ФИЗИКА

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОСЛОЯ Ge/Si (100) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭФФЕКТИВНОЙ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ГЕРМАНИЯ

© 2014 г. Л.С. Лунин[1], И.А. Сысоев[2], В.А. Лапин[2], Д.С. Кулешов[3], Ф.Ф. Малявин[2], Е.А. Любимова[2]

Поступила 30.07.2013

Исследованы пленки Ge с эффективной толщиной слоя не менее 25 нм, при росте которых superdome-островки, имеющие определенную степень шероховатости, срастаются в сплошную пленку. Выбрана оптимальная ориентация подложки кремния – Si (100), обеспечивающая возможность получения атомарно гладкой поверхности растущей пленки. Подобрана многоступенчатая методика очистки и предэпитаксиальной подготовки поверхности подложки Si (100). Проведена калибровка измерительных приборов, системы управления источниками Si и Ge, подобрана методика расчета и контроля параметров растущего слоя. Изучена топология поверхности и спектры рамановского рассеяния пленок Ge/Si (100) в зависимости от эффективной толщины слоя германия. Было проанализировано, какие механизмы релаксации преобладают в гетеослое с ростом его эффективной толщины φ, оценена степень релаксации островков в зависимости от их средней высоты, выявлена глубина проникновения лазерного луча при рамановской спектрометрии. Показано, при достижении какого критического значения эффективной толщины φ начинает резко усиливаться влияние упругой релаксации гетеослоя Ge на формирование Si–Ge эпитаксиальных структур. Найдено, что латеральный размер островковых структур увеличивается монотонно за счет слияния более мелких структур либо за счет заполнения адатомами межостровкового пространства. Образцы были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и исследованы средствами атомно-силовой микроскопии, рамановской спектроскопии и интерферометрии.

Ключевые слова: гетеослой Ge/Si, рамановская спектрометрия, молекулярно-лучевая эпитаксия, атомно-силовая микроскопия, степень релаксации слоя.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе осаждения чистого Ge на подложку Si при возрастании эффективной толщины осаждаемого материала наблюдаются несколько этапов формирования поверхностных структур. После образования квазиаморфного смачивающего слоя толщиной ~4 монослоя происходит формирование когерентных подложке островковых формирований hut, dome, superdome, возникновение которых зависит от эффективной толщины Ge [1]. Главным механизмом релаксации в подобных структурах является упругая релаксация, действие которой ограничено ростом поверхностной энергии. Поэтому уже на этапе dome-островков возникает другой тип релаксации – пластическая релаксация, суть которой заключается в образовании дислокаций несоответствия.

Эффективным механизмом релаксации упругих напряжений в островках Ge/Si является разрыв смачивающего слоя Ge у основания островка, в результате чего вокруг островков формируется углубление, опоясывающее островок наподобие крепостного рва [2]. Формирование подобных канавок уменьшает упругие напряжения в системе островок–подложка: поскольку область смыкания боковой поверхности островка с поверхностью смачивающего слоя Ge является областью наибольшей концентрации напряжений сжатия, нахождение атомов Ge в этом месте энергетически наименее выгодно [3].

[1] Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences), 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: lunin_ls@mail.ru

[2] Северо-Кавказский федеральный университет (North-Caucasus Federal University), 355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2; e-mail: viacheslavlapin@yandex.ru

[3] Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) (Southern Russian State Polytechnic University), 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132; e-mail: kule-dmitry@yandex.ru

Предметом исследования данной работы являются пленки Ge с эффективной толщиной слоя более 25 нм, при которой superdome-островки начинают сливаться в сплошную пленку с определенной степенью шероховатости.

МЕТОДИКА

Образцы структур Ge_xSi_{1-x}/Si (100) были получены на установке молекулярно-лучевой эпитаксии "ЦНА".

При выращивании структур германия на кремнии определяющую роль играет ориентация подложки кремния. В данной работе использовались пластины КДБ (100) диаметром 100 мм, так как после специальной обработки такой подложки Si возможно получение атомарно гладкой поверхности. Перед процедурой предэпитаксиальной подготовки пластины Si раскалывались на фрагменты 10 × 10 мм. Для такого размера оснастка (подложкодержатель и прижимная молибденовая пластина) была доработана для того, чтобы иметь диаметр экспонируемого пятна 8 мм.

