

Ш.М. Аббасов, Г.Т. Агавердийева, А.С. Байцар*, У.Ф. Фараджова**, Г.М. Мехдеви

СТРУКТУРА И ВАЖНЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_{1-x}\text{-Si}_x$

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф.Агаева, 9, г. Баку, АЗ-1143, Республика Азербайджан, shabbasov@rambler.ru*

**Львовский государственный университет им. И. Франко, Украина*

***Национальная академия авиации Азербайджана, г. Баку*

Введение

Ge и Si обладают неограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии, что хорошо согласуется с природой этих элементов. Они сходны по химическим свойствам, у них близкие размеры атомов, находятся рядом в электрохимическом ряду напряжений. Ge и Si имеют решетку типа алмаза, причем отношение $a_{\text{Ge}}/a_{\text{Si}} = 1,042$, то есть различие параметров решетки меньше 4,3% [1].

Авторы диаграммы состояния [2] указали, что кристаллизация сплава в обычных условиях проходит неравномерно. Выделяющаяся при охлаждении твердая фаза сохраняет при уменьшении температуры повышенную концентрацию по сравнению с равновесной.

Теоретически была исследована диаграмма состояния. Оказалось, что для согласования теоретических кривых ликвидуса и солидуса с наблюдаемыми следует принять, что взаимодействие одинаковых атомов Ge-Ge и Si-Si должно быть слабее атомов Ge-Si, поэтому в твердом растворе имеется тенденция к упорядочению.

Результаты работы [3] показали, что число атомов в междоузлиях в твердом растворе Ge-Si столь мало, что находится за пределами чувствительности рентгеноструктурного анализа.

По данным рентгеноструктурного анализа, постоянная решетки сплавов Ge-Si линейно изменяется с изменением состава. Атомы Si деформируют решетку Ge, уменьшая ее параметр.

Экспериментальная часть

В $\text{Ge}_{1-x}\text{-Si}_x$ ($x=0-0,15$) сплаве атомы кремния и германия размещены случайным образом в узлах решетки типа алмаза. Поскольку сплав является не идеальным кристаллом, а кристаллом с нарушениями периодической структуры решетки, у него нет энергетической данной структуры в строгом смысле слова. Однако можно говорить о некоторых чертах энергетической зонной структуры сплава.

Электронный энергетический спектр состоит из большого числа энергетических интервалов, в которых имеется высокая плотность разрушенных состояний. Энергетический спектр сплава также состоит из большого количества интервалов, в них есть низкая плотность разрушенных состояний, это главным образом запрещенные зоны. Можно представить себе электронный энергетический спектр сплава состоящим из большого числа разрушенных зон с высокой плотностью состояний, имеющих небольшие «хвосты» (области с низкой плотностью состояний), которые простираются в запрещенные зоны (области с пренебрежимо малой плотностью состояний). Поскольку постоянные решетки для идеальных кристаллов германия и кремния различаются только на несколько процентов и у атомов германия и кремния одинаковая валентность, то, вероятно, что «хвосты» в спектре энергий германиево-кремниевое сплава представляют скорее второстепенную, чем главную особенность энергетического спектра.

Большое внимание уделяется изучению электрических свойств сильно легированных и компенсированных твердых растворов [4].

Установлено, что подвижность в области $T=300-700$ К падала, как $T^{-1,1}$ и $T^{-0,9}$, соответственно для некомпенсированного и компенсированного образцов [4]. На основании этих данных определена ионная составляющая подвижности (рис. 1) [5]. При этом для рассеяния на неоднородностях твердого раствора была принята зависимость $\mu \sim T^{-0,8}$, а для рассеяния по колебаниям решетки $\mu \sim T^{-3,5}$, а в

области 50–100 К $\mu_r \sim T^2$ [6], и полагалось, что $\frac{1}{\mu_{u,n}} = \frac{1}{\mu_{эсп}} - \frac{1}{\mu_u} - \frac{1}{\mu_m}$ с учетом поправок согласно результатам [6]. В кристаллах твердых растворов Ge-Si с содержанием кремния до 15% подвижность дырок при рассеянии на колебаниях решетки в области 100-280 К изменяется при $\mu_p \sim T^{-2,33}$, как в чистом германии [7].

