

# Диффузия германия из захороненного слоя SiO<sub>2</sub> и формирование фазы SiGe

© И.Е. Тыщенко<sup>1</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>2,3</sup>, В.В. Сарайкин<sup>4,5</sup>, В.А. Володин<sup>1,6</sup>, В.П. Попов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141190 Фрязино, Россия

<sup>4</sup> Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина, 103460 Зеленоград, Москва, Россия

<sup>5</sup> Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники им. В.Г. Мокерова Российской академии наук, 117105 Москва, Россия

<sup>6</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: tys@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 15 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2021 г.

Принята к публикации 23 сентября 2021 г.

Изучена диффузия Ge из захороненного слоя SiO<sub>2</sub> структуры кремний-на-изоляторе в зависимости от температуры отжига. Показано, что при температуре отжига ниже 900°C практически весь Ge сосредоточен в области имплантации в слое SiO<sub>2</sub>. После отжига при температуре 1100°C миграция ионно-имплантированного Ge сопровождается несколькими процессами: диффузией в SiO<sub>2</sub>, накоплением на границах раздела Si/SiO<sub>2</sub>, диффузией в кремний и испарением из кремния. При 1100°C диффузия Ge из SiO<sub>2</sub> к границе сращивания структуры кремний-на-изоляторе происходит с коэффициентом диффузии  $\sim 2 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с, что на 2 порядка величины выше его равновесного значения. После отжига при 1100°C, в зависимости от толщины слоя кремния, обнаружено формирование фазы Ge или SiGe.

**Ключевые слова:** SiGe, ионная имплантация, диффузия, кремний-на-излягоре.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51961.9740

## 1. Введение

В последние десятилетия создание и исследование свойств пленок Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> на кремниевых и диэлектрических подложках вызывает все больший интерес исследователей [1–5]. Этот интерес обусловлен целым рядом преимуществ Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> материала по сравнению с пленками монокристаллического или аморфного кремния, которые делают его перспективным с точки зрения практического применения в микро- и оптоэлектронике. Пленки Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> обладают более высокими по сравнению с кремнием значениями подвижности носителей зарядов. Это обеспечивает большие крутизну и проводимость канала транзисторов, созданных на их основе [6–9]. Пленки Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> нашли большое применение в так называемой БиКМОП технологии, объединяющей в одной интегральной схеме биполярные и КМОП транзисторы [10–12]. Другое преимущество Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> связано с более высоким значением коэффициента поглощения в инфракрасной области спектра, что делает привлекательным этот материал для создания солнечных элементов, а также сенсоров и светодиодов ближнего ИК-диапазона [13–15].

Электрические и оптические свойства Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> могут изменяться в достаточно широких диапазонах в зависи-

мости от стехиометрического состава, уровня легирования, а также от степени кристалличности материала. Так, в работе [15] было показано, что микрокристаллический Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> с объемной долей атомов Ge, равной 77%, обладает длинноволновым откликом в области до 1300 нм, по сравнению с аморфным Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (до 950 нм).

В настоящее время большинство методов создания пленок Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> являются низкотемпературными методами [16–18]. В силу нестабильности структурных свойств таких пленок при высоких температурах, существуют ограничения дальнейшего их использования в текущей кремниевой технологии, в которой одной из стандартных технологических операций является высокотемпературный отжиг. Поэтому поиск новых методов создания пленок Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> остается весьма перспективной задачей.

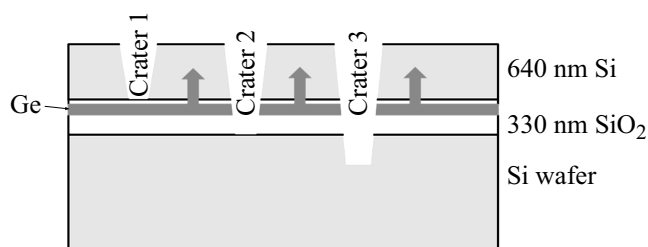
Ранее было показано, что атомы Ge, имплантированные в пленки SiO<sub>2</sub>, сегрегируют при высокотемпературном отжиге к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> и встраиваются в положения, когерентные с положениями атомов Si в решетке кремния [19–22]. При умеренных временах отжига на границе раздела растет слой Ge нанометровой толщины, ориентированный решеткой кремния [22]. Увеличение длительности отжига сопровождается сры-

вом эпитаксиального роста сплошного слоя германия и распадом пленки на островки. Одной из причин этого эффекта называлось истощение источника германия за счет его диффузии в пленку кремния. Однако до сих пор этот процесс оставался неизученным. Поэтому цель данной работы заключается в исследовании процессов диффузии атомов Ge, имплантированных в захороненный слой  $\text{SiO}_2$  КНИ структуры, и формирования фазы  $\text{SiGe}$  в зависимости от температуры и длительности отжига и толщины пленки верхнего слоя кремния.

