

максимумов полос поглощения фосфора и бора в кремнии  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  относительно  $^{28}\text{Si}$ .

Изучена форма полос поглощения примесей бора и фосфора при 278 и 275  $\text{cm}^{-1}$  в образцах с разным изотопным составом. Установлена зависимость частот максимумов линий поглощения от средней атомной массы изотопов кремния.

Достигнуты пределы обнаружения для примесей бора, фосфора и мышьяка в изотопно-обогащенном кремнии  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  —  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $4 \cdot 10^{11}$  и  $1 \cdot 10^{12}$  ат/см<sup>3</sup> соответственно.

#### Библиографический список

1. **Девярых, Г. Г.** Высокоочищенный монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро / Г. Г. Девярых, А. Д. Буланов, А. В. Гусев, И. Д. Ковалев, В. А. Крылов, А. М. Потапов, П. Г. Сенников, С. А. Адамчик, В. А. Гавва, А. П. Котков, М. Ф. Чурбанов, Е. М. Дианов, А. К. Калитеевский, О. Н. Годисов, Х.-Й. Поль, П. Беккер, Х. Римаан, Н. В. Абросимов // ДАН. – 2008. – Т. 421, № 1. – С. 61–64.
2. **Гусев, А. В.** Получение монокристаллического моноизотопного кремния-29 / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев, А. М. Потапов, В. Г. Плотниченко // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 773–776.
3. **Cardona, M.** Isotope effects on the optical spectra of semiconductors / M. Cardona, M. L. Thewalt // Rev. of Modern Phys. – 2005. – N 77. – P. 1173–1224.

4. **Karaiskaj, D.** Dependence of the ionization energy of shallow donors and acceptors in silicon on the host isotopic mass / D. Karaiskaj, T. A. Meyer, M. L. W. Thewalt, M. Cardona // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, N 7. – P. 121201–1–4.

5. **Steger, M.** Shallow impurity absorption spectroscopy in isotopically enriched silicon / M. Steger, A. Yang, D. Karaiskaj, M. L. W. Thewalt, E. E. Haller, J. W. Ager III, M. Cardona, H. Riemann, N. V. Abrosimov, A. V. Gusev, A. D. Bulanov, A. K. Kaliteevskii, O. N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl // Ibid. – 2009. – V. 79. – P. 205210–1–7.

6. **Ковалев, И. Д.** Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии / И. Д. Ковалев, А. М. Потапов, А. Д. Буланов // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1, № 1. – С. 37–44.

7. **Baber, S. Ch.** Net and total shallow impurity analysis of silicon by low temperature fourier transform infrared spectroscopy / S. Ch. Baber // Thin solid films. – 1980. – V. 72, Iss. 1. – P. 201–210.

8. **Kolbesen, B. O.** Simultaneous determination of the total content of boron and phosphorus in high-resistivity silicon by IR spectroscopy at low temperature / B. O. Kolbesen // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 27. – P. 353–355.

9. **Lewis, R. A.** Spectroscopic and piezospectroscopic studies of the energy states of boron in silicon / R. A. Lewis, P. Fisher, N. A. McLean // Australian J. Physics. – 1994. – V. 47. – P. 329–360.

10. **Zakel, S.** Infrared spectrometric measurement of impurities in highly enriched  $^{28}\text{Si}$  / S. Zakel, S. Wundrack, H. Niemann, O. Rienitz, D. Schiel // Metrologia. – 2011. – V. 48. – P. 14–19.

11. ASTM Designation: F 1630–00 Standard test method for low temperature FT-IR analysis of single crystal silicon for III-V impurities. – P. 1–7.

УДК 621.315.592

## РАССЛОЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА GeSi НА ПОДЛОЖКАХ GaAs И Si

© 2012 г. **Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, П. Л. Нелюба**  
Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева  
Национальной академии наук Украины

### Введение

Интерес к твердым растворам GeSi вызван разнообразием их электронных, оптических и механических свойств, которые определяются составом твердого раствора и перспективностью использования для создания приборов, способных работать в условиях повышенной радиации. Гетеросистемы на основе твердых растворов германий—кремний на разных подложках изучают с целью создания солнечных элементов, приемников излучения и других фотоэлектрических приборов. Наноструктурные гетеросистемы с твердым раствором  $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$  на Si используют для производства сверхвысокочастотных транзисторов и фотоприемников. В процессе изготовления гетеросистем в них

возникают внутренние механические напряжения (ВМН). Это сопровождается генерацией структурных дефектов на границе раздела (ГР) пленка—подложка, приводит к изгибу гетеросистемы, ухудшает характеристики приборов и снижает их надежность [1].

