

Исследования влияния углерода на свойства гетероструктур Si/SiGe

© М.Я. Валах[†], В.Н. Джаган, Л.А. Матвеева, А.С. Оберемок, Б.Н. Романюк, В.А. Юхимчук

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 4 июля 2002 г. Принята к печати 4 октября 2002 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, электроотражения и масс-спектроскопии нейтральных частиц (SNMS) исследованы гетероструктуры Si/SiGe/SiGe:C/SiGe/Si. Показано, что легирование углеродом (1.5%) слоя SiGe, лежащего между нелегированными слоями SiGe, приводит к почти полной релаксации в нем механических напряжений. Установлено, что высокотемпературный фотонный отжиг обуславливает частичную релаксацию напряжений в нижнем буферном слое SiGe, но при этом увеличивает в нем концентрацию атомов Si. Низкотемпературная обработка в водородной высокочастотной плазме приводит к значительной релаксации механических напряжений в этом слое без изменения его компонентного состава. Результаты, полученные из спектров электроотражения и спектроскопии SNMS, коррелируют с данными, полученными методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

1. Введение

Возросший в последнее время интерес к системам SiGe обусловлен разработкой на базе хорошо развитой кремниевой технологии интегральных схем, работающих в диапазоне сверхвысоких частот [1], а также приборов для оптоэлектроники ближнего инфракрасного диапазона [2]. Возможность получения твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с любыми значениями x позволяет варьировать ширину запрещенной зоны. Кроме того, подвижность носителей в структурах SiGe значительно выше, чем в чистом кремнии. В случае тонких сильнонапряженных слоев Ge на Si возможен самоорганизованный рост nanoостровковых структур [3].

Из-за несоответствия постоянных решетки кремния и твердого раствора SiGe в кремний-германиевых слоях на кремниевых подложках присутствуют механические напряжения. При достижении слоем SiGe критической толщины на межфазной границе возникают дислокации несоответствия, которые частично снимают напряжения. Однако наличие дислокаций несоответствия существенно ухудшает параметры приборов. Для решения связанных с этим проблем используются различные методы: рост пленок SiGe на градиентных слоях [4], легирование слоев SiGe атомами углерода [5], имплантация в напряженный слой ионов водорода [6]. Кроме того, в последние годы повышенное внимание уделяется изучению влияния упругих напряжений на диффузионные процессы в напряженных гетероструктурах. Упругие напряжения могут как ускорять, так и замедлять диффузионные потоки атомов [7].

Цель данной работы — исследование свойств гетероструктур Si/SiGe, легированных в процессе роста атомами углерода, а также анализ влияния дополнительных обработок на свойства слоев.

2. Методика эксперимента

Исследованные эпитаксиальные структуры представляли собой легированный углеродом (1.5%) слой SiGe толщиной 100 нм, заключенный между нелегированными слоями SiGe толщиной 50 нм каждый. Содержание германия в них составляло 25% ($x = 0.25$). В роли подложки и верхнего защитного слоя использовался чистый кремний. Толщина последнего составляла 50 нм (рис. 1). Одна серия образцов подвергалась фотонному отжигу на протяжении 1 мин при температурах 700, 800, 900°C, а также термическому отжигу на протяжении 15 мин при 900°C. Другую серию составили образцы, обработанные в низкотемпературной водородной высокочастотной (ВЧ) плазме. В качестве основного метода исследования использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры регистрировались на спектрометре с двойным монохроматором при

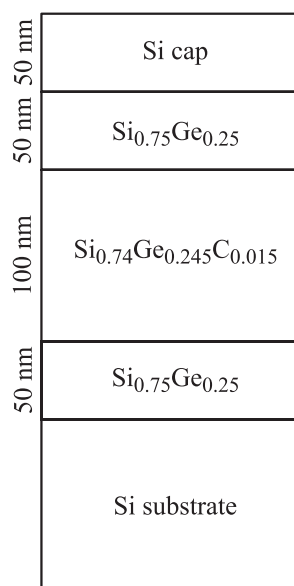


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры.

