

# Методы легирования слоев кремния в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии

© В.Г. Шенгуров<sup>¶</sup>, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Д.В. Шенгуров\*, С.А. Денисов

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета, 603950 Нижний Новгород, Россия

\* Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603000 Нижний Новгород, Россия

(Получена 11 мая 2005 г. Принята к печати 26 мая 2005 г.)

Методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si (100) выращены эпитаксиальные слои Si, легированные различными примесями. Легирование фосфором слоев было проконтролировано в диапазоне концентраций электронов от  $2 \cdot 10^{13}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Высокая концентрация легирующей примеси ( $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) была получена при использовании испарения из частично расплавленных кремниевых источников. Возможность управления сортом и концентрацией примеси в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии продемонстрирована при выращивании многослойных структур типа  $p^+ - n^+$ .

PACS: 68.55.Bs, 81.40.Rs, 81.40.Tv

## 1. Введение

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) кремния является установившейся технологией наращивания при низкой температуре слоев кремния, твердого раствора кремний–германий, силицидов и диэлектриков, а также многослойных структур [1,2]. Данный метод позволяет контролировать толщину, уровень легирования слоев и резкость границы между ними. Легированные слои в этом методе получают путем соиспарения кремния с использованием электронного луча и легирующей примеси — из ячейки Кнудсена. Выбор сорта легирующего элемента, с одной стороны, ограничен необходимостью иметь низкое давление паров при невысоких ( $\lesssim 200^\circ\text{C}$ ) температурах, а с другой — обеспечивать потоки вплоть до  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  при температурах не выше  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . По этим причинам наиболее часто применяемые в технологии кремния примеси мышьяк и фосфор испаряются слишком быстро, а бор — слишком медленно, чтобы эффективно управлять их потоками. Поэтому в основном для выращивания слоев  $n$ -типа проводимости испаряют сурьму, а для слоев  $p$ -типа — галлий и реже алюминий [3–6]. Из-за низкого коэффициента прилипания этих примесей и зависимости уровня легирования слоев от температуры подложки концентрация их в слоях кремния не превышает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [2].

Для повышения уровня легирования в ряде работ было использовано легирование непосредственно низкоэнергетическими ионизированными пучками бора и мышьяка [7,8] в наращиваемый слой при температуре подложки  $T_s = 700\text{--}900^\circ\text{C}$ . Однако ионное внедрение достаточно трудоемкий процесс, а образующиеся в слоях дефекты должны быть тщательно отожжены [9].

С другой стороны, известен метод сублимационной МЛЭ кремния, с помощью которого возможно выращивание как отдельных слоев, так и многослойных структур [10]. Высокое давление паров кремния вблизи

температуры плавления позволяет использовать сублимацию кремния для получения молекулярных потоков. По сравнению с испарением кремния из расплава, в парах Si меньше многоатомных молекул, что служит одной из предпосылок для роста совершенных по структуре слоев. Кроме того, кремниевый сублимационный источник прост по конструкции и обеспечивает чистый поток атомов. При использовании источника, вырезанного из легированного слитка кремния, можно выращивать легированные слои. Высокая стационарность потока атомов примеси достигается через определенное время после начала сублимации, что является важным обстоятельством при выращивании однородно легированных по толщине слоев. Спектр используемых легирующих примесей значительно шире, чем в традиционной МЛЭ [10–14].

Метод сублимационной МЛЭ кремния успешно применяется для выращивания многослойных эпитаксиальных структур, которые используются для изготовления приборов. В частности, структуры со слоями кремния, легированными в процессе роста эрбием, демонстрируют высокую интенсивность фото- и электролюминесценции [15,16].

Следует отметить, что в последние годы некоторые исследователи стали использовать сублимационные источники в качестве дополнительных к традиционному методу. Так, в работе [9] с помощью такого источника выращивали слои кремния, легированные фосфором до концентрации  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Несмотря на то, что к настоящему времени теоретически и экспериментально исследованы закономерности переноса многих примесей из сублимационного источника кремния в слой, остаются малоизученными условия выращивания методом сублимационной МЛЭ чистых (нелегированных) слоев, выращивание слоев кремния, легированных галлием; не были разработаны методы выращивания сильно легированных слоев кремния с концентрацией примеси больше, чем  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а также

<sup>¶</sup> E-mail: svetlov@phys.unn.ru

мало внимания уделялось выявлению возможности выращивания этим методом многослойных эпитаксиальных структур.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности выращивания методом сублимационной МЛЭ как чистых слоев кремния, так и сильно легированных, в том числе и с концентрацией  $\gtrsim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а также многослойных структур, содержащих слои субмикронной толщины разного типа проводимости и разного уровня легирования.

