

## Ионное легирование германия натрием

© В.М. Король<sup>†</sup>, Yu. Kudriavtsev\*,

НИИ физики Южного федерального университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

\* Dep. Ingenieria Electrica, CINVESTAV,  
Apdo Postal 14-740 Mexico, DF 07360 Mexico

(Получена 22 июня 2011 г. Принята к печати 5 июля 2011 г.)

Впервые получены доказательства донорных свойств Na при введении его имплантацией в *p*-Ge с удельным сопротивлением 20–40 Ом·см. Изучены профили Na, имплантированного в Ge (энергия 70 и 77 кэВ, дозы  $(0.8, 3, 30) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). Установлены дозы и температуры отжига, при которых термозонд регистрирует *n*-тип проводимости на поверхности образца. После имплантации профили характеризуются протяженным хвостом, глубина максимума концентрации хорошо согласуется с рассчитанным средним пробегом ионов  $R_p$ . Отжиг при температурах 250–700°C (30 мин) вызывает перераспределение Na с образованием сегрегационных пиков на глубине, зависящей от ионной дозы, и сопровождается диффузией атомов к поверхности с последующим испарением. После отжига при температуре 700°C в матрице остается менее 7% имплантированных атомов. Вид хвостовых участков профилей, измеренных после отжига при температурах 300–400°C, указывает на диффузию вглубь небольшой доли атомов Na.

### 1. Введение

О поведении в кремнии и германии щелочных элементов тяжелее лития впервые сообщалось в работе [1]. Авторы отмечают, что все они характеризуются медленной диффузией и не создают электронных уровней вблизи границ запрещенной зоны. Позже [2,3] сообщалось об обнаружении донорных свойств и высокой подвижности натрия и калия в кремнии. Однако эти результаты не нашли подтверждения в работе [4]. Глубина же диффузии натрия при температуре 800°C за одну неделю составила всего лишь ~ 50 мкм. По мнению авторов [4], обнаруженные *n*–*p*-переходы в работах [2,3] были обусловлены диффузией лития, концентрация которого в используемых при проведении диффузии веществах заметно превышала акцепторную концентрацию бора в исходном кремнии. Данное предположение нашло подтверждение в работе [5], в которой при легировании кремния калием применен тот же метод электролиза в расплаве KI, что и в [2,3]. Образцы после легирования облучались  $\alpha$ -частицами  $\text{Pu}^{239}$ . Анализ спектра введенных глубоких уровней показал, что один из них принадлежит радиационному комплексу, в состав которого входит литий. Следует отметить, что ошибочные результаты работ [2,3] многие годы цитировались в многочисленных статьях, обзорах и монографиях, что в определенной мере стимулировало продолжение исследований в данной области [6].

В германии хорошо изученным щелочным элементом является только литий, который ведет себя как подвижный мелкий донор. Благодаря этому свойству он нашел применение в производстве германиевых детекторов ядерных излучений. Однако у таких детекторов есть существенный недостаток, заключающийся в необходимости их хранения при температуре жидкого азота, чтобы сохранить высокий уровень компенсации

заряда носителей в обедненной области, достигнутый с помощью дрейфа ионов лития. В этой связи научный и практический интерес может представить изучение поведения в германии следующей щелочной примеси — натрия. Можно ожидать, что натрий, подобно литию, будет также проявлять донорные свойства в германии и будет более термоустойчивой примесью, поскольку его ионный радиус существенно превышает ионный радиус лития.

Имеющиеся сведения о поведении в германии натрия крайне малочисленны, к тому же противоречивы. Так, в работе [7] сообщалось о получении *p*–*n*-переходов с помощью диффузии натрия в *p*-Ge, что указывает на его донорные свойства. На основе измеренных параметров авторы делают вывод о вакансионном механизме диффузии натрия. В противоположность этим результатам в работе [8] электрическая активность натрия в германии не обнаружена ни одним из известных способов диффузионного легирования, что согласуется с ранними результатами [9]. По этой причине в работе [8] для измерения диффузионных параметров применен метод радиоактивного индикатора, в качестве которого использовался изотоп  $\text{Na}^{24}$ . Получены следующие значения параметров: в *n*-Ge коэффициент диффузии Na  $D_0 = 0.395 \text{ см}^2/\text{с}$  при энергии активации  $E_a = 2.03 \text{ эВ}$ , в *p*-Ge  $D_0 = 0.029 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_a = 1.55 \text{ эВ}$ . Эти значения авторы связывают с акцепторными свойствами примеси. В работе измерена также растворимость натрия, которая составила  $8.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температуре 800°C в *p*-Ge и  $2.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температуре 915°C в *n*-Ge.

