

СВЕРХРЕШЕТКИ Ge—Ge_{1-x}Si_x, ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРИДНЫМ МЕТОДОМ

О. А. Кузнецов, Л. К. Орлов,¹ Ю. Н. Дроздов, В. М. Воротынцев,²
М. Г. Мильвидский,³ В. И. Вдовин,³ Р. Карлес,⁴ Г. Ланда⁴

Научно-исследовательский физико-технический институт при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского, 603600, Нижний Новгород, Россия

² Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

³ Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

³ Государственный институт редких металлов, Москва, Россия

⁴ Университет им. П. Сабатье, Тулуза, Франция

(Получена 29 октября 1992 г. Принята к печати 13 ноября 1992 г.)

Впервые приводятся полученные методом просвечивающей электронной микроскопии снимки сечения напряженной сверхрешетки (СР) Ge—Ge_{1-x}Si_x, выращенной гидридным методом. Выявлен характер распределения дефектов, снимающих упругое воздействие подложки Ge на периодическую структуру. Рентгенодифракционным методом прослежен характер зависимости упругой аккомодации в гетерослоях от их состава и толщины. Обнаружено, что упругие напряжения в приповерхностных слоях сверхрешетки оказывают существенное влияние на спектры электроотражения (ЭО) света в видимом диапазоне частот, приводя к сдвигу и расщеплению спектральных линий. Высокое качество выращенных СР обуславливает возможность наблюдения дублетов в спектрах комбинационного рассеяния света, что также отмечается нами впервые.

Гетероструктуры на основе Si, Ge и их твердых растворов в последние годы вызывают повышенный интерес. Введение в кремниевую структуру гетероэпитаксиальных слоев Ge и Ge_{1-x}Si_x в различной их комбинации друг с другом и слоями Si, а также реализация сверхрешеток (СР) Si(Ge)—Si_{1-x}Ge_x с $x = 0—1$ существенно расширяют спектральный и динамический диапазоны использования традиционных кремниевых и германиевых приборов, применяемых в устройствах СВЧ, микро- и оптоэлектроники [¹]. На базе данных гетеросистем интенсивно ведутся работы по исследованию свойств принципиально новых элементов, таких как резонансно-тунNELьные диоды [²], полевые транзисторы с 2D-газом носителей заряда в каналах структуры [³] и др.

Основные группы исследователей, активно работающие в области технологии и приложений в микроэлектронике гетероструктур и СР на основе Si, Ge и их твердых растворов, используют метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Данный метод с прецизионной точностью позволяет реализовать структуры, в частности СР, со сверхмалыми (до 0.5—1 нм) толщинами слоев, перекрываая при этом по x весь диапазон от 0 до 1. При использовании газового метода для выращивания Ge—Si систем наибольшие успехи достигнуты нами в гидридной технологии осаждения супертонких слоев Ge и Ge_{1-x}Si_x с $x < 0.2$, что позволило на подложках Ge [111] не только реализовать квантовые сверхрешетки Ge—Ge_{1-x}Si_x с периодом $d > 10$ нм, но и провести их селективное легирование [⁴]. При этом на данных структурах впервые в системе Ge—Si удалось наблюдать целый ряд квантовых эффектов, в том числе квантовый эффект Холла [⁵], что

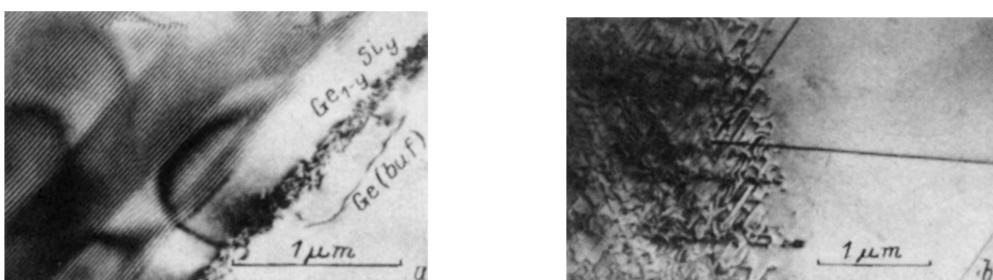


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок сечения CPGe—Ge_{0.87}Si_{0.13} с периодом 50 нм, выращенной на подложке Ge [111] через буферные слои Ge и Ge_{0.94}Si_{0.06}: а — общий вид косого шлифа структуры, б — граница гетероперехода буферный слой Ge—буферный слой Ge_{0.94}Si_{0.06} на косом шлифе.

