

# Исследование распределения компонентов в гетероструктурах $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии

© В.Г. Кеслер, Л.М. Логвинский, В.И. Машанов, О.П. Пчеляков, В.В. Ульянов

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

E-mail: kesler@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2001 г.  
В окончательной редакции 13 июля 2001 г.)

Проведено исследование распределения компонентов по толщине гетероструктур  $\text{GeSi}$ , выращенных на низкотемпературном кремнии ( $\text{HTSi}$ ,  $T_{\text{gr}} \sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$ ) и пористом кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии. С помощью Оже-профилирования обнаружена повышенная концентрация Ge на границе раздела  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{HTSi}$ , которая уменьшалась на всех образцах, прошедших отжиг. Рассчитанная величина энергии активации диффузии Ge в этом случае составила  $E_a \approx 1.6\text{ eV}$ . Кроме того, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии зафиксирована повышенная концентрация Ge на поверхности защитного слоя Si. Рассматриваются возможные причины обогащения поверхности слоя кремния и пограничного слоя пленки  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  германием, обсуждается взаимосвязь между распределением компонентов и структурными особенностями пластически релаксированных слоев.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17638, 00-02-17461 и 00-15-96806).

Исследованию эпитаксиального роста арсенида галлия на кремнии посвящено множество работ, но до настоящего времени задача получения пленок, по качеству не уступающих объемному материалу подложки, остается нерешенной. Получению бездефектных пленок GaAs на Si мешают два основных фактора: значительная разность параметров кристаллической решетки пленки и подложки, а также различие типов решеток.

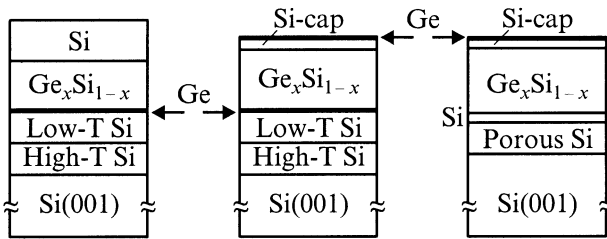
Решение данной задачи возможно путем применения буферных слоев или так называемых альтернативных подложек, имеющих на своей поверхности слои с параметром кристаллической решетки, близким к параметру пленки. Необходимыми требованиями к таким подложкам являются отсутствие механических напряжений и низкая плотность дефектов. Для обеспечения данных свойств используется введение промежуточных буферных слоев Ge и его твердых растворов с кремнием между кремниевой подложкой и эпитаксиальным слоем GaAs. При этом для повышения качества буферного слоя предлагается использование так называемой податливой подложки (compliant substrate) в виде эпитаксиальной пленки-мембраны кремния на слое пористого кремния (ПК) [1]. Другим вариантом решения этой задачи является введение буферных слоев низкотемпературного кремния ( $\text{HTSi}$ , температура роста  $\sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$ ). Выращивание твердых растворов  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  на подложках Si (001), предварительно покрытых низкотемпературным буферным слоем кремния, является новым методом, приводящим к получению гетероструктур с малой плотностью прорастающих дислокаций [2–4]. Важную роль при получении многослойных германий-кремниевых гетеросистем играют профиль и неоднородности распре-

деления основных компонентов вблизи границы раздела пленка–подложка, способные повлиять на распределение механических напряжений и формирование дефектов.

В настоящей работе проведено исследование распределения компонентов по глубине гетероструктур, осуществлен анализ строения границ раздела, влияния на них условий синтеза и термообработок.

## 1. Методика экспериментов

Рост гетероструктур методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) осуществлялся на установке типа "Катунь-С". Молекулярный поток кремния создавался с помощью электронно-лучевого испарителя, а для создания молекулярного потока германия использовался тигельный источник. После очистки подложки Si для улучшения морфологии поверхности выращивался буферный слой кремния при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Этот слой мы называем высокотемпературным кремнием (BTSi). Скорости роста буферных слоев кремния и твердого раствора составляли 0.07 и 0.09 nm/s соответственно. В процессе роста Si и  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  наблюдалась дифракционная картина от сверхструктуры  $(100)\text{-}2 \times 1$  в виде длинных тяжей, на фоне которых при толщинах  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  свыше 150 nm наблюдались точечные рефлексы, что свидетельствовало о развитии шероховатой поверхности. Слой твердого раствора в большинстве случаев покрывался слоем Si толщиной 5 nm. После этого поверхность вновь становилась гладкой. Выращенные гетероструктуры (рис. 1) подвергались изохронному отжигу при температурах  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . В отличие от [1] мы выращивали основной твердый раствор  $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$  при тех же



**Рис. 1.** Гетероструктуры Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/HTSi и Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/ПК. Стрелками указаны области обогащения германием.

