

## Особенности легирования сурьмой в процессе ионно-лучевой кристаллизации кремния

© А.С. Пашченко\*, С.Н. Чеботарев\*, Л.С. Лунин\*, В.А. Ирха<sup>+</sup>

\* Южный научный центр Российской академии наук,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>+</sup> ООО СКТБ „ИНВЕРСИЯ“,  
344000 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: as.pashchenko@gmail.com

(Получена 8 сентября 2015 г. Принята к печати 16 сентября 2015 г.)

Предложен способ легирования в процессе роста тонких пленок ионно-лучевой кристаллизацией. На примере Si и Sb показана возможность управляемого легирования полупроводников в процессе ионно-лучевой кристаллизации. Получена калибровочная температурная зависимость скорости потока паров сурьмы в диапазоне 150–400°C. Установлено, что повышение температуры испарителя больше 200°C приводит к накоплению примеси в направлении роста слоя. Выращены слои кремния, легированные сурьмой до концентрации  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Показано, что эффективность активации сурьмы в кремнии с увеличением температуры испарителя нелинейно уменьшается с  $\sim 10^0$  до  $\sim 10^{-3}$ .

### 1. Введение

Методы ионного распыления материалов занимают существенную роль в технологии полупроводниковых материалов [1]. Известны их применения для проведения селективного травления образцов [2], ионной очистки подложек [3], осаждения изолирующих и пассивирующих покрытий [4], а также металлических контактов [5]. Эти методы применяются для изготовления активных слоев фотодетекторов и фотовольтаических устройств [6]. Известны работы по использованию метода ионного распыления соединений групп III–V [7,8] и II–VI [9,10] Периодической таблицы химических элементов.

В данной работе рассматривается один из вариантов таких методов — ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК). Ранее нами сообщалось о выращивании методом ионно-лучевой кристаллизации слоев кремния [11], а также наноразмерных гетероструктур в системах InAs/GaAs [12–17] и Ge/Si [18,19]. Традиционно ИЛК полупроводниковых материалов осуществляется одним ионным источником. Такое аппаратное оформление метода вводит ограничения на проведение контролируемого легирования в процессе роста слоев для создания приборных структур. В настоящее время существует очень мало работ по контролируемому легированию в процессе ионно-лучевой кристаллизации или ионно-лучевого осаждения, хотя этот метод имеет существенные преимущества перед многими методами роста из газовой фазы, так как позволяет управлять энергией распыляемых атомарных потоков и их взаимодействием с поверхностью роста. Известны два способа легирования в условиях ИЛК: 1) из дополнительного газового источника [20]; 2) с использованием твердотельного источника [21]. Оба способа описаны для бинарного соединения GaAs. В качестве легирующих примесей использованы сера и олово соответственно. Для по-

лучения легированных эпитаксиальных слоев Si и Ge в работах [22,23] распылялись подложки с известной концентрацией примесей. Характерной особенностью этих экспериментов является использование высоких температур эпитаксии (650–800°C), больших энергий распыляющих ионов Ar<sup>+</sup> (1–10 кэВ) и отсутствие данных о плотности ионного тока [24]. Такие результаты вызывают сильные сомнения. Первая причина заключается главным образом в целесообразности такого процесса. Вторая обусловлена тем, что при высоких температурах подложки значительно усиливаются процессы на поверхности роста: 1) сегрегация — накопление примеси на поверхности роста; 2) ее неравномерное распределение по этой поверхности, например, агрегация за счет поверхностной диффузии; 3) десорбция ростовых компонентов с подложки. Большие энергии распыляющих ионов пригодны лишь для получения толстых слоев (> 1 мкм) и не способствуют получению тонких слоев (< 1 мкм) с резкими профилями легирования.

Цель настоящей работы — разработка способа легирования в процессе роста тонких пленок кремния ионно-лучевой кристаллизацией и исследование профилей распределения сурьмы в кремнии.

