

ПРЕЦИПИТАЦИЯ ОЛОВА В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ СЛОЯХ SiSn

П.И. Гайдук

*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь, gaiduk@bsu.by*

Методами просвечивающей электронной микроскопии и резерфордского обратного рассеяния обнаружено подавление процессов распада слоев пересыщенных сплавов SiSn, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и имплантированных ионами углерода. В образцах структур, которые не были имплантированы углеродом, но отжигались при 900 °С, слои SiSn испытывают распад с образованием $3 \cdot 10^{10}$ см⁻² выделений вторичной фазы β-Sn, а также дислокационных петель. Противоположный эффект наблюдается в случае слоев, выращенных методом МЛЭ и имплантированных ионами углерода. Из данных ПЭМ и РОРКИ следует, что имплантация углерода улучшает термическую стабильность пересыщенных слоев SiSn, предотвращает образование дислокационных петель и подавляет сегрегацию и преципитацию Sn. В качестве основной причины этого эффекта обсуждается деформационно-стимулированное разделение точечных дефектов и образование комплексов примесь-дефект.

Ключевые слова: SiSn; имплантация ионов углерода; сегрегация; дефекты структуры.

Sn PRECIPITATION IN CARBON IMPLANTATED SiSn LAYERS

Peter Gaiduk

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, gaiduk@bsu.by

By combining transmission electron microscopy (TEM) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS), we have identified carbon related suppression of dislocations and tin precipitation in supersaturated molecular-beam epitaxial (MBE) grown SiSn alloy layers. A layered structure of 100 nm Si/300 nm SiSn/30 nm Si was grown by MBE on Si substrate first. A set of samples were then implanted with 100 keV carbon ions to fluences of $2 \cdot 10^{14}$ or $2 \cdot 10^{15}$ cm⁻². The mean range of the implanted carbon ions was about 300 nm. That is concentration peak is strongly correlated with the depth position of SiSn layer, and the implanted carbon atoms are penetrated through the whole epitaxial layer. During implantation, the sample holder was kept at room (RT) or at high (HT = 525 °C) temperature. Furnace-thermal annealing in an N₂ ambient was finally performed at 900 °C for 30 min: a decomposition of supersaturated SiSn layer was expected to perform. About $3 \cdot 10^{10}$ cm⁻² of β-Sn phase precipitates of size 8-10 nm and high density of dislocation loops are registered in the samples which were not implanted with carbon but annealed at 900°C. Opposite effect is registered in the case of carbon implanted layers. It follows from the TEM and RBS data that the carbon implantation improves the thermal stability of SiSn supersaturated layers, prevents dislocation loops formation, and suppresses Sn segregation and precipitation. Strain-enhanced separation of point defects and formation of dopant-defect complexes are suggested to be responsible for these effects. The possibility for segregation-free high temperature growth of heteroepitaxial SiSn/Si structures is discussed. We suggest that thermally stable supersaturated SiSn alloy layers might be epitaxially grown (e.g. by MBE) via incorporation of carbon atoms either during the growth (in-situ) or by ion implantation (ex-situ).

Keywords: SiSn; carbon implantation; segregation; structural defects.

Введение

Полупроводниковые сплавы на основе элементов IV группы (SiGe, SiSn, GeSn) расширяют возможности модификации зонной структуры и, поэтому, привлекательны для конструирования приборов нано- и оптоэлектроники с улучшенными характеристиками [1, 2]. Так, при увеличении содержания олова в составе сплавов GeSn и SiSn происходит не только изме-

нение ширины запрещенной зоны, но и переход к прямозонному состоянию, что перспективно для создания лазеров, светодиодов, ИК-фотодетекторов, электрооптических модуляторов и солнечных элементов [1-4]. Небольшая разница в энергии между непрямым и прямым переходом в Ge (0,17 эВ) постепенно уменьшается до нуля при увеличении содержания Sn примерно до 6-8% [2, 5]. Таким обра-

