

## Наращивание слоя Ge на структуру Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) методом „горячей проволоки“

© А.А. Сушков, Д.А. Павлов, С.А. Денисов, В.Ю. Чалков, Р.Н. Крюков, Е.А. Питиримова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: sushkovartem@gmail.com

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Сформированы и исследованы слои Ge/Si на подложках Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) при разных температурах роста. Слой Si выращен методом молекулярно-пучковой эпитаксии, а слой Ge получен методом „горячей проволоки“. Структурные исследования проведены с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и дифракции ускоренных электронов на отражение. Перспектива создания подобных структур сводится к наращиванию на них высокого качества светоизлучающих структур, совместимых с кремниевыми радиационно стойкими интегральными микросхемами. В работе показана возможность роста монокристаллического слоя Ge на Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) через буферный слой Si методом „горячей проволоки“, а также продемонстрированы сложности, которые возникают в процессе роста Ge/Si слоев на Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100).

**Ключевые слова:** гетероэпитаксия, просвечивающая электронная микроскопия, молекулярно-пучковая эпитаксия, метод „горячей проволоки“, гетероструктура КНИ.

DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49956.36

### 1. Введение

В настоящее время задача создания эффективных светоизлучающих структур, совместимых с кремниевой радиационно стойкой КМОП-технологией, остается нерешенной. Один из подходов заключается в том, чтобы сформировать высокого кристаллического качества слои полупроводников группы A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, обладающих прямозонной энергетической структурой, на радиационно стойких гетероструктурах Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) „кремний-на-изоляторе“ (КНИ) и Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) „кремний-на-сапфире“ (КНС) [1]. В рамках данной работы будут рассмотрены структуры КНИ, которые мы будем также называть подложками, так как используем их как основу для роста других полупроводников. КНИ собрали в себе преимущества объемных Si-подложек: высокая механическая прочность по сравнению с материалами A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (GaAs, InP и т.д.), низкая себестоимость по сравнению с другими полупроводниковыми материалами (GaAs, InP, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.), распространенность Si в природе, а также привнесли новое — электроизоляцию приборного слоя Si от подложки Si. Благодаря этому КНИ активно используются в качестве основы для создания высокопроизводительных, маломощных, радиационно стойких микросхем [2–5].

Технология наращивания полупроводниковых слоев A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> на подложках Si через переходный слой Ge, формируемый разными методами [6–9], включая метод „горячей проволоки“ [10,11], считается уже отработанной [8,12]. Химическое осаждение из горячей проволоки имеет ряд преимуществ среди аналогов: отсутствие дорогостоящего оборудования, создающего и поддерживающего высокий вакуум, низкая температура роста, ~ 350°C, высокая скорость роста при сохранении

качества слоя Ge, ~ 2 Å/с [13], пассивация атомарным водородом поверхности, на которой происходит осаждение радикалов GeH<sub>n</sub>, участвующих в эпитаксиальном росте Ge на Si [14]. Несмотря на то что верхним слоем гетероструктуры КНИ является Si, рост слоя Ge на КНИ — не тривиальная задача. Так как гетероструктура КНИ, в отличие от объемной Si-подложки, содержит скрытый слой SiO<sub>2</sub>, то это приводит к изменению условий как для подготовки поверхности подложки к росту слоя Ge, так и непосредственно для роста слоя Ge.

Как известно, поверхность Si подвержена интенсивному окислению на воздухе с образованием аморфного материала — диоксида кремния. Для того чтобы убрать диоксид кремния с поверхности подложки, проводят ее отжиг и рост буферного слоя Si в вакууме. Для метода молекулярно-пучковой эпитаксии экспериментальным путем были найдены оптимальные температуры отжига подложки Si [15] и роста буферного слоя Si [13], которые составляют 1200 и 800°C соответственно. Хотя такой температурный режим отжига способствует устранению оксида с поверхности, он отрицательным образом будет сказываться на скрытом слое SiO<sub>2</sub> гетероструктуры КНИ.