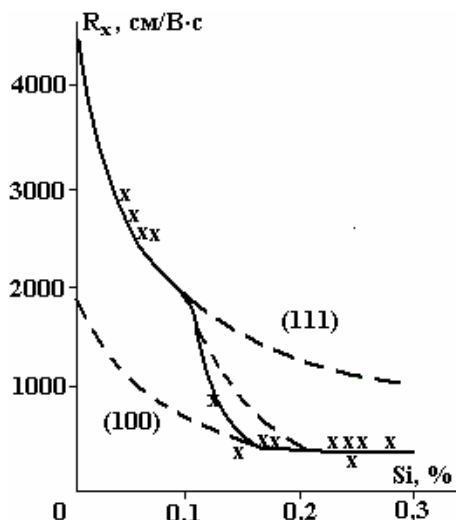


Рис.1. Зависимость величины Холловской подвижности от процентного состава твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$. Штриховая линия включает (111) и (100) зоны без междоузельного рассеяния. Жирная кривая включает в себя произвольный вид междоузельного рассеяния

Для проведения процесса испарения вещества в вакууме необходимо иметь испаритель, который содержал бы в себе испаряемое вещество и поддерживал его при температуре, достаточной для требуемого давления паров. Скорость осаждения пленок может меняться от величин, меньших 1 Å/с, до величин, больших 1000 Å/с.

Чтобы приблизительно оценить рабочую температуру испарителя, необходимо иметь установленное давление паров испаряемого материала твердого раствора германий-кремний порядка 10^{-2} мм рт.ст. для получения используемой скорости осаждения пленки порядка 4,5–5 нм/с. Материалом для испарителя служил вольфрам, температура испарителя поддерживалась на уровне 2100 К. Испаритель изготовили в лаборатории в виде лодочки длиной 4 см и шириной до 1 см. Трудность при изготовлении испарителя была связана только с хрупкостью вольфрама. Электрические контакты осуществлялись присоединением их концов к силовым зажимам из меди.

Конденсация молекулярного пучка, имеющего некоторую плотность (число атомов, достигающих единицу времени), происходит лишь при температуре, не превышающей некоторую критическую ($T_{кр}$). Причем всегда имеется критическая плотность потока и при определенной температуре $T_{кр}$ начинается конденсация (на данной подложке) [8].

По существующим представлениям, миграция адсорбированных частиц на поверхности подложки обладает свойством изотропности. Это положение справедливо для аморфных подложек, однако оно требует пересмотра для случая конденсации на кристаллической подложке.

Зарождение вакуумных конденсатов на нейтральной (в частности, аморфной) подложке осуществляется по двум основным механизмам: пар-кристалл [П→К], то есть конденсация переходит из парообразного состояния непосредственно в кристаллическое; пар-жидкость [П→(Ж→К)], то есть переход пара в жидкость. В дальнейшем жидкость может остаться в переохлажденном аморфном состоянии или закристаллизоваться [Ж→К].

Экспериментально установлена «критическая» температура $T_{кр1} \approx 2/3 T_n$, ниже которой реализуется механизм П→К, а выше П→Ж/ T_n – температура плавления конденсируемого вещества в массивном состоянии. Значения $T_{кр1}$ могут колебаться в некоторых пределах в зависимости от свойств вещества конденсата и подложки, энергии связи между ними, скорости конденсации и от других условий процесса конденсации. Некоторые авторы [9] высказали предположение о существовании второй «критической» температуры $T_n = T_{кр2} \approx 1/3 T_n$, выше которой осуществляется механизм П→К, а ниже – П→Ж. Это предположение основано на различных экспериментальных данных исследования конденсатов большого числа металлов, а также некоторых сплавов. Данные микроскопического и рентгенографического методов и измерения микротвердости указывают на наличие интервала $\Delta T_{кр}$

гетерогенной конденсации по обоим механизмам: П→К и П→Ж. Значения $T_{кр}$ и $\Delta T_{кр}$ могут изменяться в некоторых пределах в зависимости от условий конденсаций. В низкотемпературном интервале конденсаций ($T_{п} < T_{кр}$) осаждение по механизму П→Ж иногда приводит к образованию метастабильных кристаллических и аморфных (стеклообразных) фаз: П→Ж→К или П→Ж→А (А – аморфная фаза), которые при длительном хранении или же нагревании полностью или частично превращаются в более стабильные фазы [10].