[†] E-mail: valakh@semicond.kiev.ua
Tel.: 38-044-2658303

комнатной и азотной температурах. Для возбуждения использовалось излучение Ar^+ -лазера с длинами волн 457.9, 476.5, 487.9 и 514.5 нм, что позволяло изменять глубину зондирования структур. Сигнал регистрировался охлаждаемым фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) в режиме счета фотонов. Геометрия эксперимента — „на отражение“. Для более точного определения положения полос КРС использовались плазменные линии Ar^+ -лазера. Для дополнительного исследования структур использовались также методы электроотражения и масс-спектропии нейтральных частиц (SNMS).

3. Результаты и обсуждение

Известно, что спектр КРС твердого раствора SiGe имеет трехмодовый характер с проявлением мод Ge-Ge, Ge-Si, и Si-Si. Частоты полос зависят от компонентного состава образца x и упругой деформации ϵ согласно выражениям [8]:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{Si-Si}} &= 520.5 - 68x - 815\epsilon, \\ \omega_{\text{Ge-Si}} &= 400.5 + 14x - 575\epsilon, \\ \omega_{\text{Ge-Ge}} &= 282.5 + 16x - 385\epsilon.\end{aligned}\quad (1)$$

Решая систему, из любой пары приведенных уравнений можно определить x и ϵ . Заметим, что второе уравнение справедливо только для $x \leq 0.4$. Однако для нашей многослойной структуры непосредственное использование этих уравнений для количественного анализа затруднено. Хотя компонентный состав x исходного образца известен из условий эпитаксиального роста и результатов SNMS, определить однозначно упругую деформацию ϵ в слоях, по крайней мере при комнатной температуре, невозможно. Связано это с тем, что экспериментально полученный спектр является суперпозицией вкладов от всех слоев структуры, и при комнатной температуре выделить полосы для отдельных слоев невозможно. Тем не менее эти выражения можно использовать для анализа спектров не легированных углеродом слоев SiGe при условии разделения полос от легированного и нелегированных слоев при низких температурах с учетом изменения упругих постоянных при этих температурах. При этом влиянием дополнительных напряжений, возникающих в исследуемых слоях за счет незначительного различия их коэффициентов термического расширения, можно пренебречь, так как соответствующий сдвиг полос КРС меньше погрешности измерений.

На рис. 2 представлены спектры КРС исходной структуры при комнатной температуре. Полосы $\omega_1 = 290 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 406 \text{ см}^{-1}$, $\omega_3 = 502 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3) отвечают колебаниям Ge-Ge, Ge-Si и Si-Si и определяются суммарным вкладом в рассеяние от слоев SiGe и SiGe:C. Полоса с частотой $\omega_4 = 520 \text{ см}^{-1}$ обусловлена суперпозицией вкладов колебаний Si-Si подложки и защитного слоя и характеризуется небольшой низкочастотной асимметрией. Полосы с частотами

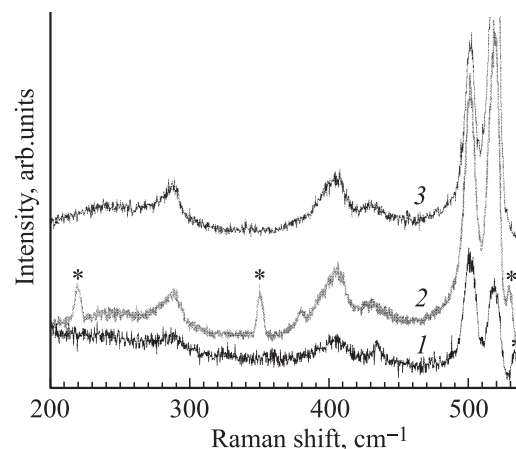


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света исходных образцов, полученные при комнатной температуре и длинах волн возбуждающего излучения λ , нм: 1 — 476.5, 2 — 487.9 и 3 — 514.5. Звездочками обозначены плазменные линии Ar^+ -лазера.