Задачу подготовки поверхности КНИ к росту на ней слоев Si и Ge затрудняет и тот факт, что слой SiO<sub>2</sub> является не только электроизолирующим, но также теплоизолирующим, так как его теплопроводность ниже теплопроводности Si на порядок величины (13 Вт/(м·К) и 149 Вт/(м·К) соответственно). Это приводит к тому, что температуры слоев, расположенных выше скрытого слоя SiO<sub>2</sub>, а также подложки Si гетероструктуры КНИ в начале процессов отжига и роста Ge/Si слоев будут иметь разные значения.

В работе представлены результаты исследования структурных свойств КНИ и Ge/Si слоев на КНИ, а также установлено, что для роста высокого качества буферного слоя Si и слоя Ge методом „горячей проволоки“ на КНИ нужно использовать температурные режимы, отличные от тех, которые используются при росте Ge/Si слоев на объемных подложках Si.

## 2. Методика эксперимента

В данной работе исследовалась серия образцов: КНИ (обозначение А), Ge/КНИ (обозначение В), КНИ после отжига при 900°C в течение 600 с (обозначение С) и два образца Ge/Si/КНИ (обозначения D и E).

Формирование образца В проходило следующим образом. Первоначально производился нагрев Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) при температуре 300°C в течение 600 с. Затем наращивался слой Ge непосредственно на КНИ в две стадии методом газофазного осаждения с разложением моногермана (GeH<sub>4</sub>) на „горячей проволоке“ [16]. В качестве „горячей проволоки“ выступала полоска тантала, нагреваемая пропусканием тока. Технологические параметры роста слоев Ge представлены в табл. 1 ( $T_s$  — температура роста,  $t$  — время роста,  $T_{Ta}$  — температура полоски тантала,  $P$  — давление моногермана).

Рост Ge/Si слоев в образцах D и E на гетероструктурах Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) проходил в две стадии в одной ростовой камере. На первой стадии производился отжиг КНИ при температуре 900°C в течение 600 с и затем наращивался буферный слой Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Поток атомов Si создавался сублимацией кремниевого источника, изготовленного в виде бруска Si, нагреваемого пропусканием тока до температуры 1370°C. На второй стадии слой Ge наносился методом „горячей проволоки“. Полоска тантала, нагревалась до температуры 1400°C. В табл. 2 представлены технологические параметры роста слоев Ge/Si образцов D и E.

Препарирование поперечного среза структур А, D и E проводилось с использованием системы Gatan 691

**Таблица 1.** Технологические параметры роста слоев Ge на КНИ

Номер стадии	$T_s$ , °C	$t$ , с	$T_{Ta}$ , °C	$P$ , Торр
1	300	7200	1450	$4 \cdot 10^{-4}$
2	450	3600	1200	$8 \cdot 10^{-5}$

**Таблица 2.** Технологические параметры роста слоев Ge/Si на КНИ

Обозначение образца	$T_s$ , °C		$P$ , Торр
	Слой Si	Слой Ge	
D	800	300	$9 \cdot 10^{-4}$
E	600	350	$4 \cdot 10^{-4}$

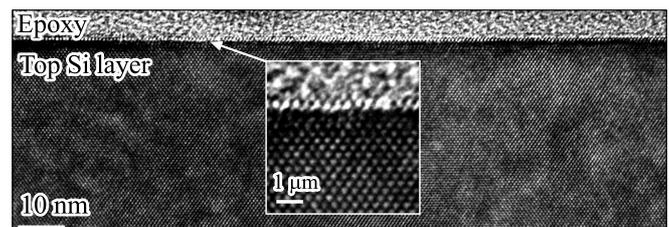
PIPS (Precision Ion Polishing System). Исследования поперечного среза выполнены на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Структурные свойства также были исследованы методом дифракции ускоренных электронов на отражение на электронографе марки ЭМР-102 с ускоряющим напряжением 50 кВ.

