

## ДИФФУЗИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ГЕРМАНИЯ ИЗ SiO<sub>2</sub> В КРЕМНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ SiGe

И.Е. Тыщенко<sup>1)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>2)</sup>, В.А. Володин<sup>1)</sup>, В.П. Попов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский пр. 53, 119991 Москва, Россия

tys@isp.nsc.ru, roma@lebedev.ru, volodin@isp.nsc.ru, popov@isp.nsc.ru

Изучена диффузия атомов германия, имплантированных в захороненный слой SiO<sub>2</sub> структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) в зависимости от температуры и длительности отжига. Имплантация ионов Ge<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ дозой 8·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> 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 600 до 35 нм. Отжиг проводился при температурах 900-1100 °С в течение 30 или 180 мин. Показано, что при температуре отжига ниже 1100 °С практически весь Ge сосредоточен в области имплантации в слое SiO<sub>2</sub>. Начиная с T = 1100 °С, профиль германия начинает смещаться к поверхности SiO<sub>2</sub>. С ростом длительности отжига от 30 до 180 минут наблюдается диффузия Ge в пленку верхнего кремния на глубину около 300 нм. Обнаружено формирование фазы Ge и SiGe после отжига при температуре 1100 °С. Установлено, что стехиометрический состав и пространственное распределение новой фазы зависит от толщины пленки верхнего кремния и длительности отжига.

**Ключевые слова:** SiGe; ионная имплантация; диффузия; полупроводник-на-изоляторе.

## ION IMPLANTED GERMANIUM DIFFUSION FROM SiO<sub>2</sub> in Si AND SiGe PHASE FORMATION

Ida Tyschenko<sup>1)</sup>, Roman Khmel'nitsky<sup>2)</sup>, Vladimir Volodin<sup>2)</sup>, Vladimir Popov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>A. V. Rzhanov Institute of Semiconductor physics, Russian Academy of Science, Siberian  
Branch, 13 Lavrentyev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2)</sup>P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,  
53 Leninsky Ave., 119991 Moscow, Russia,

tys@isp.nsc.ru, roma@lebedev.ru, volodin@isp.nsc.ru, popov@isp.nsc.ru

The diffusivity of Ge atoms ion-implanted in the buried SiO<sub>2</sub> layers of silicon-on-insulator (SOI) structures was investigated as a function of annealing temperature and annealing time. Ge<sup>+</sup> ions at the energy of 40 keV to the dose of 8·10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> were implanted in the SiO<sub>2</sub> films thermally-grown on the monocrystalline silicon substrates followed by hydrogen transfer of Si films on the SiO<sub>2</sub>. The thicknesses of the transferred Si films were ranged from 35 to 640 nm. Subsequent annealing was carried out at a temperature of 900-1100 °C for 30 min or 180 minutes. Secondary ion mass spectrometry, Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy on the cross section were used to study the performed structures. It was obtained that at the temperature below 1100 °C, almost all Ge atoms were localized in the ion-implantation region in the SiO<sub>2</sub> layer. Beginning from T = 1100 °C, the Ge atom profile shifted toward the top SiO<sub>2</sub> surface. As the annealing duration increased from 30 to 180 min, the Ge diffusion in the top Si film to the depth of about 300 nm was observed. The formation of Ge or SiGe phase was detected after annealing at the temperature of 1100 °C. It was established that both the stoichiometric composition and depth distribution of the synthesized phases depend on the top silicon layer thickness as well as on the annealing time.

**Keywords:** SiGe; ion implantation; diffusion; semiconductor-on-insulator.

### Введение

В последние два десятилетия создание и исследование свойств пленок SiGe на кремниевых и диэлектрических подложках вызывает все больший интерес исследователей [1]. Этот интерес обусловлен

целым рядом преимуществ этого материала по сравнению с пленками монокристаллического или аморфного кремния, которые делают его перспективным с точ-

ки зрения практического применения в микро- и оптоэлектронике. Пленки SiGe обладают более высокими, по сравнению с кремнием, значениями подвижности носителей зарядов. Это обеспечивает более качественные сток-затворные характеристики транзисторов, созданных на их основе [2]. Другое преимущество SiGe 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 [1, 3].