## 2. Методика экспериментов

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $10\text{--}20\text{ Ом}\cdot\text{см}$  ориентации (100). Сначала на первой пластине кремния с помощью термического окисления в атмосфере влажного кислорода при  $T = 1100^\circ\text{C}$  был выращен слой  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 330\text{ нм}$ . Выращенные пленки  $\text{SiO}_2$  подвергались имплантации ионами  $^{74}\text{Ge}^+$  с энергией  $80\text{ кэВ}$  дозой  $1.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ . Использованным параметрам ионов соответствовали средний проективный пробег  $\sim 80\text{ нм}$  и концентрация в максимуме распределения на уровне  $5\text{ ат}\%$ . Затем во вторую пластину кремния, на которой предварительно в атмосфере сухого кислорода при  $T = 900^\circ\text{C}$  был выращен защитный слой  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 20\text{ нм}$ , проводилась имплантация ионов водорода  $\text{H}_2^+$  с энергией  $130\text{ кэВ}$  дозой  $2.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ . После имплантации ионов водорода защитный слой  $\text{SiO}_2$  удалялся в растворе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:100$ . Затем первую и вторую пластины соединяли имплантированными сторонами, и при температуре  $450^\circ\text{C}$  в вакууме проводилось расслоение по слою, имплантированному водородом, и перенос слоя кремния толщиной  $\sim 640\text{ нм}$ . Таким образом, были сформированы пластины кремний-на-изоляторе (КНИ) с отсеченным слоем кремния толщиной  $\sim 640\text{ нм}$  и захороненным слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 330\text{ нм}$ , имплантированным ионами  $\text{Ge}^+$  вблизи границы сращения  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . После этого КНИ пластина была разрезана на образцы прямоугольной формы, часть из которых подвергалась многоступенчатому анодному окислению. В результате были сформированы структуры с толщиной отсеченного КНИ слоя  $180$  и  $35\text{ нм}$ . Последующий отжиг образцов проводился сначала при температуре  $900^\circ\text{C}$ , а затем часть образцов отжигалась дополнительно при  $1100^\circ\text{C}$  в течение  $30$  и  $180\text{ мин}$  в потоке паров азота.

Для исследования послойного распределения атомов германия использовался метод масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на установке CAMECA IMS-4F. Распыление участка площадью  $200 \times 200\text{ мкм}$  проводилось пучком ионов  $\text{O}^{2+}$  с энергией  $3\text{ кэВ}$ . Распыленная ионная компонента анализировалась из центральной части кратера размером  $\sim 100 \times 100\text{ мкм}$ . Измерение топографии поверхности в области вытравленных кратеров выполнялось методом оптической интерференционной профилометрии на установке Zygo NewView 5000.



**Рис. 1.** Схематическое изображение вытравленных пучком ионов  $\text{O}^{2+}$  кратеров для измерения профилей Ge методом масс-спектрометрии вторичных ионов.

Вертикальное разрешение методики составляет  $1\text{ нм}$ , разрешение в плоскости образца — до  $0.45\text{ мкм}$ . Для определения скоростей травления  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$ , с целью последующего пересчета полученных временных зависимостей выхода ионов в профили распределения элементов по глубине, проводилось измерение глубин кратеров после ионного травления разной длительности. Точность измерения глубины кратера составляла  $\pm 5\text{ нм}$ . На рис. 1 представлено схематическое изображение вытравленных кратеров для образцов, отожженных при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение  $180\text{ мин}$ . После измерения кратеров, полученных после травления слоя кремния для разных образцов, скорость травления составила  $0.589\text{ нм/с}$ . Для слоя  $\text{SiO}_2$  скорость травления была  $0.675\text{ нм/с}$ . При анализе профилей распределения германия необходимо учитывать тот факт, что выход ионов германия из кремния и  $\text{SiO}_2$  в процессе ВИМС различается в несколько раз. Это приводит к тому, что на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  наблюдается резкий скачок выхода ионов  $^{74}\text{Ge}^+$ . Поэтому для оценки реальных распределений германия в структурах сигнал ионов  $^{74}\text{Ge}^+$  в слое  $\text{SiO}_2$  был умножен на соответствующий коэффициент, равный отношению сигналов в  $\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2$  на границе сращения  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

