

П.И. ГЛУШКО, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

А.Ю. ЖУРАВЛЁВ, младший научный сотрудник, ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

В.Л. КАПУСТИН, начальник группы, ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

Н.А. СЕМЁНОВ, заместитель начальника отдела, ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

Н.А. ХОВАНСКИЙ, ведущий инженер-исследователь, ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

В.И. ШЕРЕМЕТ, научный сотрудник, ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

Б.М. ШИРОКОВ, доктор техн. наук, старший научный сотрудник, начальник отдела ННЦ «ХФТИ», г. Харьков

А.В. ШИЯН, инж.-исследователь II кат., ННЦ «ХФТИ» г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР Si-Ge НА ПОДЛОЖКАХ Si И Si-Ge

Проведено термодинамічний аналіз реакцій водневого відновлення хлоридів кремнію і германію у молекулярному і атомарному водні. Встановлено, що в середовищі атомарного водню відновлення хлоридів кремнію і германію відбувається при нижчих температурах, ніж в середовищі молекулярного водню. Вивчена кінетика процесів осадження кремнію і германію водневим відновленням їх хлоридів. Показано, що при температурі вище 1280К швидкість осадження кремнію і германію контролюється доставкою галогенідів до поверхні, що росте. Виконано дослідження по отриманню кремній-германієвих сплавів відновленням хлоридів кремнію і германію в низькотемпературній нерівноважній плазмі ВЧ-розряду. Отримані й досліджені зразки з осажденими епітаксіальними шарами з SiGe на монокристалічних підложках кремнію і кремній-германію

Проведен термодинамический анализ реакций водородного восстановления хлоридов кремния и германия в молекулярном и атомарном водороде. Установлено, что в среде атомарного водорода восстановление хлоридов кремния и германия происходит при более низких температурах, чем в среде молекулярного водорода. Изучена кинетика процессов осаждения кремния и германия водородным восстановлением их хлоридов. Показано, что при температуре выше 1280К скорость осаждения кремния и германия контролируется доставкой галогенидов к растущей поверхности. Выполнены исследования по получению кремний-германиевых сплавов восстановлением хлоридов кремния и германия в низкотемпературной неравновесной плазме ВЧ-разряда. Получены и исследованы образцы с осажденными эпитаксиальными слоями из SiGe на монокристаллических подложках кремния и кремний-германия

Введение. Эпитаксиальные пленки SiGe на кремниевых подложках в настоящее время привлекают внимание широкого круга исследователей. В сплавах системы SiGe имеется возможность плавного регулирования параметра решётки и ширины запрещённой зоны. Успехи в этой области позволили расширить динамический и частотный диапазоны создаваемых приборов [1]. Гетероструктуры на основе SiGe успешно используются для создания оптоэлектронных приборов, светодиодов и лазеров [2]. Однако параметры решеток подложек кремния, и осажденных эпитаксиальных слоев из SiGe

существенно отличаются, что приводит к возникновению дислокаций на границах раздела фаз и, следовательно, к неконтролируемому изменению важных для приборов электрофизических свойств.

Решением проблемы совмещения являются буферные слои на основе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, позволяющие создавать на их поверхности слои твердого раствора германий-кремний с градиентом концентрации по Ge в эпитаксиальном слое для релаксации возникающих напряжений. В настоящей работе буферные слои SiGe осаждались газофазным и плазмохимическим методами. В качестве подложек использовались монокристаллические подложки из кремния и кремний-германиевых сплавов.

Термодинамический анализ восстановления хлоридов Si и Ge.

На рис.1 представлена температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления хлоридов кремния и германия в среде молекулярного и атомарного водорода.

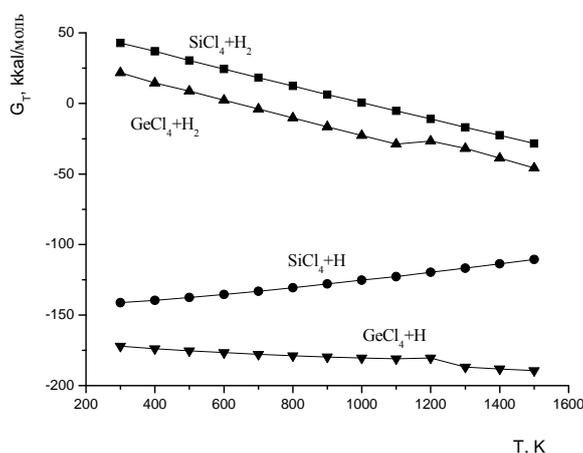


Рис.1 Зависимость изобарно – изотермического потенциала реакций от температуры

При расчетах были использованы справочные данные и известные формулы:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT / T$$

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \Delta C_p dT / T$$

Из рис. 1 видно, что в среде атомарного водорода реакции восстановления хлоридов кремния и германия происходят при существенно более низких

температурах, чем в среде молекулярного водорода. Это является основанием для проведения исследований процесса осаждения пленок SiGe с использованием атомарного водорода, который предполагается получать с помощью возбуждения плазменного разряда в рабочем объеме в процессе осаждения эпитаксиальных пленок.