Электрические и оптические свойства пленок SiGe могут изменяться в достаточно широком диапазоне в зависимости от их стехиометрического состава, уровня легирования, а также от степени кристалличности материала [3].

В настоящее время большинство методов создания пленок SiGe являются низкотемпературными методами. В силу нестабильности структурных свойств таких пленок при последующем высокотемпературном отжиге, 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 SiGe 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 [2]. При умеренных временах отжига на границе раздела растет слой Ge нанометровой толщины, ориентированный решеткой кремния [2]. Увеличение длительности отжига сопровождается срывом 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 целью данной работы является исследование процессов диффузии атомов Ge, имплантированных в захороненный слой SiO<sub>2</sub> КНИ структуры, и формирования фазы SiGe в зависимости от температуры и длительности отжига и толщины пленки верхнего слоя кремния.

### Результаты и их обсуждение

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния р-типа проводимости с удельным сопротивлением 10-20 Ом·см ориентации (100). Сначала на первой пластине кремния с помощью термического окисления в атмосфере влажного кислорода при T = 1100°C был выращен слой SiO<sub>2</sub> толщиной ~330 нм. Выращенные пленки SiO<sub>2</sub> подвергались имплантации ионов Ge<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ дозой 8·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>. Используемым параметрам ионов соответствовали средний проективный пробег ~50 нм и концентрация в максимуме распределения на уровне 5 ат.%. Затем во вторую пластину кремния проводилась имплантация ионов водорода H<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 130 кэВ дозой 2.5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. После этого первую и вторую пластины соединяли имплантированными сторонами, и при температуре 450°C в вакууме проводилось расслоение по слою, имплантированному водородом и перенос слоя кремния толщиной около 640 нм. Таким образом, были сформированы КНИ пластины с отсеченным слоем кремния толщиной ~640 нм и захороненным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной ~330 нм, имплантированным ионами Ge<sup>+</sup> вблизи границы сращивания Si/SiO<sub>2</sub>. 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 нм, 70 нм, 50 нм и 35 нм. Последующий отжиг образцов проводился при температуре 900-1100 °C в течение 30 и 180 минут в потоке паров жидкого азота.

Исследования пространственного распределения атомов германия проводились методом масс-спектрометрии вторичных ионов на установке CAMECA IMS-4F. Распыление участка площадью  $200 \times 200$  мкм проводилось пучком ионов  $O_2^+$  с энергией 3 кэВ. Анализ распыленной компоненты проводился из центральной части размером около  $100 \times 100$  мкм. Измерение топографии поверхности в области вытравленных кратеров выполнялось методом оптической интерференционной профилометрии на установке Zygo NewView 5000.

Структурные свойства образцов исследовались методом высокоразрешающей электронной микроскопии на поперечном срезе (ХТЕМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Исследования проводились на микроскопе JEM-4000 с разрешением 0.2 нм при ускоряющем напряжении 250 кВ. Спектры КРС возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны  $\sim 514.5$  нм при комнатной температуре. Размер пятна зондирующего луча составлял 10 мкм. Мощность лазерного луча на поверхности образца составляла 2 мВт. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления  $\langle 011 \rangle$  кремния. Рассеянный свет регистрировался в поляризации  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ . Используемая запрещенная геометрия позволяла максимально подавить рассеяние света от кремниевой подложки.