Работа посвящена исследованию электронных, оптических и механических свойств гетеросистем с пленками твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  на подложках GaAs и Si, выявлению особенностей их электронной зонной структуры, релаксации ВМН в зависимости от состава пленки и типа подложки, а также влияния на них  $\gamma$ -облучения. Цель работы — повышение качества гетеросистем за счет снижения уровня ВМН в них, а также выявление возможности получения гетеросистем без деформации

Изучены электронные, оптические и механические свойства гетеросистем  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  на подложках GaAs ( $x = 0 \div 0,04$ ) и Si ( $x = 0,75$ ). Исследования проводили с помощью модуляционной спектроскопии электроотражения света для пленок и подложек, классической спектроскопии в области собственного поглощения пленок, измерения кривизны гетеросистем для определения знака и величины внутренних механических напряжений в них. Установлено изменение состава твердого раствора с образованием новых структур как в процессе осаждения пленок, так и под влиянием  $\gamma$ -облучения. Найдена возможность уменьшения внутренних механических напряжений и улучшения электронных параметров пленки и подложки на границе раздела, а также получения гетеросистем с твердым раствором без деформации изгиба.

**Ключевые слова:** гетероструктуры, твердые растворы GeSi,  $\gamma$ -облучение, электроотражение, релаксация механических напряжений.

изгиба, которая усложняет фотолитографический процесс при изготовлении приборов.

### Методика эксперимента

Гетеросистемы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{GaAs}$  получены термическим осаждением в вакууме специально подготовленных сплавов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  с  $x = 0\div 4\%$  (ат.), а  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Si}$  ( $x = 0,75$ ) — CVD-методом. В гетеросистемах на подложке GaAs толщина пленки составляла 0,1—2 мкм, на Si — 100 нм. Основным методом исследования выбрана модуляционная спектроскопия электроотражения (ЭО) света, так как возможность выделения полезного сигнала из бесструктурного фона сделала этот метод самым чувствительным к выявлению особенностей зонной структуры полупроводника, ее изменению под влиянием ВМН и внешних воздействий [2, 3]. Использовали также классическую спектроскопию поглощения света, измеряли профиль изгиба гетеросистем для определения знака и величины ВМН  $\sigma$  в пленке.

Измерения спектров ЭО проведены при комнатной температуре в стандартной трехэлектродной ячейке с платиновым противоэлектродом на частоте модуляции 1 кГц. Они записаны в спектральной области 1,3—3,5 эВ, которая включает прямые переходы  $E_1$  для Ge,  $E_0$  для GaAs и  $E_0'$  для Si. Электроли-

том служил водный 0,1N-раствор хлористого калия. Трехточечным методом Аспнеса [4] рассчитывали энергию прямых оптических переходов (ширину запрещенной зоны  $E_g$ ), параметр столкновительного уширения спектра  $\Gamma$ , время энергетической релаксации носителей заряда  $\tau = \hbar/\Gamma$ . Параметры  $\Gamma$  и  $\tau$  определяются рассеянием возбужденных светом носителей заряда на фононах, примесях и дефектах структуры, т. е. характеризуют структурное совершенство полупроводника. Изменение  $E_g$  в сравнении с ненапряженными образцами позволяло определить знак и величину ВМН как в пленке, так и в подложке.

Знак и величину ВМН  $\sigma$  в пленке определяли также по изгибу гетеросистемы с использованием формулы Стоуни [5]

$$\sigma = Ed^2[6(1-\nu)Rt]^{-1}, \quad (1)$$

где  $E$  и  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки;  $d$  — ее толщина;  $t$  — толщина пленки;  $R = m^2(8l)^{-1}$ ;  $l$  — стрела прогиба гетеросистемы;  $m$  — хорда, соединяющая концы дуги окружности радиуса  $R$ . Напряжения в пленке сжимающие, если она находится на выпуклой стороне подложки. Профили изгиба гетеросистем записывали на профилографах M-252 и Talesurf.

