

## ПРОФИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННОГО БЕРИЛЛИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $A^{III}B^V$

© Г.И.Кольцов, В.В.Макаров, С.Ю.Юрчук

Московский институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия  
(Получена 22 июня 1993 г. Принята к печати 14 декабря 1995 г.)

Представлены результаты изучения и моделирования профилей распределения бериллия в ионно-легированных слоях GaAs и InP после имплантации, термического и быстрого термического отжига. Обсуждаются возможности теоретических расчетов пробегов бериллия в соединениях  $A^{III}B^V$ . Рассмотрено влияние дефектно-примесного взаимодействия на процесс диффузии бериллия в GaAs и InP. Установлено наличие потока примеси к поверхности, имеющего недиффузионную природу.

### Введение

При формировании активных областей в приборных структурах и интегральных схемах с помощью ионной имплантации определяющим является распределение внедренной примеси по глубине легированного слоя.

Обычно для оценки профиля распределения ионов используют простые модели ядерных и электронных потерь энергии высокоэнергетических ионов в аморфных материалах, не учитывая кристаллическое строение мишени, взаимодействия ионов с собственными и введенными самой имплантацией дефектами, диффузию и ряд других эффектов. По этим причинам реальное распределение довольно значительно отличается от рассчитанного, что затрудняет проектирование и создание структур с субмикронными размерами.

Экспериментальное изучение пробегов конкретных ионов в выбранном полупроводниковом материале позволяет внести поправки в существующие представления о взаимодействии ион-мишень, предложить методы расчета или полуэмпирические выражения для пробегов ионов в тонких слоях, после проведения ионной имплантации и последующего отжига.

Распределение бериллия и его активацию в некоторых полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  изучали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и путем измерения коэффициента Холла. Выбор бериллия, в качестве легирующего иона обусловлен его относительно малой массой и тетраэдрическим радиусом по сравнению с другими ионами второй группы  $Mg$ ,  $Cd$  и  $Zn$ , что обеспечивает образование меньшего количества радиационных дефектов и более эффективную активацию.

Для выяснения механизмов взаимодействия ионов с атомами мишени и радиационными дефектами изменяли условия имплантации, внедряя ионы непосредственно в материал или через тонкую диэлектрическую пленку нитрида алюминия, варьировали энергию и дозу ионов, а также режимы термического отжига.

Бериллий имплантировали в монокристаллические образцы полупроводниковых соединений  $GaAs$ ,  $GaP$ ,  $InAs$ ,  $InP$ , ориентированные в направлении  $\langle 111 \rangle$ . При имплантации на установке HVE-350 изменяли энергию ионов в диапазоне 30–200 кэВ при постоянной дозе ( $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) или дозу  $5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при постоянной энергии. Диэлектрическую пленку нитрида алюминия толщиной 70–100 нм наносили на поверхность образцов магнетронным распылением. Термический отжиг после ионной имплантации осуществляли двумя способами: обычный термический отжиг (ТО) проводили в потоке аргона в течение 15 мин и быстрый термический отжиг (БТО) на установке УЛО ПСЭ-13-002 с помощью галогенных ламп, в течение 1–90 с.

Распределение бериллия после имплантации и отжига изучали на установке ВИМС марки IMF-3. Для распыления мишени использовали ионы кислорода с энергией 8 кэВ. Анализируемый пучок собирался с пятна диаметром  $6 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ , расположенным в центре раstra площадью  $25 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ . Концентрацию электрически активной примеси и ее распределение в имплантированном слое определяли из измерений коэффициента Холла по методу Вал-дер-Пау с послойным травлением образца.

### Особенности распределения $Be^+$ в кристаллических мишенях $A^{III}B^V$

Полученные из экспериментальных данных значения пробегов ионов и дисперсии пробегов бериллия в полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  достаточно сильно отличались от рассчитанных с использованием модели взаимодействия иона с аморфной мишенью [1]. Для уменьшения наблюдаемого расхождения в расчеты потерь энергии на электронное торможение мы ввели поправки на ближнее и дальние взаимодействия экранированного электронами иона [2] и полученную функцию учли в программе вычисления пробегов методом Монте-Карло. Более строгий учет экранировки иона позволяет достаточно точно описать распределение бериллия в арсенидах галлия и индия (рис. 1). В фосфидах галлия и индия (рис. 2) экспериментальные пробеги всегда меньше теоретически рассчитанных и ошибка увеличивается с ростом энергии имплантации, т. е. при увеличении влияния электронных

