

# Сопротивление растекания и компенсация носителей заряда в ферромагнитном кремнии, имплантированном марганцем

© А.Ф. Орлов<sup>¶</sup>, Л.А. Балагуров, И.В. Кулеманов, Ю.Н. Пархоменко, А.В. Картавых\*, В.В. Сарайкин<sup>†</sup>, Ю.А. Агафонов\*, В.И. Зиненко\*

Государственный научно-исследовательский институт редкометаллической промышленности „Гиредмет“, 119017 Москва, Россия

\* Институт химических проблем микроэлектроники, 119017 Москва, Россия

<sup>†</sup> Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина, 103460 Москва, Зеленоград, Россия

• Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

(Получена 26 марта 2009 г. Принята к печати 6 апреля 2009 г.)

Исследованы профили распределения примесей и сопротивления растекания в слоях ферромагнитного кремния, полученных имплантацией Mn (или Co). Стандартные пластины полупроводникового кремния *n*- и *p*-типа проводимости с высоким и низким удельным электросопротивлением были имплантированы ионами Mn дозами  $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Обнаружено, что в результате постимплантационного отжига в вакууме при 850°C в течение 5 мин Mn проявляет свойства амфотерной примеси и компенсирует акцепторы в высокоомном *p*-Si и доноры в низкоомном *n*-Si. Показано, что только незначительная часть ионов Mn, 1–2%, проявляет электрическую активность и участвует в компенсации. По величине компенсации определены энергии уровней  $E_c - 0.12 \text{ эВ}$  для *n*-Si и  $E_v + 0.32 \text{ эВ}$  для *p*-Si, принадлежащих ионам Mn в положениях внедрения в кристаллической решетке кремния, соответственно  $(\text{Mn}_i)^{-/0}$  и  $(\text{Mn}_i)^{+/++}$ .

## 1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники, сохраняющие ферромагнитное упорядочение при температурах выше комнатной, рассматриваются как многообещающие материалы для создания приборов полупроводниковой спиновой электроники. Особенно это относится к ферромагнитному кремнию благодаря его совместимости со стандартными технологиями полупроводниковой электроники. О наблюдении ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре в кремнии, легированном марганцем, было впервые сообщено в работах [1,2]. Авторы [1] получали пленки состава  $\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_{0.95}$  на кремниевых подложках магнетронным осаждением в вакууме с последующим вакуумным отжигом. Было обнаружено, что пленки сохраняют ферромагнитное упорядочение при температурах до 400 К. Ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдался также на стандартных пластинах кремния, имплантированных Mn [2,3]. Структурные, магнитные и магнитооптические свойства ферромагнитного кремния исследованы в работах [3–9].

Для использования таких имплантированных материалов в качестве элементов приборов спиновой электроники необходимо знать распределение структурных и физических характеристик по глубине имплантированного слоя. Профили распределения удельного электрического сопротивления и концентрации носителей заряда в пластинах кремния *p*-типа проводимости с ис-

ходным удельным сопротивлением 600 Ом·см, имплантированных Mn и отожженных, были измерены в [10] методом сопротивления растекания. Было установлено, что удельное сопротивление в имплантированном слое возрастает в несколько раз. Магнитные характеристики этого материала не исследовались. Компенсация носителей заряда при имплантации Mn в высокоомный кремний *p*-типа проводимости ранее наблюдалась также в работе [5]. В настоящей работе мы сообщаем результаты изучения профилей распределения удельного сопротивления ферромагнитного при комнатной температуре Si для широкого диапазона исходных параметров пластин, имплантированных различными дозами примеси Mn. Магнитные и магнитооптические свойства этих материалов были исследованы ранее [8].