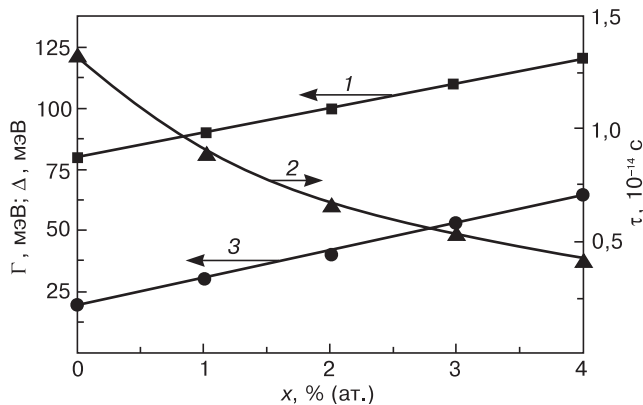


Рис. 1. Зависимости электронных параметров пленок в гетеросистемах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{GaAs}$  от состава твердого раствора  $x$ : 1 —  $\Gamma$ ; 2 —  $\tau$ ; 3 —  $\Delta$

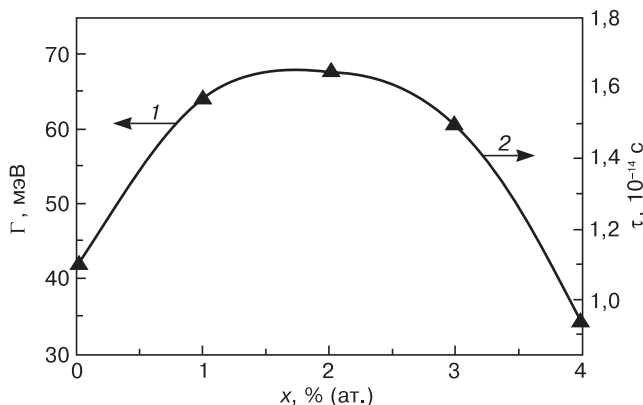


Рис. 2. Зависимости электронных параметров границы раздела в гетеросистемах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{GaAs}$  от состава раствора  $x$ : 1 —  $\Gamma$ ; 2 —  $\tau$

### Экспериментальные результаты

Пленки имели монокристаллическую структуру и дырочный тип проводимости. В спектрах поглощения пленок Ge на GaAs в области прямого перехода в центре зоны Бриллюэна при энергиях меньше  $E_g$  наблюдали экспоненциальный ход коэффициента поглощения  $k$ :

$$k = \exp\left(\frac{E_g - E}{\Delta}\right), \quad (2)$$

нехарактерный для кристаллов объемного германия. Характеристическая энергия  $\Delta$  не зависела от температуры измерения в области 4—300 К. В пленках твердого раствора с увеличением  $x$  параметры  $\Delta$  и  $\Gamma$ , протяженность экспоненциального участка тоже возрастали. Добавка кремния к германию приводила к разупорядочению пленки и появлению хвостов плотности состояний в ее запрещенной зоне. Для подложки GaAs в области ГР параметр  $\Gamma$  имел минимальное значение при  $x = 0,02$ . Величина  $\tau$  для пленок уменьшалась с увеличением  $x$ , а для подложки она имела наибольшее значение при  $x = 0,02$  (рис. 1 и 2).

Результаты можно объяснить следующим образом. Несовпадение параметров решетки Ge и GaAs составляет 0,07%, а коэффициенты их термического расширения совпадают в широкой температурной области (4,2—800 К). Небольшая добавка кремния к германию позволяет устранить в пленке напряжения

несоответствия. Анализ профилограмм гетеросистем при разном значении  $x$  показал, что знак и величина изгиба, т. е. ВМН, зависят от состава пленки. При  $x < 0,02$  пленка сжата (она находится на выпуклой стороне подложки), при  $x > 0,02$  — растянута, а при  $x = 0,02$  гетеросистема распрямилась, следовательно,  $\sigma = 0$ . Значение  $\sigma$  изменялось от  $2 \cdot 10^8$  Па ( $x = 0$ ) до  $-2,2 \cdot 10^8$  Па ( $x = 0,04$ ). Увеличение параметра  $\Gamma$  и уменьшение  $\tau$  с ростом  $x$  в пленке происходит вследствие разупорядочения ее структуры при добавлении Si в решетку Ge. В подложке GaAs при  $x = 0,02$  генерация технологических дефектов на ГР минимальна, наблюдаются минимальное значение  $\Gamma$  и максимальное  $\tau$  вследствие отсутствия ВМН в гетеросистеме.