Цель данной работы — изучение поведения в германии натрия, введенного ионной имплантацией. При постановке этой задачи учитывалось то обстоятельство, что при имплантации ионов натрия в кремний небольшая часть после отжига оказывается в междоузлиях решетки, в которых они являются мелкими донорами [6].

<sup>†</sup> E-mail: vkorol@ctsnet.ru

Обнаружение подобного свойства для имплантированного в германий натрия может иметь важное значение не только с практической точки зрения, но и для теоретических предсказаний свойств щелочных элементов тяжелее лития в алмазной решетке.

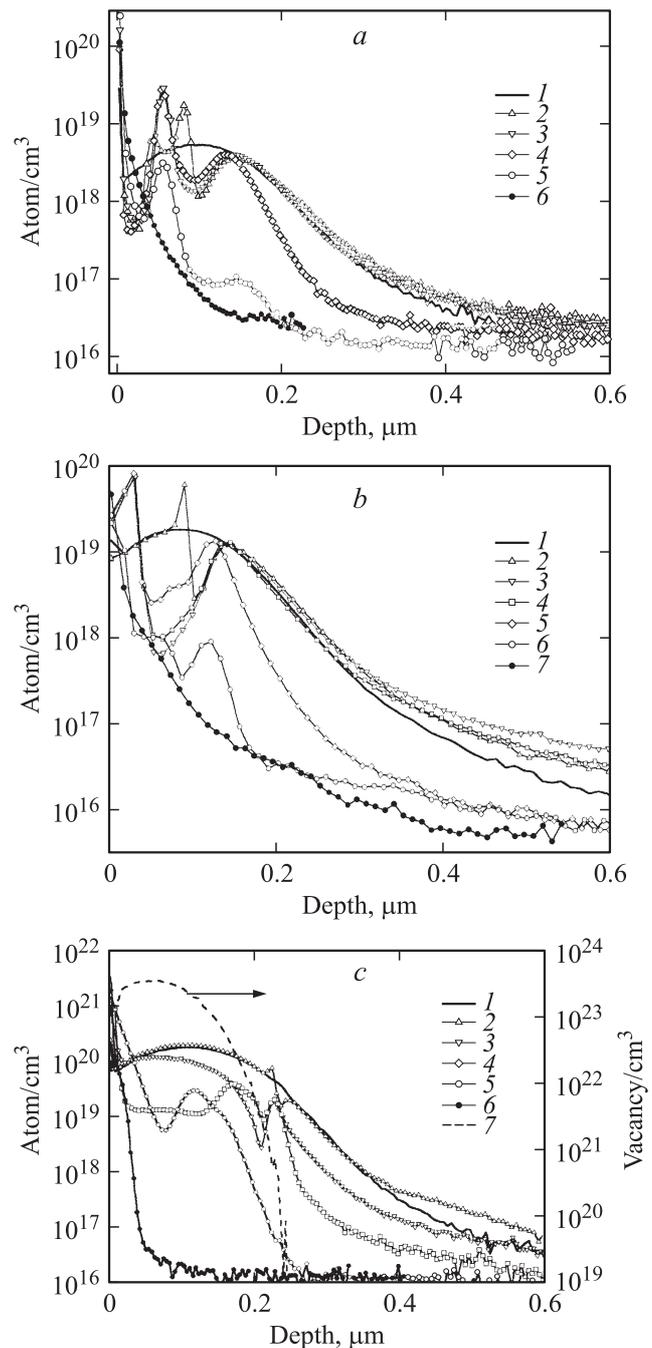
## 2. Методика эксперимента

Использовался выращенный зонной плавкой *p*- и *n*-Ge ориентации  $\langle 111 \rangle$  с удельным сопротивлением  $\rho = 20\text{--}40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Имплантация проводилась на установке НИИ физики ЮФУ, в которой „чистота“ легирования обеспечивается применением масс-сепаратора и источника ионов с поверхностной ионизацией атомов. Никаких мер по ориентации кристаллографической оси образцов относительно направления падающих ионов не предпринималось. При изучении профилей натрия использовалась также имплантация его на промышленной установке Danfysik. В этом случае для подавления каналирования плоскость образцов наклонялась на угол  $7^\circ$ . Энергия ионов составляла  $E = 50, 70$  и  $77 \text{ кэВ}$ , доза варьировалась в пределах  $\Phi = 6 \cdot 10^{11}\text{--}6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Размеры образцов —  $7 \times 7 \text{ мм}$ , толщина их  $\sim 0.7 \text{ мм}$ . Отжиг до максимальной температуры  $T_{\text{ann}} = 700^\circ \text{C}$  проводился в кварцевой трубке в высоком вакууме или потоке аргона. При измерениях поверхностного сопротивления  $R_s$  использовался 4-зондовый метод.