### 2. Методика эксперимента

Выращивание эпитаксиальных слоев кремния осуществлялось в однокамерной вакуумной установке с источником ионов Кауфмана. Вакуум в камере создавался турбомолекулярным насосом до  $10^{-6}$  Па. После включения ионного источника давление в камере не превышало  $10^{-5}$  Па. Важной задачей при разработке способа легирования в условиях ИЛК стало получение раздельных потоков примеси и основного вещества. Такое разделение позволяет повысить контроль над процессом легирования. За основу нами взят метод

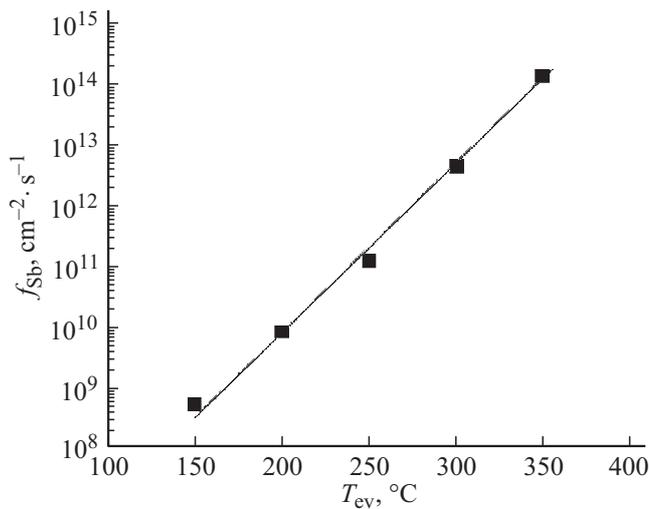


Рис. 1. Результаты калибровки графитового испарителя по температуре.

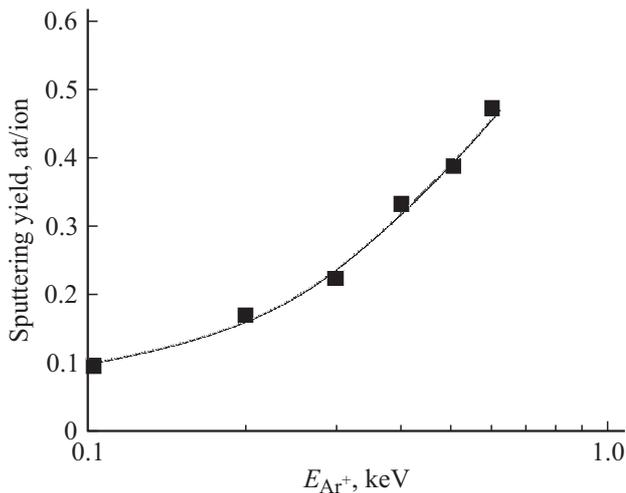


Рис. 2. Результаты калибровки ионного источника по энергии.

легирования из твердотельного источника. Отличительной его особенностью от описанного в работе [21] является отсутствие второго ионного источника. Вместо него предложено использовать резистивный испаритель. С этой целью вакуумная камера была оснащена графитовым испарителем в виде ячейки диаметром 10 мм. Использование такой формы испарителя не нарушает косинусоидального закона испарения вещества [25]. Твердотельный источник сурьмы марки 7N использован в качестве легирующей примеси. Калибровка потока паров Sb была проведена в диапазоне температур 100–400°C измерением толщины осажденных пленок на сапфировые подложки с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200. Температурная зависимость скорости испарения Sb приведена на рис. 1.

В эксперименте по легированию слоев Si температура испарителя варьировалась в интервале 150–300°C.

Выбор температурного диапазона сделан с целью достижения баланса скоростей ростовых компонентов, чтобы поток сурьмы не превышал потока кремния.

Для определения энергетической зависимости коэффициента распыления кремния ионный источник калибровался по методике работы [11]. Результаты калибровки представлены на рис. 2.

Мишенью для распыления была выбрана высокоомная ( $2 \text{ кОм} \cdot \text{см}$ ) пластина Si (100), полученная методом Чохральского. Подложкой служила кремниевая пластина с кристаллографической ориентацией (100) и диаметром 60 мм. В процессе ИЛК ее температура составляла 550°C. Скорость потока аргона  $6 \text{ см}^3/\text{с}$  при ускоряющем напряжении пучка 300 В и напряжении на сетке 60 В обеспечивает плотность тока ионов на уровне  $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ А}/\text{см}^2$ . Диаметр пучка в плоскости мишени составлял 4 см. Установленные параметры ионного источника создают поток  $f_{\text{Si}} \approx 5.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , что соответствует скорости его осаждения 0.35 мс/с. Температурный режим выбран с целью увеличения коэффициента прилипания Sb и снижения ее десорбции в процессе роста [26–28]. Толщина легированных слоев составляла  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Профили концентрации примеси измерялись методом вольт-фарядных (C–V) характеристик. Барьер Шоттки формировался ртутным зондом MDC-802B на кремниевой подложке. Получение характеристик выполнялось при комнатной температуре и частоте сигнала 1 МГц. Запись данных осуществлялась измерителем иммитанса E7-20. Для определения распределения примеси по глубине слоя экспериментальные образцы подвергались послойному химическому травлению.

