

Послойный состав и структура кремния, подвергнутого совместной ионной имплантации галлия и азота для ионного синтеза GaN

© Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, В.К. Васильев, Д.В. Гусейнов, Е.В. Окулич, А.А. Шемухин*, С.И. Сурадин, Д.Е. Николичев, А.В. Нежданов, А.В. Пирогов, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

* Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

(Получена 28 мая 2015 г. Принята к печати 15 июня 2015 г.)

Исследованы состав и структура приповерхностных слоев кремния, подвергнутых совместной имплантации ионов галлия и азота с последующим отжигом, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, резерфордского обратного рассеяния, электронного парамагнитного резонанса, рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено небольшое перераспределение имплантированных атомов перед отжигом и существенный сдвиг к поверхности во время отжига в зависимости от порядка имплантации. Установлено, что около 2% атомов имплантированного слоя замещены галлием, связанным с азотом, однако фазу нитрида галлия выявить не удалось. В то же время обнаружены обогащенные галлием включения, содержащие ~ 25 ат% галлия, как кандидаты для последующего синтеза включений GaN.

1. Введение

Нитрид галлия в виде пленок в последнее время считается одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для изготовления светоизлучающих и фотоприемных устройств, мощных термостойких транзисторов и других электронных приборов. К сожалению, выращивание качественных эпитаксиальных пленок GaN на кремнии вызывает трудности в связи с большим рассогласованием кристаллических решеток [1]. В связи с этим представляет интерес исследование возможности ионного синтеза GaN в кремнии путем двойной имплантации ионов Ga⁺ и N⁺.

В работах [2,3] изучено формирование включений GaN при совместной имплантации Ga⁺ и N⁺ в SiO₂ и Al₂O₃. В работах [4–6] показана возможность ионного синтеза нанокристаллов узкозонных полупроводников A^{III}B^V при двойной имплантации в кремний. Работы по совместной имплантации в Si ионов Ga⁺ и N⁺, насколько известно авторам, отсутствуют, хотя имеются единичные работы по высокодозной имплантации отдельно Ga⁺ в кремний [7], в которых было исследовано поведение имплантированных ионов при отжиге, в том числе их перераспределение и межфазная сегрегация, а также структура имплантированных слоев.

В настоящей работе исследованы профили распределения галлия и азота, химическое состояние атомов и структура в приповерхностных слоях кремния, подвергнутого совместной ионной имплантации Ga⁺ и N⁺.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы были получены путем последовательной имплантации ионов Ga⁺ с энергией 80 кэВ

и N₂⁺ с энергией 40 кэВ в кремний. Использование ионов N₂⁺ вместо N⁺ производилось с целью снижения времени набора необходимой дозы. Были использованы два порядка имплантации: а) сначала имплантировались ионы Ga⁺ с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, затем ионы N₂⁺ с дозой $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($5 \cdot 10^{16} \text{ ат/см}^2$); б) порядок, обратный указанному. Для сравнения были также исследованы образцы, облученные Ga⁺ с дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и затем N₂⁺ с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($1 \cdot 10^{17} \text{ ат/см}^2$). Энергии и дозы ионов выбирались таким образом, чтобы средние проецированные пробеги R_p ионов Ga⁺ и N⁺ совпадали, при этом распределения Ga и N, рассчитанные по программе SRIM [8], были практически одинаковыми. Облученные образцы подвергались отжигу при 900°C (30 мин) в потоке осушенного азота.

Послойный элементный и химический состав в имплантированных слоях исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM при давлении остаточных газов в аналитической камере не более $\sim 10^{-9}$ Па. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение Mg-K_α или Al-K_α от источника DAR-400. Спектр вторичных электронов снимался с использованием полусферического анализатора энергий EA-125 радиусом 125 мм и детектора с пятью вторично-электронными умножителями. Диаметр области сбора фотоэлектронов составлял ~ 4 мм. Анализатор энергий работал в режиме постоянной энергии пропускания с разрешением не хуже 0.03 эВ, что достигалось при использовании входной диафрагмы с диаметром 6 мм и пяти прямоугольных выходных щелей 5 × 10 мм. Предельная обнаруживаемая концентрация элементов определялась соотношением

сигнал/шум на фотоэлектронных спектрах и составляла 0.1–0.5 ат%. Определение концентрации и анализ химических связей на определенных глубинах осуществлялись по методике, описанной в [9]. Для послойного профилирования проводилось травление ионами Ag^+ (1 кэВ) с применением источника ISE-10. Пучок с диаметром 20 мм имел однородное радиальное распределение ионного тока. Глубина ионного перемешивания составляла ~ 2 нм и определяла разрешение и, соответственно, оптимальный шаг по глубине в процессе профилирования состава.