Измерение профилей натрия проводилось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) на приборе ims-6 „Cameca“ (Франция). Для распыления мишени использовался сфокусированный пучок ионов  $\text{Cs}^+$  с  $E = 5 \text{ кэВ}$ , который разворачивался в растр с размерами  $250 \times 250 \text{ мкм}$ . Для минимизации „матричного эффекта“ (особенно это важно вблизи максимума профиля) регистрировались кластерные ионы  $\text{CsM}^+$ , где  $M$  — Ge и Na. Расчет концентрации после имплантации проводился по известной дозе, в образцах после отжига — по фактору относительной чувствительности. Для устранения влияния стенок кратера на измеряемые профили анализ распыленных ионов ограничивался центральной его частью диаметром  $60 \text{ мкм}$ . Глубина экспериментальных кратеров измерялась профилометром Dektak II с погрешностью 4%.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 даны профили атомов натрия, измеренные после имплантации и после отжига в аргоне при дозах  $\Phi_1 = 8 \cdot 10^{13}$  (а),  $\Phi_2 = 3 \cdot 10^{14}$  (б) и  $\Phi_3 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (с). Максимум концентрации примеси при  $E = 77 \text{ кэВ}$  и дозах  $\Phi_1$  и  $\Phi_3$  находится на глубине 93.5 и 108 нм соответственно (рис. 1, а и с, кривые 1), при  $E = 70 \text{ кэВ}$  и дозе  $\Phi_2$  (имплантация проводилась на установке Danfysik) — на глубине 85.5 нм (рис. 1, б, кривая 1). Параметры пробегов для указанных энергий, рассчитанные по программе SRIM-98 ([www.srim.org](http://www.srim.org)),



**Рис. 1.** Профили распределения натрия в германии при энергии ионов  $E = 77$  (а, с) и  $70 \text{ кэВ}$  (б) и дозе  $\Phi_1 = 8 \cdot 10^{13}$  (а),  $\Phi_2 = 3 \cdot 10^{14}$  (б) и  $\Phi_3 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (с). Температура отжига  $T_{\text{ann}}$ ,  $^\circ \text{C}$ : 1 — до отжига на всех рисунках, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 600, 6 — 700 (а и с) и 2 — 300, 3 — 350, 4 — 400, 5 — 500, 6 — 600, 7 — 700 (б). Время отжига  $t_{\text{ann}} = 30 \text{ мин}$ . Штриховая кривая — расчетный профиль вакансий.