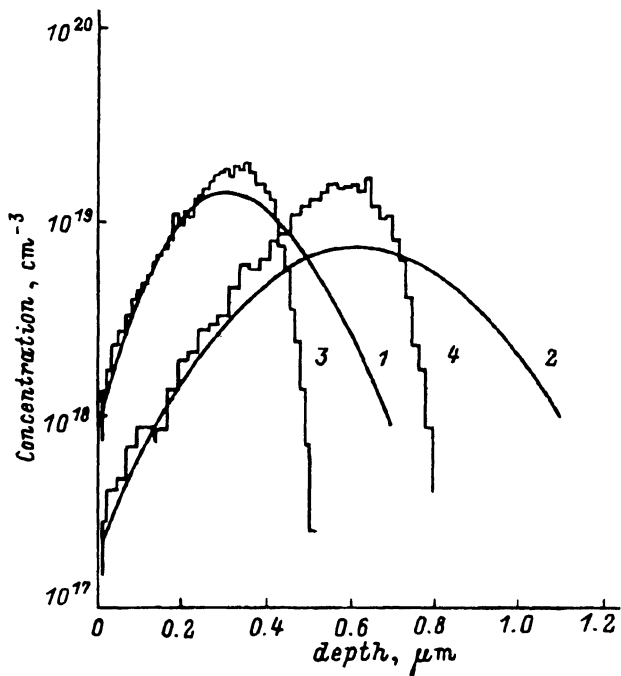


Рис. 1. Профили распределения бериллия в GaAs ( $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). 1, 2 — эксперимент; 3, 4 — расчет методом Монте-Карло. Энергия ионов, кэВ: 1, 3 — 100; 2, 4 — 200.

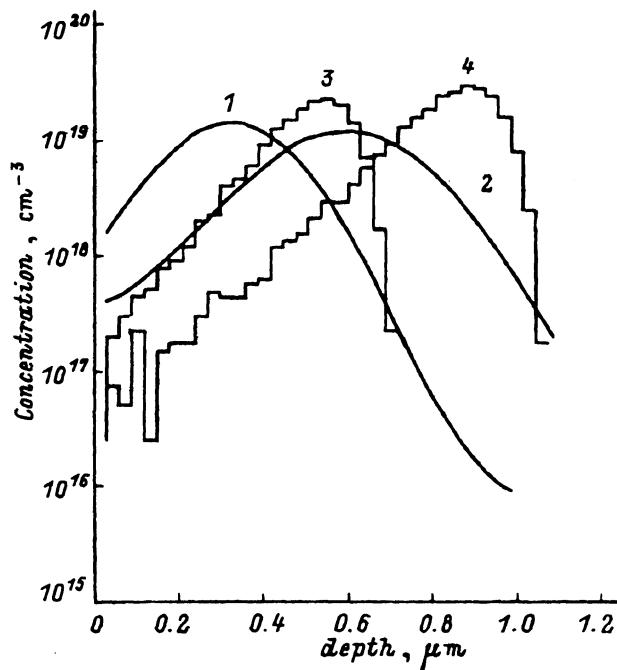


Рис. 2. Профили распределения бериллия в InP ( $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). 1, 2 — эксперимент; 3, 4 — расчет методом Монте-Карло. Энергия ионов, кэВ: 1, 3 — 100; 2, 4 — 200.