Результаты исследования ЭО пленок твердых растворов при послонном их утонении посредством анодного травления в электролитической ячейке показали, что состав пленок не меняется при  $x = 0,02$  (спектр остается постоянным). При другом составе пленок их поверхность обогащалась германием (при  $x < 0,02$ ) или кремнием (при  $x > 0,02$ ), что следовало из энергетического положения сигнала ЭО от твердого раствора.

Гетеросистемы без ВМН более стабильны к  $\gamma$ -облучению. В Ge/GaAs ( $x = 0$ ) сигнал ЭО от ГР сдвигался в область меньших энергий под влиянием облучения, что соответствует снижению уровня ВМН в подложке. Наблюдалось также упорядочение ГР в Ge—GaAs под действием  $\gamma$ -облучения. Спектр ЭО заметно сужался (рис. 3, а). При составе твердого раствора  $x = 0,02$  спектральное положение пиков ЭО от подложки на ГР не изменяется (рис. 3, б). Таким образом, свойствами гетеросистем Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>/GaAs для перевода их в более равновесное состояние можно управлять, изменяя состав твердого раствора или используя радиационную обработку.

Для перевода гетеросистем с твердым раствором Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub> на подложке Si в более равновесное состояние использовали облучение  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со. Сигнал ЭО измеряли одновременно от пленки и подложки. На рис. 4 приведены спектры ЭО наноструктур Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub> до (а) и после (б) облучения. В отличие от Ge и GaAs, в Si E<sub>g</sub> в центре зоны Бриллюэна не возрастает, а уменьшается при деформации сжатия [6].

С увеличением дозы  $\gamma$ -облучения ВМН в подложке плавно релаксировали. Это проявлялось в увеличении энергии перехода для подложки до значения 3,38 эВ, которое соответствует ненапряженной поверхности Si [7]. Следовательно, ВМН в гетеросистеме на ГР отсутствуют при больших дозах облучения. Отсутствие их в пленке при облучении гетеросистемы дозами  $(1,5—1,9) \cdot 10^7$  Р подтверждается измерением их профиля до и после облучения. С ростом дозы облучения они постепенно распрямлялись. Результаты измерения электронных и механических параметров гетеросистемы Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub> в

зависимости от дозы облучения приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Из формы спектра, приведенного на рис. 4, следует, что до облучения гетеросистемы в спектрах ЭО регистрировали одиночные сигналы от пленки (2,7—3,2 эВ) и подложки (3,2—3,5 эВ). После облучения, кроме сигнала от подложки, появились дополнительные пики в энергетической области спектра, соответствующей пленке (2,6—3,2 эВ). С увеличением дозы облучения их количество возрастало. На рис. 5 видно четыре таких пика от пленки: 3,10 эВ (1),