равны соответственно  $R_p = 97.8 \text{ нм}$ ,  $\Delta R_p = 45 \text{ нм}$  и  $R_p = 89.3 \text{ нм}$ ,  $\Delta R_p = 41.8 \text{ нм}$  ( $\Delta R_p$  — среднеквадратичное отклонение от среднего пробега). Видно, что, несмотря на принятые меры по уменьшению каналирования

вания, профили имеют протяженный „хвост“. Подобный „хвост“ наблюдается также при имплантации натрия в кремний [10]. Он обусловлен теми атомами, которые попадают в режим каналирования после рассеяния на смещенных атомах матрицы.

Оценка пороговой дозы аморфизации германия ионами натрия, выполненная по данным работы [11], дает значение  $\Phi_a \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Таким образом, в нашем случае доза  $\Phi_1$  близка к  $\Phi_a$ , тогда как доза  $\Phi_2$  выше пороговой дозы в 3 раза. При дозах  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  отжиг при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  приводит к перераспределению атомов натрия (рис. 1, *a* и *b*, кривые 2) и образованию пика на глубине  $\sim R_d$ , где  $R_d$  — глубина максимума радиационных дефектов. Концентрация атомов в пике в несколько раз превышает концентрацию натрия на той же глубине в исходном профиле. Отметим, что измерение профиля при меньшей температуре,  $T_{\text{ann}} = 250^\circ\text{C}$ , показало присутствие на той же глубине небольшого пика (на рис. 1, *a* не показан). Формирование его при столь низкой температуре следует объяснить осаждением атомов натрия на радиационных дефектах из пересыщенного раствора. При  $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$  в результате перераспределения атомов данный пик смещается к меньшим глубинам (рис. 1, *a*, кривые 3, 4 и рис. 1, *b*, кривые 3–5). При этом концентрация в максимуме растёт за счет сегрегации натрия при рекристаллизации аморфного слоя. При  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$  наблюдаются значительные потери атомов натрия в результате диффузии их к поверхности (экзодиффузия) с последующим испарением (рис. 1, *a* и *b*, кривые 5 и 6 соответственно). После отжига при  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  в матрице остается менее 7% имплантированных атомов (рис. 1, *a* и *b*, кривые 6 и 7).

При дозе  $\Phi_3$ , которая в 30 раз превышает пороговую дозу  $\Phi_a$ , при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  образуется небольшой пик на глубине  $\sim 225 \text{ нм}$  (рис. 1, *c*, кривая 2), который сохраняет свое положение после отжига при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$ . Визуально „контрастность“ пика возрастает, хотя концентрация атомов натрия в пике и его окрестности уменьшается. После отжига при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  образуется второй сегрегационный пик на глубине  $\sim 175 \text{ нм}$ . Отжиг при  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$  приводит к объединению пиков с вершиной на глубине  $\sim R_p$ . Слева от последнего пика формируется новый пик, максимальная концентрация в котором приходится на поверхность кристалла. Для всех наблюдаемых при данной дозе пиков только у последнего пика его концентрация превышает концентрацию натрия в области  $R_p$  исходного профиля. Таким образом, с ростом  $T_{\text{ann}}$  хорошо прослеживается процесс „выдавливания“ атомов натрия в направлении к поверхности. При  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  потери натрия за счет испарения при данной дозе составляют более 95%.

Чтобы сделать вывод о природе наблюдаемых пиков, оценим толщину аморфного слоя. Для этого воспользуемся результатами работы [13], в которой предложена эмпирическая формула для расчета при критической концентрации вакансий  $N_{\text{vc}}$ , достаточной для образования аморфного слоя при имплантации в Si и Ge ионов

разной массы:

$$N_{\text{vc}} = 7 \cdot 10^{24} \exp(-0.4m) + 6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}.$$

