Влияние отжига на свойства слоев Ge:Sb/Si(001) с концентрацией сурьмы выше уровня ее равновесной растворимости в германии

© Д.В. Юрасов, Н.А. Байдакова, М.Н. Дроздов, Е.Е. Морозова, М.А. Калинников, А.В. Новиков

Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603087 Нижегородская обл., Россия E-mail: Inquisitor@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 25 февраля 2019 г. В окончательной редакции 5 марта 2019 г. Принята к публикации 5 марта 2019 г.

Исследовано влияние быстрого термического отжига на электрические и излучательные свойства эпитаксиальных слоев Ge:Sb/Si(001) с концентрацией сурьмы существенно выше уровня ее равновесной растворимости в германии. За счет использования прецизионного химического травления Ge исследованы локальные изменения электрических и излучательных свойств *n*-Ge/Si(001) по толщине структуры. Показано, что при относительно низких ($\leq 500^{\circ}$ C) температурах отжига изменение свойств таких слоев (уменьшение концентрации электронов и интенсивности сигнала фотолюминесценции) происходит при отсутствии заметного диффузионного перераспределения атомов примеси. Для относительно высоких ($\geq 700^{\circ}$ C) температур отжига изменения электрических и излучательных свойств слоев Ge:Sb вызваны существенным перераспределением Sb в результате ее объемной диффузии и десорбции с поверхности. В частности, диффузия Sb приводит к формированию легированных слоев в изначально нелегированных частях исследованных структуры и ее сигнал фотолюминесценции.

Ключевые слова: SiGe-структуры, молекулярно-пучковая эпитаксия, примеси, отжиг.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47864.9091

1. Введение

В последнее десятилетие кремниевая интегральная технология сталкивается с существенными трудностями по увеличению быстродействия электронных компонентов ввиду того, что классический способ решения этой задачи за счет масштабирования размеров отдельных элементов сталкивается с серьезными физическими и технологическими ограничениями. В силу этого одна из перспектив развития интегральной технологии видится в использовании новых материалов и модификации свойств уже существующих с целью улучшения их характеристик, необходимых для реализации конкретных устройств. Одним из примеров данного подхода является возросший в последние годы интерес к использованию германия для повышения быстродействия транзисторов и в качестве активной среды для оптоэлектронных и плазмонных устройств [1-5]. Для различных приложений, в частности, требуется получение слоев Ge на кремнии с высокими уровнями легирования донорными примесями (в диапазоне 10¹⁹-10²⁰ см⁻³). Однако формирование слоев Ge с такими концентрациями электрически активных доноров сталкивается с рядом трудностей, вызванных низкой (на уровне $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ [6]) равновесной растворимостью наиболее широко используемых донорных примесей, сильно выраженным эффектом сегрегации доноров при эпитаксиальном росте [7-10], а также заметной объемной диффузией доноров в Ge [6]. Все эти факторы, в той или иной степени, вынуждают использовать на определенных этапах формирования легированных слоев Ge пониженные температуры и(или) неравновесные методики роста для достижения сверхвысоких концентраций электрически активной примеси [10-14]. В результате могут быть получены метастабильные слои n-Ge/Si с концентрациями электрически активных доноров, на порядок превышающими их равновесную растворимость в Ge [12-15]. Однако использование низких температур при росте совместно со сверхвысокой концентрацией примеси может приводить к снижению кристаллического качества выращенных структур. Одним из широко распространенных способов снижения плотности дефектов в структурах, а также электрической активации внедренных примесей является термический отжиг. Для структур на основе сильно легированного n-Ge, сформированного на подложках Si, в литературе было опубликовано несколько работ разных групп авторов по влиянию различных типов отжига на электрические и оптические свойства подобных слоев [16-19], однако полученные результаты во многом противоречили друг другу. Отчасти это может быть объяснено различиями как в условиях формирования и параметрах самих структур (температура роста, толщина и уровень легирования слоев), так и в условиях их отжига. Авторами данной работы были недавно опубликованы результаты исследований влияния быстрого термического отжига на излучательные и электрофизические свойства слоев Ge/Si(001), легированных Sb до различных концентраций, в том числе до концентраций, значительно превышающих равновесную растворимость сурьмы в Ge [20]. Было выявлено различное влияние отжига на излучательные свойства слоев Ge:Sb/Si(001) в зависимости от концентрации примеси [20]. Однако в работе [20] для исследования излучательных и транспортных свойств отожженных структур использовались интегральные методики, что позволило получить характеристики, усредненные по толщине образца. В настоящей работе приведены результаты детальных исследований влияния термического отжига на перераспределение примеси и связанные с этим локальные изменения электрических и люминесцентных свойств слоев Ge:Sb/Si(001) по толщине структуры.