Распределение имплантированного галлия по глубине также анализировалось методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) с использованием пучка ионов He^+ (1.7 МэВ) при нормальном падении ионов и угле рассеяния относительно первичного пучка 160° . Обработка спектров POP проводилась с применением программы SIMNRA [10].

Структура имплантированных слоев анализировалась методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре Bruker EMX/060310-СМ, конфокальной рамановской микроскопии/спектроскопии на комплексе NT-MDT NTegra Spectra и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного сечения на микроскопе JEOL JEM-2100F. Подготовка поперечного среза для ПЭМ производилась по стандартной технологии на оборудовании фирмы Gatan. Энергия электронов составляла 200 кэВ. В использованном режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) в светлом поле диаметр электронного зонда составлял 0.7 нм.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено распределение атомов Ga в Si, имплантированном Ga^+ , затем N_2^+ с дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, соответственно, определенное методом POP. Там же приведено распределение, рассчитанное по программе SRIM. Видно хорошее совпадение формы этих распределений. Отличие абсолютных концентраций, по-видимому, связано с тем, что метод POP дает значительную погрешность в определении концентрации примесей [11]. Из приведенных данных следует, что ионное распыление при использованных дозах не вносит существенного искажения в профиль Ga. Если исходить из данных, приведенных в [12], согласно которым коэффициент распыления равен ~ 1 , то при дозе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ толщина распыленного слоя должна составить ~ 10 нм, что не противоречит данным рис. 1. (Распылением под действием более легких ионов N^+ по сравнению с Ga^+ можно пренебречь.) Аналогичные данные были получены и для дозы галлия $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 2 приведены профили распределения галлия для дозы $5 \cdot 10^{16} \text{ ат/см}^2$ в отсутствие отжига, полученные методом РФЭС. Эти результаты дают более точные значения (с погрешностью $\sim 1\text{--}2$ ат%) концентраций, чем данные POP (хотя шкала глубин менее надежна

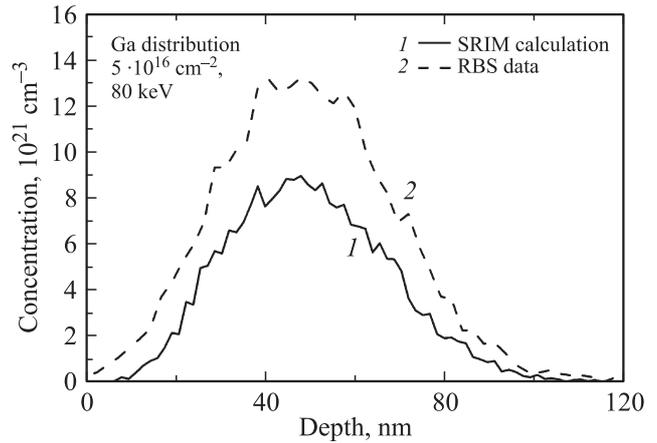


Рис. 1. Профили распределения галлия, рассчитанные с помощью программы SRIM (1) и измеренные методом POP (2).

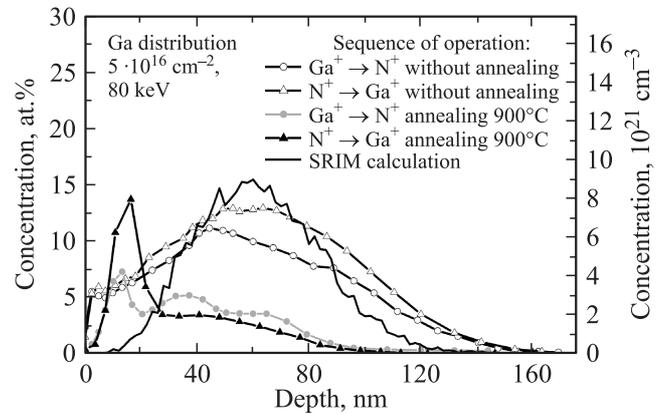


Рис. 2. Профили распределения внедренного галлия до и после отжига при различных порядках имплантации, полученные методом РФЭС, в сравнении с расчетным профилем SRIM.

