

05;06

Композиционная неоднородность и дефекты структуры в кристаллах твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, выращенных методом Чохральского

© Л.М. Сорокин, Т.С. Аргунова, Н.В. Абросимов, М.Ю. Гуткин,
А.Г. Забродский, Л.С. Костина, J.W. Jung, J.H. Je

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия
Institute of Crystal Growth, 12489 Berlin, Germany

Институт проблем технологии микроэлектроники, Черноголовка, Россия

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург, Россия

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University
of Science and Technology, 790–784 Pohang, Republic of Korea

Поступило в Редакцию 10 января 2007 г.

Исследована взаимосвязь между пластической деформацией и неоднородностью распределения Ge в кристаллах твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 4 \div 9$ at.% Ge), выращенных методом Чохральского. Показано, что механизмом пластической деформации служит зарождение дислокаций на источниках в полосах сегрегации Ge, а неоднородность в распределении Ge поперек оси роста вызвана термоупругими напряжениями.

PACS: 61.72.Lk, 61.72.Bb, 61.72.Ff

Гетероструктуры Ge/Si и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si перспективны для создания высокочастотных сильноточных приборов: биполярных транзисторов, рpn-диодов и полевых транзисторов [1–3]. Основным препятствием для их применения является то, что в процессе эпитаксиального роста слоев Ge и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложках Si несоответствие параметров решеток вызывает появление упругих напряжений несоответствия, релаксация которых приводит к формированию разнообразных дислокационных структур [4–6]. В свою очередь, дислокации отрицательно влияют на характеристики электронных приборов и ограничивают срок их службы. Плотность дислокаций в активной области приборов можно уменьшить, если на подложке Si сформировать „буферный“ слой $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [7] или в качестве подложки использовать кристалл $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (такие кристаллы

выращивают методом Чохральского [8,9]). При создании интегральных схем подложку $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ можно изготовить путем прямого сращивания пластин $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ и Si. Эффективность этой простой технологии была продемонстрирована при изготовлении сильноточных приборов на основе кремния [10,11]. Однако формированию сплошной границы сращивания могут препятствовать упругие дальнедействующие напряжения в сращиваемых пластинах [12]. Источниками этих напряжений являются области композиционной и структурной неоднородности — полосы сегрегации примеси и скопления дефектов кристаллической структуры.

В настоящее время структурное совершенство кристаллов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, выращенных методом Чохральского, ограничивается высоким коэффициентом сегрегации Ge в Si: микрофлуктуации скорости роста на границе твердой и жидкой фаз приводят к формированию полос сегрегации Ge (полос роста) [8,9,13,14]. Кроме того, распределение Ge в кристаллах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ может быть неоднородным не только вдоль, но и поперек оси роста [8,14]. При этом изменение параметра решетки твердого раствора вызывает упругие напряжения.

Исследование взаимосвязи между композиционной неоднородностью и пластической деформацией в кристаллах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ представляет большой научный и практический интерес. В настоящей работе изучалось распределение Ge и формирование дефектов кристаллической решетки в кристаллах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Образцы для исследования были изготовлены из кристаллов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($0.04 \leq x \leq 0.09$), выращенных методом Чохральского в Институте роста кристаллов (Institut für Kristallzüchtung) в Берлине, Германия. Слитки имели малый градиент концентрации Ge вдоль оси роста $\langle 111 \rangle$. Кристаллы слабо легировались фосфором и бором с концентрацией порядка 10^{15} cm^{-3} и содержали кислород на уровне $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Пластины диаметром до 42 mm были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон.

Однородность распределения Ge по площади пластин контролировалась методом EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) на установке JEOL JSM-6330F FESEM. Другим методом оценки состава твердого раствора была рентгеновская дифрактометрия. Параметр решетки измерялся с помощью трехкристального спектрометра, и концентрация Ge определялась по закону Вегарда [14]. Точность измерения концентрации Ge составляла $\pm 0.05\%$.