2. Методика эксперимента

Исследуемая структура Ge: Sb/Si(001) была выращена методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber SIVA-21. Испарение Si осуществляли с помощью электронно-лучевого испарителя (ЭЛИ), тогда как для Ge использовался как ЭЛИ, так и специализированная эффузионная ячейка. При испарении Ge из ЭЛИ использовался Si тигель. В результате небольшого нагрева Si тигля при высоких скоростях испарения Ge слои германия, выращенные из ЭЛИ, содержат малую долю Si (< 1.5%). Испарение Ge из ЭЛИ использовалось при формировании релаксированного Ge буфера, когда необходима высокая скорость роста. Для формирования легированного слоя Ge применялась эффузионная ячейка, которая обеспечивала отсутствие Si в формируемом слое и высокую стабильность потока Ge, что позволяло также улучшить однородность легирования по толщине структуры. В качестве донорной примеси использовалась сурьма, которая испарялась из стандартной эффузионной ячейки. Контроль скоростей осаждения Si и Ge осуществлялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра и, независимо от него, с помощью кварцевых датчиков измерения толщины. Температура роста контролировалась по показаниям специализированного пирометра IMPAC IS-12, а также с помощью откалиброванной термопары [21].

Схема исходной структуры для исследования представлена на рис. 1. Релаксированный Ge буферный слой был сформирован по известному методу "двухтемпературного роста" с последующим циклическим отжигом непосредственно в ростовой камере [22–24]. Толщина Ge-буфера была ~ 600 нм, а плотность прорастающих дефектов в нем на уровне $5 \cdot 10^7$ см⁻². На данном буфере при достаточно низкой температуре (~ 250°C) выращивался слой Ge:Sb толщиной 340 нм. Низкая температура роста необходима для уменьшения влияния сегрегации на распределение примеси и для получения высокого уровня легирования. Для получения резкого профиля распределения Sb использовалась ранее развитая авторами методика [10].

Выращенная структура была разрезана на несколько частей, которые затем подвергались быстрому термиче-



Рис. 1. Схема исследуемой структуры.

скому отжигу в атмосфере азота при различных температурах в диапазоне $300-800^{\circ}$ С. Нагрев при отжиге происходил со скоростью $30-40^{\circ}$ С/с. По достижении заданной температуры нагрев сразу отключался, что позволяло уменьшить длительность выдержки при выбранной температуре отжига до нескольких секунд.

Характеризация выращенной структуры и отожженных образцов осуществлялась с помощью вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС, установка TOF.SIMS-5), измерений эффекта Холла и фотолюминесценции (ФЛ). Для измерений спектров ФЛ использовалась система, состоящая из источника оптической накачки (длина волны возбуждения $\lambda = 808$ нм), решеточного монохроматора Acton 2300i и детектора OMA-V на основе линейки фотодиодов InGaAs. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

Распределение концентрации Sb по глубине в структуре до и после отжига было определено с помощью метода ВИМС, а для аналогичной оценки распределения носителей заряда использовалось прецизионное удаление части слоя Ge:Sb в растворе HF: $H_2O_2: H_2O = 1:1:125$. Время травления подбиралось так, чтобы на каждом шаге травления удалялось 100 ± 10 нм легированного слоя Ge. После каждого шага травления на образцах производились измерения эффекта Холла и спектров ФЛ. Разность измеренных значений слоевой концентрации носителей, определенной из холловских измерений до и после травления, позволяли оценить среднюю концентрацию электронов в стравленном слое. Таким образом, было получено распределение концентрации электронов по глубине с шагом ~ 100 нм. Измерения ФЛ после каждого шага травления позволили выявить вклад различных областей исследуемой структуры в общий сигнал фотолюминесценции.

