

Сегрегация Sb в Ge эпитаксиальных слоях и ее использование для селективного легирования структур на основе германия

© А.В. Антонов*, М.Н. Дроздов*[†], А.В. Новиков*[†], Д.В. Юрасов*[†]

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

[†] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 12 мая 2015 г.)

Исследована сегрегация сурьмы в Ge эпитаксиальных слоях, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на Ge(001) подложках. Для диапазона температур роста 180–325°C определена температурная зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge, показавшая резкий (более чем на 3 порядка) его рост с увеличением температуры. Сильная зависимость сегрегационных свойств Sb от температуры роста позволила адаптировать для селективного легирования Ge структур донорными примесями метод, основанный на контролируемом использовании сегрегации, ранее развитый для легирования Si структур. С использованием данного метода получены селективно-легированные Ge:Sb структуры, в которых изменение объемной концентрации примеси на порядок происходит на толщинах слоев в 3–5 нм.

1. Введение

В последние годы наблюдается возрождение интереса к структурам на основе германия — материалу, с которого начиналась полупроводниковая электроника. Это связано с двумя основными факторами. Во-первых, Ge имеет ряд параметров (подвижность носителей заряда обоих знаков, коэффициент поглощения излучения в диапазоне длин волн 1.3–1.55 мкм и др.), которые значительно превосходят аналогичные параметры кремния — основного материала современной электроники. Во-вторых, за последние годы достигнут значительный прогресс в области формирования слоев Ge на Si-подложках, как за счет роста релаксированных Ge слоев (см., например, [1,2]), так и за счет использования методов сращивания и создания подложек „германий на окисле“ [3]. Но, несмотря на возросший интерес к структурам на основе Ge, остается целый ряд вопросов, которые для этих структур исследованы гораздо меньше, чем для структур на основе Si. В частности, это касается проблемы легирования Ge структур донорными примесями. Как однородное, так и селективное легирование Ge структур донорными примесями требуется при создании на их основе элементов кремниевой оптоэлектроники [4,5], источников излучения терагерцового диапазона [6] и быстродействующих полевых транзисторов [7]. Однако получению легированных, в том числе селективно, эпитаксиальных Ge структур, как и в случае Si структур, препятствует сильная сегрегация основных донорных примесей (As, P и Sb). Детальные исследования сегрегационных свойств доноров в Si позволили развить различные методы его селективного легирования [8–11]. В то же время к настоящему времени в литературе имеется лишь небольшое количество работ, посвященных исследованию сегрегации доноров в Ge [12–14]. И среди этого небольшого числа работ

наблюдаются сильные расхождения в полученных количественных характеристиках сегрегационных свойств доноров в Ge. Недостаточная изученность сегрегационных свойств доноров в Ge затрудняет развитие методов его селективного легирования.

В настоящей работе выполнены количественные исследования сегрегационных свойств сурьмы в эпитаксиальных Ge/Ge(001) слоях, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) при различных температурах. Полученная температурная зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge использована при адаптации метода, основанного на контролируемом использовании эффекта сегрегации примеси и развитого ранее для селективного легирования Si структур [11], для селективного легирования Ge структур. Обсуждается возможность применения данного метода для легирования Ge структур, выращенных на Si(001)-подложках.

2. Методика эксперимента

Все исследуемые структуры были выращены на подложках Ge(001) методом МПЭ на высоковакуумной установке Riber SIVA-21. Испарение Ge осуществлялось из электронно-лучевого испарителя. В качестве донорной примеси использовалась сурьма. Выбор сурьмы в качестве донорной примеси определялся тем, что она благодаря своей нетоксичности (по сравнению с мышьяком и фосфором), легкости контролируемого испарения и низкому давлению собственных паров является наиболее широко используемой донорной примесью при МПЭ кремния и SiGe гетероструктур. Испарение Sb осуществлялось из эффузионной ячейки. Перед ростом структур была выполнена тщательная калибровка потока примеси от температуры ячейки [11]. Для определения истинной температуры подложки использовалась калиброванная термопара [15] и специализированный ИК пирометр. Рост структур был выполнен на нелегиро-