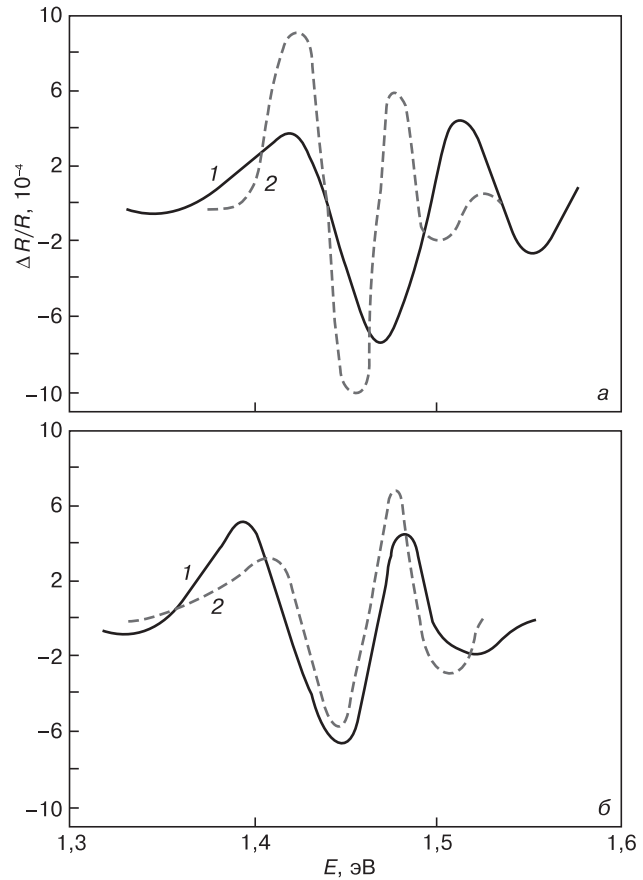


Рис. 3. Спектры ЭО границы раздела в гетеросистеме Ge/GaAs (а) и Ge<sub>0,98</sub>Si<sub>0,02</sub> (б) до (1) и после (2)  $\gamma$ -облучения дозой  $10^7$  Р

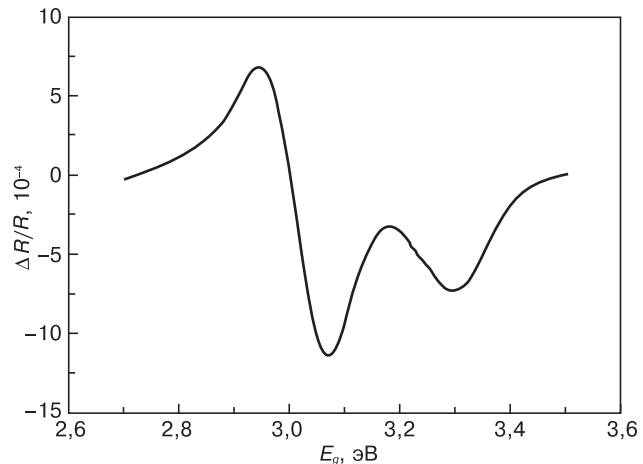


Рис. 4. Спектр ЭО исходной структуры Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub>/Si

Таблица 1

**Электронные параметры гетеросистемы  
Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub>/Si при разных дозах γ-облучения**

Доза облучения, 10 <sup>6</sup> Р	Γ*, мэВ	τ*, 10 <sup>-14</sup> с	E <sub>gSi</sub> , мэВ	ΔE <sub>gSi</sub> , мэВ
0	180	3,6	3,30	80
10 <sup>6</sup>	152	4,3	3,33	50
5 · 10 <sup>6</sup>	148	4,4	3,36	20
9 · 10 <sup>6</sup>	134	4,9	3,37	10
1,5 · 10 <sup>7</sup>	130	5,0	3,38	0
1,9 · 10 <sup>7</sup>	123	5,3	3,38	0

<sup>a</sup>Для подложки.

Таблица 2

**Механические параметры гетеросистемы  
Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub>/Si при разных дозах γ-облучения**

Доза облучения, 10 <sup>6</sup> Р	σ <sub>ЭО</sub> (подложка), 10 <sup>8</sup> Па	Радиус изгиба, м	Кривизна, м <sup>-1</sup>	σ <sub>Р</sub> (пленка), ГПа
0	5,3	20	0,050	1,53
10 <sup>6</sup>	3,3	25	0,040	1,22
5 · 10 <sup>6</sup>	1,3	40	0,025	0,76
9 · 10 <sup>6</sup>	0,7	100	0,010	0,30
1,5 · 10 <sup>7</sup>	0	∞	0	0
1,9 · 10 <sup>7</sup>	0	∞	0	0

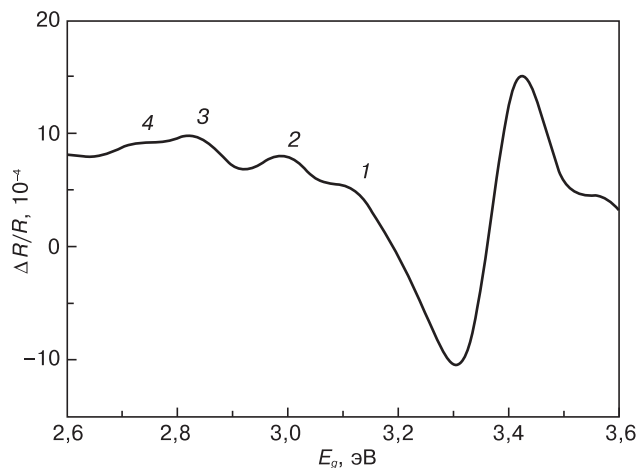


Рис. 5. Спектр ЭО структуры Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub>/Si после ее облучения γ-квантами <sup>60</sup>Со дозой 1,9 · 10<sup>7</sup> Р