вследствие необходимости ее калибровки по скорости ионного распыления). В целом данные РФЭС подтверждают результат определения профиля методом POP. В то же время они указывают на заметное перераспределение примеси в приповерхностной области. Перераспределение примеси свидетельствует о том, что атомы Ga испытывают радиационно-ускоренную диффузию непосредственно при ионном облучении. Порядок имплантации Ga^+ и N^+ в отсутствие отжига не оказывает существенного влияния на величину перераспределения (рис. 2). Этого и следовало ожидать, так как радиационно-стимулированное ускорение диффузии, связанное с генерацией радиационных дефектов, зависит от скорости дефектообразования и происходит в основном при внедрении более тяжелых ионов Ga^+ .

Что касается атомов азота, то в отсутствие отжига заметное их перераспределение в приповерхностной области наблюдается для последовательности облучения $N^+ \rightarrow Ga^+$ и практически отсутствует для обратной последовательности (данные не приведены). Это подтверждает предположение, что перераспределение примесей

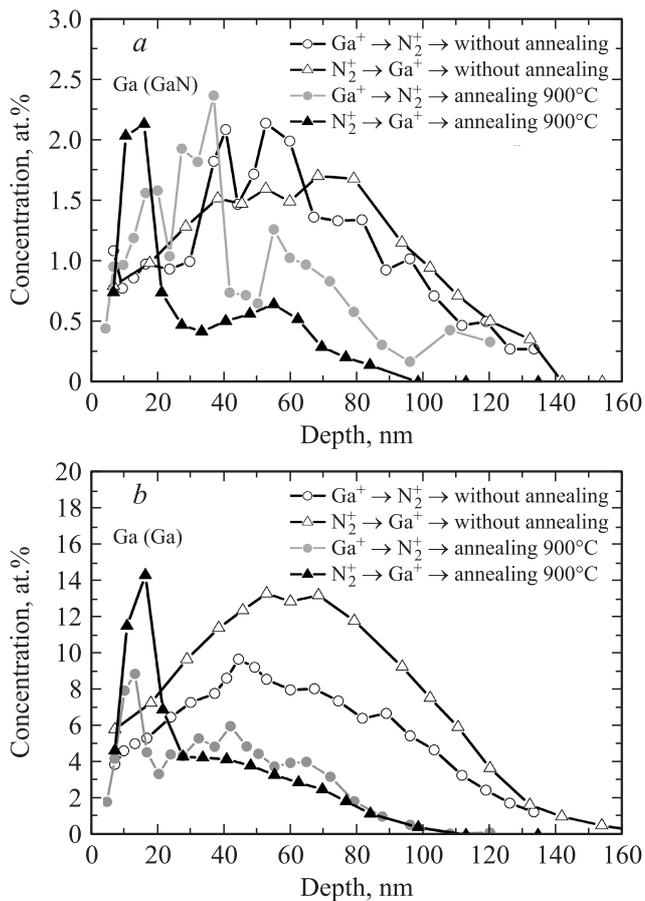


Рис. 3. Полученные методом РФЭС профили распределения связанного с азотом (*a*) и элементного галлия (*b*) в кремнии, подвергнутом ионной имплантации Ga^+ и N_2^+ при двух порядках облучения, до и после отжига.

в основном происходит во время имплантации Ga^+ и обусловлено радиационно-ускоренной диффузией.

Исследование химического состояния галлия методом РФЭС в отсутствие отжига (рис. 3) показало, что независимо от порядка облучения большая часть атомов галлия находится в виде твердого раствора внедрения, либо образует связи между собой. Вместе с тем некоторая их доля связана с азотом: концентрация связанного с азотом галлия составляет ~ 2 ат%. Не связавшийся с галлием азот вступает в соединение с кремнием, образуя связи $\text{Si}-\text{N}$.