## 3. Результаты и обсуждение

Изображения поперечного среза гетероструктур КНИ, полученные с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ-изображения), демонстрируют близкую к атомарно-гладкой поверхность приборного слоя Si (рис. 1). На ПЭМ-изображениях не было обнаружено контраста, связанного с дефектами. Эти результаты указывают на то, что кристаллическое качество гетероструктуры КНИ не уступает таковой характеристике для подложки Si, на которой уже созданы лазерные структуры на основе полупроводников группы А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> через буферные слои Ge/Si [8,12].

На электронограммах (не показано) приповерхностной области слоя Ge образца В, полученных методом дифракции ускоренных электронов на отражение, наблюдаются кольца, что говорит о поликристаллической структуре слоя Ge. Поликристаллическая структура Ge не может быть использована для дальнейшего эпитаксиального роста на нем высокого кристаллического качества полупроводников группы А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>. Данный эксперимент наглядно демонстрирует, что причиной формирования поликристаллической структуры слоя Ge является использование неэффективного режима подготовки поверхности подложки КНИ к росту слоя Ge (отсутствие высокотемпературного отжига и роста буферного слоя Si), который не устраняет на ней диоксид кремния. Наличие окисла на поверхности КНИ в процессе роста Ge приводит к формированию беспорядочно ориентированных зерен Ge. В следующих образцах температура отжига КНИ была увеличена до 900°C, и перед наращиванием Ge методом „горячей проволоки“ применялся рост буферного слоя Si.

Электронограммы (не показано) от гетероструктур КНИ до и после отжига при 900°C демонстрируют



**Рис. 1.** ВРПЭМ-изображение поперечного среза поверхности приборного слоя Si в Si/SiO<sub>2</sub>/Si(100)-гетероструктуре.

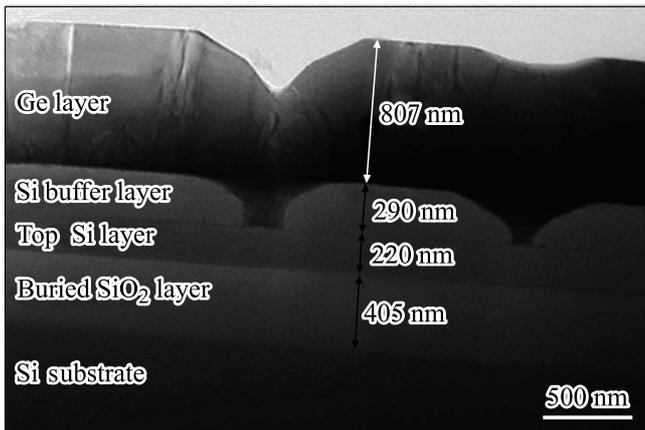


Рис. 2. ПЭМ-изображение поперечного среза образца D (Ge/Si/КНИ).

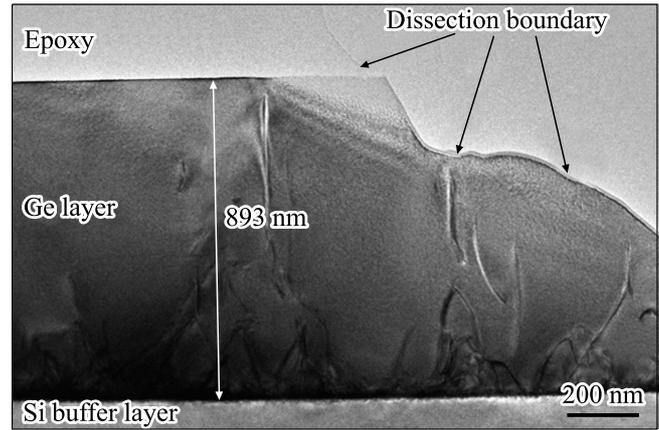


Рис. 5. ПЭМ-изображение поперечного среза буферных слоев Ge/Si образца E.

