

Формирование доноров в твердых растворах германий–кремний, имплантированных ионами водорода различной энергии

© Ю.М. Покотило⁺, А.Н. Петух⁺, В.В. Литвинов⁺, В.П. Маркевич^{*}, Н.В. Абросимов[‡],
А.С. Камышан[•], А.В. Гиро⁺, К.А. Соляникова⁺

⁺ Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

^{*} University of Manchester,
M13 9PL, Manchester, UK

[‡] Leibniz Institute of Crystal Growth,
D-12489 Berlin, Germany

[•] Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
220108 Минск, Белоруссия

E-mail: Pokotilo@bsu.by

(Получена 26 января 2016 г. Принята к печати 2 февраля 2016 г.)

Исследованы профили распределения водородосодержащих доноров в твердых растворах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.06$), имплантированных ионами водорода с энергией 200 и 330 кэВ, дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что при более высокой энергии ионов предельная концентрация доноров при постимплантационной термообработке (275°C) достигается в течение ~ 30 мин, а при более низкой энергии — в течение ~ 320 мин. В отличие от доноров, формирующихся вблизи поверхности, часть водородосодержащих доноров, образованных при имплантации ионов с более высокой энергией, обладает свойством бистабильности. Предельная концентрация доноров не зависит от энергии ионов, но снижается с ростом содержания примеси кремния от $1.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.008$) до $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.062$). Предполагается, что наблюдаемые различия обусловлены участием поверхности в процессе формирования доноров за счет существенного ее влияния на процессы дефектообразования, связанные с сопутствующими имплантации радиационными дефектами.

1. Введение

Облучение пучками протонов является перспективным физико-технологическим методом модификации электрофизических параметров полупроводниковых кристаллов [1]. Одним из наиболее интересных свойств внедренного в кремний водорода является формирование мелких водородосодержащих доноров (Н-доноры) в результате взаимодействия водорода с радиационными дефектами в процессе постимплантационной термообработки кристаллов при $\sim 300^\circ\text{C}$ [2,3]. Аналогичные Н-доноры были обнаружены нами и в твердых растворах GeSi [4]. В настоящей работе более подробно исследуются их свойства.

2. Методика эксперимента

Исследования были проведены на образцах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.06$), выращенных модифицированным методом Чохральского с низким содержанием кислорода ($< 10^{15} \text{ см}^{-3}$) [5]. Кристаллы были легированы фосфором ($\sim 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Для измерений были изготовлены диоды Шоттки путем напыления золота через маску на полированную поверхность кристаллов. Образцы были имплантированы ионами водорода (H^+) с энергией 200 и 330 кэВ через слой золота при комнатной температуре, потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Профили концентрации Н-доноров измерялись методом вольт-фарадных характеристик на частоте 1.2 МГц. В некоторых случаях для предот-

ращения влияния глубоких ловушек вольт-фарадные измерения проводились при температуре жидкого азота, когда скорость эмиссии электронов с ловушек меньше частоты измерения. Образцы отжигались в кварцевом реакторе на воздухе.

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены профили распределения по глубине (d) концентрации электронов (n) в образце $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, имплантированном ионами H^+ с энергией 330 кэВ и на различных этапах термообработки. Видно, что непосредственно после имплантации за счет образования радиационных дефектов акцепторного типа исходная концентрации электронов n_0 значительно уменьшается. Однако при последующей термообработке (275°C , 40 мин) возникает узкий концентрационный пик, совпадающий с пиком распределения внедренного водорода, рассчитанного по программе SRIM [6]. Поэтому естественно связать наблюдаемый пик с формированием Н-доноров [4]. Выдержка образцов при 100°C в течение 10 ч приводит к частичному уменьшению (практически в 2 раза) концентрации Н-доноров, а последующая закалка от 200°C в воду восстанавливает их исходное значение. Этот процесс может быть многократно повторен и обусловлен свойством бистабильности части Н-доноров [7]. Аналогичные по свойствам бистабильные Н-доноры наблюдаются также в кремнии [8,9].

