

© 2001 р. М.Д. Раранський, І.М. Фодчук, Р.Л. Політанський
В.П. Мельник*, В.О. Юхимчук*

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

*Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{-Si}$, МОДИФІКОВАНИХ ІМПЛАНТАЦІЄЮ ІОНІВ ВУГЛЕЦЮ ТА КИСНЮ

На основі спектроскопії комбінаційного розсіяння світла визначено процентний склад та механічні напруження в структурах $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}:\text{C}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ та $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Показано, що імплантація іонів кисню в структури як I-го типу так і II-го типу приводить до збільшення напружень стиску. Водночас додаткова імплантація іонів вуглецю приводить до перекомпенсації цих напружень.

On the base of combinative light scattering spectroscopy the percentage and mechanical strains in structures $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}:\text{C}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ and $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ is determined. It is shown that implantation of oxygen ions to structures of both I type and II type results in magnification of compression strains. In the same time the additional implantation of carbon ions results in overcompensation of these strains.

Вступ

В останній час дослідженню гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ приділяють велику увагу [1-5]. Це пов'язано з використанням їх для створення швидкодіючих приладів, а також як підкладки для резонансних тунельних пристроїв. Одна з перспективних задач, що вирішуються за допомогою таких систем – це реалізація інтегральних оптоелектронних приладів на базі кремнієвої технології. У роботі [1] показана можливість використання $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -гетероструктур як детекторів ІЧ променів, а в роботі [5] – як випромінювачів світла. Крім того, в останні роки показано, що в таких структурах можна реалізувати надзвичайно високу рухливість носіїв заряду [6] і, отже, на їх основі вивчати квантовий ефект Холла.

Важлива характеристика кремнієвих структур з епітаксійними шарами $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ – наявність у них внутрішніх механічних напружень, які при релаксації приводять до зародження дислокацій невідповідності та, відповідно, до погіршення параметрів структури. Дослідження величини, знака та просторового розподілу механічних напружень, а також механізмів їх релаксації дозволить поліпшити характеристики шарів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Як показано в роботі [7], механічні напруження в залежності від їх величини і знака можуть змінювати рухливість носіїв заряду [8].

Одним з перспективних методів управління

величиною механічних напружень є іонна імплантація домішок різного типу. У роботах [9-10] розглядалася можливість досягнення високого ступеня релаксації (до 90%) механічних напружень у плівках Si-Ge завдяки імплантації іонів водню в область кремнієвої підкладки біля межі розділу з плівкою. При цьому дефекти, введені імплантацією, сприяють нуклеації дислокаційних петель у цій області, в результаті чого зменшуються напруження в плівці і зменшується кількість дислокацій невідповідності в ній. Спроби досягти релаксації напружень при імплантації іонів VF_2^+ [11] показали, що при високих дозах імплантації хоч і спостерігається їх релаксація, але має місце деградація кристалічності плівки. І тільки при малих дозах порядку $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ вдається зменшити струми витоку *p-n*-переходів, але механічні напруження в плівці при цьому залишаються. Імплантація іонів Si^+ в плівки Si-Ge зумовлювала навіть збільшення в них напружень [12].

У роботі [4] показано, що легування вуглецем $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -структур приводить до релаксації механічних напружень. Як будуть змінюватися механічні напруження при втіленні атомів кисню в ґратку а рґіогі не відомо. Тому метою даної роботи було дослідження структур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, модифікованих іонною імплантацією іонів кисню, вуглецю та подвійною імплантацією іонів кисню

та вуглецю. Дослідження цих структур проводилося за допомогою лазерного комбінаційного розсіяння світла (КРС). Як відомо, КРС являє собою неруйнівну методику, що дозволяє не тільки якісно, але й кількісно характеризувати структурні особливості досліджуваних зразків.