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты по росту слоев кремния были выполнены на сверхвысоковакуумной установке сублимационной МЛЭ, разработанной и изготовленной в НИФТИ ННГУ [13]. Сверхвысокий вакуум ( $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  Торр) в ростовой камере обеспечивался откачкой с помощью четырех титановых геттерно-ионных насосов (ГИН-0,5). Отжиг ростовой камеры перед эпитаксиальным наращиванием производился при температуре 200–300°С в течение 5 ч.

Молекулярные потоки кремния и примеси создавали путем сублимации кремниевых стержней сечением  $4 \times 4 \text{ мм}^2$  и длиной  $\sim 90 \text{ мм}$ , вырезанных из монокристаллов кремния соответствующих марок. Источники устанавливали между парой охлаждаемых водой тоководов и нагревали прямым пропусканием тока. Такая конструкция источника отличалась от существовавших ранее [12] способностью формировать более интенсивный поток атомов кремния с высокой чистотой. Источники, нагретые до температуры  $\sim 1380^\circ\text{C}$ , создавали поток, достаточный для наращивания из них слоя кремния со скоростью  $\sim 0.5 \text{ мкм/ч}$  на подложки, отстоящие от источника на расстоянии  $\sim 30 \text{ мм}$ . Одновременно происходила и сублимация легирующей примеси. При некоторых условиях, о которых будет сказано далее, соотношение атомов кремния и примеси в молекулярном потоке постоянно, что является важным преимуществом данного метода получения потоков примеси по сравнению с испарением из расплава, сформированным электронно-лучевым нагревом.

Для легирования широко используемыми в технологии кремния примесями (В, Р, As, Sb, Ga) нужный слиток кремния можно выбрать из номенклатуры промышленно выпускаемых. Выращивание же слитков кремния, легированных другими специальными примесями, делает процесс подготовки сублимационных источников трудоемким. Поэтому нами для легирования слоев кремния редкоземельными элементами (эрбий, иттербий) были использованы сублимационные источники, вырезанные в виде полос из этих металлов и нагреваемые пропусканием тока [17]. Это было возможно, поскольку у эрбия и иттербия при температурах ниже температуры плавления давление паров достаточно высокое. Максимальные температуры нагрева источников эрбия и иттербия составляли 950 и 850°С.

Подложку кремния с ориентацией (100) в форме прямоугольной пластины размером  $75 \times 10 \times 0.47 \text{ мм}$  так же, как и источники, закрепляли между парой тоководов и нагревали пропусканием тока. Температуру источников кремния и подложки измеряли пирометрами ОППИР-0.17 в интервале температур 850–1380°С с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$  и ВИМП-015 в интервале температур 450–850°С с точностью  $\pm 20^\circ\text{C}$ . Парциальный состав остаточных газов в ростовой камере регистрировали монополярным масс-спектрометром АПДМ-1 с датчиком ММС-2А. Основным компонентом остаточных газов в установках данного типа являлся водород. Парциальное давление воды и аргона на 2 порядка ниже, и кислорода обычно на 3–4 порядка меньше, чем водорода.

Подложки из кремния проходили предварительную химико-механическую подготовку, после чего их очищали в толуоле, перекиси водорода и аммиаке, промывали в бидистиллированной воде и сушили на центрифуге, а затем помещали в установку МЛЭ. По достижении в ростовой камере рабочего вакуума подложку отжигали при температуре 1250°С в течение 10 мин с целью обезгаживания, удаления слоя окисла и „залечивания“ дефектов поверхности, образованных в результате химико-механической обработки.

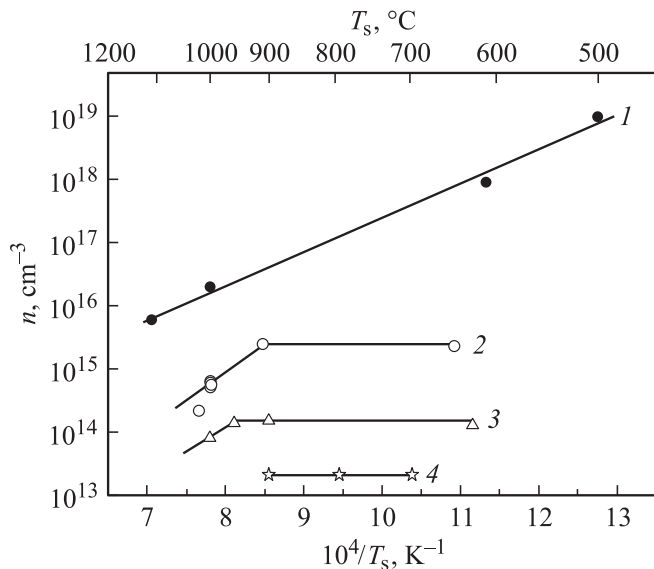
Технологическую границу между подложкой и многослойной структурой кремния, а также между отдельными слоями в структуре выявляли путем травления в травителе Сиртла поперечных сколов и цилиндрических шлифов, изготовленных на таких структурах. Измерения проводили на оптическом микроскопе МИМ-7. Ошибка измерения толщины слоя была не менее  $\pm 0.05 \text{ мкм}$ . Для выявления дефектов в слоях кремния, выращенных на плоскостях (100), использовали специальный травитель.