В случае использования «активной» (монокристалльной) подложки, когда имеет место эпитаксиальный и автоэпитаксиальный рост монокристаллических слоев, при котором действуют сильные связи с подложкой, подавляется механизм конденсации П→Ж и расширяется температурный интервал ($T_{кр1} - T_{кр2}$) действия механизма П→К.

Рассмотренные механизмы конденсации относятся только к начальной стадии, а в последующих стадиях зародыши жидкой фазы не устойчивы и имеет место переход в кристаллическую фазу (Ж→К). Однако осуществленный механизм П→Ж оставляет в конденсате свой «след» в виде дефектов кристаллического строения, которые в свою очередь отражаются на структурно чувствительных свойствах, что частично было использовано для косвенного обнаружения механизма П→Ж при $T_{п} < T_{кр2} \sim 1/3 T_{п}$ в массивных конденсатах.

Считается, что при дискретном испарении имеет место чистый механизм конденсации П→К (без подплавления пленки). На практике удовлетворительная структура пленки может быть достигнута лишь после дополнительной перекристаллизации осажденной пленки.

Для достижения совершенной структуры методом дискретного испарения производят последовательную конденсацию П→К и П→Ж→К, который обеспечивается путем нагревания конденсата до $T > T_{п}$ (плавление) с помощью тепла, излучаемого испарителем.

В современной полупроводниковой технике важное значение имеет проблема термостабильности электрофизических свойств полупроводниковых материалов. Однако в каждой области технического применения полупроводников выдвигаются свои специфические требования к их основным характеристикам.