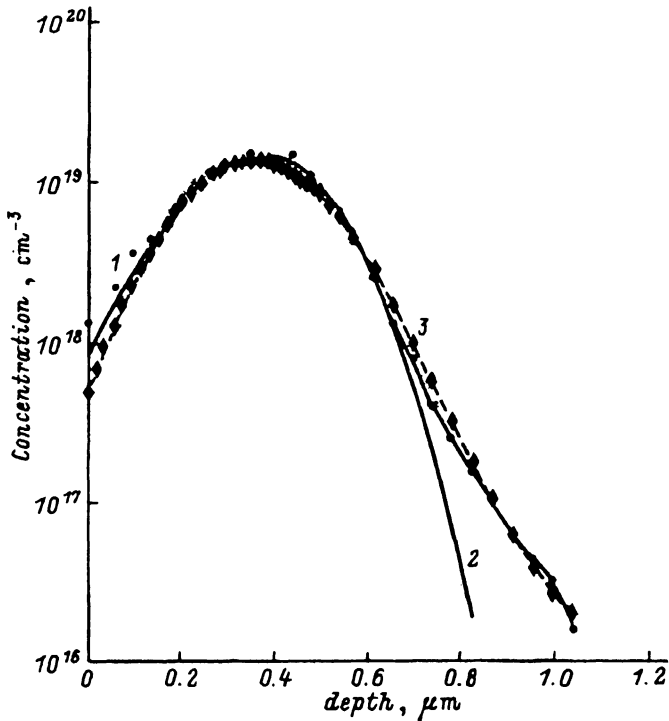


Рис. 3. Экспериментальный и расчетные профили распределения Be в GaAs ( $E = 100$  кэВ,  $D = 5 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ ). 1 — эксперимент; 2 — функция двойной полуГаусс; 3 — функция Пирсон-IV.

потерь. Поскольку во всех моделях рассчитывается только взаимодействие иона с отдельным атомом кристаллической решетки, объяснение наблюдаемому эффекту следует искать в механизмах торможения иона, учитывающих влияние распределенного заряда электронов мишени, представляющей собой ионно-ковалентные кристаллы полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ .

В настоящее время нет удовлетворительного объяснения эффекта увеличения электронного торможения в некоторых полупроводниковых соединениях, поэтому целесообразно воспользоваться полуэмпирическими соотношениями для пробегов или построенными на основе экспериментальных данных номограммами зависимостей моментов распределения от энергии и дозы ионов в конкретных мишенях.

В расчетах использовали различные функции для описания распределения пробегов. На рис. 3 изображен экспериментальный профиль распределения бериллия, имплантированного в GaAs с энергией 100 кэВ и дозой  $5 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ , вместе с рассчитанными функциями. Двойная гауссовская функция с определенными из эксперимента значениями проецированного пробега  $R_p$  и проецированных отклонений  $\Delta R_{p1}$  и  $\Delta R_{p2}$  хорошо описывает только область вблизи максимума распределения примеси. На глубинах  $x > R_p$ , в области низких концентраций (менее  $10^{17}$  см $^{-3}$ ), наблюдаются затянутые «хвосты» внедренного бериллия, которые не удастся достаточно точно описать даже с помощью введения дополнительной экспоненты, учитывающей эффект ре-

Параметр	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$R_p$	-1.447	0.817	-0.363	0.105
$\Delta R_p$	0.0257	-2.321	1.443	-0.254
$\gamma$	-0.608	-0.120	0.0296	$-1.25 \cdot 10^{-3}$

каналирования ионов бериллия [3]. Более точное совпадение удалось получить с помощью функции Пирсон-IV, для которой из эксперимента были определены все четыре момента [4] и введены эмпирические соотношения, описывающие зависимости этих моментов от энергии и дозы внедрения. Коэффициенты полинома находили методом минимизации расхождения полученной функции Пирсон-IV и экспериментального распределения. Например, для первых двух моментов, описывающих профиль, использовали выражение

$$\lg(f(E)) = A_0 + A_1 E + A_2 E^2 + A_3 E^3, \quad (1)$$

где  $E$  — энергия имплантации, кэВ;  $f(E)$  —  $R_p$ ,  $\Delta R_p$ , мкм или  $10\gamma$ . Коэффициенты полинома, описывающего распределение бериллия в GaAs, приведены в таблице.

Аналогичные расчеты были сделаны для арсенида индия, а также фосфидов галлия и индия.

Представленные экспериментальные результаты подтверждают сложность получения в полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  областей  $p$ -типа субмикронного размера из-за наличия хвостов функции распределения при имплантации легкого иона бериллия, поэтому требуется более тщательный выбор режимов и приемов имплантации и последующего отжига.