### 3. Результаты и их обсуждение

На первой стадии исследований была установлена концентрация собственных носителей в слое кремния. Для этого был выращен нелегированный слой Si и измерена его концентрация собственных носителей заряда. По данным C–V-характеристик установлено, что нелегированный слой кремния обладает *p*-типом проводимости и имеет среднюю концентрацию собственных носителей заряда  $2.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3). Проводимость *p*-типа, вероятно, обусловлена наличием фоновых примесей в нелегированной кремниевой мишени, главным образом бора. Известно, что коэффициент распределения В в Si близок к единице, что является препятствием для его глубокой очистки в методах вытягивания из расплава. Измеренный профиль концентрации достаточно однороден по глубине.

Для определения степени легирования сурьмой процесс осуществлялся при отношении потоков кремния и примеси  $R_{\text{Si/Sb}}$  в диапазоне  $10^6$ – $10^1$ . В соответствии с калибровочной зависимостью (рис. 1) температура источника варьировалась в пределах 150–350°C. При температуре испарителя 150°C и соотношении потоков

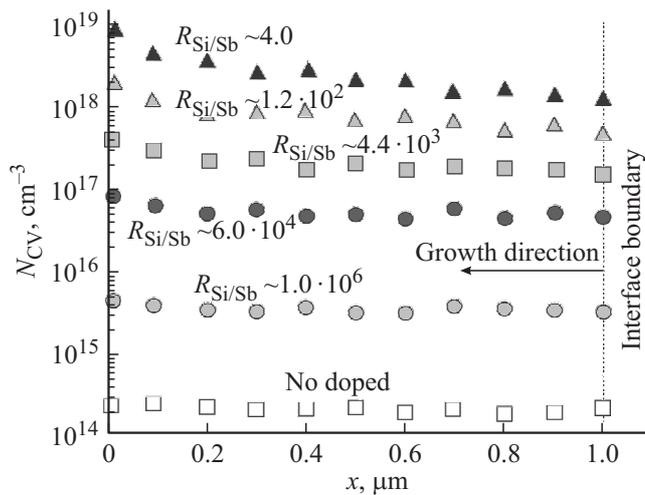


Рис. 3. Профили концентрации носителей заряда при различных температурах испарителя Sb.

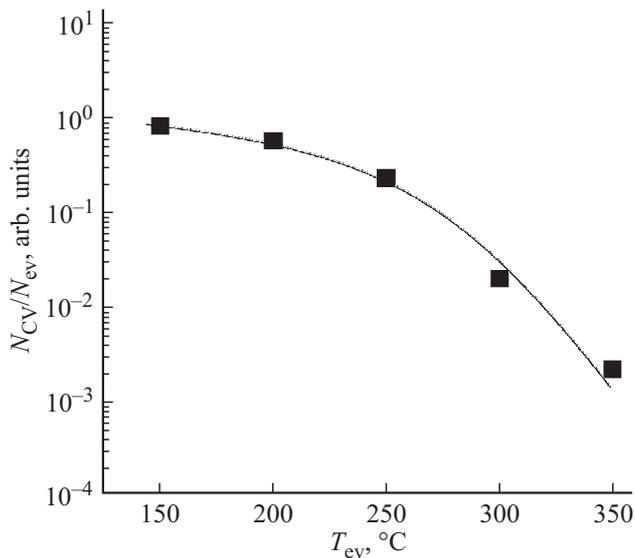


Рис. 4. Зависимость концентрации активной примеси от температуры испарителя.

$R_{Si/Sb} \sim 1.0 \cdot 10^6$  проведено легирование. С–V-измерения показали изменение  $p$ -типа проводимости слоя на  $n$ -тип. Средняя концентрация носителей заряда в слое кремния составила  $4.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Как видно из рис. 3, по всей глубине слоя наблюдается однородное распределение примеси. Повышение температуры испарителя до  $200^\circ\text{C}$  при  $R_{Si/Sb} \sim 6.0 \cdot 10^4$  позволило увеличить среднюю концентрацию носителей до  $5.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При температуре испарителя  $250^\circ\text{C}$  и  $R_{Si/Sb} \sim 4.4 \cdot 10^3$  был получен профиль легирования, который показывает некоторое увеличение концентрации примеси в направлении роста. При температурах испарителя  $300$  и  $350^\circ\text{C}$  профиль концентрации имеет сильную неоднородность по глубине и наблюдается явно выраженный эффект накопления примеси в направлении роста.

