УДК 537.311 + 621.38

В.А. ЗАЙКОВ, П.И. ГАЙДУК, А.Г. НОВИКОВ, С.Л. ПРОКОПЬЕВ, А.С. ТУРЦЕВИЧ, О.Ю. НАЛИВАЙКО, Е.Н. ПШЕНИЧНЫЙ, В.Б. КАРПОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСЛОЕВ Ge ПИРОЛИЗОМ МОНОГЕРМАНА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

The influence of SiH_4 pyrolysis conditions on the structural and morphological properties of Ge layers, deposited on Si substrates, has been investigated. It was revealed that the sharp increase in the grain size and the surface roughness of Ge layers occurs in the range of deposition temperatures 470 to 500 ºC. It was found that 500 °C is the temperature of transition from deposition of the amorphous-crystalline to deposition of the fully crystalline Ge layers. It was shown that the gentle slope of Ge and Si bands in the RBS data of Ge layers, deposited at higher temperatures, is connected with high surface roughness. It was shown that the increase of deposition temperature leads to the internal stress reducing and to the higher relaxation of Ge layers.

Германиевые фотоприемники обладают высокой чувствительностью в важном диапазоне телекоммуникационных длин волн 1,3÷1,55 мкм, поэтому SiGe-сплавы с высоким – до 100 % содержанием Ge перспективны в качестве фоточувствительных слоев фотоприемников ближнего ИК-диапазона, интегрированных в кремниевую технологию [1, 2]. Известно также, что недорогие Ge-фотоприемники, например фотоприемные матрицы для ближнего ИК-диапазона спектра, могут разрабатываться на основе поликристаллических слоев Ge, осажденных на кремниевой подложке [3, 4]. В связи с этим важно получать слои Ge и SiGe с такими необходимыми для фотоприемников свойствами, как высокий коэффициент поглощения, большое время жизни носителей заряда и др. [5].

Для формирования слоев Ge и SiGe широко используются методы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [3–6], в частности химические реакции пиролиза (термического разложения) моносилана SiH_4 и моногермана GeH_4.

Параметрами процесса пиролиза, определяющими скорость роста и структурные свойства слоев поликристаллического кремния (ПКК) Ge и SiGe, являются температура осаждения, давление в реакторе, расходы моносилана и моногермана или соотношение расходов GeH_4/SiH_4. Скорость осаждения слоев быстро возрастает с увеличением температуры в реакторе в соответствии с законом Аррениуса [6].

Известно [6–11], что ХОГФ слоев Ge проводят в температурном диапазоне 350÷600 °С. При температуре в реакторе ниже 330 ºС рост Ge-пленок на поверхности кремниевой пластины с ориентацией (100) не наблюдается [7]. В диапазоне температур 350÷390 ºС осаждаются аморфные пленки Ge. Поликристаллическая фаза Ge появляется при 400 ºС и составляет не более 2 % объема пленки при среднем размере кристаллитов 15,2 ± 0,2 нм. Увеличение температуры осаждения до 430 ºС приводит к росту среднего размера зерна до 40÷50 нм. При температуре от 390 до 410 ºС осаждаются аморфные пленки Ge с вкраплениями поликристаллической мелкодисперсной фазы; доля последней возрастает с температурой. Пленки Ge, полученные в диапазоне температур 410÷500 ºС, являются поликристаллическими с включением аморфной фазы [8, 9], о чем свидетельствуют как дифракция электронов, так и резкое увеличение удельной проводимости пленок Ge, осажденных при 410 ºС [10]. Слои Ge, осажденные при температуре свыше 500 ºС, полностью поликристаллические [10, 11]. Рабочее давление в классическом варианте формирования слоев Si, Ge и SiGe методом ХОГФ обычно поддерживается на уровне 10÷40 Па [10–12].

В настоящей работе исследуется влияние режимов осаждения на структурные свойства слоев Ge, полученных пиролизом моногермана при пониженном давлении на кремниевых подложках.

