

06;12

## Легирование бором гетероструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ в процессе сублимации кремния в среде германа

© В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов, Д.В. Шенгуров,  
Р.Х. Жукавин, М.Н. Дроздов

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород  
Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород  
E-mail: shengurov@phys.unn.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2011 г.

Сообщается о контролируемом легировании эпитаксиальных слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  бором в процессе низкотемпературного ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) выращивания гетероструктур  $\text{SiGe}/\text{Si}(100)$  испарением легированного бором кремниевого источника в среде германа. Источником является легированная бором пластина монокристаллического кремния, нагреваемая до  $\sim 1300^\circ\text{C}$  пропусканием тока. С использованием данного источника были выращены гетероструктуры с селективно легированными слоями и резким профилем легирования. Максимальная концентрация атомов бора в слоях составляла  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Гетероэпитаксиальные структуры  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$  находят все более широкое применение в микро- и оптоэлектронике в связи с возможностью использования их в приборных приложениях на основе квантовых ям и сверхрешеток. При выращивании слоев Si и SiGe *p*-типа проводимости методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в качестве легирующей примеси используют бор. Легирование бором слоев кремния характеризуется отсутствием поверхностной сегрегации и коэффициентом прилипания, равным единице [1,2]. Однако бор имеет низкое давление паров [3], и поэтому для достижения заметных концентраций примеси требуются высокие температуры испарения (до  $2000^\circ\text{C}$ ). Испарение бора из ячейки Кнудсена, нагретой до таких высоких температур, сопровождается десорбцией из ее материала различного сорта фоновых примесей [1]. Использование вместо чистого бора его соединений ( $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{HBO}_2$ ) не позволяет выращивать слои

при относительно низких температурах подложки, поскольку в слоях наблюдалось внедрение атомов кислорода [4,5].

Целью данной работы являлось исследование возможности легирования бором слоев SiGe до высоких концентраций при низкотемпературном ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) выращивании их сублимацией кремния в среде германа.

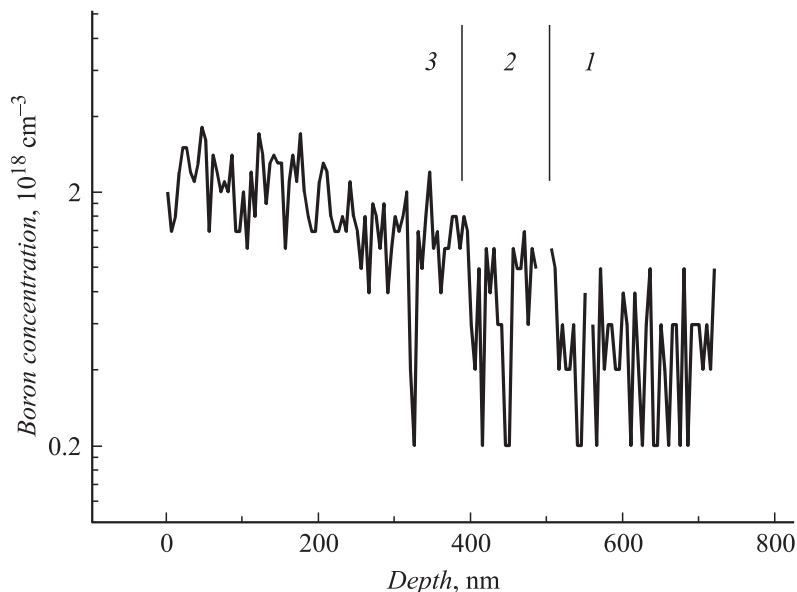
Гетероструктуры  $Si_{1-x}Ge_x/Si(100)$  были выращены в установке сублимационной МЛЭ Si [6]. Подложки Si (100) размером  $7.5 \times 1.0 \times 0.05$  см после химической обработки были помещены в установку МЛЭ и отожжены *in situ* при  $11250^\circ\text{C}$  в течение 10 min путем резистивного нагрева для удаления с поверхности слоя оксида и достижения атомарно-чистой поверхности. Температура подложки и источников была измерена с использованием оптического пирометра. Источники паров Si и B вырезали в виде брусков прямоугольной формы из монокристаллов Si, легированных этой примесью до разного уровня. Температура источников в процессе осаждения слоев Si составляла  $\sim 1380^\circ\text{C}$ , что обеспечивало скорость роста  $\sim 5 \text{ \AA/s}$ .