Подготовка пластин осуществлялась в несколько этапов:

1) обезжиривание пластины для удаления пленок органических соединений промывкой в ацетоне;

2) кипячение подложки в смеси перекиси водорода и соляной кислоты (6%-й раствор H_2O_2 и 48%-й раствор HCl в соотношении 1:1) в течение 5–6 мин для удаления с поверхности иных загрязнений;

3) промывка пластины Si (100) в 49%-ном растворе плавиковой кислоты HF в течение 30 мин при комнатной температуре для удаления в значительной степени оксидного слоя SiO_2;

4) трехступенчатая промывка в ваннах с деионизованной водой с изменяющимся удельным сопротивлением от 8 до 15 МОм · см;

5) сушка в беспыльном боксе;

6) после загрузки подложки в ростовую камеру установки МЛЭ осуществляется последний этап предэпитаксиальной подготовки – высоковакуумный отжиг.

На последнем этапе предэпитаксиальной подготовки испаряются остатки летучих загрязнений и стравливается оставшийся слой окисла SiO_2. Температура подложки увеличивается постепенно, чтобы уровень вакуума в камере не падал ниже значения $1 \cdot 10^{-4}$ Па. При этом выход на температуру отжига 850 °C занимает 15–20 мин. Подложка выдерживается в течение 8–10 мин при температуре отжига (850 °C), после чего в течение 10–15 мин температура устанавливается на заданную для роста.

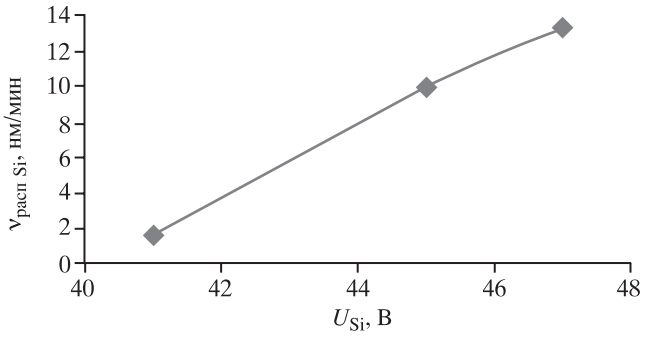

Рис. 1. График зависимости скорости ν распыления кремния от напряжения U на первичной обмотке трансформатора источника питания

Зависимость скорости распыления вещества из источника кремния от температуры тигля (напряжения, подаваемого на спираль нагревателя) в малом диапазоне значений близка к линейной. Вследствие этого целесообразно было применить следующую методику калибровки источника кремния. При заданном значении напряжения на первичной обмотке трансформатора блока питания источника кремния был выращен контрольный слой кремния на подложке Si (100) за определенное время осаждения $t_{\text{ос.Si}}$. Напряжение регулировалось с помощью перестраиваемого автотрансформатора $TDGC_2$-3. Толщина полученного слоя $d_{\text{слоя Si}}$ была измерена при помощи интерферометра МИИ-4. Скорость распыления $\nu_{\text{расп. Si}}$ рассчитывалась как $d_{\text{слоя Si}} / t_{\text{ос.Si}}$. Измерения были проведены для значений напряжения на первичной обмотке трансформатора U_{Si}, приведенных в таблице 1. Построен график зависимости скорости распыления кремния от напряжения на первичной обмотке трансформатора источника питания $\nu_{\text{расп. Si}}(U_{\text{Si}})$ (рис. 1).

Поскольку существуют определенные зависимости скорости распыления вещества в источнике германия от температуры тигля, а следовательно, от термоЭДС термопары, приведенной в контакт

Таблица 1. Данные для калибровки источника кремния

Напряжение трансформатора U_{Si}, В	Время осаждения $t_{\text{ос.Si}}$, мин	Толщина полученного слоя $d_{\text{слоя Si}}$, нм	Скорость распыления $\nu_{\text{расп.Si}}$, нм/мин
41	150	250	1,67
45	60	600	10
47	60	800	13,3

Таблица 2. Данные для калибровки источника германия

ТермоЭДС термопары φ_{Ge}, мВ	Время осаждения $t_{ос.Ge}$, мин	Толщина полученного слоя $d_{слоя\ Ge}$, нм	Скорость распыления $\nu_{расп.Ge}$, нм/мин
18,6	120	9,4	0,078
19,1	60	44,5	0,74
20,8	60	300	5