2,94 эВ (2), 2,83 эВ (3) и 2,71 эВ (4). Отсутствие ВМН при такой дозе облучения в гетеросистеме позволило определить состав твердого раствора в пленке по энергетическому положению пиков в спектре ЭО в зависимости от  $x$  [8]. Этим значениям энергии оптических переходов соответствуют следующие значения  $x$ : 0,8 (1), 0,67 (2), 0,58 (3), и 0,48 (4). На основе этого было сделано заключение, что γ-облучение, начиная с дозы 1,5 · 10<sup>7</sup> Р, привело не только к уменьшению ВМН

в гетеросистеме и упорядочению вследствие этого ГР. Оно изменило также состав пленки по толщине (произошло ее расслоение). Атомы Si сместились к подложке кремния, а атомы Ge — к свободной поверхности пленки. Возрастание  $x$  на ГР способствовало лучшему согласованию пленки с подложкой, переходу гетеросистемы в более равновесное состояние за счет устранения ВМН, а также улучшению электронных параметров исходной гетеросистемы Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub>/Si.

### Заключение

Переход гетеросистем с пленками твердых растворов GeSi в более равновесное состояние как в процессе их получения, так и в результате радиационного воздействия на гетеросистемы сопровождается релаксацией внутренних механических напряжений и повышением качества границы раздела пленка—подложка. Установлено, что в гетеросистемах Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>/GaAs это происходит при добавлении в решетку германия 2 % (ат.) Si. Для других составов твердого раствора наблюдается ее расслоение: при  $x < 0,02$  граница раздела обогащается кремнием, а при  $x > 0,02$  он диффундирует к поверхности пленки.

В тонких пленках твердого раствора Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub> на Si граница раздела обогащается кремнием для уменьшения напряжений несоответствия в гетеросистеме. Выявлено, что расслоение пленки происходит не в процессе ее осаждения, а под действием γ-облучения вследствие радиационно-стимулированной диффузии атомов кремния к подложке при стремлении гетеросистемы к переходу в более равновесное состояние (самоорганизации).

Показана возможность изготовления гетеросистем с твердым раствором SiGe без деформации изгиба, которая обычно усложняет процесс фотолитографии при изготовлении приборов.

### Библиографический список

1. **Конакова, Р. В.** Влияние однородности твердого раствора Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> на выход годных ЛПД-диодов / Р. В. Конакова, Л. А. Матвеева, Ю. А. Тхорик // Материалы VI координационного совещания по исследованию и применению сплавов кремний—германий — Тбилиси, 1986. — С. 84.
2. **Кардона, М.** Модуляционная спектроскопия / М. Кардона — М.: Мир, 1972. — С. 100.
3. **Тягай, В. А.** Электроотражение света в полупроводниках / В. А. Тягай, О. В. Снитко — Киев: Наукова думка, 1990. — С. 174.
4. **Aspnes, D. E.** Third-derivate modulation spectroscopy with low-field electroreflectance / D. E. Aspnes // Surf. Sci. — 1973. — V. 28. — P. 418—442.
5. **Гофман, Р. У.** Физика тонких пленок / Р. У. Гофман — М.: Мир, 1968. — Т. III. — С. 239.
6. **Панков, Ж.** Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков — М.: Мир, 1973. — Приложение II. — С. 436.
7. **Holiney, R. Yu.** Investigation of the undersurface damaged layers in silicon wafers / R. Yu. Holiney, L. A. Matveeva, E. F. Venger // Semiconductor phys., quantum electronics and optoelectronics. — 1999. — V. 2, N 4. — P. 10—12.
8. **Венгер, Е. Ф.** Оптические свойства и энергетический спектр гетеросистемы Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>/GaAs / Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева // Неорган. материалы. — 1997. — Т. 33, вып. 2. — С. 153—157.