Методика эксперимента

Формирование структур со слоями Si и Ge проводилось на промышленной установке «Изотрон 4-150». Температурный профиль в изотермической зоне горизонтального реактора пониженного давления с горячими стенками установки поддерживался с точностью ±1 ºС. Для осаждения слоев Ge использовали газовую смесь моногермана с водородом следующего состава: GeH_4 – 40 % + H_2 – 60 %. В качестве подложек использовали пластины кремния марки КЭФ-4,5 и КОФ-90 с ориентацией (100). Непосредственно перед загрузкой пластин в реактор проводили удаление естественного оксида кремния путем химического травления в разбавленной плавиковой кислоте с последующей отмывкой и сушкой.

Экспериментальные структуры формировали следующим образом. Сначала на кремниевые пластины осаждали буферный подслой Si толщиной 10÷30 нм. При этом расход моносилана составлял 7,0 л/ч, а давление в реакторе поддерживали равным 24,0±0,5 Па. Затем осаждали основной слой Ge, для чего, не изменяя температуру реактора, отключали подачу моносилана и подавали газовую смесь GeH_4/H_2. Расход газовой смеси составлял 1,0 л/ч, давление в реакторе равнялось 10,0±0,5 Па, а парциальное давление моногермана – 4 Па. Далее наносили верхний защитный слой Si толщиной 20 нм в технологическом режиме, соответствующем первому этапу осаждения.

Температура осаждения слоев на каждом этапе поддерживалась постоянной в течение всего процесса осаждения слоев Si и Ge. Осаждение слоев проводили при трех различных значениях температуры в реакторе: 470, 500 и 600 ºС.

В результате были сформированы экспериментальные образцы со структурами типа: Si-подложка / подслой Si / слой Ge / защитный слой Si.

Исследования структурно-фазового состава образцов проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной геометрии с помощью микроскопа ЭМ-125, а также при помощи резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре на установке «Раманор». РОР также было использовано для оценки толщины слоев Ge. Кроме того, оценка морфологии поверхности слоев Ge и толщины полученных структур проводилась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S4800.

Результаты и их обсуждение

ПЭМ-микрофотографии образцов структур со слоями Ge на кремниевых подложках, выращенные при трех значениях температуры в реакторе, приведены на рис. 1. Слои Ge, осажденные при температуре 470 ºС (рис. 1 *а*), имеют мелкокристаллическую структуру со средним размером зерен порядка 30÷40 нм. Картина просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) (вставка на рис. 1 *а*) также соответствует мелкокристаллической структуре слоя Ge с наличием аморфной фазы. Из микрофотографий (рис. 1 *б*, *в*), полученных при более высоких температурах осаждения – 500 и 600 ºС, видно, что средний размер зерна увеличился и был равен 600÷650 и 800÷850 нм соответственно. Таким образом, в диапазоне температур осаждения 470÷500 ºС размер зерна Ge резко возрастает (примерно в 10–12 раз). Следовательно, температуре осаждения 500 ºС соответствует переход от аморфно-кристаллической к полностью поликристаллической структуре слоев Ge с более крупными зернами. Об этом также свидетельствует сравнение соответствующих картин ПЭД, показанных на вставках в рис. 1 *а–в*.

