

УДК 621.315.592

П.И.ГАЙДУК

ПРЕЦИПИТАЦИЯ GeAs В $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ -СПЛАВАХ ПРИ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА

The evolution of GeAs precipitates in arsenic-implanted (165 keV , $2,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) epitaxially grown, relaxed $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ alloys have been studied as a function of the temperature of rapid thermal annealing (RTA). It was found by TEM/x-ray microanalysis that the composition of the alloy around the precipitates is strongly nonhomogeneous and is varied between 10–12% and 25%. High temperature RTA (1030°C for 15 s) results in the formation of GeAs precipitates of two different average sizes: namely, around 15 nm and 55 nm. The precipitates of a larger size are located in the near surface region and distributed preferably along [110] directions. The compositional and electronic properties of the obtained structure are considered and possible applications are suggested.

Структурные превращения в релаксированных эпитаксиальных слоях сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ после имплантации ионов мышьяка и быстрого термического отжига (БТО) были исследованы [1–6]. Обнаружено в частности, что в сплавах с $x=0,4–0,5$ существует тесная корреляция между формированием преципитатов GeAs и полным отжигом дефектов дислокационного типа [4–6]. Установлено также, что композиционный состав сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ существенно влияет на эволюцию вторичных дефектов структуры [4,6]. Так, в сплавах с низким содержанием Ge ($0,15 < x < 0,25$) отжиг дефектов дислокационного типа и формирование выделений моноклинной фазы GeAs происходит при сравнительно более высоких дозах имплантированного мышьяка, что, вероятно, связано с более высоким пределом его равновесной растворимости в твердом состоянии. Значительный интерес поэтому представляет исследование особенностей преципитации примеси в слоях $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$, имплантированных ионами мышьяка до концентрации, значительно превышающей предел равновесной растворимости.

Материал и методика

В настоящей работе использовали релаксированные эпитаксиальные слои сплава $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ толщиной 2 мкм, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (001)-Si с буферными слоями композиционно-варьируемого состава [7]. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и резерфордского обратного рассеяния эпитаксиальные слои имели низкую концентрацию ростовых дислокаций ($< 10^6 \text{ cm}^{-2}$) и однородный композиционный состав. Имплантацию ионов As^+ с энергией 160 кэВ до дозы $2,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ проводили при комнатной температуре в образцы, разориентированные на 7° для подавления эффекта каналирования. Это позволило получить достаточно высокую концентрацию примеси ($\sim 2,7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) на глубине среднего проецированного пробега ($\sim 100 \text{ nm}$). Все имплантированные образцы были затем обработаны в установке для

БТО в атмосфере аргона в течение 15 с при температуре (970–1050°C), превышающей пороговую для формирования GeAs-преципитатов [6]. Дефекты структуры исследовали с помощью методов ПЭМ с использованием микроскопа Phillips CM20, работающего при 200 кэВ, при этом образцы препарировались как в геометрии plan-view, так и cross-section. Для определения локального композиционного состава проводился рентгеновский микроанализ с использованием приставки Phillips CM20/EDAX PV9800. Морфологию поверхности обработанных образцов исследовали методом атомной силовой микроскопии с использованием установки Rasterscope 3000.

Результаты и их обсуждение

Типичная светлопольная ПЭМ-микрофотография структуры имплантированных слоев $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ после БТО при 970°C представлена на рис. 1а. Видно, что как и в случае сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с $x=0,4-0,5$ [6], в слоях формируются сферические выделения второй фазы с поверхностной плотностью $\sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Исследования преципитатов с помощью методов электронной микродифракции [1] и рентгеновского микроанализа (рис. 2) позволили их идентифицировать как выделения моноклинной GeAs-фазы. Интересная особенность формирования преципитатов GeAs в сплаве $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ видна при сравнении композиционного состава различных областей образца, содержащего крупные преципитаты. На рис. 2 приведены рентгеновские спектры, полученные при фокусировании электронного пучка вдали от преципитата (а), в области SiGe-сплава, непосредственно примыкающей к преципитату (б), а также непосредственно на самом преципитате (в). Видно, что рентгеновские спектры, полученные от GeAs-преципитата, содержат наиболее интенсивные As($K\alpha$)- и Ge($K\alpha$)- пики: композиционный состав, рассчитанный по данным рис. 2в, соответствует сплаву $\text{Ge}_{1-x}\text{As}_x$ состава $x=0,5$. Наиболее важный результат сравнения спектров (а), (б) и (в) состоит в следующем. Композиционный состав сплава SiGe в области, находящейся в непосредственной близости к преципитату (б), резко отличается от состава как исходной пленки $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ (а), так и преципитата (в): интенсивность пиков как Ge, так и As на спектре (б) сильно уменьшается по сравнению с аналогичными на спектрах (а) и (в). Композиционный состав сплава SiGe, рассчитанный по данным рентгеновского микроанализа, составил 10–12 ат.% Ge и 88–90 ат.% Si в непосредственной близости от преципитата. Однако на расстоянии 30–50 им от преципитата он достигает исходного уровня (25 ат.% Ge). Неоднородность композиционного состава SiGe-сплава вблизи преципитатов свидетельствует о сильном диффузионном перераспределении атомов Ge из окружающей матрицы к преципитатам GeAs. Действительно, концентрация атомов Ge в составе GeAs-преципитатов (50 ат.%) значительно выше, чем в исходном SiGe-сплаве (25 ат.%). Следовательно, формирование GeAs-фазы требует диффузионного притока не только атомов As, но и Ge.

