

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АТОМОВ КРЕМНИЯ И ФТОРА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Бумай Ю. А., Малаховская В. Э., Ульяшин А. Г., Шлопак Н. В., Самойлюк Т. Т., Никитина Т. Д., Горупа К. С., Автюшков Е. В.

Исследованы электрофизические параметры слоев GaAs, имплантированных ионами Si⁺ ($1.5 \cdot 10^{13}$ см⁻², 100 кэВ) и дополнительно ионами F⁺ ($0 \pm 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻², 100 кэВ), а также, для сравнения, ионами N⁺ и Ag⁺ после отжига при 400—750 °С. Обнаружено, что в результате дополнительной имплантации ионов F⁺ происходит уменьшение эффективности электрической активации Si в GaAs.

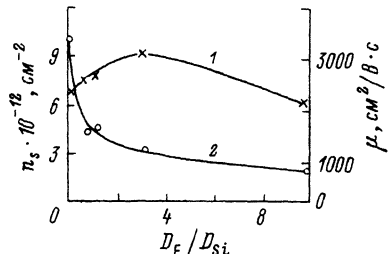
В приближении расширенного метода Хюккеля и ППДП/2 проведены кластерные расчеты электронной структуры наиболее вероятных дефектов, включающих в себя атомы F, N, Ag и P. Показано, что электрические свойства слоев GaAs, имплантированных ионами Si⁺ и дополнительно ионами одного из элементов N, F, Ag, P, определяются свойствами дефектов, образуемых с участием атомов имплантируемой совместно с Si примеси, а не только соотношением V_{As}/V_{Ga} в слоях. В случае имплантации F⁺ на активацию Si в GaAs может оказывать влияние также эффект пассивации мелких доноров в GaAs атомарным фтором подобно их пассивации атомарным водородом.

Одним из методов создания слоев л-типа на основе полуизолирующего арсенида галлия является имплантация в этот материал ионов Si. Поскольку атомы Si в GaAs являются амфотерной примесью, для повышения активации необходимо исключить их встраивание в подрешетку мышьяка в процессе отжига ионно-легированных структур.

В настоящее время ведутся активные поиски способов повышения эффективности электрической активации кремния в арсениде галлия с использованием метода двойной имплантации [1,2]. При этом при имплантации ионов Si в GaAs в качестве второго имплантируемого элемента обычно выбирают элементы V группы (N, P, As) для уменьшения соотношений концентраций вакансий мышьяка и галлия [1] V_{As}/V_{Ga} , что должно привести к увеличению активации Si. Однако увеличение активации Si получено лишь при дополнительной имплантации P⁺, в то время как при имплантации N⁺ и As⁺ наблюдалось ее снижение [1].

Наряду с имплантацией изовалентных примесей существуют попытки применения имплантации ионов F⁺ для повышения активации электрически активных примесей в GaAs. В [3] отмечалось значительное повышение активации Be в Al_{0.3}Ga_{0.7}As-структурах при двойной имплантации Be⁺ и F⁺, обусловленное тем, что атомы F встраиваются в вакантные узлы As. Однако такое повышение отсутствовало при двойной имплантации ионов Be и F в GaAs. В [4] наблюдалась активация Si в слоях, полученных имплантацией ионов SiF⁺ в GaAs, коэффициент активации которой составлял всего лишь 85% от коэффициента активации в слоях, полученных имплантацией только Si. В [5] исследовалась активация Si в GaAs после имплантации молекулярных ионов SiF⁺, SiF²⁺, SiF³⁺. Показано, что в случае имплантации ионов SiF⁺ активация выше, чем в случае тяжелых ионов SiF²⁺, SiF³⁺. Вместе с тем отдельная имплантация ионов Si⁺ и F⁺ в GaAs не исследовалась. Таким образом, исследование влияния имплантации ионов F⁺ на активацию электрически активной примеси в GaAs и электрические

Рис. 1. Зависимость подвижности (1) и слоевой концентрации электронов (2) в образцах GaAs после отжига 700 °С от соотношения доз F⁺ и Si⁺.



свойства ионно-легированных слоев по сравнению с изовалентными атому As и химически инертными примесями представляет несомненный интерес.