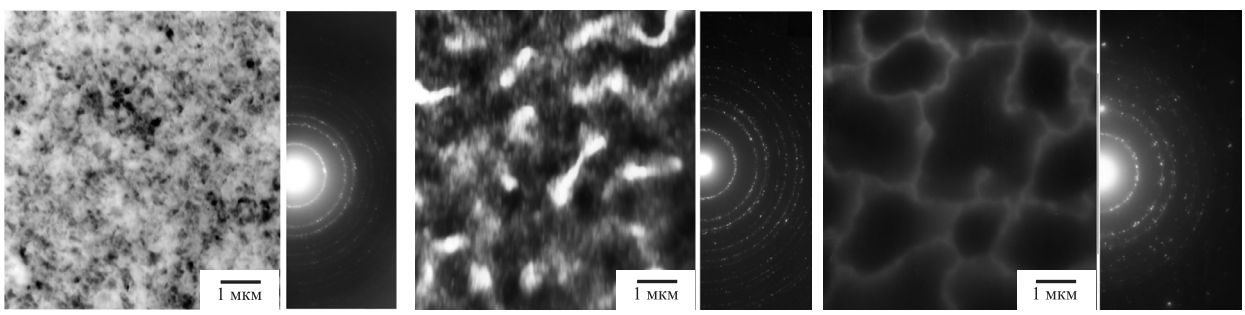

Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии структур со слоем Ge, выращенных методом ХОГФ при следующих температурах и толщине слоев: *а* – 470 ºС, 330 нм, *б* – 500 ºС, 270 нм, *в* – 600 ºС, 310 нм.
На вставках: ПЭД-микрофотографии соответствующих структур

Результаты, полученные с помощью растровой электронной микроскопии и представленные на рис. 2, подтверждают, что при изменении температуры осаждения от 470 до 600 ºС происходит пере-

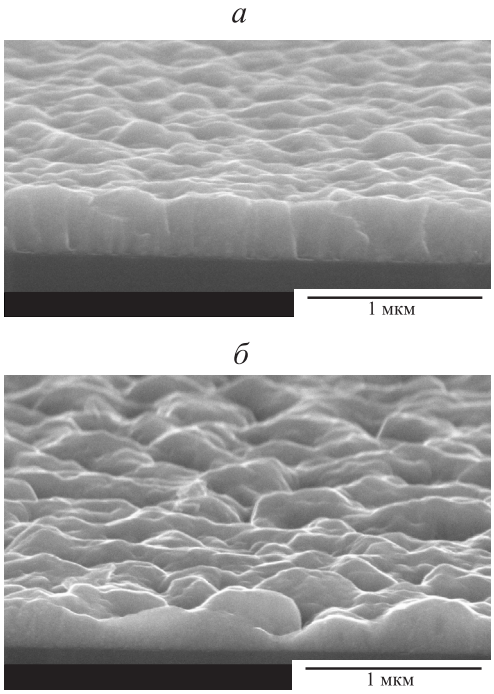

Рис. 2. РЭМ-микрофотографии поверхности структуры при следующих температурах и толщине слоев: 470 ºС, 330 нм (*а*); 600 ºС, 310 нм (*б*)

ход от мелкозернистой поликристаллической структуры слоев Ge к крупнозернистой с соответствующим изменением морфологии поверхности.

Из рис. 2 *а*, *б* следует, что шероховатость поверхности слоев Ge, полученных при 470 и 600 ºС, кардинально различается: в первом случае величина неровностей (шероховатость) поверхности в направлении, перпендикулярном подложке, составляет $d = 30 \div 50$ нм, а во втором – увеличивается не менее чем в шесть раз – 180÷240 нм. Таким образом, установлено, что в диапазоне температур 470÷600 ºС наблюдается резкое увеличение шероховатости поверхности и размера зерна поликристаллического слоя Ge.

Известно, что при гетероэпитаксиальном росте слоев $Si_{1-x}Ge_x$ и слоев Ge на кремниевых подложках, как правило, реализуется механизм Странски – Крастанова, при котором вначале образуется сплошной «смачивающий» монослой Ge на Si с последующим самоорганизованным формированием островков. Этот режим наблюдается при высокой энергии межфазного взаимодействия, способствующей протеканию послойного осаждения на начальной стадии, а рост энергии деформации растущей пленки приводит к энергетически выгодному образованию островков [12].

Формирование поликристаллических слоев $Si_{1-x}Ge_x$ и слоев Ge, как правило, происходит в присутствии остаточного SiO_2 на поверхности или наличии подслоя ПКК на поверхности кремниевой подложки. В этом случае образующиеся зародыши-островки имеют различную кристаллографическую ориентацию и их рост лимитируется миграцией адатомов на поверхности и процессами коалесценции. Рост температуры приводит к усилению процессов миграции адатомов, что приводит к увеличению размера кристаллитов.

