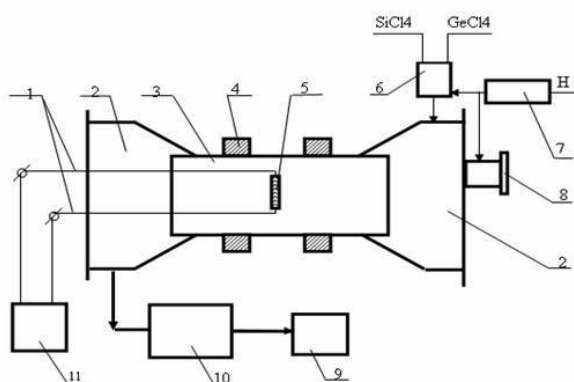


Рис. 1. Схема газовой установки для осаждения кремний-германиевых сплавов: 1 – токовводы нагревателя подложки; 2 – форкамеры; 3 – реакционная камера; 4 – водяное охлаждение; 5 – графитовый контейнер с внутренним нагревателем; 6 – смеситель; 7 – система очистки водорода; 8 – смотровое окно; 9 – вакуумный насос; 10 – система азотных вымораживающих ловушек; 11 – источник электрического питания нагревателя.

водяного охлаждения 4. Левая форкамера закрывается загрузочным фланцем с молибденовыми токовводами, на которых крепится графитовый контейнер 5 с внутренним нагревателем. Питание нагревателя осуществляется от источника 11. На

фланце правой форкамеры имеется смотровое окно 8 для визуального наблюдения за ходом процесса и измерения температуры подложки посредством оптического пирометра. Откачка насосом 9 осуществляется через систему азотных вымораживающих ловушек 10, которые улавливают продукты реакции. Хлориды кремния и германия подавались в смесительную камеру из контейнеров с регулируемыми вентилями. Система формирования газовой смеси включает в себя смеситель 6 и линии подачи отдельных компонентов смеси. Смеситель представляет собой камеру с тремя входными штуцерами и развитым внутренним лабиринтом для перемешивания поступающих газов.

Линия подачи водорода снабжена фильтром очистки 7, включающим азотную вымораживающую ловушку для удаления влаги и патрон с нагреваемой до 873 К медной стружкой для удаления примеси кислорода.

Таблица 1

Микротвёрдость монокристаллических пластин Si и SiGe

образец	Микротвёрдость, кг/мм ²		Плотность дислокаций, см ⁻²	
	Исходный образец	Отжиг при 800 ⁰ С 10ч	Исходный образец	Отжиг при 800 ⁰ С 10ч
Si [111] р	1320	1370	5·10 ³	4·10 ³
Si _{0,99} Ge _{0,01} [111] р	1280	1300	8·10 ³	6·10 ³
Si _{0,98} Ge _{0,02} [111] р	1220	1235	1·10 ⁴	7·10 ³

В качестве подложек использовались монокристаллические пластины из Si и сплавов Si_{1-x}Ge_x (0 < x < 0,1). Монокристаллы кремния и Si—Ge сплавов выращивались методом Чохральского на установке “Редмет”. Из слитков Si и Si—Ge

вырезались диски с заданными размерами, а также образцы в виде пластин для исследования микроструктуры и физических свойств. На образцах выполнены исследования по определению КТР (коэффициент термического расширения),

микротвёрдости (таблица 1), электрофизических характеристик (таблица 2), спектра фотолуминесценции, механических модулей упругости и сдвига, внутрен-

него трения. Монокристаллические диски подвергались механической шлифовке и химической полировке до 14 класса чистоты.

Таблица 2

Электрофизические характеристики Si и SiGe монокристаллических пластин

образец	Концентрация носителей, см ⁻³		Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹		Плотность дислокаций, см ⁻²	
	Исходный образец	Отжиг при 800 ⁰ С 10ч	Исходный образец	Отжиг при 800 ⁰ С 10ч	Исходный образец	Отжиг при 800 ⁰ С 10ч
Si [111] p	1,2·10 ¹⁵	8·10 ¹⁴	0.11·10 ⁻¹	6.2·10 ⁻²	5·10 ³	5·10 ³
Si+1at% Ge [111] p	4·10 ¹⁵	1·10 ¹⁵	1.08·10 ⁻¹	0.29·10 ⁻¹	8·10 ³	8·10 ³
Si+2at% Ge [111] p	3,5·10 ¹⁵	3·10 ¹⁵	0.78·10 ⁻¹	0.69·10 ⁻¹	2·10 ⁴	1·10 ⁴

Нанесение эпитаксиальных слоев требует высокой чистоты поверхности подложки, поэтому перед установкой в камеру она подвергалась химической обработке в смеси азотной, плавиковой и уксусной кислот в соотношении 9:2:4. Для удаления остаточной окисной пленки непосредственно перед нанесением эпитаксиального слоя подложку отжигали в очищенном водороде при 1300 °С в течение 30 минут.

