

Структура и электрофизические свойства поликристаллических пленок SiGe, полученных методом молекулярно-лучевого осаждения

© И.Б. Чистохин[†], А.К. Гутаковский, А.С. Дерябин

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 августа 2006 г. Принята к печати 28 августа 2006 г.)

Изучены структурные и электрофизические свойства поликристаллических пленок $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ толщиной 150 нм, полученных методом молекулярно-лучевого осаждения при температурах 200–550 °С на подложках кремния, покрытых аморфными слоями оксинитрида кремния. Установлено, что пленки представляют собой смесь аморфной и поликристаллической фаз. Доля аморфной фазы уменьшается от ~ 50% в пленках, осажденных при 200 °С, до нуля в пленках, выращенных при 550 °С. Последующий отжиг при температуре 550 °С в течение 1 ч приводит к полной твердофазной кристаллизации всех пленок. Электронный транспорт носителей заряда в поликристаллических пленках реализуется по термоактивационному механизму, связанному с энергетическим барьером ~ 0.2 эВ на межзеренных границах. Понижение барьера при дополнительном отжиге пленок SiGe коррелирует с увеличением среднего размера зерен.

PACS: 61.72.Mm, 72.80.Ng, 73.61.Le

1. Введение

В последнее время интенсивно ведутся направленные исследования на разработку неохлаждаемых микроболометрических матриц инфракрасного диапазона, использующих терморезистивные свойства чувствительного элемента, теплоизолированного от интегральной схемы считывания [1]. Материалы, необходимые для изготовления болометрических элементов, должны обладать высоким значением температурного коэффициента сопротивления (ТКС), малыми величинами шумов и теплопроводности, иметь низкую температуру осаждения слоев (< 500 °С), а также должна существовать возможность их интеграции в стандартные технологические процессы изготовления. В настоящее время для создания микроболометров используют оксид ванадия, металлические пленки, аморфный кремний и поликристаллический SiGe.

Оксид ванадия — нестандартный материал для интегральной микроэлектронной технологии [2], металлы имеют низкое значение ТКС [3], аморфный кремний (*a*-Si:V) характеризуется большими уровнями шумов и теплопроводности [4].

Поликристаллические пленки твердых растворов SiGe являются перспективным материалом для создания микроболометров [5,6]. Температура плавления пленок SiGe меньше по сравнению с Si, поэтому требуется меньший термический бюджет для процессов кристаллизации, чем для поликристаллического кремния. Кроме того, теплопроводность поликристаллических слоев SiGe в несколько раз меньше, чем поликристаллических слоев Si [6].

Традиционным методом получения пленок SiGe для болометров является осаждение из газовых источников (силанов, германов) при температурах более 450 °С, необходимых для осуществления химических реакций

разложения и синтеза реагентов [5,6]. Более перспективным, на наш взгляд, является использование молекулярных пучков в сверхвысоком вакууме. Эта технология позволяет, во-первых, получать поликристаллические пленки SiGe при более низких температурах, требуемых для изготовления микроболометров, и, во-вторых, контролируемо менять уровень легирования таких пленок.

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры поликристаллических нелегированных слоев SiGe, выращенных методом молекулярно-лучевого осаждения на подложках кремния, покрытых аморфными слоями оксинитрида кремния толщиной 150 нм, и механизмов переноса носителей заряда в них.

2. Осаждение поликристаллических пленок SiGe

Перед процессом молекулярно-лучевого осаждения подложки монокристаллического кремния с нанесенными слоями оксинитрида кремния толщиной 150 нм подвергались стандартным химическим обработкам кремниевой технологии. Осаждение слоев $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ на диэлектрические пленки оксинитрида кремния проводилось в установке „Катунь“, оснащенной дифрактометром быстрых электронов и монополярным масс-спектрометром. Для очистки поверхности в высоковакуумной камере после достижения предельного вакуума предварительно проводилась дегазация образцов (прогрев в течение 2–3 ч при температуре 450 °С). Эта операция необходима для получения по возможности максимально чистой поверхности диэлектрической пленки, расположенной на Si (100), т. е. для удаления с поверхности диэлектрика адсорбированных паров воды и других газов, осевших из атмосферы. Следующим этапом было непосредственное осаждение пленок твердого раствора $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ толщи-