На спектрах РОР от образцов, выращенных при различных температурах осаждения (рис. 3), показаны следующие участки: выход РОР от Si-подложки и подслоя $Si_{подл}$ (каналы 50÷200), выход РОР от защитного слоя $Si_{защ.\ сл}$ (каналы 215÷240) и выход РОР от слоя Ge (каналы 235÷350). Спектры РОР характеризуются различной шириной выхода РОР от слоя Ge, что в первую очередь связано с толщиной этого слоя. Также существенно различаются и наклоны заднего фронта выхода РОР от слоя Ge и переднего фронта от Si (подложка), причем из сравнения линий *1*, *2* и *3* видно, что более пологий наклон характерен для пленок, осажденных при более высокой температуре. Обычно такой наклон связывают с изменением стехиометрии состава, т. е. с наличием минимум двух химических элементов в слое. В нашем случае этими элементами могут быть только Ge и Si. Было проведено послойное моделирование спектров РОР в предположении гладких границ двух слоев: тонкого слоя $Si_{1-x}Ge_x$ на границе с подслоем с меньшим значением x и основного слоя Ge. Моделирование спектров РОР показало, что наилучшее согласие экспериментальных и модельных спектров наблюдается для следующих соотношений Si/Ge в основном слое: 0,05/0,95 (температура осаждения 470 ºС); 0,09/0,91 (500 ºС) и 0,13/0,87 (600 ºС). Поскольку осаждение слоя Ge проводилось в атмосфере GeH_4/H_2, то, пренебрегая десорбцией атомов SiH_4 со стенок реактора непосредственно после смены реакционных газов (данный процесс маловероятен в силу кинетических ограничений), можно утверждать, что полученные значения содержания Si в слое Ge оказываются аномально высокими.

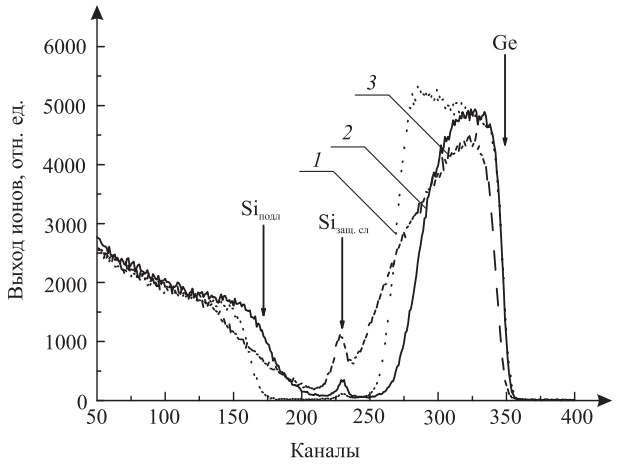

Рис. 3. Спектры РОР в зависимости от температуры и толщины слоев: *1* – 470 ºС, 330 нм, *2* – 500 ºС, 270 нм, *3* – 600 ºС, 310 нм

Поэтому мы провели более детальный анализ спектров РОР с учетом рассмотренных результатов ПЭМ- и РЭМ-исследований. В соответствии с полученными результатами, представленными на рис. 1, 2, большему значению температуры осаждения соответствует более развитая (шероховатая) поверхность. Шероховатость поверхности слоя Ge, выращенного на плоской Si-подложке, может изменять форму РОР-спектра таким же образом, как и наличие слоев $Si_{1-x}Ge_x$ на границе с подслоем Si. Для объяснения влияния шероховатости поверхности слоя Ge на форму РОР-спектра рассмотрим рассеяние ионов He^+ на глубине, равной усредненной толщине слоя Ge. В этом случае первичные ионы He^+ в зависимости от места их попадания на поверхность образца могут рассеиваться как на атомах Si в подложке, если толщина слоя Ge в месте попадания иона меньше усредненной толщины, так и на атомах Ge в противоположном случае. Это означает, что для одной и той же глубины проникновения ионов He^+ потери энергии, связанные как с массой рассеивающего атома (Si или Ge), так и с потерей энергии на торможение, будут определяться локальной толщиной слоя Ge в месте попадания иона He^+. Следовательно, выход обратнорассеянных ионов He^+ для заданного канала зависит от места не только их рассеяния, но и попадания ионов на образец, а значит, от шероховатости поверхности. Поэтому наблюдаемый наклон выхода РОР от Si и Ge в спектрах РОР (см. рис. 3) свидетельствует не о наличии переходного слоя $Si_{1-x}Ge_x$, а является результатом развитой (шероховатой) поверхности, тем большей, чем выше температура осаждения. Указанные особенности спектров РОР позволяют определить среднюю толщину слоев Ge в экспериментальных образцах, а также скорость осаждения слоев Ge.