[†] E-mail: anov@ipmras.ru

ванных (с удельным сопротивлением $\geq 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) пластинах Ge(001) производства компании Umicore (Бельгия). Химическая подготовка подложек проводилась по методике, описанной в работе [16], за счет последовательной обработки в растворах $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ и $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:10$. Обработка в данных растворах повторялась 5 раз. После химической подготовки подложка высушивалась в потоке N_2 и загружалась в МПЭ установку. Предварительный прогрев Ge подложки в камере роста осуществлялся при $T \sim 300^\circ\text{C}$, а термическая очистка — за счет отжига при 650°C в течение 10 мин. После термической очистки от Ge(001)-подложки наблюдалась картина дифракции быстрых электронов, соответствующая поверхностной перестройке (2×1) , которая является типичной для атомарно-чистой поверхности Si и Ge с ориентацией (001). Перед ростом структур на подложку при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$ осаждался Ge-буфер толщиной 100 нм.

Распределение примеси в выращенных структурах исследовалось с помощью вторично-ионного масс-спектрометра (ВИМС) IONTOF TOF.SIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором. Количественная калибровка данных ВИМС была выполнена за счет роста тестовых структур с Ge:Sb/Ge(001) слоями и определения концентрации носителей заряда в них из измерений эффекта Холла. Для увеличения чувствительности используемой ВИМС аппаратуры к атомам Sb в Ge структурах для анализа распределения примеси использовались не ионы Sb, а кластерные ионы, состоящие из одного атома Sb и одного атома Ge. С целью воспроизводимости используемых количественных калибровок для каждой структуры ВИМС сигнал от SbGe комплексов нормировался на ВИМС сигнал от изотопа Ge^{74} . Данный подход позволил уменьшить порог чувствительности используемой ВИМС аппаратуры к объемной концентрации Sb почти на порядок (по сравнению с анализом ВИМС сигнала от ионов Sb) до величины $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

3. Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния температуры роста на сегрегацию Sb в Ge эпитаксиальных слоях была выращена серия структур, в которых варьировалась температура Ge слоя, осаждаемого поверх δ -слоя Sb. В данной серии структур после осаждения Ge-буфера температура подложки понижалась до температуры $T_1 = 300\text{--}350^\circ\text{C}$, при которой осаждалось 0.15 монослоя ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) сурьмы. Далее при температуре T_1 выращивался слой Ge толщиной 100–150 нм. После этого температура подложки понижалась до температуры $T_2 = 180\text{--}275^\circ\text{C}$ и осаждался второй слой Ge толщиной 30–100 нм. Рост каждой структуры заканчивался осаждением тонкого слоя Ge при $T_s < 150^\circ\text{C}$. Назначение различных слоев в структуре можно показать на примере структуры с $T_1 = 305^\circ\text{C}$ и $T_2 = 250^\circ\text{C}$, распределение Sb в которой, полученное с помощью ВИМС, показано на рис. 1.

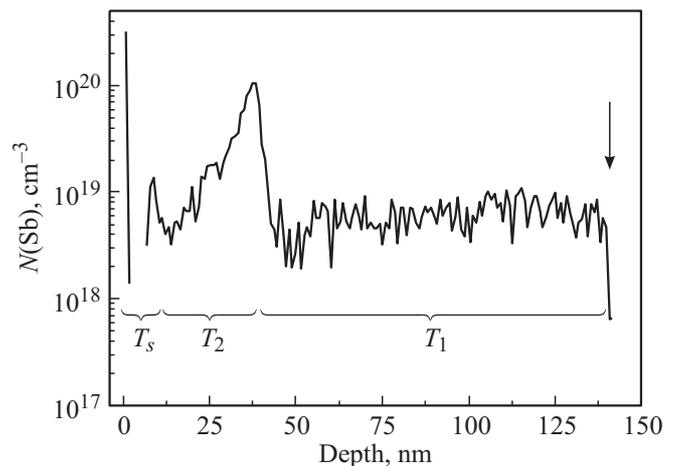


Рис. 1. Распределение Sb в структуре, в которой 0.14 монослоя Sb, место осаждения которого указано стрелкой, зарастались слоями Ge при $T_1 = 305^\circ\text{C}$ ($d = 100 \text{ нм}$), $T_2 = 250^\circ\text{C}$ ($d = 30 \text{ нм}$) и $T_s < 150^\circ\text{C}$ ($d = 10 \text{ нм}$). Всплеск в концентрации Sb на поверхности структуры связан с поверхностными загрязнениями. Распределение получено с помощью метода ВИМС.