### Активация и диффузия бериллия в имплантированных слоях на стадии отжига

При создании в структурах полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  низкоомных областей требуется внедрение больших доз ионов, а следовательно, образуется высокая концентрация радиационных дефектов, определяющих как электрофизические характеристики легированного слоя, так и само распределение примеси по глубине. На рис. 4 изображены измеренные профили распределения бериллия, имплантированного с энергией 30 кэВ и дозой  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Из рисунка видно, что при активации примеси большое значение имеют режимы отжига. Длительный отжиг (ТО) (кривая 3) приводит к значительному размытию первоначального распределения (кривая 1). При этом интеграл под кривой распределения после отжига оказался значительно меньше ( $1.28 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) дозы имплантации. Это означает, что в процессе отжига часть внедренной примеси переходит в диэлектрическую пленку. При быстром термическом отжиге (БТО) (кривая 2) меньшая часть бериллия успевает уйти из полупроводника (интеграл под кривой распределения —  $2.44 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ), хотя температура отжига выше ( $850^\circ\text{C}$ ).

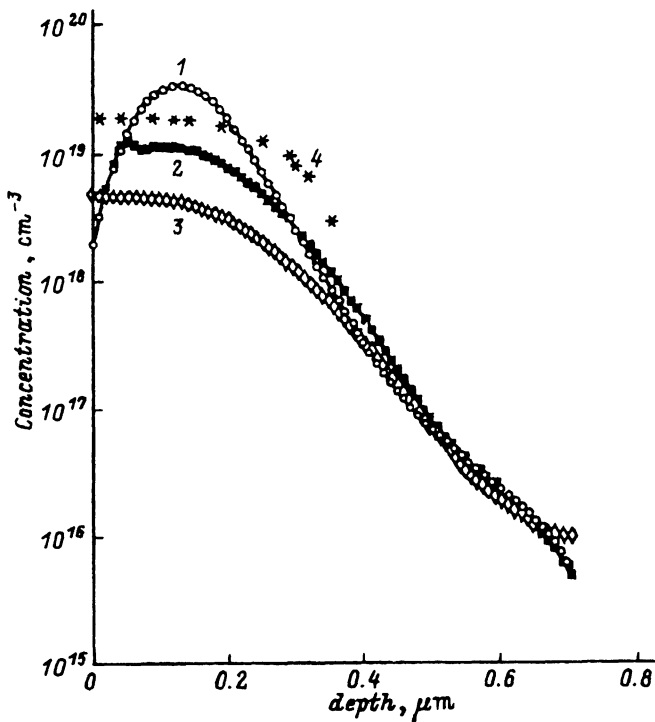


Рис. 4. Перераспределение бериллия в GaAs при отжиге ( $E = 30 \text{ кэВ}$ ,  $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). 1 — после имплантации; 2 — отжиг при  $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ с}$ ; 3 — отжиг при  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 15 \text{ мин}$ ; 4 — расчет с данными [5] при  $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ с}$ .

При моделировании процесса диффузии в качестве исходного использованы первоначальное распределение примеси и коэффициент диффузии, приведенный в [5], который применяется при расчетах в программе SUPREM3.5 [6]. Зависимость коэффициента диффузии Be от концентрации учитывает, что диффузия проходит как по вакансиям ( $\text{Be}_{\text{Ga}}$ ), так и по междоузлиям ( $\text{Be}_I$ ) [7]. Результирующий коэффициент диффузии

$$D_{S-I}^{\text{Be}} = D_{\text{Be}_I} \frac{N_{\text{Be}_I}}{N_{\text{Be}_{\text{Ga}}} + N_{\text{Be}_I}}, \quad (2)$$

где  $D_{S-I}^{\text{Be}}$  — суммарный коэффициент диффузии,  $D_{\text{Be}_I}$  — коэффициент диффузии по междоузлиям,  $N_{\text{Be}_I}$  — концентрация бериллия в междоузлиях,  $N_{\text{Be}_{\text{Ga}}}$  — концентрация бериллия в узлах решетки.

В области высоких концентраций, где доля междоузельного бериллия выше, профиль распределения размыт сильнее. Там же, где концентрация примеси ниже предела растворимости и большая часть бериллия находится в узлах решетки, коэффициент диффузии уменьшается и профиль распределения практически не меняется.