Спектры КРС экспериментальных образцов со слоями Ge, выращенными при температурах осаждения 470, 500 и 600 ºС, представлены на рис. 4. Известно, что фононный спектр КРС зависит как от компонентного состава слоя, так и от механических напряжений поверхностного слоя [13, 14]. Из рис. 4 видно, что в спектрах КРС присутствуют только пики, соответствующие рассеянию света на оптических колебаниях связей Ge–Ge (частота $\omega_{Ge-Ge} = 300$ см$^{-1}$). Интенсивность спектральных пиков оптических фононов Ge–Ge и их частотный сдвиг зависят от температуры осаждения (линии *1*, *2* и *3*). Экспериментально установлен факт отсутствия в спектре КРС пиков, соответствующих оптическим колебаниям связей Si–Ge (частота $\omega_{Si-Ge} = 400$ см$^{-1}$), что можно объяснить незначительным количеством атомов кремния в Ge-слое. Этот экспериментальный факт подтверждает, что при проведении ХОГФ слоя Ge в диапазоне температур 470÷600 ºС происходит осаждение практически чистого Ge.

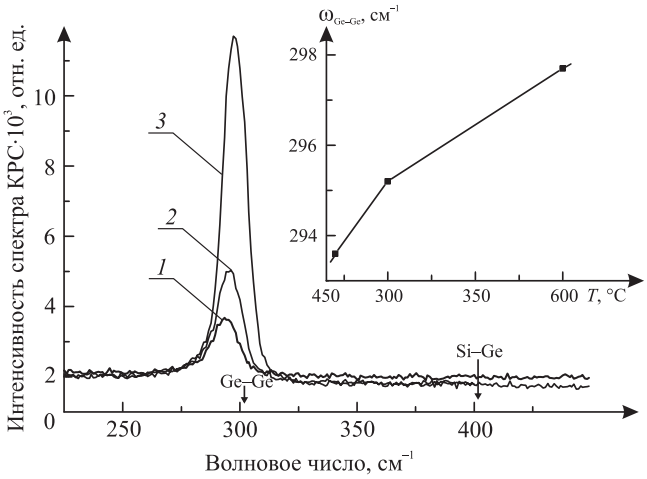

Рис. 4. Спектры КРС для различных температур формирования слоев Ge: *1* – 470, *2* – 500, *3* – 600 ºС.
На вставке: частота колебаний связей Ge–Ge для различных температур осаждения

На вставке рис. 4 представлена зависимость частоты колебаний связей Ge–Ge в слоях Ge от температуры осаждения. Видно, что частота колебаний этих связей с уменьшением температуры осаждения смещается в сторону более низких значений. Авторы работы [14] в результате численного моделирования и анализа экспериментальных данных предложили модель, которая позволяет по спектрам КРС рассчитать компонентный состав и деформации в пленках твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ на подложках Si(100) в диапазоне изменений параметра x от 0,17 до 1,0. Для однокомпонентного слоя Ge ($x = 1{,}0$) расчетная формула, по которой определяется частотный сдвиг оптических колебаний связей Ge–Ge, упрощается, отражает влияние только механических напряжений и ее можно записать в следующем виде:

$$\omega_{Ge-Ge} = 300{,}3 - \Sigma_{Ge}^{напр} \cdot \varepsilon_{эксп}, \qquad (1)$$

где $\varepsilon_{эксп}$ – относительное рассогласование постоянных решетки в кристаллитах Ge слоя Ge и подложке Si(100), а коэффициент механических напряжений $\Sigma_{Ge}^{напр}$ зависит от параметра x и для случая $x = 1{,}0$ его значение – 420.