[†] E-mail: igor@thermo.isp.nsc.ru

ной 150 нм при температурах подложек 200, 350, 450 и 550°C. Молекулярный поток кремния создавался с помощью электронно-лучевого испарителя, а для создания молекулярных потоков германия использовался источник тигельного типа для термического испарения Ge. Специального легирования пленок в процессе осаждения не проводилось, однако уровень фоновой примеси, по данным масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ), составлял $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Давление остаточной атмосферы во время проведения экспериментов составляло величину $\sim (1-3) \cdot 10^{-6} \text{ Па}$. После роста каждая пластина разрезалась на две части и каждая вторая часть отжигалась в вакууме при температуре 550°C.

Анализ спектров комбинационного рассеяния (фононные моды, соответствующие связям Si-Si — 480 см^{-1} , Si-Ge — 400 см^{-1} и Ge-Ge — 315 см^{-1}) и данных МСВИ полученных слоев показал наличие твердого раствора SiGe.

3. Структура пленок

Исследования структуры проводились с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) на электронном микроскопе JEM-4000EX. Объекты для ВРЭМ препарировались в виде тонких фольг в плоскости, параллельной поверхности роста (100), методом химического струйного травления со стороны подложки.

По данным ВРЭМ, пленки SiGe представляют собой смесь аморфной и поликристаллической фаз (рис. 1, 2). При этом доля аморфной фазы быстро уменьшается от $\sim 50\%$ в пленках, осажденных при 200°C (рис. 1, *a*),

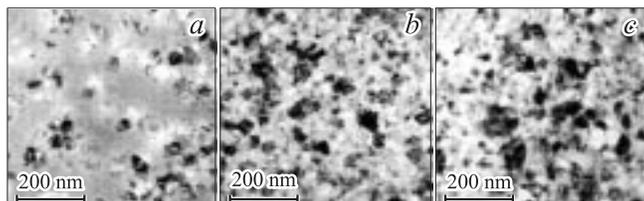


Рис. 1. Структура пленок GeSi, выращенных из молекулярных пучков на аморфных слоях оксинитрида кремния при температурах 200 (*a*), 350 (*b*) и 550°C (*c*). Серые области на (*a*) соответствуют аморфному состоянию пленки GeSi.

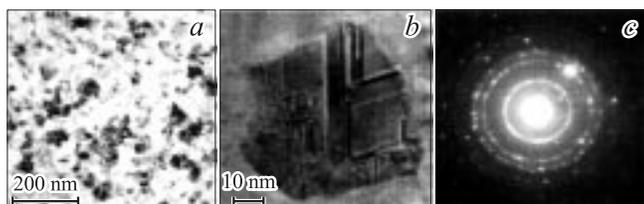


Рис. 2. Структура пленки GeSi, выращенной при температуре 200°C и отожженной при 550°C (*a*), и соответствующая картина электронной микродифракции (*c*). *b* — ВРЭМ-изображение отдельного кристаллита этой пленки, содержащего микродвойниковые ламели.

практически до 0% в пленках, выращенных при 350°C и выше (рис. 1, *b, c*). На рис. 1, *a* области аморфной пленки выглядят в виде однородно-серых областей, без признаков дифракционного контраста, в то время как отдельные кристаллические зерна имеют дифракционный контраст, и поэтому в зависимости от ориентации зерна относительно электронного пучка интенсивность их изображения варьируется. Средний размер кристаллических зерен возрастает от $\sim 60 \text{ нм}$ при 200°C (рис. 1, *a*) до $\sim 80 \text{ нм}$ при 550°C (рис. 1, *c*). После отжига в течение 1 ч происходит полная твердофазная кристаллизация всех пленок (рис. 2, *a*). Средний размер зерен после отжига возрастает примерно до $\sim 100 \text{ нм}$. Дисперсия по размерам составляет $\sim 20\%$. Практически все кристаллы как в исходных, так и в отожженных образцах содержат микродвойниковые ламели (рис. 2, *b*). При этом количество этих дефектов тем выше, чем больше размер зерна.