температурах, что и HTSi. Определение типа дефектов структуры и их пространственного распределения проводилось ранее на тех же образцах с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-4000EX (JEOL) [5]. Степень релаксации гетерозипитаксиальных деформаций определялась на трехкристальном рентгеновском дифрактометре в двухкристальном варианте съемки с монохроматором Si(004) или исходя из плотности дислокаций несоответствия в случае низкой интенсивности пиков отражения. Основные параметры выращенных слоев приведены в таблице.

Исследования распределения компонентов по глубине проводились при помощи двух взаимодополняющих методов: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) в сочетании с послойным травлением пучком ионов Ar<sup>+</sup>. Данные методы значительно отличаются по элементной чувствительности: чувствительность РФЭС к германию практически на порядок выше, чем у метода ЭОС. Эксперименты проводились на аналитическом оборудовании "Surface Science Center" (RIBER).

Ионное травление выполнялось пучком ионов Ar<sup>+</sup> с энергией 3 keV. Угол падения ионов относительно нормали к поверхности составлял 64 и 74° для методов РФЭС и ЭОС соответственно. Диаметр ионного пучка составлял около 1 mm. При РФЭС-профилировании в целях получения плоского дна кратера распыления (для достижения максимального разрешения по глубине) применялось сканирование по площади ~ 10 × 7 mm.

Для возбуждения фотоэлектронного спектра использовался рентгеновский пучок с энергией фотонов 1486.6 eV (AlK<sub>α</sub>). Диаметр рентгеновского пучка составлял около 5 mm. При построении глубинных профилей использовались отношения интенсивностей фотоэлектронных пиков Ge2p/Ge3d и Ge2p/Si2p. Использование отношений интенсивностей сигналов позволило существенно уменьшить влияние аппаратных искажений, обусловленных нестабильностью параметров приборов. Кроме того, ценным с точки зрения анализа фактором явилось различие глубин выхода электронов λ, соответствующих пикам германия 2p и 3d, которое существует вследствие различия кинетических энергий электронов (270 и 1457 eV соответственно). Поскольку сигнал приходит

от слоя вещества с толщиной, определяемой λ, очевидно, что в случае тонкого поверхностного слоя германия интенсивность пика Ge3d начнет падать раньше при травлении этого слоя, чем интенсивность пика Ge2p. Таким образом, использование отношения интенсивностей пиков Ge2p/Ge3d позволило значительно повысить разрешение методики по глубине и сделало возможным более детальное исследование распределения Ge вблизи поверхности.

Поскольку для послойного анализа методом РФЭС необходимо сканирование ионным пучком по большой площади, резко снижающее скорость травления, использование РФЭС-профилирования было ограничено исследованием приповерхностной области гетероструктур. Ввиду больших толщин слоев для изучения границ раздела использовался послойный анализ методом ЭОС, что позволило построить глубинные профили гетероструктур в целом. Эксперименты были выполнены на нескольких сериях образцов, различающихся условиями синтеза и термообработки (см. таблицу).

Оже-переходы GeLMM и SiKLL возбуждались первичным электронным пучком с энергией 5 keV при токе 150 nA. Диаметр первичного электронного пучка составлял ~ 5–10 μm. Регистрация интенсивности пиков GeLMM и SiKLL велась одновременно с ионным распылением.

## 2. Результаты экспериментов и их обсуждение

2.1. Исследование структуры пленок. По данным ПЭМ основным типом дефектов структуры во всех изученных образцах являются 60° дислокации с векторами Бюргера  $\mathbf{b} = a/2\langle 110 \rangle$ , скользящие по наклонным плоскостям {111}. В неотожженных образцах доминируют длинные (до 100 μm) дислокации несоответствия с линейной плотностью  $(1-3) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Прорастающие дислокации в этих образцах методом ПЭМ не обнаруживались, что свидетельствует об их малой плотности на начальном этапе пластической релаксации ( $< 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ). После отжига пленок при 800°C в течение часа остаточные упругие деформации в пленках толщиной 100 nm стали несколько меньше по сравнению с данными работ [3,4], хотя существенных изменений в степени пластической релаксации не произошло. Увеличение степени пластической релаксации наблюдалось только с ростом толщины пленок. В частности, для толщины 300 nm пластическая релаксация составила величину, близкую к 100%.