3. Результаты и их обсуждение

Исследования выращенной, неотожженной структуры *n*-Ge/Si(001) показали, что распределение Sb бы-



Рис. 2. Спектры ФЛ при 300 К для образца, отожженного при 300°С (*a*) и при 800°С (*b*). Условные единицы интенсивности ФЛ для обеих частей одинаковы. Для части (*a*) цифры обозначают следующее: *I* — образец до травления, *2* — после одного травления (удалено 100 нм слоя Ge:Sb), *3* — после двух травлений (удалено 200 нм). Для части (*b*) цифры обозначают: *I* — образец до травления, *2* — после одного травления (удалено 100 нм), *3* — после четырех травлений (удалено 400 нм).

ло однородным по всей толщине легированного слоя, атомная концентрация Sb составляла 2 · 10²⁰ см⁻³, а ее электрическая активация была на уровне 55% [20]. В спектре ФЛ данной структуры наблюдался сигнал от прямых межзонных переходов в слое *n*-Ge, сдвинутый относительно энергии прямого перехода в нелегированном Ge в область меньших энергий из-за эффекта перенормировки запрещенной зоны при сильном легировании (в англоязычной литературе — эффект "band gap narrowing") [25]. Исходный сильно легированный слой Ge:Sb, осаждавшийся при пониженной температуре, являлся метастабильным, поскольку уровень атомной концентрации примеси в нем более чем на порядок превышал максимальную равновесную растворимость Sb в Ge. В связи с этим влияние отжига на свойства таких слоев может заключаться не только в перераспределении атомов примеси из-за объемной диффузии, но и приводить к изменению электрической активации внедренных атомов примеси, а также к образованию кластеров, содержащих примесь [26]. При определенных температурах отжига подобных метастабильных слоев могут проявляться все вышеперечисленные эффекты, что приведет к сложному характеру влияния отжига на физические свойства слоев n-Ge.

Полученные в настоящей работе результаты позволили выделить два температурных диапазона быстрого термического отжига (при фиксированной его длительности), при которых влияние отжига на электрические и оптические свойства слоев Ge:Sb оказывается различным. К первому диапазону можно отнести относительно низкие температуры отжига (300–500°С), тогда как ко второму — относительно высокие температуры (≥ 700 °С). Для первого, "низкотемпературного", диапазона исследование распределения атомной концентрации методом ВИМС показало отсутствие скольконибудь значительного перераспределения атомов примеси, что свидетельствует о том, что при используемых условиях при температурах отжига < 500°C объемная диффузия атомов Sb незначительна. Однако измерение эффекта Холла до и после отжига показало падение концентрации электрически активной примеси с ростом температуры отжига с исходных $\sim 10^{20}\,{
m cm^{-3}}$ до значений $6.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Кроме того, измерения ФЛ выявили снижение интенсивности сигнала ФЛ после отжига, с ростом температуры отжига. Данный факт может быть объяснен формированием примесно-вакансионных кластеров [26], которые, с одной стороны, являются электрически неактивными, т.е. снижают общее количество электрически активных доноров, а с другой центрами безызлучательной рекомбинации, что приводит к снижению интенсивности сигнала ФЛ. Проведение измерений эффекта Холла после нескольких последовательных травлений, удалявших по ~ 100 нм Ge, показало равномерное распределение электронов в структуре после отжига при $T < 500^{\circ}$ С. Отсюда следует, что доля электрически активной примеси в результате отжига равномерно уменьшалась по всей толщине слоя Ge:Sb. Последовательные измерения ФЛ после стравливания части слоя Ge: Sb показали монотонное снижение интенсивности сигнала ФЛ при неизменном его спектральном положении (рис. 2, a). Таким образом, для относительно "низкотемпературного" отжига при отсутствии перераспределения атомов примеси наблюдается однородное по толщине изменение электрических и оптических свойств метастабильных слоев GeSb.