Отжиг при 900°C вызывает радикальное изменение профилей распределения имплантированных атомов (рис. 2) и их химического состояния (рис. 3). Профили обеих примесей испытывают сильный сдвиг в сторону поверхности, приводящий к образованию приповерхностных максимумов. При этом поведение галлия и азота несколько различается. Приповерхностный пик азота расположен ближе к поверхности, чем пик галлия, т.е. происходит частичное разделение примесей. Количество галлия в образце при отжиге уменьшается (аутдиффузия), а количество азота, наоборот, возрастает.

Последнее, очевидно, происходит за счет притока азота из атмосферы отжига. При этом убыль галлия и прирост количества азота для последовательности $\text{Ga}^+ \rightarrow \text{N}^+$ выражены сильнее, чем для обратной последовательности. По-видимому, это обусловлено различным состоянием поверхности. Во время отжига за счет остаточного кислорода в атмосфере происходит образование тонкой оксидной пленки, ослабляющей аутдиффузию галлия и проникновение азота. Скорость образования такой пленки зависит от состояния поверхности до отжига, которое в свою очередь зависит от порядка облучения, хотя детальный химизм реакций на поверхности и формирования пленки в случае двойной имплантации Ga^+ и N^+ не ясен. Интересно также, что для последовательности имплантации $\text{Ga}^+ \rightarrow \text{N}^+$ максимум концентрации азота, расположенный на глубине $\sim R_p$, более острый, чем для обратной последовательности, а также по сравнению с профилем азота для неотожженного образца. Это свидетельствует о том, что проникающий из атмосферы азот концентрируется преимущественно в области максимальной концентрации внедренных ионов, причем на ранней стадии отжига, когда галлий не успел сильно перераспределиться. Так как для обратной последовательности проникновение азота из атмосферы отжига выражено слабее, данный эффект тоже выражен в меньшей степени.

Проанализируем теперь влияние отжига на химическое состояние Ga и N и их распределение (рис. 3). Как и в отсутствие отжига, после отжига большая часть галлия находится в не связанном с азотом состоянии. Для порядка $\text{Ga}^+ \rightarrow \text{N}^+$ полное количество связей $\text{Ga}-\text{N}$ в образце выше, несмотря на то что, как уже говорилось, общее количество оставшегося после отжига галлия меньше, чем для обратного порядка.

Интересно проследить, как изменяется концентрация связей $\text{Ga}-\text{N}$ в результате отжига на разных глубинах для двух порядков имплантации (рис. 3). Видно, что в обоих случаях на малых глубинах их концентрация возрастает, а на больших — убывает. Однако такая закономерность по-разному проявляется в зависимости от порядка имплантации. Если для порядка $\text{N}^+ \rightarrow \text{Ga}^+$ наблюдается корреляция между распределением полной концентрации галлия (рис. 2) и распределением $\text{Ga}-\text{N}$ (рис. 3), то при обратном порядке корреляция в области глубин до 50 нм отсутствует: общая концентрация галлия в отожженном образце на глубинах 20–50 нм ниже, чем на глубине ~ 15 нм, а концентрация галлия, связанного с азотом, наоборот, выше. По-видимому, это обстоятельство обусловлено, с одной стороны, более выраженным притоком азота из атмосферы отжига (см. выше), а с другой — стимулирующим влиянием радиационных дефектов на реакцию $\text{Ga} + \text{N} = \text{GaN}$ (профиль радиационных дефектов сдвинут по отношению к профилю примеси в сторону поверхности).