2.2. Исследование приповерхностной области гетероструктур. Исследовались гетероструктуры 2-3, 3-3 и 6 (см. таблицу). Еще до начала ионного травления на исходной поверхности (т.е. на поверхности защитного слоя Si) методом РФЭС был обнаружен Ge в количестве около 0.15 атомного монослоя (рис. 2). Оценка количества Ge проводилась по

Параметры гетероструктур Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/HTSi и Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/ПК

Образец	Толщина буфера, nm (его тип)	Толщина Ge <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> , nm	x (метод контроля)	Толщина защитного слоя Si, nm	Температура отжига*, °C
2-3	50 (HTSi)	100	0.3 (РФЭС, ЭОС)	5	—
3-3	50 (HTSi)	100	0.25 (РФЭС, ЭОС)	5	700
6	50 (HTSi)	150	0.27 (РФЭС, ЭОС)	10	700, 800
7	50 (HTSi)	80	0.19 (ЭОС)	75	700, 800
3741	17 (ПК)	100	0.33 (ЭОС)	5	—
3742	17 (ПК)	100	0.29 (ЭОС)	5	700

\* Продолжительность всех отжигов 1 h.

методике определения степени покрытия поверхности, описанной в работе [6]. Послойный анализ методом РФЭС показал, что концентрация Ge резко уменьшается в объеме защитного слоя Si (рис. 2). Наблюдаемый характер распределения Ge, по всей видимости, свя-

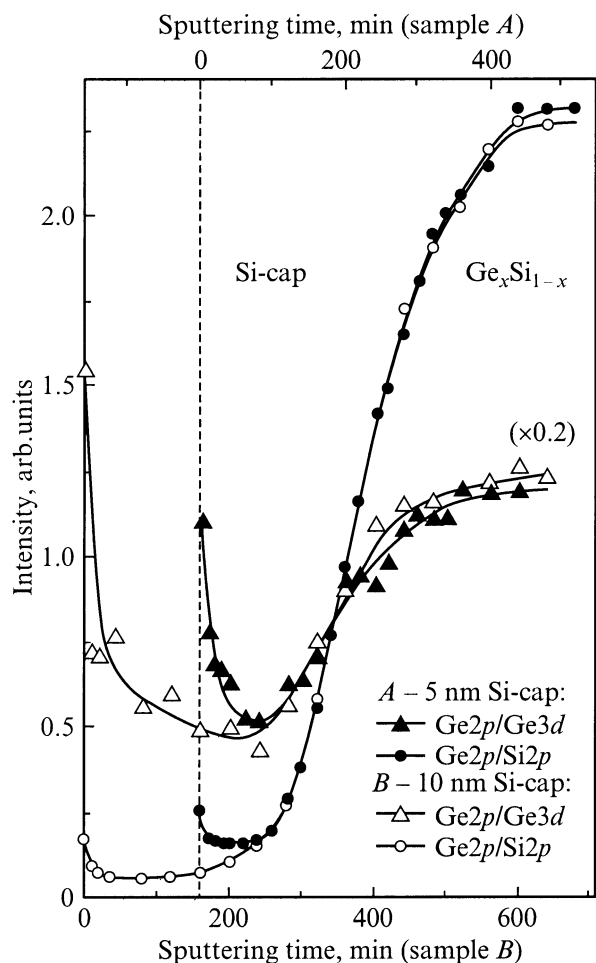
зан с поверхностной сегрегацией Ge, проявляющейся в процессе роста слоя кремния на твердом растворе Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>. В научной литературе имеются материалы по экспериментальным и теоретическим исследованиям сегрегации Ge в Si [7–14]. Однако сегрегационные процессы, протекающие при МЛЭ германий-кремниевых гетероструктур, остаются слабо изученными.

В настоящей работе исследовались образцы с разными толщинами поверхностного слоя Si (образцы 2-3 и 3-3 — 5 nm; образец 6 — 10 nm), что позволило проследить зависимость распределения Ge в приповерхностной области гетероструктур от толщины защитного слоя. На рис. 2 представлены РФЭС-профили приповерхностной области образцов с разными толщинами слоя Si: 5 и 10 nm. Для наглядности профили совмещены по границе раздела защитный слой/твердый раствор. В случае более толстого защитного слоя германий на поверхности присутствует по-прежнему, однако в объеме слоя кремния его концентрация меньше, чем для первого образца.