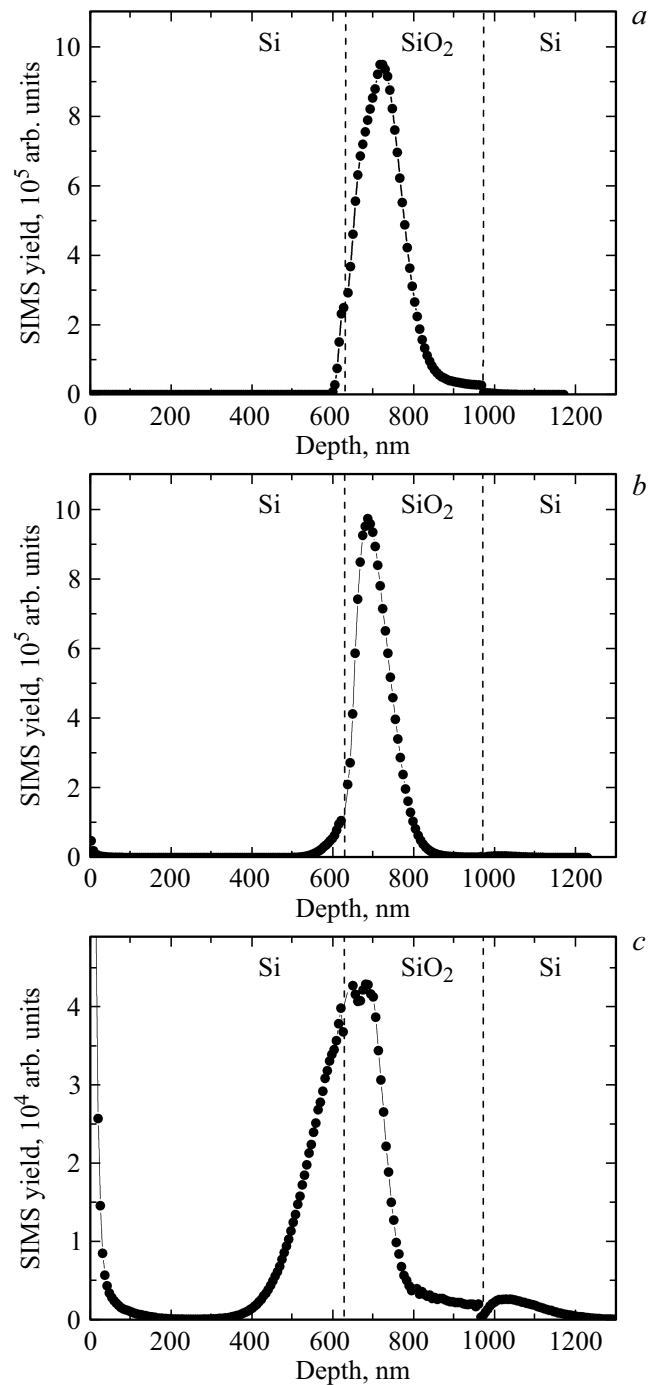
Структурные свойства образцов исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны  $\sim 514.5\text{ нм}$  при комнатной температуре. Размер пятна зондирующего луча составлял  $10\text{ мкм}$ . Мощность лазерного луча на поверхности образца составляла  $2\text{ мВт}$ . Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением не хуже  $2\text{ см}^{-1}$ . Детектором служила кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления  $\langle 011 \rangle$  кремния. Рассеянный свет регистрировался в поляризации  $\langle 01\bar{1} \rangle$ . Используемая запрещенная поляризационная геометрия позволяла максимально подавить рассеяние света от кремниевой подложки.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены скорректированные профили распределения атомов  $^{74}\text{Ge}$  в КНИ структурах с толщиной верхнего слоя кремния 640 нм после отжига при температурах 900°C в течение 30 мин (рис. 2, *a*) и 1100°C в течение 30 мин (рис. 2, *b*) и 180 мин (рис. 2, *c*). Из рисунка видно, что после отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  практически весь германий сосредоточен в пленке  $\text{SiO}_2$  на глубине средних пробегов ионов  $\text{Ge}^+$ , которая составляет  $\sim 80$  нм. Часть германия диффундирует к верхней границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  с последующим проникновением в слой верхнего кремния на глубину не более 30 нм. Незначительная часть германия диффундирует и в глубь пленки  $\text{SiO}_2$ . Однако, несмотря на асимметрию профиля со стороны границы сращивания  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , экспериментально полученное распределение Ge по глубине описывается теоретическим профилем в форме распределения Гаусса с максимумом вблизи  $R_{\text{dis}}$  ионов  $\text{Ge}^+$  в  $\text{SiO}_2$ .

Увеличение температуры отжига до 1100°C сопровождается усилением диффузии Ge в глубь  $\text{SiO}_2$  с последующей его аккумуляцией на границе раздела с подложкой. Но доминирующая его часть диффундирует к верхней границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Суммарный максимум распределения атомов Ge смещается из области средних пробегов  $R_{\text{dis}}$  на глубину  $\sim 50$  нм. Из рис. 2, *b* видно, что при температуре отжига 1100°C возрастает глубина проникновения германия в слой КНИ. Она достигает 200 нм. Кроме этого, происходит диффузия атомов германия к поверхности слоя КНИ. Анализ интегральной концентрации атомов германия показывает, что по сравнению с отжигом при температуре 900°C, после отжига при 1100°C в течение 30 мин наблюдается уменьшение интегрального выхода ионов на  $\sim 20\%$ . Этот эффект может быть обусловлен испарением германия из образца за счет взаимодействия с атомами остаточного кислорода, поступающими на поверхность кремния из атмосферы отжига, и формирования летучего соединения  $\text{GeO}$ . Разложение экспериментального профиля германия на составляющие пики в форме распределения Гаусса позволило оценить относительную долю Ge на границах раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , в объеме диэлектрика и на поверхности кремния при разных температурах и временах отжига. Анализ показал, что концентрация германия на глубине средних пробегов в  $\text{SiO}_2$  упала до  $\sim 77\%$  от общего выхода ионов  $^{74}\text{Ge}^+$ , а на границе сращивания  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  выросла до  $\sim 20\%$ . Около 1% атомов сосредоточено вблизи поверхности кремния и приблизительно столько же вблизи термической границы  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