## 2. Материалы и методика эксперимента

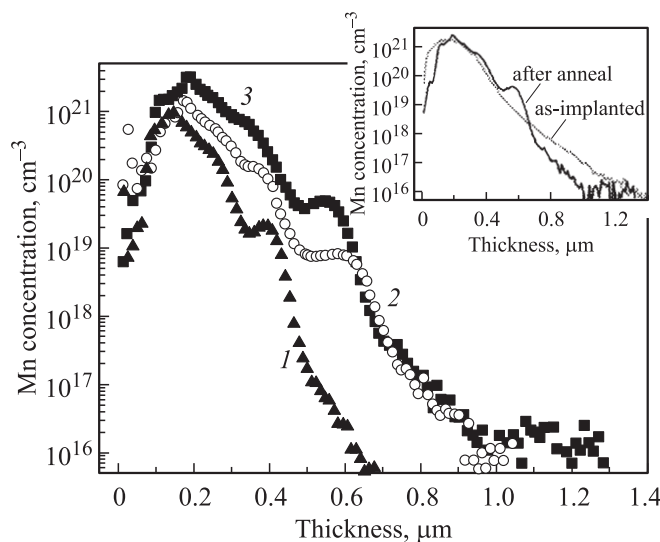
В качестве исходных материалов использовались стандартные пластины полупроводникового кремния, выращенного по методу Чохральского. Пластины Si *n*-типа проводимости имели удельное сопротивление 0.01 Ом·см (легирование сурьмой) и 4.5 Ом·см (легирование фосфором), пластины Si *p*-типа проводимости, легированные бором, — 0.005 и 10 Ом·см. Для сравнения использовались также высокоомные пластины кремния *n*-типа проводимости, выращенные бестигельной зонной плавкой. Пластины имплантировались на установке Extrion 200–1000 ионами  $^{55}\text{Mn}^+$  при энергии

<sup>¶</sup> E-mail: rmdp@girmet.ru

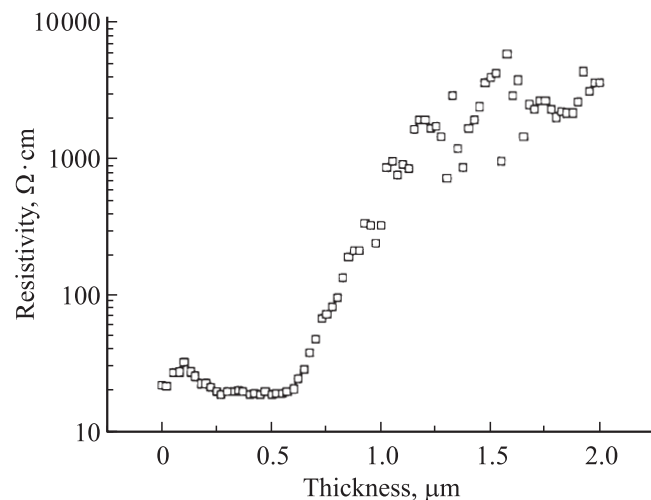
ионов 195 кэВ дозами (1, 2 и 5) · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. В процессе имплантации пластины поддерживались при температуре 350 °С для частичного восстановления структуры материала. Для сравнения была выполнена также имплантация ионами Со дозой 1 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. После имплантации часть материала отжигалась в вакууме при 850 °С в течение 5 мин. Измерения профилей концентрации примесей выполнялись на масс-спектрометре вторичных ионов IMS-4F, а измерения профилей распределения удельного сопротивления проводились на установке ASR-100C.

### 3. Результаты и их обсуждение

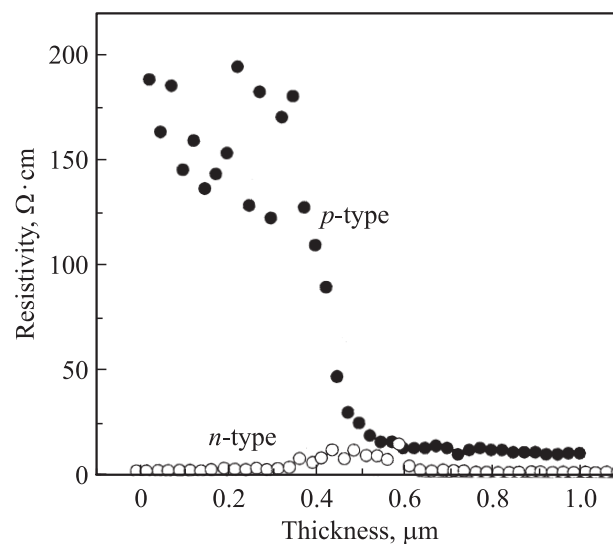
На рис. 1 представлены профили распределения концентрации Mn в матрице Si для образцов, имплантированных различными дозами и отожженных, а также (вставка) для образца непосредственно после имплантации дозой 5 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и того же образца после отжига. Непосредственно после имплантации профили обнаруживают типичное гауссовское распределение с некоторым влиянием каналирования и максимумом концентрации примеси Mn на глубине 180 нм. Увеличение дозы имплантации приводит к повышению значения максимальной концентрации Mn и расширению профиля. После отжига, так же как в работе [4], наблюдается перераспределение Mn и образование „плеча“ на правой стороне пика. Это явление было описано ранее как сегрегация имплантированной примеси на фронте кристаллизации при движении его в имплантированном слое материала [11].