Поток атомов Ge формировали за счет разложения германа ( $\text{GeH}_4$ ) чистой N5, вводимого в камеру роста до определенного давления ( $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$  Torr). Температура источника паров Si при осаждении слоев твердого раствора  $Si_{1-x}Ge_x$  была  $\sim 1300^\circ\text{C}$ , что обеспечивало скорость роста  $2 \text{ \AA/s}$ . При осаждении слоев Si температура источника повышалась до  $\sim 1380^\circ\text{C}$ .

Проведенные ранее [7] исследования процесса испарения бора из Si источника показали, что на начальной стадии наблюдается нестационарное испарение: в начальный период сублимации поток примеси менее интенсивный, чем при последующем испарении, и в дальнейшем поток атомов бора устанавливается постоянным. Время стабилизации потока бора из слаболегированного источника — 8 h, и с ростом концентрации оно возрастает.

Исследованию закономерностей переноса легирующей примеси из сублимирующего источника кремния в растущий эпитаксиальный слой посвящен ряд работ [8,9]. Установлено, что атомы бора захватываются растущим слоем полностью. Коэффициент переноса бора не зависит от температуры подложки и изменяется от 1 до 0.4 по мере увеличения концентрации бора в источнике.

Поскольку ранее [8,9] перенос атомов бора из кремниевого сублимирующего источника в эпитаксиальный слой был исследован для роста слоев Si на подложках кремния с ориентацией плоскости (110)



**Рис. 1.** ВИМС-профиль распределения концентрации бора в однослойной структуре  $p^{++}/\text{Si}(100)$ .

и с использованием лишь электрофизических методов определения концентрации носителей заряда, то первоначально нами был исследован процесс легирования слоев  $\text{Si}(100)$  с использованием метода вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС).

Установлено, что коэффициент переноса бора равен единице при осаждении из высокоомных источников с концентрацией бора  $N_B \leq 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и достигает только 0.4 для источников с концентрацией бора  $N_B \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , что согласуется с данными работы [9].

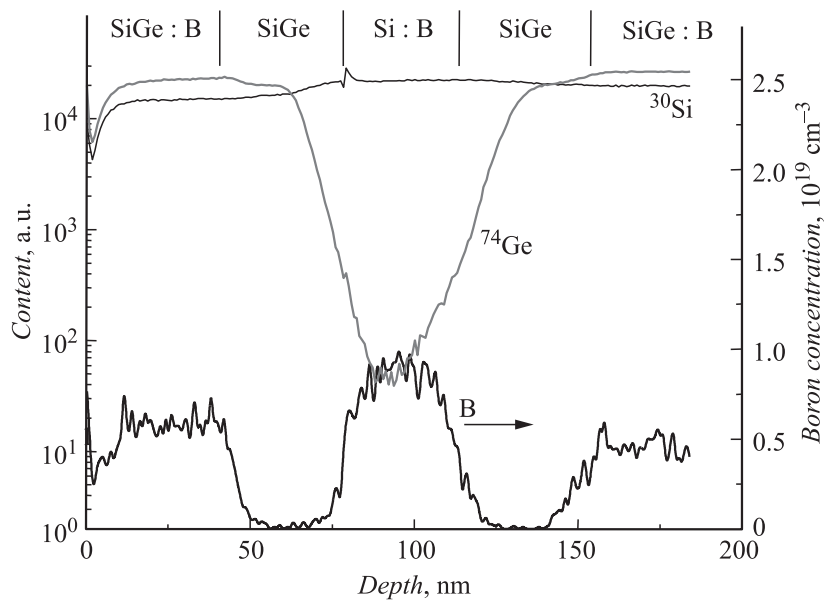
На рис. 1 приведено измеренное методом ВИМС распределение концентрации атомов бора в слое Si, выращенном сублимацией кремния с  $N_B = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Источник предварительно отжигался лишь 0.5 h при  $T = 1350^\circ\text{C}$ . Подложка  $\text{Si}(100)$  была легирована бором до  $N_B = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Из рисунка видно, что в подложке (область 1) концентрация бора распределена почти на постоянном уровне  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , в приповерхностной области подложки (область 2) она

SiGe : B	100 nm
SiGe	30 nm
Si : B	25 nm
SiGe	30 nm
SiGe : B	300 nm
<i>p</i> -Si	100 nm
Substrate <i>p</i> -Si (100)	

**Рис. 2.** Схематическое изображение сечения гетероструктуры SiGe/Si(100).

начинает повышаться за счет накопления бора при отжиге. Вследствие того что энергия химической связи B–Si больше, чем Si–Si (68.7 и 56 kcal/mol) [10,11], и давление паров бора при испарении кремния очень низкое (соответственно  $10^{-8}$  и  $10^{-2}$  Torr при 1600 K [12]), то происходит накопление бора на поверхности кремниевого источника. В эпитаксиальном слое (область 3 на рис. 1) также наблюдается постепенный подъем концентрации бора по мере его наращивания, поскольку поток атомов бора еще не стабилизировался за короткое время отжига источника (30 min).