Здесь  $m$  — приведенная масса, определяемая равенством

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — масса иона и атома мишени соответственно. В соответствии с этой формулой критическая концентрация вакансий при имплантации натрия в германий равна  $N_{\text{vc}} = 1.3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Важно отметить, что величина  $N_{\text{vc}}$  не зависит от энергии бомбардирующих ионов. Используя расчетный профиль вакансий (рис. 1, *c*), находим, что данному значению  $N_{\text{vc}}$  соответствует ширина аморфного слоя  $\sim 185 \text{ нм}$ , что довольно близко к глубине залегания второго пика. Таким образом, можно считать, что второй пик формируется в окрестности границы раздела аморфной и кристаллической фаз. Это и есть так называемая область „end-of-rang“ [14], в которой рекристаллизация аморфного слоя сопровождается образованием дефектов, ускоряющих диффузию имплантированных примесей (обычно речь идет о примесях замещения). Для подвижных атомов натрия эти дефекты могут быть центрами преципитации. Область „end-of-rang“, по-видимому, не является резкой и характеризуется некоторой шириной. Можно предположить, что присутствующие на дальней границе этой области дефекты выявляются в виде сегрегационного пика натрия при довольно низкой температуре  $T_{\text{ann}} = 250^\circ\text{C}$ .

Необходимо отметить, что регистрируемая на поверхности образца после отжига высокая концентрация натрия в действительности является завышенной. Это связано с особенностью метода SIMS, а именно с ростом коэффициента вторичной ионной эмиссии щелочных металлов в присутствии атомов кислорода, которые входят в естественную окисную пленку на поверхности германия. При отжиге в аргоне при  $T_{\text{ann}} \geq 600^\circ\text{C}$  ее толщина может несколько увеличиваться, что затрудняет точную оценку поверхностной концентрации натрия  $n_s$  в матрице. Кроме того, в начальный момент травления образца интенсивность вторичных ионов, а значит и измеряемая концентрация соответствующего элемента, искажается переходными процессами, связанными с изменением состава поверхностного слоя за счет внедрения атомов распыляющего пучка. Стационарный режим распыления достигается после удаления слоя толщиной, приблизительно равной удвоенной глубине проникновения первичных ионов ( $\sim 7.5 \text{ нм}$  для ионов  $\text{Cs}^+$  с  $E = 5 \text{ кэВ}$  и углом падения  $45^\circ$ ). Поэтому при нахождении  $n_s$  первые две точки SIMS-профилей нами не учитывались.

Описанные особенности перераспределения атомов натрия в процессе термического отжига очень схожи со случаем имплантации их в кремний [10]. При отжиге аморфного слоя впереди движущейся границы раздела

кристаллической (*c*) и аморфной (*a*) фаз образуется повышенная концентрация примеси в виде сегрегационного пика. Наличие такого пика в окрестности  $R_p$  обычно свидетельствует о срыве процесса кристаллизации. Это явление характерно для имплантированных в кристаллический кремний примесей с низкой растворимостью и высокой подвижностью, например, Cu, Ag, Au [15] и Na [6]. Для таких примесей рекристаллизация аморфного слоя сопровождается преципитацией внедренных атомов, что затрудняет эпитаксиальную кристаллизацию. По этой причине такие слои после отжига характеризуются высоким уровнем остаточных дефектов типа двойников и поликристаллов различной ориентации.

Следует обратить внимание на важную деталь, касающуюся вида хвостовых участков профилей. После отжига при  $T_{\text{ann}} = 300\text{--}400^\circ\text{C}$  наблюдается незначительное повышение концентрации натрия на глубине более 3 мкм по сравнению с концентрацией его в исходном профиле (рис. 1, *a*, кривая 2, и рис. 1, *b*, кривые 2–4). Данный факт может указывать на диффузию некоторой части атомов в глубь матрицы. На этих глубинах концентрация радиационных дефектов низкая, поэтому атомы натрия могут свободно мигрировать вглубь по междоузлиям решетки, в которых они проявляют донорные свойства, о чем будет сказано далее.

Обратимся к результатам электрических измерений. На диаграмме (рис. 2) ячейками серого цвета отмечены дозы и температуры отжига, при которых на поверхности образца регистрируется *n*-тип проводимости с помощью термозонда. Характерно, что инверсия проводимости наблюдается при дозах, существенно более высоких, чем критическая доза  $\Phi_a$ . При дозах  $\Phi \leq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  *n*-тип отсутствует при всех  $T_{\text{ann}}$ . При более высоких дозах с ростом дозы наблюдается рост  $T_{\text{ann}}$ , при которой сохраняется *n*-тип. При  $T_{\text{ann}} > 450^\circ\text{C}$  *n*-тип на поверхности отсутствует практически при всех дозах. Исключением является наибольшая доза  $\Phi = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , при которой слабый *n*-тип регистрируется до отжига.