Распределение концентрации Ge по площади образца $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (по данным метода EDX)

Позиции	Ge, at. %			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
#1	4.09	4.02	4.04	3.98
#2	3.98	3.98	4.06	3.98
#3	3.85	3.86	3.88	3.75
#4	3.28	3.14	3.95	3.43
#5	3.89	3.74	3.8	3.77
#6	3.31	3.33	3.3	3.87
#7	4.12	3.84	3.95	4.09

Исследование напряжений и дефектов кристаллической структуры осуществлялось методом рентгеновской дифракционной топографии в непрерывном синхротронном излучении. Данный метод позволяет наблюдать дислокации в сильнодеформированных материалах, разрешать изображения дислокационных источников и проводить быстрый анализ типов дислокаций по лауэ-топограммам [15]. Спектр излучения синхротронного источника изменялся от 6 до 40 keV. Пространственная расходимость источника, расположенного на расстоянии 30 м от образца, равнялась $2 \mu\text{rad}$ в вертикальном направлении и $5 \mu\text{rad}$ в горизонтальном. Размер пучка на образце был $10 \times 8 \text{ mm}$. Лауэ-топограммы регистрировались на фотопленку Kodak SR 45. Мониторинг и настройка образца в рентгеновском пучке осуществлялись при помощи CCD детектора, который фиксировал видимый свет, рассеянный кристаллом-сцинтиллятором CdWO_4 [16]. Схема эксперимента показана на рис. 1. Эксперименты были выполнены на станции 7B2, Pohang Light Source, в г. Поханге, Республика Корея.

По данным EDX, распределение Ge в приповерхностном слое исследованных пластин было, как правило, однородным. Процентное содержание Ge в среднем по площади образцов совпадало с данными рентгеновской дифрактометрии. Однако в некоторых случаях наблюдалось неоднородное распределение Ge по площади пластин. В таблице приведены данные EDX, полученные при измерении состава образца, вырезанного из пластины $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ диаметром 40 мм. На рис. 2 показаны диаграмма образца и изображение области измерения. Стрелки (рис. 2, *a*) указывают на местоположения областей измерения на

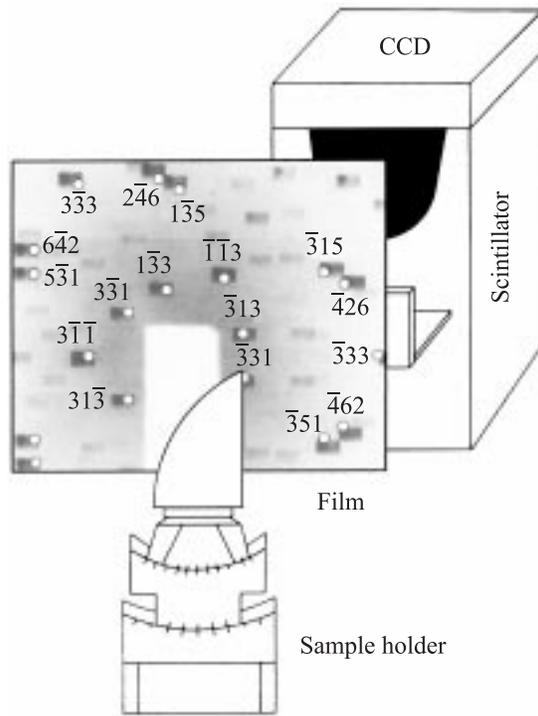


Рис. 1. Схема рентгенотопографического эксперимента в полихроматическом синхротронном излучении. Пучок падает вдоль нормали к поверхности образца.

поверхности образца. На рис. 2, *b* представлено SEM изображение одной из областей #1–#7. В пределах каждой области измерения состава были выполнены 4 раза: в точках *a–c* и по участку *d*. Закругленный край образца соответствует краю пластины и соответственно боковой поверхности слитка, а острый угол расположен поблизости от оси роста. Можно видеть, что с увеличением расстояния от края к центру пластины концентрация Ge уменьшается от ~ 4 at.% в области #1 до ~ 3.4 at.% в области #4 (приведены средние арифметические из четырех измерений). Аналогично вдоль вертикального края образца концентрация Ge растет по направлению от центра к краю пластины (измерения #6 и #7). Ее значения на краю пластины в областях #1 и #7 практически совпадают. Обращает на себя внимание заметный разброс