лишний раз указывает на высокие потенциальные возможности развивающегося гидридного метода эпитаксии.

В настоящей работе впервые представлены результаты структурных исследований CP Ge—Ge_{1-x}Si_x, полученных гидридным методом эпитаксии при нормальном давлении в реакторе. В процессе работы применялись методы рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, характеристического рентгеновского излучения, оже- и масс-спектрометрии. Упругие деформации в слоях СР изучались методами комбинационного рассеяния света и электроотражения (ЭО) света от поверхности полупроводника.

Выращенные гетероструктуры имели зеркально-гладкую поверхность с неизначительным ($10^2 + 10^4$) числом дефектов на 1 см². Отдельные слои толщиной более 5 нм выявлялись при проведении электронно-микроскопических исследований как на сколах структуры, так и на косых шлифах. Снимок косого шлифа одной из таких гетероструктур, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии, приведен на рис. 1, а. Здесь отчетливо выявлена как СР Ge—Ge_{1-x}Si_x с параметрами: периодом $d = 25$ нм, числом периодов $n = 90$, $x = 0.2$, так и буферные слои Ge и Ge_{1-y}Si_y ($y = \bar{x} = 0.1$) между подложкой и СР. Здесь \bar{x} — среднее по периоду содержание кремния в СР.

Наиболее информативным методом, позволяющим не только контролировать по изменению периода атомной решетки содержание Si в слоях гетероструктуры, но и определять период СР, является метод рентгеновской дифракции. В качестве примера на рис. 2 представлена дифрактограмма для изображенного на рис. 1, а образца, снятая в окрестности дифракционного максимума Ge (333) и содержащая серию сателлитных пиков, обусловленных наличием дополнительного периода в системе. Вертикальными полосами здесь показаны рассчитанные интенсивности максимумов спектра для СР с потенциалом прямоугольной формы. Нужно отметить, что именно этим методом было показано, что с помощью гидридной технологии удается стабильно получать многослойные (до 800 слоев) гетероэпитаксиальные структуры Ge—Ge_{1-x}Si_x с периодом до 5 нм. Асимметрия пиков 1, 2 на рис. 2 связана с модуляцией межплоскостных расстояний в СР за счет разности постоянных решеток в слоях Ge и Ge—Ge_{1-x}Si_x. Небольшое число сателлитов, наблюдаемое на данной дифрактограмме, связано с неидеальностью используемых твердых растворов. Сопоставление амплитуды пиков на рис. 2 с амплитудами фурье-гармоник указывает на достаточную резкость гетерограниц периодической структуры, что подтверждается также методами оже- и масс-спектрометрии.

Гетеросистемы и СР на основе Ge, Si и их твердых растворов являются наиболее характерными представителями нового класса многослойных гетероструктур с сильнонапряженными слоями. Внутренние упругие напряжения для образцов СР с периодом 8—50 нм, общей толщиной 1—3 мкм и средним со-

длжанием Si $x = 0.01 - 0.1$ составляют, согласно численным оценкам и по данным рентгеноструктурного анализа, величину $\sim 10^3 - 10^4$ кбар.

Наличие значительных упругих напряжений в слоях СР не приводит, однако, к заметным нарушениям ее морфологии, что следует, например, из рис. 1, a. Нарушение кристаллической структуры, связанное с появлением в системе пластической деформации, возникает лишь на границе гетероперехода германиевый подслой—буфер $Ge_{1-y}Si_y$. Зона дислокаций несоответствия (ДН), формируемая в основном в более мягком подслое Ge, образует достаточно резкую границу с буфером (рис. 1, b). В глубине буфера сетка ДН не возникает, хотя вблизи границы СР—буфер возможно появление кластеров — дефектов дислокационного типа, не связанных с указанной выше сеткой ДН. Процентное содержание Si в буфере выбиралось нами в большинстве случаев равным среднему содержанию кремния в СР, поэтому ДН на границе СР—буфер не образуются и СР имеет высокое кристаллическое совершенство.