В работе проведены экспериментальные исследования влияния режимов имплантации ионов Si⁺ и F⁺ и, для сравнения, N⁺ и Ag⁺ с последующей термообработкой на электрофизические параметры ионно-легированных слоев на основе полуизолирующего GaAs и квантово-химические расчеты электронной структуры наиболее вероятных дефектов, включающих в себя атомы F, N, Ag и P.

В качестве исходного материала были выбраны пластины нелегированного полуизолирующего GaAs с эффективной холловской подвижностью $\mu = 6000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Доза имплантации ионов Si⁺ составляла $1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов Si⁺ и F⁺ — 100 кэВ. Ионы Si⁺ внедрялись первыми. Отношение доз F⁺ и Si⁺ при двойной имплантации принимало значения: 0, 0,5, 1, 3, 10, 100. Отжиг образцов после имплантации проводился в атмосфере водорода в интервале температур 400÷750 °С в течение 10 мин. Каждой температуре отжига соответствовало не менее трех образцов. С целью установления степени влияния F на эффекты, связанные с потерей As при отжиге, отжиг GaAs проводился без защиты поверхности.

Чтобы отделить возможные химические и радиационные эффекты при имплантации ионов F⁺ в GaAs, проводилось сравнение параметров слоев, имплантированных ионами Si⁺ и F⁺, с параметрами слоев, имплантированных только ионами Si⁺, а также слоев, полученных в результате двойной имплантации ионов Si⁺, N⁺ и Si⁺, Ag⁺ с такими же режимами последующих термообработок. Отметим, что азот, являясь изовалентной примесью в GaAs, по атомному весу близок к F и может служить его аналогом с точки зрения введения радиационных дефектов.

Измерения подвижности μ и слоевой концентрации n_s электронов в образцах GaAs, имплантированных Si⁺, проводились методом эффекта Холла и проводимости при комнатной и азотной температурах. Дополнительные исследования фотолюминесценции образцов GaAs проведены при 80 К с использованием непрерывного гелий-неонового лазера для возбуждения и фотоэлектронного умножителя для регистрации спектров.

На рис. 1 изображены зависимости холловской подвижности и слоевой концентрации электронов от соотношения доз ионов Si⁺ и F⁺ (D_F/D_{Si}) в образцах GaAs после отжига при 750 °С, измеренные при комнатной температуре. Из рисунка видно, что имплантация F⁺ приводит к снижению электронной активации Si в GaAs. Холловская подвижность при этом изменяется немонотонно и имеет максимальное значение при соотношении доз, равном ~3. Из вышеизложенного следует, что влияние F на электрофизические параметры имплантированных слоев отличается от влияния N, имплантация которого уменьшает как концентрацию, так и подвижность электронов вследствие внесения в GaAs глубоких акцепторов неизвестной атомной структуры [6].

При больших дозах ионов F⁺ (10^{15} см^{-2}), при которых происходит аморфизация материала, электрическая активация кремния в большинстве образцов не наблюдалась во всем интервале температур отжига. Вместе с тем для образцов GaAs, имплантированных Si⁺, которые после отжига имели низкую подвижность электронов (1000—1500 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и низкий коэффициент активации (24—28%), имплантация ионов F⁺ с дозой свыше 10^{15} см^{-2} приводила к существенному (в 2 раза) повышению как подвижности, так и коэффициента

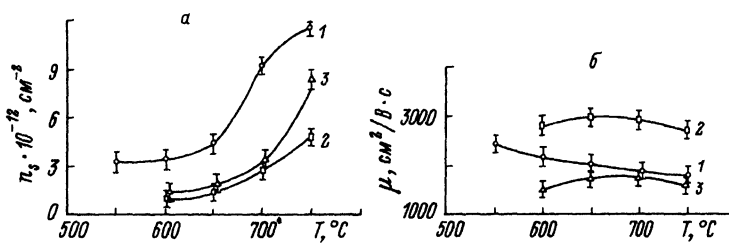


Рис. 2. Зависимость слоевой концентрации (а) и подвижности электронов (б) в образцах GaAs, имплантированных Si^+ (1), Si^+, F^+ (2), Si, N^+ (3), от температуры отжига.

активации. Это может быть связано с несовершенством исходного GaAs и пассивацией атомами F структурных дефектов, имеющих в таком материале.