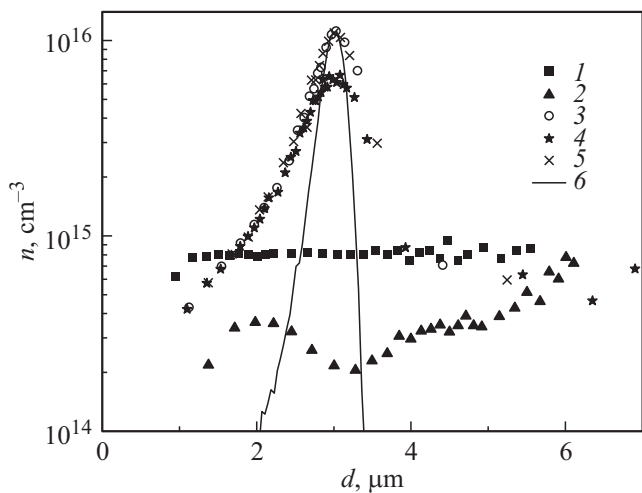


Рис. 1. Профили распределения концентрации электронов n в образце $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.012$), имплантированном ионами H^+ с энергией 330 кэВ, дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и на различных этапах последующей термообработки: 1 — исходный образец, 2 — после имплантации, 3–5 — после отжига в режимах 275°C, 40 мин (3), 100°C, 10 ч (4), 200°C, 20 мин (5). 6 — профиль распределения имплантированных ионов водорода, рассчитанный с помощью программы SRIM. 2 — измерения при температуре жидкого азота.

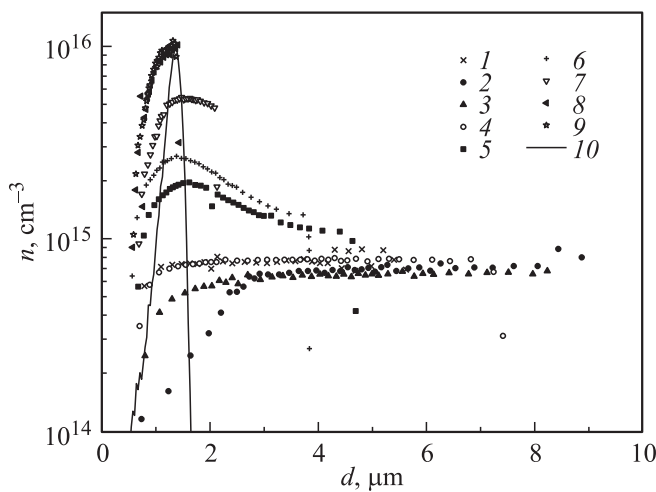


Рис. 2. Профили распределения концентрации электронов в образце $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.012$), имплантированном ионами H^+ с энергией 200 кэВ, дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и на различных этапах последующей термообработки: 1 — исходный образец, 2 — после имплантации, 3–9 — после отжига в режимах 275°C, 20 мин (3), 275°C, 80 мин (4), 275°C, 120 мин (5), 275°C, 160 мин (6), 275°C, 240 мин (7), 275°C, 360 мин (8), 100°C, 10 ч (9). 10 — профиль распределения имплантированных ионов водорода, рассчитанный с помощью программы SRIM. 2 — измерения при температуре жидкого азота.

На рис. 2 представлены профили распределения концентрации электронов в образце $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с таким же содержанием кремния ($x = 0.012$), имплантированном

ионами H^+ с более низкой энергией 200 кэВ и на различных этапах термообработки. Из анализа данных рис. 2 следует, что пик распределения Н-доноров смещен ближе к поверхности, а максимальное значение концентрации Н-доноров совпадает с наблюдаемым в предыдущем случае. В то же время, в отличие от более высокоэнергетической ионной имплантации, в этом случае отсутствуют бистабильные Н-доноры (кривые 8, 9).