Другая интересная особенность формирования GeAs-преципитатов в слоях сплавов $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ следует из анализа рис. 1б, гистограммно иллюстрирующего распределение преципитатов по их размеру для различных температур формирования (970 и 1030°C). Как видно из рис. 1а, отжиг имплантированных образцов при 970°C приводит к формированию преципитатов GeAs, средний размер которых составляет приблизительно 20 нм; лишь незначительная фракция больших преципитатов ($\sim 40-60$ им) зарегистрирована в таких образцах. Однако увеличение температуры БТО до 1030°C приводит к селекции преципитатов на две ярко выраженные группы, характеризующиеся различными средними размерами. Так обнаружено, что в

гистограммном распределении преципитатов по размеру появляются два пика (рис. 1б), локализованных в области средних размеров 15 нм и 55 нм. Исследования фазового и стехиометрического состава методами электронной микродифракции и рентгеновского микроанализа показали идентичность "малых" и "больших" преципитатов. Однако cross-section ПЭМ-исследования позволили определить различную локализацию преципитатов по глубине. Так, установлено: преципитаты "малого" размера локализованы преимущественно на глубине ~100 нм, что соответствует среднему проецированному пробегу ионов As и, следовательно, совпадает с пиковой концентрацией атомов As после ионной имплантации. Напротив, преципитаты "большого" размера распределены непосредственно в приповерхностной области, причем некоторые из них выходят на поверхность. Тот факт, что с увеличением температуры БТО поверхностная концентрация "больших" преципитатов увеличивается, а количество "малых" уменьшается, свидетельствует о значительной роли механизма Оствальда в формировании преципитатов.

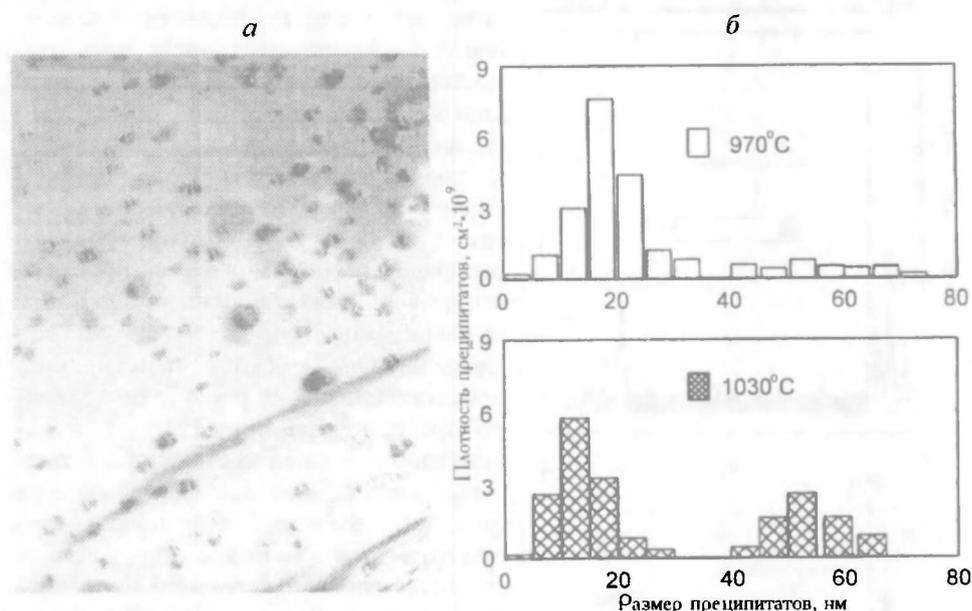


Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение структуры образцов сплавов $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$, имплантированных ионами As (160 кэВ ; $2.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отожженных в атмосфере сухого аргона при 970°C в течение 15 с. (а). Зависимости плотности GeAs преципитатов от их размера, полученные при ПЭМ-исследованиях структуры имплантированных сплавов $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ после БТО при 970°C и 1030°C (б)