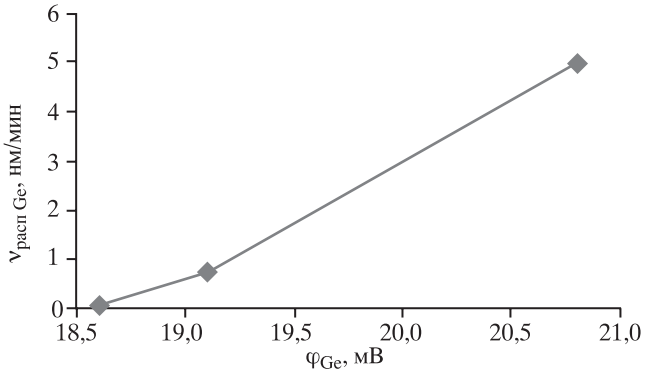

Рис. 2. График зависимости скорости ν распыления германия от термоЭДС термопары $\nu_{расп.Ge}(\varphi_{Ge})$

с тиглем (в малом диапазоне наблюдается практически прямая зависимость), необходим также выбор методики калибровки источника германия. Калибровка проводилась следующим образом. При заданном значении термоЭДС термопары, контактирующей с тиглем германия, был выращен контрольный слой германия на подложке Si (100) за определенное время осаждения $t_{ос.Ge}$. Скорость распыления $\nu_{расп.\ Ge} = d_{слоя\ Ge} / t_{ос.Ge}$. Измерения были проведены для значений термоЭДС термопары φ_{Ge}, приведенных в таблице 2. Построен график зависимости скорости распыления германия от термоЭДС термопары $\nu_{расп.\ Ge}(\varphi_{Ge})$ (рис. 2).

Предельное значение остаточных газов при росте составило $3 \cdot 10^{-6}$ Па. Эксперименты проводились при постоянных значениях температуры отжига ($T_{отж} = 850$ °C), времени отжига ($t_{отж} = 8$ мин), температуре подложки ($T_{подл} = 600$ °C), но при различном времени распыления. Скорость распыления Ge для всех образцов $\nu_{расп.Ge} = 8{,}3$ нм/мин. Условия получения образцов приведены в таблице 3.

Полученные образцы были исследованы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT Ntegra, а также с помощью метода рамановской спектроскопии. Обработка полученных с помощью АСМ изображений произведена в программной среде Nova 1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 представлены АСМ-изображения поверхности пленок Ge с различной эффективной толщиной (25–750 нм), выращенных при температуре подложки $T_{подл} = 600$ °C. Вследствие рассогласования параметров кристаллических решеток материалов Ge и Si (~4%) на поверхности полученных структур наблюдается развитый рельеф в виде 3D-островков.

Результаты анализа АСМ-сканов сведены в таблицу 4, где представлены характерные размеры островков, шероховатость и средние расстояния между островками. На рисунке 4 изображены графики зависимости табличных параметров от эффективной толщины слоя Ge. При рассмотрении данных параметров прослеживаются следующие зависимости: увеличение латеральных размеров (рис. 4в), высоты островков (рис. 4а), среднего расстояния между островками (рис. 4г) с ростом эффективной толщины осаждаемого слоя.

Как видно из рисунка 4а, б, средняя высота h островков и шероховатость поверхности σ нелинейно зависят от эффективной толщины слоя φ (рис. 4г). При этом наблюдается резкое увеличение значений h и σ между значениями $\varphi_3 = 125$ нм и $\varphi_4 = 250$ нм.