Для второго, "высокотемпературного" (≥ 700°С), диапазона отжига наблюдается более сложная картина. При данных температурах отжига, во-первых, уже происхо-

Рис. 3. Распределение атомов примеси и электронов по глубине для структур, отожженных при (*a*) — 700°С и (*b*) — 800°С. Для обеих частей рисунка цифры обозначают: *I* — распределение атомов Sb до отжига, *2* — распределение атомов Sb после отжига, *3* — распределение электронов (с шагом 100 нм) после отжига. На части (*b*) цифрой *4* обозначено распределение Si в структуре, полученное методом ВИМС.

дит заметное перераспределение атомов Sb в структуре вследствие ее объемной диффузии (рис. 3) [20]. Кроме того, после высокотемпературного отжига происходит и уменьшение общего количества примеси в структуре из-за ее десорбции с поверхности, отражением чего является уменьшение объемной концентрации примеси вблизи поверхности структуры (рис. 3). В результате этого ВИМС-измерения показывают существенно неоднородное распределение Sb в структурах, отожженных при 700 и 800°C (рис. 3). Однако последовательные измерения эффекта Холла после нескольких травлений, удалявших по 100 нм слоя Ge в этих образцах, показали значительно более однородное распределение электронов по толщине структуры по сравнению с распределением примеси (рис. 3). Выявленное существенное различие в распределении примеси и электронов связывается с сильной зависимостью электрической активации примеси от уровня превышения ее концентрации над уровнем, соответствующим ее равновесной растворимости. В результате в той части структуры, в которой концентрация Sb после отжига значительно превышает ее равновесную растворимость, образуется наибольшее число примесно-вакансионных кластеров и дефектов, что ведет к снижению доли электрически активной примеси. В частности, для образца, отожженного при 700°C (800°C), электрическая активация Sb в части слоя с максимальной концентрацией примеси (в области на расстоянии ~ 300 нм от поверхности) составляла всего 10-25% (10-20%). В той же части слоя, где концентрация примеси близка или меньше равновесной растворимости, ее активация выше. Такие области наблюдаются в изначально нелегированных частях структуры, в которые Sb диффундирует при отжиге (рис. 3). В этих областях доля электрической активной примеси в образце, отожженном при 700°С (800°С), увеличивается до 50% (40%) (рис. 3). Подобный менее ярко выраженный рост доли электрической активной примеси наблюдается у поверхности отожженных структур (на глубине 0–100 нм), где после отжига происходит уменьшение объемной концентрации Sb из-за ее диффузии к поверхности и десорбции с нее (рис. 3).

Выявленная неоднородная по толщине электрическая активация Sb хорошо коррелирует с результатами измерений ФЛ структуры, отожженной при 800°С, при ее последовательном травлении (рис. 2, b). В этой структуре, в отличие от структур, отожженных при низких $(\leq 500^{\circ}C)$ температурах, не наблюдается значительного снижения интенсивности сигнала ФЛ при травлении образца (рис. 2). Даже после 4 шагов травления, что соответствует полному удалению изначально легированного слоя Ge (в результате травления удалено ~ 400 нм Ge при исходной толщине Ge: Sb слоя 340 нм), не происходит сколь-либо значительного снижения интенсивности сигнала ФЛ (рис. 2). В то же время наблюдается сдвиг положения пика ФЛ в область больших энергий по мере травления структуры, отожженной при 800°С. В отожженной структуре до травления положение пика ФЛ смещено относительно прямой запрещенной зоны Ge (0.8 эВ при 300 К) в область меньших энергий из-за эффекта перенормировки запрещенной зоны. По мере удаления при травлении областей с высокой концентрацией Sb, все больший вклад в общий сигнал ФЛ вносят слабо легированные области буфера Ge, которые были нелегированными в исходной структуре, и примесь в которых появилась из-за ее объемной диффузии при отжиге. Для таких областей вклад эффекта перенормировки ширины запрещенной зоны в смещение пика ФЛ уменьшается, так как их степень легирования меньше.