Гомоморфный рост структуры при толщинах СР, меньших критической, предполагает отсутствие упругих деформаций в слоях Ge. Деформация слоев твердого раствора в СР (радиальное растяжение в плоскости роста) задается разницей постоянных решеток материалов гетеросистемы. При достижении гетероэпитаксиальным слоем твердого раствора (в качестве такового может выступать и многослойная структура, в том числе СР) критической толщины упругая деформация в нем частично снимается за счет появления на границе пленка—подложка пластической деформации. Значения упругой деформации в слоях твердого раствора и величина пластической деформации определяются рентгенодифракционным методом по изменению межплоскостных расстояний в слое (структуре) относительно подложки. Полученная этим методом экспериментальная зависимость доли упругой деформации $\varepsilon_e / \varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 = (a - a_0) / a_0$) от произведения толщины (h) гетероэпитаксиального слоя $Ge_{1-y}Si_y$ на концентрацию Si в нем (в случае СР выбирается среднее значение \bar{x} в структуре) приведена на рис. 3. Здесь a — постоянная решетки напряженного гетероэпитаксиального слоя твердого раствора, a_0 — постоянная решетки подложки. Видно, что в широкой области значений $yh > 0.2$ доля упругой деформации γ остается на некотором стабильном уровне около 20—30%. Это позволяет в условиях пластической деформации (область закритической толщины) прогнозировать значение периода решетки в плоскости слоя a_1 и использовать его в качестве буфера для других слоев. При этом верхний слой по отношению к нижележащему может быть упруго растянут в плоскости ($a_2 < a_1$), упруго сжат ($a_2 > a_1$), либо находиться в ненапряженном состоянии ($a_2 = a_1$). Последняя ситуация, где в качестве верхнего слоя выбрана СР $Ge - Ge_{1-x}Si_x$, имеет место, в частности, в структуре, изображенной на рис. 1, a.

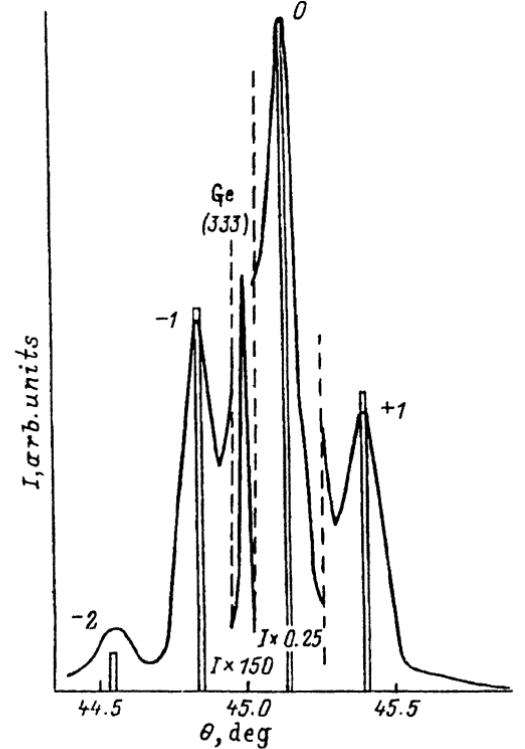


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма от СР, изображенной на рис. 1.

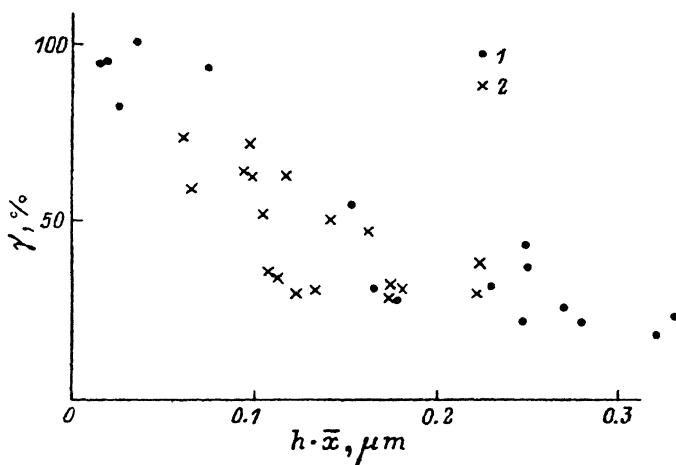


Рис. 3. Зависимость величины упругой деформации гетероструктуры от произведения ее толщины на среднее содержание Si в гетероструктурах: $\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y/\text{Ge}$ (1) и CP ($\text{Ge}-\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$)/ Ge (2). Температура роста $T = 600^\circ\text{C}$.