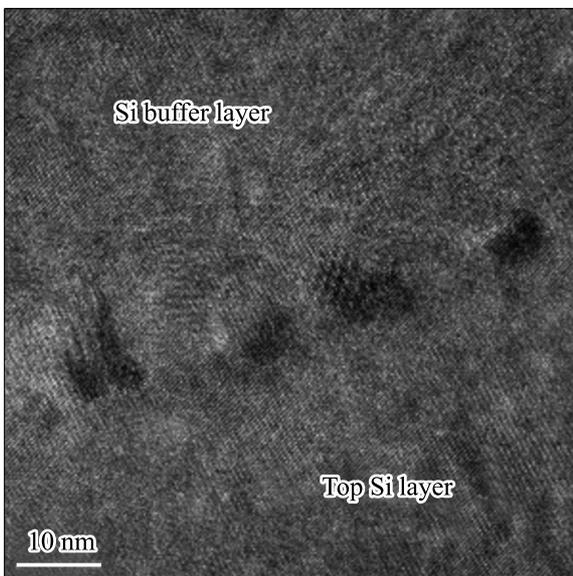


Рис. 3. ВРПЭМ-изображение поперечного среза гомограницы Si образца D.

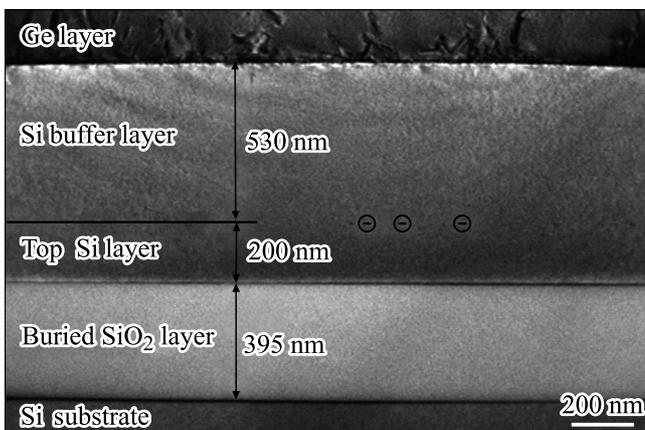


Рис. 4. ПЭМ-изображение поперечного среза образца E (Ge/Si/КНИ). Черными кругами выделены пятна темного контраста, которые свидетельствуют о нарушениях периодичности в атомной решетке Si в этих местах.

линии Кикучи, которые указывают на то, что приборный слой Si гетероструктуры КНИ является совершенным монокристаллом.

На рис. 2–5 представлены ПЭМ-изображения поперечного среза образцов D и E. На рис. 2–4 хорошо заметны пятна темного контраста с размерами в латеральном направлении от 5 до 20 нм на гомогранице буферного слоя Si и приборного слоя Si гетероструктуры КНИ, которые свидетельствуют о нарушениях периодичности в атомной решетке Si в этих местах образцов D и E.

На обзорных ПЭМ-изображениях образцов D и E (рис. 2, 4) наблюдаются отличия в фазовом контрасте буферных слоев Si. В образце D, в котором температура роста Si составляла 800°C, произошло нарушение сплошности этого слоя (рис. 2). При уменьшении температуры роста в образце E до 600°C буферный слой Si получился сплошным (рис. 4). Стоит отметить, что 800°C является оптимальной температурой роста буферного слоя Si на объемной подложке Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии [13]. Такой результат указывает на то, что температурные режимы подготовки подложек КНИ и Si к росту качественного слоя Ge методом „горячей проволоки“ отличаются. Для установления причин нарушения сплошности буферного слоя Si в образце D нужны дополнительные исследования. Однако можно предположить, что причиной является наличие скрытого слоя SiO<sub>2</sub> в КНИ. Так как температура роста буферного слоя Si в образцах D и E составляла 800 и 600°C соответственно, а поток атомов Si создавался сублимацией кремниевого источника, разогретого до температуры 1370°C, то осаждаемые атомы Si имели температуру выше, чем температура поверхности КНИ. Атомы Si, осаждаясь на поверхность и мигрируя по ней, передавали свою энергию атомам на поверхности. В результате этого происходил нагрев приповерхностного слоя. Для установления термодинамического равновесия избыточная энергия распространялась в образец, в котором присутствовал скрытый слой SiO<sub>2</sub>. Так как