Вследствие сильной сегрегации Sb, в Ge слой, растущий при T_1 , встраивается только часть осажденной примеси. Поэтому объемная концентрация Sb в Ge слоях, выращенных при T_1 , невысока (рис. 1). В результате после осаждения слоя Ge толщиной 100 нм при T_1 на поверхности структуры остается значительное количество примеси. Понижение температуры роста второго покровного слоя Ge до T_2 приводит к частичному подавлению сегрегации Sb и, как следствие, к росту ее объемной концентрации в пленке, осажденной при этой температуре (рис. 1). Для того чтобы в выращенную структуру встроилась вся осажденная примесь, рост структуры заканчивался осаждением тонкого слоя Ge при $T_s < 150^\circ\text{C}$. Из-за значительного подавления сегрегации Sb при столь низких температурах примесь, оставшаяся на поверхности роста после осаждения Ge слоев при T_1 и T_2 , быстро встраивается в объем покровного слоя Ge (рис. 1).

Для количественного описания сегрегации примеси в данной работе использовался нормированный коэффициент сегрегации (segregation ratio, r), определяемый как отношение поверхностной концентрации примеси к ее объемной концентрации, деленное на толщину монослоя [17]. Коэффициент сегрегации Sb может быть определен из наклона в распределении ее объемной концентрации в пленке, выращенной при фиксированной температуре [11,17]. Таким образом, исследование распределения Sb в одной структуре из серии позволяет определить коэффициент сегрегации Sb в Ge для двух температур: T_1 и T_2 (рис. 1). Анализ распределения Sb во всех структурах серии позволил определить температурную зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge для диапазона температур $180\text{--}325^\circ\text{C}$ (рис. 2)

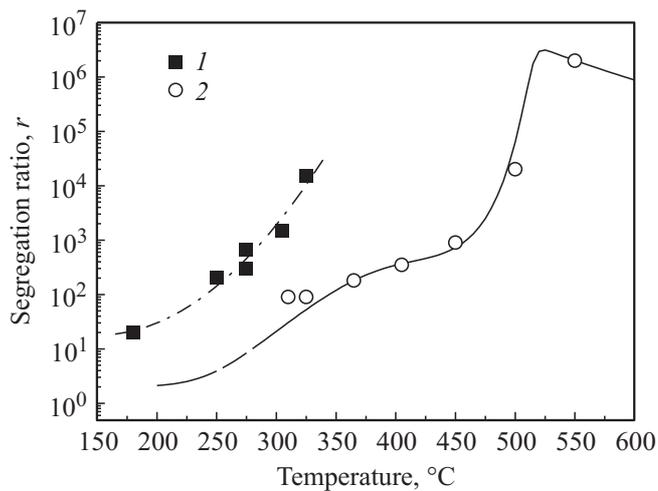


Рис. 2. Экспериментальная температурная зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge (1). Штрихпунктирная линия проведена на глаз. Для сравнения приведены экспериментальная (2) (из работы [11]) и теоретическая (сплошная линия) (из работы [10]) температурные зависимости коэффициента сегрегации Sb в Si.

(объемная концентрация Sb в Ge слое, выращенном при $T_1 = 350^\circ\text{C}$, из-за высокого r была на уровне чувствительности используемой ВИМС аппаратуры).

Сравнение полученной температурной зависимости коэффициента сегрегации Sb в Ge с опубликованными экспериментальными и теоретическими данными по сегрегации Sb в Si показало, что при одинаковой температуре роста коэффициент сегрегации Sb в Ge значительно выше, чем в Si (рис. 2). Так, при $T \sim 300^\circ\text{C}$ в объем растущей пленки Si встраивается один из ста атомов Sb, находящихся на поверхности, а в Ge пленку — только один из тысячи (рис. 2). Можно отметить, что среди опубликованных экспериментальных данных по сегрегации Sb в Ge результаты, полученные в настоящей работе, наиболее близки к данным работы [12]. Характер зависимости $r(T)$ для сегрегации Sb в Ge в исследованном температурном диапазоне (увеличение r с ростом температуры) качественно совпадает с таковой для Si:Sb слоев в области $T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$. Известно [10,18], что в данном интервале температур роста происходит смена доминирующего механизма сегрегации Sb в Si с обменного механизма на террасах роста, преобладающего при высоких температурах, на механизм „вскарабкивания“ атомов примеси на ступенях, являющийся основным механизмом сегрегации при низких температурах роста. Это позволяет предположить, что при росте на Ge(001) смена доминирующего механизма сегрегации Sb происходит в исследованном интервале температур $T = 180\text{--}325^\circ\text{C}$. Сдвиг температурного диапазона, в котором происходит смена механизма сегрегации примеси, в область меньших температур в Ge, по сравнению с Si, связывается с более с более низкими энергетическими барьерами при диффузии атомов Ge(001), чем

в Si(001) [19,20]. С более низкими энергетическими барьерами в Ge также связывается усиление сегрегации Sb в Ge по сравнению с Si [14].