На рис. 2, а, б представлены зависимости слоевой концентрации и подвижности электронов в образцах GaAs, имплантированных Si^+ ; Si^+, F^+ ($D_{\text{F}}/D_{\text{Si}} = 3$), Si^+, N^+ ($D_{\text{N}}/D_{\text{Si}} = 1$) от температуры отжига. Более высокие значения подвижности и более низкие значения слоевой концентрации характерны для GaAs, имплантированного Si^+ и F^+ , по сравнению с GaAs, имплантированным как Si^+ , так и Si^+, N^+ во всем исследуемом диапазоне температур отжига. Необходимо отметить, что при измерениях в области азотных температур, где рассеяние электронов определяется в основном ионизированной примесью, подвижности в образцах GaAs, имплантированных Si^+, F^+ , также оказались выше и, следовательно, концентрация ионизированной примеси ниже, чем в образцах, имплантированных Si^+ и Si^+, N^+ .

Влияние инертной примеси Ag на активацию кремния в арсениде галлия было исследовано на образцах полуизолирующего GaAs, имплантированного Si^+ и Ag^+ ($D_{\text{Ag}}/D_{\text{Si}} = 1, 10, 100$). Имплантация Ag снижала активацию Si более сильно, чем подвижность электронов, и при дозах выше 10^{14} см^{-2} Si не активировался. Это связано с тем, что Ag, обладая большей атомной массой, чем F, при внедрении производит большее количество структурных дефектов, которые не отжигаются полностью при используемых режимах отжига. Кроме того, отсутствие активации Si в данном случае может быть связано также с формированием стоков дефектов с участием атомов Ag и заполнением их атомами Si [7].

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции в области энергий 1.1÷1.6 эВ при 80 К образцов GaAs, имплантированных ионами Si^+ ; Si^+, F^+ ; Si^+, N^+ и Si^+, Ag^+ , отожженных при 700 °C. В приведенных спектрах наряду с краевой полосой (1.507 эВ) присутствуют полосы примесной фотолюминесценции с положением максимума 1.22, 1.36, 1.42 и 1.48 эВ. Линию 1.22 эВ в GaAs обычно связывают с комплексом $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ [8], 1.36 эВ — с атомом меди [9]. Происхождение линии в области 1.42 эВ обычно приписывают структурно чувствительным дефектам, образование которых обусловлено потерей As (вакансионными комплексами типа $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$, дефектами Ga_{As}) [10, 11]. Линия 1.48 эВ возникает в результате электронного перехода зона проводимости—мелкий акцептор Si_{As} [10].

На образцах GaAs, имплантированных только Si^+ , наблюдаются все указанные линии. Достаточно высокая интенсивность полос 1.22 и 1.42 эВ, связанных с вакансиями Ga и As, по сравнению с интенсивностью краевой полосы обусловлена низкой температурой отжига имплантированных слоев, а также потерями As при отжиге.

Для образцов GaAs, имплантированных Si^+, F^+ , полоса 1.22 эВ смещается в сторону более высоких энергий (1.3 эВ), что, очевидно, связано с модификацией комплекса $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$, вызванной F. Исчезновение линии 1.42 эВ может быть

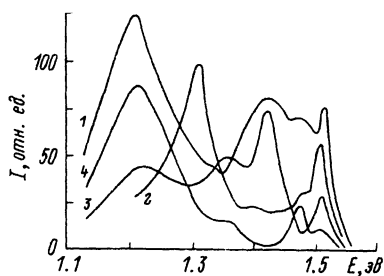


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции при 80 К образцов GaAs, имплантированных Si^+ (1), Si^+ , F^+ (2), Si^+ , N^+ (3) и Si^+ , Ag^+ (4), после отжига при 700 °С в течение 10 мин.

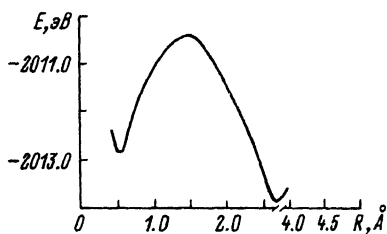


Рис. 4. Зависимость полной энергии кластера $\text{FGa}_3\text{As}_3\text{H}_{18}$ от положения атома F.