Для исследования многослойных кремниевых структур использовали методику получения реплики-развертки одновременно со скола и с поверхности. Сколы получали, применяя изгибающее усилие по методу, описанному в работе [14]. Для выявления многослойной структуры образец помещали в травитель Сиртла на 5–10 с. Использование данного травителя основано на зависимости скорости травления кремния от концентрации примеси. При этом на сколе получают ступеньки на границах слоев, что дает возможность их выявлять. На свежий скол образца, протравленного в травителе Сиртла, насыпался уголь под углом 30°. Отделение угольной реплики осуществляли в парах кислотного травителя. Исследование таких реплик проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100.

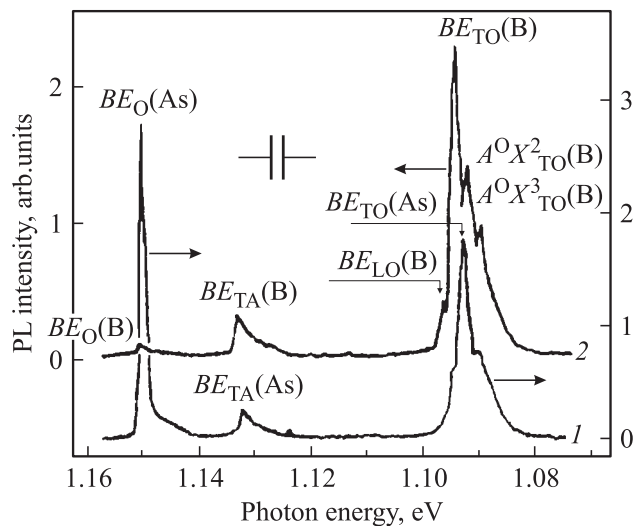
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 3.1. Слабо легированные слои

В методе МЛЭ разделяют два вида легирования: а) непреднамеренное (фоновое) легирование, которое может быть вызвано частицами остаточных газов, при-



**Рис. 1.** Зависимости концентрации электронов ( $n$ ) от температуры подложки в процессе роста ( $T_s$ ) в слоях Si, легированных переносом фосфора из кремниевого источника марки: 1 — КЭФ-0.005, 2 — КЭФ-2, 3 — КЭФ-15, 4 — КЭФ-100.



**Рис. 2.** Спектры фотолуминесценции, измеренные при  $T = 1.7$  К: 1 — от слоя Si толщиной 6.3 мкм, 2 — от подложки Si марки КДБ-1.

сутствующих в камере роста; б) целенаправленное легирование в процессе соосаждения примесных элементов.

Конструкция разработанного нами источника паров Si и легирующей примеси исключает наличие греющихся до достаточно высоких температур металлических деталей [18]. Это приводит к быстрому восстановлению исходного давления остаточных газов в ростовой камере и обеспечивает высокую чистоту потока атомов кремния из источника.

По данным масс-спектрометрии вторичных ионов концентрация атомов кислорода в выращенных слоях

была ниже, чем в подложке, а концентрация атомов водорода и углерода не превышала концентрации их в подложке.

Для более полной характеристики чистых слоев кремния нами были использованы метод измерения эффекта Холла и метод низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ). На рис. 1 приведены зависимости концентрации электронов в слоях ( $n$ ) от температуры их роста  $T_s$  при испарении слабо легированных источников кремния марки КЭФ-15 с концентрацией фосфора  $N_P = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (кривая 3) и марки КЭФ-2 с  $N_P = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (кривая 2). Из рис. 1 (кривая 2) видно, что при  $T_s = 900^\circ\text{C}$  и ниже концентрация электронов не зависит от температуры роста, т.е. это область полного переноса фосфора из источника в слой. Она расширяется до  $950^\circ\text{C}$  при испарении источника, вырезанного из кремния марки КЭФ-15 (кривая 3). На этом же рисунке приведены некоторые значения концентрации носителей заряда в слоях, выращенных из источника кремния марки КЭФ-100. Величина концентрации фосфора составляла  $N_P \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (кривая 4).

Измеренная нами при  $300^\circ\text{K}$  холловская подвижность носителей заряда в зависимости от концентрации электронов в эпитаксиальных слоях  $n$ -типа проводимости монотонно увеличивается при снижении концентрации носителей от  $n = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  до  $n = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Мы использовали низкотемпературный фотолуминесцентный спектральный анализ для исследования слоев кремния [19]. В зависимости от концентрации мелких примесей в слое в спектре фотолуминесценции (ФЛ) наблюдались линии, обусловленные рекомбинацией экситонов, многоэкситонных комплексов, донорно-акцепторных пар и электронно-дырочных капель. Анализ энергетических положений и относительных интенсивностей полос излучения позволил идентифицировать основные примеси и оценить их концентрацию [20].