Кристаллическое совершенство полупроводника часто оценивается по эффективности канализирования в нем протонов высоких энергий. Нами использован одифицированный вариант этого метода, заключающийся в регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами высоких энергий (до 150 кэВ), при канализировании их вдоль плоскостей (111) и (110) на глубину ~ 1 мкм. Характерные кривые качания, снятые от поверхности достаточно толстого (~ 3 мкм) эпитаксиального слоя твердого раствора $\text{Ge}_{0.87}\text{Si}_{0.13}$ и от CP $\text{Ge}-\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с $d = 9$ и 45 нм, приведены на рис. 4. Величины отношений $\chi_{[lmn]} = \bar{N}/N_{[lmn]}$, где \bar{N} — интенсивность возбуждаемого излучения от неориентированного кристалла, $N_{[lmn]}$ — интенсивность излучения при ориентации вдоль кристаллографической оси $[l,m,n]$ как для указанных выше гетеросистем, так и для отдельных гомоэпитаксиальных слоев Ge, менялись в пределах (0.16—0.2) для $\chi_{[111]}$ и (0.11—0.15) для $\chi_{[110]}$. Проведенные эксперименты указывают

на достаточно высокое совершенство структуры, исследуемых образцов и на слабое влияние деформации слоев в CP на форму каналов в ее кристаллической структуре.

Важную информацию о структуре и свойствах приповерхностных слоев кристалла дают оптические методы исследования. Для гетероструктур на основе Ge наиболее эффективными являются методы электроотражения и комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющие проводить зондирование поверхности, так как глубина проникновения света в полупроводник в диапазоне длин волн $\lambda = 0.6—0.4$

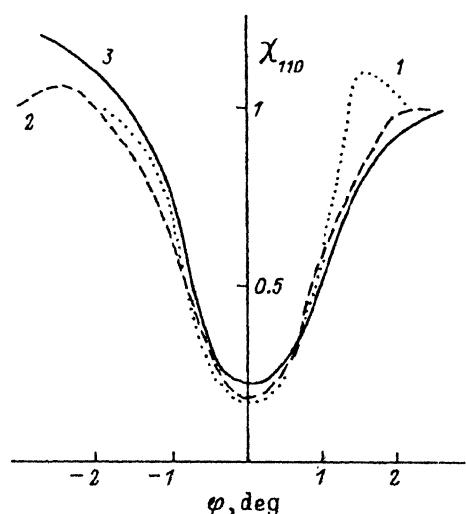


Рис. 4. Кривые качания при канализировании пучка протонов вдоль плоскости (110) эпитаксиального слоя $\text{Ge}_{0.87}\text{Si}_{0.13}$ (1), CP $\text{Ge}-\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ ($d = 9$ нм) (2) и CP $\text{Ge}-\text{Ge}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ ($d = 45$ нм) (3).