Методики осаждения. Исследования по нанесению эпитаксиальных SiGe слоев проводились на установке для водородного восстановления хлоридов кремния и германия схема которой приведена на рис. 2.

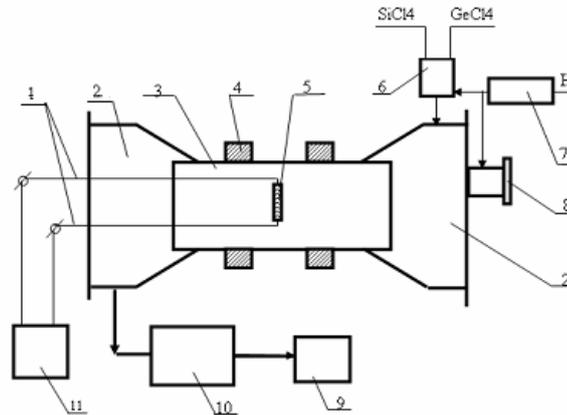


Рис.2 Схема газовой установки для осаждения кремний-германиевых сплавов: 1 – токовводы нагревателя подложки; 2 – форкамеры; 3 – реакционная камера; 4 – индуктор; 5 – подложка; 6 – смеситель; 7 – система очистки водорода; 8 – смотровое окно; 9 – форнасос; 10 – система азотных вымораживающих ловушек; 11 – источник электрического питания нагревателя

Установка состоит из реакционной камеры 3. Конструктивно она выполнена в виде полого цилиндра из нержавеющей стали диаметром 150 мм и длиной 600 мм, закреплённой в горизонтальном положении в форкамерах 2. Для защиты от перегрева камера снабжена рубашками водяного охлаждения 4. Левая форкамера закрывается загрузочным фланцем с молибденовыми токовводами, на которых крепится графитовый контейнер 5 с внутренним нагревателем. Подложка представляет собой диск диаметром 35-40 мм, толщиной 0,5-1 мм которая устанавливается в углубление на контейнере. Питание нагревателя осуществляется от источника 11. На фланце правой форкамеры имеется смотровое окно 8 для визуального наблюдения за ходом процесса и измерения температуры подложки посредством оптического пирометра. Откачка насосом 9 осуществляется через систему азотных вымораживающих ловушек 10, которые улавливают продукты реакции.

Хлориды кремния и германия подавались в смесительную камеру из контейнеров с регулируемыми вентилями. В контейнер с хлоридом кремния вводилась добавка хлорида бора для легирования эпитаксиальных пленок бором. Система формирования газовой смеси включает в себя смеситель 6 и линии подачи отдельных компонентов смеси. Смеситель представляет собой камеру с четырьмя входными штуцерами и развитым внутренним лабиринтом для перемешивания поступающих газов. Для измерения расходов хлориды подавали из контейнеров в реакционную камеру через обогреваемые до 340К прозрачные

трубки с шкалой. Расход хлоридов определяли по уровню хлорида в трубке с точностью до 10^{-8} м³.

Линия подачи водорода снабжена фильтром очистки 7, включающим азотную вымораживающую ловушку для удаления влаги и патрон с нагреваемой до 873К медной стружкой для удаления примеси кислорода.

В качестве подложек использовались образцы монокристаллического кремния и кремний-германиевых сплавов с ориентацией (111). Перед установкой в камеру подложки подвергалась химической обработке в смеси азотной, плавиковой и уксусной кислот в соотношении 9:2:4. Для удаления остаточной окисной пленки непосредственно перед нанесением эпитаксиального слоя подложку отжигали в очищенном водороде при 1370К в течение 30 минут.

Кинетика процесса осаждения эпитаксиальных пленок исследовалась при различных температурах, расходах и давлениях в реакционном объеме. На рис. 3 приведена зависимость скорости осаждения кремния от температуры.

Из рис. 3 видно, что скорость осаждения кремния при атмосферном давлении в диапазоне температур 1070...1470К находится в кинетической области (кривая – 1). Снижение общего давления в реакционной камере приводит к смещению кривой в область более низких температур (кривая 2). На кривой – 2 при температурах 1280К появляется загиб, характерный для диффузионной области осаждения.

Зависимость скорости осаждения германия от температуры при давлении $3,9 \cdot 10^3$ Па приведена на рис. 4. Анализ представленной зависимости позволяет сделать вывод, что температурный диапазон осаждения германия выше 973К находится в диффузионной области.