Таблица 3. Условия получения образцов

№ образца	Время отжига при $T = 850$ °C, мин	Температура подложки в процессе роста, °C	Время распыления, мин	Эффективная толщина слоя Ge, нм
1	8	600	3	25
2	8	600	7	60
3	8	600	15	125
4	8	600	30	250
5	8	600	60	500
6	8	600	90	750

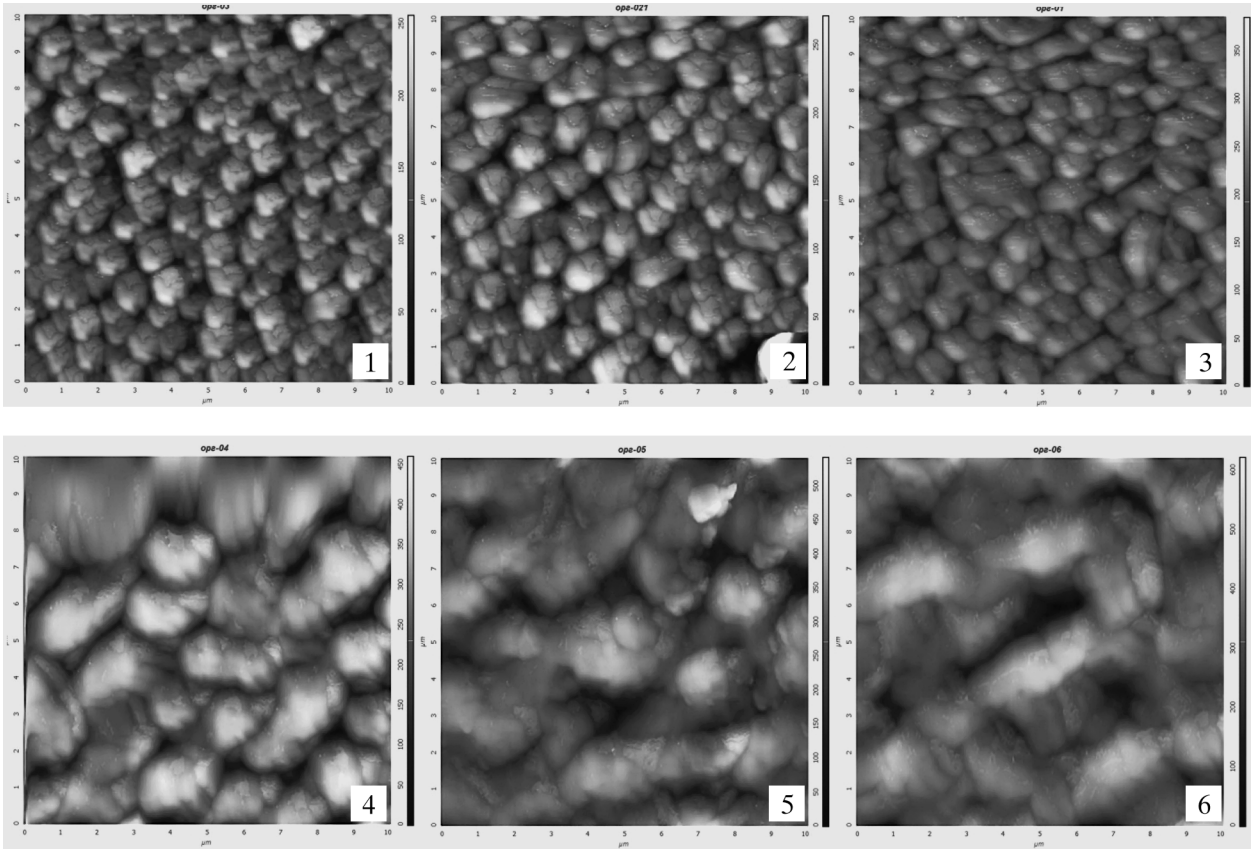

Рис. 3. АСМ-изображения поверхности образцов 1–6. Область сканирования 10 × 10 мкм

Предполагается, что это обусловлено усилением эффекта упругой релаксации гетеослоя Ge по достижении определенной эффективной толщины слоя (125 нм). При значениях эффективной толщины до 125 нм и после 250 нм прослеживается плавное увеличение значений параметров h и σ, что можно объяснить преимущественным проявлением эффекта пластической релаксации, то есть увеличивается количество дислокаций несоответствия в объеме островковых структур. При изменении эффективной толщины от 0 до 25 нм реализуется механизм упругой релаксации, что подтверждает наличие определенной шероховатости поверхности образца 1.