Хорошо известно [21], что максимум в зависимости $r(T)$ наблюдается при переходе из режима кинетически ограниченной сегрегации на террасах к равновесной сегрегации, при которой коэффициент сегрегации падает с ростом температуры (рис. 2). Для сегрегации Sb в Si(001) максимальное значение $r = (2\text{--}5) \cdot 10^6$ приходится на $T \sim 525^\circ\text{C}$ и оно более чем на 4 порядка больше значения $r \sim 100$, характерного для температур роста $T = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ (рис. 2). Большое изменение коэффициента сегрегации Sb в Si при изменении температуры роста всего на 200°C позволило развить метод селективного легирования кремния, который основан на контролируемом использовании эффекта сегрегации примеси [11]. В развитом методе для роста Si:Sb легированных слоев используются низкие температуры роста, а для создания резкого градиента в объемной концентрации примеси температура роста повышается до $T \sim 525^\circ\text{C}$, при которой, из-за большого значения r , в объем пленки встраивается минимальное количество примеси [11]. Полученная в настоящей работе резкая зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge слоях от температуры роста (увеличение r на 3 порядка при увеличении температуры роста с 180 до 325°C) (рис. 2) позволяет применить данный метод для селективного легирования Ge структур. Из-за недостаточной чувствительности измерительной ВИМС аппаратуры к объемной концентрации Sb в Ge в настоящей работе не удалось зафиксировать перехода сегрегации Sb из кинетически ограниченного режима к режиму равновесной сегрегации (рис. 2). Поэтому не установлена температура, при которой в Ge происходит этот переход, и соответственно максимальное значение коэффициента сегрегации Sb в Ge(001). Однако из полученных экспериментальных данных можно заключить, что этот переход должен находиться в диапазоне температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$, а максимальное значение r должно быть $\geq 10^5$. Соответственно рост нелегированных Ge слоев в селективно-легированных структурах, полученных с использованием метода из работы [11], должно проходить в этот интервал температур роста.

Для демонстрации возможности применения метода из работы [11] для селективного легирования Ge структур, с использованием полученной зависимости $r(T)$ в GeSi/Ge структурах были получены селективно-легированные Ge:Sb контактные слои (рис. 3). Для получения легированного Ge:Sb слоя использовалась температура роста $T = 250^\circ\text{C}$, при которой $r \sim 200$ (рис. 2). Для резкого нарастания объемной концентрации примеси в легированном слое перед его формированием на поверхность предосаждалось рассчитанное количество Sb, которое при $r = 200$ обеспечивало нужную объемную концентрацию Sb. Для поддержания постоянной поверхностной концентрации примеси, а следовательно

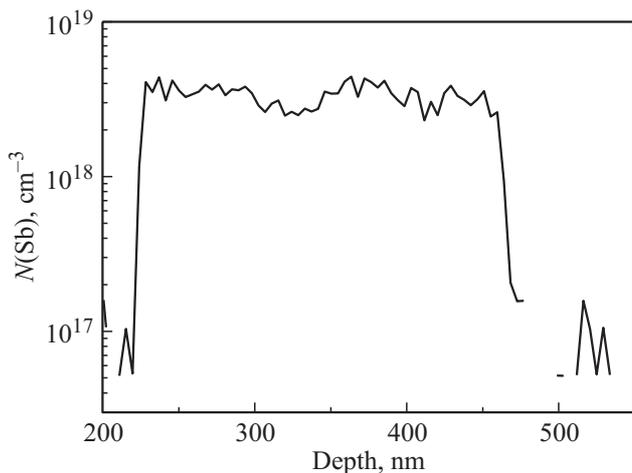


Рис. 3. Распределение Sb в селективно-легированной Ge:Sb структуре, полученное с помощью метода ВИМС.