Увеличение времени отжига до 180 мин при температуре 1100°C (рис. 2, *c*) приводит к тому, что практически весь имплантированный германий перераспределяется из области имплантации к поверхности  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  с проникновением его части в слой верхнего кремния на глубину  $\sim 300$  нм. Растет и доля германия, диффундирующего к поверхности слоя КНИ. Интеграл от концентрации германия в этом случае составляет  $\sim 10\%$  от его



**Рис. 2.** Профили распределения выхода ионов  $^{74}\text{Ge}^+$  в КНИ структурах с толщиной верхнего слоя кремния  $\sim 640$  нм после отжига при температуре 900°C в течение 30 мин (*a*) и 1100°C в течение 30 (*b*) и 180 мин (*c*).

величины после отжига при 900°C. Анализ разложения экспериментального профиля германия на составляющие пики в форме распределения Гаусса показал, что увеличение длительности отжига при 1100°C в 6 раз приводит к уменьшению доли германия на глубине средних пробегов в  $\text{SiO}_2$  до  $\sim 12\%$  от общего выхода ионов  $^{74}\text{Ge}^+$ , а на границе сращивания  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  его

доля выросла до ~ 58%. Доля атомов, сосредоточенных вблизи поверхности кремния, составила ~ 23%, а на термической границе раздела с кремниевой подложкой — ~ 5% от всего <sup>74</sup>Ge.

Полученные результаты показывают, что миграция ионно-имплантированного Ge сопровождается несколькими процессами, связанными с диффузией атомов германия в SiO<sub>2</sub>, Si и накоплением на границах раздела Si/SiO<sub>2</sub>, а также испарением атомов из кремния. В условиях наших экспериментов предпочтительное накопление Ge на границе срачивания КНИ структуры может быть обусловлено ее близостью к области средних пробегах ионов Ge<sup>+</sup>. С другой стороны, возможно и стимулирующее влияние на диффузию германия остаточных радиационных дефектов в области максимума упругих потерь ионов Ge<sup>+</sup>, расположенной между R<sub>p</sub> ≈ 80 нм и границей срачивания.

В условиях наших экспериментов для описания диффузии атомов Ge в SiO<sub>2</sub> можно воспользоваться выражением (IV, 34) в работе [23] для диффузии из тонкого слоя в ограниченное тело со связывающими границами. Поскольку в нашем случае граница срачивания Si/SiO<sub>2</sub> является более мощным стоком для атомов Ge, по сравнению с термической границей раздела Si/SiO<sub>2</sub>, то справедливо предположить, что германий диффундирует из тонкого слоя в полуограниченное тело со связывающей границей. В этом случае можно показать, что выражение (IV, 34) в работе [23] преобразуется к виду

$$N(x, t) = (4Q/l) \exp(-\pi^2 Dt/l^2) \sin(\pi x/l), \quad (1)$$

где Q — слоевая концентрация атомов Ge, l — удвоенное расстояние от связывающей границы до максимума распределения примесных атомов (в нашем случае l/2 = R<sub>dis</sub>), D — коэффициент диффузии Ge в SiO<sub>2</sub>, t — время отжига, x — варьируемое расстояние до связывающей границы. Используя выражение (1), можно оценить изменение концентрации германия на глубине средних пробегах при температуре отжига 1100°C по мере увеличения времени отжига от 30 мин до 3 ч, а именно, отношение N(l, t<sub>1</sub>)/N(l, t<sub>2</sub>), где N(l, t<sub>1</sub>) — концентрация на глубине средних пробегах ионов Ge<sup>+</sup> после отжига 30 мин, N(l, t<sub>2</sub>) — концентрация на глубине средних пробегах ионов Ge<sup>+</sup> после отжига 180 мин, т.е. t<sub>2</sub> = 6t<sub>1</sub>. После подстановки соответствующего выражения (1) получим N(l, t<sub>1</sub>)/N(l, t<sub>2</sub>) = e<sup>5</sup> = 148. Таким образом, без учета диффузии в глубь пленки SiO<sub>2</sub> увеличение времени отжига в 6 раз должно привести к падению концентрации в максимуме в 148 раз. Экспериментально полученное значение отношения N(l, t<sub>1</sub>)/N(l, t<sub>2</sub>) после разложения профилей на составляющие распределения Гаусса составляет ~ 2 порядка величины, т.е. близко к оценочному значению. Это дает основания, используя приведенную модель расчетов (1), оценить коэффициент диффузии германия из слоя SiO<sub>2</sub> к границе срачивания Si/SiO<sub>2</sub>. Значение Q в выражении (1) можно оценить из экспериментального профиля после отжига

