

УДК 537.9
DOI: 10.23885/2500-0640-2018-14-1-35-40

О РАВНОМЕРНОСТИ ПРОФИЛЕЙ ЛЕГИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2018 г. А.С. Пашченко¹, С.Н. Чеботарев², Э.М. Данилина¹, М.Л. Лунина¹

Аннотация. Рассмотрен один из вариантов методов распыления – ионно-лучевая кристаллизация. Выращены пленки кремния, легированные сурьмой. За основу взят метод легирования из твердотельного источника, который позволяет разделить потоки ростовых компонентов. Исследовано влияние отношения потоков ростового вещества к примеси на равномерность профилей легирования сурьмой пленок кремния при неизменной температуре подложки. Изучена температурная зависимость коэффициента прилипания (адсорбции) сурьмы к кремниевой подложке с кристаллографической ориентацией (111) в условиях ионно-лучевой кристаллизации. Температура подложек изменялась в интервале 550–850 °С. Легирование кремниевого слоя проводилось при отношении потоков кремния и примеси $R_{\text{Si/Sb}}$ в диапазоне 10^6 – 10^1 . Установлено, что при параметре $R_{\text{Si/Sb}} < 10^3$ проявляется эффект накопления примеси в направлении роста слоя. Увеличение уровня легирования обусловлено низкой скоростью объемной диффузии Sb, что приводит к увеличению ее концентрации в каждом монослое. Проведено исследование возможности создания резких профилей легирования в процессе ионно-лучевой кристаллизации. Эксперимент выполнен по методу прерывания потока легирующей примеси. На толщине слоя 200 нм получен профиль легирования с перепадом концентраций в 10 раз. Наблюдаемое уширение пика легирования обусловлено объемной диффузией сурьмы. Коэффициент прилипания (адсорбции) сурьмы к подложке оценивался как отношение измеренной концентрации носителей заряда к количеству испаряемых атомов Sb в пересчете на их объемную концентрацию, если бы все они были захвачены растущим слоем. Результаты исследования в температурном диапазоне подложки 550–850 °С и потоке сурьмы $f_{\text{Sb}} \approx 2,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ показывают, что коэффициент прилипания уменьшается с ростом температуры подложки в 10^4 раз.

Ключевые слова: ионно-лучевая кристаллизация, легирование, коэффициент прилипания примеси, профиль легирования, подложка.

ON UNIFORMITY OF DOPING PROFILES DURING THE PROCESS OF ION-BEAM CRYSTALLIZATION

A.S. Pashchenko¹, S.N. Chebotarev², E.M. Danilina¹, M.L. Lunina¹

Abstract. One of the variants of sputtering methods the ion-beam crystallization is considered. Sb-doped silicon films have been grown. The method is based on the doping method from a solid-state source, which allows us to separate the fluxes of growth components. The effect of the ratio of growth material fluxes to the impurity of the profiles uniformity of the antimony doping of silicon films at a constant substrate temperature was studied. The temperature dependence of the antimony sticking (adsorption) coefficient to a silicon substrate with a crystallographic orientation (111) under ion-beam crystallization conditions was studied. The substrate temperature varied between 550–850 °C. Doping of the silicon layer was carried out at a ratio of silicon fluxes and impurities $R_{\text{Si/Sb}}$ in the range of 10^6 – 10^1 . It was found that with the parameter $R_{\text{Si/Sb}} < 10^3$, the effect of impurity accumulation in the growth direction of the layer appears. An increase in the level of doping is due to the low rate of bulk diffusion of Sb, which leads to an increase in its concentration in each monolayer. The possibility

¹ Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: as.pashchenko@gmail.com

² Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russian Federation), Российская Федерация, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

of creating sharp doping profiles in the process of ion-beam crystallization was studied. The experiment was carried out by the method of interrupting the flow of the dopant. An alloying profile with 10 times concentration variation was obtained on a layer with thickness of 200 nm. The observed broadening of the doping peak is due to bulk diffusion of antimony. The sticking (adsorption) coefficient of antimony to the substrate was estimated as the ratio of the measured concentration of charge carriers to the number of evaporated Sb atoms in terms of their volume concentration if they were all captured by the growing layer. The results of the investigation in the temperature range of 550–850 °C of the substrate and the antimony flux $f_{\text{Sb}} \approx 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ show that due to the rise of substrate temperature the sticking coefficient decreases 10^4 times.

