

ДИФФУЗИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ III И V ГРУППЫ В ПЛЕНКАХ ОКСИДА КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ A_3B_5

И.Е. Тыщенко

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,
пр. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия, tys@isp.nsc.ru

Изучены диффузия и взаимодействия атомов In и As и In и Sb, имплантированных в пленки оксида кремния, в зависимости от энергии и дозы ионов и температуры последующего отжига. С помощью резерфордского обратного рассеяния, электронной микроскопии, энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии и комбинационного рассеяния света установлены основные закономерности пространственного распределения атомов и начальная стадия зарождения соединений InAs и InSb. Установлены условия, при которых атомы индия диффундируют не к поверхности SiO_2 , а вглубь пленки, и их распределение коррелирует с распределением атомов As и Sb. Обнаружено, что глубокое проникновение атомов индия определяется концентрацией внедренного мышьяка. Особенности диффузии имплантированных атомов проанализированы с точки зрения их положения в матрице диоксида кремния в условиях генерации неравновесных дефектов при ионной имплантации и последующем отжиге. Установлено, что формирование нанокластеров соединений InAs и InSb происходит в условиях стабильности преципитатов As и Sb соответственно. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что зарождения фазы InAs и InSb происходит путем гомогенного образования преципитатов элементов V группы и последующей диффузии к ним атомов индия.

Ключевые слова: A_3B_5 ; оксид кремния; ионная имплантация; диффузия; синтез; нанокристаллы.

DIFFUSION AND INTERACTION OF THE ION-IMPLANTED III AND V GROUP ATOMS IN SILICON DIOXIDE FILMS UNDER CONDITIONS OF ION-BEAM SYNTHESIS OF THE A_3B_5 COMPOUNDS

Ida Tyschenko

A.V. Rzhzanov Institute of Semiconductor Physics,
13 Lavrentjev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, tys@isp.nsc.ru

The diffusion and interaction of In and As, and In and Sb atoms ion-implanted in silicon dioxide films were investigated as a function of ion energy, ion dose and subsequent annealing temperature. In the case of In/As atoms, In^+ ions were implanted at energy of 50 keV. The As^+ ion energy was 40, 80 or 135 keV. The used ion parameters provided As^+ ion projective range R_p^{As} equal to R_p^{In} , $2R_p^{In}$, and $3R_p^{In}$, respectively. After implantation, a number of the samples were covered with Si_3N_4 layer before annealing. In the case of In/Sb atoms, In^+ and Sb^+ ions were implanted at the same energy of 200 keV. After implantation, a Si film was transferred onto the ion-implanted SiO_2 layer. Rutherford backscattering spectrometry (RBS), cross-sectional electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Raman spectroscopy were used to obtaining the base objectives of the atom redistribution and of the InAs and InSb compound nucleation. The conditions which provide the diffusion of In atoms towards arsenic atoms were established. It was obtained that the deep penetration of indium depends on the implanted As atom concentration in the SiO_2 layer. The ion-implanted atom diffusion was discussed in frames of their chemical states in silicon dioxide network under conditions of nonequilibrium defect generation and subsequent annealing. It was observed that the formation of InAs and InSb compound nanoclusters occurs under conditions of the As and Sb precipitate stability. From the obtained results, it was concluded that the InAs and InSb phase formation occurs as a result of the homogenous nucleation of the V group precipitates followed by diffusion indium atoms to the precipitates.

Keywords: A_3B_5 ; silicon dioxide; ion implantation; diffusion; synthesis; nanocrystals.

Введение

Кремниевая технология, базирующаяся на интеграции комплементарных транзисторов металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), достигла физического предела в увеличении плотности элементов интегральных схем (ИС). Один из путей решения проблемы увеличения быстродействия ИС видится в создании гибридных интегральных схем, объединяющих элементы с разными функциональными свойствами на единой кремниевой платформе. Реализация таких гибридных подложек требует создания новых многофункциональных материалов, обладающих соответствующими электронными, фотонными, спиновыми свойствами и совместимых с имеющейся кремниевой технологией. В качестве таких материалов рассматриваются низ-

коразмерные кристаллы соединений A_3B_5 , внедренные в подложки на основе кремния [1, 2]. Из всех соединений A_3B_5 наиболее уникальными свойствами обладают соединения InSb и InAs. Однако, ввиду большого рассогласования постоянных решетки этих соединений с решеткой кремния, формирование этих соединений на кремнии ростовыми методами практически невозможно. Универсальным методом создания гетероструктур на основе кремния является метод ионно-лучевого синтеза, в основе которого лежат стандартные операции кремниевой технологии; ионная имплантация и отжиг.