при T = 900°C, когда распределение германия имеет форму Гаусса и практически полностью находится в слое оксида кремния. Будем считать, что в этом случае выход ионов <sup>74</sup>Ge<sup>+</sup> соответствует начальному условию N(l/2, 0). В этом случае в выражении (1) значение sin(πx/l) = 1 и exp(-π<sup>2</sup>Dt/l<sup>2</sup>) = 1. Подставив в выражение (1) при этих условиях величины N(x, t) = 1 · 10<sup>6</sup> (рис. 2, a) и R<sub>dis</sub> = 80 нм, получим Q = 2. Теперь, используя выражение (1) для времени отжига 180 мин, Q = 2 и значения N(x, t) = 1.8 · 10<sup>4</sup> (рис. 2, c), получим коэффициент диффузии Ge в SiO<sub>2</sub> при температуре отжига 1100°C. Оцененная таким образом величина D = 2.4 · 10<sup>-15</sup> см<sup>2</sup>/с. Анализ профиля германия после отжига 1100°C в течение 30 мин дал величину D = 1.2 · 10<sup>-15</sup> см<sup>2</sup>/с. Коэффициент термической диффузии Ge в SiO<sub>2</sub> был определен в работе [24], его зависимость от температуры описывается выражением

$$D = 8.9 \cdot 10^{-3} \exp(-3.9 \text{ eV/kT}). \quad (2)$$

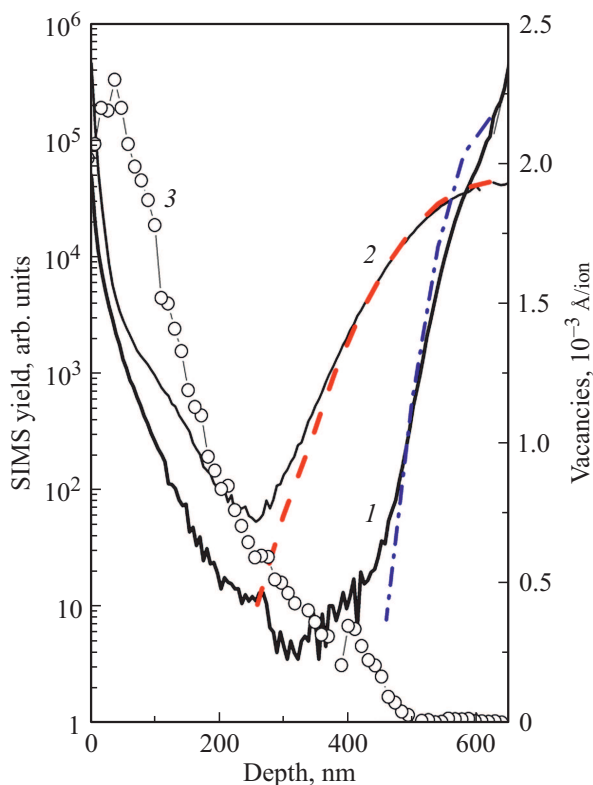
При температуре 1100°C значение коэффициента диффузии Ge в SiO<sub>2</sub> составляет D = 4.34 · 10<sup>-17</sup> см<sup>2</sup>/с. Полученное нами оценочное значение с использованием выражения (1) почти на 2 порядка величины больше, чем равновесный коэффициент диффузии, полученный из выражения (2). Это означает, что германий диффундирует к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> ускоренно, как это и предполагалось раньше в работе [22]. Ускорению диффузии вблизи границы срачивания КНИ структуры может способствовать и остаточный водород в слое КНИ. Влияние водорода на диффузию германия в оксиде кремния было показано ранее в работе [25].

Коэффициент термической диффузии Ge в Si также был определен в работе [24], и его температурная зависимость имеет вид

$$D = 7.55 \cdot 10^3 \exp(-5.08 \text{ eV/kT}). \quad (3)$$

При температуре 1100°C коэффициент диффузии Ge в Si, рассчитанный в соответствии с выражением (3), равен 1.72 · 10<sup>-15</sup> см<sup>2</sup>/с. Эта величина близка к оценочному нами значению коэффициента ускоренной диффузии Ge в SiO<sub>2</sub> вблизи границы раздела. Это указывает на то, что накопление германия на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> определяется не столько разностью диффузионных потоков из SiO<sub>2</sub> и в Si, сколько структурными особенностями этой области, которые делают предпочтительным ориентированный рост кристаллического германия на границе Si/SiO<sub>2</sub> [22]. Истощение источника германия в SiO<sub>2</sub> и его диффузия в пленку кремния с последующим испарением из образца приводят к срыву роста сплошного слоя и распаду пленки на островки [22].