теплопроводность  $\text{SiO}_2$  ниже теплопроводности Si на порядок величины, происходил дополнительный нагрев приборного слоя Si гетероструктуры КНИ. В результате на поверхности образца D в процессе роста слоя Si устанавливалась температура  $> 800^\circ\text{C}$ , которая способствовала активной сублимации атомов Si с поверхности. В образце E температура на поверхности КНИ становилась оптимальной для роста сплошного слоя Si.

Исследования на ПЭМ образцов D и E указывают, что релаксация упругих напряжений в процессе эпитаксиального роста слоя Ge на Si происходила с образованием преимущественно таких дефектов, как дислокации, которые прорастали к поверхности (рис. 2, 5). Формирование большого числа дефектов на гетерогранице Ge/Si можно объяснить следующим образом. Одним из преимуществ метода „горячей проволоки“ является использование низких температур роста ( $350^\circ\text{C}$  для роста Ge на Si). Применение низких температур роста возможно благодаря пассивации поверхности структуры атомарным водородом [14], который упрощает процесс встраивания образующихся в реакторе радикалов  $\text{GeH}_n$ , участвующих в эпитаксиальном росте Ge на Si. В результате дополнительного нагрева приповерхностной области из-за наличия скрытого слоя  $\text{SiO}_2$  в гетероструктуре КНИ уменьшается число связей Si-H на поверхности. В свою очередь это ведет к образованию дефектов на гетерогранице Ge/Si и ухудшению структурного качества слоя Ge. Несмотря на достаточно высокий уровень дефектности, слой Ge по своей кристаллической структуре получился монокристаллическим, что подтверждается на ВРПЭМ-изображениях и наличием линий Кикучи и точечных рефлексов на электронограммах (не показано).