В литературе основное внимание было уделено изучению процессов ионно-лучевого синтеза соединений A_3B_5 в кремнии [1, 3]. В оксиде кремния

коэффициенты диффузии элементов III и V группы сильно различаются. Это обусловлено их химическим состоянием в матрице SiO_2 . В частности, атомы In, Ga и Tl, находясь в положении замещения кремния, малоподвижны, а в положении тетраэдрического междоузлия обладают высоким коэффициентом диффузии. Подвижность атомов V группы также зависит от того, замещают они в узле атом кремния или атом кислорода. В первом случае они обладают достаточно высокой диффузионной способностью, а в состоянии дефицита кислорода образуют комплексы с кремнием типа кислородных вакансий и в этом случае они практически неподвижны. Различия в коэффициентах диффузии могут быть основным лимитирующим фактором образования зародыша фазы соединения As_2V_5 в оксиде кремния.

В данном докладе рассмотрены основные закономерности пространственного распределения атомов In и As, In и Sb и зарождения фаз InAs и InSb в пленках SiO_2 в зависимости от температуры последующего отжига. На основе полученных результатов делается вывод о механизме зарождения указанных соединений.

Методика эксперимента

Пленки SiO_2 толщиной ~ 280 нм, выращенные термически на подложках монокристаллического Si с ориентацией (100), были имплантированы сначала ионами As^+ с энергией 40, 80 или 135 кэВ соответствующей дозой 6×10^{15} , 9×10^{15} или 1×10^{16} см^{-2} , затем ионами In^+ с энергией 50 кэВ дозой 4×10^{15} см^{-2} . При этом средние проецированные пробеги ионов As^+ (R_p^{As}) и In^+ (R_p^{In}) соотносились как $R_p^{\text{As}} \approx R_p^{\text{In}}$, $R_p^{\text{As}} \approx 2R_p^{\text{In}}$ и $R_p^{\text{As}} \approx 3R_p^{\text{In}}$ соответственно. В каждом случае концентрация внедренных атомов в максимуме распределения, согласно предварительным расчетам по программе SRIM, составляла около 1.5 ат.%. После имплантации проводился отжиг при температуре 800 - 1100 °C в течение 30 минут в потоке паров азота. В ряде экспериментов перед отжигом на поверхность пленки SiO_2 плазменно-химическим методом осаждалась пленка Si_3N_4 . Анализ распределения атомов In и As проводился методом резерфордовского обратного рассеяния (POP), а также методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и электронной микроскопии. Оптические свойства образцов изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные данные анализируются в комплексе с результатами, полученными по пространственному распределению атомов In и Sb [4,5].

Результаты и их обсуждение

Исследование профилей атомов As и In, имплантированных одновременно в пленки SiO_2 с энергиями, при которых $R_p^{\text{As}} \approx R_p^{\text{In}}$ до и после отжига при температурах $T=700-1100$ °C, показало, что начиная уже с $T=700$ °C, максимумы распределения As, и In начинают смещаться вглубь пленки SiO_2 . Однако заметной диффузия As становится лишь при температуре 1000 °C, в то время как индий начинает перераспределяться уже при $T = 800$ °C. При этом диффузия In вглубь происходит лишь до температуры 900 °C, а при более высоких