Сделанные выводы при анализе графиков на рисунке 4а, б подтверждаются также зависимостью среднего расстояния между островками от эффективной толщины слоя $s(\varphi)$ (рис. 4г). Пологий участок графика, соответствующий воздействию механизма упругой релаксации островков, обусловлен постоянством уровня упругих напряжений у их оснований и миграцией новых адатомов преимущественно к вершине островка, за счет чего растет высота h и шероховатость σ. Так как график $d(\varphi)$ представляет собой линию, близкую к прямой (рис. 4в), можно заключить, что латеральный размер островковых структур увеличивается монотонно. Это происходит за счет слияния более мелких структур либо за счет заполнения адатомами межостровкового пространства, вследствие чего и возникают дислокации несоответствия в объеме островка.

Вследствие действия указанных механизмов снижения механических напряжений слой германия постепенно упруго и пластически релаксирует. Приблизительно оценить степень релаксации ρ пленок Ge можно с помощью рамановской спектроскопии, быстрым и неразрушающим бесконтактным методом, который не требует предварительной подготовки образца и обеспечивает высокую степень глубины и пространственного разрешения. Анализ положения пика Ge–Ge относительно частоты 291 $см^{-1}$, соответствующей квазиаморфному слою (ρ = 0%) [4], и частоты 301 $см^{-1}$, соответствующей монокристаллическому германию (ρ = 100%) [5] на спектре рамановского рассеяния образца (рис. 5), позволяет судить о степени релаксации ρ пленки. Погрешность при ее определении составляет (в среднем) ±10% [6]. Положения пиков Ge–Ge указаны на рисунке 5 в левой колонке. Видно, что с ростом эффективной толщины слоя положение пика Ge–Ge смещается в сторону больших значе-

Таблица 4. Статистика 3D-островков для полученных образцов

Образец №	Время осаждения *t*, мин	Эффективная толщина слоя φ, нм	Средняя высота *h*, нм	Средний латеральный размер *d*, нм	Шероховатость σ, нм	Среднее расстояние между островками *s*, нм
1	3	25	131	750	29,1	5
2	7	60	144,6	950	33,4	27
3	15	125	163,8	1100	31,4	42
4	30	250	271	1400	57	50
5	60	500	278	1700	56	85
6	90	750	330	2000	63,4	–

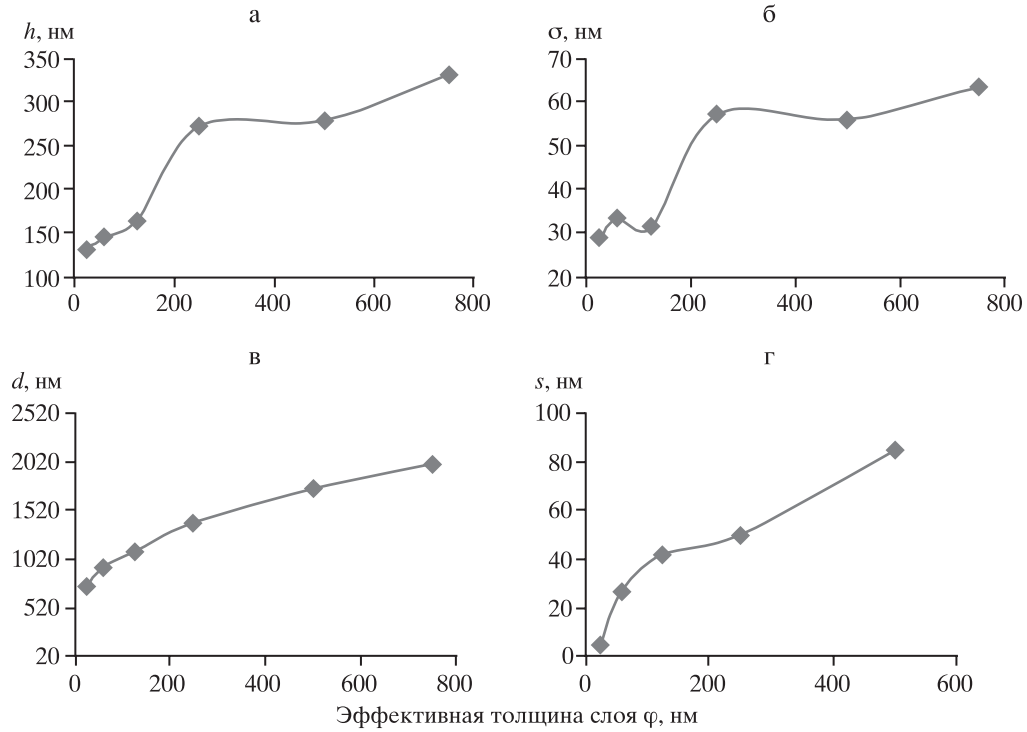

Рис. 4. Графики зависимостей параметров островков германия от эффективной толщины слоя φ ($T_{подл}$ = 600 °C): а) средняя высоты *h*; б) шероховатость σ; в) средний латеральный размер *d*; г) среднее расстояние между островками *s*