при фиксированной температуре роста и ее постоянной объемной концентрации, при росте легированного Ge:Sb слоя на его поверхность поступал поток Sb, равный потоку примеси, встраиваемому в растущую пленку. Для резкого уменьшения объемной концентрации примеси при переходе от формирования легированного Ge:Sb слоя к нелегированному Ge слою температура роста повышалась до $T = 400^\circ\text{C}$. Из-за большого значения коэффициента сегрегации Sb в Ge при этой температуре ее объемная концентрация, несмотря на значительное количество примеси на поверхности, значительно падает по сравнению с пленкой, выращенной при низкой температуре (рис. 3). Анализ распределения Sb в выращенной структуре показал применимость метода из работы [11] для селективного легирования Ge (рис. 3). Полученные Ge:Sb слои характеризуются высокой $((2-4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2})$ объемной концентрации примеси и резким изменением концентрации Sb на их границах. В частности, градиент объемной концентрации примеси при переходе от легированного слоя к нелегированному составляет 3–5 нм/декаду (рис. 3), т.е. изменение объемной концентрации примеси на порядок происходит на толщинах слоев в 3–5 нм. Данные значения сравнимы со значениями, полученными в [11] для селективно-легированных Si:Sb слоев. Таким образом, показано, что, используя полученную в работе температурную зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge, возможно контролируемое формирование селективно-легированных Ge:Sb структур. Метод из работы [11], адаптированный в настоящей работе для легирования Ge структур, имеет ряд преимуществ по сравнению с методом селективного легирования Ge с использованием газового источника фосфора [22,23]. Во-первых, разработанный метод реализован с использованием стандартного для установок МПЭ SiGe гетероструктур источника примеси и не требует специализированного газового источника примеси. Во-вторых, при формировании слоев Ge,

легированных донорной примесью, в данном методе, в отличие от метода с использованием газового источника фосфора [22,23], отсутствует необходимость периодического понижения температуры структуры до комнатной температуры. Данное обстоятельство значительно ускоряет процесс формирования Ge легированных слоев и способствует снижению концентрации в них таких побочных примесей, как кислород и углерод, которые могут накапливаться на поверхности роста структуры в вакууме при их длительной выдержке при низких температурах.

Выполненные предварительные исследования показали, что поведение сурьмы в Ge релаксированных слоях, выращенных на Si(001)-подложках, качественно совпадает с выявленной в данной работе температурной зависимостью коэффициента сегрегации Sb в эпитаксиальных Ge/Ge(001) слоях. Это делает разработанный метод легирования Ge структур перспективным и для легирования Ge структур, сформированных на кремниевых подложках.

4. Заключение

Выполненные в работе исследования сегрегации сурьмы в Ge/Ge(001) эпитаксиальных слоях, выращенных методом МПЭ, позволили для диапазона температур роста $180-325^\circ\text{C}$ определить температурную зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge. Показано, что в данном диапазоне температур сурьма сегрегирует в Ge значительно сильнее, чем в Si. Полученная зависимость $r(T)$ для сегрегации Sb в Ge качественно совпадает с зависимостью $r(T)$ для сегрегации Sb в Si, наблюдаемой в диапазоне температур роста $300-500^\circ\text{C}$. В частности, в исследованном диапазоне температур роста наблюдается резкий (более чем на 3 порядка) рост коэффициента сегрегации Sb в Ge с увеличением температуры. Сильная зависимость сегрегационных свойств Sb от температуры роста позволила адаптировать для селективного легирования Ge структур донорными примесями метод, основанный на контролируемом использовании сегрегации, ранее разработанный для легирования Si структур [11]. С использованием данного метода получены селективно-легированные Ge:Sb структуры с концентрацией примеси в легированных слоях $> 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и градиентом распределения примеси в 3–5 нм на декаду. Полагается, что разработанный метод селективного легирования может быть использован и для Ge слоев, выращенных методом МПЭ на кремниевых подложках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-02-31880 мол_а, 14-02-01116 и 13-02-00734) и стипендии президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (№ СП-5485.2013.5). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Список литературы