На рис. 3 представлены зависимости концентрации электронов в области максимума профиля распределения Н-доноров (N) от длительности отжига при температуре 275°C для образцов, имплантированных иона-

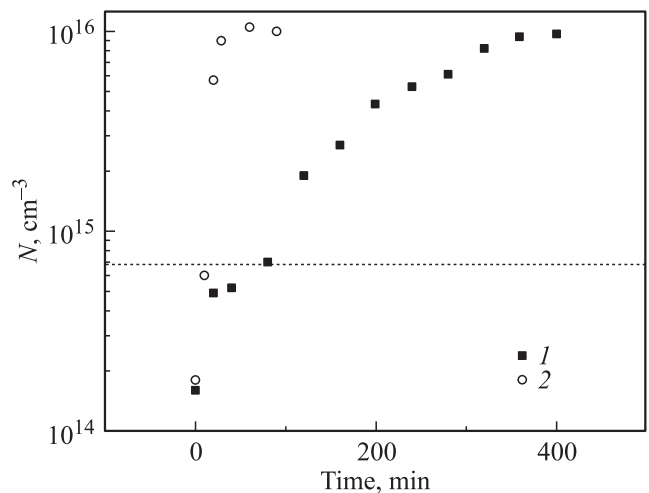


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов в области максимума профиля распределения ионов от длительности отжига при температуре 275°C для образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.012$), имплантированных ионами H^+ с энергией 200 (1) и 330 кэВ (2), дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. d , мкм: 1 — 1.3, 2 — 3.03. Штрихпунктирной линией отмечен исходный уровень легирования.

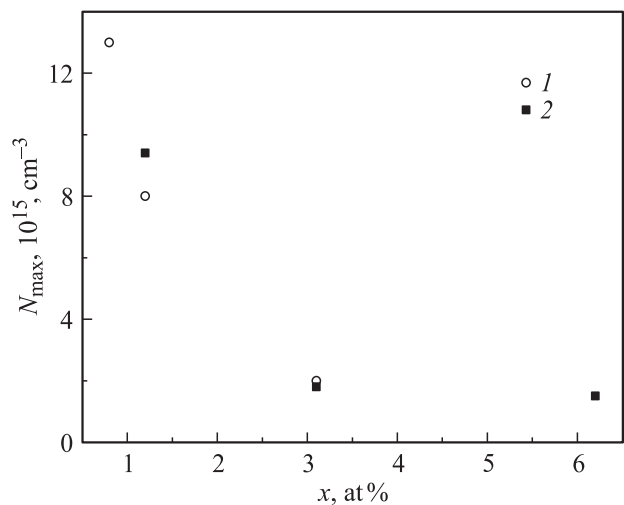


Рис. 4. Зависимость предельной концентрации Н-доноров в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, имплантированных ионами H^+ с энергией 330 (1) и 200 кэВ (2), дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, от содержания кремния x .

ми H^+ различной энергии. Из анализа рисунка видно, что время как постимплантационной термообработки для достижения предельной концентрации, так и отжига компенсирующих радиационных дефектов зависит от энергии ионов при облучении. В случае более низкой энергии оно приблизительно на порядок выше.

На рис. 4 представлена зависимость предельной концентрации H -доноров, $N_{\max} = n - n_0$, в сплавах $Ge_{1-x}Si_x$ при различных энергиях ионов водорода от содержания кремния. Из анализа данных следует, что предельная концентрация H -доноров не зависит от энергии ионов H^+ , но существенно уменьшается с ростом концентрации примеси кремния. Этот эффект был объяснен нами ранее [4] захватом внедренного водорода атомами кремния.

4. Заключение

Таким образом, несмотря на некоторую схожесть (одинаковая предельная концентрация H -доноров) свойств H -доноров, формирующихся при различных энергиях имплантирующихся ионов, они обладают существенными различиями. Этот факт позволяет предположить, что в отличие от ранее обнаруженных нами [4] в сплавах $Ge_{1-x}Si_x$ H -доноров, формирующихся при более высокой энергии ионов водорода, имплантация протонами с энергией 200 кэВ и последующий отжиг приводят к формированию нового типа водородосодержащих доноров. Следует отметить, что подобный эффект наблюдался в кремнии [10], когда свойства H -доноров вблизи поверхности существенно отличались от таковых, образующихся в более глубоких слоях. На наш взгляд, по аналогии с кремнием, это связано с влиянием сопутствующих имплантации радиационных дефектов на формирование H -доноров [11–13]. Действительно, исследования изменения периода решетки при имплантации [14] и протонно-стимулированного перераспределения примесей [15] вблизи поверхности показали, что поверхность является стоком для первичных компонентов и комплексов радиационных дефектов. Поэтому вблизи поверхности изменяются и условия формирования H -доноров.