Keywords: ion-beam crystallization, alloying, sticking coefficient of impurity, doping profile, substrate.

ВВЕДЕНИЕ

Методы ионного распыления материалов занимают существенную роль в технологии микро- и нанoeлектронных устройств [1–4]. Они применяются для изготовления активных слоев фотодетекторов и фотовольтаических устройств [5]. Известны работы по использованию метода ионного распыления соединений групп III–V и II–VI периодической таблицы химических элементов [6–9].

В данной работе рассмотрен один из вариантов таких методов распыления – ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК). Традиционно ИЛК полупроводниковых материалов осуществляется одним ионным источником. Такое оформление метода вводит ограничения на процесс контролируемого легирования при росте полупроводниковых пленок для создания приборных структур. Анализ тематической области показал очень малое количество работ по контролируемому легированию в процессе ионно-лучевой кристаллизации или ионно-лучевого осаждения. Данный метод имеет преимущества перед многими методами роста из газовой фазы, так как позволяет управлять энергией распыляемых атомарных потоков и их взаимодействием с поверхностью роста. Учитывая особенности конструкционной оснастки оборудования, в условиях ИЛК могут быть реализованы два способа легирования: 1) из дополнительного газового источника [10]; 2) с использованием твердотельного источника [11]. Оба способа описаны для соединения GaAs. В качестве легирующих примесей авторы вышеуказанных работ использовали серу и олово. Для получения легированных эпитаксиальных слоев Si и Ge в работах [12; 13] распылялись подложки с известной концентрацией примесей. Характерной особенностью этих экспериментов является использование высоких температур эпитаксии (650–800 °C), больших энергий распыляющих ионов Ar^+ (1–10 кэВ) и отсутствие данных о

плотности ионного тока. Такие сведения вызывают сомнения по следующим причинам. Первая из них заключается в целесообразности применения такого процесса. Вторая причина 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. Чтобы лучше понять процесс легирования в условиях ИЛК, должно быть известно поведение легирующей примеси при обогащении ею ростовой поверхности. Для легирования многослойных структур в условиях ИЛК необходимо обеспечить широкий диапазон концентраций примесей и резких концентрационных переходов. Концентрация примесей в объеме растущей пленки определяется плотностью атомов на поверхности роста, температурой и величиной активационного барьера для диффузии примесного атома с поверхности в объем. Плотность примесных атомов на поверхности зависит от потока примесей, скорости роста, температуры подложки и высоты активационного барьера десорбции. Поэтому исследование процессов, сопровождающих легирование, является важной частью ИЛК.

В этой связи цель данной работы заключается в установлении зависимости коэффициента прилипания сурьмы от температуры кремниевой подложки и в изучении влияния отношения потоков кремния к сурьме на равномерность профилей легирования в условиях ионно-лучевой кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание эпитаксиальных слоев кремния проводили на экспериментальной установке ионно-лучевой кристаллизации, состоящей из вакуумной камеры, источника ионов, держателя подложки,