зом, точка crossover достигается в сплавах GeSn при концентрации олова в несколько атомных процентов, что, с учетом низкой равновесной растворимости олова в кремнии и германии, может быть достигнуто только в неравновесных условиях их формирования. Немаловажными проблемами формирования эпитаксиальных слоев SiGeSn на подложках кремния является несоответствие параметров решеток эпитаксиальных слоев и подложки, а также сильная сегрегация атомов Sn во время выращивания слоев SiGeSn. Эти факторы приводят к образованию дефектов решетки, механических напряжений и флуктуаций состава. Низкотемпературные условия осаждения (~ 200 °C) позволяют выращивать слои SiGeSn на подложке кремния без протяженных дефектов. Однако такие структуры являются нестабильными, и последующая термообработка приводит к образованию выделений Sn и дефектов дислокационного типа [6]. Для повышения термической стабильности слоев в настоящем исследовании предложено использовать имплантационное введение атомов углерода. Предполагалось, что атомы углерода и олова индуцируют деформации решетки Si противоположного знака, что позволит компенсировать напряжения несоответствия и повысить термическую стабильность гетероструктур.

Результаты и их обсуждение

Слоистые структуры Si/SiSn/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (100)-Si на установке VG Semicon V80. После десорбции с поверхности SiO₂ при 850 °C выращивали последовательно слои Si (100 нм), 30 нм Si_{0.98}Sn_{0.02} при 220 °C, 300 нм Si при 450 °C. Затем образцы структур имплантировали ионами углерода с энергией 100 кэВ до дозы 2·10¹⁴ – 2·10¹⁵ см⁻² при комнатной (RT) или повышенной (HT = 525 °C) температуре. Выбор энергии ионов был обусловлен условием совпадения концентрационного пика импланти-

рованного углерода со слоем SiSn. Часть образцов термически отжигали в среде N₂ при температурах 700-900 °C в течение 30 мин. Структурно-фазовые превращения исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной и поперечной (Х-ПЭМ) геометриях на 200 кВ приборе Philips CM20. Профили распределения элементов по глубине и положение атомов Sn в решетке исследовали методами резерфордовского обратного рассеяния/каналирования 2 МэВ ионов He⁺ (РОРКИ).

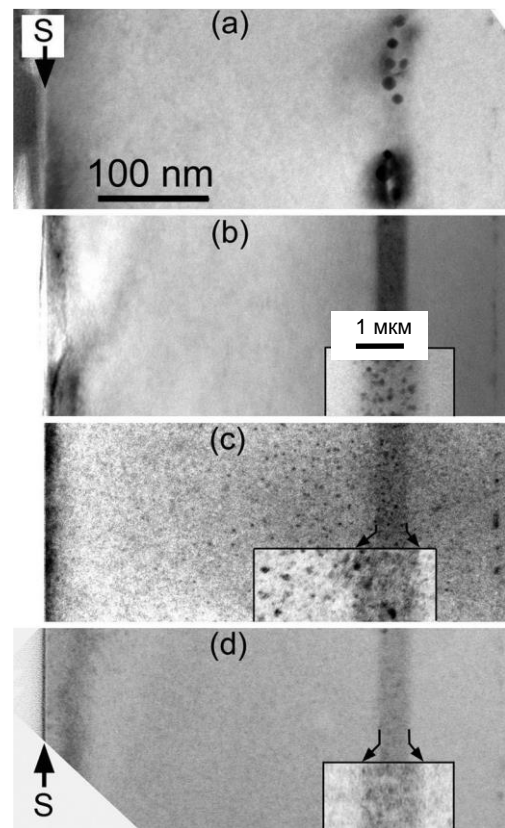


Рис. 1. Х-ПЭМ микрофотографии слоев Si/SiSn/Si после МЛЭ, имплантации C⁺ (b-d) и отжига при 900 °C. (a) – без имплантации, (b) – 2·10¹⁴ см⁻² при 525 °C, (c) – 2·10¹⁵ см⁻² при 525 °C и (d) – 2·10¹⁵ см⁻² при RT.