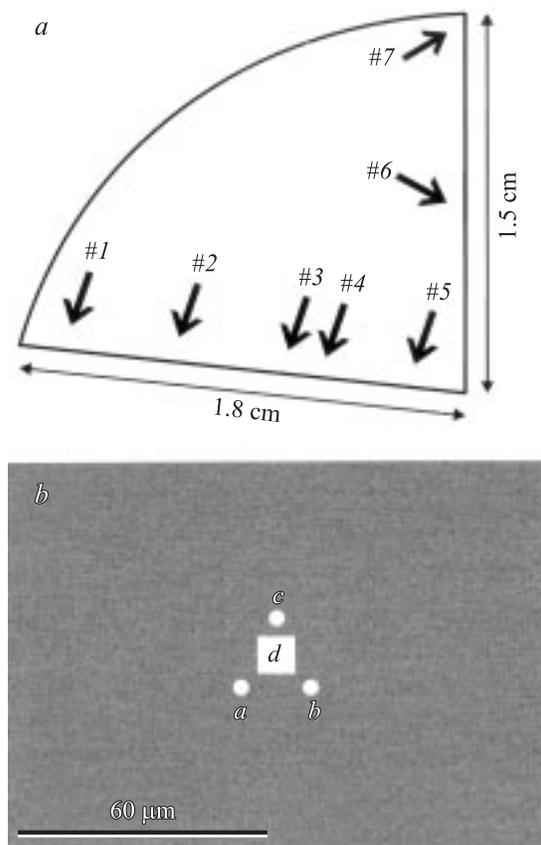


Рис. 2. *a* — диаграмма образца, состав которого был измерен методом EDX. Стрелки указывают на местоположения областей измерения на поверхности образца. *b* — SEM изображение области измерения и схема расположения точек (*a–c*) и участка (*d*), в пределах которых располагался электронный зонд.

результатов измерений между точками *a–c* и *d* в областях #4 и #6, что свидетельствует о неоднородном распределении Ge на микроуровне.

По данным дифрактометрии распределение Ge в этом образце было неоднородным. Концентрация Ge изменялась по площади образца в пределах ± 0.4 at.%.

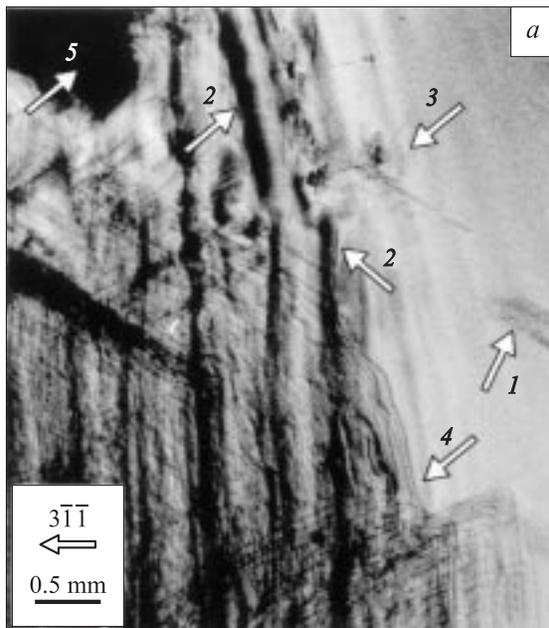


Рис. 3. Топограммы, полученные в полихроматическом синхротронном излучении от образца $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, $x = 0.04$. *a* — отражение $3\bar{1}\bar{1}$. Можно видеть следующие дефекты структуры: *1* — полосы скольжения дислокаций с краев пластины; *2* — полосы сегрегации Ge; *3* — источники дислокаций, расположенные в полосах сегрегации Ge; *4* — дислокации; *5* — скопления дислокаций. *b* — отражение $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$. Полосы скольжения дислокаций с краев пластины (*1*) видны с сильным контрастом. Изображения дислокаций *4* погасли.

На рис. 3 представлены рентгеновские топограммы этого образца. Однородное распределение контраста справа на топограмме (рис. 3, *a*) соответствует области, прилегающей к краю пластины. В этой части снимка можно видеть слабое изображение полос скольжения дислокаций *1*, распространяющихся по направлению от края к центру пластины. Другими дефектами структуры, изображения которых можно видеть на рис. 3, *a*, являются: полосы сегрегации Ge *2*; источники дислокаций, расположенные в полосах сегрегации Ge *3*; дислокации *4*. Цифрой *5* отмечено скопление дислокаций, плотность которого превышает предел разрешения метода ($10^4 \div 10^5 \text{ cm}^{-2}$). Можно предположить, что

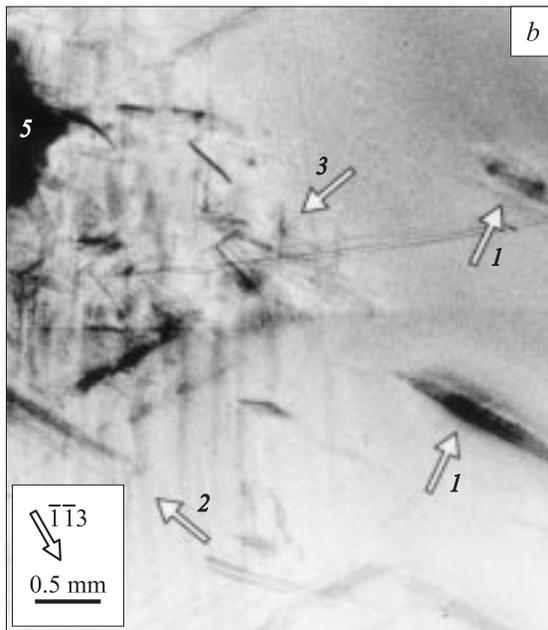


Рис. 3 (продолжение).