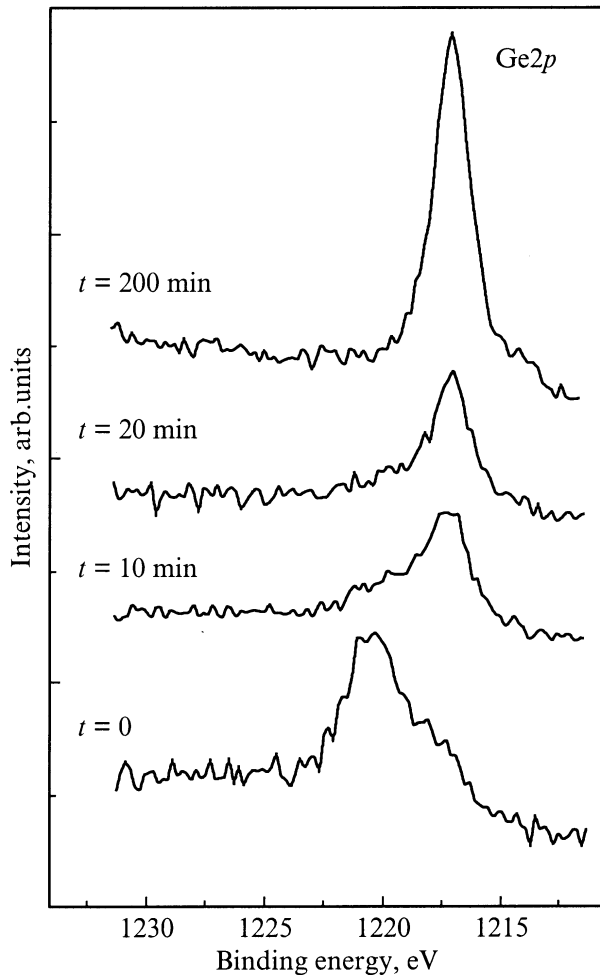
Рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные для разных времен ионного распыления (рис. 3), демонстрируют изменения формы и положения пика Ge2p на поверхности по сравнению с объемом слоя Si, свидетельствующие об окисленном состоянии поверхностного Ge (образцы из ростовой камеры в аналитическую переносились на воздухе).

2.3. Исследование границ раздела Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/HTSi и Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/ПК. Наиболее важными объектами исследований настоящей работы являлись границы раздела Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/HTSi и Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/ПК, т.е. области перехода к податливой подложке, строение которых оказывает сильное влияние на характеристики гетероструктур.

Кроме описанных выше особенностей распределения компонентов была обнаружена область повышенной концентрации Ge на границе раздела твердый раствор/HTSi (рис. 4). Данный эффект с хорошей воспроизводимостью наблюдался на всех сериях образцов с буферным слоем HTSi (образцы 2-3, 3-3, 6, 7 в таблице) и отсутствовал в структурах с пористым подслоем (образцы 3741, 3742 в таблице). Отжиг приводил к размытию пика концентрации Ge на границе с HTSi, что представлено на рис. 4 и



**Рис. 2.** РФЭС-профили приповерхностной области гетероструктур с защитным слоем кремния (Si-cap) толщиной 5 (A) и 10 nm (B), совмещенные по границе раздела Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>. Штриховая линия — поверхность образца с 5 nm-слоем кремния. По вертикальной шкале отложена величина отношения интенсивностей пиков: Ge<sub>2p</sub>/Ge<sub>3d</sub> и Ge<sub>2p</sub>/Si<sub>2p</sub>.



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры (пик  $Ge2p$ ) приповерхностной области гетероструктуры  $Si/Ge_xSi_{1-x}/HTSi$  для разных времен ионного распыления.

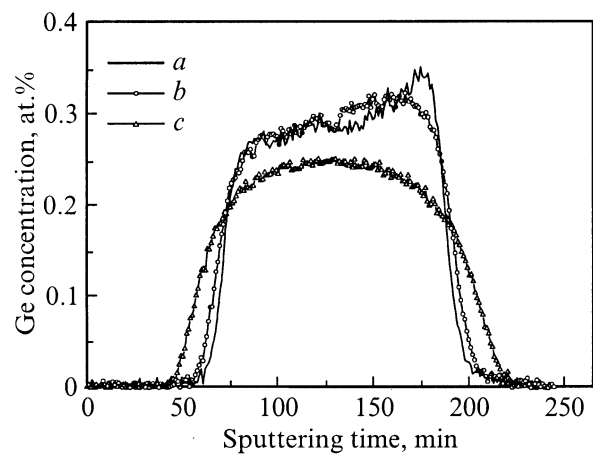
позволяет проследить эволюцию интерфейсной области в результате диффузии при термообработке. Повышение температуры отжига до  $800^\circ C$  приводило к дальнейшему уменьшению пика Ge до полного его исчезновения.