**Рис. 1.** Профили распределения концентрации Mn в Si после имплантации Mn и последующего отжига в режиме 850 °С, 5 мин. Доза ионов, см<sup>-2</sup>: 1 — 1 · 10<sup>16</sup>, 2 — 2 · 10<sup>16</sup>, 3 — 5 · 10<sup>16</sup>. На вставке — профили распределения концентрации Mn в Si после имплантации дозой 5 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> до и после отжига.

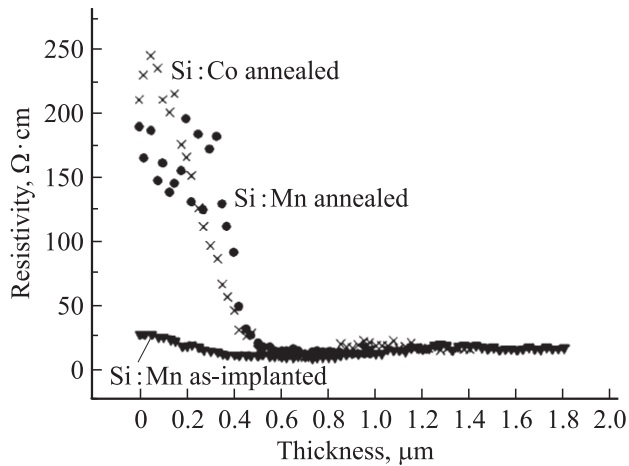


**Рис. 2.** Профиль распределения удельного сопротивления в слое кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки, после имплантации Mn дозой 2 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и отжига.

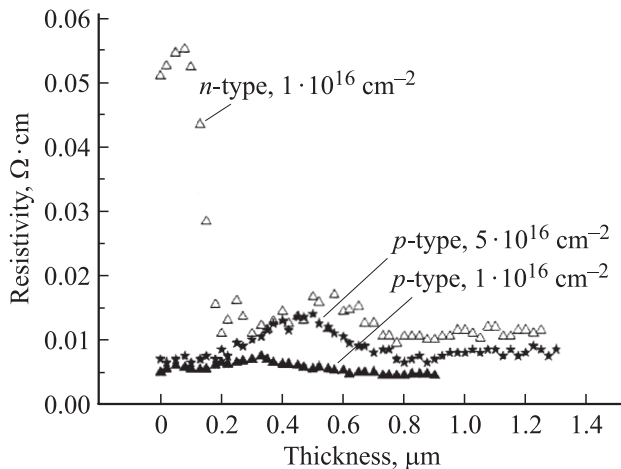


**Рис. 3.** Профили распределения удельного сопротивления в слоях высокоомного кремния *n*- и *p*-типа проводимости после имплантации Mn дозой 2 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и отжига.

Профили удельного сопротивления были измерены как для образцов непосредственно после имплантации, так и для отожженных образцов. Кривая на рис. 2 представляет распределение удельного сопротивления в пластине очень высокоомного Si (4.2 кОм · см) *n*-типа проводимости, выращенного методом бестигельной зонной плавки, после имплантации Mn дозой 2 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и после отжига при 850 °С в течение 5 мин. До глубины 0.6 мкм от поверхности образца можно видеть уменьшение удельного сопротивления кремния до 20 Ом · см. Поскольку материал был приготовлен бестигельной плавкой, наблюдаемый эффект не может быть приписан термодонорам кислорода, и причиной его, очевидно,



**Рис. 4.** Профили распределения удельного сопротивления в слоях высокоомного *p*-Si, имплантированного Co дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отожженного, а также имплантированного Mn дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , до и после отжига.



**Рис. 5.** Профили распределения удельного сопротивления в слоях высокоомного *n*- и *p*-Si, имплантированного Mn (дозы указаны) и отожженного.

