

Эпитаксиальные слои и сверхрешетки Si/Si_{1-x}Ge_x. Получение и структурные характеристики

© Ф.Ф. Сизов, Ю.Н. Козырев*, В.П. Кладько, С.В. Пляцко, В.М. Огенко*, А.П. Шевляков

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
262650 Киев, Украина

* Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины, Украина

(Получена 3 апреля 1996 г. Принята к печати 25 декабря 1996 г.)

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках с ориентацией (100) и (111) получены эпитаксиальные слои Si, Ge, Si_{1-x}Ge_x и сверхрешетки Si/Si_{1-x}Ge_x. Изучены процессы роста указанных структур и методами рентгеновской дифракции и оже-спектроскопии исследованы их структурные характеристики и химический состав. В частности показано, что при рассмотренных режимах получения сверхрешеток Si/Si_{1-x}Ge_x могут быть получены структурно совершенные напряженные сверхрешетки с числом сателлитов вплоть до ± 5 порядка.

Современные эпитаксиальные методы выращивания полупроводниковых слоев позволяют осуществлять контроль процессов роста на атомарном уровне. Комбинирование типов полупроводников и толщин их эпитаксиальных слоев дает возможность создавать структуры (гетеропереходы, квантовые ямы, сверхрешетки) с управляемыми характеристиками для целей микро- и оптоэлектроники. К настоящему времени наиболее изученными являются структуры на основе полупроводников III и V групп, наиболее важные из которых кристаллизуются в структуре цинковой обманки. В некоторых случаях для структур могут быть выбраны компоненты с одинаковыми периодами решетки, что позволяет осуществлять контрольную гетероэпитаксию и получать высококачественные структуры. Однако наиболее важными в прикладном отношении остаются структуры на основе элементарных полупроводников, в особенности Si как основного материала полупроводниковой микроэлектроники.

Свойства объемных кристаллов Si_{1-x}Ge_x исследуются уже много лет (см., например, [1]). В зависимости от химического состава ширина запрещенной зоны этих соединений может изменяться от 1.1 до 0.7 эВ и, например, фотоприемники на основе Si_{1-x}Ge_x могут работать в спектральном диапазоне 0.5 ÷ 1.8 мкм, что позволяет их использовать в волоконно-оптических линиях связи. Однако значительное рассогласование постоянных решеток ($\Delta a = 4.2\%$ при температуре $T = 300$ К) при выращивании слоев Si_{1-x}Ge_x на кремниевых подложках приводит к значительной концентрации дислокаций несоответствия на границе раздела.

Достижения в разработке и исследовании напряженных квантово-размерных структур и гетероструктур на основе кремния (см., например, [2,3]) дают основания рассчитывать на создание принципиально новых приборов для микро- и оптоэлектроники в системе Si/Si_{1-x}Ge_x [4,5].

В данной работе исследованы структурные характеристики слоев Si, Ge, Si_{1-x}Ge_x и сверхрешеток в системе Si/Si_{1-x}Ge_x, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках кремния с ориентацией (100) и (111).

Одной из основных проблем при выращивании совершенных квантово-размерных структур и гетероструктур на основе Si и Ge является обеспечение послойного двумерного ступенчатого роста при относительно низких температурах эпитаксии ($T \leq 550^\circ\text{C}$) во избежание процесса трехмерного роста при повышенном содержании Ge в слоях, так как в противном случае нарушается морфология поверхности слоев Si_{1-x}Ge_x и возникает большая концентрация дефектов в них.

При гетероэпитаксии полупроводников с различными постоянными кристаллических решеток существуют критические толщины эпитаксиальных слоев, до которых рассогласование решеток компенсируется напряжениями в слоях. В рассматриваемом случае это приводит к тетрагональному искажению элементарной ячейки. Типичные значения критических толщин для слоев Si_{1-x}Ge_x на подложках при температурах выращивания $T \simeq 500^\circ\text{C}$ составляют 1000 Å для слоев с $\Delta a = 1\%$ ($\sim 20\%$ Ge) и только 10 Å для $\Delta a = 4.2\%$ (чистый Ge). При превышении критических толщин происходит релаксация механических напряжений в слоях и образуются дислокации несоответствия.