вызвано преимущественным заполнением V_{As} атомами F. Необходимо также отметить, что в случае GaAs, имплантированного Si^+ , F^+ , возрастает отношение интенсивности краевой полосы к интенсивности примесной полосы 1.22 эВ, что указывает на уменьшение дефектности слоя. В образцах GaAs, имплантированных Si^+ , N^+ , наибольшей интенсивностью обладает полоса 1.42 эВ. В образцах GaAs, имплантированных Si^+ , Ag^+ , сильно уменьшается интенсивность краевой полосы, что свидетельствует о значительной дефектности слоя. Исчезновение полосы 1.42 эВ, связанной с комплексом $\text{Si}_{\text{As}}-V_{\text{As}}$, обусловлено, очевидно, как и при имплантации F^+ , заполнением вакансий As атомами Ag, что должно существенно понизить вероятность образования указанных комплексов.

Таким образом, рассмотренные выше изменения электрических и оптических свойств GaAs, имплантированного Si^+ и F^+ , вероятно, связаны с химическими особенностями F, проявляющимися при его взаимодействии со структурными дефектами в GaAs в процессе отжига.

Для выяснения механизма влияния атомов F, изовалентных атомов N, P и инертных атомов Ag на активацию Si в GaAs выполнены кластерные расчеты методом МО ЛКАО в приближении расширенного метода Хюккеля (PMX) наиболее вероятных дефектов и, для сравнения, кластерные расчеты методом ППДП/2 наиболее важных конфигураций дефектов. Применимость метода PMX для описания электронной структуры дефектов в GaAs показана в работах [12–14]. В расчетах в рамках PMX учитывались атомные 4s- и 4p-орбитали (АО) Ga и As с параметрами, предложенными в [15].

В расчетах в рамках ППДП/2 4s- и 4p-орбитали атомов Ga были найдены на основе наилучшего описания геометрии молекул GaH, GaCl, GaF и GaO. Соответствующие параметры в обозначениях работы [16] принимают значения $(I_{4s} + A_{4s})/2 = 17$ эВ, $(I_{4p} + A_{4p})/2 = 3$ эВ, $\zeta_s = 2.2375$, $\zeta_p = 1.4375$, $\beta = -4$.

Для расчетов в рамках PMX использованы 2s- и 2p-АО для атомов N и F, 3s- и 3p-АО для атомов Ag и P с параметрами из [17]. Для ППДП/2 расчетов использованы 2s- и 2p-АО для атомов F, 3s- и 3p-АО для атомов Si, 4s- и 4p-АО для атомов As с параметрами из [16, 18, 19] соответственно. Оборванные связи на границах кластеров насыщались водородоподобными атомами. Вычисления полной энергии для кластеров $\text{FGa}_{15}\text{As}_{15}\text{H}_{42}$ и $\text{FGa}_3\text{As}_3\text{H}_{18}$ PMX и ППДП/2 методами согласуются друг с другом и показывают, что локализация атомов F в вакансии As является предпочтительной, что видно из рис. 4, на котором показана зависимость полной энергии кластера $\text{FGa}_3\text{As}_3\text{H}_{18}$ от положения атома F в приближении ППДП/2. Расчеты показывают, что атом F локализуется на расстоянии 0.305 Å от V_{As} по направлению к ближайшему атому Ga из второй координационной сферы.