Поскольку для коэффициента диффузии, полученного из выражения (3), длина диффузии атомов Ge в кремнии при температуре 1100°C в течение 30 мин составляет 17.5 нм, т.е. много меньше толщины слоя кремния, то анализ распределения германия в КНИ можно провести



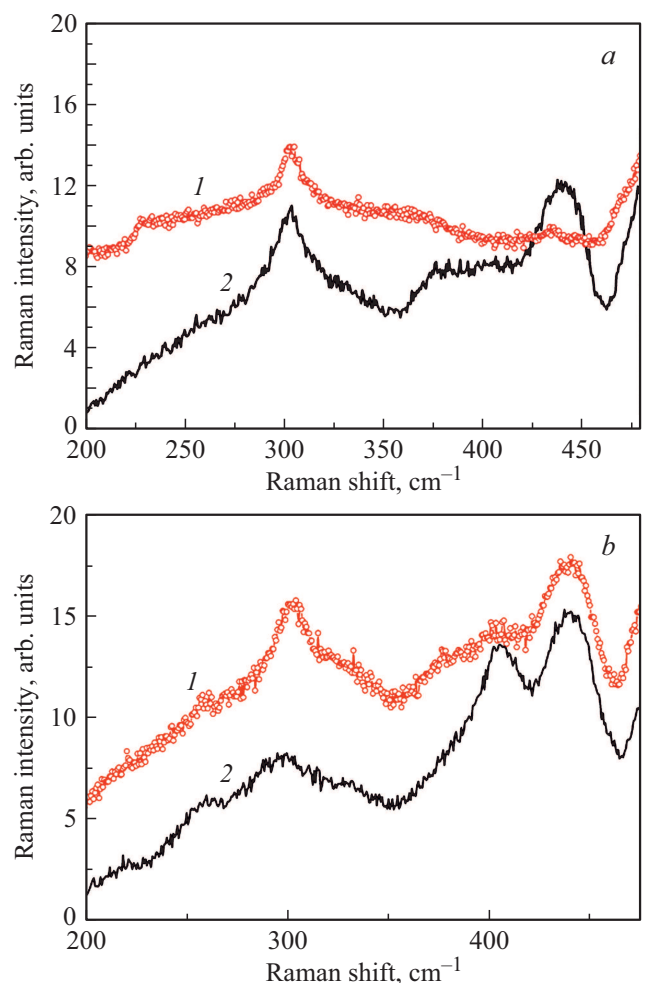
**Рис. 3.** Профили выхода ионов германия из пленки КНИ в полулогарифмическом масштабе и рассчитанные (пунктир и штрихпунктир) с помощью выражения (4) распределения для коэффициента диффузии  $3.6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$  после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 (1) и 180 мин (2). Кривая 3 показывает распределение вакансий для ионов  $\text{H}_2^+$  с энергией 130 кэВ до отжига.

в рамках модели диффузии из ограниченного источника в полубесконечное тело [23]:

$$N(x, t) = (Q_s / (\pi Dt)^{1/2}) \exp(-x^2 / 4Dt), \quad (4)$$

где  $Q_s$  — концентрация германия на границе сращения  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  в начальный момент времени. Наилучшее совпадение теоретического и экспериментального профилей распределения были достигнуты для коэффициента диффузии Ge в Si, равного  $3.6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ . Аналогичные расчеты были сделаны и для профиля Ge после отжига в течение 180 мин. На рис. 3 представлены в полулогарифмическом масштабе экспериментально измеренные профили выхода германия из пленки КНИ, а также пунктирными линиями показаны профили, рассчитанные с использованием выражения (4) для коэффициента диффузии  $3.6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$  после отжига в течение 30 и 180 мин. Это значение коэффициента диффузии несколько превышает величину, полученную из выражения (3). Однако это превышение незначительно и может быть обусловлено неучетом влияния потока атомов германия к поверхности в результате ускорения его диффузии за счет присутствия в пленке кремния остаточных дефектов и водорода.

Анализ состава формирующейся фазы за счет диффузии атомов Ge из оксида кремния проводился методом КРС в пленках КНИ, которые перед отжигом были сначала доведены до толщины 180 и 35 нм с помощью многоступенчатого анодного окисления с последовательным удалением окисленных слоев. На рис. 4 представлены спектры КРС образцов с толщиной слоя КНИ 180 и 35 нм после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 и 180 мин. Из рисунка видно, что спектры различаются как в зависимости от толщины слоя кремния, так и от длительности отжига. В спектре структур с относительно толстой (180 нм) пленкой Si после отжига в течение 30 мин наблюдается пик на частоте  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ , который обычно ассоциируется с оптическими фононами в матрице кристаллического германия. Следует отметить, что в этой же области частот присутствует пик двухфононного рассеяния от подложки кремния — 2ТА пик [26]. Поэтому с целью учета возможного наложения этих двух пиков была



**Рис. 4.** Спектры КРС образцов с имплантированным ионами  $\text{Ge}^+$  с энергией 80 кэВ дозой  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  слоем  $\text{SiO}_2$  КНИ структуры для толщин слоя кремния 180 (а) и 35 нм (б) после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 (1) и 180 мин (2).