Выращивание эпитаксиальных слоев Si и Si_{1-x}Ge_x на кремниевых подложках с ориентацией (100) и (111) проводилось методом молекулярно-лучевой эпитаксии в установке типа "Катунь" при температурах подложки $T = 400 \div 830^\circ\text{C}$ в вакууме при остаточном давлении не более $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Встроенный в ростовую камеру дифрактометр быстрых электронов позволял осуществлять контроль толщины выращиваемых слоев и степени их структурного совершенства по перестройкам сверхструктуры ростовой поверхности непосредственно в процессе выращивания с точностью до 3 Å.

Предэпитаксиальная подготовка кремниевых подложек состояла в химическом травлении естественного окисла и нанесении пассивирующей окисной пленки толщиной ~ 1 мкм с целью дальнейшего ее контролируемого удаления в ростовой камере. При нагреве кремниевых подложек в ростовой камере до температур $T \simeq 850^\circ\text{C}$ и давлении остаточных паров $\leq 10^{-7}$ Па взаимодействие слабого потока паров Si ($F_{\text{Si}} \simeq 10^{15}$ см²/с) с поверхно-

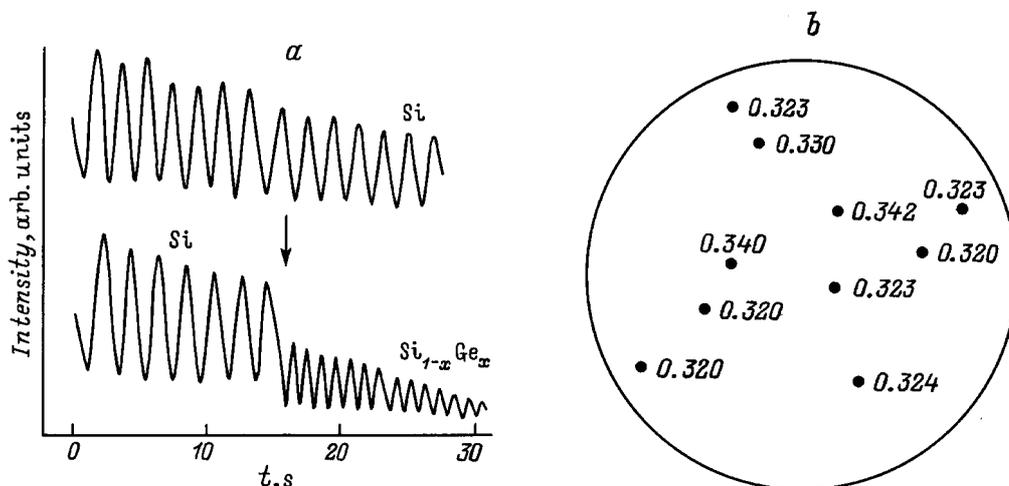


Рис. 1. *a* — осцилляции центрально-отраженного рефлекса дифрактограммы быстрых электронов во времени *t* в процессе выращивания эпитаксиальных пленок Si (вверху) и их изменение при включении источника Ge (внизу, стрелка) для выращивания эпитаксиальных слоев Si_{1-x}Ge_x; *b* — распределение химического состава в плоскости эпитаксиального слоя Si_{1-x}Ge_x толщиной *d* ≈ 1 мкм, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии на пластине Si (100); указаны значения *x*.

стью подложек по реакции



приводило к получению в течение 2 ÷ 5 мин свободной от кислорода атомарно-чистой поверхности и появлению четких рефлексов структур (7 × 7) и (2 × 1) для ориентаций (111) и (100) соответственно.

Минимальная температура, при которой удавалось осуществить эпитаксиальный рост буферных слоев Si, составляла ~ 400°C при скорости роста 1.0 ÷ 1.5 Å/с. При этом осцилляции центрально-отраженного рефлекса дифрактограммы быстрых электронов (см. рис. 1, *a*), по которым определялась скорость эпитаксиального роста, оставались четкими и ненарушенными, что свидетельствует о двумерном процессе роста эпитаксиальных слоев.