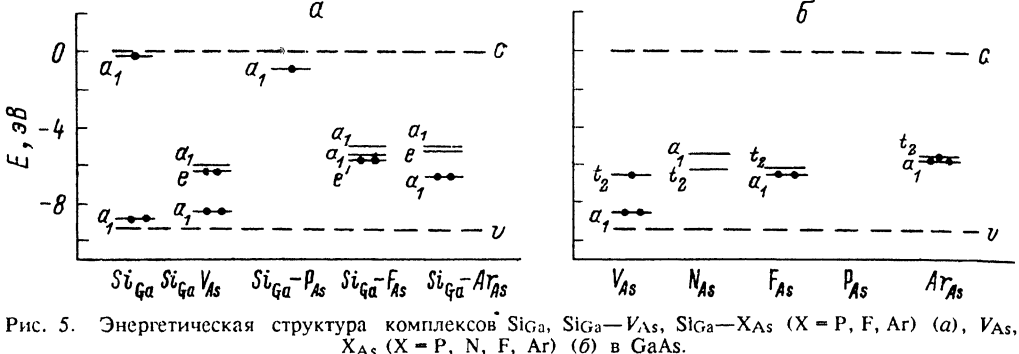


Рис. 5. Энергетическая структура комплексов Si_{Ga} , $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$, $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{X}_{\text{As}}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{F}, \text{Ar}$) (а), V_{As} , X_{As} ($\text{X} = \text{P}, \text{N}, \text{F}, \text{Ar}$) (б) в GaAs.

На рис. 5, а и б представлены результаты кластерных расчетов электронной структуры комплексов дефектов Si_{Ga} , $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$, $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{X}_{\text{As}}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{N}, \text{F}, \text{Ar}$), V_{As} , X_{As} , моделируемых кластерами $\text{SiAsGa}_3\text{As}_{12}\text{H}_{36}$, $\text{SiGa}_3\text{As}_{12}\text{H}_{36}$, $\text{XSiGa}_3\text{As}_{12}\text{H}_{36}$, $\text{Ga}_4\text{As}_{12}\text{H}_{36}$, $\text{XGa}_4\text{As}_{12}\text{H}_{36}$ соответственно в приближении PMX. Результаты расчетов показывают, что при заполнении вакансии мышьяка атомами фтора и азота меняются характер заполнения и положение энергетических уровней в запрещенной зоне арсенида галлия. Акцепторные свойства, а следовательно, и эффект компенсации мелких доноров в образцах, имплантированных азотом, должны быть более ярко выражены по сравнению с образцами, имплантированными фтором. Сравнение электронной структуры Si_{Ga} и комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{N}_{\text{As}}$ и $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{F}_{\text{As}}$ показывает, что энергетические уровни Si_{Ga} , являющегося мелким донором, при образовании соответствующих комплексов сильно модифицируются. Аналогичная модификация происходит и при образовании комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{F}_i$, где F_i локализован вблизи AB -точки атома Si или AB -точки атома As (рис. 6). Расчет электронной структуры указанных комплексов выполнен с использованием кластера $\text{FSiGa}_{15}\text{As}_{16}\text{H}_{36}$. При этом полная энергия кластера, когда атом F локализован вблизи AB -точки атома As, ниже на 14 (PMX) и на 2.4 эВ (ППДП/2), чем в случае локализации вблизи AB -точки атома Si, что указывает на большую вероятность образования такого комплекса.

Таким образом, комплексобразование с участием атомов F приводит к достаточно эффективному превращению мелких доноров (Si_{Ga}) в глубокие, что проявляется в снижении концентрации ионизированной примеси. Глубокие доноры $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{F}_{\text{As}}$ в этом случае являются нейтральными. Это приводит к наблюдаемому на эксперименте снижению концентрации электронов и повышению подвижности в таком материале.

При имплантации азота большую роль могут играть дефекты типа N_{As} , Ga_{As} , проявляющие акцепторные свойства и компенсирующие не связанные в комплексы мелкие доноры Si_{Ga} , что, вероятно, и приводит к снижению как концентрации, так и подвижности.

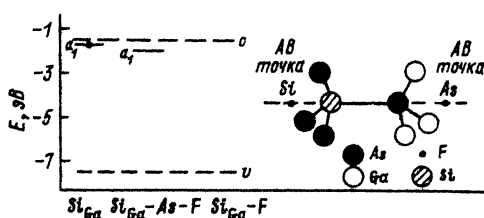


Рис. 6. Энергетическая структура комплексов Si_{Ga} , $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{As}-\text{F}$, $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{F}$ в GaAs.

Отсутствие подобных эффектов при двойной имплантации Si^+ и P^+ [2] можно объяснить на основе анализа электронной структуры дефектов P_{As} и $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{P}_{\text{As}}$. Результаты расчетов показывают, что фосфор, заполняющий вакансию мышьяка, являясь изовалентной примесью, не вносит энергетических уровней в запрещенную зону арсенида галлия. При образовании же комплекса $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{P}_{\text{As}}$ электронная структура мелкого донора Si изменяется значительно меньше, чем при образовании других рассматриваемых комплексов.