- [1] H.-C. Luan, D.R. Lim, K.K. Lee, K.M. Chen, J.G. Sandland, K. Wada, L.C. Kimerling. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2909 (1999).
- [2] K.H. Lee, A. Jandl, Y.H. Tan, E.A. Fitzgerald, C.S. Tan. *AIP Advances*, **3**, 092 123 (2013).
- [3] G. Taraschi, A.J. Pitera, E.A. Fitzgerald. *Sol. St. Electron.*, **48**, 1297 (2004).
- [4] R.E. Camacho-Aguilera, Y. Cai, N. Patel, J.T. Bessette, M. Romagnoli, L.C. Kimerling, J. Michel. *Opt. Express*, **20**(10), 11316 (2012).
- [5] W. Hu, B. Cheng, Chi Xue, Sh. Su, H. Xue, Y. Zuo, Q. Wang. *Front. Optoelectron.*, **5** (1), 41 (2012).
- [6] A. Valavanis, T.V. Dinh, L.J.M. Lever, Z. Ikonis, R.W. Kelsall. *Phys. Rev. B*, **83**, 195 321 (2011).
- [7] Ch.O. Chui, L. Kuling, J. Moran, W. Tsai. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 091 909 (2005).
- [8] H.-J. Gossmann, F.C. Unterwald, H.S. Luftman. *J. Appl. Phys.*, **73**, 8237 (1993).
- [9] L. Oberbeck, N.J. Curson, M.Y. Simmons, R. Brenner, A.R. Hamilton, S.R. Schofield, R.G. Clark. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3197 (2002).
- [10] C.B. Arnold, M.J. Aziz. *Phys. Rev. B*, **72**, 195 419 (2005).
- [11] D.V. Yurasov, M.N. Drozdov, A.V. Murel, M.V. Shaleev, N.D. Zakharov, A.V. Novikov. *J. Appl. Phys.*, **109**, 113 533 (2011).
- [12] K. Nakagawa, N. Sugii, S. Yamaguchi, M. Miyao. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 560 (1999).
- [13] K. Sawano, Y. Hoshi, K. Kasahara, K. Yamane, K. Hamaya, M. Miyao, Y. Shiraki. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 162 108 (2010).
- [14] F. Iijima, K. Sawano, J. Ushio, T. Maruizumi, Y. Shiraki. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **417**, 012 008 (2013).
- [15] П.В. Волков, А.В. Горюнов, А.Ю. Лукьянов, А.Д. Тертышник, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов, Н.А. Байдакова, Н.Н. Михайлов, В.Г. Ремесник, В.Д. Кузьмин. *ФТП*, **46** (12), 1505 (2012).
- [16] K. Prabhakarana, T. Ogina, R. Hull, J.C. Bean, L.J. Peticolas. *Surf. Sci.*, **316**, L1031 (1994).
- [17] K.D. Hobart, D.J. Godbey, M.E. Twigg, M. Fatemi, P.E. Thompson, D.S. Simons. *Surf. Sci.*, **334**, 29 (1995).
- [18] J.F. Nutzel, G. Abstreiter. *Phys. Rev. B*, **53**, 13 551 (1996).
- [19] B.J. Spencer, P.W. Voorhees, J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, **64**, 253 318 (2001).
- [20] L. Huang, F. Liu, X.G. Gong. *Phys. Rev. B*, **70**, 155 320 (2004).
- [21] H. Jorke. *Surf. Sci.*, **193**, 569 (1988).
- [22] G. Scappucci, G. Capellini, W.C.T. Lee, M.Y. Simmons. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 162 106 (2009).
- [23] W.M. Klesse, G. Scappucci, G. Capellini, J.M. Hartmann, M.Y. Simmons. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 151 103 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

Segregation of Sb in Ge epitaxial layers and its using for selective doping of Ge-based structures

A.B. Antonov*, M.N. Drozdov**+, A.V. Novikov**+, D.V. Yurasov**+

* Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Science,
603950 Nizhny Novgorod, Russia
+ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The antimony segregation in Ge epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy on Ge(001) substrates has been studied. The obtained temperature dependence of Sb segregation ratio in Ge showed a sharp (more than 3 orders of magnitude) increase with the increase of growth temperature from 180 to 325°C. The strong dependence of the Sb segregation ratio on growth temperature allowed adapting the previously developed method of selective doping of Si, which is based on the controllable usage of the segregation effect, to Ge-based structures. The selectively doped Ge:Sb structures with the abruptness of the Sb concentration profile reaching 3–5 nm/decade were grown using this method.