Были исследованы условия получения эпитаксиальных слоев Ge и Si_{1-x}Ge_x на подложках Si с ориентацией (111). В частности, в диапазоне температур *T* = 350 ÷ 650°C изучены и определены оптимальные параметры роста эпитаксиальных пленок германия на кремниевых подложках с перестройкой поверхностной структуры (7 × 7) → (5 × 5) → (2 × 8) → (1 × 1). Эпитаксиальные слои Si_{1-x}Ge_x имели толщину от 50 Å до 1 мкм и содержание Ge *x* ≈ 0.07 ÷ 0.70. Условия выращивания позволяли получать эпитаксиальные слои Si_{1-x}Ge_x на подложках Si диаметром 60 ÷ 76 мм с относительной однородностью по составу ±1%.

На рис. 1, *b* показано распределение содержания Ge в эпитаксиальных слоях Si_{1-x}Ge_x для заданных режимов получения слоев с *x* ≈ 0.35. Видна относительно высокая однородность распределения Ge и хорошее соответствие состава задаваемому условиями выращивания. На рис. 2 показаны кривые дифракционного отражения для гетеросистем Si/Si_{1-x}Ge_x при различном химическом составе эпитаксиальных слоев.

Состав эпитаксиальных слоев Si_{1-x}Ge_x контролировался по угловому расстоянию Δθ между положениями пиков дифракционного рентгеновского отражения в предположении выполнения закона Вегарда, который хорошо применим к Si_{1-x}Ge_x (постоянные решетки для Si *a* = 5.431 Å и для Ge *a* = 5.657 Å при *T* = 300 К), с учетом поправки на степень релаксации напряженных слоев. Ошибка в измерении Δθ составляет ±1'' (независимо от состава), что позволяет определять состав слоев с абсолютной точностью ±0.3%. Существующие в гетеропереходах упругие напряжения сказываются на результатах определения химического состава слоев. Однако относительно большие радиусы кривизны кремниевых пластин с эпитаксиальными слоями приводят к малым

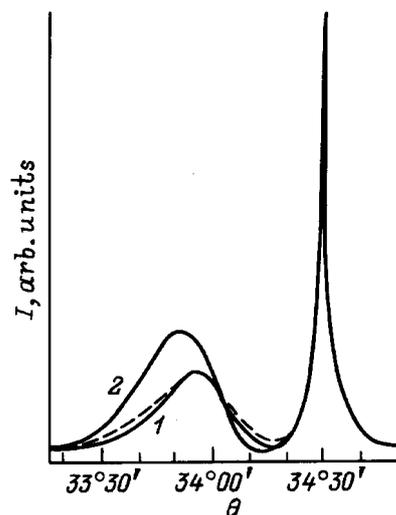


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения для гетероструктур Si_{1-x}Ge_x на подложках Si (100). *x*: 1 — 0.39, 2 — 0.44. Масштаб по шкале интенсивности *I* — логарифмический.

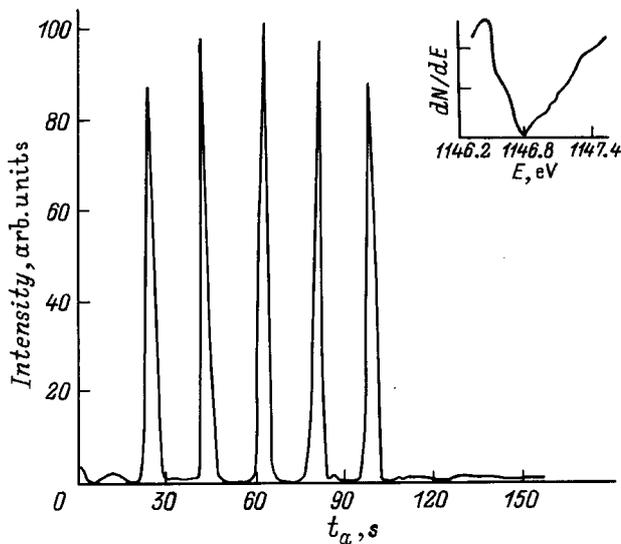


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-пика Ge $E = 1146.8$ эВ при послойном травлении поверхности напряженной сверхрешетки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ионами Ar. Энергия ионов 2.8 кэВ, ток 250 мкА/см², диаметр ионного пучка 0.75 мкм. Период сверхрешетки 160 Å. На вставке — оже-пик Ge.