Процесс перехода примеси в диэлектрик учитывали, задавая поток примеси через поверхность по модели [8]

$$D(dN/dx) = KN, \quad (3)$$

где  $N$  — концентрация примеси на поверхности полупроводника,  $D$  — коэффициент диффузии [5],  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент  $K$  подбирали для получения наилучшего совпадения с экспериментальными результатами. Однако оказалось, что даже при очень больших выбранных значениях  $K$  не удается получить хорошего совпадения, причем расчетное количество примеси, перешедшей в диэлектрик, всегда меньше, чем в эксперименте. Это связано с тем, что при заданном для моделирования коэффициенте диффузии бериллий не успевает диффундировать к поверхности, т.е. в приповерхностной области коэффициент диффузии выше, чем это предусмотрено в [5]. По-видимому, это связано с эффектом радиационно-стимулированной диффузии, поскольку профиль распределения дефектов, образованных при ионной имплантации, смещен ближе к поверхности относительно максимума распределения ионов [9]. При моделировании мы приняли коэффициент диффузии в приповерхностной области  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. При этих условиях подбор коэффициента  $K$  для моделирования процесса БТО позволил получить расчетный профиль, близкий к экспериментальным результатам.

Для случая длительного термического отжига моделирование процесса при любых значениях  $K$  не позволяет добиться хорошего совпадения с экспериментом. Это связано с тем, что при моделировании предполагается наличие диффузии как к поверхности, так и в глубь полупроводника в направлении снижения концентрации, тогда как экспериментальный профиль смещен к поверхности (рис. 4). Это заставляет предположить наличие потока примеси к поверхности, который не является диффузионным, так как направлен в сторону увеличения концентрации. Природа этого потока пока не ясна, хотя в литературе встречаются сообщения о том, что граница раздела полупроводника и диэлектрика является геттером для бериллия [10].

С увеличением дозы концентрации до  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> большая доля внедренного бериллия в процессе отжига уходит из полупроводника, например при БТО остается лишь 35.8% внедренной дозы, т.е. увеличение концентрации дефектов в приповерхностной области приводит к еще большему ускорению диффузионного потока примеси к поверхности. Кроме того, радиационно-стимулированная диффузия начинает проявляться не только вблизи поверхности, но и низкоконцентрационной части профиля. Это приводит к образованию более затянутых хвостов по сравнению с дозой  $5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>.

Измерения концентрации дырок методом Ван-дер-Пау показали профили, близкие к распределению атомов бериллия, т.е. часть примеси, которая осталась в полупроводнике, находится в электрически активном состоянии. Это является подтверждением того, что ускоренно диффундирует, а значит, уходит из полупроводника в основном бериллий, расположенный в междоузлиях.

То, что полученные результаты не соответствуют расчетам с использованием коэффициентов диффузии из [5], объясняется тем, что там моделирование проводят для более высоких энергий ионов (выше 100 кэВ) и меньших доз (до  $5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>), поэтому профиль распределения примеси распространяется глубже. В наших экспериментах при увеличении энергии имплантации до 70 кэВ и при невысоких дозах  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> получены результаты, соответствующие [5].