На перераспределение примеси при отжиге основное влияние оказывают два фактора — механические напряжения и энергетический выигрыш, достигаемый пере-

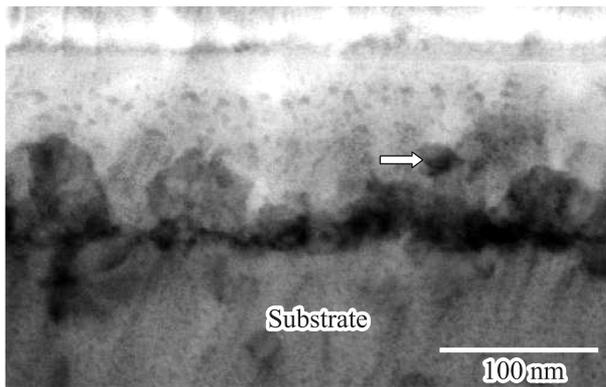


Рис. 4. ПЭМ-изображение поперечного среза кремния, облученного ионами Ga^+ и N_2^+ , после отжига при 900°C . Стрелкой показана область с повышенным содержанием галлия.

распределением. Азот сегрегирует на границе раздела кремния и пленки SiO_2 , вырастающей при отжиге, и там связывается с кремнием. Этот процесс энергетически выгоден, поскольку напряжения, связанные с пленками оксида и нитрида кремния, имеют противоположные знаки [13]. Подтягивание азота к области R_p при отжиге в свою очередь можно объяснить противоположными знаками напряжений, создаваемых в решетке кремния азотом и галлием из-за различия атомных радиусов этих элементов и кремния: галлий, имеющий больший по сравнению с Si атомный радиус, сегрегирует в основном в области максимальной концентрации генерированных вакансий, создающих напряжения противоположного знака по отношению к атомам Ga.

Структура имплантированных слоев исследовалась методом ПЭМ поперечного среза, а в качестве дополнительных использовались методы ЭПР и рамановского рассеяния. Метод ЭПР показал аморфность имплантированного слоя в отсутствие отжига. Об этом свидетельствует высокая концентрация парамагнитных центров с g -фактором $g = 2.005$, характерным для оборванных связей или VV -центров в α -Si [13]. Выявлено некоторое различие концентрации этих центров для двух порядков имплантации, что обусловлено, по-видимому, разной степенью пассивации азотом оборванных связей. Спектр рамановского рассеяния выявил в области, где должен быть распложен пик от нитрида галлия, весьма слабую особенность, которая, однако, не дает возможности уверенно говорить о наличии фазы GaN.

Картина СПЭМ поперечного среза для образца с режимом имплантации Ga^+ (80 кэВ , $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) $\rightarrow \text{N}_2^+$ (40 кэВ , $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) после отжига при 900°C приведена на рис. 4. Имплантированный слой, который до отжига был полностью аморфным, после отжига перешел в поликристаллическое состояние. Отсутствие эпитаксиальной рекристаллизации (в отличие от [7], где производилась имплантация только ионов галлия) объясняется в основном образованием преципитатов Si_xN_y и Si_3N_4 ,

затрудняющих твердофазную эпитаксию. Высокоразрешающая микроскопия выявила систему атомных плоскостей, расшифровка которых по методу фурье-преобразования, как и картина дифракции, дает параметр решетки, совпадающий с параметром решетки кремния. Области темного контраста с повышенной концентрацией Ga (одна из них помечена стрелкой на рис. 4) содержат, согласно данным метода энергодисперсионной спектроскопии, $\sim 25 \text{ ат}\%$ Ga. В действительности метод дает только нижний предел концентрации галлия во включении, так как в общем случае вклад в эмиссию рентгеновских квантов, кроме самого включения, дают области препарата, расположенные выше и ниже включения. Поэтому нельзя исключить того, что данные области (или хотя бы часть из них) представляют собой включения фазы GaN. К сожалению, на снимках высокого разрешения для этих областей не удалось выявить картину атомных плоскостей и тем самым структуру областей.

4. Заключение

Результаты исследования не выявили наличие фазы нитрида галлия в имплантированных ($\text{Ga}^+ \rightarrow \text{N}^+$) слоях, но позволили установить, что концентрация атомов галлия, связанных с азотом, составляет порядка 2 ат%. Установлено также образование включений, обогащенных галлием. При совместной имплантации больших доз Ga^+ и N^+ в кремний уже в отсутствие отжига происходит некоторое перераспределение примесей вследствие радиационно-ускоренной диффузии. При отжиге (900°C) наблюдается радикальное перемещение имплантированных примесей в сторону поверхности, зависящее от порядка имплантации и приводящее к частичному разделению профилей Ga и N.

