

СЕГРЕГАЦИЯ МЫШЬЯКА И GeAs ПРЕЦИПИТАЦИЯ В *in-situ* ИМПЛАНТИРОВАННЫХ МЫШЬЯКОМ СЛОЯХ Si_{0.5}Ge_{0.5} СПЛАВА

К.В. Яцко¹⁾, Дж. Л. Хансен²⁾, А.Н. Ларсен²⁾

¹⁾ Кафедра физической электроники БГУ, г. Минск, пр. Независимости, 4, Беларусь, тел. (+375-17)278-97-00; E-mail: yatsko.kirill@gmail.com

²⁾ Институт физики и астрономии Орхусского университета, Дания

Исследованы структурные превращения и перераспределение мышьяка в слоях Si_{0.5}Ge_{0.5} сплава, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на пластинах (001)-Si в зависимости от условий отжига. В результате *in-situ* (в течение МЛЭ) имплантации ионов As⁺ с энергией 1 кэВ были сформированы слои с концентрацией мышьяка $(0.8-2) \times 10^{21}$ см⁻³ на глубине 50-200 нм. Полученные структуры обрабатывались в установке для быстрого термического отжига (БТО) в атмосфере кислорода или азота в течение 15 секунд при температуре 750-1050°C. Установлено, что при легировании As до предела равновесной растворимости C_{sat} при БТО имеет место поверхностная сегрегация мышьяка и формирование моноклинной фазы GeAs. В этом случае обнаружен ускоренный отжиг дефектов дислокационного типа, который, вероятно, связан с инжекцией вакансий (или экстракцией собственных междоузельных атомов) при формировании GeAs преципитатов.

Введение

Поиск альтернативных материалов, совместимых с Si-технологией, исследование их свойств, а также разработка приборных структур на их основе, являются приоритетными направлениями материаловедения и полупроводниковой электроники. Сплавы Si_{1-x}Ge_x являются перспективными для создания изделий полупроводниковой микроэлектроники [1]. Однако при этом необходимо решить задачу получения высоколегированных слоев с резким градиентом концентрации и высоким качеством структуры. Высоколегированные слои имеют важное значение для создания исток-стоковых областей в МОП технологии и эмиттеров – в биполярной. Наиболее распространенным способом формирования слоев с высоким уровнем легирования является ионная имплантация в сочетании с быстрым термическим отжигом (БТО). Особый интерес представляет имплантация мышьяка, как основной донорной примеси кремниевой электроники. Вместе с тем, при высоких уровнях легирования, когда концентрация мышьяка превышает предел равновесной растворимости (C_{As}>C_{sat}), следует ожидать эффектов, связанных с распадом пересыщенных растворов, ускоренной диффузией, а также формированием примесно-дефектных комплексов. Ранее нами было показано, что термический распад ионно-имплантированных мышьяком слоев Si_{1-x}Ge_x сплавов сопровождается формированием сферически симметричных преципитатов GeAs нанометровых размеров инкорпорированных в SiGe матрицу [2]. GeAs является полупроводником p-типа проводимости с шириной запрещенной зоны ~0,65 эВ [3] и, поэтому, может рассматриваться как перспективный кандидат для формирования квантовых точек в структурах Si/SiGe/Si. В настоящей работе представлены результаты по исследованию поверхностной сегрегации мышьяка, а также структурно-фазовых превращений в зависимости от условий отжига. В отличие от предыдущих исследований, в качестве метода легирования использовалась *in-situ* (в течение МЛЭ роста) "горячая" имплантация низкоэнергетических ионов As⁺, что позволило получить слои Si_{0.5}Ge_{0.5} сплава с высокой концентрацией мышьяка и хорошим структурным качеством

Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои Si_{0.5}Ge_{0.5} сплава толщиной 1 мкм, выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (001)-Si с использованием установки VG Semicon V80. Для релаксации напряжений, слои SiGe сплава выращивали с применением буферов переменного состава в соответствии с алгоритмом, предложенным в [4], температура роста составляла 800°C. Далее выращивался слой высоколегированного Si_{0.5}Ge_{0.5} сплава, скорость роста составляла 0.01 и 0.1 Å/c. Использовалась *in-situ* имплантация ионов As⁺ с энергией 1 кэВ, доза имплантации выбиралась таким образом, чтобы пиковая концентрация As в слое была в пределах $(0.8-2) \times 10^{21}$ см⁻³. Выращивание слоев и их имплантация проводились при температуре 250°C, которой, согласно исследованиям методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и резерфордского обратного рассеяния каналерованных ионов (РОРКИ), было достаточно для удаления радиационных дефектов уже на этапе имплантации. Все образцы обрабатывались в установке для быстрого термического отжига (БТО) в атмосфере кислорода или азота в течение 15 секунд при температуре 700 - 1050°C.

Структурно-фазовый состав исследовали с помощью метода ПЭМ с использованием микроскопа Phillips CM20, работающего при 200 кэВ, при этом образцы препарировались как в планарных, так и в поперечных сечениях. Для определения локального композиционного состава проводился рентгеновский микроанализ с использованием приставки Phillips CM20/EDAX PV9800. Химические профили мышьяка измеряли методом вторичной ион-масс спектрометрии (ВИМС) на установке Atomika 4000 с использованием пучка O₂⁺ с энергией 3.5 кэВ. Калибровка шкалы глубин проводилась отдельно для каждого спектра путем измерений на профилометре Dektak 3030. Профили распределения электрически активной примеси по глубине получали путем дифференциальных измерений эффекта Холла на структурах Ван-дер-Пау, в сочетании с анодным окислением и травлением.

Результаты и их обсуждение

По результатам ПЭМ исследований, свежесформированные слои $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ сплава не содержат структурных дефектов. Однако БТО приводит к сильным изменениям структуры и фазового состава слоев. В частности, было обнаружено, что структурные изменения зависят от температуры. В результате БТО при температурах 700-750°C происходит формирование высокой плотности дислокационных петель (ДП) (10^{11} - 10^{12} см⁻²). При увеличении температуры до 900-950°C размер ДП увеличивается, а их плотность уменьшается. Одновременно обнаружена постепенная трансформация ДП в дислокации. Однако, когда температура БТО превышает пороговое значение (около 950°C) происходит формирование высокой плотности ($\sim 5 \times 10^9$ см⁻²) выделений новой фазы (рис. 1).

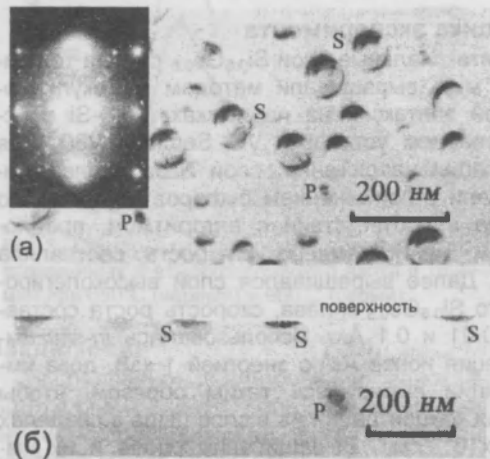


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ изображения структуры слоев $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ сплава, в планарном (а) и поперечном (б) сечениях, легированных мышьяком до концентрации 2×10^{21} см⁻³ после 15 с БТО при 950°C в среде O_2 . Вставка на (а) иллюстрирует картину микродифракции от образца, изображенного на (а).