Fig. 1. XTEM micrographs of the layered Si/SiSn/Si structure after MBE growth, implantation of C⁺ (b-d) and annealing at 900 °C. (a) – no implantation, (b) – 2·10¹⁴ cm⁻² at 525 °C, (c) – 2·10¹⁵ cm⁻² at 525 °C and (d) – 2·10¹⁵ cm⁻² at RT.

Х-ПЭМ исследования показали (рис. 1, 2), что после выращивания и ионной имплантации углерода слои Si/SiSn/Si остаются эпитаксиальными без признаков

преципитации олова или формирования дислокаций. Спектры РОРКИ (здесь не показаны) демонстрируют низкий выход обратного рассеяния как в областях Si, так и в Sn, что указывает на хорошее кристаллическое качество и почти полное (90–95%) включение атомов Sn в положения замещения решетки матрицы Si. Поскольку концентрация Sn в только что выращенном слое сплава SiSn выше, чем предел растворимости ($\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), последующая высокотемпературная обработка приводит к распаду пересыщенного раствора SiSn и образованию выделений Sn. Как и следовало ожидать, ПЭМ-изображения с высоким разрешением (рис. 1а и 2а) показывают, что отжиг при 900 °C приводит к формированию выделений Sn в образцах, которые не были имплантированы углеродом. Из микрофотографий следует, что выделения Sn имеют средний размер $D \sim 8\text{--}10 \text{ нм}$, поверхностную плотность $N \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и расположены на глубине 300–330 нм, что соответствует расположению слоя SiSn и концентрационному максимуму имплантированного углерода. Осевые спектры РОРКИ показывают выход деканализирования около 32% от величины случайного спектра. Картина дифракции электронов на вставке к рис. 2а содержит рефлексы от фазы β -Sn, которые демонстрируют ориентационные соотношения $(220)\text{Si} \parallel (200)\beta\text{-Sn}$ и $(200)\text{Si} \parallel (101)\beta\text{-Sn}$, что хорошо согласуется с литературными данными [6]. Помимо выделений Sn, обнаружено значительное количество дислокационных петель межузельного типа ($N \sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, $D \sim 40\text{--}100 \text{ нм}$), которые формируются внутри слоя SiSn (рис. 1а и 2а).

Совершенно иной сценарий структурных превращений при высокотемпературной дестабилизирующей термообработке имеет место в образцах Si/SiSn/Si, имплантированных ионами углерода. Из сравнения изображений ПЭМ на рисунках 1 и 2 видно, что предварительная имплантация углерода предотвращает образование дислокационных петель и подавляет

сегрегацию и преципитацию атомов Sn во время последующей высокотемпературной термической обработки. Дислокационные петли не наблюдаются в образцах, имплантированных ионами углерода дозами $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и в интервале температур до 900 °C. Однако формирование выделений Sn имеет более сложный характер поведения в зависимости от условий имплантации и термической обработки.

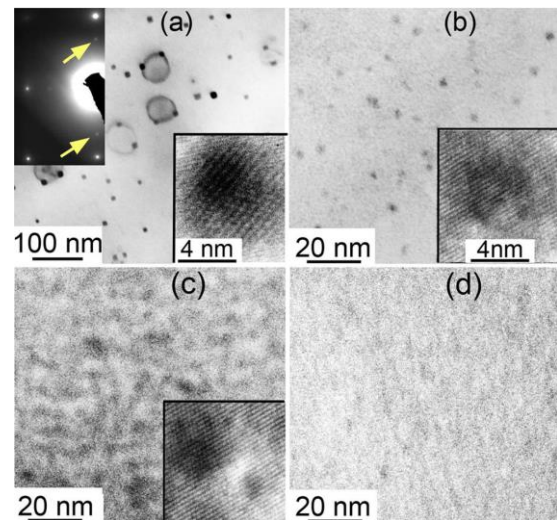


Рис. 2. Планарные ПЭМ-изображения и картина дифракции (вставка в (а)) слоистой структуры Si/SiSn/Si после выращивания, имплантации ионов углерода (b-d) и термической обработки при 900 °C. Условия имплантации: (а) без имплантации углерода; (б) $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при 525 °C; (с) $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при 525 °C; и (d) $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при RT. На вставках в (а)-(с) – изображения выделений Sn с атомным разрешением.