держателя мишени и системы откачки вакуума. В камере поддерживали вакуум на уровне 10^{-6} Па. Близость данного метода к молекулярно-лучевой эпитаксии подсказывает решение, основанное на том, что для получения равномерных профилей легирования в условиях ИЛК необходимо разделять потоки примеси и основного ростового вещества. Подобное техническое решение позволяет повысить контроль над процессом легирования. За основу нами взят метод легирования из твердотельного источника. Отличительной его особенностью от описанного в работе [11] 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. Твердотельный источник сурьмы использован в качестве легирующей примеси, поскольку сурьма широко распространена в кремниевой технологии. Важно, чтобы сурьма из источника поступала на поверхность роста в виде тетрамеров Sb_4 [14]. Очевидно, что частичная или полная диссоциация в мономеры в процессе адсорбции поверхностью будет зависеть от температуры подложки. Слишком большой поток примеси может образовать на поверхности роста кластеры, что в случае сильного легирования (более 10^{18} см $^{-3}$) может увеличить плотность дефектов. С этой целью ранее нами в работе [15] была выполнена калибровка потока паров Sb в диапазоне температур 100–400 °С. На основе этих результатов в данной работе легирование слоев Si осуществлялось в температурном диапазоне испарителя 150–300 °С. Температурный интервал выбран для баланса скоростей ростовых компонентов, чтобы поток Sb не превышал потока Si. Для определения уровня легирования кремниевого слоя процесс осуществлялся при отношении потоков кремния и примеси $R_{Si/Sb}$ в диапазоне 10^6 – 10^1 . Калибровку энергетической зависимости коэффициента распыления Si проводили по методике, описанной в работе [15].

В качестве подложки использовали кремниевые пластины с кристаллографической ориентацией (111) и сопротивлением 20 Ом · см. В процессе ИЛК температура подложек изменялась в интервале 550–850 °С. Скорость потока аргона составляла 6 см 3 /с. Ускоряющее напряжение ионного пучка 300 В, напряжение на сетке 60 В. Такие параметры ионного источника обеспечивали поток $f_{Si} \approx 7,2 \cdot 10^{14}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ и скорость роста кремния 0,136 нм/с. Толщина легированных слоев

составляла 1 мкм. Профили концентрации примеси измеряли методом вольт-фарадных характеристик с использованием ртутного зонда MDC-802В. Измерение характеристик выполняли при комнатной температуре. Для определения распределения примеси по глубине выращенной пленки Si осуществляли прерывание потока Sb заслонкой через равные интервалы времени – 5 мин. В ходе измерения экспериментальные образцы подвергали послойному химическому травлению. Коэффициент прилипания (адсорбции) сурьмы к подложке оценивали как отношение измеренной концентрации носителей заряда $N_{изм}$ к количеству испаряемых атомов Sb в пересчете на их объемную концентрацию $N_{об}$, если бы все они были захвачены растущим слоем. Введение параметра $N_{изм}/N_{об}$ позволяет определить влияние температуры подложки на коэффициент прилипания (адсорбции) Sb при постоянных температуре испарителя и скорости осаждения кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начале экспериментов было необходимо установить собственную концентрацию примеси в слое кремния. Для этого была выращена нелегированная пленка Si и измерена ее собственная концентрация примеси. Результаты измерения вольт-фарадных характеристик показали, что нелегированный слой Si обладает р-типом проводимости и имеет среднюю концентрацию собственных носителей заряда $4,7 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ (рис. 1). Поскольку в экспери-

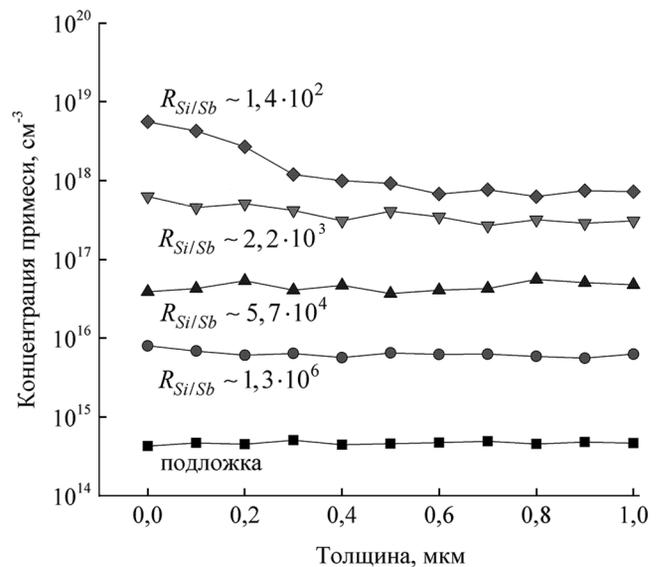


Рис. 1. Равномерность профилей легирования по глубине слоя в зависимости от величины $R_{Si/Sb}$.
Fig. 1. The uniformity of the doping profiles over the depth of the layer as a function of the $R_{Si/Sb}$ value.