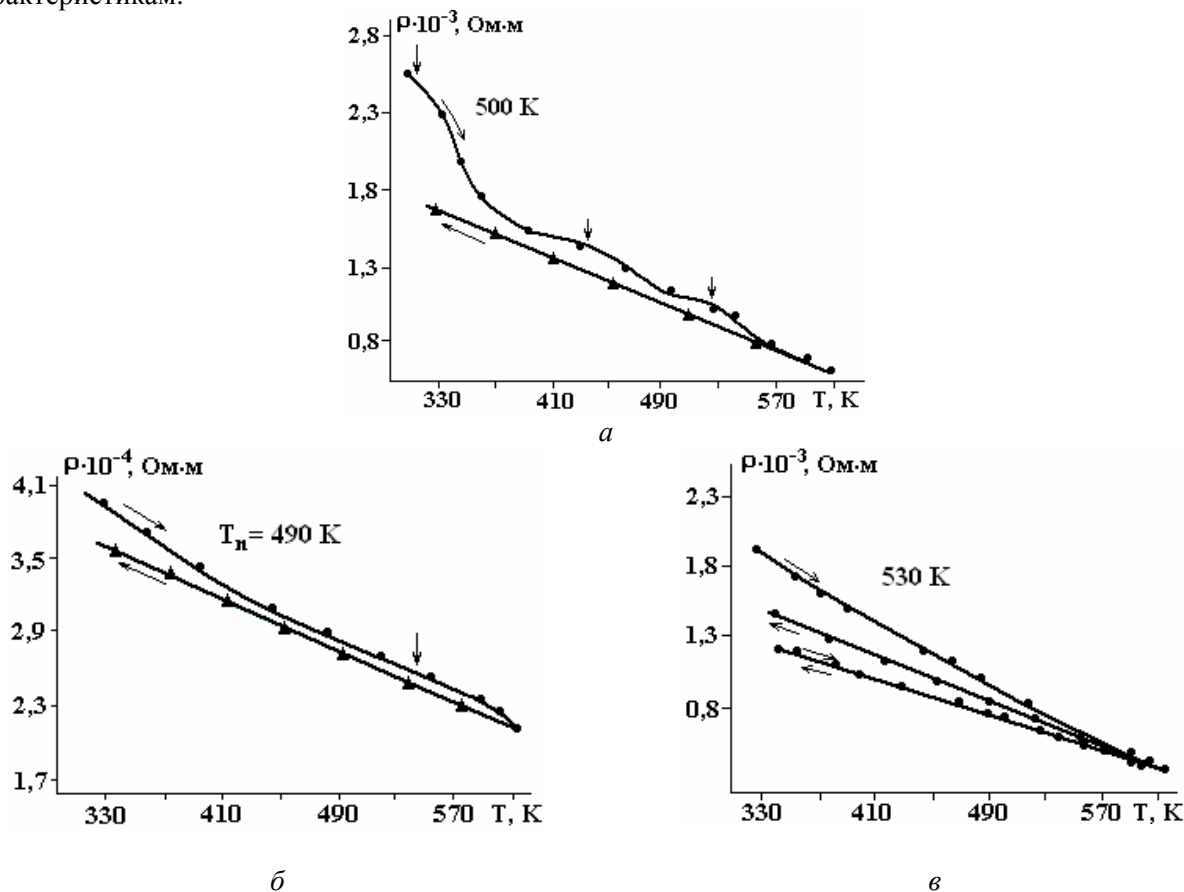


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$); $n - 100$ нм

В настоящее время довольно хорошо изучено влияние температуры на электрофизические свойства германия и кремния и установлено, что эти два элемента, содержащие кислород, проявляют термическую нестабильность. Дело в том, что кислород в германии и кремнии проявляет свой как нейтральный, так и электрически активный характер, и с изменением температуры существенно ме-

няет их электрофизические свойства [11]. Особенную чувствительность к окислению проявляют пленочные конденсаты твердых растворов германий-кремний как во время испарения, так и в процессе отжига.

При термической обработке осажденных пленок $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ был обнаружен ряд особенностей, связанных с характером проводимости. Пленки твердых растворов $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ весьма устойчивы к термическому отжигу. Конденсаты, полученные при $T_n=490K$ (рис. 2,а), носили квазиаморфный характер. В интервале 350–450K они имеют полупроводниковый характер проводимости с термической энергией активации 0,052 эВ. Эта величина определялась по наклону графика $\lg\sigma=f(1/T)$, построенного по экспериментальным значениям (рис. 2). В температурных областях 450–550K, 550–680K полупроводниковый характер проводимости сохраняется, а энергия активации несколько возрастает и составляет 0,096 эВ. В этих температурных областях наблюдаются три участка с более резким изменением электропроводности (350–420K, 510–540K, 590–620K), которые отвечают за процессы кристаллизации, осуществляемые в конденсатах (рис. 4).

На зависимости $\lg\sigma=f(1/T)$ (рис. 3) видно, что, начиная с 600K, электропроводность резко увеличивается с ростом температуры. Это обусловлено собственной проводимостью. Кривые 1 и 2 отличаются по температурам перехода к собственной проводимости. При этих температурах энергия активации составляет 0,22 и 0,26 эВ. Участок от 360 до 600K для кривых 1 и 2 соответствует величине энергии активации 0,054 и 0,022 эВ.

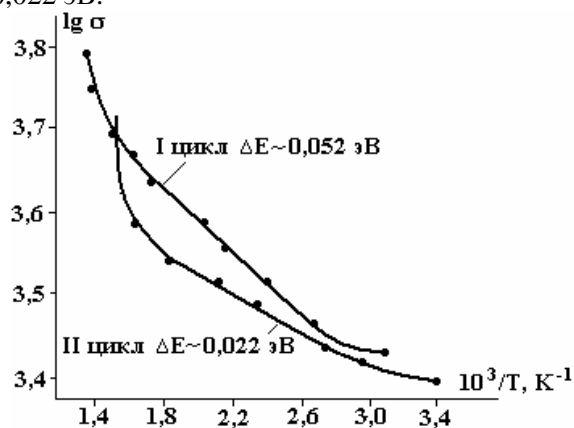


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности для пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$) при термоциклировании

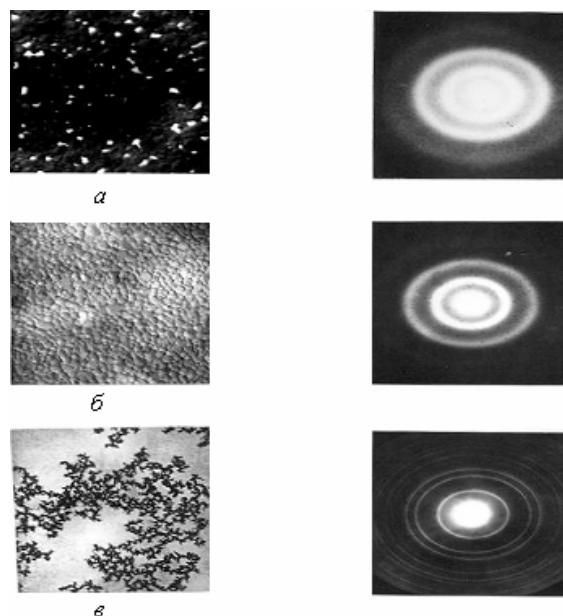


Рис. 4. Микрофотографии и электронограммы пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$), $n=100$ нм. T_n , K: а – 490; б – 500; в – 530 K \times 3500