4. Электрофизические свойства и обсуждение

Электрофизические свойства слоев SiGe исследовались путем измерения температурной зависимости сопротивления (при постоянном напряжении 1–2 В в диапазоне температур 290–350 К) и спектров шума (в диапазоне частот 10–10⁵ Гц при пропускании токов от 1 до 10 мкА). Измеряемый образец помещался на теплопровод в криостате. На подготовленные тестовые структуры наносились индиевые контакты, качество которых (линейность тока от напряжения) контролировалось измерением вольт-амперных характеристик.

Известно [7], что проводимость в поликристаллических материалах имеет термически активационный характер, следовательно, сопротивление может быть записано как

$$R(T) = R_0 \exp(E_A/kT),$$

где E_A — энергия активации, T — температура, k — постоянная Больцмана. Характеристики болометров определяются значениями температурного коэффициента сопротивления, связанного с энергией активации как

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{E_A}{kT^2}. \quad (2)$$

Из (2) видно, что, чем выше значение энергии активации, тем выше значение ТКС. Величина энергии активации зависит от уровня легирующей примеси, размеров зерен и от плотности дефектов на границе раздела зерен [7].

На рис. 3 представлены температурные зависимости поверхностного сопротивления R_s пленок SiGe, осажденных при различных температурах подложек. Видно, что сопротивление образцов SiGe при температуре 290 К составляет 10^5 – $10^7 \text{ Ом}/\square$, причем возрастает

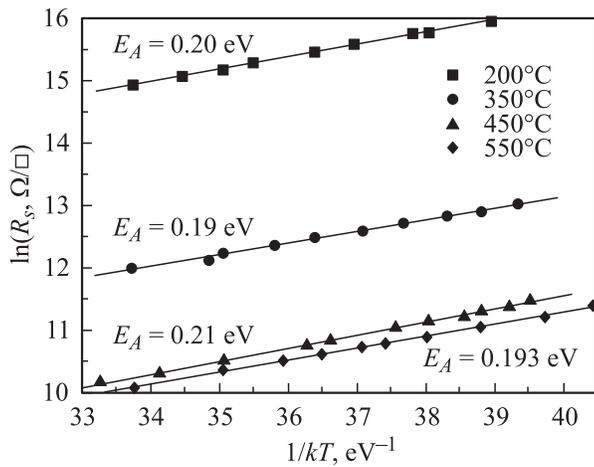


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленок SiGe, осажденных при температурах 200, 350, 450, 550°C.

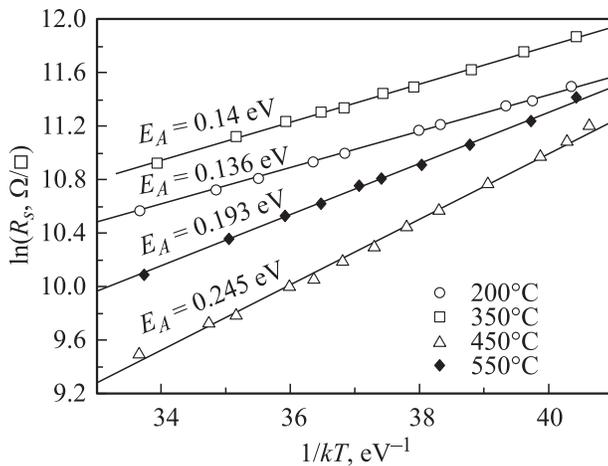


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления пленок SiGe, осажденных при температурах 200, 350, 450, 550°C с последующим отжигом при температуре 550°C.