ментах использовали подложки и мишени кремния, выращенные методом Чохральского, то электропроводность р-типа обусловлена главным образом наличием бора. Известно, что эффективный коэффициент распределения бора в кремнии примерно равен единице. Данное обстоятельство является препятствием для его глубокой очистки в методах вытягивания из расплава и зонной плавки. Измеренный профиль концентрации достаточно однороден по глубине.

С целью установления влияния отношения потоков ростового вещества к примеси были проведены эксперименты по легированию пленок Si с изменением температуры твердотельного источника Sb при неизменной температуре подложки Si(111) и скорости осаждения кремния. Калибровочные значения потока сурьмы взяты из работы [15]. Результаты измерения профилей легирования методом вольт-фарадных характеристик приведены на рисунке 1.

Видно, что уже при соотношении потоков $R_{Si/Sb} \sim 1,3 \cdot 10^6$ наблюдается изменение типа проводимости слоя на электронную. Средняя концентрация носителей заряда в слое кремния составила $6,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. По всей глубине слоя наблюдается однородное распределение примеси. Изменение параметра $R_{Si/Sb}$ до величины $5,7 \cdot 10^4$ приводит к увеличению концентрации носителей заряда до $4,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При $R_{Si/Sb} \sim 2,2 \cdot 10^3$ заметно неко-

торое увеличение концентрации носителей заряда в направлении роста. Для $R_{Si/Sb} \sim 1,4 \cdot 10^2$ профиль легирования приобретает сильную неоднородность по глубине, накапливая примесь в направлении роста. Увеличение уровня легирования в направлении роста может быть объяснено тем, что при неизменном потоке Si и температуре подложки коэффициент объемной диффузии сурьмы не меняется. Уменьшение отношения $R_{Si/Sb}$ приводит к избыткам сурьмы на поверхности растущего слоя кремния. Скорость объемной диффузии Si становится меньше скорости роста кремния, что приводит к увеличению ее концентрации в каждом монослое. Эффект сегрегации сурьмы начинает проявляться, когда $R_{Si/Sb} < 10^3$. Также следует отметить, что для кристаллографической ориентации кремния (111) этот эффект выражается сильнее, чем для подложек (100), использованных в работе [15].

Для выявления возможности получения резких профилей легирования в условиях ИЛК были проведены эксперименты с прерыванием потока сурьмы в процессе роста слоя Si при постоянных температуре подложки (800 °C) и скорости осаждения кремния. Толщина легированного слоя составляла 1 мкм. Поток сурьмы выбран так, чтобы скорость его осаждения составляла $\sim 1 \text{ МС/с}$. Результаты измерений профилей легирования приведены на рисунке 2.

Как видно, график разбит на области с номерами от I до V. Прерывание потока Sb происходило в областях II и IV. Рассмотрим область I. Измерения показывают, что максимальная концентрация сурьмы наблюдается сразу на границе с подложкой и достигает уровня $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Далее происходит спад до $2,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на толщине выращенного слоя 200 нм. После закрытия потока Sb (область II) происходит спад концентрации в направлении роста до значения $5,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Возобновление потока сурьмы (область III) приводит к резкому возрастанию ее концентрации в слое 100 нм до $6,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Повторное закрытие заслонки (область IV), как и ожидалось, приводит к еще большему снижению объемной концентрации сурьмы в растущем слое. Открытие потока лигатуры (область V) снова резко повышает уровень легирования. На поверхности выращенного слоя объемная концентрация примеси составляет $3,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, можно заметить, что каждое повторное открытие заслонки сопровождается снижением максимальной концентрации сурьмы в растущем слое. Полученные профили легирования представляются достаточно