Кинетика процесса газофазного осаждения эпитаксиальных плёнок исследовалась при изменении параметров процесса в следующих пределах: температура подложки 800-1200 °С, отношения SiCl₄/H₂ - 0,002-0,12; GeCl₄/SiCl₄ - 0,05-0,3. Расход водорода изменялся от 40 до 100 л/час, давление в реакционной камере от 3×10² до 3×10³ Па.

Методики исследования

Элементный анализ кремний–германиевых объектов выполнен на промышленном лазерном масс-спек-

трометре ЭМАЛ-2. Масс-спектрометр ЭМАЛ-2 выполнен по классической схеме Маттауха-Герцога [3] с фокусировкой по энергиям и по массам, с использованием лазерно-плазменного источника ионов. Ионно-оптический тракт прибора отъюстирован по методике [4] с применением компенсирующего магнитного поля перед α-щелью. Разрешающая способность прибора составляла M/ΔM > 5000 на изотопах свинца при величинах G, α, β щелей – 0,05, 0,5 и 1,5 мм соответственно, и величине тока отклоняющего магнита – 4,2 А.

Для контроля правильности результатов анализа кремний–германиевых проб использовали стандартный образец кремния (Si 7-(7-11)/60-(5-12)), а также калибровочный кремний–германиевый образец-слиток с содержанием германия 1,2 масс. %. Расчёт концентраций в образцах проводился как с использованием стандартного образца, так и безэталонным способом по балансу составляющих в массовых спектрах путём определения доли ионного тока каждого

элемента из полного ионного тока [5-7]. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали с помощью

растрового электронного микроскопа микроанализатора – РЭММА-200 с использованием методик анализа

Таблица 3

Элементный состав исследуемых образцов

Образцы	Обр. № 1-0	Обр. № 1-01	Обр. №2-1	Обр. №2-5
Эл-ты	вес. %	вес. %	вес. %	вес. %
C	0,0001	0,002	0,005	0,003
O	0,007	0,001	0,035	0,002
Al	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	0,0009	0,0008
Si	остаток	остаток	остаток	остаток
Ge	0,001	1,2	10	16

изображений во вторичных, поглощённых и отражённых электронах [8]. С помощью «вариации глубины фокуса» оценивались размеры морфологических особенностей полученных покрытий. Все измерения

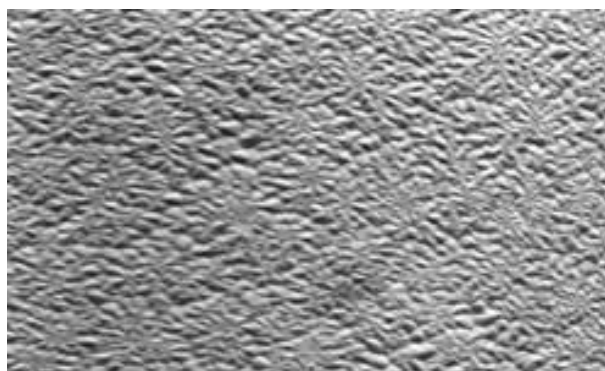


Рис. 2. Морфология поверхности поликристаллической пленки ($\times 450$), обр. № 12-34.

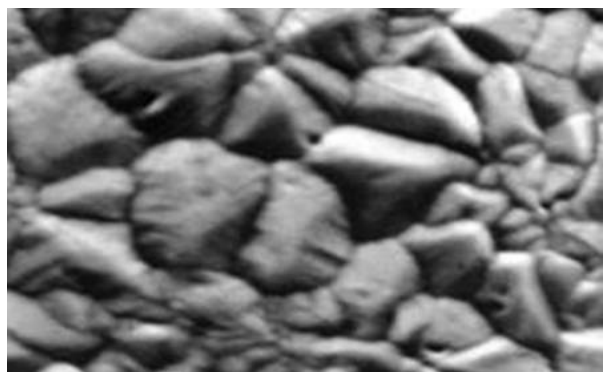


Рис. 2а. Морфология поверхности поликристаллической пленки ($\times 4500$), обр. № 12-34.