#### 4. Заключение

Результаты данной работы демонстрируют возможность роста монокристаллического слоя Ge методом „горячей проволоки“ на буферном слое Si и рассмотренных подложках КНИ. В ходе проведенных экспериментов выявлены сложности создания качественных слоев Ge/Si на КНИ, вызванные наличием в нем скрытого теплоизолирующего слоя  $\text{SiO}_2$ . Они связаны с подбором температурного режима подготовки поверхности КНИ к росту слоя Ge, а также температуры роста слоя Ge методом „горячей проволоки“ на буферном слое Si. Проведенные исследования указывают, что технологические параметры формирования высокого качества Ge/Si слоев на КНИ и подложке Si отличаются. Для улучшения качества Ge/Si слоев на КНИ требуются дальнейшие исследования.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-72-10061).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] А.А. Сушков, Д.А. Павлов, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, В.Ю. Чалков, Н.В. Байдусь, А.В. Рыков, Р.Н. Крюков. ФТП, **53** (9), 1271 (2019).
- [2] G.K. Celler, S. Cristoloveanu. J. Appl. Phys., **93** (9), 4955 (2003).
- [3] J.R. Schwank, V. Ferlet-Cavrois, M.R. Shaneyfelt, P. Paillet, P.E. Dodd. IEEE Trans. Nucl. Sci., **50** (3), 522 (2003).
- [4] M. Gaillardin, M. Raine, P. Paillet, M. Martinez, C. Marcandella, S. Girard, O. Duhamel, N. Richard, F. Andrieu, S. Barraud, O. Faynot. *Radiation Effects in Advanced SOI Devices: New Insights into Total Ionizing Dose and Single-Event Effects*. In: IEEE S3S (Monterey, CA, 2013) p. 1.
- [5] P. Roche, J. Autran, G. Gasiot, D. Munteanu. *Technology downscaling worsening radiation effects in bulk: SOI to the rescue*. In: 2013 IEEE International Electron Devices Meeting (Washington, DC, 2013) p. 31.1.1.
- [6] Yu.B. Bolkhovityanov, O.P. Pchelyakov. Physics–Uspekhi, **51** (5), 437 (2008).
- [7] N. Baidus, V. Aleshkin, A. Dubinov, K. Kudryavtsev, S. Nekorkin, A. Novikov, D. Pavlov, A. Rykov, A. Sushkov, M. Shaleev, P. Yunin, D. Yurasov, Z. Krasilnik. Crystals, **8** (8), 311 (2018).
- [8] V.Ya. Aleshkin, N.V. Baidus, A.A. Dubinov, A.G. Fefelov, Z.F. Krasilnik, K.E. Kudryavtsev, S.M. Nekorkin, A.V. Novikov, D.A. Pavlov, I.V. Samartsev, E.V. Skorokhodov, M.V. Shaleev, A.A. Sushkov, A.N. Yablonskiy, P.A. Yunin, D.V. Yurasov. Appl. Phys. Lett., **109**, 061111 (2016).
- [9] N.V. Baidus, V.Ya. Aleshkin, A.A. Dubinov, K.E. Kudryavtsev, S.M. Nekorkin, A.V. Novikov, D.A. Pavlov, A.V. Rykov, A.A. Sushkov, M.V. Shaleev, P.A. Yunin, D.V. Yurasov, A.N. Yablonskiy, Z.F. Krasilnik. Semiconductors, **51**, 1527 (2017).
- [10] S.A. Denisov, S.A. Matveev, V.Yu. Chalkov, V.G. Shengurov. J. Phys.: Conf. Ser., **690**, 012014 (2016).
- [11] Yu.N. Buzynin, V.G. Shengurov, B.N. Zvonkov, A.N. Buzynin, S.A. Denisov, N.V. Baidus, M.N. Drozdov, D.A. Pavlov, P.A. Yunin. AIP Advances, **7**, 015304 (2017).
- [12] N.V. Kryzhanovskaya, E.I. Moiseev, Yu.S. Polubavkina, M.V. Maximov, M.M. Kulagina, S.I. Troshkov, Yu.M. Zadiranov, A.A. Lipovskii, N.V. Baidus, A.A. Dubinov, Z.F. Krasilnik, A.V. Novikov, D.A. Pavlov, A.V. Rykov, A.A. Sushkov, D.V. Yurasov, A.E. Zhukov. Opt. Express, **25**, 16754 (2017).
- [13] S.A. Matveev, S.A. Denisov, D.V. Guseinov, V.N. Trushin, A.V. Nezhdanov, D.O. Filatov, V.G. Shengurov. J. Phys.: Conf. Ser., **541**, 012026 (2014).
- [14] A. Gallagher. Thin Sol. Films, **395**, 25 (2001).
- [15] В.А. Перевозчиков, В.Д. Скупов, В.Г. Шенгуров. Поверхность. Физика, химия, механика, **10**, 154 (1991).
- [16] V.G. Shengurov, S.A. Denisov, V.Yu. Chalkov, Yu.N. Buzynin, M.N. Drozdov, A.N. Buzynin, P.A. Yunin. Techn. Phys. Lett., **41**, 36 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов

## The growth of the Ge layer on Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) structures by hot wire chemical vapor-phase deposition

*A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, S.A. Denisov, V.Yu. Chalkov, R.N. Kryukov, E.A. Pitirimova*

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Ge/Si buffer layers grown at different temperatures on Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) substrates have been fabricated and studied. The Si buffer was grown via molecular beam epitaxy. The Ge layer was produced in a single stage via hot wire chemical vapor deposition process. Structural properties were investigated by high-resolution transmission electron microscopy and reflected high-energy electron diffraction. Such structures can be used in the future as a substrate for growth of high quality light-emitting structures compatible with silicon radiation-resistant integrated circuits. The paper shows the possibility of growth of a single crystal layer of Ge on Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100) through a buffer layer of Si by the hot wire chemical vapor deposition process, and also demonstrates the difficulties that arise in the process of growth of Ge/Si layers on Si/SiO<sub>2</sub>/Si (100).