На рисунке 1 представлены профили распределения атомов  $^{74}\text{Ge}$  в КНИ структурах с толщиной верхнего слоя кремния 640 нм после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (Рис. 1а) и  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (Рис. 1б) и 180 мин (Рис. 1с). Из рисунка видно, что после отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  практически весь германий

сосредоточен на глубине средних пробегов ионов  $\text{Ge}^+$  в  $\text{SiO}_2$ , и лишь небольшая его часть диффундирует как в глубь пленки  $\text{SiO}_2$ , так и к верхней границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  с последующим проникновением в слой верхнего кремния на глубину не более 30 нм. Увеличение температуры отжига до  $1100^\circ\text{C}$  сопровождается усилением диффузии  $\text{Ge}$  в глубь  $\text{SiO}_2$  с последующей его аккумуляцией на границе раздела с подложкой. Но доминирующая его часть диффундирует к верхней границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Из рисунка 1б видно, что при температуре отжига  $1100^\circ\text{C}$  возрастает глубина проникновения германия в слой КНИ. Она составляет около 200 нм. Увеличение времени отжига до 180 мин приводит к тому, что практически весь имплантированный германий перераспределяется из области имплантации в слой верхнего кремния.

При анализе диффузии атомов  $\text{Ge}$  в слой  $\text{Si}$  необходимо учитывать тот факт, что коэффициент диффузии германия в кремнии ( $D_{\text{Ge}/\text{Si}}$ ) почти на 2 порядка величины больше, чем его коэффициент диффузии в  $\text{SiO}_2$  ( $D_{\text{Ge}/\text{SiO}_2}$ ). Согласно результатам работы [4],  $D_{\text{Ge}/\text{Si}} = 7.55 \cdot 10^3 \exp(-5.08 \text{ eV}/kT)$ , а  $D_{\text{Ge}/\text{SiO}_2} = 8.9 \cdot 10^{-3} \exp(-3.9 \text{ eV}/kT)$ . При температуре  $1100^\circ\text{C}$   $D_{\text{Ge}/\text{Si}} = 1.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ , а  $D_{\text{Ge}/\text{SiO}_2} = 4.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ . Поэтому пространственное распределение атомов  $\text{Ge}$  в  $\text{Si}$  можно описать как диффузию из ограниченного источника в полуограниченное тело. Действительно, оценка коэффициента диффузии германия, полученная из экспериментального профиля рис. 1с, дает величину  $2.69 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ , что близко к известному значению, полученному в работе [4].

ХТЕМ анализ созданных структур показал, что после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  никаких включений ни в слое  $\text{SiO}_2$ , ни на границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  не наблюдается. Как было нами ранее показано в работе [2], формирование нанокристаллов в пленке  $\text{SiO}_2$  происходит лишь после отжига при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . На рисунке 2 представлены электронно-

микроскопические изображения поперечных срезов КНИ структур с имплантированными ионами  $\text{Ge}^+$  слоем  $\text{SiO}_2$ , отожженных при температурах  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 и 180 минут. Изображение, полученное в режиме высокого разрешения от соответствующей КНИ структуры после 30-минутного отжига (рис. 2а) показывает отсутствие нанокристаллов в слое  $\text{SiO}_2$ , но при этом наблюдается формирование промежуточного слоя на границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  толщиной около 1.3 нм, когерентного с пленкой отсеченного кремния. Увеличение длительности отжига приводит к образованию кристаллических куполов на границе сращивания (рис. 2б), решетка которых также когерентна с решеткой пленки верхнего кремния. Характерные размеры куполов составляли около 10 нм в основании и около 3.5 нм высотой.