На рис. 2 представлены спектры ФЛ слоя, легированного мышьяком до концентрации  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , и подложки кремния, слабо легированной бором ( $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). В спектре слоя отчетливо наблюдаются линии излучения экситонов, связанных на нейтральных донорах мышьяка  $BE_O(\text{As})$ ,  $BE_{TA}(\text{As})$ ,  $BE_{TO}(\text{As})$  (спектр 1), а в спектре подложки (2) — люминесценция экситонов, связанных на атомах бора  $BE_O(\text{B})$ ,  $BE_{TA}(\text{B})$ ,  $BE_{LO}(\text{B})$ ,  $BE_{TO}(\text{B})$ , и многоэкситонных комплексов  $A^0X^2_{TO}(\text{B})$  и  $A^0X^3_{TO}(\text{B})$ . Видно, что интенсивности и полуширины линий связанных экситонов в слое и монокристаллической подложке сравнимы. Это свидетельствует о низкой концентрации центров безызлучательной рекомбинации и других дефектов в эпитаксиальном кремнии и тем самым об их высоком качестве, сравнимом с качеством объемных монокристаллов. Отсутствие в спектре слоя линий, характерных для ФЛ подложки, указывает, что в данном случае излучение лазера на данной длине волны не доходит до подложки. Кроме того, это свидетельствует о наличии резкой границы слой-подложка.

### 3.2. Легирование слоев кремния путем переноса примеси из источника в слой

Систематически закономерности переноса примеси из кремниевого источника были исследованы в НИФИ ННГУ [10–13,21,22]. В них были установлены количественные закономерности переноса и выращены эпитаксиальные слои кремния как  $p$ -, так и  $n$ -типа проводимости с концентрацией носителей заряда от  $2 \cdot 10^{13}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Отметим, что в отечественных установках МЛЭ с электронно-лучевым испарением кремния фоновое легирование слоев, обусловленное бором, значительно выше: оно достигает концентрации  $N_B \lesssim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [23].

Ввиду модернизации нами источника паров кремния целесообразно было проверить закономерности переноса легирующей примеси в слой. Это мы сделали на примере испарения кремния марки КЭФ-0.005.

Концентрация носителей заряда в слое и их тип зависят от соответствующих параметров источника, а также от температуры подложки. Из рис. 1 видно, что при выращивании слоя из сильно легированного фосфором источника концентрация носителей заряда в нем увеличивается с понижением температуры роста (кривая 1) и при  $500^\circ\text{C}$  приближается к концентрации в источнике ( $N_P \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Эффективная энергия переноса фосфора из источника в эпитаксиальный слой, определенная по наклону кривой 1, равна  $\sim 28$  ккал/моль. Эта величина практически совпадает со значением, найденным в работе [11] для слоев кремния, выращенных методом сублимационной МЛЭ на Si (110). Аналогичный характер зависимости концентрации носителей в слое от температуры роста наблюдается и для слоев, сильно легированных мышьяком или сурьмой.

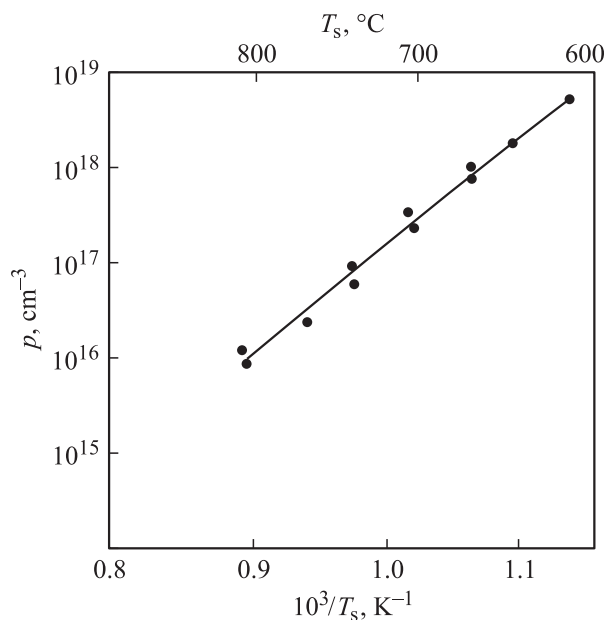
Перенос примеси из сублимирующего источника кремния в растущий эпитаксиальный слой зависит в основном от соотношения энергий химических связей кремний–элемент и кремний–кремний, которое определяет соотношение скоростей испарения кремния и примеси из источника и эффективность захвата примеси растущим слоем. Вследствие этого бор и донорные примеси (P, As, Sb) ведут себя противоположным образом.