Fig. 2. Plan-view TEM images and diffraction pattern (inset in (a)) of the layered Si/SiSn/Si structure after MBE growth, implantation of carbon (b)-(d) and thermal treatment at 900 °C. Implantation conditions were: (a) no carbon implantation; (b) $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ at 525 °C; (c) $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at 525 °C; and (d) $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature. Insets in (a)-(c) are atomic resolution images of Sn precipitates.

В частности, в случае имплантации углерода с низкой дозой ($2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) выделения Sn можно различить на изображениях просвечивающей электронной микроскопии (b) на рисунках 1 и 2. Однако по сравнению с неимплантированными образцами, выделения Sn существенно отличаются по своим характеристикам: раз-

мер выделений существенно меньше ($D \sim 1-4$ нм), а поверхностная плотность выше ($N \sim 5 \cdot 10^{11}$ см⁻²). Кроме того, на изображении выделений с атомным разрешением отображается алмазоподобная кристаллическая структура (вставка в рис. 2b), а на дифракционной картине (не показано) отсутствуют экстра-рефлексы, связанные с фазой β -Sn, что указывает на превращение β -Sn в фазу α -Sn. Имплантация углерода с более высокой дозой ($2 \cdot 10^{15}$ см⁻²) приводит к полному подавлению сегрегации и выделения олова в отдельную фазу как в случае высокотемпературной имплантации углерода, так и после имплантации при комнатной температуре (рис. 1 и 2c, d). Вместо этого в образцах, имплантированных при высокой температуре (рис. 4c), наблюдается образование углеродно-ассоциированных кластеров точечных дефектов, а также частиц аморфного графита при 800 °С, часть которых превращается в выделения SiC при 900 °С. Изображение ХПЭМ на рис. 1c демонстрирует неоднородное распределение по глубине углеродных дефектов в образцах, имплантированных при высокой температуре, что хорошо коррелирует с распределением атомов углерода по глубине. Осевые спектры РОРКИ имплантированных углеродом и термически обработанных образцов демонстрируют сильное снижение выхода деканализирования в области выхода РОР от атомов Sn с 32% (неимплантированные образцы) до 16-27% (при $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²) и далее до 7-8% (при $2 \cdot 10^{15}$ см⁻²). Последнее значение очень близко к 6.3%, полученным для наших лучших образцов сразу после их выращивания. Кроме того, в образцах, легированных до $2 \cdot 10^{15}$ см⁻², углерод практически не приводит к росту деканализирования и в кремниевой части спектров РОРКИ, что указывает на хорошее кристаллическое качество, а также на то, что атомы Sn занимают узельные положения в решетке Si.

Ранее мы показали, что упруго деформированные многослойные структуры

Si/SiGe/Si приводят к пространственному разделению междоузельных атомов (I) и вакансий (V); при этом вакансии накапливаются в упруго-сжатых слоях (SiGe или SiSn), тогда как междоузельные атомы – выталкиваются из них [7, 8]. В силу меньшего ковалентного радиуса, атомы углерода также эффективно взаимодействуют с упруго-сжатыми слоями SiSn, что, по-видимому, благоприятно для снятия деформаций из-за противоположного знака напряжений, создаваемых атомами олова и углерода в решетке Si. Таким образом, накопление атомов углерода в слое SiSn может быть связано с тем, что деформации сжатия частично компенсируются наличием атомов углерода. Имплантация ионов углерода приводит к генерации I-V пар в структуре Si/SiSn/Si в результате потери энергии ионов при ядерных столкновениях. Затем I и V взаимодействуют друг с другом (рекомбинация и кластеризация) и с атомами примеси (образование комплексов). В присутствии деформационных полей в слоях Si/SiSn/Si, точечные дефекты будут взаимодействовать со слоями противоположным образом, что приведет к пространственному разделению комплексов дефект-углерод в непосредственной близости от напряженных слоев Si/SiSn. Важным следствием накопления атомов углерода в слое SiSn является возможное образование дефектно-примесных комплексов, включающих атомы олова и углерода. Хорошо известно, что объемная усадка составляет примерно один атомный объем кремния на каждый атом углерода, включенный в кластер. Такое объемное сжатие приводит к локальной деформации растяжения вокруг углеродного кластера, которая может эффективно взаимодействовать с собственными междоузельными атомами, а также с атомами олова, которые являются источником полей деформации сжатия. Атомная структура таких комплексов Sn-C-I еще не известна: это должно стать задачей дальнейших исследований.