являются доноры, создаваемые примесью Mn. На рис. 3 показаны профили удельного сопротивления в стандартных пластинах высокоомного Si *n*- и *p*-типа проводимости после имплантации Mn дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и последующего отжига. В *p*-Si наблюдается компенсация носителей заряда до глубины 0.3 мкм. Сравнение данных рис. 3 с соответствующей кривой распределения Mn на рис. 1 показывает, что компенсация полностью прекращается при концентрации Mn на данной глубине  $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Так как концентрация однозарядных ионов бора в образце составляет  $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , то, по-видимому, участие в компенсации принимает только малая часть примеси Mn. Замена Mn на Co при имплантации Si приводит к несколько более эффективной компенсации носителей заряда, создаваемых основной примесью (рис. 4). Рис. 4 показывает также,

что в свежеимплантированных образцах наблюдается лишь незначительная компенсация носителей. Поэтому примесь Mn становится электрически активной только в результате постимплантационного отжига. В высокоомном кремнии, как видно на рис. 5, в отличие от высокоомного наблюдается противоположная картина: при имплантации Mn и последующем отжиге компенсируется проводимость электронов в Si. В этом случае компенсация прекращается при уменьшении локальной концентрации Mn до  $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  на фоне концентрации Sb  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Следовательно, как в низкоомном, так и в высокоомном Si только малая часть ионов Mn (1–2% от его общего количества) входит в кристаллическую решетку кремния в проявляет электрическую активность. Ранее нами было показано [12], что основная часть примеси Mn в имплантированном кремнии находится в связанном состоянии в силицидах типа  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ . Присутствие в имплантированном кремнии силицидов с соотношением  $[\text{Mn}]/[\text{Si}] = 4:7$  отмечалось также работах [6,9].

Сравнение рис. 3 и 5 показывает, что в зависимости от уровня концентрации носителей заряда в исходном материале Mn либо создает донорные центры, которые компенсируют акцепторы в высокоомном *p*-Si, либо создает акцепторные центры, компенсирующие доноры в низкоомном *n*-Si. Наблюдаемые на рис. 3 и 5 результирующие значения удельного сопротивления и соответствующие им положения уровня Ферми хорошо описываются возникновением в энергетическом спектре уровней  $E_c - 0.12 \text{ эВ}$  для *n*-Si и  $E_v + 0.32 \text{ эВ}$  для *p*-Si. Амфотерный характер примеси Mn в Si известен давно. Известно, что ионы Mn в Si создают донорные уровни  $(\text{Mn}_i)^{0/+}$  и  $(\text{Mn}_i)^{+/++}$  для положений внедрения в кристаллической решетке и  $(\text{Mn}_s)^{0/+}$  при нахождении Mn в положениях замещения. Уровень  $(\text{Mn}_i)^{0/+}$  находится на 0.43 эВ ниже зоны проводимости, а два остальных уровня размещаются в нижней половине запрещенной зоны с энергиями 0.27–0.32 и 0.34 эВ соответственно выше потолка валентной зоны [3,13,14]. Единственный акцепторный уровень  $(\text{Mn}_i)^{-/0}$ , известный для Mn в Si, находится в положении 0.11–0.13 эВ ниже дна зоны проводимости [14,15]. По-видимому, при имплантации Mn в Si с последующим отжигом в указанных режимах ионы Mn занимают положения внедрения в кристаллической решетке кремния и энергетические уровни  $(\text{Mn}_i)^{-/0}$  и  $(\text{Mn}_i)^{+/++}$  возникают в низкоомном кремнии *n*-типа и высокоомном кремнии *p*-типа проводимости соответственно.

Как видно из рис. 3 и 5, в имплантированных слоях кремния на глубине 0.3–0.5 мкм всегда наблюдается небольшое повышение удельного сопротивления материала. Сравнение с рис. 1 показывает, что положение максимума сопротивления в этом случае при различных дозах имплантации коррелирует с положением „плеч“ в правой части профилей распределения концентрации Mn. Причиной такого повышения сопротивления может быть хорошо известное возрастание плотности

кристаллических дефектов (end-of-range defects) и соответствующее уменьшение подвижности носителей заряда в области фронтов кристаллизации материала при отжиге.

#### 4. Заключение

Исследованы профили сопротивления растекания в ферромагнитном при комнатной температуре имплантированном Mn кремнии *n*- и *p*-типа проводимости с различным уровнем удельного сопротивления. Обнаружено, что после постимплантационного отжига примесь Mn в Si проявляет амфотерный характер. Только малая часть ионов Mn (1–2% от его общего количества) после отжига занимает положения внедрения в кристаллической решетке кремния, становится электрически активной и в зависимости от концентрации носителей заряда в исходном материале образует акцепторные уровни  $(Mn_i)^{-/0}$  (в низкоомном *n*-Si) или донорные уровни  $(Mn_i)^{+/++}$  (в высокоомном *p*-Si).