Формирование химических связей в имплантированном слое и распределение связанных состояний примесей определяется суммарным влиянием нескольких факторов: энергиями связи, диффузией в поле механических напряжений, взаимодействием примесей с радиационными дефектами. Дополнительное усложнение вносят условия на поверхности при отжиге, в частности диффузия азота из атмосферы отжига и наличие остаточного кислорода или паров воды в этой атмосфере.

Таким образом, хотя признаков формирования нанокристаллов GaN в исследованных режимах выявить не удалось, установлен ряд особенностей, важных для дальнейших исследований в данном направлении. В частности, показано, что составом и структурой имплантационных слоев можно управлять с помощью порядка имплантации Ga и N и режимов отжига. Перспективным для задачи синтеза включений GaN представляется предварительный синтез обогащенных галлием областей путем имплантации Ga^+ с отжигом и последующий перевод этих включений в фазу GaN путем имплантации азота. Дальнейшему исследованию подлежит также влияние на фазообразование режимов отжига.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI58414X0008).

Список литературы

- [1] M. Kumar, B. Roul, T.N. Bhat, M.K. Rajpalke, P. Misra, L.M. Kukreja, N. Sinha, A.T. Kalghatgi, S.B. Krupanidhi. *Mater. Res. Bulletin*, **45**, 1581 (2010).
- [2] E. Borsella, M. A. Garcia, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Battaglin, A. Quaranta, F. D'Acapito. *J. Appl. Phys.*, **90** (9), 4467 (2001).
- [3] E. Borsella, C. de Julian Fernandez, M.A. Garcia, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Padovani, C. Sada, G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, A. Quaranta, F. D'Acapito, M.A. Tagliente, L. Tapfer. *Nucl. Instr. Meth. B*, **191**, 447 (2002).
- [4] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, M.J. Aziz. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2389 (1996).
- [5] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, R.A. Zuhr, D.M. Hembree Jr., D.O. Henderson, A. Ueda, Y.S. Tung, R. Mu, R.H. Magruder. *J. Appl. Phys.*, **79** (4), 1876 (1996).
- [6] F. Komarov, L. Vlasukova, O. Milchanin, A. Mudryi, B. Dunetz, W. Wesch, E. Wendler. *Phys. Status Solidi A*, **209**, 148 (2012).
- [7] J. Fiedler, V. Heera, R. Hübner, M. Voelskow, S. Germer, B. Schmidt, W. Skorupa. *J. Appl. Phys.*, **116**, 024 502 (2014).
- [8] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 1818 (2010).
- [9] А.В. Боряков, Д.Е. Николичев, Д.И. Тетельбаум, А.И. Белов, А.В. Ершов, А.Н. Михайлов. *ФТТ*, **54** (2), 370 (2012).
- [10] www.simnra.com
- [11] Л. Фелдман, Д. Майер. *Основы анализа поверхности и тонких пленок* (М., Мир, 1989).
- [12] W. Eckstein. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions* (Berlin, Springer, 1991).
- [13] Л.С. Смирнов. *Физические процессы в облученных полупроводниках* (Новосибирск, Наука, 1977).

Редактор А.Н. Смирнов

Layer-by-layer composition and structure of silicon co-implanted with gallium and nitrogen ions for ion synthesis of GaN

D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, V.K. Vasiliev, D.V. Guseinov, E.V. Okulich, A.A. Shemukhin*, S.I. Surodin, D.E. Nikolitchev, A.V. Nezhdanov, A.V. Pirogov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhni Novgorod, Russia

*Skobeltsyn Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

Abstract The structure and composition of a subsurface silicon layer co-implanted with gallium and nitrogen ions with subsequent furnace annealing have been investigated by the methods of X-ray photoelectron spectroscopy, Rutherford backscattering spectroscopy, electron spin resonance, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. Some redistribution of the implanted atoms before annealing and their significant migration towards surface during annealing (depending on the implantation sequence) are observed. It is established that about 2% of atoms in the implanted layer are substituted by Ga bonded to N, however the GaN phase is not found. At the same time, the Ga-rich inclusions containing ~ 25 at% of Ga are revealed as candidates for the further synthesis of GaN inclusions.