Послойный Оже-анализ обладает конечным разрешением, которое определяется набором факторов, включающих, в частности, конечную глубину выхода электронов, шероховатость границы раздела и эффекты воздействия ионного пучка на образец [15]. Это приводит к размытию исходно резких границ раздела и уширению профиля распределения концентрации. Разрешение метода по глубине при описанных выше экспериментальных условиях составляло около  $4\text{ nm}$ . Эта величина получена при профилировании тонких слоев Ge ( $10\text{ ML}$ ) в кремнии. Таким образом, учитывая конечное разрешение методики, можно предположить, что реальное значение интерфейсной концентрации Ge выше, чем наблюдается на профилях, и обогащение локализовано в более узкой области.

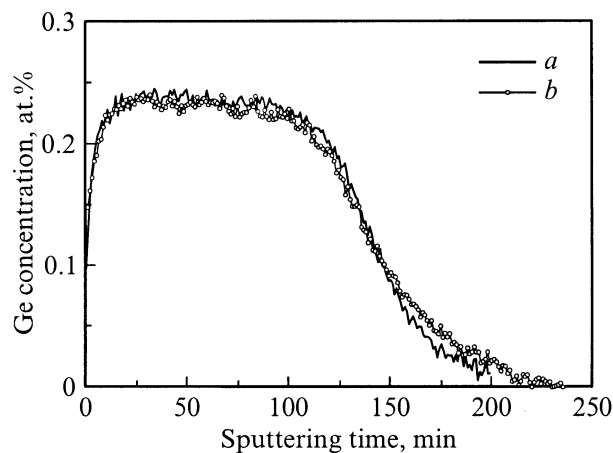
Причиной обогащения германием границы раздела  $Ge_xSi_{1-x}/HTSi$  может являться так называемый "эффект заслонки", обусловленный особенностями конструкции тигельных источников германия. Он связан с охлаждением расплава германия в тигле после открывания заслонки, что приводит к быстрому уменьшению потока и снижению процентного содержания германия в пленке твердого раствора по мере увеличения ее толщины на начальной стадии роста.

Изменение концентрации с температурой отжига дает возможность оценить эффективную энергию активации диффузии Ge в интерфейсной области. Расчет, выполненный по методике, описанной в работе [16], дал величину  $E_a \approx 1.6\text{ eV}$ . Найденное значение почти на  $1\text{ eV}$  меньше приведенных в литературе величин энергий активации диффузии Ge в твердых растворах  $Ge_xSi_{1-x}$  ( $0.3 < x < 0.7$ ) [17–19]. Это расхождение может объясняться тем, что в области границы раздела  $Ge_xSi_{1-x}/HTSi$  исследованных гетероструктур создаются условия для усложнения механизмов диффузии. Возможно влияние на гетеродиффузию таких факторов, как поле механических напряжений, градиенты концентрации основных компонентов твердого раствора и точечных дефектов, а также ускорения диффузии по ядрам прорастающих дислокаций. Эти дислокации формируются в процессе зарождения и развития сетки дислокаций несоответствия, при образовании которой существенную роль может играть обогащение низкотемпературного слоя Si точечными дефектами [5].

Оже-профилирование структур с подслоем пористого кремния  $Si/Ge_xSi_{1-x}/ПК$  (образцы 3741, 3742 в таблице) показало, что выращивание твердого раствора на ПК не приводит к возникновению обогащенного германием интерфейсного слоя между твердым раствором и ПК. Для данных образцов характерна высокая степень размытия профиля распределения концентрации вблизи границы раздела  $Ge_xSi_{1-x}/ПК$  (рис. 5), причем имеет



**Рис. 4.** Оже-профили гетероструктуры  $Si/Ge_xSi_{1-x}/HTSi$ .  $a$  — до отжига,  $b, c$  — после отжига в течение часа при  $700^\circ C$  и  $800^\circ C$  соответственно.