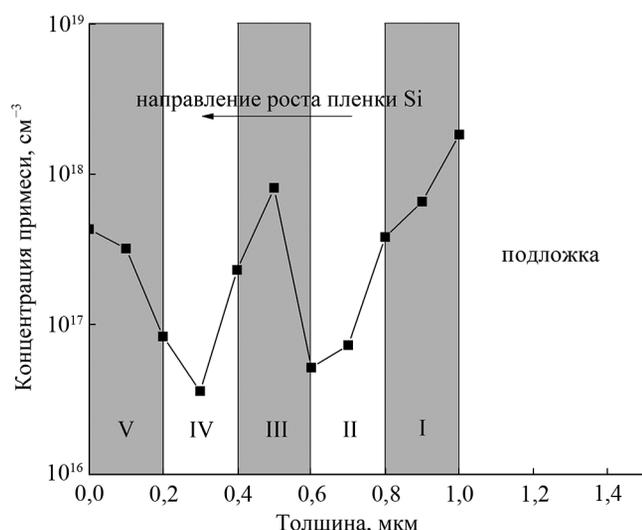


Рис. 2. Измеренный профиль легирования в режиме прерывания потока легирующей примеси. Области I–V – временные интервалы, в которых серым цветом показано время роста без прерывания потока Sb.

Fig. 2. The measured doping profile in mode of interrupting the dopant flux. Areas I–V are time intervals in which gray color shows the growth time without interrupting the Sb flow.

резкими. На толщине слоя 200 нм получен профиль легирования с перепадом концентраций в 10 раз. Некоторое уширение пика обусловлено объемной диффузией сурьмы.

На рисунке 3 показаны результаты исследования коэффициента прилипания (адсорбции) сурьмы к кремнию. Температура подложки варьировалась в диапазоне 550–850 °С. Поток сурьмы был постоянным и равным $f_{\text{Sb}} \approx 2,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Оговоримся, что используемый способ измерения концентрации носителей $N_{\text{изм}}$ дает информацию лишь об атомах примеси, которые были захвачены поверхностью растущего слоя кремния и посредством диффузии перешли в его объем. Очевидно, что не все испаренные атомы Sb встраиваются в объем слоя или захватываются поверхностью Si (рис. 3). Это связано с увеличением поверхностной диффузии атомов Sb из-за повышения температуры подложки. За счет получения дополнительной тепловой энергии возрастает энергия активации примесного атома, и он может десорбироваться (испариться) с поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние отношения потоков $R_{\text{Si/Sb}}$ на равномерность профилей легирования сурьмой пленок кремния. Выявлено, что при величине $R_{\text{Si/Sb}} < 10^3$ проявляется эффект накопления примеси в направлении к поверхности слоя. Изучено влия-

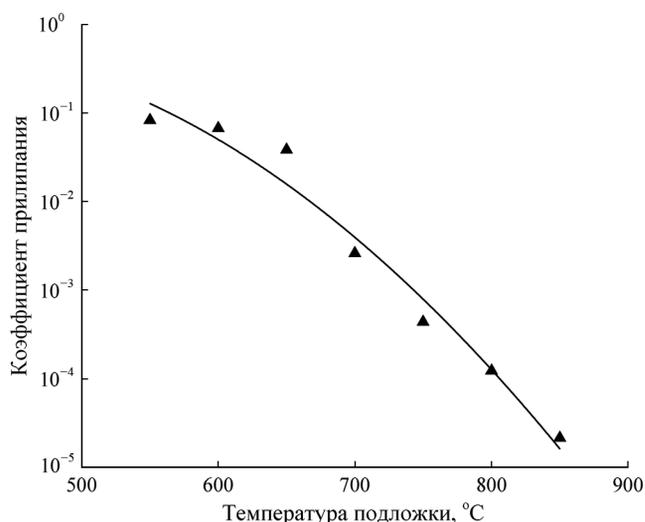


Рис. 3. Зависимость коэффициента прилипания (адсорбции) сурьмы от температуры кремниевой подложки.

Fig. 3. Dependence of the antimony sticking (adsorption) coefficient on the temperature of the silicon substrate.