поправкам в определении состава слоев, которые учитывались в поправке на степень релаксации механических напряжений в гетероструктуре.

Интенсивность пиков дифракционного отражения от тонких эпитаксиальных слоев Si, Ge, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и сверхрешеток Si/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ составляет доли процента по сравнению с интенсивностью пика отражения от подложки кремния. Однако эти пики оказываются все же достаточно интенсивными, чтобы можно было определять толщины эпитаксиальных слоев с относительной точностью $\pm 3\%$.

Профили распределения химического состава в гетероструктурах и сверхрешетках Si/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, были также исследованы с помощью послойного анализа в оже-спектрометре 09 ИОС-005. Травление поверхности образцов проводилось ионами аргона с постоянной скоростью в диапазоне энергий 2.0 ÷ 3.5 кэВ и плотностями тока в пучке 180 ÷ 350 мкА/см² при диаметре пучка потока ионов ~ 0.75 мкм. При этом непрерывно измерялась интенсивность (число электронов N) оже-пика Ge (энергия $E = 1146.8$ эВ). Типичная зависимость изменения интенсивности оже-пика Ge по глубине образца (время накопления t_a при постоянной скорости травления пропорционально расстоянию от поверхности образца) показана на рис. 3. Как видно из рис. 3, периодичность и толщины отдельных слоев Si и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (70 Å SiGe и 90 Å Si) в данной сверхрешетке выдерживаются достаточно хорошо. Мольная доля Ge в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, определенная по отношению интенсивностей оже-пиков Ge и Si для гетероструктур и сверхрешеток Si/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, удовлетворительно соответствует заданным режимными экспериментального выращивания структур.

Структурные характеристики как буферных слоев Si и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, так и периодических структур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с периодом $d = 100 \div 300$ Å исследованы методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-3 по двукристалльной схеме в геометрии $(n, -n)$ с монокроматомами Si (100), (111) и линией излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54051$ Å). Метод рентгеновской дифракции позволяет одновременно определять распределение напряжений, химический состав и период сверхрешеток. Механические напряжения, возникающие из-за рассогласования постоянных решеток между буферным слоем и подложкой, а также между буферным слоем и сверхрешеткой, приводят к изгибу кремниевых пластин, который может быть определен по изменению углового положения основного дифракционного пика. Среднее значение кривизны кремниевых пластин с буферными слоями $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ ($y \simeq 0.5x$) составляло $R^{-1} \simeq 0.2 \text{ м}^{-1}$.

Период d сверхрешеток $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ определялся по угловому расстоянию $\Delta(2\theta)$ между сателлитами спектров рентгеновской дифракции

$$d = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)} \cos \theta_s^{-1}, \quad (2)$$

где θ_s — брэгговский угол отражения от подложки.

В сверхрешетках $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, при выращивании которых обеспечивались условия для псевдоморфного роста эпитаксиальных слоев (напряженные свехрешетки), в рентгеновских спектрах дифракционного отражения наблюдались сателлиты до ± 5 порядков. Наличие достаточно многочисленных регулярно расположенных и хорошо выраженных рентгеновских сателлитов свидетельствует о структурном совершенстве сверхрешеток [6] — о су-