с уменьшением температуры роста. Во всех случаях полученные данные можно аппроксимировать линейной функцией, что свидетельствует о термоактивационном характере проводимости. Несмотря на различие в уровне сопротивления образцов на 2 порядка, рассчитанные энергии активации, которые можно ассоциировать с эффективной высотой барьера границы раздела зерен, близки и составляют $E_A = 0.19\text{--}0.21$ эВ. Вблизи комнатной температуры значение ТКС на измеренных образцах достигает 2.4–2.7%/град.

Дополнительный отжиг структур при температуре 550°C (рис. 4) приводит к снижению энергии активации E_A для пленок, выращенных при температурах 200 и 350°C до ~ 0.14 эВ. Для пленок, выращенных при более высокой температуре (450°C) с последующим отжигом, наблюдается увеличение E_A до ~ 0.24 эВ.

Сопоставление полученных температурных зависимостей сопротивлений пленок SiGe с данными ВРЭМ

свидетельствует об определяющем влиянии доли аморфной фазы на проводимость пленок, выращенных при температурах менее 450°C. Другими словами, чем выше доля аморфной фазы, тем ниже эффективная проводимость пленки. Из этого результата следует, что проводимость поликристаллической пленки по крайней мере на порядок величины выше, чем в аморфной пленке. В результате этого транспорт носителей заряда в пленках GeSi, имеющих аморфно-поликристаллическую структуру, осуществляется по областям (цепочкам) с кристаллической структурой. Этот вывод подтверждается тем фактом, что во всех отожженных образцах, где по данным ВРЭМ прошла полная твердофазная кристаллизация материала, сопротивление пленок имеет примерно одинаковую величину, совпадающую со значением сопротивления в пленке без отжига, но выращенной при 550°C.

Активационный характер проводимости исследованных пленок связан с наличием межзеренных границ. Из сопоставления данных ВРЭМ (рис. 1) и температурной зависимости сопротивления пленок (рис. 3) следует, что активационный барьер тем выше, чем меньше средний размер зерна в поликристаллической пленке или, другими словами, чем выше общая протяженность (или плотность) межзеренных границ. Уменьшение количества межзеренных границ вследствие увеличения среднего поперечного размера отдельных кристаллитов в процессе твердофазной кристаллизации должно приводить к понижению активационного барьера в отожженных пленках по сравнению с неотожженными пленками, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4). Наблюдаемое увеличение количества дефектов структуры в зернах при отжиге пленок, по-видимому, также приводит к понижению активационного барьера.

Известно [7,8], что высота барьера E_A зависит от концентрации примеси начиная с критической концентрации $N^* = N_T/L_g$, где N_T — концентрация ловушек

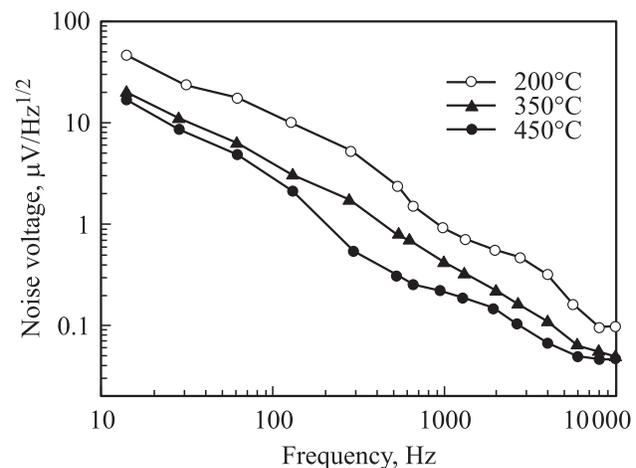


Рис. 5. Частотная зависимость результирующего шума при токе 5 мкА для пленок SiGe, осажденных при температурах 200, 350, 450°C.