T In снова начинает смещаться в сторону поверхности

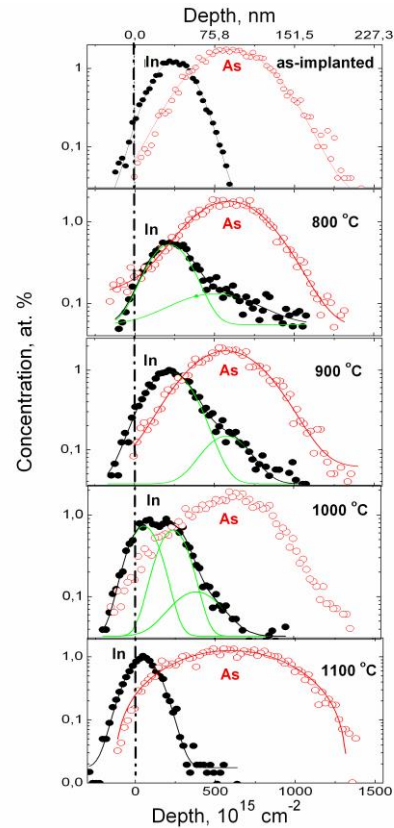


Рис. 1. Профили атомов As и In, полученные в результате обработки спектров POP пленок SiO_2 , имплантированных ионами As^+ (135 кэВ) и In^+ (50 кэВ), до и после отжига при температурах 800-1100 °C

Fig. 1. The As and In atom profiles produced from the RBS spectra of SiO_2 films implanted with As^+ (135 keV) and In^+ (50 keV) ions before and after annealing at a temperature of 800-1100 °C

SiO_2 . В этом случае распределение атомов может быть описано суммой двух гауссиан, максимум одной из которых соответствует максимуму упругих потерь, а второй смещается с ростом T . Это указывает на то, что индий в оксиде кремния присутствует в двух различных состояниях, в которых он обладает различной диффузионной способностью.

С целью изучения механизма диффузии атомов In и As, а также процессов их взаимодействия, были изучены их профили распределения при отжиге в зависимости от энергии ионов As^+ . Было установлено, что с ростом энергии ионов As^+ глубина диффузии мышьяка при температурах 700-900 °C также растет. На рисунке 1 представлены профили распределения атомов In и As, рассчитанные из соответствующих спектров POP, для случая, когда $R_p^{\text{As}} \approx 3R_p^{\text{In}}$. Как видно из рисунка, после отжига при температурах 800 и 900 °C пространственное распределение атомов As сохраняет форму распределения Гаусса, а положение максимума распределения и величина полуширины на полувысоте профиля остаются практически неизменными. В распределении атомов In после отжига при $T=800$ и

900 °C часть имплантированных атомов перераспределяется из области средних пробегов в глубину пленки SiO₂. Разложение экспериментально измеренных профилей на составляющие пики распределения Гаусса показывает, что экспериментально наблюдаемые распределения индия становятся бимодальными и хорошо описываются суперпозицией двух профилей в форме распределения Гаусса с максимумами на глубинах, равных R_p^{In} и R_p^{As} . Отжиг при температуре 1000 °C приводил к тому, что в пространственном распределении мышьяка появлялась небольшая асимметрия в области меньших глубин, а основной максимум распределения остается на глубине средних пробегов ионов As⁺. Профиль атомов In вновь смещается в сторону поверхности SiO₂ и имеет 2 максимума: на глубине средних пробегов ионов In⁺ и на поверхности SiO₂. Увеличение температуры отжига до 1100 °C приводит к диффузионному уширению профиля мышьяка в 2 раза. Распределение атомов In теперь становится одномодальным и имеет максимум на поверхности SiO₂. Увеличение дозы ионов мышьяка приводит к тому, что при отжиге атомы индия полностью смещаются к R_p^{As} . Итак, полученные результаты показывают, что наряду с реальной поверхностью SiO₂ атомы мышьяка являются стоками для атомов индия. Тот факт, что наибольший эффект достигается при температурах, когда не происходит заметного перераспределения As из области имплантации, а также усиление эффекта при увеличении концентрации As, указывает на то, что стоками для атомов In являются преципитаты As.