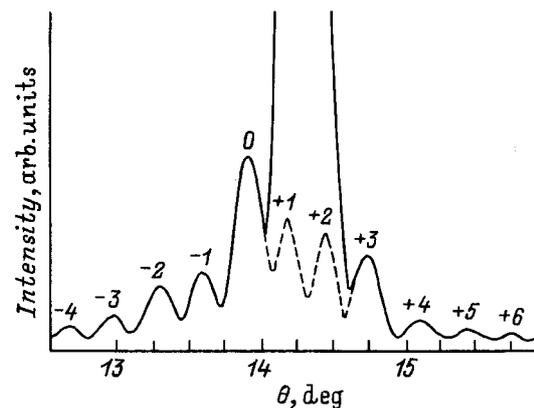


Рис. 4. Зависимость интенсивности рентгеновской дифракции от угла дифракции для пятипериодной сверхрешетки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на подложке Si (111) с буферным слоем Si толщиной 0.2 мкм. Режим измерения: линия излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ с длиной волны $\lambda = 1.54051$ Å, монокроматор Si (100), отражение (400). Параметры сверхрешетки: период 181 Å, толщиной слоя SiGe 72 Å, Si — 109 Å. Обозначены пики отрицательных ($-i$) и положительных ($+j$) сателлитов для сверхрешетки. Штриховой линией показаны осцилляции рентгеновской дифракции сателлитов, скрытых интенсивным дифракционным пиком отражения от подложки кремния.

существовании резких границ между слоями, однородности их химического состава и т. п.

Типичная рентгеновская дифрактограмма пятипериодной сверхрешетки Si_{1-x}Ge_x ($x \simeq 0.35$, период $d \simeq 181 \text{ \AA}$, толщина слоя SiGe — 72 \AA , Si — 109 \AA) на подложке кремния (111) с буферным слоем Si толщиной 0.2 мкм представлена на рис. 4. Основной (широкий у основания) пик при $\theta = 14^\circ 13'$ обусловлен рефлексом (111) от кремниевой подложки и является в данном случае репером. Интенсивность пиков дифракционного отражения от сверхрешетки Si/Si_{1-x}Ge_x составляет доли процента по сравнению с интенсивностью пика отражения от подложки кремния. На рис. 4 видны несколько относительно широких, но хорошо разделенных отрицательных ($-i$) и положительных ($+j$) сателлитов, что свидетельствует о высокой степени однородности слоев по толщине.

В выращенных эпитаксиальных слоях Si, Ge, Si_{1-x}Ge_x концентрация свободных носителей находилась на уровне $10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для управления электрическими характеристиками слоев сверхрешеток проводилось легирование слоев Si бором с результирующей концентрацией $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, выполненные исследования процессов роста эпитаксиальных слоев Si, Ge, Si_{1-x}Ge_x и изучение их структурных характеристик показали возможность получения структурно-совершенных гетероструктур и сверхрешеток Si/Si_{1-x}Ge_x большой площади с заданным химическим составом.

Список литературы

- [1] S.C. Jain, J.R. Willis, R. Bullough. *Adv. Phys.*, **39**, 127 (1990).
- [2] G. Abstreiter. *Engineering the future of electronics* (Physics World, 1992) p. 36.
- [3] F.F. Sizov. In: *Infrared Photon Detectors*, ed. by A. Rogalski. SPIE Optical Engineering Press (Bellingham, Washington, 1995) p. 561.
- [4] R.A. Metzger. *Compound Semicond.*, **1**, N 3, 21 (1995).
- [5] K.Eberl, W. Wegscheider, G. Abstreiter. *J. Cryst. Growth*, **111**, 882 (1991).
- [6] В.М. Clemens, J.G. Gay. *Phys. Rev. B*, **35**, 9337 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Si/Si_{1-x}Ge_x epitaxial layers and superlattices. Growth and structural characteristics

F.F. Sizov, Yu.N. Kozyrev*, V.P. Klad'ko, S.V. Plyatsko, V.M. Ogenko*, A.P. Shevlyakov*

Institute of Semiconductor Physics,
Ukrainian Academy of Sciences,
252650 Kiev, Ukraine

* Institute of Surface Chemistry,
Ukrainian Academy of Sciences, Ukraine

Abstract By molecular beam epitaxy method Si, Ge, Si_{1-x}Ge_x epitaxial layers and Si/Si_{1-x}Ge_x superlattices were grown on (100) and (111) silicon substrates. The growth processes of the structures were investigated and by X-ray and Auger spectroscopy methods their structural characteristics and chemical composition were studied. Particularly, it was shown that at the technological regimes used strained Si/Si_{1-x}Ge_x superlattices with the high structural quality can be grown with the number of diffractive satellites up to ± 5 orders.