Кроме того, в областях буфера Ge наблюдается наличие небольшой доли Si (рис. 3, b), вызванное диффузией Si из подложки в релаксированный буфер Ge при его отжиге, а также отмеченным выше наличием небольшой доли Si в слоях Ge, выращенных из ЭЛИ. Из-за наличия доли Si в этих областях Ge энергия прямого оптического перехода в них становится больше. В результате после удаления сильно легированных слоев пик ФЛ смещается в сторону больших энергий (рис. 2, b). Оба эти результата свидетельствуют о том, что значительный вклад в сигнал ФЛ образца, отожженного при 800°C, вносят области, которые не были легированными в исходной структуре.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при термическом отжиге сильно легированных слоев Ge *n*-типа могут происходить различные процессы, влияющие на электрические и оптические свойства таких слоев, которые имеют различные характерные температуры активации. При этом изменение электрических и оптических свойств таких метастабильных слоев может происходить и при номинальном отсутствии значительного диффузионного перераспределения атомов примеси по глубине структуры. Данный факт необходимо учитывать при использовании сильно легированных метастабильных слоев *n*-Ge для различных приложений.

4. Заключение

В работе исследовано влияние быстрого термического отжига при различных температурах на электрические и оптические свойства Ge:Sb слоев, сформированных методом МПЭ на подложках Si(001), с концентрацией примеси, значительно превышающей равновесную растворимость. Было обнаружено, что при относительно низких температурах отжига изменение электрических и оптических свойств подобных слоев может происходить и при отсутствии диффузионного перераспределения атомов примеси в структуре. Для более высоких температур было обнаружено, что значительная объемная диффузия Sb может приводить к формированию легированных областей в изначально нелегированных слоях, что также оказывает влияние на их транспортные и излучательные свойства. Выявлено, что при неоднородном распределении примеси по толщине структуры наблюдается существенная зависимость ее электрической активации от величины превышения объемной концентрации примеси над уровнем ее равновесной растворимости. Полученные результаты должны быть учтены при термообработке подобных метастабильных слоев после их формирования.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-72-10207) с использованием оборудования ЦКП "Физика и технология микро- и наноструктур".