$\omega_5 = 430 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_6 = 250 \text{ см}^{-1}$ не имеют однозначной интерпретации в литературе (см., например, [9–10]).

Для разделения вкладов отдельных слоев были получены спектры КРС при различной длине волны возбуждающего излучения (рис. 2, кривые 1–3). С увеличением длины волны глубина зондирования d возрастает согласно формуле $d = 1/2\alpha$, где α — коэффициент поглощения исследуемого вещества [11]. Из рис. 2 видно, что при этом возрастает относительная интенсивность полосы с максимумом 520 см^{-1} , что свидетельствует о росте вклада рассеяния от кремниевой подложки. При записи спектра в области колебаний Si-Si с более высоким разрешением (спектральная ширина щели $\sim 1.2 \text{ см}^{-1}$) нам удалось разделить асимметричную полосу на компоненты: 520 см^{-1} от подложки и 517 см^{-1} — от защитного слоя. При этом с увеличением длины волны возбуждающего излучения относительная интенсивность полосы с максимумом при 520 см^{-1} возрастала в связи с ростом вклада сигнала от подложки.

Более информативная картина, связанная с колебаниями Si-Si, наблюдается при низкой температуре (рис. 3, кривая 1). В этом случае хорошо видны полосы с максимумами 523.5 , 520.3 , 505 см^{-1} , которые отвечают соответственно подложке, защитному слою и суперпозиции SiGe:C с верхним переходным слоем SiGe. Слабая полоса при 515 см^{-1} обусловлена нижним переходным слоем SiGe. Увеличение частот полос в спектрах, полученных при азотной температуре, связано с возрастанием упругих констант взаимодействия при понижении температуры. Отличие положений полос, соответствующих колебаниям Si-Si, от подложки и от защитного слоя Si свидетельствует о наличии в последнем растягивающих напряжений. Оценка их величин согласно формуле $\sigma(\text{Н/м}^2) = 2.49 \cdot 10^8 \Delta\nu(\text{см}^{-1})$ [12] дает значение $1.04 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$. Столь большое растягива-

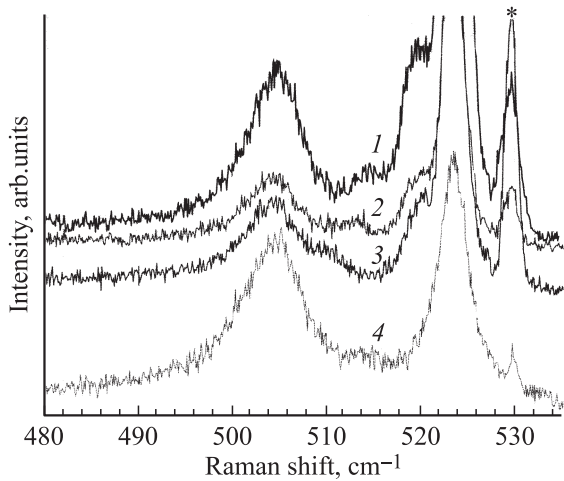


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные при 80 К и при возбуждении излучением с $\lambda = 487.9$ нм: 1 — исходный образец, 2 — после отжига при 800°C в течение 1 мин, 3 — после отжига при 900°C в течение 1 мин; 4 — после обработки в высокочастотной плазме в течение 5 мин. Звездочкой обозначены плазменные линии Ar^+ -лазера.

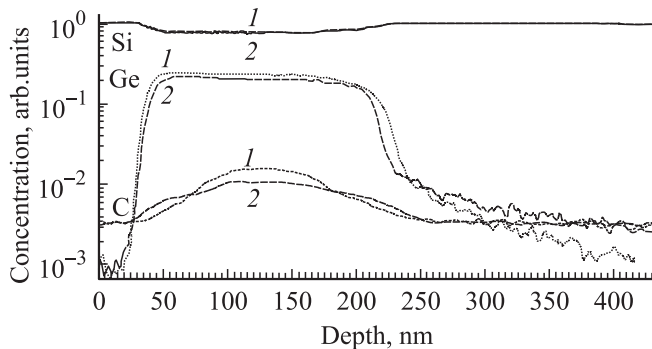


Рис. 4. Распределения атомов Si, Ge и углерода, полученные с помощью масс-спектропии нейтральных частиц для: 1 — исходного образца; 2 — образца, отожженного при 900°C в течение 15 мин.