на границе раздела зерен, L_g — размер зерна (в случае обеднения носителями заряда в зерне, а ловушки на межзеренной границе частично заполнены), в соответствии с выражением

$$E_A = \frac{qN_T^2}{8\varepsilon N}, \quad (3)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, q — заряд электрона, N — концентрация примеси. Из выражения (3), определив ранее экспериментально высоту барьера E_A , можно оценить концентрацию ловушек N_T , которая составляет $\sim 3.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Тогда N^* составляет $\sim 3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поскольку величина N сопоставима с N^* , можно говорить о практически полном обеднении носителями заряда в зерне.

Доминирующим шумом в исследованных структурах поликристаллического SiGe при различных токах является шум $1/f$ (рис. 5), уровень которого зависит от уровня шума доли аморфной фазы пленок SiGe. При этом его величина сопоставима с уровнем шума в пленках SiGe, полученных методом CVD [9].

5. Заключение

Совокупность полученных экспериментальных результатов в сопоставлении с имеющимися литературными данными позволяет сделать следующие выводы.

Электронный транспорт носителей заряда в поликристаллических пленках $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, полученных методом молекулярно-лучевого осаждения, реализуется по термоактивационному механизму, связанному с существованием энергетических барьеров на межзеренных границах, аналогично поликристаллическим пленкам кремния.

Величины активационных барьеров в нелегированном поликристаллическом материале $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ составляют 0.2 эВ, что позволяет этот материал использовать для изготовления микроболометров.

Понижение барьера при дополнительном отжиге исследуемых пленок SiGe коррелирует с увеличением среднего размера зерен.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 04-02-16286).

Список литературы

- [1] T. Ishikawa, M. Ueno, K. Endo, Y. Nakaki, H. Hata, T. Sone, M. Kimata, T. Ozeki. Proc. SPIE, **3698**, 556 (1999).
- [2] C. Chen, Y. Xinjian, X. Zhao, B. Xiong. Sensors Actuators, **A90**, 212 (2001).
- [3] J.S. Shie, P.K. Weng. Sensors Actuators, **A33**, 182 (1992).
- [4] J.L. Tissot, F. Rothan, C. Vedel, M. Vilain, J.J. Yon. Proc. SPIE, **3379**, 139 (1998).
- [5] S. Sedky, P. Fiorini, M. Caymax, A. Verbist, C. Baert. Sensors Actuators, **A66**, 193 (1998).
- [6] L. Dong, R. Yue, L. Liu. Sensors Actuators, **A105**, 286 (2003).

- [7] Л. Казмерски. *Тонкие поликристаллические и аморфные пленки: Физика и применения* (М., Мир, 1983) с. 110. [Пер. а англ.: *Polycrystalline and amorphous thin films and devices*, ed. by L. Kazmerski (N.Y.–London–Toronto–Sidney–San Francisco, Academic Press, 1980)].
- [8] J.W. Tringle, J.D. Plummer. J. Appl. Phys., **87**, 7913 (2000).
- [9] S. Sedky, P. Fiorini, K. Baert, L. Herman, R. Mertens. IEEE Trans. Electron Dev., **46**, 675 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Structure and electrophysical properties of polycrystalline SiGe films grown by molecular beam deposition

I.B. Chistokhin, A.K. Gutakovskii, A.S. Deryabin

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Polycrystalline films of $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ of thickness 150 nm were grown by molecular beam deposition on $\text{Si-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ substrate at temperatures 200–550°C. The structural and electrophysical properties of these films were studied. It has been shown, that these films represent a mix of amorphous and polycrystalline phases. The amorphous phase fraction decreases from $\sim 50\%$ in the films deposited at 200°C up to $\sim 0\%$ in films, grown at 550°C. After deposition annealing (550°C, 1 h) lead to full solid-phase crystallization of all films. Electronic transport of charge carriers in polycrystalline films is realized by thermoactivated mechanism associated with existence of energy barrier about 0.2 eV on grain boundaries. The energy barrier decreasing at additional annealing of SiGe films correlated with average size of grains increasing.