Кинетика кристаллизации и термическая устойчивость изучались нагревом аморфных пленок непосредственно в колонне электронного микроскопа УЭМВ-100К с использованием приставки ПРОН-2 (рис. 5). При этом термическая устойчивость аморфного состояния определялась появлением на фоне размытых диффузных максимумов аморфной фазы наиболее интенсивных дифракцион-

ных рефлексов кристаллической фазы. Исследованиям на определение термической устойчивости аморфного состояния подвергались пленки, сформированные на подложках, находящихся в процессе осаждения при комнатной температуре и температуре 490К.

На примере, рис. 5 представлены последовательные стадии структурных преобразований в аморфных пленках. Аморфные пленки $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ в исходном состоянии не находятся в равновесии, а релаксируют к метастабильному состоянию. При этом с повышением температуры происходят отжиг дефектов, изменение свободного объема, топологического ближнего порядка. При этом композиционный порядок не изменяется.

Аморфные пленки обладают запасенным количеством теплоты, которая выделяется при кристаллизации аморфной фазы. При этом необратимо изменяются свойства пленки. Для практического применения аморфных пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$) важно понимать механизм кристаллизации на микро-скопическом уровне. Такие исследования позволяют сделать вывод о возможности расширения температурного интервала эффективного использования аморфных пленок, а управляемую кристаллизацию можно использовать для создания ультрадисперсных структур.

Аморфные пленки $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ кристаллизуются при температуре 565К. Скорость непрерывного нагрева непосредственно в колонне электронного микроскопа составляет 10К/мин. Начало кристаллизации регистрируется с появлением на электронограммах на фоне размытых диффузных гало наиболее интенсивных дифракционных линий (111), (220), (311) кристаллической фазы твердого раствора.

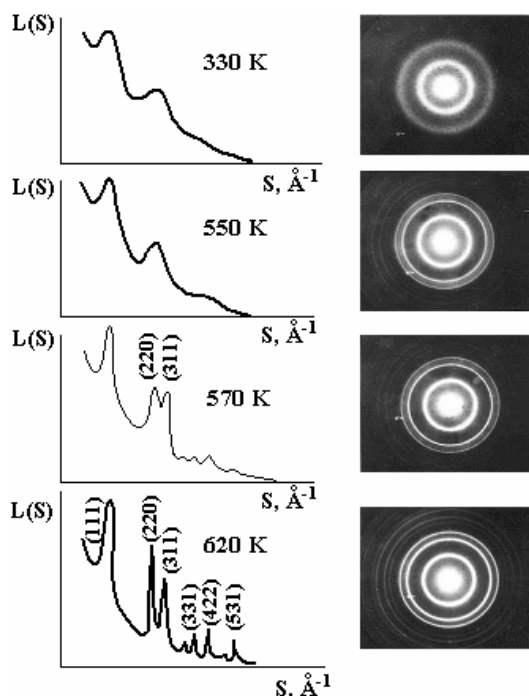


Рис. 5. Кинетика кристаллизации пленок твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$)

При этом рост кристаллической фазы происходит дендритообразно с формированием множества разветвлений в аморфной фазе. С повышением температуры на 15–20К кристаллизация завершается формированием сплошной поликристаллической пленки твердого раствора.

Температура кристаллизации аморфных пленок $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ всего на 15К выше температуры кристаллизации пленок аморфного германия. Этот факт свидетельствует о том, что механизм кристаллизации в обоих случаях одинаковый – бездиффузионный. То есть введение кремния в германий не приводит к существенному росту термической устойчивости аморфного состояния. Известно, что термическая устойчивость аморфного состояния может быть значительно повышена путем введения примеси, не образующей твердых растворов с основным веществом, а также введением примеси со значительно отличающимися атомными размерами. Исходя из этого, роста термической устойчивости аморфных пленок в системе $Ge-Si_{0,15}$ следует ожидать в области составов, при которых происходит распад твердого раствора. В этом случае определяющим процессом кристаллизации будет механизм диффузионного расслоения аморфного материала с повышением температуры, что существенно затормозит кристаллизационные процессы и приведет к росту термической устойчивости аморфного состояния.