проведена корректировка экспериментальных спектров путем вычитания из спектров, измеренных от КНИ структур, содержащих германий, спектров, измеренных от кремниевой подложки. На рис. 4 представлены скорректированные спектры КРС. Увеличение длительности отжига до 180 мин приводит, с одной стороны, к росту рассеяния на частоте  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ , а с другой — к появлению достаточно интенсивной полосы рассеяния с максимумом на частоте  $\sim 435 \text{ см}^{-1}$ . Этот пик ранее наблюдался в сплавах Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> для  $x = 0.28$ , и его природа ассоциируется с колебаниями Si–Ge-связи в окружении атомов кремния [27,28].

В тонких пленках, спектры которых представлены на рис. 4, *b*, усиливается рассеяние с максимумом  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ , а рассеяние на частоте  $\sim 435 \text{ см}^{-1}$  становится доминирующим уже после 30-минутного отжига. Кроме этого, появляется слабо выраженное плечо в низкочастотной области полосы  $435 \text{ см}^{-1}$ , которое после увеличения длительности отжига до 180 мин трансформируется в четкий интенсивный пик с максимумом на частоте  $\sim 410 \text{ см}^{-1}$ . В идеальной модели [27] появление подобной моды происходит при замене в решетке кремния трех близких атомов Si атомами Ge. Иными словами, наличие в спектрах КРС пиков 300, 410 и  $435 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что пленки толщиной 35 нм представляют собой сплав Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, стехиометрическим составом которого можно управлять, изменяя толщину, температуру и длительность отжига.

#### 4. Заключение

Имплантация ионов Ge<sup>+</sup> с энергией 80 кэВ дозой  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  проводилась в термически выращенные пленки SiO<sub>2</sub> на кремниевой монокристаллической подложке Si с последующим переносом на SiO<sub>2</sub> пленки кремния. Толщина слоя КНИ варьировалась от 640 до 35 нм. Диффузия имплантированных атомов германия в захороненном слое SiO<sub>2</sub> КНИ структуры изучалась в зависимости от температуры и длительности последующего отжига. Отжиг проводился при температурах 900–1100 °С в течение 30 или 180 мин. Показано, что при температуре отжига ниже 900 °С практически весь Ge сосредоточен в области имплантации в слое SiO<sub>2</sub>. Начиная с  $T = 1100 \text{ °С}$  профиль германия начинает смещаться к верхней границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> с коэффициентом диффузии, на 2 порядка величины превышающим его равновесное значение. С ростом длительности отжига от 30 до 180 мин наблюдается диффузия Ge в пленку верхнего слоя кремния на глубину  $\sim 300 \text{ нм}$  с коэффициентом диффузии, близким к известному значению [24]. Обнаружено формирование фазы Ge и SiGe после отжига при температуре 1100 °С. Установлено, что стехиометрический состав и пространственное распределение новой фазы зависят как от толщины пленки верхнего кремния, так и от длительности отжига.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГЗ 0242-2021-0003).