Методика експерименту

У даній роботі для дослідження використано два типи структури епітаксійних плівок Si_xGe_{1-x} , вирощених методом CVD на кремнієвих підкладках орієнтації (111). Плівки з структурою першого типу (I) мали товщину 70 нм і являли собою твердий розчин Si_xGe_{1-x} , де $x=0,81$. Ці зразки імплантувалися іонами O_2^+ , C^+ . Також була здійснена подвійна імплантація іонів O^+ та C^+ (молекула CO). Плівки зі структурою другого типу (II) отримувалися так. На кремнієвій підкладці вирощувався шар Si_xGe_{1-x} товщиною 50 нм, на який наносився шар Si_xGe_{1-x} (50 нм), легований вуглецем у процесі росту, концентрація якого складала 1,5 %. На цей шар наносився інший шар Si_xGe_{1-x} (50 нм), який зверху покривався захисним шаром кремнію товщиною 50 нм. У цих зразках значення x складало $\approx 0,75$. Зразки II-го типу імплантувалися лише іонами O^+ . Параметри імплантації для кожного типу зразків вказані в таблиці 1. Профілі розподілу імплантованих іонів, розрахованих методом Монте-Карло за допомогою програми TRIM, наведені на рис.1а,б для структур I-го та II-го типу відповідно.

Таблиця 1. Параметри іонної імплантації.

№ зразка	Тип структури	Вид іонів	Енергія іонів, кеВ	Доза імплантації, $см^{-2}$
1	I	O_2^+	40	$3 \cdot 10^{15}$
2	I	O_2^+	40	$3 \cdot 10^{15}$
3	I	CO	40	$3 \cdot 10^{15}$
4	I	CO	40	$3 \cdot 10^{15}$
5	I	C^+	17	$3 \cdot 10^{15}$
6	I	C^+	17	$3 \cdot 10^{15}$
7	II	O^+	50	$1,3 \cdot 10^{15}$
8	II	O^+	50	$1,3 \cdot 10^{15}$
9	II	O^+	50	$1 \cdot 10^{16}$
10	II	O^+	50	$1 \cdot 10^{16}$

Вимірювання спектрів КРС проводилися на подвійному монохроматорі ДФС-24 при кімнатній температурі. Для збудження спектрів КРС використовувалося випромінювання Ag^+ -лазера з $\lambda=476,5, 487,9, 514,5 \text{ см}^{-1}$. Щоб уникнути нагрівання зразків під час дослідження, фокусування збуджуючого випромінювання здійснювалося

циліндричною лінзою. Сигнал реєструвався охолодженим ФЭУ-136 у режимі рахунку фотонів. Геометрія експерименту – “на відбивання”. Для більш точного визначення максимумів смуг КРС використовували табличні значення частотного положення плазмових ліній аргонового лазера.

Результати та їх обговорення

На рис.2 наведено спектри КРС для структур I-го типу до імплантації (крива 1) та після імплантації іонами кисню (крива 2), кисню та вуглецю (крива 3), отримані при збудженні випромінюванням аргонового лазера з $\lambda=487,9 \text{ нм}$. Як видно з рисунка, для вихідного зразка в спектрі присутні смуги розсіяння в області частот $300 \text{ см}^{-1}, 400 \text{ см}^{-1}, 500 \text{ см}^{-1}$. Вузькі смуги, позначені на рисунку зірочками, відповідають плазмовим розрядам аргонового лазера. Вони використовувалися для більш точного визначення частотного положення смуг КРС.