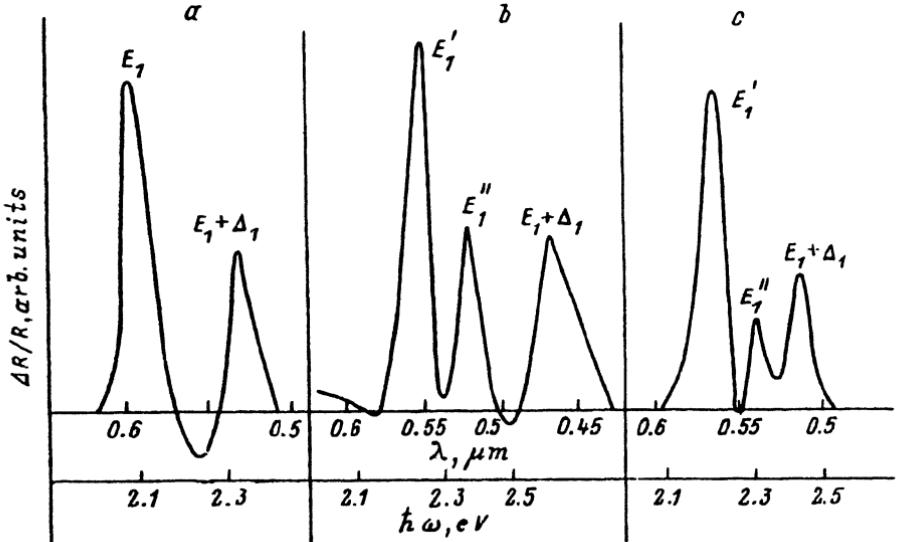


Рис. 5. Спектры электроотражения света для слоев: *a* — гомоэпитаксиального Ge толщиной 3 мкм, *b* — Ge толщиной 15 нм, выращенного на буфере Ge_{0.85}Si_{0.15} (2 мкм), *c* — Ge толщиной 30 нм, выращенного на СР, Ge—Ge_{0.88}Si_{0.12} с *d* = 28 нм и общей толщиной 2.5 мкм.

мкм составляет 10—30 нм. Спектры ЭО света от поверхности СР Ge—Ge_{1-x}Si_x детально анализировались в работах [6, 7]. В ближней инфракрасной области спектральные зависимости имеют многорезонансный вид, обусловленный как отражением света от различных слоев СР, так и расщеплением резонансных линий вследствие расщепления дырочных подзон при деформации. Здесь мы впервые сообщаем о наблюдении расщепления спектральных линий в диапазоне частот видимого света.

В диапазоне 2.0—2.4 эВ в спектрах ЭО света от поверхности эпитаксиальных слоев Ge и твердого раствора Ge_{1-x}Si_x содержатся характерные резонансные особенности, связанные с межзонными электронными переходами в критических точках зоны Брилюзона с энергиями E_1 и $E_1 + \Delta_1$ (рис. 5, *a*).

В гетероэпитаксиальных напряженных слоях Ge, выращенных на буферных слоях твердого раствора Ge_{1-y}Si_y, при наличии пластической деформации между буфером и подложкой важную роль играют упругие напряжения. В качестве примера на рис. 5 приведены спектры ЭО света от поверхности гетероэпитаксиальных слоев Ge (15 и 30 нм соответственно), выращенных на подложках Ge [111] через буферный слой твердого раствора Ge_{0.85}Si_{0.15} толщиной ~2 мкм (рис. 5, *b*) и через СР Ge—Ge_{0.88}Si_{0.12} с периодом *d* = 28 нм, *x* = 0.06 и *n* = 90 (рис. 5, *c*). Как видно из рис. 5, упрутое воздействие буфера на тонкий слой Ge проявляется не только в сдвиге резонансных пиков в более коротковолновую область спектра, но и в расщеплении резонансных линий. Характерный сдвиг пика E_1 , обусловленный радиальной вдоль плоскости слоев деформацией, составляет величину ~0.1 эВ. Расщепление основной спектральной линии ($E_1 - E_1'$) связано вероятнее всего с расщеплением *l* и *h* подзон валентной зоны и составляет для разных образцов величину 0.1—0.2 эВ. Деформационный сдвиг *l* и *h* дырочных подзон напряженного слоя Ge описывается в рассматриваемой ситуации соотношениями [8]

$$\Delta E_v^h = \Delta_0/3 - 0.5\delta E_v^{lh}; \quad \delta E_v^{lh} = 6(\varepsilon_i - \varepsilon_{\perp});$$

$$\Delta E_v' = -\Delta_0/6 + \frac{1}{4}\delta E_v^{lh} + \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_v^{lh} + (3\delta E_v^{lh}/2)^2]^{0.5}.$$