Энергия связи донорных элементов с кремнием ниже энергии связи кремний–кремний, поэтому скорость испарения их выше скорости испарения кремния. Вследствие этого приповерхностная зона сублимирующего источника обедняется донорами, но затем за счет диффузии примеси из объема в молекулярном потоке между кремнием и примесью устанавливается равновесие, соответствующие соотношению этих элементов в объеме. Процесс стабилизации потока доноров непродолжителен: порядка получаса. Сложнее обстоит дело со второй половиной процесса переноса доноров — захватом их растущим слоем. Из-за низкой энергии связи донорных примесей с кремнием эффективность захвата их экспоненциально убывает с ростом температуры подложки. Кроме того, она убывает и в ряду P–As–Sb [21].

Иначе происходит перенос бора из кремниевого источника в слой. Энергия связи кремний–бор выше, чем кремний–кремний, поэтому скорость испарения бора ниже скорости испарения кремния и, следовательно, в начале сублимации молекулярный поток из источника обеднен бором. Со временем бор накапливается в поверхностной зоне источника и его доля в молекулярном потоке возрастает [14]. Она может возрастать до значения в объеме монокристалла источника, т.е. источник стабилизируется. Этот процесс длительный (многочасовой) и время стабилизации возрастает с ростом уровня легирования источника. Благодаря высокой энергии связи весь адсорбированный поверхностью роста бор встраивается в решетку кремния.

При выращивании нами многослойных структур для получения слоев  $p$ - и  $p^+$ -типа проводимости использовались источники, легированные бором до концентрации  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (КДБ-0.1) и до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (КДБ-0.005) соответственно. Перед осаждением слоев источник отжигались при  $1380^\circ\text{C}$  в течение 5 ч с целью стабилизации бора и кремния в суммарном молекулярном потоке из сублимирующего источника [14]. Согласно приведенным ранее исследованиям [14], концентрация бора в слоях должна быть  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Напомним, что ввиду высокой энергии связи бор–кремний концентрация бора в растущем эпитаксиальном слое определяется только содержанием его в молекулярном потоке и не зависит от температуры подложки.

Для оценки качества легированных слоев кремния в них были измерены плотности дефектов упаковки и дислокаций. В слоях толщиной 3 мкм, выращенных при  $T_s = 550\text{--}700^\circ\text{C}$  на высокоомных подложках, плот-



**Рис. 3.** Зависимость концентрации дырок ( $p$ ) в эпитаксиальных слоях кремния от температуры роста  $T_s$  из источника, легированного галлием до концентрации  $N_{\text{Ga}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

ность дефектов упаковки не превышала  $N_{SF} \lesssim 10 \text{ см}^{-2}$ , а плотность дислокаций была как и в подложке  $N_D = 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Нами впервые были изучены также закономерности легирования слоев кремния путем переноса атомов галлия из сублимирующего источника в слой [22]. Для легирования были выбраны источники кремния с концентраций галлия  $N_{Ga} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Значения концентрации дырок в эпитаксиальных слоях в зависимости от температуры роста приведены на рис. 3. Видно, что концентрации носителей заряда в слоях растет экспоненциально с повышением температуры подложки. Величина энергии активации, определенная в данном интервале температур, составляла 1.62 эВ. Это значение близко к величинам 1.5 и 1.6 эВ, определенным для случаев легирования слоев кремния галлием при испарении его из эффузионной ячейки [24,25]. Следует отметить, что максимальный уровень легирования в слоях, выращенных методом сублимационной МЛЭ, выше, чем в слоях, легированных галлием испарением его из ячейки Кнудсена: максимальная концентрация дырок в слоях составляет  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Это связано, вероятно, с тем, что при сублимации кремния примесь испаряется в основном в виде атомов [26] и поэтому она лучше встраивается в растущий слой. Примесь, испаряемая в виде кластеров из ячейки, при встраивании в слой вызывает повышенную плотность дефектов в них [27].

### 3.3. Легирование из независимого источника

Слои кремния, легированные эрбием из независимого сублимационного источника из этого металла, характеризовались высоким уровнем легирования: при температуре источника паров эрбия  $T_{\text{sour}} = 850^\circ\text{C}$  концентрация этой примеси, по данным метода обратного резерфордского рассеяния (ОРР) ионов  $\text{He}^+$ , составляла  $N_{Er} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а при  $T_{\text{sour}} = 950^\circ\text{C}$  достигала  $N_{Er} \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Слои, легированные эрбием из независимого источника, были достаточно совершенными по структуре: минимальный выход вблизи поверхности слоя, по данным ОРР, составлял 3.3% и лишь при максимальной высокой концентрации эрбия они имели мозаичную структуру. Отметим, что слои кремния, легированные эрбием путем переноса этой примеси из кремниевого сублимационного источника, имели максимальную концентрацию  $N_{Er} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [28]. Источники были вырезаны из кремния, легированного эрбием в процессе выращивания слитка методом Чохральского.