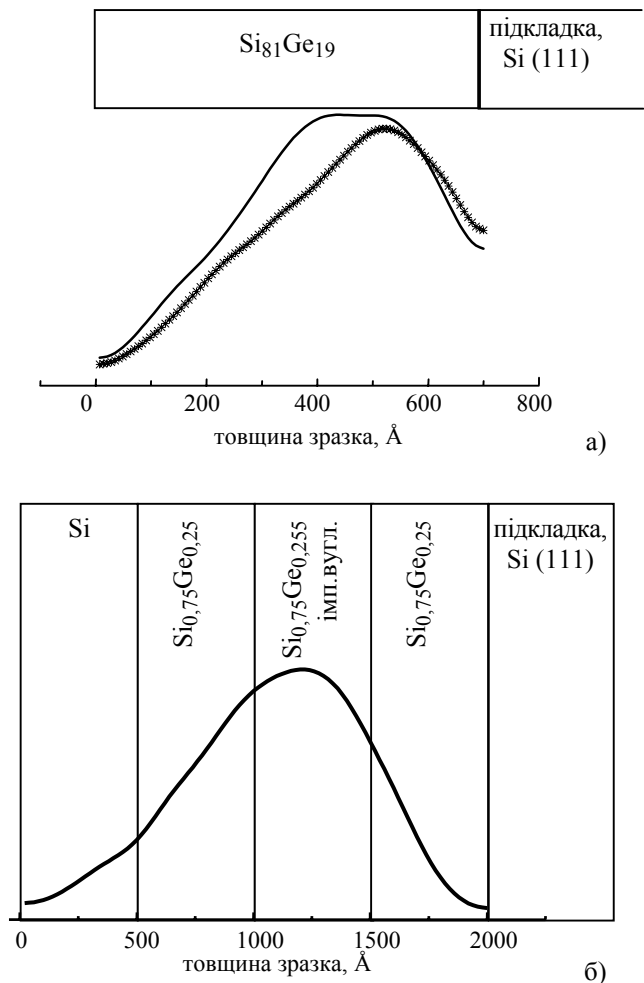


Рис.1. Профілі розподілу імплантованих іонів: структура I-го типу (а) (1 – іони O_2^+ , 2 – C^+), структура II-го типу (іони O_2^+) (б).

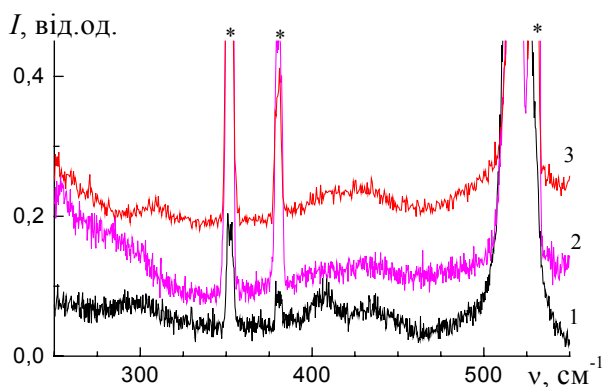


Рис.2. Спектри КРС для структур I типу: до імплантації (1), імплантація іонами кисню (2), імплантація іонами кисню та вуглецю (3), плазмові частоти (*).

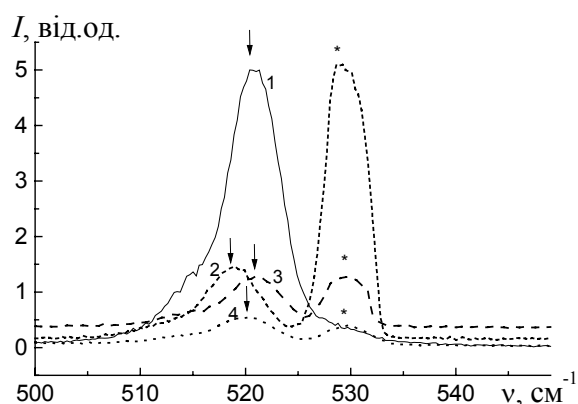


Рис.3. Спектри КРС для структур I типу в високо-частотній області: пік кремнієвої підкладки для вихідного зразка (1), пік кремнієвої підкладки для зразка, імплантованого іонами кисню (2), пік кремнієвої підкладки для зразка, імплантованого іонами кисню та вуглецю (3), плазмові частоти (*).

Як добре відомо [3], в спектрах КРС твердих розчинів $Ge_{1-x}Si_x$ проявляються дві основні смуги для коливних мод Ge-Ge та Si-Si. Ці смуги мають частоти 300 cm^{-1} (Ge-Ge) та 520 cm^{-1} (Si-Si) для чистого германію та кремнію відповідно. У твердому розчині ці частоти зменшуються, величина зміщення залежить від концентрації твердого розчину x , величини і знака механічних напружень.