С целью установления природы глубокого проникновения индия и формирования концентрационных пиков на глубине R_p^{As} , была изучена структура и карта распределения In и As методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ЭДС. Из сопоставления СЭМ изображения (рис. 2а и рис. 2д) и карт распределения мышьяка (рис. 2б и рис. 2с) и индия (рис. 2е и рис. 2ф) видно, что после отжига при T=900 °C часть имплантированного мышьяка находится в области средних пробегов в виде скоплений. Атомы индия при этом в основном сосредоточены вблизи области средних пробегов их ионов в дисперсном состоянии. Увеличение температуры отжига до 1100 °C приводит к резкому уменьшению концентрации атомов In и As в области имплантации. Плотность нанокластеров As в пленке SiO₂ также резко падает, а на поверхности пленки SiO₂ формируются нанокластеры In.

Полученные результаты показывают, что стоками для атомов индия в диоксиде кремния, наряду с реальной поверхностью, являются нанокластеры мышьяка. Они же являются и центрами зарождения фазы InAs. Эти данные коррелируют с результатами, полученными по зарождению фазы InSb как в захороненных слоях SiO₂, так и на границе раздела Si/SiO₂ [4,5].

Автор выражает благодарность Д.И. Тетельбауму, А.Н. Михайлову, В.П. Попову за сотрудничество и полезные дискуссии, А.Г. Черкову за помощь при исследовании методом электронной микроскопии, М. Фельскову за проведение РОР измерений.

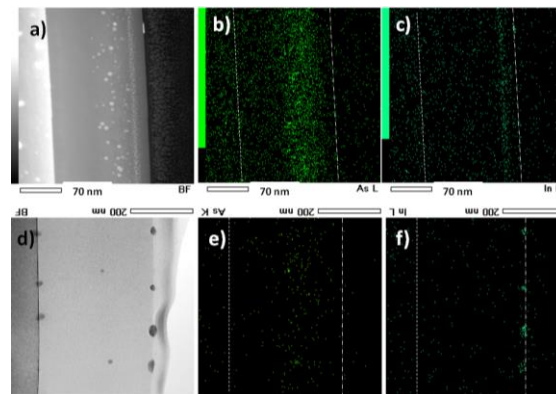


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения в режиме сканирования (а, д) и карты распределения мышьяка (б, е) и индия (с, ф) на поперечном срезе образцов, облученных ионами In⁺ (50 кэВ) и As⁺ (135 кэВ) после отжига при T, °C: (а, б, с) 900 и (д, е, ф) 1100 °C.

Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a,d) and map of distribution of arsenic (b, e) and indium (c, f) from the cross-sectional samples implanted with In⁺ (50 keV) and As⁺ (135 keV) ions after annealing at the temperature of (a, b, c) 900 and (d, e, f) 1100 °C.

Заключение

Изучено пространственное распределение атомов In и As и In и Sb, имплантированных в пленки оксида кремния, в зависимости от энергии и дозы ионов и температуры последующего отжига. Установлены условия, при которых атомы индия диффундируют к атомам As и Sb. Обнаружено, что эффект зависит от концентрации атомов V группы. На основе полученных результатов сделан вывод о двухстадийном зарождении фаз InAs и InSb путем гомогенного образования преципитатов As или Sb и последующей диффузии к ним атомов In.

Библиографические ссылки / References

1. Prucnal S., Turek Drozdziel A., K. Pysznia M., Zhou S.Q., A. Kanjilal, et.al. Formation of InAs quantum dots in silicon by sequential ion implantation and flash lamp annealing. *Applied Physics B* 2010; 101(10): 315-319.
2. Takei K., Kapadia R., Fang H., Plis E., Krishna S., Javey A. High quality interfaces of InAs-on-insulator field-effect transistors with ZrO₂ gate dielectrics. *Applied Physics Letters* 2013; 102(15): 153513-4.
3. Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O., Wesch W., Wendler E., Zuk J., et. al. Ion-beam synthesis and characterization of narrow-gap A₃B₅ nanocrystals in Si: Effect of implantation and annealing regimes. *Materials Science and Engineering B* 2013; 178(18): 1169-1177.
4. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Endotaxial growth of InSb nanocrystals at the bonding interface of the In⁺ and Sb⁺ ion implanted SOI structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Researches B* 2009; 267(1-4): 1360-1363.
5. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Ion Beam Synthesis of InSb Nanocrystals in the Buried SiO₂ Layer of a Silicon on Insulator Structure. *Semiconductors* 2004; 48(9): 1228-1233.