Авторы благодарны И.М. Юрьевой за помощь в подготовке образцов к измерениям.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 07-02-00327.

#### Список литературы

- [1] F.M. Zhang, X.C. Liu, J. Gao, X.S. Wu, Y.W. Du, H. Zhu, J.Q. Xiao, P. Chen. Appl. Phys. Lett., **85**, 786 (2004).
- [2] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. La Bella. Phys. Rev. B, **71**, 033 302 (2005).
- [3] I.T. Yoon, C.J. Park, T.W. Kang. J. Magn. Magn. Mater., **311**, 693 (2007).
- [4] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, V.P. La Bella. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **242**, 367 (2006).
- [5] P.R. Bandaru, J. Park, J.S. Lee, Y.J. Tang, L.-H. Chen, S. Jin, S.A. Song, J.R. O'Brien. Appl. Phys. Lett., **89**, 112 502 (2006).
- [6] A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, M. Klepka, M.S. Walczak. Phys. Rev. B, **75**, 113 201 (2007).
- [7] Е.С. Демидов, Ю.А. Данилов, В.В. Подольский, В.П. Лесников, М.В. Сапожников, А.И. Сучков. Письма ЖЭТФ, **83**, 664 (2006).
- [8] А.Б. Грановский, Ю.П. Сухоруков, А.Ф. Орлов, Н.С. Перов, А.В. Королев, Е.А. Ганышина, В.И. Зиненко, Ю.А. Агафонов, В.В. Сарайкин, А.В. Телегин, Д.Г. Яркин. Письма ЖЭТФ, **85**, 414 (2007).
- [9] S. Zhou, K. Potzger, G. Zhang, A. Mucklich, F. Eichhorn, N. Schell, R. Grotzschel, B. Schmidt, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender. Phys. Rev. B, **75**, 085 203 (2007).
- [10] K. Malik, C.H. de Groot, P. Ashburn, P.R. Wilshaw. Appl. Phys. Lett., **89**, 112 122 (2006).
- [11] R. Bader, S. Kalbitzer. Appl. Phys. Lett., **16**, 13 (1970).
- [12] А.Ф. Орлов, В.Т. Бублик, В.И. Вдовин, Ю.А. Агафонов, Л.А. Балагуров, В.И. Зиненко, И.В. Кулеманов, К.Д. Щербачев. Кристаллография, **54** (4), 596 (2009).
- [13] H. Lemke. Phys. Status Solidi A, **64**, 549 (1981).

[14] R. Czaputa, H. Feichtinger, J. Oswald. Sol. St. Commun., **47**, 223 (1983).

[15] В.И. Фистуль. *Атомы легирующих примесей в полупроводниках* (М., Физматгиз, 2004).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Spreading resistance and charge carriers compensation in a ferromagnetic Mn-implanted Si

A.F. Orlov, L.A. Balagurov, I.V. Kulemanov, Yu.N. Parkhomenko, A.V. Kartavykh\*, V.V. Saraikin†, Yu.A. Agafonov\*, V.I. Zinenko\*

State Institute for Rare Metals,  
119017 Moscow, Russia

\* Institute for Chemical Problems of Microelectronics,  
119017 Moscow, Russia

† State Research Institute of Physical Problems,  
103460 Zelenograd, Moscow, Russia

• Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials,  
142432 Chernogolovka, Russia

**Abstract** Impurity distributions and spreading resistance profiles in the layers of a ferromagnetic Si implanted with Mn have been studied. Standard Si wafers both of *n*- and *p*-type conductivity, of high- and low-resistivity were implanted with impurity fluences of  $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . It was found, that Mn impurity behaves amphoterially and compensates acceptors in the high-resistivity *p*-Si and donors in the low-resistivity *n*-Si. As indicated only the small part of Mn ions in Si, 1–2%, reveals electrical activity and participates in compensation. From the compensation values, level energies were determined equal to  $E_c - 0.12 \text{ eV}$  in *n*-Si and  $E_v + 0.32 \text{ eV}$  in *p*-Si, for Mn ions in interstitial sites in the Si crystal lattice,  $(Mn_i)^{-/0}$  and  $(Mn_i)^{+/++}$ , respectively.