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность Е.В. Заведееву (ИОФ РАН) за измерения глубин кратеров ионного травления ВИМС. Измерение спектров комбинационного рассеяния света было проведено на оборудовании ЦКП „ВТАН“ НГУ.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] R. People, J.C. Bean. Appl. Phys. Lett., **48**, 538 (1986).
- [2] T.-J. King, J.P. McVittie, K.C. Saraswat, J.R. Pfister. IEEE Trans. Electron. Dev., **41**, 228 (1994).
- [3] L. Rebohle, J. von Borany, R. Grotzschel, A. Markwitz, B. Schmidt, I.E. Tyschenko, W. Skorupa, H. Frob, K. Leo. Phys. Status Solidi A, **165**, 31 (1998).
- [4] O.W. Holland, K. Hossain, T.D. Golding, M.F. Chisholm. Mater. Sci., **12**, 1 (2004).
- [5] T. Tah, Ch.K. Singh, S. Amirthapandian, K.K. Madapu, A. Sagdeo, S. Ilango, T. Mathews, S. Dash. Mater. Sci. Semicond. Proc., **80**, 31 (2018).
- [6] I. Åberg, C.N. Chlérigh, J.L. Hoyt. IEEE Trans. Electron. Dev., **53**, 1021 (2006).
- [7] N. Rodriguez, S. Cristoloveanu, F. Gámiz. J. Appl. Phys., **102**, 083712 (2007).
- [8] G. (M.) Xia, J.L. Hoyt, M. Canonico. J. Appl. Phys., **101**, 044901 (2007).
- [9] T. Uehara, H. Matsubara, R. Nakane, S. Sugahara, S.-I. Takagi. Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 2117 (2007).
- [10] M. Schröter, T. Rosenbaum, P. Chevalier, B. Heinemann, S.P. Voinescu, E. Preisler, J. Böck. Proc. IEEE, **105**, 1068 (2017).
- [11] T. Hashimoto, K. Tokunaga, K. Fukumoto, Y. Yoshida, H. Satoh, M. Kubo, A. Shima, K. Oda. IEEE J. Electron Dev. Soc., **2**, 50 (2014).
- [12] Z. Ma, N. Jiang, G. Wang, S.A. Alterovitz. IEEE J. Electron Dev. Lett., **26**, 381 (2005).
- [13] G.H. Wang, C.Y. Shi, L. Zhao, H. W. Diao, W.J. Wang. J. Alloys Compd., **658**, 543 (2016).
- [14] Y. Cao, J. Zhou, Y. Wang, J. Ni, J. Zhang. J. Alloys Compd., **632**, 456 (2015).
- [15] J. Ni, Q. Liu, J. Zhang, J. Ma, H. Wang, X. Zhang, Y. Zhao. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **126**, 6 (2014).
- [16] C. Eisele, M. Berger, M. Nerding, H.P. Strunk, C.E. Nebel, M. Stutzmann. Thin Sol. Films, **427**, 176 (2003).
- [17] T.A. Langdo, M.T. Currie, A. Lochtefeld, R. Hammond, J.A. Carlin, M. Erdtmann, G. Braithwaite, V.K. Yang, C.J. Vineis, H. Badawi, M.T. Bulsara. Appl. Phys. Lett., **82**, 4256 (2003).
- [18] A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovskiy, O.P. Pchelyakov. Nanoscale Res. Lett., **7**, 561 (2012).

- [19] L. Rebohle, I.E. Tyschenko, J. von Borany, B. Schmidt, R. Grötzschel, A. Markwitz, R.A. Yankov, H. Fröb, W. Skorupa. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **486**, 175 (1998).
- [20] J. von Borany, R. Grötzschel, K.H. Heinig, A. Markwitz, W. Matz, B. Schmidt, W. Skorupa. Appl. Phys. Lett., **71**, 3215 (1997).
- [21] I.E. Tyschenko, A.B. Talochkin, A.G. Cherkov, K.S. Zhuravlev, A. Misiuk, M. Voelskow, W. Skorupa. Semiconductors, **37**, 479 (2004).
- [22] I.E. Tyschenko, M. Voelskow, A.G. Cherkov, V.P. Popov. Semiconductors, **43**, 52 (2009).
- [23] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (М., Физматлит, 1961).
- [24] M. Ogino, Y. Oana, M. Watanabe. Phys. Status Solidi A, **72**, 535 (1982).
- [25] B. Schmidt, D. Grambole, F. Herrmann. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **191**, 482 (2002).
- [26] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin. Appl. Phys. Lett., **113**, 023101 (2018).
- [27] M.I. Alonso, K. Winer. Phys. Rev. B, **39**, 10056 (1989).
- [28] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.С. Дерябин, Л.В. Соколов. ФТП, **40**, 1349 (2006).

Редактор Г.А. Оганесян

## Germanium diffusion from buried SiO<sub>2</sub> layer and SiGe phase formation

I.E. Tyschenko<sup>1</sup>, R.A. Khmel'nitsky<sup>2</sup>, V.V. Saraykin<sup>3,4</sup>, V.A. Volodin<sup>2,6</sup>, V.P. Popov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 141120 Fryazino, Russia

<sup>4</sup> Lukin State Research Institute of Physical Problems, 103460 Zelenograd, Moscow, Russia

<sup>5</sup> Mokerov Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of Russian Academy of Sciences, 117105 Moscow, Russia

<sup>6</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The Ge diffusivity from the buried SiO<sub>2</sub> layer of silicon-on-insulator structure as a function of annealing temperature was studied. It was shown that at an annealing temperature below 900°C, almost all Ge is localized in the implantation region in the SiO<sub>2</sub> layer. As annealing temperature reached 1100°C, the migration of ion-implanted Ge is accompanied by several processes: diffusion in SiO<sub>2</sub>, accumulation at the Si/SiO<sub>2</sub> interface, diffusion into Si as well as evaporation from silicon. The Ge diffuses from SiO<sub>2</sub> to the bonding interface of the silicon-on-insulator structure with the diffusion coefficient of  $\sim 2 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s that is two orders of magnitude higher than its equilibrium value. Depending on the thickness of the silicon layer, the formation of the Ge or SiGe phase after annealing at a temperature of 1100°C was detected.