Появление такой особенности испарения бора из высоколегированных источников кремния можно было ожидать, принимая во внимание большое различие в скоростях испарения B и Si и высокую энергию связи этих элементов. Благодаря этому концентрация B вблизи поверхности высоколегированного кремния в процессе сублимации может достигать предела растворимости B в Si ( $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) [13]. Это неизбежно может привести к аномальному росту скорости диффузии B в Si, комплексообразованию и выделению B в новую фазу, изменению скорости испарения B [8]. Как следствие этого, может быть снижение коэффициента переноса бора из высоколегированного источника. Таким образом, выбирая соответственно легированные бором источники крем-



**Рис. 3.** ВМС-профиль распределения концентрации Si, Ge и B по толщине слоев в гетероструктуре с  $\delta$ -легированным слоем.

ния, можно было выращивать эпитаксиальные слои с концентрацией бора  $N_B = 5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

С целью выявления возможности выращивания легированных бором слоев твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  были выращены тестовые гетероструктуры. Схематическое изображение сечения тестовой структуры изображено на рис. 2. Температура подложки в процессе роста слоев SiC составляла  $\sim 500^\circ\text{C}$ , давление германа в камере роста варьировали в пределах  $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ . При этом концентрация Ge в слоях SiGe по данным метода рентгеновской дифракции составляла 12–20 at.%. Источником паров кремния и бора был выбран кремний с концентрацией бора  $N_B = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , отожженный в течение 5 h при температуре  $1350^\circ\text{C}$ . Распределение концентраций кремния, германия и бора в гетероструктуре, измеренных методом ВМС, приведено на

рис. 3. Видно, что  $\delta$ -легированный слой отчетливо наблюдается на ВИМС-профиле. Концентрация бора в нем составляет  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , что хорошо согласуется с результатами исследования по переносу бора из кремниевого сублимирующего источника в слой [8]. Профили концентраций Si, Ge и В достаточно резкие на границе слоев. Это указывает на отсутствие поверхностной сегрегации атомов бора и германия.

Объяснение такого распределения атомов бора и германия в гетероструктурах мы связываем с наличием атомов водорода на поверхности роста. Они образуются за счет разложения германа на нагретом кремнии. При данной температуре роста слоев атомы водорода пассивируют поверхность роста и, выступая в роли сурфактанта, способствуют более интенсивному захвату атомов Ge и В растущим слоем. В результате гетерограницы являются достаточно резкими, что позволяет выращивать структуры с узкими  $\delta$ -легированными атомами бора слоями.

Такие гетероструктуры с селективно легированным бором слоями были использованы нами при исследовании особенностей транспорта в структурах с туннельно-прозрачным барьером [14].

В заключение показано, что сублимацией кремниевого легированного бором источника в среде германа можно выращивать при низких температурах ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) гетероструктуры  $Si_{1-x}Ge_x : B/Si (100)$  с резкими профилями легирования. Источник кремния, легированный бором, работает при температуре ниже температуры плавления кремния. Максимальная концентрация бора в слоях составляла  $N_B = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Метод достаточно недорогой и простой.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы (госконтракты № П341 и П-1432).

## Список литературы

- [1] Kubiak R.A.A., Leong W.Y., Parker E.H.C. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 878.
- [2] Ostrom R.M., Allen F.G. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 221.
- [3] Несмеянов А.Н. // Давление паров химических элементов. М.: АН СССР, 1961. 396 с.
- [4] E. de Fresart, Rhee S.S., Wang K.L. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. P. 847.
- [5] Tatsumi T., Hirayama H., Aizaki N. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1234.

- [6] Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 7.
- [7] Bennet R.J., Parish C. // Solid-State Electron. 1973. V. 16. N 4. P. 497–501.
- [8] Овсянников М.И., Логинова Р.Г., Рубцова Р.А. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 6. С. 1261.
- [9] Толомасов В.А., Васькин В.В., Овсянников М.И. и др. // ФТП. 1981. Т. 15. С. 104.
- [10] Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону: Справочник / Под ред. Р.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 127 с.
- [11] Коттрелл Т. Прочность химических связей. М.: Иностран. литература, 1956. 281 с.
- [12] Таблица физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- [13] Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 371 с.
- [14] Жукавин Р.Х., Бекин Н.А., Шастин В.Н. и др. // Труды XIV Междунар. симпозиума „Нанопизика и наноэлектроника“. 15–19 марта 2010, Нижний Новгород, Россия. Т. 2. С. 445.