Из рис. 5, а видно, что аргон, заполняя вакансию мышьяка, не вносит дополнительных уровней, а лишь искажает локальные уровни вакансии в запрещенной зоне, не изменяя характер их заполнения. Следовательно, комплексы Ar_{As} стабилизируют V_{As} , влияние которых приводит к понижению коэффициента активации Si в структурах, имплантированных дополнительно ионами Ar. Кроме того, в случае образования комплекса $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Ar}_{\text{As}}$ происходит трансформация мелкого донорного уровня дефекта Si_{Ga} в глубокий локальный уровень (рис. 5, б), что также приводит к понижению концентрации электрически активных центров.

Таким образом, полученные результаты показывают, что результат совместной имплантации ионов Si^+ и одного из ионов N^+ , F^+ , Ar^+ , P^+ в GaAs определяется свойствами дефектов, образуемых с участием атомов имплантируемой совместно с Si примеси, а не только соотношением $V_{\text{As}}/V_{\text{Ga}}$ в структурах. Это, в частности, определяет различный характер влияния на активацию Si в GaAs, имплантированного дополнительно атомами N или P, изовалентными As. В случае дополнительной имплантации F^+ на активацию Si в GaAs, по-видимому, оказывают влияние комплексы $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{F}$, $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{As}-\text{F}$, образование которых указывает на наличие пассивации доноров в GaAs атомарным фтором подобно их пассивации атомарным водородом [20]. Кроме того, на наличие пассивации атомарным F структурных дефектов в процессе термообработок ионно-легированных структур GaAs, дополнительно имплантированных ионами F^+ , указывает увеличение подвижности и коэффициента активации для образцов с низкой подвижностью, т. е. большим количеством структурных дефектов. В случае небольшого количества структурных дефектов (образцы с высокой подвижностью) пассивация электрически активной примеси оказывается преобладающей, что приводит к уменьшению коэффициента активации в таких структурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Morrow R. A. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 4. P. 1889—1896.
- [2] Hyuga F., Yamazaki Y., Watanabe K., Osaka J. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 52. 1592—1594.
- [3] Adachi S. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 15. P. 1161—1163.
- [4] Tamura A., Inouc K., Onuma T. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 16. P. 503—504.
- [5] Tamura A., Inouc K., Onuma T. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 19. P. 1503—1505.
- [6] Duncan W. M., Matterson S. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 4. P. 1059—1062.
- [7] Быковский В. А., Бычков А. Г., Зуев В. А., Сорвина В. П., Тетельбаум Д. И. // Поверхность. Физика, химия, математика. 1985. № 10. С. 48—55.
- [8] Yin S. Y., Wittry D. B. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 360—365.
- [9] Wang Z. G., Gislason H. P., Monemar B. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 1. P. 230—233.
- [10] Shin K. S., Kwark M. H., Choi M. H., Oh M. H., Tak Y. B. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 2. P. 736—741.
- [11] Акимченко И. П., Дымова Н. Н., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 10. С. 1857—1861.
- [12] Бумай Ю. А., Доманевский Д. С., Малаховская В. Э., Пушкарчук А. Л., Ульяшин А. Г. // Деп. в ВИНТИ. М., 1989. № 382-B89.
- [13] Rio-Zhuang L., Wen-Lin F. // Int. J. Quant. Chem. 1980. V. 18. P. 601—605.
- [14] Swarts C. A., Miller D. I., Franceschetti D. R., Hjalmarson H. P., Vogl P., Dow J. D. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 4. P. 1708—1712.
- [15] Nishida M. // Surf. Sci. 1978. V. 72. P. 589—616.

- [16] Deb B. M., Coulson C. A. // J. Chem. Soc. (A). 1971. V. 8. P. 958—965.
[17] Clementi E., Raimondi D. L. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 11. P. 2686—2689
[18] Santry D. P., Segal G. A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 158—164.
[19] Hase H. L., Schweig H. H. // Teoret. Chem. Acta. 1973. V. 31. P. 215—219.
[20] Pearton S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // J. Appl. Phys. 1987. V. 43. P. 153—195

Белорусский политехнический институт
Минск

Получена 27.12.1991
Принята к печати 2.03.1992