В расчетной формуле (1) исключена составляющая частотного сдвига колебаний связей Ge–Ge, зависящая от компонентного состава слоя Ge, и оставлена составляющая, связанная с механическими

напряжениями данного слоя. При напряжениях сжатия параметр $\varepsilon_{эксп}$ будет отрицательной величиной, а при напряжениях растяжения $\varepsilon_{эксп}$ – положительной. Результаты, приведенные на вставке рис. 4, однозначно указывают на то, что при осаждении слоев Ge в температурном диапазоне 470÷600 °С происходит смещение частоты колебаний связей Ge–Ge в сторону уменьшения частоты рассеяния оптических фононов Ge–Ge. Следовательно, параметр $\varepsilon_{эксп}$ является положительной величиной и слои Ge на подложке Si(100), полученные пиролизом моногермана при низком давлении, находятся при напряжениях растяжения. Растягивающие напряжения в слоях германия на кремнии могут возникать при охлаждении гетероструктуры Ge/Si(100) за счет различия коэффициентов температурного расширения германия и кремния. Если структурные напряжения релаксируют в процессе роста при заданной температуре осаждения, то при охлаждении образца в слое Ge появляются растягивающие напряжения.

Наибольший сдвиг частоты колебаний связей $\omega_{Ge–Ge}$ наблюдается для слоев, осажденных при 470 ºС. Увеличение температуры осаждения до 500 ºС и далее до 600 ºС приводит к уменьшению сдвига частоты колебаний связей $\omega_{Ge–Ge}$. Следовательно, можно предположить, что слои Ge, полученные при больших температурах осаждения, являются менее напряженными. В [14] вводится количественный параметр степени релаксации напряжений *r*, который записывается в следующем виде:

$$r = 1 - \varepsilon_{эксп} / \varepsilon_{макс}, \qquad (2)$$

где величина $\varepsilon_{макс} = 0,042$ равна разности постоянных решеток германия и кремния, а $\varepsilon_{эксп}$ определяется по формуле (1). Таким образом, если $r = 1,0,$ то пленка полностью релаксирована.

На основании экспериментальных результатов зависимости $\omega_{Ge–Ge}$ от температуры по формулам (1) и (2) были рассчитаны величины $\varepsilon_{эксп}$ и *r*. Степень релаксации напряжений *r*, а также величины среднего размера зерна, толщины слоев Ge, скорости осаждения в зависимости от температуры осаждения, полученные обобщением данных по результатам ПЭМ-, РЭМ-, РОР- и КРС-исследований, представлены в таблице.

Основные параметры, характеризующие слои Ge и процесс осаждения

Параметры	Температура осаждения, ºС		
	470	500	600
Средний размер зерна, нм	30÷40	600÷650	800÷850
Толщина слоя Ge, нм	330	270	310
Степень релаксации *r*, отн. ед.	0,62	0,71	0,85
Время осаждения, мин	270	210	160
Скорость осаждения, нм/мин	1,22	1,29	1,95

Степень релаксации напряжений в слоях Ge, сформированных в результате пиролиза моногермана при пониженном давлении, равняется не менее чем 0,6 при температуре осаждения 470 ºС и 0,85 при 600 ºС. Таким образом, увеличение температуры осаждения приводит к росту более релаксированных слоев Ge.

Скорость осаждения слоев Ge в диапазоне температур 470÷500 °С изменяется незначительно – от 1,21 до 1,29 нм/мин. Увеличение температуры в реакторе до 600 °С ведет к более резкому росту скорости осаждения – до 1,95 нм/мин. Скорость осаждения слоев Ge более чем в 3,5 раза ниже скорости осаждения ПКК, которая равна 7 нм/мин, что, вероятно, обусловлено в шесть раз меньшим парциальным давлением GeH_4 при осаждении слоев Ge по сравнению с давлением SiH_4 при осаждении ПКК. Наличие свободного водорода H_2 в газовой смеси в процессе осаждении Ge приводит к дополнительной адсорбции водорода на поверхность подложки, что также способствует снижению скорости осаждения слоев Ge.