По результатам электронной дифракции [вставка на рис. 1(а)] и рентгеновского микроанализа (не показано) установлено, что преципитаты являются выделениями моноклинной GeAs фазы. Полученные результаты хорошо согласуются с нашими недавними исследованиями имплантированных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплавов [2,5]. На рис. 1 (б) видно две ярко выраженные группы преципитатов: на глубине локализованы сферические преципитаты меньшего размера, отмеченные как "Р", и выделения линзообразной формы большего размера, локализованные в приповерхностной области, отмеченные как "S". Количество "S"-преципитатов значительно превышает количество "Р"-преципитатов, что свидетельствует о поверхностной сегрегации мышьяка. Аналогичное бимодальное распределение преципитатов по размерам и глубине было недавно обнаружено в ионноимплантированных слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплавов [5]. Также установлено, что формирование моноклинной GeAs фазы сопровождается отжигом дефектов дислокационного типа. Этот эффект невозможно объяснить температурным фактором, поскольку после отжига при температуре незна-

чительно ниже порога преципитации, в этих же слоях сохраняется большое количество ДП. Можно предположить, что подобная трансформация дефектов структуры связана с инжекцией вакансий (или экстракцией междоузлий) при формировании GeAs преципитатов. Такая же гипотеза обсуждалась в случае ионно-имплантированного кремния: Hsu et al. [6] предполагали, что генерация вакансий, при формировании SiAs фазы, приводит к аннигиляции дефектов дислокационного типа.

На рис. 2 (а) приведены ВИМС спектры и профили распределения носителей заряда в образцах после высокотемпературного БТО (950°C) в зависимости от среды отжига. Из профилей, приведенных на рис. 2 (а), очевидна диффузия из объема и аккумуляция мышьяка на поверхности.

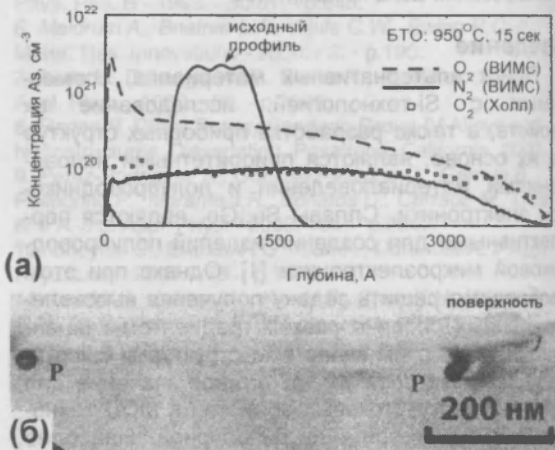


Рис. 2. а) Химические профили распределения As и профили распределения концентрации носителей заряда после МЛЭ и 15 секундного БТО при 950°C, б) Светлопольное ПЭМ изображение структуры поперечного сечения слоя $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, легированного мышьяком, после 15 с БТО при 950°C в среде N_2 .

В результате проведенных исследований установлено, что поверхностная сегрегация мышьяка зависит от среды отжига. Значительное различие между концентрационными профилями после БТО в атмосферах O_2 и N_2 на рис.2 (а), а также отсутствие "S"-преципитатов на рис.2 (б) можно объяснить испарением мышьяка с поверхности, когда она не пассивирована слоем SiO_2 . На некоторых образцах исследовали эффект пассивации поверхности SiO_2 . Толщину и качество слоя SiO_2 изменяли, используя БТО в различных средах (сухой N_2 , O_2) и с помощью специальной обработки поверхности перед отжигом (травление в 5% водном растворе HF, дополнительная пассивация в горячей HNO_3). Из анализа спектров ВИМС было установлено, что эффективность пассивирующего действия слоя SiO_2 растет с увеличением его толщины. Однако, даже в случае БТО в атмосфере O_2 , заметные потери мышьяка были обнаружены, особенно при температурах выше 1000-1050°C. Термическая диссоциация расплавленного GeAs ($T_{\text{пл}}=762$ °C) очень вероятно при высокотемпературном БТО, и это приводит к испарению комплексов As_4 и молекул GeAs [7]. Испарение значительно уменьшает кон-

центрацию мышьяка в слое, однако этот процесс лимитирован значением максимальной концентрации заряда n_e : как только $C_{As}=n_e$, дальнейшие сегрегация и испарение резко замедляются.