Заключение

Таким образом, методами ПЭМ и РОРКИ обнаружено подавление процессов распада слоев пересыщенных сплавов SiSn, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и имплантированных ионами углерода. В частности показано, что в структурах Si/SiSn/Si, которые не имплантировались углеродом, но отжигались при 900 °С, слои SiSn испытывают распад с образованием выделений вторичной фазы β -Sn и дислокационных петель. Напротив, в случае имплантированных ионами углерода структур Si/SiSn/Si, результаты исследований показывают подавление преципитации олова во вторичную фазу и отсутствие дислокационных петель. В качестве основной причины обсуждается деформационно-индуцированное разделение точечных дефектов и образование комплексов примесь-дефект

Автор признателен А.Н. Ларсену за полезные дискуссии и Дж.Л. Хансену за выращивание Si/SiGe(SiSn) структур методом МЛЭ. Исследования выполнены в рамках проекта 3.1.2 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и наноэлектроника».

Библиографические ссылки/ References

1. Jessica Doherty, Subhajit Biswas, Emmanuele Galluccio, Christopher A. Broderick, Adria Garcia-

- Gil, Ray Duffy et al. Progress on Germanium–Tin Nanoscale Alloys. *Chem. Mater.* 2020; 32(11): 4383–4408.
2. Kouvetakis J., Chizmeshya A. V. G. New classes of Si-based photonic materials and device architectures via designer molecular routes. *J. Mater. Chem.* 2007; 17: 1649-1655.
 3. Jun Zheng, Zhi Liu, Chunlai Xue, Chuanbo Li, Yuhua Zuo, Buwen Cheng et al. Recent progress in GeSn growth and GeSn-based photonic devices. *Journal of Semiconductors* 2018; 39(6): 061006
 4. Chi Xu, Dhruve Ringwala, Duo Wang, Lei Liu, Christian D. Poweleit, Shery L. Y. Chang et al. Synthesis and Fundamental Studies of Si-Compatible (Si)GeSn and GeSn Mid-IR Systems with Ultrahigh Sn Contents. *Chem. Mater.* 2019; 31(23): 9831-9842.
 5. Moontragoon P., Ikonc Z., Harrison P., Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys: achieving direct band gap materials. *Semicond. Sci. Technol.* 2007; 22(7): 742-745.
 6. Fyhn M. F., Chevallier J., Nylandsted Larsen A., Feidenhans R., Seibt M. α -Sn and β -Sn precipitates in annealed epitaxial Si_{0.95}Sn_{0.05}. *Phys. Rev. B* 1999; 60: 5770-5779.
 7. Gaiduk P.I., Lundsgaard Hansen J., Nylandsted Larsen A., Steinman E.A. Temperature effect on defect evolution in 800 keV Ge-implanted Si/SiGe multi-layered structure. *Phys. Rev. B.* 2003; 340: 813-817.
 8. Gaiduk P.I., Lundsgaard Hansen J., Nylandsted Larsen A., Wesch W. Strain-driven defect evolution in Sn⁺ implanted Si/SiGe multilayer structure. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 2009; 267(7): 1239-1245.