проводились с учётом коррекции угла наклона образца, а использование тест-

объектов позволило контролировать и свести к минимуму искажения изображения [9-11]. Морфологию изучали во всём диапазоне получаемых концентраций и фазового состава. Наиболее характерные изображения поверхности представлены на рис. 2 и рис. 3 соответственно.

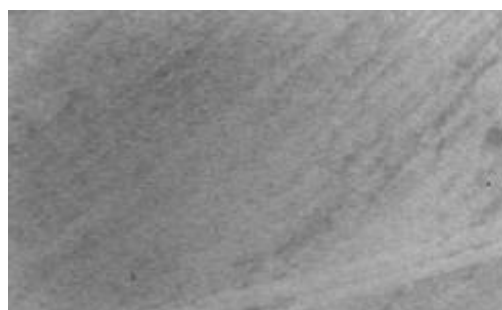


Рис. 3. Поверхность эпитаксиальной пленки ($\times 4100$), обр. № 2-5.

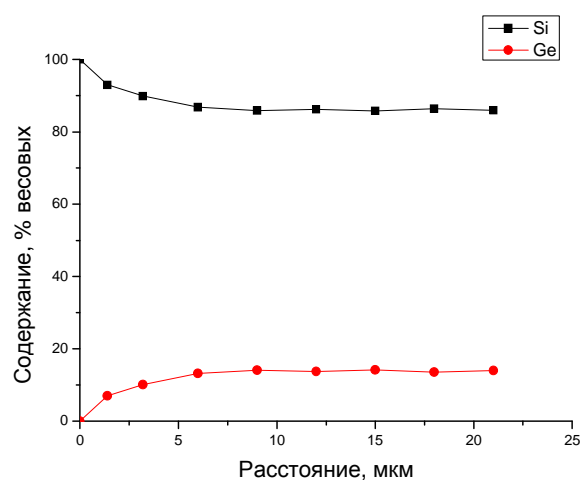


Рис. 4. Распределение элементов в образце № 2-5.

Микрорентгеноспектральные исследования распределения элементов по глубине слоев на тонких образцах ($\leq 5\mu\text{м}$) проводили на "косых" металлографических шлифах [12] с учетом глубины образования области генерации характеристического рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовались многослойные пленочные структуры чистых элементов (стандарты), образцы сплавов с известным составом и стехиометрические соединения. На рис. 4 представлено распределение элементов по толщине Si-Ge пленки (обр. № 2-5).

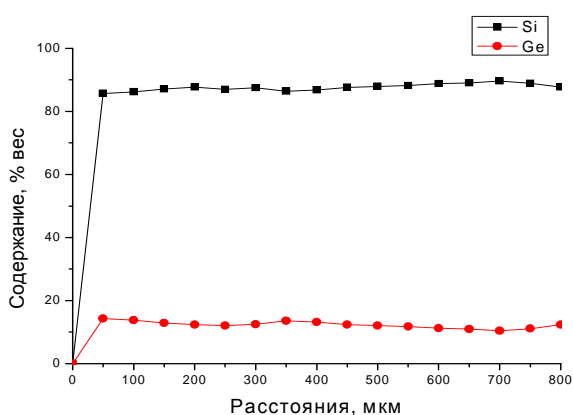


Рис. 5. Распределение элементов по поверхности образца № 2-5.

С помощью методики "вариации ускоряющего напряжения" [11] и пленочных стандартов известной толщины

оценивались толщины эпитаксиальных и поликристаллических пленок при анализе состава поверхности. На рис. 5 представлено распределение элементов по поверхности Si-Ge пленки (обр. № 2-5), (усреднение состава по 5 зонам на поверхности образца).

Определение концентрации германия в образцах проводилось ядерно-физическим методом на комплексе «Сокол» по регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого ускоренными протонами. Результаты измерений показывают, что содержание германия в полученных конденсатах кремний-германиевых сплавов находится в пределах 3 – 30 ат. %.

Выводы

Методом термического водородного восстановления из хлоридов Si и Ge получены экспериментальные образцы эпитаксиальных структур Si и Si-Ge на монокристаллических подложках Si и Si-Ge.