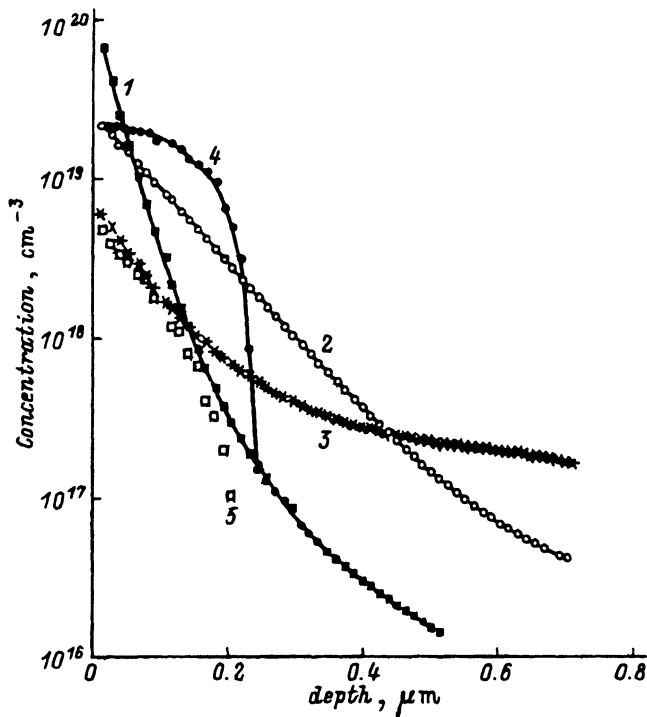


Рис. 5. Перераспределение бериллия в GaAs после имплантации через тонкий слой AlN ( $E = 30$  кэВ,  $D = 10^{15}$  см<sup>-2</sup>). 1 — после имплантации; 2 — после отжига при  $T = 850$  °С,  $t = 10$  с; 3 — после отжига при  $T = 750$  °С,  $t = 15$  мин; 4 — расчет с данными [5] при  $T = 850$  °С,  $t = 10$  с; 5 — данные измерений коэффициента Холла после отжига при  $T = 750$  °С,  $t = 15$  мин.

С целью снижения глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода внедрение бериллия проводили через пленку AlN. Результаты показывают, что легированный слой бериллия после имплантации действительно имеет малую глубину (рис. 5), однако после отжига наблюдается заметное размытие профиля главным образом в области низкой концентрации, с образованием затянутого хвоста распределения. Этот факт не соответствует модели диффузии бериллия, предлагаемой в [7], и не описывается зависимостью для коэффициента диффузии, предложенной в [5]. Кроме того, при моделировании распределения с использованием [5] форма расчетного профиля заметно отличается от эксперимента (рис. 5).

Наличие затянутых хвостов распределения подтверждает предположение, согласно которому активация внедренной примеси происходит при наличии вакансий [11]. Условия имплантации выбирали таким образом, чтобы максимум распределения дефектов находился в диэлектрической пленке. В результате растворимость бериллия снизилась, т.е. межузельный бериллий диффундирует с высокой скоростью, согласно уравнению (2). Эта модель подтверждается измерениями профилей распределения дырок (рис. 5). Действительно, в области низких концентраций в «хвостовой» части профиля активация внедренной примеси уменьшается.



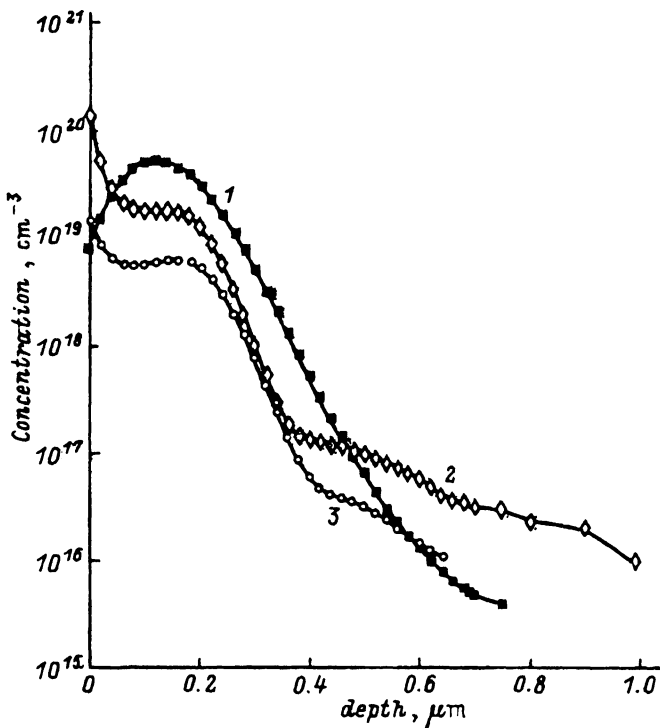


Рис. 6. Профили распределения бериллия в InP ( $E = 30 \text{ кэВ}$ ,  $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). 1 — после имплантации; 2 — после отжига при  $T = 650^\circ \text{C}$ ,  $t = 10 \text{ с}$ ; 3 — после отжига при  $T = 750^\circ \text{C}$ ,  $t = 15 \text{ мин}$ .

В случае имплантации бериллия в фосфид индия, где его растворимость ниже, чем в арсениде галлия, наличие вакансий для встраивания примеси в узлы решетки играет еще большую роль, поэтому после отжига положение максимума распределения примеси совпадает с максимумом распределения дефектов (рис. 6). А межузельные атомы диффундируют с высокой скоростью, что приводит к образованию более затянутых хвостов на профиле распределения в области низкой концентрации примеси и дефектов.