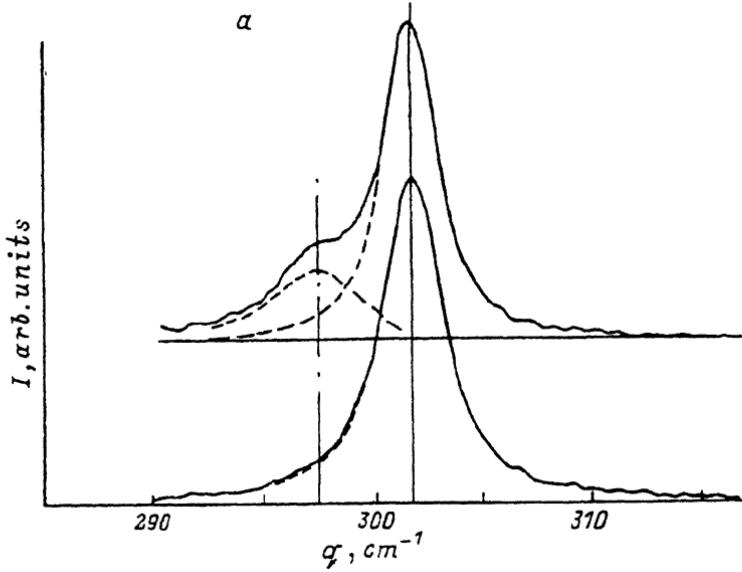


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света от поверхности СР Ge—Ge_{0.87}Si_{0.13} в области линий, соответствующих связям Ge—Ge (a, b) и Ge—Si (c). a — T = 300 К, длины волн возбуждения $\lambda = 647.1$ нм (верхний спектр) и 514.5 нм (нижний); вертикальные линии соответствуют волновым числам q , см^{-1} : 297.5 и 301.9. b, c — T = 77 К, $\lambda = 647.1$ нм; отмеченные стрелками линии соответствуют значениям q , см^{-1} : b — 300.2 и 304.6, c — 380 (рэлеевская линия), 389 и 397.

Здесь $\Delta_0 = 0.28$ эВ — величина спин-орбитального расщепления в отсутствии деформации. Зная ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} , можно рассчитать энергию расщепления дырочных подзон в приповерхностном слое Ge и, наоборот, по ΔE_{ν}^{lh} можно оценить значения компонент тензора упругой деформации. В нашем случае, однако, даже при максимальном значении деформации в слоях Ge $\epsilon_{\parallel} \approx -0.007$, $\epsilon_{\perp} \approx 0.003$, согласно [8], имеем $\Delta E_{\nu}^{lh} = \Delta E_{\nu}^h - \Delta E_{\nu}^l = 0.05$ эВ, что существенно меньше наблюдаемой (см. рис. 5) энергии расщепления. Увеличение энергии расщепления уровней возможно связано с квантованием дырочного спектра. В данных СР l -подзона по сравнению с h -подзоной имеет существенно более легкую массу поперек плоскости слоев Ge в структуре (в 8 раз), что и обеспечивает наблюдаемое расщепление соответствующих спектральных линий. Однако форма потенциальной ямы в приповерхностном слое Ge непредсказуема из-за влияния поверхностных состояний, поэтому оценить сдвиг квантовых уровней в яме в данной ситуации не представляется возможным.

Более информативным для анализа приповерхностных слоев СР является метод комбинационного рассеяния света. Изучение спектров КРС образца СР Ge—Ge_{0.87}Si_{0.13} с $d_{\text{Ge}} = 30$ нм, $d_{\text{GeSi}} = 20$ нм и $n = 90$ проводилось при $T = 77$ и 300 К с использованием аргонового и ксенонового лазеров, имеющих длину волн возбуждения (λ_1, λ_2) 514.5 и 647.1 нм соответственно. На данных длинах волн Ge и твердые растворы Ge_{1-x}Si_x характеризуются сильным поглощением излучения. Значения рамановской толщины $\delta = 1/2\alpha$, где α — коэффициент поглощения, равный для Ge $\delta_1 = 8.4$ нм на длине волны возбуждения λ_1 и 37.4 нм при λ_2 . Соответственно для Ge_{1-x}Si_x ($x = 0.13$) имеем $\delta_2 = 9.6$ нм при λ_1 и 43 нм при λ_2 . Знания δ_1 и δ_2 позволяют оценить отношение интенсивностей рассеянного излучения от двух верхних слоев СР: $\frac{I_{\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x}}{I_{\text{Ge}}} = \exp(-d_1/\delta_1) \approx 0.04$ (при λ_1) и 0.6 (при λ_2).