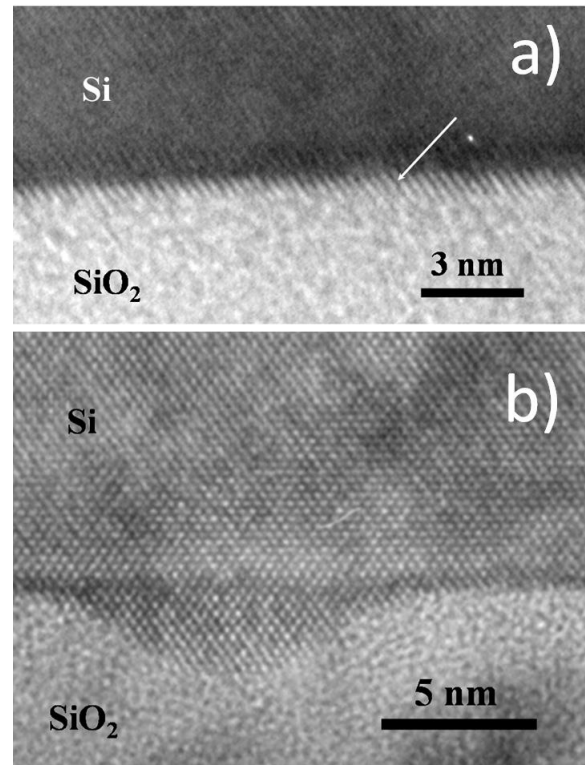


Рис. 2. ХТЕМ изображение поперечного среза КНИ структур с имплантированными ионами  $\text{Ge}^+$  слоем захороненного  $\text{SiO}_2$  после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение (а) 30 и (б) 180 минут  
 Fig. 1. XTEM image of the cross-section SOI structures with the  $\text{Ge}$  ion-implanted  $\text{SiO}_2$  layer after annealing at the temperature of  $1100^\circ\text{C}$  for (a) 30 min and (b) 180 min

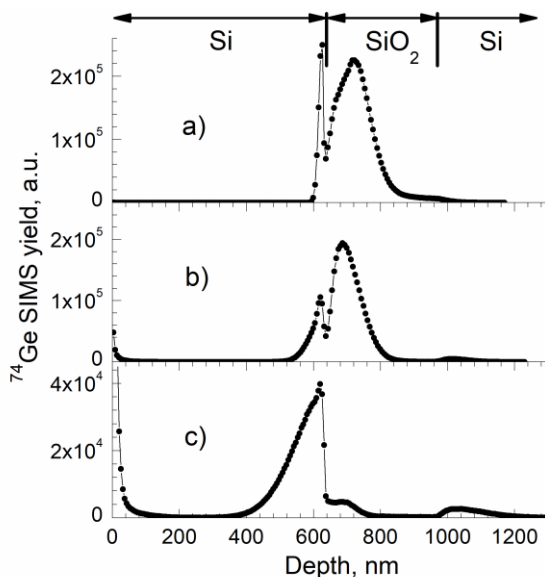


Рис. 1. Профили распределения ионно-имплантированных в  $\text{SiO}_2$  атомов  $^{74}\text{Ge}$  ( $E = 40$  кэВ,  $D = 8 \cdot 10^{15}$  ион/ $\text{cm}^2$ ) в КНИ структурах: а – после отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 мин; б – отжига при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , 30 мин; в - отжига при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , 180 мин

Fig. 1. The ion-implanted  $\text{Ge}$  deep distribution in the SOI structures ( $E = 40$  keV,  $D = 8 \cdot 10^{15}$  ion/ $\text{cm}^2$ ): а – after annealing at  $T = 900^\circ\text{C}$  for 30 min; б – after annealing at  $T = 1100^\circ\text{C}$  for 30 min; в - after annealing at  $T = 1100^\circ\text{C}$  for 180 min

Анализ состава формирующейся за счет диффузии атомов  $\text{Ge}$  из оксида кремния фазы проводился методом КРС в пленках КНИ, которые были подвергнуты перед отжигом анодному окислению с последовательным удалением окисленных слоев, в результате чего их толщина доходила до 35-180 нм. На рисунке 3 представлены спектры КРС образцов с толщиной слоя КНИ 180 нм и 35 нм после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин 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  $\text{Si}$  после отжига в течение 30 мин наблюдается пик на частоте около  $300\text{ cm}^{-1}$ , который обычно ассоциируется с оптическими фононами в матрице кристаллического германия. Увеличение длительности от-

жигу до 180 мин приводит, с одной стороны, к увеличению рассеяния на частоте  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$  и появлению достаточно интенсивной полосы рассеяния с максимумом около  $435 \text{ см}^{-1}$ . Этот пик ранее наблюдался в сплавах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  для  $x=0.28$  и его природа ассоциируется с колебаниями Si-Ge связи в окружении атомов кремния.