**Рис. 5.** Оже-профиль гетероструктуры  $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{ПК}$  до отжига (*a*) и после отжига в течение часа при  $T = 700^\circ\text{C}$  (*b*).

место некоторое обеднение германием в той области, где в структурах, выращенных на низкотемпературном  $\text{Si}$ , наблюдался пик концентрации  $\text{Ge}$ . Последующий отжиг приводил к дополнительному диффузионному размытию границы раздела (рис. 5). Изучение возможных механизмов данного явления, в частности диффузии  $\text{Ge}$  в ПК, требует дополнительных исследований.

Таким образом, в настоящей работе получена информация о составе и структуре германий-кремниевых гетеросистем, выращенных методом МЛЭ на низкотемпературном и пористом  $\text{Si}$ , исследовано их поведение при термообработках, применяемых для получения релаксированных структур. Показано, что в гетеросистемах присутствуют области обогащения германием: 1) на поверхности защитного слоя кремния; 2) на границе раздела твердый раствор/буфер  $\text{HTSi}$ .

Полученная величина энергии активации диффузии  $\text{Ge}$  на границе раздела  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{HTSi}$  указывает на наличие условий, усложняющих механизмы диффузии. Возможно, ускорение диффузии обусловлено сложным строением интерфейсной области между слоями твердого раствора и низкотемпературного кремния.

Накопленные экспериментальные данные представляют практический интерес для технологии создания альтернативных подложек на основе гетеросистем  $\text{GeSi}$ .

## Список литературы

- [1] А.К. Гутаковский, С.И. Романов, О.П. Пчеляков, В.И. Машанов, Л.В. Соколов, И.В. Ларичкин. Изв. РАН. Сер. физ. **168**, 2, 255 (1998).
- [2] H. Chen, L.W. Guo, Q. Cui, Q. Hu, Q. Huang, J.M. Zhou. J. Appl. Phys. **79**, 2, 1167 (1996).
- [3] J.H. Li, C.S. Peng, Y. Wu, D.Y. Dai, J.M. Zhou, Z.H. Mai. Appl. Phys. Lett. **71**, 21, 3132 (1997).
- [4] J.H. Li, C.S. Peng, Z.H. Mai, J.M. Zhou, Q. Huang, D.Y. Dai. J. Appl. Phys. **86**, 3, 1292 (1999).

- [5] Yu.B. Bolkhovityanov, A.K. Gutakovskii, V.I. Mashanov, O.P. Pchelyakov, M.A. Revenko, L.V. Sokolov. Thin Solid Films **392**, 98 (2001).
- [6] O. Millo, A. Many, Y. Goldstein. J. Vac. Sci. Technol. **A7**(4), Jul/Aug, 2688 (1989).
- [7] K. Nakagawa, M. Miyao. J. Appl. Phys. **69**, 3058 (1991).
- [8] S. Fukatsu, K. Fujita, H. Yaguchi, Y. Shiraki, R. Ito. Appl. Phys. Lett. **59**, 17, 2103 (1991).
- [9] Z. Lu, J.-M. Baribeau, D. Lockwood. J. Appl. Phys. **76**, 6, 3911 (1994).
- [10] S. Zaima, Y. Yasuda. J. Cryst. Growth **162**, 1–2, 105 (1996).
- [11] D.J. Godbey, J.V. Lill, J. Deppe, K.D. Hobart. Appl. Phys. Lett. **65**, 6, 711 (1994).
- [12] D.J. Godbey, M.G. Ancona. Surf. Sci. **395**, 1, 60 (1998).
- [13] G.G. Gernigan, P.E. Tompson, C.L. Silvestre. Appl. Phys. Lett. **69**, 13, 1894 (1996).
- [14] Yun Li, G.G. Hembree, J.A. Venables. Appl. Phys. Lett. **67**, 2, 276 (1995).
- [15] S. Hofmann. Rep. Prog. Phys. **61**, 827 (1998).
- [16] A. Zalar, S. Hofmann, P. Panjan. Vacuum **48**, 625 (1997).
- [17] J.C. Phillips, J.A. Van Vechten. Phys. Rev. Lett. **30**, 6, 220 (1973).
- [18] M.C. Joncour, M.N. Carasse, K. Burgeat. J. Appl. Phys. **58**, 9, 1253 (1985).
- [19] Н.В. Номероцкий, О.П. Пчеляков, Е.М. Труханов. Поверхность. Физика, химия, механика **2**, 57 (1993).