### Заключение

1. При измерении энергетических и дозовых зависимостей распределения имплантированного бериллия в полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  обнаружено, что реальные пробеги в арсенидах индия и галлия могут быть рассчитаны при учете в электронном торможении поправок на ближнее и дальнейшее взаимодействия экранированного электронами иона. Электронные потери в фосфидах галлия и индия значительно больше рассчитанных при любых функциях экранировки, поэтому при расчетах, вероятно, необходимо учитывать коллективное влияние распределенного заряда электронов в ионно-ковалентных кристаллах  $A^{III}B^V$ .

2. Для описания экспериментального распределения внедренной примеси наилучшим образом подходит функция Пирсон-IV с момен-

тами, рассчитанными с помощью степенного полинома с эмпирически определенными параметрами.

3. При имплантации бериллия в арсенид галлия и другие соединения  $A^{III}B^V$  введенные дефекты играют определяющую роль в процессах перераспределения примеси в процессе отжига. В приповерхностной области наблюдается эффект радиационно-стимулированной диффузии, который обеспечивает быстрый перенос примеси к поверхности. В случае использования защитного покрытия  $AlN$  значительное количество примеси переходит из полупроводника в диэлектрик. При дозах выше  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  эффект радиационно-стимулированной диффузии наблюдается и в низкоконцентрационной части профиля. Тот бериллий, который остался в полупроводнике, в основном находится в узлах кристаллической решетки и является электрически активным.

4. Существенное снижение концентрации дефектов в полупроводниковой подложке в случае имплантации через диэлектрическую пленку приводит к ускоренной диффузии межузельного бериллия в глубь полупроводника с образованием затянутых хвостов распределения, так как вероятность перехода бериллия в узлы решетки выше при наличии вакансий.

5. При имплантации бериллия в  $InP$ , где его растворимость значительно ниже, чем в  $GaAs$ , возрастает роль дефектов как ловушек примеси. При имплантации как в открытую поверхность, так и через диэлектрическую пленку ускоренно диффундируют атомы примеси, не попавшие в узлы кристаллической решетки.

#### Список литературы

- [1] J.P. Biersack, L.G. Haggmark. Nucl. Instrum. Meth., **174**, 257 (1980).
- [2] J.F. Ziegler. *Ion implantation: science and technology* (Orlando, 1984).
- [3] Г.И. Кольцов, В.В. Макаров. ФТП, **25**, 373 (1991).
- [4] *МОП СВИС моделирование элементов и технологических процессов* (М., Радио и связь, 1988).
- [5] M.D. Deal, H.G. Robinson. Appl. Phys. Lett., **55**, 996 (1989).
- [6] M.D. Deal, S.E. Hansen, T.W. Sigmon. IEEE Trans. Comp. Aid Des., **8**, 939 (1989).
- [7] P. Enquist, G.W. Wick, L.F. Eastman, C. Hitzman. J. Appl. Phys., **58**, 4130 (1985).
- [8] A.F. Burenkov, F.F. Komarov, S.A. Fedotov. Rad. Eff. Def. Sol., **155**, 45 (1990).
- [9] Г.И. Кольцов, А.И. Коротаев, В.С. Куликаускас, Е.А. Ладыгин, Ф.А. Зайтов. Поверхность. Физика, химия, механика, № 12, 150 (1987).
- [10] S.J. Pearton, R. Hull, D.C. Jacobson, J.M. Poate. Appl. Phys. Lett., **48**, 38 (1986).
- [11] Г.И. Кольцов, С.Ю. Юрчук, Ю.И. Кунакин. Электрон. техн., сер. 6, № 3, 52 (1988).

Редактор В.В. Чалдышев

## The distribution profiles of implanted beryllium in semiconductor $A^{III}B^V$ compounds

*G.I. Koltsov, V.V. Makarov, S.Yu. Yurchuk*

The results of Be distribution studies and modeling in beryllium implanted layers of  $A^{III}B^V$  after implantation, thermal and rapid thermal annealing has been presented. The possibilities of the Be ranges theoretical calculations in the  $A^{III}B^V$  compounds are discussed. The influence of defect-impurity interaction on Be diffusion process in  $GaAs$  and  $InP$  has been investigated. Not diffusional impurity flow to surface was established.