### 3.4. Легирование из расплава кремния, сформированного на сублимационном источнике

С помощью переноса примеси из сублимирующего источника в слой можно достигнуть максимальной концентрации электронов  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В то же время в

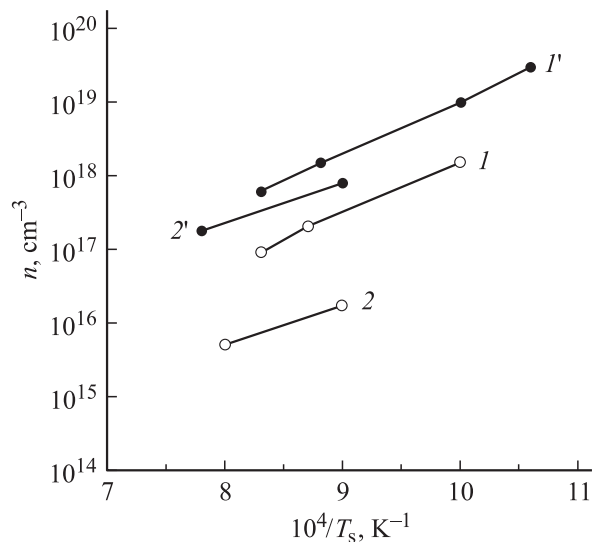


Рис. 4. Зависимости концентрации электронов ( $n$ ) в эпитаксиальных слоях кремния от температуры роста  $T_s$ : 1, 2 — из сублимационного источника; 1', 2' — испарением из расплава кремния марки: 1, 1' — КЭМ-0.005; 2, 2' — КЭФ-0.01.

ряде случаев, например, при создании приконтактных областей многослойных структур, требуется выращивание слоев с высокой концентрацией примеси. С этой целью нами был разработан метод создания повышенного уровня потока примеси из кремниевого источника [29].

Известно, что время испарения летучей примеси из сублимирующего кремния определяется выражением [30]

$$t = \frac{4D}{V}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии примеси,  $V$  — скорость испарения кремния. Время испарения примеси с повышенной плотностью можно увеличить, если повысить ее коэффициент диффузии. При переводе кремния в расплав величина этого коэффициента для ряда летучих примесей (P, As, Sb) увеличивается на несколько порядков и достигает величины  $\sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ . Скорость испарения кремния при этом увеличивается незначительно.

Поток примеси из расплава кремния согласно [31] равен

$$W_p = \frac{l}{\tau} N_0 e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где  $N_0$  — исходная концентрация примеси в источнике,  $\tau$  — постоянная времени. Приравнявая этот поток к стационарному потоку примеси из сублимирующего кремниевого источника, равному  $W = VN_0$ , получим время ( $t$ ), в течение которого поток примеси из расплава кремния превышает ее поток при сублимации кремния. Например, при концентрации мышьяка  $N_{As} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  это время составляет  $t \approx 60 \text{ с}$ .

Перевод испарения из сублимирующего источника в режим испарения из расплава проводили путем повышения на 30–50% величины тока, пропускаемого через



источник. При этом расплавление кремния проходило только вдоль продольной осевой линии источника, что позволило основной части источника находиться в твердом состоянии и удерживаться на токовводах.

На рис. 4 приведены зависимости концентрации электронов в однослойных структурах ( $n$ ) от температуры подложки во время роста слоев сублимацией кремния и испарением из его расплава для разных уровней легирования источника. Видно, что в исследуемом интервале температур зависимость  $n$  от  $T_s$  имеет экспоненциальный характер. Эффективная энергия переноса примеси из источника в слой, определенная по наклону экспериментальных линий, составляла  $(30 \pm 2)$  и  $(33 \pm 2)$  ккал/моль для примесей фосфора и мышьяка соответственно и не зависела от режима испарения источника. Подвижность электронов в слоях была близка к подвижности носителей в объемном материале соответствующего номинала.

Из рис. 4 можно видеть также, что концентрация электронов в слоях, выращенных испарением из расплава, всегда почти на порядок величины превышала концентрацию их в слоях, полученных сублимацией кремния. В некоторых случаях она превышала концентрацию примеси в источнике. Максимальная концентрация электронов в слоях, выращенных испарением из расплава кремния, составляла  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

#### 4. Многослойные структуры

Возможности метода сублимационной МЛЭ были опробованы при выращивании структур, содержащих два и более слоев. Структуры типа  $p^+-n-n^+$  наращивали на сильно легированной подложке Si (100) марки КДБ-0.005 из источника КЭФ-0.005. Различие концентрации в слоях  $n$ - и  $n^+$ -типа достигалось путем изменения температуры подложки. Первый слой  $n$ -типа толщиной  $\sim 0.3$  мкм выращивался при  $T_s = 900^\circ\text{C}$ , второй слой такой же толщины при  $T_s = 600^\circ\text{C}$ . Концентрация электронов в слое  $n$ -типа составляла  $\sim (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , в  $n^+$ -слое около  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . На таких структурах были изготовлены мезы диаметром 100–250 мкм и измерены вольт-амперные характеристики. Пробой меза-структур был резким при  $V_{\text{thr}} \approx 25 \text{ В}$ .