На рис. 3 показаны зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  от температуры изохронного отжига в вакууме. Отметим, что разброс  $R_s$  до отжига обусловлен разбросом как удельного сопротивления образцов, так и их толщины. При дозах выше  $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$   $R_s$  растет с  $T_{\text{ann}}$ , достигая максимума при  $400^\circ\text{C}$ . Вид кривых отжига  $R_s(T_{\text{ann}})$  отличается от вида подобных зависимостей при имплантации в *p*-Ge донорных примесей P, As и Sb [16]. Каждая из них характеризуется некоторой  $T_{\text{ann}}$  в интервале  $T_{\text{ann}} = 475\text{--}625^\circ\text{C}$ , при которой  $R_s$  начинает уменьшаться и одновременно с этим регистрируется появление *n*-типа проводимости. В нашем случае рост  $R_s$  с увеличением  $T_{\text{ann}}$  можно объяснить одновременно идущими процессами отжига дефектов, приводящего к формированию *n*-слоя, и уменьшения концентрации доноров в легированном слое в результате диффузионной разгонки натрия как в сторону поверхности, так и в глубь кристалла, что в конечном итоге приводит к исчезновению *n*–*p*-перехода. Достигнув максимального

$\Phi, \text{ см}^{-2}$	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$						
	200	300	350	400	425	450	500
$6 \cdot 10^{16}$							
$4.2 \cdot 10^{16}$							
$3 \cdot 10^{16}$							
$1.8 \cdot 10^{16}$							
$1.2 \cdot 10^{16}$							
$9 \cdot 10^{15}$							
$6 \cdot 10^{16}$							
$4.5 \cdot 10^{15}$							
$3.6 \cdot 10^{15}$							
$3 \cdot 10^{15}$							

Рис. 2. Дозы ионов натрия и температуры отжига, при которых термозондом регистрируется на поверхности *n*-тип проводимости (ячейки серого цвета).  $E = 50 \text{ кэВ}$ ,  $t_{\text{ann}} = 20 \text{ мин}$ .

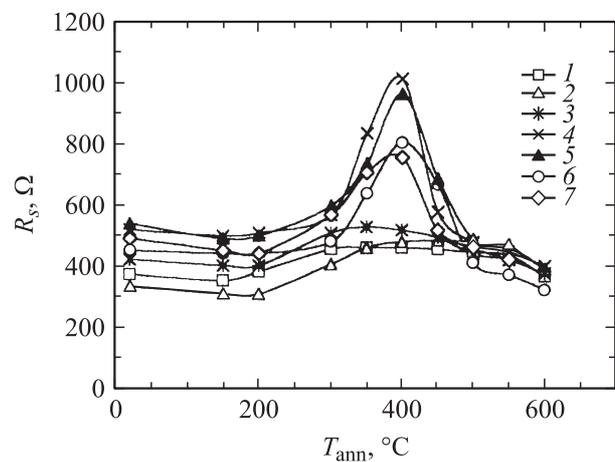
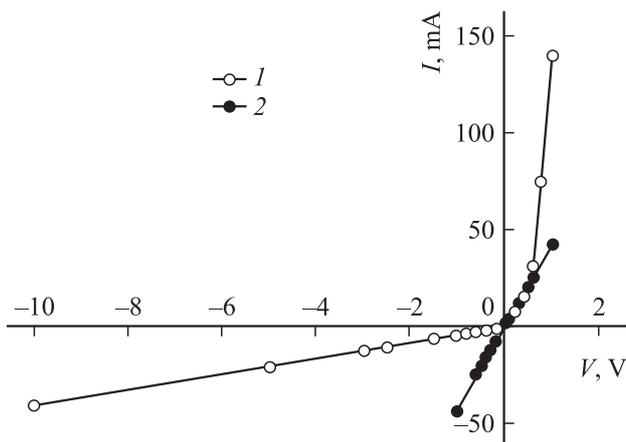


Рис. 3. Зависимости поверхностного сопротивления легированного ионами натрия германия  $R_s$  от температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ . Доза ионов,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $6 \cdot 10^{12}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{13}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{14}$ , 4 —  $1.5 \cdot 10^{15}$ , 5 —  $3 \cdot 10^{15}$ , 6 —  $6 \cdot 10^{15}$ , 7 —  $1.8 \cdot 10^{16}$ .