Таким образом, исследовано влияние режимов осаждения на структурно-морфологические свойства нанослоев германия. С использованием просвечивающей электронной микроскопии и растровой микроскопии показано, что в диапазоне температур осаждения 470÷500 ºС происходит резкое увеличение размера зерна (примерно в 10÷12 раз) и шероховатости поверхности (примерно в 6 раз) нанослоев Ge. Установлено, что при температуре осаждения 500 ºС происходит переход от аморфно-кристаллической к полностью поликристаллической структуре слоев Ge.

При температурах ниже 500 ºС пиролизом моногермана при пониженном давлении можно получать слои Ge с низкой шероховатостью поверхности.

Наблюдаемый наклон выхода РОР от Si и Ge в спектрах РОР для пленок, осажденных при 500÷600 ºС, свидетельствует не о наличии переходного слоя $Si_{1-x}Ge_x$-сплава, а является результатом развитой (шероховатой) поверхности, причем шероховатость поверхности возрастает с температурой осаждения.

С помощью метода комбинационного рассеяния света установлено, что в слоях Ge, осажденных в диапазоне температур 470÷600 ºС, отсутствует кремний в значительном количестве, что, по нашему мнению, свидетельствует об осаждении слоя чистого Ge в этих условиях. Показано, что в осажденных слоях Ge присутствуют механические напряжения растяжения. Степень релаксации напряжений в слоях Ge, полученных пиролизом моногермана при пониженном давлении, возрастает по мере роста температуры осаждения.

Для использования нанослоев германия, получаемых пиролизом моногермана при пониженном давлении, в качестве приборных структур в фотонике и микроэлектронике требуются дополнительные исследования структурных, оптических и электрофизических свойств.

1. Samavedam S., Currie M., Langdo T., Fitzgerald E. //Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 2125.
2. Isella G., Osmond J., Kummer M., Kaufmann R. // Semicond. Sci. Technol. 2007. Vol. 22. P. S26.
3. Masini G., Cencelli V., Colace L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 3268.
4. Colace L., Ferrara P., Assanto G. et al. // IEEE Photon. Technol. Lett. 2007. Vol. 19. № 22. P. 1813.
5. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М., 1984.
6. Murota J., Kato M., Kircher R., Ono S. // J. de Physique II. 1991. Vol. 1. P. C2-795.
7. Murota J., Ono S. // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. P. 2290.
8. Bandaru P.R., Sahni S., Yablonovitch E. // Material Science and Engineering. 2004. Vol. B113. P. 79.
9. Halbwax M., Rouviere M., Zheng Y. et al. // Optical Materials. 2005. Vol. 27. P. 822.
10. Huang Z. Germanium Photodetector Integrated with Silicon-based Optical Receivers // Ph. D. Thesis, 2006.
11. Наливайко О.Ю., Гайдук П.И., Турцевич А.С. и др. // Материалы V Бел.-рос. науч.-техн. конф. «Технические средства защиты информации». Мн., 2007. С. 83.
12. Емельянов В.А., Турцевич А.С., Наливайко О.Ю. Эпитаксиальные слои кремния и германия для интегральных микросхем. Мн., 2008.
13. Gaiduk P.I., Larsen A.N., Hansen J.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 4025.
14. Володин В.А., Ефремов М.Д., Дерябин А.С., Соколов Л.В. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 11. С. 1349.

Поступила в редакцию 12.10.10.

Валерий Александрович Зайков – старший научный сотрудник кафедры физической электроники и нанотехнологий.
Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий.
Андрей Геннадьевич Новиков – младший научный сотрудник кафедры физической электроники и нанотехнологий.
Станислав Леонидович Прокопьев – младший научный сотрудник кафедры физической электроники и нанотехнологий.
Аркадий Степанович Турцевич – доктор технических наук, главный инженер ОАО «ИНТЕГРАЛ».
Олег Юрьевич Наливайко – заместитель главного технолога ОАО «ИНТЕГРАЛ».
Евгений Николаевич Пшеничный – ведущий инженер ОАО «ИНТЕГРАЛ».
Владимир Болеславович Карпович – младший научный сотрудник лаборатории электроники НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.