Ядерно-физическим методом, а также методами микрорентгеноспектрального анализа и лазерной масс-спектрометрии (ЭМАЛ) исследован состав и распределение основных (Si, Ge) элементов в эпитаксиальных пленках.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hermann G. Grimmeiss. Silicon-germanium - a promise into the future // Фізика і техніка напівпровідників. – 1999. – Т 33, вып 9. – С. 1032–1034.
2. Красильник. З.Ф. Полупроводниковые наноструктуры: оптические свойства и применения // Известия академии наук, серия физическая. – 2001. – Т. 65, №2. – С. 168–170.
3. Борискин А.И., Еременко В.М., Лялько И.С., Брюханов А.С., Смиян О.Д., Быковский Ю.А. Аналитические и аппаратурные характеристики прибора ЭМАЛ-2. Приборы и системы управления, 1983, № 1, С. 26-29.
4. Білоусов В.И., Ковалев И.Д., Потапов А.М., Черняков С.В. Влияние юстировки масс-спектрометра ЭМАЛ-2 на правильность и воспроизводимость результатов анализа // Высокочистые вещества. 1994, № 3, С. 121-128.
5. Рамендик Г.И. Правильность и воспроизводимость масс-спектрометрического анализа геологических образцов и

- лунного грунта // Журнал аналитической химии, 1977, вып. 10, С. 1990-1998.
6. Быковский Ю.А., Тимошин В.Т., Лаптев И.Д., Потапова В.И. Исследование зональности и секториальности природных кристаллов методом лазерной масс-спектрометрии // Высокочистые вещества, 1987, №1, с. 218-223.
 7. Рамендик Г.И., Крючкова О.И., Тюрин Д.А., Гронская С.И. Методика масс-спектрометрического анализа пород и минералов с использованием внутреннего стандарта // Журнал аналитической химии, 1988, вып. 7, С. 1177-1183.
 8. Ньюбэри Д. Формирование изображения в растровом электронном микроскопе. Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Мир, 1978, С. 113 – 169.
 9. Everhart T.E., Wells O.C., Oatly C.W., J. Electron. Control, 7, 97 (1959), P. 323.
 10. Duncumb P., in: Proc. EMAG, Conference Series # 10, Institute of Physics, London 1971, P. 132.
 11. Reed S.J.B., J. Phys. D., 4, 1910 (1971).
 12. Приборы и методы физического металловедения. Под ред. Вейнберга. Вып. 1, М.: Мир, 1973, с. 216 – 217.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

A.U. Zhuravlyov¹, N.A. Semenov¹, V.I. Sheremet¹, B.M. Shirokov¹,
A.V. Shiyan¹, G.V. Bokuchava², G.Sh. Darsavelidze², R.I. Chikovani²

¹National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology”

Akademicheskaya Str., 1

61008 Kharkiv, Ukraine

²«Ilia Vekua Sukhumi Institute of Physics and Technology »

Kazbegi ave. 15, 0160, Tbilisi, Georgia

INVESTIGATION OF PROCESSES OF OBTAINING AND SOME ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF EPITAXIAL STRUCTURES Si-Ge ON Si and Si-Ge SUBSTRATE

In the present study we investigated the processes of obtaining epitaxial layers Si-Ge on Si and Si-Ge substrate by hydrogen reduction of silicon tetrachloride and germanium. The experimental samples of the epitaxial structures have been studied by laser mass spectrometry, electron microprobe analysis, scanning microscopy, nuclear-physical method.

Key words: epitaxial layers, silicon tetrachloride, germanium, laser mass spectrometry.

О.Ю. Журавльов¹, М.А. Семенов¹, В.І. Шеремет¹,
Б.М. Широков¹, О.В. Шиян¹, Г.В. Бокучава²,
Г.Ш. Дарсавелідзе², Р.І. Чіковані²

¹Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
61108, Харків, вул. Академічна, 1, Україна

²«Сухумський фізико-технічний інститут ім. І. Векуа»
0160, Тбілісі, вул. Казбегі, 15, Грузія

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ І ДЕЯКІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПІТАКСІЙНИХ СТРУКТУР Si-Ge НА ПІДКЛАДЦІ Si та Si-Ge

У роботі досліджувалися процеси отримання епітаксійних структур Si-Ge на підкладках Si і Si-Ge методом спільного водневого відновлення тетрахлориду кремнію і германію. Отримані експериментальні зразки епітаксійних структур вивчалися методами лазерної мас-спектрометрії, мікрорентгеноспектрального аналізу, растрової мікроскопії, ядерно-фізичним методом.

Ключові слова: епітаксійна структура, кремній, германій, лазерна мас-спектрометрія.