ющее напряжение обусловлено значительным отличием постоянных решетки Si и слоев SiGe.

Из частотного положения полосы 515 см^{-1} , соответствующей нелегированному нижнему переходному слою SiGe, следует, что он сильно сжат. Действительно, при комнатной температуре полоса, соответствующая колебаниям Si–Si в ненапряженном твердом растворе, должна смещаться с изменением x согласно выражению [10] $\omega_{\text{Si-Si}} = 520 - 70x$, где x — величина компонентного состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Как было показано в работе [13] для твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, зависимости от состава частот полос при комнатной и азотной температурах подобны и отличаются лишь на постоянную величину $\sim 3\text{ см}^{-1}$. Поэтому при азотной температуре это выражение будет иметь вид $\omega_{\text{Si-Si}} = 523 - 70x$. В нашем случае для $x = 0.25$ положение полосы для полностью отрелаксированного слоя SiGe должно соответствовать

505.5 см^{-1} , в отличие от экспериментального значения 515 см^{-1} . Используя формулы (1) с указанной выше температурной поправкой для азотной температуры, мы получили для нелегированного нижнего переходного слоя SiGe значения $x = 0.25$ и $\varepsilon = -0.0105$. В то же время слой SiGe:C и верхний переходной слой SiGe почти полностью отрелаксированы ($\sim 505\text{ см}^{-1}$).

На рис. 4 приведены профили распределения атомов Si, Ge и углерода по толщине исследуемой структуры исходного образца (1) и отожженного при температуре 900°C на протяжении 15 мин (2). При построении этих распределений учитывалось, что при измерениях спектров SNMS с поверхности структуры удаляется слой толщиной ~ 10 нм, после чего регистрируется компонентный состав образца. Из рис. 4 видно, что по мере распыления поверхностного слоя Si в исходном образце, начиная с глубины 30 нм, увеличивается концентрация атомов Ge. На глубине 50 нм концентрация атомов Ge выходит на насыщение и имеет практически постоянную величину до глубины 180 нм, после чего наблюдается уменьшение концентрации Ge до глубины 240 нм. В глубине образца наблюдается хвост в распределении Ge, который связан с распылением краев кратера, а также некоторым диффузионным перераспределением Ge в процессе осаждения слоев. Следует отметить, что профиль распределения Ge в переходном слое SiGe вблизи подложки имеет гораздо более плавный вид по сравнению с профилем распределения Ge в верхнем переходном слое SiGe.

После фотонного отжига при температурах 700 , 800 и 900°C на протяжении 60 с распределение атомов углерода не изменяется, а наблюдается незначительное размытие профиля распределения атомов Ge в области границы нижнего переходного слоя SiGe с подложкой (спектры не приводятся). После термического отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 15 мин наблюдается значительное размытие в распределении атомов Ge и углерода (кривые 2 на рис. 4). Как показали SNMS-исследования, обработка в водородной ВЧ плазме в течение 1–5 мин приводит к росту поверхностного оксидного слоя толщиной ~ 5 – 15 нм, обусловленного остаточной кислородной атмосферой, а также к увеличению содержания в верхнем слое атомов водорода. Профили распределения атомов Ge и углерода не изменяются по сравнению с исходным образцом.