В тонких пленках (рис. 3b) усиливается рассеяние с максимумом около  $300 \text{ см}^{-1}$ , а рассеяние на частоте около  $435 \text{ см}^{-1}$  доминирует в КРС спектре уже после 30-минутного отжига. Кроме этого, появляется широкая слабо выраженная полоса в низкочастотной области полосы  $435 \text{ см}^{-1}$ , которая после увеличения длительности отжига до 180 мин трансформируется в четкий интенсивный пик с максимумом около  $410 \text{ см}^{-1}$ . В идеальной модели [5] появление близкой моды происходит при замене в решетке кремния 3-х 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  $35 \text{ нм}$  представляют собой сплав  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , стехиометрическим составом которого можно управлять, изменяя температуру и длительность отжига.

### Заключение

Изучена диффузия атомов имплантированных атомов Ge из пленок  $\text{SiO}_2$  в слои КНИ при высокотемпературном отжиге. Обнаружено формирование сплава  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в процессе отжига при  $T=1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в структурах с толщиной слоя кремния  $35\text{-}70 \text{ нм}$ . Установлена зависимость стехиометрического состава сплава от толщины пленки и времени отжига.

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

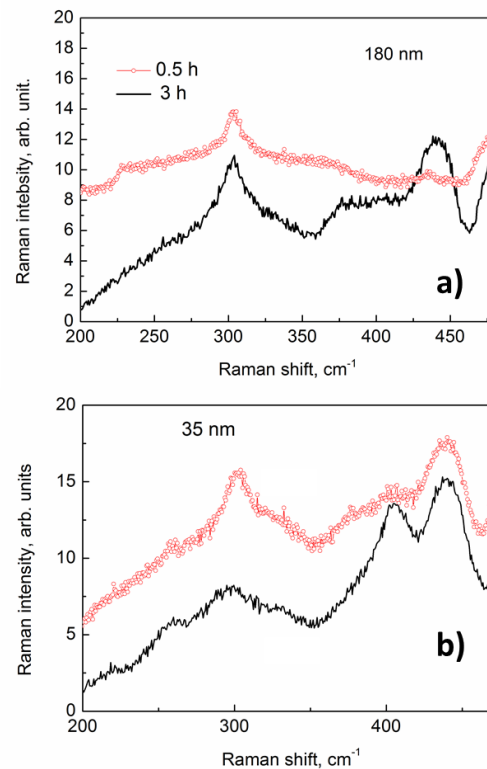


Рис. 3. КРС спектры КНИ структур с толщиной верхнего слоя кремния (а)  $180 \text{ нм}$  и (б)  $35 \text{ нм}$  после отжига при температуре  $1100^\circ \text{C}$  в течение 30 мин (красная кривая) и 180 мин (черная кривая)  
Fig. 3. Raman spectra of the SOI structures with the top silicon thickness of (a)  $180 \text{ nm}$  and (b)  $35 \text{ nm}$  after annealing at the temperature of  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min (red curve) and 180 min (black curve)

### Библиографические ссылки/ References

1. Tah T., Singh Ch.K., Amirthapandian S., Madapu K.K., Sagdeo A., Ilango S., et.al. In-situ formation of SiGe alloy by electron beam evaporation and the effect of post deposition annealing on the energy band gap *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018; 80 (6);31-37.
2. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Growth and Electrical Properties of the (Si/Ge)-on-Insulator Structures Formed by Ion Implantation and Subsequent Hydrogen-Assisted Transfer *Semiconductors* 2008; 43 (1); 58-63.
3. Ni J., Liu Q., Zhang J., Ma J., Wang H., Zhang X. et.al. Solar Energy Materials & Solar Cells Microcrystalline silicon – germanium solar cells with spectral sensitivities extending into 1300 nm *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2014; 126; 6-10.
4. Ogino M., Oana Y., Watanabe M. The Diffusion Coefficient of Germanium in Silicon *Physica Status Solidi A* 1982; 72; 535-541.
5. Alonso M.I., Winer K. Raman spectra of c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys *Physical Review B* 1989-I; 39 (14); 10056-10062.