Для выяснения механизма кристаллизации дополнительно проведена кристаллизация при непрерывном нагреве со скоростью 25К/мин. Практически неизменная температура начала кристалли-

зации в случае непрерывного нагрева при скоростях 10 и 25К/мин доказывает бездиффузионный характер межатомных перестроек в аморфных пленках $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$, а также указывает на высокую однородность межатомного распределения в аморфных пленках.

Влияние облучения на электропроводность и кристаллизацию пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

Методика облучения электронами включает в себя два основных элемента:

а) источник электронов – электронный микроскоп ЭМ-9 и линейный ускоритель электронов типа ЭЛУ-6;

б) специальную приставку, которая располагается вместо смотрового окна микроскопа (люминесцентного экрана).

Облучение образцов электронным пучком можно проводить расфокусированным или сфокусированным пятном (режим работы микроскопа «проектов» или «объектив») при ускоряющем напряжении 35 кВ. Приставка располагает возможностью использовать сменные вырезающие диафрагмы, то есть изменять размеры облучаемого участка объекта, проводить измерения удельного сопротивления образцов в процессе облучения, контролировать температуру образцов.

Образцы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$) облучали электронным лучом площадь 5×2 мм на протяжении 1,5 часа.

Температурная зависимость электропроводности Ge-Si показывает, что после облучения уменьшается электропроводность и растет наклон прямой $R=f(T)$ (рис. 6), что говорит о возрастании термической энергии активации. Особенно это проявляется на высокотемпературном участке. Такое поведение электропроводности аморфных пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ свидетельствует о расширении щели подвижности. По-видимому, действие потоков электронов приводит к ускоренной частичной кристаллизации, а также при этом происходит захват атомов кислорода.

Установлено, что по мере увеличения содержания кремния в образцах тонких пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ n -типа скорость введения радиационных дефектов увеличивается (рис. 7), доза, необходимая для $n \rightarrow p$ конверсии, уменьшается. Чем больше кремния в образцах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, облученных одинаковыми относительными дозами электронов, тем больше концентрация дырок после конверсии типа проводимости.

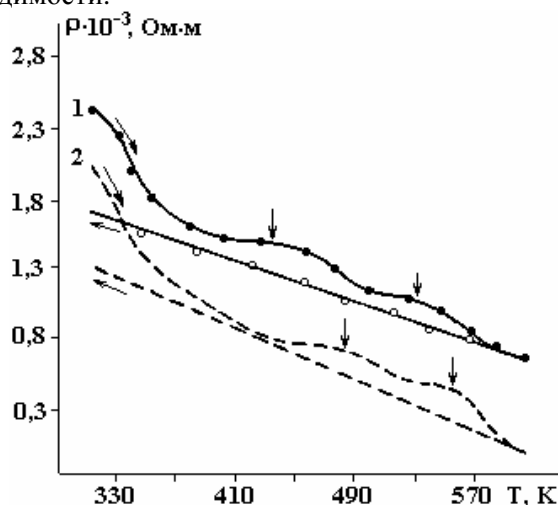


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$): 1 – до облучения; 2 – после облучения

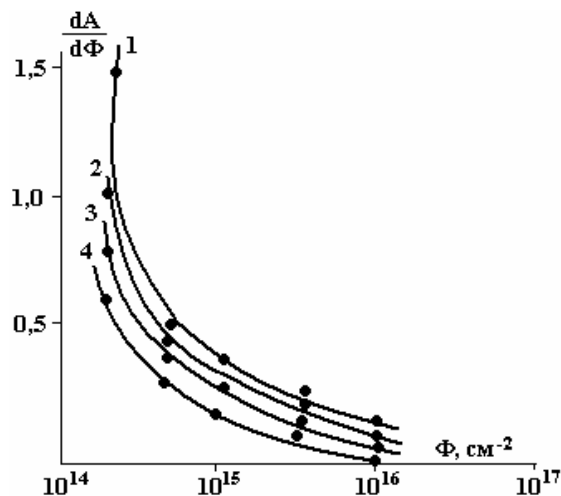


Рис. 7. Зависимость скорости введения дефектов от дозы облучения при различных значениях Si в $n\text{-Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (1 – $x=0$; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,10$; 4 – $x=0,15$)

Полученную в экспериментах совокупность результатов по исследованию действия потоков ускоренных электронов на механические свойства кристаллов на основе $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ представляется возможным объяснить, если предположить, что простейшими нарушениями кристаллической структуры, возникающими при облучении, являются дефекты решетки типа вакансии [12].