На рис. 3 приведены спектры КРС (кривые 2 и 3), соответствующие образцам, отожженным при 800 и 900°C . Видно, что с увеличением температуры отжига полоса, принадлежащая колебаниям Si–Si нижнего переходного слоя SiGe, смещается в низкочастотную сторону, что свидетельствует о частичной релаксации механических напряжений. Тем не менее мода Si–Si не достигает положения в спектре, соответствующего полностью отрелаксированному слою. При этом нами учитывалось некоторое увеличение концентрации атомов Si в этом слое за счет диффузии при отжигах (по результатам измерений КРС и SNMS), которое, наоборот, приводит

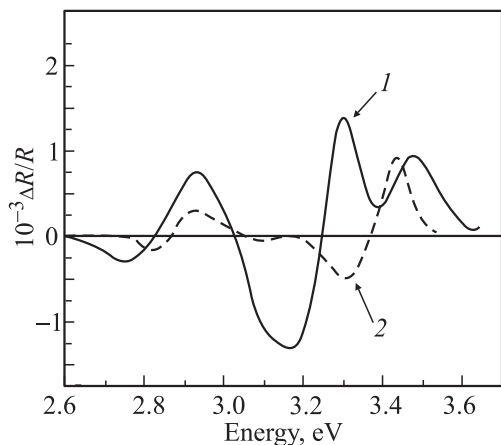


Рис. 5. Спектры электроотражения для: 1 — исходного образца, 2 — образца, отожженного при 900°C в течение 15 мин.

к смещению полосы в высокочастотную сторону. В то же время компонентный состав слоя SiGe:C, лежащего между двумя слоями SiGe, в процессе отжига почти не изменяется, что подтверждается неизменным положением полосы рассеяния моды Si-Si от этого слоя, а также результатами SNMS-исследований.

Из спектров КРС следует также, что обработка образцов в низкотемпературной водородной ВЧ плазме, в отличие от высокотемпературного фотонного отжига, не приводит к изменению компонентного состава слоев SiGe и в то же время значительно уменьшает механические напряжения. Это проявляется в смещении моды Si-Si защитного кремниевого слоя в высокочастотную сторону, так что при длительной обработке (5 мин) она совпадает с модой Si-Si от подложки (рис. 3, кривая 4). После такой обработки исходных образцов уменьшаются также и механические напряжения в нижнем переходном слое SiGe, что приводит к смещению соответствующей полосы SiGe от 515 к 513.5 см⁻¹ (рис. 3, кривая 4). Положение полосы, соответствующей слою SiGe:C, не изменялось при разных параметрах ВЧ обработок, что свидетельствует о максимальной релаксации механических напряжений при данных условиях.

На рис. 5 приведены спектры электроотражения, полученные при комнатной температуре для исходного и отожженного при 900°C (15 мин) образцов. Модулирующее напряжение составляло 1 В, что соответствовало слабopолевоmu режиму, при котором можно использовать формулы Аспнеса [14] для расчета энергии прямого перехода E_g и феноменологического параметра уширения Γ . Глубина проникновения в структуры излучения не превышала 80 нм, что определяло формирование исследуемого сигнала от кремниевого защитного слоя и верхнего переходного слоя SiGe. Из рис. 5 видно, что значительные механические напряжения в защитном кремниевом слое исходного образца приводят к расщеплению полосы, соответствующей двум близлежащим

прямым переходам (кривая 1). Их энергии, рассчитанные по формулам [14], равняются $E_0 = 3.23$ и 3.28 эВ, в отличие от энергии перехода для ненапряженного кристаллического кремния, составляющей 3.38 эВ. После отжига при 900°C механические напряжения уменьшаются и расщепление в спектре уже не проявляется. Кроме того, после отжига заметно уменьшается феноменологический параметр уширения (от 145 до 130 мэВ). Поскольку последний обратно пропорционален времени энергетической релаксации электронов, это дополнительно свидетельствует об уменьшении механических напряжений в кремниевом слое. Что касается энергии перехода для слоя SiGe, то ее величина составляет 2.9 эВ и не изменяется после отжига. Это значение энергии перехода свидетельствует о том, что в верхнем слое SiGe отсутствуют механические напряжения. В то же время после отжига феноменологический параметр уширения Γ уменьшился с 170 до 125 мэВ, что свидетельствует об упорядочении структуры в этом слое.