Заключение

Таким образом, методами ПЭМ, ВИС и измерениями эффекта Холла были исследованы структурно-фазовые превращения и поверхностная сегрегация мышьяка в высоколегированных слоях $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ сплавов после БТО. Обнаружено, что термический распад пересыщенного сплава $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ сопровождается формированием высокой плотности ($\sim 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$) наноразмерных преципитатов GeAs, инкорпорированных в SiGe матрицу. Выделение новой фазы GeAs происходит при превышении пороговой температуры (около 950°C) и сопровождается полным отжигом дефектов дислокационного типа. Этот эффект, вероятно, связан с инжекцией вакансий при формировании преципитатов GeAs. Распределение преципитатов по размерам и глубине имеет бимодальный характер: на глубине локализованы

сферические преципитаты меньшего размера, выделения линзообразной формы большего размера формируются в приповерхностной области, что свидетельствует о поверхностной сегрегации мышьяка. БТО в инертной среде резко уменьшает концентрацию мышьяка в слое, что связано с испарением мышьяка из приповерхностной области в отсутствие пассивации слоем SiO_2 .

Список литературы

- [1] Mahajan. S Handbook on semiconductors, Vol 3A, 1994
- [2] Gaiduk P. I., Tishkov V. S., Shiryayev S. Yu., Larsen A. N // J. Appl. Phys. Vol 84, Issue 8, 1998, p. 4185-4192
- [3] Rau J. W., Kannewurf C. R // Phys. Rev., B3, 1971, p. 2581-2587
- [4] Gaiduk P. I., Larsen A. N., Hansen J. L // Thin Solid Films, Vol 367, Issues 1-2, 2000, p. 120-125
- [5] V. S. Tishkov, P. I. Gaiduk, S. Yu. Shiryayev, A. Nylandsted Larsen // Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 655.
- [6] S. N. Hsu, L. J. Chen // Appl. Phys. Lett. 55, 1989, p. 2304-2306.
- [7] R. Hillel, J. Bonix, A. Michaelides // Thermo Chim. Acta. 38 (1980) 259.

ARSENIC SEGREGATION AND GeAs PRECIPITATION *in-situ* IMPLANTED LAYERS $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ALLOY

K.V. Yatsko¹, P.I. Gaiduk¹, J. Lundsgaard Hansen² and A. Nylandsted Larsen²

¹Physical Electronic Department, Belarusian State University, Minsk.

phone: (+375-17)278-97-00; E-mail: yatsko.kirill@gmail.com

²Institute of Physics and Astronomy, Aarhus University, Denmark

Structure evolution and arsenic redistribution are investigated in strain-relaxed $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ alloy layers grown by molecular beam epitaxy (MBE) on (001)-Si as a function of annealing condition. An *in situ* (during MBE growth) implantation of 1 keV As⁺ was applied to reach As concentrations of 7×10^{19} - $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ at depths of 50-200 nm. Rapid thermal annealing (RTA) at 700 - 1050°C for 15 sec was carried out in an oxygen or nitrogen ambience. Monoclinic GeAs precipitates in a high density ($\sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) were observed in samples after RTA at 950 - 1050°C . At least two different types of GeAs precipitates were registered within the doped layers: in-volume located spherical-shaped precipitates of small size (20-40 nm), and surface located lens-shaped precipitates of larger size (40-100 nm). The number density of the larger precipitates is found to be higher which indicates strong surface segregation of As. It is registered by TEM and SIMS that the surface arsenic segregation depends on annealing ambient. In particular, unlike to oxidation, RTA in N_2 ambience results in evaporation of As from the surface layers which reduces arsenic concentration. Another important result is that the formation of monoclinic GeAs precipitates is accompanied by an accelerated removal of the dislocations. This effect is probably caused by an explosive vacancy generation (absorption of interstitials) during the growth of the GeAs precipitates.