это скопление сформировалось за счет работы источника, подобного источнику 3.

В другом отражении (рис. 3, *b*) полосы скольжения (*1*) видны с сильным контрастом. Однако контраст дислокаций (*4*) равен нулю. На основании закономерного усиления, ослабления или погасания изображений дислокаций на лауэ-топограммах были определены направления векторов Бюргерса и плоскости скольжения дислокаций [15]. Оказалось, что источники дислокаций в полосах сегрегации Ge испускают дислокации как в плоскости поверхности (111), так и в наклонных плоскостях {111}. Дислокации *4* представляют собой фрагменты петель, расширяющихся в плоскости (111). Эти дислокации хорошо видны в отражениях $3\bar{1}\bar{1}$ и $\bar{1}3\bar{1}$ и не видны в отражении $\bar{1}\bar{1}3$; они принадлежат системе скольжения (111), $[0\bar{1}1]$. Две другие системы дислокаций в плоскости (111) имеют векторы Бюргерса, параллельные направлениям $[\bar{1}01]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Какова природа источников этих дислокаций? Из эксперимента и литературных данных известно, что полосы сегрегации Ge могут иметь фрагментарную структуру, и эта фрагментарность усиливается с увеличением содержания Ge. В частности, можно предположить, что прерывистое распределение контраста полос сегрегации на рис. 3,а обусловлено изменением концентрации Ge. Аналогичное предположение было высказано в работе [13]. В таком случае каждый фрагмент представляет собой область повышенной концентрации Ge. В рамках теории упругости такая область может рассматриваться как включение, обладающее собственной деформацией ε^* [17], обусловленной несоответствием параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения сегрегации и окружающего материала. По мере остывания слитка происходит рост упругих напряжений такого включения, и сдвиговые компоненты остаточных упругих напряжений несоответствия могут вызвать пластическую деформацию. В поле термоупругих напряжений размножение дислокаций до плотностей $> 10^5 \text{ см}^{-2}$ (см. область, отмеченную цифрой 5 на рис. 3,а) может происходить по механизму Франка–Рида.

Кроме того, зарождение дислокаций на сегрегациях может быть вызвано дальнедействующими полями напряжений полос скольжения дислокаций, распространяющихся от источников на боковой поверхности слитков (рис. 3). (При концентрациях $> 4 \text{ at.}\%$ Ge может испаряться из расплава и оседать на боковой поверхности слитка, что приводит к формированию полос скольжения [14]).

Увеличение концентрации Ge по направлению от центра к периферии кристаллов, обнаруженное методом EDX, можно объяснить следующим образом. По мере остывания слитка в нем формируется неоднородное поле термоупругих напряжений. Если слиток имеет форму длинного сплошного цилиндра со свободными концами, а температура распределена симметрично относительно его оси и не зависит от осевой координаты — $T = T(r)$, то гидростатическая компонента поля термоупругих напряжений σ определяется в общем виде из решения соответствующей задачи термоупругости [18] как

$$\sigma(r) = \frac{1}{3} \text{Sp}(\sigma_{ij}) = \frac{2\alpha E}{3(1-\nu)} \left\{ \frac{2}{R^2} \int_0^R T(r) r dr - T(r) \right\}, \quad (1)$$

где r — расстояние от оси цилиндра до точки наблюдения, σ_{ij} — компоненты поля термоупругих напряжений, α — коэффициент теп-