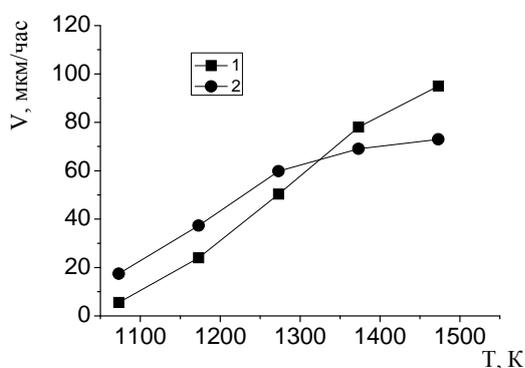


Рис. 3. Скорость осаждения кремния от температуры: 1 – при атмосферном давлении; 2 – при давлении $3,9 \cdot 10^3$ Па

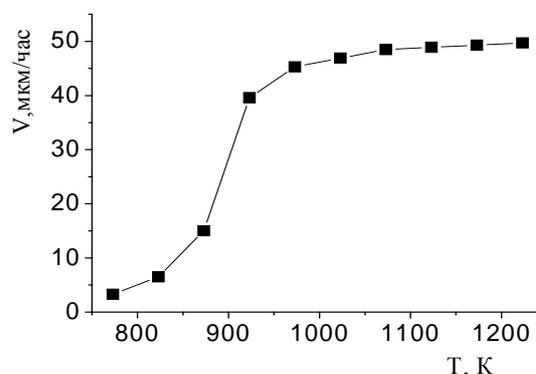


Рис. 4 Скорость осаждения германия в зависимости от температуры при давлении $3,9 \cdot 10^3$ Па

Из графиков 3 и 4 видно, что выше температуры 1280К скорость осаждения кремния и германия осуществляется в стадии диффузионного контроля. Как известно в этой стадии формируются конденсаты с максимальной плотностью и минимальным содержанием примесей.

Проведенные исследования позволили определить параметры процесса осаждения эпитаксиальных пленок при газофазном осаждении:

- давление в реакционном объеме $3,9 \cdot 10^3$ Па

- температура осаждения 1300К
- суммарный расход хлоридов 3 л/час
- расход водорода 60 л/час

Плазмохимическое осаждение кремний-германиевых эпитаксиальных пленок восстановлением хлоридов кремния и германия проводили в низкотемпературной неравновесной плазме ВЧ-разряда. Возбуждение разряда осуществляли индуктором высокочастотного генератора ВЧИ-63/044 с частотой 440 кГц при давлении $2,2 \cdot 10^{-2}$ Па. Расход водорода и хлоридов был таким как при газофазном осаждении. Перед осаждением пленок проводилось плазмохимическое травление подложки в водороде с целью удаления окисла. Температура осаждения составляла $950 \div 1100$ К.

Измеренные спектрографическим методом температура и концентрация электронов в зависимости от давления в реакционном объеме равны $T_e = 4,5 \div 5,0^{13}$, $N_e = 10^{12} \div 10^{13}$ см⁻³. Экспериментально установлено, что возбуждение высокочастотного индукционного разряда в парогазовой смеси способствует снижению температуры осаждения на $200 \div 250$ К, что можно объяснить стимулированием процесса осаждения активными возбужденными и заряженными частицами плазмы. Реакции в разряде протекают под воздействием высокоэнергетичных электронов. Полученный под действием высокоэнергетичных электронов атомарный водород заметно ускоряет химические процессы в реакциях восстановления галогенидов [3].

Исследования по равномерности распределения германия в эпитаксиальных пленках, полученных методом газофазного осаждения, выполненные с помощью рентгеновского микроанализатора, свидетельствуют о высокой гомогенности сплава, рис. 5.

Неравномерность распределения германия по отношению к среднему содержанию германия в сплаве не превышает 3%.

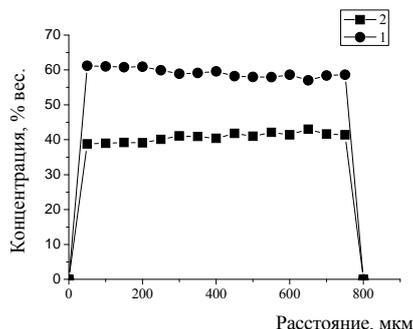


Рис.5 Неравномерность распределения германия в кремнии после газофазного осаждения: 1 – концентрация кремния; 2 – концентрация германия

Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ процессов восстановления хлоридов Si и Ge молекулярным и атомарным водородом. Показано, что атомарный водород снижает температуру восстановления хлоридов кремния и германия на $200 \div 250$ К.

2. Методом термического водородного восстановления из хлоридов Si и Ge, а также методом плазмохимического разложения хлоридов этих элементов в низкотемпературной водородной плазме получены экспериментальные образцы эпитаксиальных структур Si-Ge и (Si-Ge):В на монокристаллических подложках Si и (Si-Ge):В.

3. Полученные разными методами экспериментальные образцы эпитаксиальных структур SiGe/Si и SiGe/SiGe исследованы с помощью рентгеноспектрального метода. Неравномерность распределения германия в кремнии не превышает 3%.

Список литературы: 1. Hermann G. Grimmeiss. Silicon-germanium - a promise into the future // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т 33, вып 9. – С. 1032–1034. 2. Красильник. 3. Ф. Полупроводниковые наноструктуры: оптические свойства и применения // Известия академии наук серия физическая. – 2001. – Т. 65, № 2. – С. 168–170. 3. Vepřek S. Plasma-Induced and Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition // Thin Solid Film, № 130. – 1985. – P. 135–154.