ний. Это подтверждает предположение о том, что слой германия в процессе роста постепенно упруго и пластически релаксирует. Если принять зависимость ρ от положения пика Ge–Ge линейной, то график ρ(φ) будет иметь вид, как показано на рисунке 6. Можно заметить, что до толщины 125 нм слой активно релаксирует, причем на начальных стадиях роста при проявлении механизма упругой релаксации процесс снятия механических напряжений идет интенсивнее.

На рисунке 5 приведены спектры КРС для полученных образцов. Пик на частотах 295–300 см$^{-1}$ соответствует связи Ge–Ge. Он присутствует на спектрах всех образцов, указывая на наличие слоя германия. Пик, соответствующий связи Si–Si, расположен на частоте ~520 см$^{-1}$, однако в образце 5 (t = 60 мин) он не проявляется, следовательно, в этом образце минимальная толщина пленки германия больше, чем глубина проникновения лазерного луча. Также на первых трех спектрах (t = 3, 7, 15 мин) присутствует пик в диапазоне частот 390–410 см$^{-1}$. Это говорит о наличии связи Si–Ge. На последних двух спектрах этот пик отсутствует, таким образом, глубины проникновения лазерного луча в этих случаях недостаточно, чтобы обнаружить гетерограницу Ge–Si. Для образца 4 (t = 30 мин) можно также заключить, что взаимодиффузия материала подложки и осаждаемого слоя незначительна, так как гетерограница (связь Ge–Si) не детектирована прибором, в то время как подложку (связь Si–Si) прибор еще определяет.

Анализируя морфологию поверхности и рамановский спектр образца 4 (t = 30 мин), можно определить глубину проникновения лазерного луча

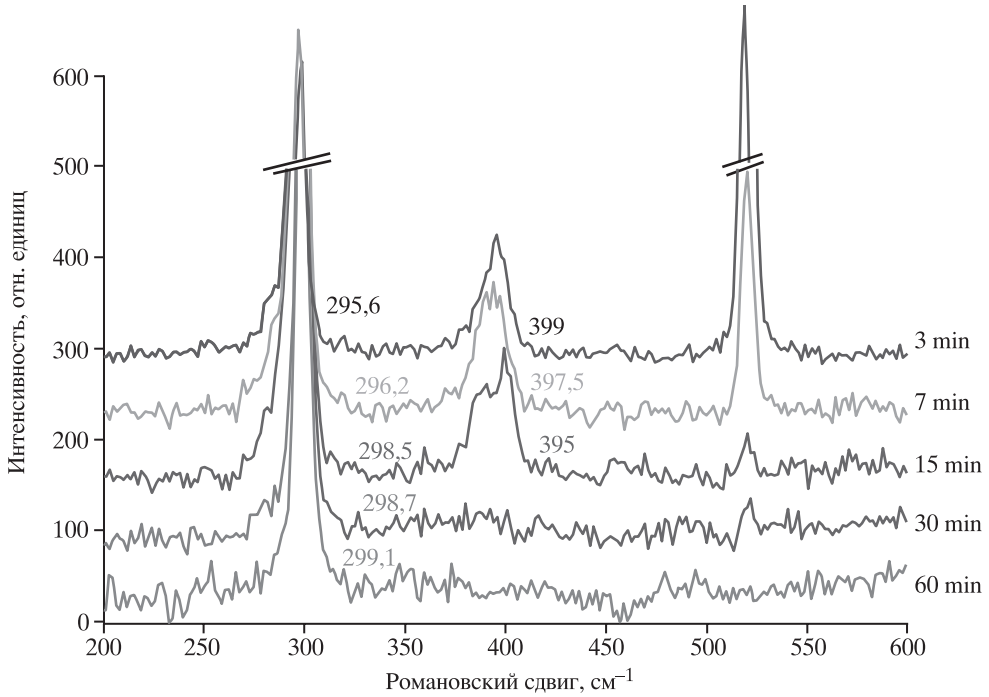

Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния света (514,5 нм) для образцов пленок Ge/Si (100)