Список литературы

- [1] В.В. Козловский. *Модифицирование полупроводников пучками протонов* (СПб., Наука, 2003).
- [2] Y. Ohmura, Y. Zohta, M. Kanazava. *Phys. Status Solidi A*, **15**, 93 (1973).
- [3] Yu.V. Gorelkinskii, V.O. Sigle, S. Takibaev. *Phys. Status Solidi A*, **22**, 55 (1974).
- [4] V.P. Markevich, L. Dobaczewski, K. Bonde Nielsen, V.V. Litvinov, A.N. Petukh, Yu.M. Pokotilo, N.V. Abrosimov, A.R. Peaker. *Thin Sol. Films*, **517**, 419 (2008).
- [5] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, W. Thieme, A. Gerhardt, W. Schröder, *J. Cryst. Growth*, **174**, 182 (1997).
- [6] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersak. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 1818 (2010).
- [7] Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.В. Литвинов, В.П. Маркевич, A.R. Peaker, Н.В. Абросимов. *Письма ЖТФ*, **34**, 1 (2008).
- [8] Yu. Gorelkinskii, N.N. Nevinnyi. *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210**, 677 (1983).
- [9] Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.В. Литвинов, В.Г. Цвырко. *ФТП*, **39**, 802 (2005).
- [10] Y. Tokuda, A. Ito, M. Ohshima. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 194 (1998).
- [11] R. Hazdra, V. Komarnitsky. *Sol. St. Phenomena*, **131–133**, 201 (2008).
- [12] Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.В. Литвинов, В.Г. Цвырко. *Неорг. матер.*, **45**, 1 (2009).
- [13] J.G. Laven, R. Rob, H.J. Schulze, F.J. Niedernostheide, W. Schustereder, L. Frey. *Solid State Sci. Techn.*, **2**, 389 (2013).
- [14] А.Р. Челябинский, В.С. Вариченко, В.Ю. Явид, В.А. Буренков. *Поверхность*, № 2, 110 (2004).
- [15] О.В. Александров, В.В. Козловский. *ФТП*, **42**, 262 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Donor formation in germanium-silicon solid solutions implanted with various energy hydrogen ions

Yu.M. Pokotilo⁺, A.N. Petukh⁺, V.V. Litvinov⁺, V.P. Markevich^{*}, N.V. Abrosimov[‡], A.S. Kamyshan[•], A.V. Giro⁺, K.A. Solyanikova⁺

⁺ Belarusian State University, 220050 Minsk, Belarus

^{*} University of Manchester, M13 9PL Manchester UK

[‡] Leibniz Institute of Crystal Growth, D-12489 Berlin, Germany

[•] Institute of Applied Physics Problems, 220108 Minsk, Belarus

Abstract Depth profiles of hydrogen-related donors in $Ge_{1-x}Si_x$ alloys ($0 \leq x \leq 0.06$), implanted with 200 and 330 keV hydrogen ions to $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ accumulated dose have been studied. It has been found that for ions with higher energy a maximum donor concentration is reached upon post-implantation heat treatment at 275°C during ~ 30 min and for ions with lower energy ~ 320 min. Unlike donors, which are formed near the surface, some hydrogen-related donors, created after implantation with ions of higher energy, exhibit the property of bistability. The maximum donor concentration does not depend on ion energy, but decreases with increasing silicon impurity concentration from $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.008$) to $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.062$). It is argued that the observed differences are related to influence of surface on donor formation processes due to significant impact of surface on defect reactions associated with implantation-induced defects.