Предполагается, что пустой узел (вакансия) и смещенный атом вводят в запрещенную зону набор энергетических уровней. При наличии в кристалле неконтролируемых примесей происходит образование комплексов. Твердый раствор Ge-Si в отличие от чистых компонентов является неомогенным материалом и его можно представить в виде двухфазной системы. Граница между фазами является источником сильных упругих напряжений и характеризуется максимальной плотностью дислокаций.

На основе соображений для объяснения радиационных эффектов в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ предложена модель, базирующаяся на представлениях о структурных неоднородностях твердых растворов, состоящих из областей, обогащенных либо кремнием, либо германием.

Граница раздела между этими областями служит эффективным стоком для междоузельных атомов, образующихся в результате облучения. Интенсивное поглощение и обогащение объема свободными вакансиями определяют особенности радиационных процессов в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ и приборах на их основе [13].

Согласно данной модели точечные дефекты, возникающие в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, взаимодействуя со структурными дефектами, образуют комплексы, которые, играя роль центров рекомбинации, уменьшают концентрацию носителей заряда, в результате чего происходит изменение механических и электрических характеристик облученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кикоркин Н.Н. Рост кристаллов. Изд-во. АН СССР, 1959. С. 132–134.
2. Элиот Р.П. Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Metallurgizdat, 1970. 472 с.
3. Смит Р. Полупроводники. М.: Иностранлит, 1962. 305с.
4. Аждаров Г.Х., Ганиев А.С., Шахтагинский М.Г. Энергетический спектр основных состояний мелких акцепторных центров и эффективные массы дырок в кристаллах твердых растворов германия с кремнием. ДАН Азерб. ССР. 1981. Т. 37. № 8. С. 36–40.
5. Аббасов Ш.М., Мамедов В.С., Шаховцов В.И., Гасумов Г.М., Загайнова Л.И. Собственное и решеточное поглощения в твердых растворах Ge –Si при температуре 4,2 К. Доклад АН Аз. ССР, 1980. Т. 36. № 6. С. 33–36.
6. Голикова О.А., Иорданаивили Е.К., Петров А.В. Электрические свойства твердых растворов системы Si – Ge // ФТТ. 1966. Т. 8. В. 2. С. 500–507.
7. Агаев Н.А., Аждаров Г.Х. Подвижность дырок в кристаллах твердых растворов германий – кремний // Материалы докл. по исследованию и применению твердых растворов германий – кремний. Баку, 1990. С. 56–62.
8. Палатник Л.С., Папиров И.И. Ориентированная кристаллизация. М.: Металлургия 1967. 408 с.
9. Мецик М.С., Голубь Л.М., Шерманов Л.А. Изменение электрического рельефа поверхности твердых тел в процессе нейтрализации центров активности термической обработкой и деформацией // Активная поверхность твердых тел. М.: Изд-во ВИНТИ. 1976. С.170.
10. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 319 с.
11. Ткачев В.Д., Макаренко Л.Ф., Маркевич Л.Ф., Мурын Л.И. Перестраивающие термодоноры в кремнии // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 526–531.
12. Аббасов Ш.М. Влияние облучения на электрофизические, оптические и фотоэлектрические свойства твердых растворов германий–кремний. Баку: Элм, 2003. 208 с.
13. Abbasov Sh.M., Agaverdiyeva G.T., Ibrahimov Z.A., Farajova U.F. Investigation of electrophysical and photoelectrical properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Ge}$ heterostructures obtained by molecular – beam epitaxy method // The fifth Eurasian Conference on Nuclear science and its application // October 2008// Ankara–Turkey. P. 241–242.

Поступила 20.11.08

Summary

In this work the methodology of getting thin layers on the basis of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ was used. The thin layers formation speed is in $1 \text{ \AA}/\text{c}$ to $1000 \text{ \AA}/\text{c}$. The ability of the quasi – amorphous condition of thin layers on the basis of $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($h \sim 100\text{nm}$) to stay up to 565 K temperature was determined. It has been experimentally established that electron irradiation with stress leads to accelerated crystallization in the film and decrease of electro conductivity.