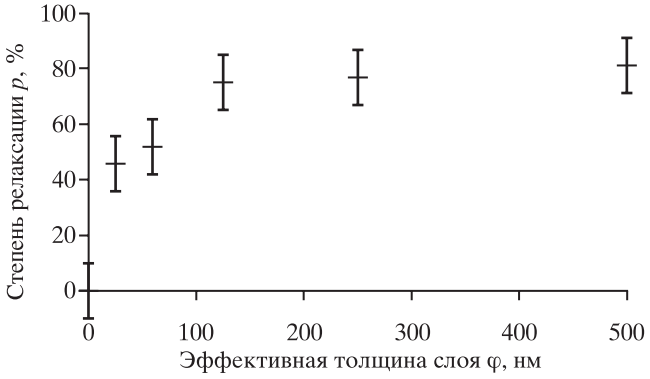

Рис. 6. График зависимости степени релаксации от эффективной толщины слоя, ρ(φ)

с длиной волны λ = 514,5 нм. Так как при большей эффективной толщине слоя германия (t = 60 мин) пик, соответствующий связи Si–Si, не проявляется, то можно предположить, что толщина области между островками Ge в образце 4 (минимальная толщина гетерослоя) и является глубиной проникновения лазерного луча (λ = 514,5 нм). Она составляет приблизительно 50 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов исследований проанализированы различные механизмы релаксации в гетеролое Ge/Si (100), преобладающие на той или иной стадии роста, в зависимости от эффективной толщины φ. Показано, что при достижении некоторого критического значения эффективной толщины φ = 125 нм начинает резко усиливаться влияние упругой релаксации гетерослоя Ge на формирование эпитаксиальных структур таких материалов, как Ge и Si. Преобладание упругих релаксаций наблюдается вплоть до значения φ = 250 нм, после чего основную роль в формировании слоя Ge снова начинает играть пластическая релаксация, как это было до значения эффективной толщины φ = 125 нм. Приведенные выводы были сделаны на основе анализа ряда параметров топологии поверхности эпислоя Ge, а также на основе результатов объемных исследований, выполненных при помощи метода комбинированной рамановской спектроскопии, особенностью которого является то, что он не требует предварительной подготовки образца, а также обеспечивает высокую степень глубины и пространственного разрешения [7; 8]. Кроме того, благодаря использованию различных методов изучения эпитаксиальных структур была оценена степень релаксации островковых образований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л. 2012. Ионно-лучевая перекристаллизация нанокластеров Ge на Si (001). *Вестник Южного научного центра.* 8 (2): 9–12.

2. Chaparro S.A., Zhang Y., Drucker J. 2000. Strain relief via trench formation in Ge/Si (100) islands. *Appl. Phys. Lett.* 76: 3534–3536.

3. Tambe D.T., Shenoy V.B. 2004. On the energetic origin of self-limiting trenches formed around Ge/Si quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 85: 1586–1588.

4. Dana A., Agan S., Tokay S., Aydinli A., Finstad T.G. 2007. Raman and TEM studies of Ge nanocrystal formation in SiO_x:Ge/SiO_x multilayers. *Phys. stat. sol. (c)* 4 (2): 288–291.

5. Tripathi S., Brajpuriya R., Sharma A., Chaudhari S.M. 2006. Surface and interface effects on plasmon loss features in Ge thin films and Si/Ge multilayers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 151: 165–169.

6. Володин В.А., Ефремов М.Д., Дерябин А.С., Соколов Л.В. 2006. Определение состава и механических деформаций в Ge_xSi_{1-x} – гетероструктурах из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света: уточнение параметров модели. *Физика и техника полупроводников.* 40 (11): 1349–1355.

7. Лапин В.А., Кулешов Д.С. 2012. Исследование спектров Рамановского рассеяния пленок сплава Ge_xSi_{1-x}/Si (100) с различной долей германия. *Вопросы естественных наук: биология, химия, физика. Материалы международной заочной научно-практической конференции*. 1. Новосибирск: 142–145.