ние температуры подложки на коэффициент прилипания (адсорбции) сурьмы в условиях ионно-лучевой кристаллизации. Установлено, что увеличение температуры подложки с 550 до 850 °С понижает коэффициент прилипания сурьмы в 10^4 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 16-38-00575, № 16-08-01052 и № 17-08-01206, а также в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2018 г., № гр. проекта 01201354240.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Seshan K. 2012. *Handbook of Thin Film Deposition*. New York, William Andrew Publishing: 629 p.
- Razek N., Schindler A., Rauschenbach B. 2007. Ultra-high vacuum direct bonding of a p-n junction GaAs wafer using low-energy hydrogen ion beam surface cleaning. *Vacuum*. 81(8): 974–978. doi: 10.1016/j.vacuum.2006.12.003
- Reagor D.W., Butko V.Y. 2005. Highly conductive nanolayers on strontium titanate produced by preferential ion-beam etching. *Nature Materials*. 4: 593–596. doi: 10.1038/nmat1402
- Kim W.J., Koo W.H., Jo S.J., Kim C.S., Baik H.K. 2005. Passivation effects on the stability of pentacene thin-film transistors with SnO_2 prepared by ion-beam-assisted deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 23(6): 2357–2362. doi: 10.1116/1.2102969
- Wang K., Vygranenko Yu., Nathan A. 2008. Fabrication and characterization of NiO/ZnO/ITO p-i-n heterostructure. *Thin Solid Films*. 516(7): 1640–1643. doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.075
- Szezyrbowski J., Czapl A., Jachimovski M. 1977. D.C. sputtering of thin indium arsenide films. *Thin solid films*. 42(2): 193–200. doi: 10.1016/0040-6090(77)90417-5
- Sysoev I.A., Lunina M.L., Alfimova D.L., Blagin A.V., Gusev D.A., Seredin B.M. 2014. Growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum dot arrays by ion beam deposition. *Inorganic Materials*. 50(3): 215–221. doi:10.1134/S0020168514020174
- Takeuchi M., Sakagawa Y., Nagasaka H. 1976. Photoconduction and photovoltaic effects in sputtered CdS films. *Thin Solid Films*. 33(1): 89–98. doi: 10.1016/0040-6090(76)90590-3
- Zozime A., Cohen-Solal G., Bailly F. 1980. Growth of thin films of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions by cathodic sputtering in a mercury vapour plasma. *Thin Solid Films*. 70(1): 139–152. doi: 10.1016/0040-6090(80)90421-6
- Greene J.E. 2006. Epitaxial crystal growth by sputter deposition: Applications to semiconductors. Part 2. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 11(3): 189–227. doi: 10.1080/01611598308244063
- Greene J.E., Barnett S.A., Cadien K.C., Ray M.A. 1982. Growth of single crystal GaAs and metastable $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys by sputter deposition: Ion-surface interaction effects. *Journal of Crystal Growth*. 56(2): 389–401. doi: 10.1016/0022-0248(82)90458-4

12. Hinnenberg H.J., Weidner M., Hect G., Weissmantel C. 1976. Electrical properties of ion beam sputtered silicon layers on spinel. *Thin Solid Films*. 33(1): 29–34. doi: 10.1016/0040-6090(76)90585-X
13. Khan J.T. 1973. Low-temperature epitaxy of Ge films by sputter deposition. *Journal of Applied Physics*. 44(1): 14–19. doi: 10.1063/1.1661849
14. Stenin S.L., Kanter B.Z., Nikiforov A.L. 1992. Molecular-Beam Epitaxy of Silicon. *Growth of Crystals*. 18: 69–76. doi: 10.1007/978-1-4615-3268-2_6
15. Pashchenko A.S., Chebotarev S.N., Lunin L.S., Irkha V.A. 2016. Specific features of doping with antimony during the ion-beam crystallization of silicon. *Semiconductors*. 50(4): 545–548. doi: 10.1134/S1063782616040199

Поступила 01.09.2017