Увеличение концентрации примеси в направлении роста может быть объяснено следующим образом (см. рис. 3). При постоянных скорости потока кремния и температуры подложки коэффициент объемной диффузии сурьмы не меняется. Уменьшение отношения потоков  $R_{Si/Sb}$  приводит к избыткам Sb на поверхности растущего слоя кремния. Скорость объемной диффузии сурьмы становится меньше скорости роста слоя Si, что приводит к увеличению ее концентрации в каждом монослое. Переход к режиму накопления примеси происходит при  $T > 200^\circ\text{C}$ , когда  $R_{Si/Sb} < 10^3$ . Однако отметим, что эффект этот проявляется слабо. Колебания концентрации носителей заряда происходят в пределах одного порядка величины.

Было проведено исследование зависимости активации сурьмы в кремнии от температуры испарителя. Постростовой отжиг экспериментальных образцов не проводился. Эффективность активации оценивался как отношение измеренной концентрации носителей заряда  $N_{CV}$  к количеству испаряемых атомов Sb в пересчете на их объемную концентрацию  $N_{ev}$ , если бы все они были захвачены растущим слоем. Введение параметра  $N_{CV}/N_{ev}$  позволяет определить влияние температуры испарителя на электрическую активацию Sb при постоянных температуре подложки и скорости роста слоя кремния. На рис. 4 показано, что с увеличением температуры испарителя наблюдается нелинейный спад зависимости. Отметим, что используемый способ измерения концентрации носителей  $N_{CV}$  дает информацию лишь об атомах примеси, которые были захвачены поверхностью растущего слоя и посредством диффузии перешли в его объем. В выбранном интервале температур  $150\text{--}350^\circ\text{C}$  концентрация испаренных атомов сурьмы изменялась в пределах  $10^{15}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Очевидно, что не все испаренные атомы Sb встраиваются в объем слоя или захватываются поверхностью Si (рис. 3). Во-первых, это может быть обусловлено увеличением кинетической энергии атомов Sb при повышении температуры испарителя. Одновременно с этим возрастает скорость потока сурьмы. Этот процесс стимулирует радиационные эффекты на поверхности слоя кремния: выбивание уже встроенного в ступеньку растущего слоя атома примеси; отражение атома Sb от поверхности из-за избытка кинетической энергии. Во-вторых, это может быть связано с возрастанием вероятности захвата примесных атомов дефектами слоя в процессе роста. В результате чего эта доля примеси не может быть активирована.

#### 4. Заключение

Разработан способ управляемого легирования из твердотельного источника в процессе ионно-лучевой кристаллизации. Методом С–V-характеристик определены профили концентрации носителей заряда в слоях Si, легированных Sb. Максимальная концентрация легирования составила  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Установлено, что уменьшение

отношения потоков  $R_{\text{Si/Sb}}$  сопровождается образованием избытка Sb на поверхности растущего слоя, что приводит к неравномерным профилям легирования. Однако этот эффект проявляется слабо, так как колебания концентрации носителей заряда происходят в пределах одного порядка величины. Показано, что повышение температуры испарителя от 150 до 350°C сопровождается нелинейным снижением эффективности активации сурьмы с  $\sim 10^0$  до  $\sim 10^{-3}$ . С одной стороны, такое поведение характеризуется увеличением радиационных эффектов на поверхности роста из-за повышения кинетической энергии испаряемых атомов Sb. С другой — захватом доли примеси дефектами растущего слоя. Детальное выявление этих физических механизмов и приоритетности их влияния на поведение и электрофизические свойства Sb в кремнии при ИЛК требует дальнейших исследований. В будущем полученные результаты будут использованы при апробации в бинарных системах GaAs и InAs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ (соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0033, уникальный идентификатор RFMEFI57614X0033), а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60127 мол\_а\_дк.