8. Rath S., Hsieh M.L., Etchegoin P., Stradling R.A. 2003. Alloy effects on the Raman spectra of $Si_{1-x}Ge_x$ and calibration protocols for alloy compositions based on polarization measurements. *Semicond. Sci. Technol.* 18: 566–575.

SPECIFIC FEATURES OF CHANGE OF Ge/Si (100) HETEROLAYER PARAMETERS DEPENDING ON THE EFFECTIVE THICKNESS OF THE Ge LAYER

L.S. Lunin, I.A. Sysoev, V.A. Lapin, D.S. Kuleshov, F.F. Malyavin, E.A. Lyubimova

Ge films with the effective thickness of the layer not less than 25 nanometers were studied, during the growth of which superdome islands with a certain degree of roughness grow into a continuous film. The optimal orientation and type of substrate doping – Si KDB (100) were identified and selected, leading to atomically smooth surface of the growing film. Multi-stage methods of cleaning and pre-epitaxial preparation of the substrate surface of Si (100) were selected. Calibration of measuring instruments, control system of Si and Ge sources was conducted, the methods of calculation and control of the growing layer parameters were chosen. The surface topology and Raman spectra of Ge/Si (100) films were studied depending on the effective thickness of the germanium layer. The prevalence of certain relaxation mechanisms in the heterolayer with the growth of its effective thickness φ was analyzed, a degree of relaxation of the islets depending on their average height was estimated, the penetration depth of the laser beam during Raman spectrometry was determined. The critical value of the effective thickness φ has been indicated at which the effect of the elastic relaxation of Ge heterolayer on the formation of Si-Ge epitaxial structures begins to increase dramatically. It has been ascertained that the lateral size of islet structures increases monotonously due to the merging of smaller structures, or due to the filling of inter-islet space with adatoms. The samples were obtained by molecular beam epitaxy (MBE) method and investigated by means of atomic force microscopy, Raman spectroscopy, and interferometry.

Key words: Ge/Si heterolayer, Raman-spectroscopy, molecular-beam epitaxy, atomic force microscopy, the relaxation degree of the layer.

REFERENCES

1. Lunin L.S., Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Lunina M.L. 2012. Ge-nanoclusters ion-beam crystallization on Si (001). *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra.* 8(2): 9–12. (In Russian).

2. Chaparro S.A., Zhang Y., Drucker J. 2000. Strain relief via trench formation in Ge/Si (100) islands. *Appl. Phys. Lett.* 76: 3534–3536. (In English).

3. Tambe D.T., Shenoy V.B. 2004. On the energetic origin of self-limiting trenches formed around Ge/Si quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 85: 1586–1588. (In English).

4. Dana A., Agan S., Tokay S., Aydinli A., Finstad T.G. 2007. Raman and TEM studies of Ge nanocrystal formation in SiO_x:Ge/SiO_x multilayers. *Phys. stat. sol. (c).* 4(2): 288–291. (In English).

5. Tripathi S., Brajpuriya R., Sharma A., Chaudhari S.M. 2006. Surface and interface effects on plasmon loss features in Ge thinfilms and Si/Ge multilayers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 151: 165–169. (In English).

6. Volodin V.A., Efremov M.D., Deryabin A.S., Sokolov L.V. 2006. Definition of composition and mechanical strain in $Ge_xSi_{(1–x)}$ heterostructures from Raman data: specification of parameters of the model. *Fizika I Tekhnika Poluprovodnikov.* 40(11): 1349–1355. (In Russian).

7. Lapin V.A., Kuleshov D.S. 2012. [Raman scattering spectra investigation of $Ge_xSi_{1–x}$/Si (100) films with different percentage of germanium]. *Voprosy jestestvennyh nauk: biologija, khimija, fizika. Materialy mezhdunarodnoj zaochnoj nauchno-prakticheskoj konferencii*. [*Problems of natural sciences: biology, chemistry, physics. Proceedings of the international extramural scientific and practical conference*]. Novosibirsk, 1: 142–145. (In Russian).

8. Rath S., Hsieh M.L., Etchegoin P., Stradling R.A. 2003. Alloy effects on the Raman spectra of $Si_{1–x}Ge_x$ and calibration protocols for alloy compositions based on polarization measurements. *Semicond. Sci. Technol.* 18: 566–575. (In English).