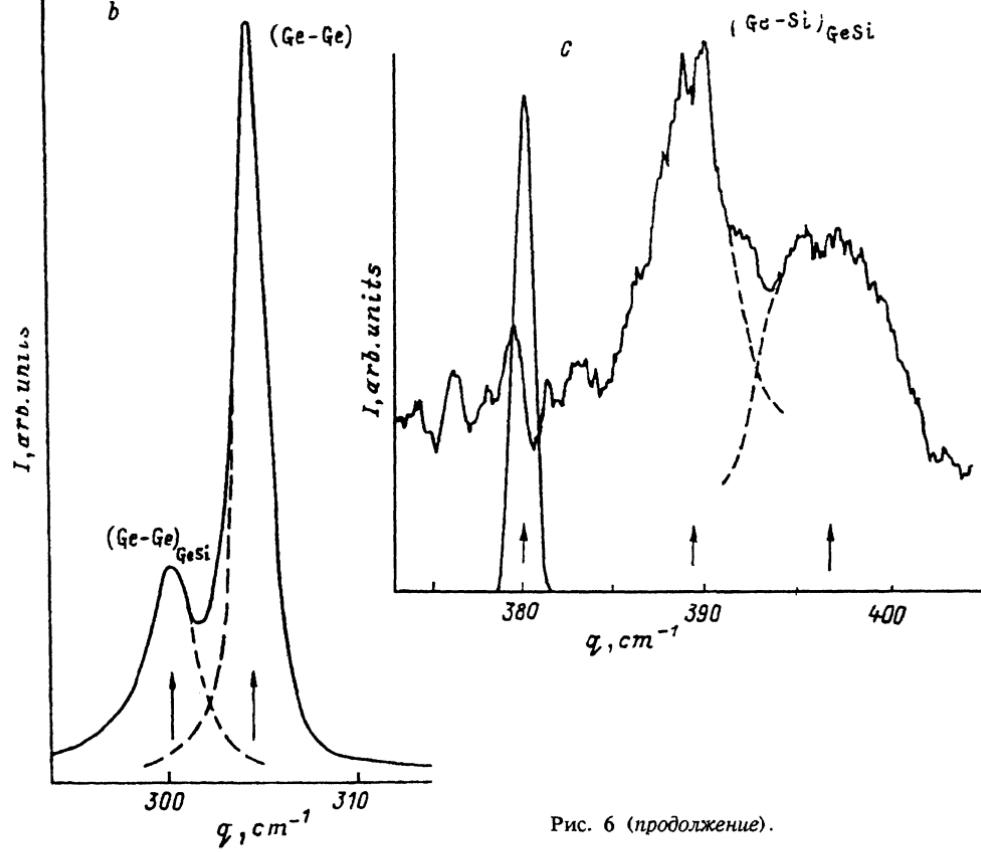


Рис. 6 (продолжение).

На рис. 6 показаны спектральные линии, соответствующие связям Ge—Ge и связям Ge—Si при $T = 300$ и 77 К для двух длин волн. При $\lambda = 647.1$ нм рамановская длина превышает толщину слоя Ge и колебания, соответствующие связям Ge—Ge в слое $Ge_{0.87}Si_{0.13}$, проявляются в виде плеча на спектральной кривой при комнатной температуре и в виде отдельного пика при 77 К. Расщепление линии Ge—Ge, связанное с наложением спектральных кривых рассеянного излучения от двух верхних слоев, указывает на слабое размытие гетерограницы между слоями СР. Из разницы между значениями частот ω , соответствующих связям Ge—Ge в чистом ненапряженном Ge и в слое $Ge_{1-x}Si_x$ -СР $\Delta\omega(x) = -3.8 \pm 0.2$ см $^{-1}$ при $T = 300$ К, можно определить x в твердом растворе. Исходя из известного соотношения [9] $\Delta\omega_{Ge-Ge}(x) = -35x$, в нашем случае имеем $x_{raman} = 0.11 \pm 0.01$, что довольно хорошо согласуется с данными рентгеновских измерений ($x = 0.13$). Небольшое несоответствие вероятнее всего связано с неучетом упругих деформаций в слое $Ge_{1-x}Si_x$.