У нашому випадку смуга, що відповідає коливанням Ge-Ge, має частотне положення $301,4\text{ cm}^{-1}$. Смуга Si-Si коливань перекривається з смугою від кремнієвої підкладки. Розклавши експериментально отриману смугу на дві складові, що описуються лоренцовими кривими, ми отримали для смуги, яка відповідає коливанням Si-Si, значення $\sim 514,8\text{ cm}^{-1}$. Крім того, виявляються проміжні смуги з частотами 407 cm^{-1} та 436 cm^{-1} . Поряд з цими модами в коливних спектрах твердих розчинів $Ge_{1-x}Si_x$ теоретично передбачено виник-

нення проміжної смуги на частоті $\sim 460\text{ cm}^{-1}$. Поява таких смуг вперше пояснена в роботі [13]. Смуга в області $\sim 407\text{ cm}^{-1}$ з'являється в спектрі КРС при достатньо низькій концентрації атомів кремнію і пов'язана з коливаннями ізольованих атомів кремнію в ґратці германію. Смуги з частотами 440 cm^{-1} та 460 cm^{-1} спостерігаються в спектрах розчинів, для яких $0,2 < x < 0,7$. У нашому випадку смуга в області 460 cm^{-1} майже не проявляється, що є результатом порівняно незначної товщини шарів $Ge_{1-x}Si_x$. На відміну від смуги 407 cm^{-1} вони зумовлені коливаннями ізольованих пар атомів кремнію і мають два різних види симетрії: коливанням 440 cm^{-1} відповідає симетрія A_{1g} , коливанням 460 cm^{-1} відповідає симетрія E_g . З подальшим ростом концентрації кремнію ці смуги зникають, натомість виникає смуга з частотою в області 500 cm^{-1} , яка відповідає оптичним коливанням атомів у кремнієвих кластерах.

Після імплантації як іонів вуглецю, так й іонів кисню загальна форма спектра не змінилася, однак зменшилася інтенсивність коливних смуг та зросла їх напівширина, що пов'язано зі структурними дефектами, викликаними імплантацією. Як видно з рис.3, для зразка, імплантованого іонами кисню ($D=1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$) максимум смуги від кремнієвої підкладки зміщується на 2 cm^{-1} у низькочастотну область (крива 2), що обумовлено механічними напруженнями розтягу. В той же час у зразках, які були імплантовані як іонами кисню, так і іонами вуглецю, смуга навпаки, де-що зміщена у високочастотний бік (крива 3) у порівнянні з неімплантованим зразком (крива 1). Такі зміщення смуги можна пояснити так. Після імплантації іонів кисню в плівці Si_xGe_{1-x} виникають значні напруження стиску. В результаті пружної взаємодії поверхневий шар кремнієвої підкладки стає частково розтягнутим. Після додаткової імплантації іонів вуглецю в шар Si_xGe_{1-x} напруження стиску в плівці зменшуються і, як наслідок, у поверхневому шарі Si зменшуються напруження розтягу, що знаходить своє відображення у зміщенні смуги знову у високочастотний бік. Дійсно, як було показано в роботі [4], втілення атомів вуглецю в Si_xGe_{1-x} ґратку приводить до релаксації механічних напружень.

Як видно з рис.3 в спектрі КРС для структури II-го типу також проявляються смуги коливних мод Ge-Ge, Si-Ge та Si-Si, максимума яких відповідно становлять $288,2\text{ cm}^{-1}$ $406,5\text{ cm}^{-1}$ та $501,5\text{ cm}^{-1}$

та, крім вищезгаданих смуг від Si_xGe_{1-x} плівки, проявляються смуги від кремнієвої підкладки.

Як відомо [14], при вимірюванні спектрів КРС глибина зондування d визначається співвідношенням $d \approx 1/2\alpha$, де α -коефіцієнт поглинання. Оскільки вирощені шари Si_xGe_{1-x} мають незначну товщину, то навіть при збудженні випромінюванням лазера з довжиною хвилі 476,5 нм у спектрі з'являється смуга від кристалічної підкладки. З рис.4 видно, що при збільшенні довжини хвилі збуджуючого випромінювання зростає товщина зондуемого шару і, як наслідок, зростає внесок у спектр розсіяння від кремнієвої підкладки. Частота цієї смуги – 519,1 cm^{-1} , що на 1,5 cm^{-1} менше від частоти смуги ненапруженого монокристалічного кремнію. Таке зміщення максимуму смуги свідчить про наявність у поверхневому шарі кремнієвої підкладки механічних напружень розтягу. Що стосується шарів Si_xGe_{1-x} , то слід очікувати у них механічних напружень стиску. Для оцінки цих напружень у неімплантованих шарах використано значення частот коливних мод Ge-Ge, Si-Ge та Si-Si. Використовуючи відомі співвідношення [15] між частотою кожної коливної моди, процентним складом твердого розчину та величинами механічних напружень, можна побудувати три лінійні залежності $\varepsilon(x)$:

$$\begin{aligned} \omega_{Si-Si} &= 520,5 - 62 \cdot x - 815 \cdot \varepsilon, \\ \omega_{Ge-Si} &= 400,5 + 14 \cdot x - 575 \cdot \varepsilon, \\ \omega_{Ge-Ge} &= 282,5 + 16 \cdot x - 385 \cdot \varepsilon. \end{aligned}$$

Точка перетину будь-якої пари прямих дає конкретне значення ε та x (рис.5). Для нашого випадку ці значення складають: $x=0,3$; $\varepsilon=0,25\%$. Незначна відмінність отриманого значення x з спектрів КРС від значення отриманого з технологічних умов вирощування може бути пов'язана з похибкою визначення максимумів смуг КРС, а також деякою різницею в частотному положенні смуг від різних шарів даної структури, оскільки в даному випадку при реєстрації отримується узагальнений спектр КРС від усіх зондуємих шарів.

Після імплантації іонів кисню загальна форма спектра КРС не змінилася (рис.6). Однак в результаті імплантації поверхня зразків стала більш неоднорідною, що проявилось в спектрах у зростанні інтенсивностей плазмових ліній, а також в погіршенні співвідношення сигнал–шум. Крім того, незначно зменшилася інтенсивність смуг КРС. Положення максимумів для коливних мод Ge-Ge та Ge-Si майже не змінилося, водночас

максимум смуги для Si-Si-коливень змістився на 1,2 cm^{-1} у височастотний бік, що свідчить про релаксацію механічних напружень у Si_xGe_{1-x} шарах.

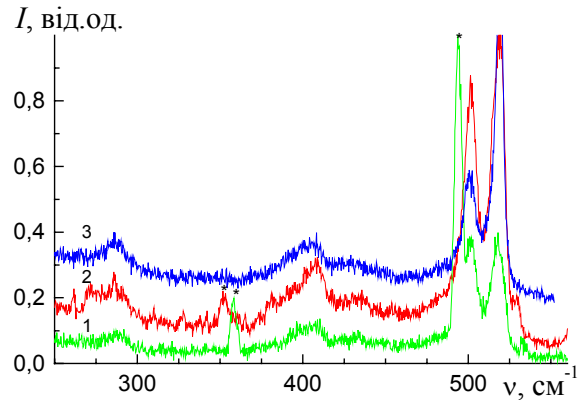


Рис.4. Спектри КРС для структур II типу до імплантації: збуджуюча частота лазера 476,5 cm^{-1} (1), збуджуюча частота лазера 487,9 cm^{-1} (2), збуджуюча частота лазера 514,5 cm^{-1} (3), плазмові частоти (*).

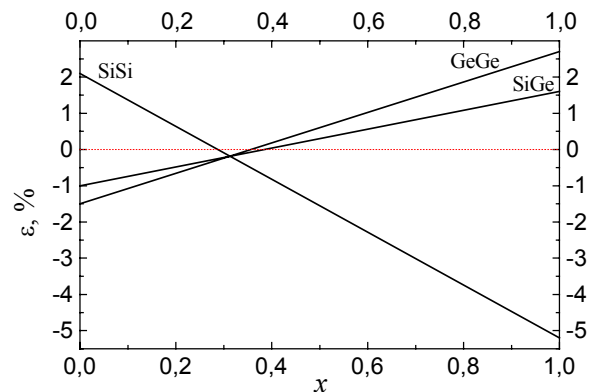


Рис.5. Залежність відносної деформації від вмісту германію x для коливних мод SiSi, GeGe, SiGe.