Дополнительная информация была получена при исследовании морфологии поверхности методами атомной силовой микроскопии (АСМ). На рис. 3а и 3б приведены типичные микрофотографии структуры поверхности образца, отожженного при 1030°C . В этом случае можно выделить две основные особенности морфологического строения поверхности. Во-первых, "большие" преципитаты создают ярко выраженные вздутия на поверхности образца. Локальная высота вздутий была оценена как ~20 нм при их среднем латеральном размере около 150 нм (рис. 3в), что с учетом релаксации и локального деформирования окружающего материала хорошо соответствует среднему размеру "больших" преципитатов. Во-вторых, локальные вздутия поверхности (а следовательно, и "большие" преципитаты) име-

ют ярко выраженную тенденцию ориентироваться (группироваться, распределяться) вдоль $\langle 110 \rangle$ кристаллографических направлений. Более того, на рис. 3а достаточно отчетливо видна корреляция латерального распределения precipитатов с поверхностным микрорельефом типа cross-hatch.

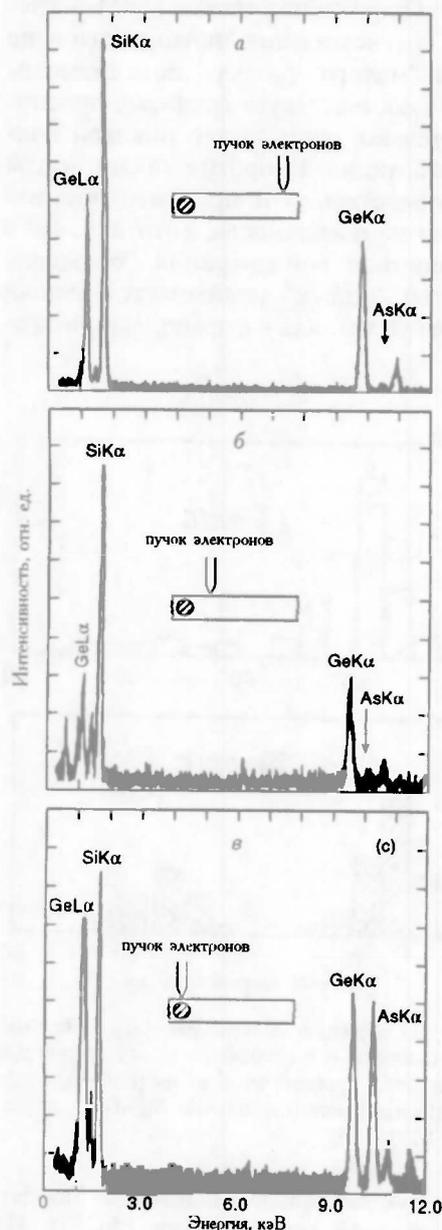


Рис.2. Типичные рентгеновские спектры, полученные при фокусировке электронного пучка далеко от (а), непосредственно вблизи (б) и внутри (в) одного из самых больших precipитатов GeAs (на вставках изображены соответствующие геометрии эксперимента). Образец эпитаксиального сплава $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ был имплантирован мышьяком до дозы $2,4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожжен при 970°C длительностью 15 с

Закономерности формирования и самоорганизации GeAs-precipитатов, рассмотренные в настоящей работе, могут, по-видимому, быть использованы в технологии. Одно из возможных применений следует из композиционных и электронных свойств полученных GeAs/ $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ -структур. Так, хорошо известно, что GeAs является полупроводником p -типа проводимости с шириной запрещенной зоны около 0.65 эВ [8]. Предполагается, что постоянный p -тип проводимости соединения GeAs является следствием односторонней гомогенности фазовой диаграммы GeAs [9,10]. Поскольку легирование атомами мышьяка приводит к получению n -типа проводимости сплава SiGe, окружающего precipитат, а также с учетом неоднородного распределения атомов Ge вблизи precipитатов, можно предположить, что выравнивание зонной структуры для GeAs/ $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ будет иметь вид, представленный на рис.4б. Естественно предположить также, что в представленном варианте структура может быть использована как ячейка памяти (рис. 4в). Вместе с тем необходимо отметить, что для более определенного заключения о возможном использовании структур типа GeAs/ $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ (например, в качестве квантово-размерных элементов приборов) необходимы детальные исследования их электронных свойств.

В работе исследованы процессы формирования precipитатов GeAs в эпитаксиальных слоях $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ -сплава после высокодозной имплантации ионов As^+ и последующего БТО. Установлены существенные неоднородности композиционного состава сплава SiGe вблизи precipитатов, что, по-видимому, связано с поглощением precipитатами атомов Ge из слоя сплава $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$. Высокотемператур-