4. Заключение

Таким образом, в работе установлено, что легирование углеродом (1.5%) слоя SiGe, лежащего между нелегированными слоями SiGe, приводит к почти полной релаксации в нем механических напряжений. Высокотемпературный фотонный отжиг обуславливает частичную релаксацию напряжений в нижнем переходном слое SiGe, но при этом увеличивает в нем концентрацию атомов Si. Низкотемпературная обработка в водородной ВЧ плазме приводит к значительной релаксации механических напряжений в этом слое без изменения его компонентного состава. Исследования структур методом электроотражения подтверждают наличие механических напряжений в защитном кремниевом слое исходного образца и их отсутствие в верхнем переходном слое SiGe. Показано, что результаты, полученные из спектров электроотражения, коррелируют с данными, полученными методом спектроскопии КРС.

Авторы благодарны Д. Крюгеру и В.П. Мельнику за предоставленные образцы, А.Б. Корнете за обработку образцов в водородной ВЧ плазме и Р.Ю. Голинеу за измерения спектров электроотражения.

Работа частично поддержана INTAS-CALL 2001 NANO-0444.

Список литературы

- [1] A. Cutalans. Sol. St. Commun, **39**, 59 (2000).
- [2] H. Presting. Thin Sol. Films, **321**, 186 (1998).
- [3] T.I. Kamins. E.C. Carr, R.S. Williams, S.J. Rosner. J. Appl. Phys., **81**, 211 (1997).
- [4] F. Schaffler. Semicon. Sci. Technol., **12**, 1515 (1997).
- [5] A. Rodriguez, J. Olivares, J. Sangrador, T. Rodriguez, C. Ballesteros, M. Castro, R.M. Gwilliam. Thin Sol. Films, **383**, 113 (2001).

- [6] S. Mantl, B. Hollander, R. Liedtke, S. Mesters, H.J. Herzog, H. Kibbel, T. Hackbarth. Nucl. Instr. a Meth. B, **147**, 29 (1999).
- [7] N.E.B. Cowern, P.C. Zalm, P. van der Sluis, D.J. Gravestejin, W.D. de Boer. Phys. Rev. Lett., **72**, 2585 (1994).
- [8] J. Groenen, R. Carles, S. Christiansen, M. Albrecht, W. Dorsch, H.P. Strunk, H. Wawra, G. Wagner. Appl. Phys. Lett., **71** (26), 3856 (1997).
- [9] W.J. Brya. Sol. St. Commun., **12**, 253 (1973).
- [10] M.I. Alonso, K. Winer. Phys. Rev. B, **39** (14), 10 056 (1989).
- [11] A.C. De Wilton, M. Simard-Normandin, P.T.T. Wong. J. Electrochem. Soc., **133** (5), 988 (1986).
- [12] J. Takahashi, T. Makino. J. Appl. Phys., **63** (1), 87 (1987).
- [13] M.A. Renucci, J.B. Renucci, M. Cardona. *Proc. Second Int. Conf. „Light scattering in solids“* (1971) p. 326.
- [14] D.E. Aspnes. Surf. Sci., **37**, 418 (1973).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of carbon impurities on properties of Si/SiGe heterostructures

*M.Ya. Valakh, V.N. Dzagan, L.A. Matveeva,
A.S. Oberemok, B.N. Romanyuk, V.O. Yukhymchuk*

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract Investigation of Si/SiGe/SiGe:C/SiGe/Si heterostructures has been carried out using Raman scattering techniques, electroreflectance and SNMS. It is shown, that C doping (1.5%) of the SiGe layer enclosed between two undoped SiGe layers leads to almost complete strain relaxation. The high-temperature photonic annealing is shown to cause only a partial relaxation in a lower buffer SiGe layer, but at the same time Si content in this layer increases. Low-temperature treatment in HF hydrogen plasma leads to considerable relaxation without any increase in Si content. Raman scattering data correlate with the results obtained from the electroreflectance and SNMS spectra.