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- M. Jamil, J. Mantey, E.U. Onyegam, G.D. Carpenter, E. Tutuc, S.K. Banerjee. IEEE Electron. Dev. Lett., 32, 1203 (2011).
- [2] R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg. Frontiers Mater., 2, 52 (2015).
- [3] S. Saito, A.Z. Al-Attili, K. Oda, Y. Ishikawa. Semicond. Sci. Technol., 31, 043002 (2016).
- [4] P. Boucaud, M. El Kurdi, A. Ghrib, M. Prost, M. de Kersauson, S. Sauvage, F. Aniel, X. Checoury, G. Beaudoin, L. Largeau, I. Sagnes, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski. Photon. Res., 1, 102 (2013).
- [5] L. Baldassarre, E. Sakat, J. Frigerio, A. Samarelli, K. Gallacher, E. Calandrini, G. Isella, D.J. Paul, M. Ortolani, P. Biagioni. Nano Lett., 15, 7225 (2015).
- [6] J. Vanhellemont, E. Simoen. Mater. Sci. Semicond. Proc., 15, 642 (2012).
- [7] M. Yamada, K. Sawano, M. Uematsu, K.M. Itoh. Appl. Phys. Lett., 107, 132101 (2015).
- [8] K. Nakagawa, N. Sugii, S. Yamaguchi, M. Miyao. J. Cryst. Growth, 201/202, 560 (1999).
- [9] K. Sawano, Y. Hoshi, K. Kasahara K. Yamane, K. Hamaya, M. Miyao, Y. Shiraki. Appl. Phys. Lett., 97, 162108 (2010).
- [10] D.V. Yurasov, A.V. Antonov, M.N. Drozdov, V.B. Schmagin, K.E. Spirin, A.V. Novikov, J. Appl. Phys., **118**, 145701 (2015).
- [11] M. Oehme, J. Werner, E. Kasper. J. Cryst. Growth, 310, 4531 (2008).
- [12] C. Xu, C.L. Senaratne, P. Sims, J. Kouvetakis, J. Menendez. ACS Appl. Mater. Interf., 8 (36), 23810 (2016).
- [13] S. Prucnal, F. Liu, M. Voelskow, L. Vines, L. Rebohle, D. Lang, Y. Berencén, S. Andric, R. Boettger, M. Helm, S. Zhou, W. Skorupa. Sci. Rep., 6, 27643 (2016).
- [14] D. Pastor, H.H. Gandhi, C.P. Monmeyran, A.J. Akey, R. Milazzo, Y. Cai, E. Napolitani, R.M. Gwilliam, I.F. Crowe, J. Michel, L.C. Kimerling, A. Agarwal, E. Mazur, M.J. Aziz. J. Appl. Phys., **123**, 165101 (2018).
- [15] D.V. Yurasov, A.V. Antonov, M.N. Drozdov, P.A. Yunin, B.A. Andreev, P.A. Bushuykin, N.A. Baydakova, A.V. Novikov. J. Cryst. Growth, **491**, 26 (2018).
- [16] Y. Yamamoto, M.R. Barget, G. Capellini, N. Taoka, M. Virgilio, P. Zaumseil, A. Hesse, T. Schroeder, B. Tillack. Mater. Sci. Semicond. Proc., 70, 111 (2017).
- [17] N. Higashitarumizu, Y. Ishikawa. Opt. Express, 25, 21286 (2017).
- [18] R. Milazzo, G. Impellizzeri, D. Piccinotti, D. De Salvador, A. Portavoce, A. La Magna, G. Fortunato, D. Mangelinck, V. Privitera, A. Carnera, E. Napolitani. Appl. Phys. Lett., 110, 011905 (2017).
- [19] G. Zhou, K.H. Lee, D.H. Anjum, Q. Zhang, X. Zhang, C.S. Tan, G. Xia. Optical Mater. Express, 8, 1117 (2018).
- [20] D.V. Yurasov, A.V. Novikov, N.A. Baidakova, E.E. Morozova, P.A. Yunin, D.V. Shengurov, A.V. Antonov, M.N. Drozdov, Z.F. Krasilnik. Semicond. Sci. Technol., 33, 124019 (2018).
- [21] D.V. Yurasov, A.Yu. Luk'yanov, P.V. Volkov, A.V. Goryunov, A.D. Tertyshnik, M.N. Drozdov, A.V. Novikov. J. Cryst. Growth, **413**, 42 (2015).
- [22] 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).

- [23] J.-M. Hartmann, A. Abbadie, J.P. Barnes, J.M. Fedeli, T. Billon, L. Vivien. J. Cryst. Growth, **312**, 532 (2010).
- [24] Д.В. Юрасов, А.И. Бобров, В.М. Данильцев, А.В. Новиков, Д.А. Павлов, Е.В. Скороходов, М.В. Шалеев, П.А. Юнин. ФТП, 49 (11), 1463 (2015).
- [25] S.C. Jain, D.J. Roulston. Solid State Electron., 34, 453 (1991).
- [26] A. Chroneos. J. Appl. Phys., 107, 076102 (2010).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermal treatment of *n*-doped Ge:Sb/Si(001) layers with Sb concentration above the solid solubility limit

D.V. Yurasov, N.A. Baidakova, M.N. Drozdov, E.E. Morozova, M.A. Kalinnikov, A.V. Novikov

Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod region, Russia

Abstract The impact of rapid thermal treatment on electrical and luminescent properties of Ge:Sb/Si(001) layers which have Sb concentration much higher than the equilibrium solubility limit was investigated. Local modifications of such properties throughout the structure's depth were revealed using precise wet chemical etching. It was obtained that at relatively low annealing temperatures ($\leq 500^{\circ}$ C) the changes of electron concentration and photoluminescence response may occur without any remarkable diffusion-related redistribution of dopant atoms. For the relatively high ($\geq 700^{\circ}$ C) annealing temperatures the changes of electrical and optical properties after anneal are caused by the significant Sb bulk diffusion leads to the formation of doped regions in the initially undoped areas which further contribute to the resulting structure conductivity and its photoluminescence signal.