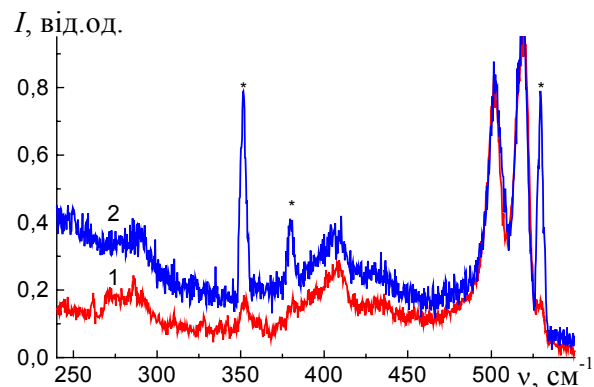


Рис.6. Спектри КРС для структур II типу: до імплантації на збуджуючій частоті лазера 476,5 cm^{-1} (1), після імплантації на збуджуючій частоті лазера 476,5 cm^{-1} (2), плазмові частоти (*).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Bean J.C.* Silicon-Based Semiconductor Heterostructures: Column IV Bandgap Engineering // Proc. of the IEEE. - 1992. - **80**, No.4. - P.202-206.
2. *Darhuber A.A., Grill T., Stangl J. et al.* Elastic relaxation of dry-etched Si/SiGe quantum dots // Phys. Rev. B. - 1998. - **58**, No.8. - P.4825-4831.
3. *Alonso M.I., Winer K.* Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys // Phys. Rev. B. - 1989. - **39**, No.14. - P.10056-10062.
4. *Menendes J., Gopalan P., Spencer G.S., et al.* Raman spectroscopy study of microscopic strain in epitaxial Si_{1-x-y}Ge_xC_y alloys // Appl. Phys. Lett. - 1995. - **66**, No.10. - P.1160-1162.
5. *Vescan L., Chretien O.* Room-temperature SiGe-based light emitting diodes // Proc. Int. Conf. E-MRS 1999 Spring Meeting. - Strasbourg, France, 1999. - P. K-5.
6. *Mooney P.M., Jordan-Sweet J.L., Ismail K., et al.* Relaxed Si_{0.7}Ge_{0.3} buffer layers for high-mobility devices // Appl. Phys. Lett. - 1995. - **67**, No.16. - P.2373-2375.
7. *Tsaur B.-Y., Fan J.C.C., Geis M.W.* // J. Appl. Phys. - 1982. - **40**. - P.322-326.
8. *Nakashima S., Izumi K.* Analys of buried oxide layer formation and mechanism of threading dislocation generation in the substoichiometric oxygen dose region // J. Mater. Res. - 1993. - **8**, No.3. - P.523-534.
9. *Manti S., Hollander B., Liedtke R. et.al.* Strain relaxation of epitaxial SiGe layers on Si(100) improved by hydrogen implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 1999. - **147**. - P.29-34.
10. *Hollander B., Manti S., Liedtke R. et.al.* Enhanced strain relaxation of epitaxial SiGe layers on Si(100) after H⁺ ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. - 1999. - **148**. - P.200-205.
11. *Oh M.S., Joo M.H., Im S. et al.* Effects of BF₂⁺ implantation on the strain-relaxation of pseudomorphic metastable Ge_{0.06}Si_{0.94} alloy layers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 1999. - **147**. - P.49-55.
12. *Glasko John M., Elliman Robert G., Fitz Gerald John D., Per Kringh.* The effect of ion irradiation on the thermal stability of GeSi/Si strained-layer heterostructures // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. - 1997. - **127**. - P.397-400.
13. *Feldman D.W., Ashkin M., Parker J.H.* Raman scattering by local modes in germanium-rich silicon-germanium alloys // J. Rev. Lett. - 1966. - **17**, No.24. - P.1209-1212.
14. *De Wilton A.C., Simard-Normandin M, Wong P.T.T.* Raman spectroscopy for nondestructive depth profile studies of ion implantation in silicon // J. Electrochem. Soc. - 1986. - **133**, No.5. - P.988-993.
15. *Groenen J., Carles R., et al.* // Appl. Phys. Lett. - 1997. - **71**, - P.3856-3861.