Были также выращены многослойные структуры с несколькими  $p-n$ -переходами. Наращивание производилось на подложках КЭМ-0.005. Слои  $n^+$ -типа выращивали как в предыдущем случае, а слои  $p^+$ -типа выращивали из источника КДБ-0.1. Продолжительность осаждения слоев определялась по заранее экспериментально установленной скорости роста. После отжига подложки температура ее снижалась до  $900^\circ\text{C}$  и растили слой  $n$ -типа из источника кремния марки КЭФ-0.005. По истечении времени, достаточного для наращивания слоя заданной толщины, подложку перемещали к более горячему источнику  $p^+$ -типа и наращивали следующий слой при температуре подложки  $600-700^\circ\text{C}$ . Затем подложку перемещали к источнику кремния КЭФ-0.005 и растили

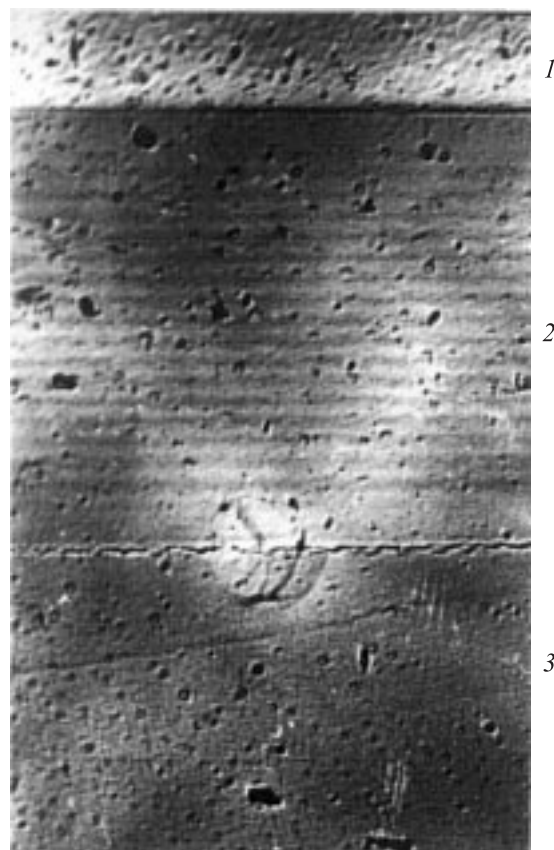


Рис. 5. Микрофотография ( $\times 2 \cdot 10^4$ ) реплики от скола многослойной структуры с 20 парами слоев  $n^+$ ,  $p^+$ -типа: 1 — поверхность слоя, 2 — чередующиеся слои  $n^+$ - и  $p^+$ -типа, 3 — подложка.

слой  $n^+$ -типа при этой же температуре. Это чередование роста слоев  $n^+$ - и  $p^+$ -типа повторяли многократно.

На рис. 5 отчетливо прослеживается строение многослойной структуры, состоящей из периодически повторяющихся слоев  $p$ - и  $n$ -типа. Число пар таких слоев в данной структуре составляло 20, толщины слоев 30–50 нм, а концентрация носителей в них составляла  $10^{17}-5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Граница между слоями  $p^+$ - и  $n^+$ -типа четко проявляется.

#### 5. Заключение

Проведенные эксперименты показали, что выращивание слоев кремния методом сублимационной МЛЭ имеет ряд существенных преимуществ перед традиционной МЛЭ. При использовании слабо легированных источников кремния обеспечивается более низкий уровень фонового легирования по сравнению с методом испарения с помощью электронного пучка: минимальная концентрация электрически активной примеси в слоях составляет  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Возможно использование набора методов легирования слоев. Наиболее отработанный метод легирования путем переноса примеси из источ-

ника в слой позволяет выращивать слои, легированные широким спектром примесей с концентрацией от  $2 \cdot 10^{13}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Использование метода легирования из независимого источника целесообразно при испарении специальных примесей, например, редкоземельных элементов. Для повышения уровня легирования слоев до концентрации  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  разработан метод испарения летучей примеси из частично расплавленного сублимирующего источника кремния. Возможность управления сортом примесей и их концентрацией в процессе сублимационной МЛЭ продемонстрирована при выращивании многослойных структур с тонкими слоями (30–50 нм) и с высокой концентрацией носителей.

Работа выполнена при частичной поддержке грантами РФФИ № 04-02-082400ФИ-а, № 04-02-17120.

Авторы выражают благодарность Н.С. Соколову за проведение измерений фотолюминесценции, Р.А. Рубцовой за проведение холловских измерений и Г.Н. Горшенину за участие в конструировании сублимационного источника.