## Список литературы

- [1] K. Seshan. *Handbook of thin film deposition*. (William Andrew, 2012).
- [2] D.W. Reagor, V.Y. Butko. *Nature Materials*, **4**, 593 (2005).
- [3] N. Razek, A. Schindler, B. Rauschenbach. *Vacuum*, **81**, 974 (2007).
- [4] W.J. Kim, W.H. Koo, S.J. Jo, C.S. Kim, H.K. Baik. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23** (6), 2357 (2005).
- [5] J.J. Ke, K.T. Tsai, Y.A. Dai, J.H. He. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 053503 (2012).
- [6] K. Wang, Y. Vygranenko, A. Nathan. *Thin Sol. Films*, **516**, 1640 (2008).
- [7] J. Szezyrbowski, A. Czaplá, M. Jachimovski. *Thin Sol. Films*, **42** (2), 193 (1977).
- [8] И.А. Сысоев, М.Л. Лунина, Д.Л. Алфимова, А.В. Благин, Д.А. Гусев, Б.М. Середин. *Неорг. матер.*, **50** (3), 237 (2014).
- [9] M. Takeuchi, Y. Sakagawa, H. Nagasaka. *Thin Sol. Films*, **33** (1), 89 (1976).
- [10] A. Zozime, G. Cohen-Solal, F. Bailly. *Thin Sol. Films*, **70** (1), 139 (1980).
- [11] Л.С. Лунин, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко, Л.Н. Болобонова. *Неорг. матер.*, **48** (5), 517 (2012).
- [12] Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.П. Алфимова, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко. *Неорг. матер.*, **47** (8), 907 (2011).
- [13] Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **58** (6), (2011).
- [14] А.С. Пашченко, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин. *Неорг. матер.*, **51** (3), 243 (2015).
- [15] Л.С. Лунин, А.С. Пашченко. *ЖТФ*, **81**, (9), 71 (2011).
- [16] С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко, А. Williamson, Л.С. Лунин, В.А. Ирха, В.А. Гамидов. *Письма ЖТФ*, **41** (13), 102 (2015).
- [17] Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко. *Вестн. ЮНЦ РАН*, **6** (4), 46 (2010).
- [18] С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко, Л.С. Лунин, В.А. Ирха. *Письма ЖТФ*, **39** (16), 30 (2013).
- [19] Л.С. Лунин, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко. *Неорг. матер.*, **49** (5), 457 (2013).
- [20] J.E. Greene. *Critical Reviews in Sol. St. and Mater. Sci.*, **11** (3), 189 (1983).
- [21] J.E. Greene, S.A. Barnett, K.C. Cadien, M.A. Ray. *J. Cryst. Growth*, **56** (2), 389 (1982).
- [22] H.J. Hinnenberg, M. Weidner, G. Hect, C. Weissmantel. *Thin Sol. Films*, **33** (1), 29 (1976).
- [23] J.T. Khan. *J. Appl. Phys.*, **44** (1), 14 (1973).
- [24] G.A. Unvala, K. Pearman. *J. Mater. Sci.* **5** (11), 1016 (1970).
- [25] *Технология тонких пленок (справочник)*, под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. (Нью-Йорк. 1970). Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т. 1. (М., Сов. радио, 1977).
- [26] A.J. Noreika, M.H. Francombe. *J. Appl. Phys.*, **52** (12), 7416 (1981).
- [27] J.J. Harris. *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.*, **4**, 93 (1993).
- [28] H.-J. Gossmann, E.F. Schubert. *Critical Reviews in Sol. St. and Mater. Sci.*, **18** (1), 1 (1993).

Редактор А.Н. Смирнов

## Features the doping antimony during the ion-beam crystallization of silicon

A.S. Pashchenko\*, S.N. Chebotarev\*, L.S. Lunin\*, V.A. Irkha<sup>+</sup>

\* Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 344006 Rostov-on-Don, Russia  
<sup>+</sup> LLC SDTD „INVERSION“, 344000 Rostov-on-Don, Russia

**Abstract** The method of doping during the growth of thin films by ion crystallization is proposed. The possibility of control the doping of semiconductors during ion-beam crystallization, for example Si and Sb, is shown. The calibrated temperature dependence of the flow rate the vapor of antimony in the range of 150–400°C was obtained. It is found that increasing the temperature of the evaporator is more than 200°C leads to the accumulation of impurities in the growth direction of the layer. The silicon layers doped with antimony to a concentration of  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  were grown. It has been shown that activation of antimony in silicon with increase the evaporator temperature decreases nonlinearly with  $\sim 10^0$  to  $\sim 10^{-3}$ .