Частота оптического фонона в верхнем слое германия смешена при $T = 300$ К на 0.6 ± 0.2 см $^{-1}$, что обусловлено существованием в этом слое упругих напряжений. Линейное изменение частоты, связанное с решеточной деформацией ε_{xx} , может быть рассчитано с использованием значений упругих констант и фононного деформационного потенциала в Ge. Для системы $Ge_{1-x}Si_x$ /Ge имеем $(\Delta\omega_{10})_{Ge} = -0.5 \cdot 10^3 \varepsilon_{xx}$, откуда, замечая, что $\Delta\omega_{10} = 0.6 \pm 0.2$ см $^{-1}$, получаем $\varepsilon_{xx} = (-1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$, что совпадает с данными рентгеноструктурного анализа.

Линии, обусловленные колебаниями связей Ge—Si, группируются в окрестности 390 см $^{-1}$. Особенностью исследуемой СР является выбор состава твердого

раствора в слоях $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ -CP вблизи 13 ат%. Линии КРС таких сплавов, соответствующие колебательным связям Ge—Si, испытывают расщепление [10]. В зависимости от состава твердого раствора в ту или иную сторону меняется форма дублета, энергия расщепления при этом сохраняется постоянной. Аналогичное расщепление спектральной линии Ge—Si наблюдается и в спектрах КРС слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ в CP (рис. 6, с). Нужно отметить, что среднее положение дублета хорошо коррелирует с известными данными по твердым растворам, описываемыми соотношением $\omega_{\text{Ge-Si}} = 386 + 53x$ при $T = 300$ К и $390 + 53x$ при 77 К, подтверждая значение $x = 0.13$ в слоях $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ -CP.

Впервые проведенное нами выявление дублетов спектральных линий Ge—Ge и Ge—Si в CP $\text{Ge}-\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ указывает на достаточно высокое качество структур. Несовершенство гетерограниц, возможное вследствие таких факторов как межслоевая диффузия атомов Si, сегрегация, расплывание газового пакета вследствие конечного времени срабатывания заслонок, перекрывающих газовые потоки, и наличие турбулентных явлений, приводит к уширению спектральных линий, но никак не к появлению дополнительных резонансных пиков в спектрах КРС.

В заключение авторы выражают благодарность В. К. Васильеву за снятие спектров характеристического рентгеновского излучения и Б. А. Аронзону за содействие в проведении измерений комбинационного рассеяния света в Тулусском университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. -C. Jain, W. Hayes. Semicond. Sci. Techn., 6, 547 (1991).
- [2] D. C. Houghton, H. C. Liu, D. Londheer, M. Buchanan, D'Iorio. Quantum well and superlattice physics, 943, 65 (1988).
- [3] E. Murakami, H. Etoh, K. Nakagawa, M. Miyao. Japan. J. Appl. Phys., 29, L1059 (1990).
- [4] Л. К. Орлов, О. А. Кузнецов, Р. А. Рубцова, А. Л. Чернов, В. И. Гавриленко, О. А. Миронов, В. В. Никаноров, И. Ю. Скрылев, С. В. Чистяков. ЖЭТФ, 98, 1028 (1990).
- [5] О. А. Кузнецов, Л. К. Орлов, Р. А. Рубцова, А. Л. Чернов, Ю. Г. Арапов, Н. А. Городилов, Г. Л. Штрапенин. Письма ЖЭТФ, 54, 351 (1991).
- [6] Л. К. Орлов, О. А. Кузнецов, Ю. Н. Дроздов. ФТП, 20, 118 (1986).
- [7] Л. К. Орлов, О. А. Кузнецов, Ю. Н. Дроздов, ФТП, 21, 1962 (1987).
- [8] Л. К. Орлов, О. А. Кузнецов, Ю. Н. Дроздов, Р. А. Рубцова, Ю. А. Романов, А. Л. Чернов. ФТГ, 32, 1993 (1990).
- [9] W. J. Baea. Sol. St. Commun., 12, 253 (1973).
- [10] В. А. Гайслер, О. А. Кузнецов, И. Г. Неизвестный, Л. К. Орлов, М. П. Синюков, А. Б. Талочкин. ФТГ, 31, 292 (1989).

Редактор Т. А. Полянская