## Список литературы

- [1] J.C. Bean. *J. Electron. Mater.*, **19**, 1055 (1990).
- [2] Y. Shiraki. *Abstracts 15 th Conf. Sol. St. Dev. and Mater.* (Tokyo, 1983) p. 7.
- [3] G.E. Becker, J.C. Bean. *J. Appl. Phys.*, **48**, 3395 (1977).
- [4] J.C. Bean. *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 654 (1977).
- [5] Y. Ofa. *Thin Sol. Films*, № 3 (1983).
- [6] S.S. Iyer, R.A. Metzger, F.G. Allen. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5608 (1981).
- [7] J.A. Roth, C.L. Anderson. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 689 (1977).
- [8] J.C. Bean, H.J. Leamy, J.M. Poate, G.A. Rozgonyi, T.T. Sheng, J.S. Williams. *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 227 (1978).
- [9] J.F. Nuzel. *J. Appl. Phys.*, **78**, 937 (1995).
- [10] В.Г. Шенгуров. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 44 (1994).
- [11] В.П. Кузнецов, В.В. Постников. *Кристаллография*, **19**(2), 346 (1974).
- [12] В.В. Постников, М.И. Овсянников, Р.Г. Логинова, Р.А. Рубцова, Т.Н. Сергиевская, В.А. Толочасов. *ДАН СССР*, **175**(4), 817 (1967).
- [13] Р.Г. Логинова, В.П. Кузнецов, М.И. Овсянников, В.В. Постников. *Кристаллография*, **11**(3), 479 (1966).
- [14] М.И. Овсянников, Р.Г. Логинова, Р.А. Рубцова. *Кристаллография*, **15**(6), 1261 (1970).
- [15] В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова. *ФТП*, **34**, 519 (2000).
- [16] M.V. Stepikhova, V.A. Andreev, V.B. Shmagin, Z.F. Krail'nik, V.P. Kuznetsov, V.G. Shengurov, S.P. Svetlov, W. Jantsch, L. Palmetschofer, H. Ellmer. *Thin Sol. Films*, № 369, 426 (2000).
- [17] С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.А. Толочасов, Г.Н. Горшенин, В.Ю. Чалков. *ПТЭ*, № 5, 137 (2001).
- [18] С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, В.Г. Шенгуров. *ПТЭ*, № 4, 141 (2000).
- [19] G.W. Golel, F.G. Allen. *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**(14), 467 (1960).

- [20] Л.Н. Абросимова, С.В. Гастев, Г.Н. Горшенин, Н.С. Соколов, В.А. Толочасов, *Тез. докл. VII конф., „Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок“* (Новосибирск, 9–13 июня 1986) т. 3, с. 97.
- [21] В.А. Толочасов, Л.Н. Абросимова, Г.Н. Горшенин. *Кристаллография*, **15**(6), 1233 (1970).
- [22] В.Г. Шенгуров, Р.А. Рубцова. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 9, 106 (1997).
- [23] А.И. Никифоров, Б.З. Кантер, С.И. Стекин. *Электронная промышленность*, № 6, 3 (1989).
- [24] G.E. Becker, J.C. Bean. *J. Appl. Phys.*, **48**, 3395 (1977).
- [25] F.G. Allen, S.S. Iyer, R.A. Metzger. *Appl. Surf. Sci.*, **11/12**, 517 (1982).
- [26] В.В. Постников. *Кристаллография*, **9**(2), 300 (1964).
- [27] Л. Ченга, Л. Плога. *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры* (М., Мир, 1989).
- [28] В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, М.В. Степихова, Д.В. Шенгуров, L. Palmetschofer, H. Ellmer. *ФТП*, **35**, 954 (2000).
- [29] В.Г. Шенгуров, В.Н. Шабанов, Р.А. Рубцова. *Тез. докл. VII конф. „Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок.“* (Новосибирск, 9–13 июня 1986) т. 1, с. 273.
- [30] В.П. Кузнецов, Р.Г. Логинова, М.И. Овсянников, В.В. Постников. *Процессы роста и структура монокристаллических полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1968) ч. 1, с. 483.
- [31] Ю.М. Шашков. *Выращивание монокристаллов методом вытягивания* (М., Металлургия, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

## Doping in silicon grown by sublimation molecular beam epitaxy

V.G. Shengurov, S.P. Svetlov, V.Yu. Chalkov, D.V. Shengurov\*, S.A. Denisov

Research Physicotechnical Institute,  
Nuzhnyi Novgorod State University,  
603950 Nizhnyi Novgorod, Russia

\*Institute for the Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603000 Nizhnyi Novgorod, Russia

**Abstract** Si epilayers doping of various types were grown on single-crystal Si (100) substrates by sublimation molecular beam epitaxy (MBE). Phosphorous doping have been controlled accurately in the range  $2 \cdot 10^{13} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The highest dopant concentration ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) in the layers produced using partially melted Si sources. Silicon-doping superlattices  $p^+ - n^+$ -type have been grown by sublimation MBE.