лового расширения, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, R — радиус цилиндра. Из формулы (1) видно, что центральная часть цилиндра (при $r \approx 0$) испытывает всестороннее упругое сжатие ($\sigma < 0$), а его периферийная часть (при $r \approx R$) — всестороннее упругое растяжение ($\sigma > 0$). Растянутое состояние приповерхностной части горячего слитка облегчает массовое зарождение вакансий [19], которые диффундируют в его центральные области, обеспечивая тем самым частичную релаксацию сжимающих напряжений. Навстречу потоку вакансий (по вакантным узлам решетки) идет поток примесных атомов Ge. Поскольку атомный объем Ge существенно превышает атомный объем Si, насыщение приповерхностных областей слитка атомами Ge приводит к частичной релаксации растягивающих напряжений. В результате неравномерное распределение атомов Ge вдоль радиуса цилиндра приводит к эффективному снижению упругой энергии слитка. Кинетика такого перераспределения во многом зависит от величины потока вакансий — чем он больше, тем интенсивнее идет процесс диффузии Ge. Истощение этого потока зависит от эффективной длины свободного пробега вакансий λ и от концентрации внутренних стоков. Пренебрегая последней в силу малой плотности ростовых дислокаций, оценим λ по известной формуле Эйнштейна: $\lambda \approx \sqrt{Dt}$, где D — коэффициент диффузии вакансий в Si, а t — характерное время их миграции. Для расчета D используем обычную формулу $D \approx \nu a^2 \exp(-U_v^m/kT)$, где $\nu \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ — характерная частота колебаний атомов, a — величина порядка межатомного расстояния, U_v^m — энергия миграции вакансий, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Для оценки возьмем характерные для Si значения параметров $a = 0.543 \text{ nm}$, $U_v^m \approx 0.2 \text{ eV}$ [20] и среднюю температуру слитка $T = 1400 \text{ K}$. Это дает $D \approx 6.6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Тогда, принимая $t = 1 \text{ h}$, получаем для λ следующую оценку: $\lambda \approx 5 \text{ cm}$. Следовательно, длина свободного пробега вакансий λ оказалась порядка поперечного размера слитка. Это означает, что поток вакансий с поверхности слитка должен легко достигать его центральных областей, обеспечивая диффузию атомов Ge.

Таким образом, композиционная неоднородность, проявляющаяся в виде существенных колебаний концентрации Ge в полосах сегрегации, вызывает появление дислокаций решетки. Понижение уровня термоупругих напряжений ослабляет активность источников дислокаций и понижает однородность распределения Ge в объеме кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта в рамках программы Президиума РАН „Квантовые наноструктуры“ и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] *Khanduri G.M., Panwar B.S.* // Amer. J. Appl. Sci. 2004. V. 1. N 3. P. 236–239.
- [2] *Hirose D., Souda Y., Nakano K.* et al. // IEEE Trans. Elect. Dev. 2001. V. 48. N 10. P. 2417–2420.
- [3] *Arafa M., Fay P., Ismail K.* et al. // IEEE Elect. Dev. Lett. 1996. V. 17. P. 124–126.
- [4] *Тхорик Ю.А., Хазан Л.С.* Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наук. думка, 1983. 304 с.
- [5] *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 160 с.
- [6] *Vdovin V.I.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1999. V. 171. N 1. P. 239–250.
- [7] *Paul D.J.* // Sem. Sci. Tech. 2004. V. 19. N 10. P. R75–R108.
- [8] *Abrosimov N.V., Rossolenko S.N., Alex V.* et al. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166. P. 657.
- [9] *Abrosimov N.V., Lüdge A., Riemann H.* et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 356.
- [10] *Аргунова Т.С., Андреев А.Г., Белякова Е.И.* и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 1–6.
- [11] *Грехов И.В., Костина Л.С., Аргунова Т.С.* и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 6. С. 45–51.
- [12] *Аргунова Т.С., Витман Р.Ф., Грехов И.В.* и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 11. С. 1953–1962.
- [13] *Wieteska K., Wierzchowski W., Graeff W.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. A133–A138.
- [14] *Аргунова Т.С., Гуткин М.Ю., Забродский А.Г.* и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1184–1191.
- [15] *Bowen D.K., Tanner B.K.* High resolution X-ray diffractometry and topography. Taylor & Francis. UK. 1998. 250 p.
- [16] *Yi J.M., Seol S.K., Je J.H.* et al. // Nucl. Instrum. & Meth. Phys. Res. 2005. V. A551. P. 152–156.
- [17] *Mura T.* Micromechanics of Defects in Solids. Dordrecht, Martinus Nijhoff, 1987.
- [18] *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости. М.: Наука, 1975. 576 с.
- [19] *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
- [20] *Асеев А.Л., Федина Л.И., Хээль Д., Барч Х.* Скопление междоузельных атомов в кремнии и германии. Новосибирск: Наука, 1991. 149 с.