значения, слоиое сопротивление  $R_s$  уменьшается до исходной величины, характерной для образца до отжига.

Таким образом, появление *n*-типа проводимости на поверхности легированных образцов говорит о проявлении небольшой частью атомов натрия донорных свойств в германии. По грубым оценкам, коэффициент использования примеси не превышает нескольких десятых долей процента. Наблюдаемую инверсию проводимости нельзя объяснить влиянием радиационных дефектов, поскольку в германии они проявляют акцепторные свойства [16]. Источник диффузии натриевых доноров, как и в случае имплантации натрия в Si [10,17], находится на хвосте профиля их распределения, т.е. достаточно удален от области наибольших повреждений решетки. По этой причине величина ионной дозы слабо влияет на поверхностную концентрацию свободных электронов в *n*-слое.



**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика диода, изготовленного имплантацией ионов натрия в германий (1).  $E = 50$  кэВ,  $\Phi = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ann}} = 30$  мин. Прямая линия и символы 2 — вольт-амперная характеристика без имплантации натрия.

Глубина залегания  $n$ - $p$ -перехода, измеренная с помощью окрашивания шарового шлифа медью после отжига при  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч составила  $x_j \approx 0.8$  мкм, что также подтверждает факт диффузии примеси вглубь, о чем говорилось при обсуждении вида измеренных после отжига SIMS-профилей. Отметим, что декорированный медью  $n$ -слой четко виден только в темном поле микроскопа, что объясняется низкой концентрацией в нем натриевых доноров.

Другим доказательством того, что созданная  $n$ - $p$ -структура обусловлена химической природой внедряемой примеси, а не дефектами, являются результаты следующего эксперимента. В образцы  $p$ -Ge имплантировали ионы калия ( $E = 50$  кэВ,  $\Phi = 6 \cdot 10^{14}$  и  $1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Вид зависимостей  $R_s(T_{\text{ann}})$ , измеренных до  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{ann}} = 0.5$  ч), показал неизменность  $R_s$  и отсутствие  $n$ -типа проводимости. После этого в эти же образцы имплантировали натрий ( $E = 50$  кэВ,  $\Phi = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). После отжига при  $T_{\text{ann}} = 375^\circ\text{C}$  (30 мин) на поверхности образцов регистрируется  $n$ -тип проводимости, обусловленный примесью натрия. Таким образом, в противоположность натрию имплантированный в германий калий не обнаруживает донорных свойств.

Наконец, приведем еще одно доказательство проявления примесью натрия донорных свойств. В образец  $p$ -Ge ( $7 \times 7$  мм) имплантировали ионы натрия на площади  $20 \text{ мм}^2$  ( $E = 50$  кэВ,  $\Phi = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), после чего проводился отжиг в высоком вакууме при  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ann}} = 30$  мин. Для получения электрического контакта использовалась In-Ga-эвтектика, нанесенная с двух сторон образца. Измеренная вольт-амперная характеристика (ВАХ) данной структуры имеет характерный для диодной структуры вид (рис. 4). Прямая линия на этом рисунке показывает для сравнения ВАХ образца, в который натрий не имплантирован.

## 4. Заключение

1. Впервые получены доказательства проявления донорных свойств натрием, введенным в германий имплантацией. Установлены дозы и температуры отжига, при которых термозондом регистрируется  $n$ -тип проводимости на поверхности легированного слоя. Коэффициент использования примеси натрия крайне мал и, по оценке, не превышает нескольких десятых долей процента.

2. Измеренные до отжига профили натрия ( $E = 70$  кэВ),  $\Phi = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $E = 77$  кэВ,  $\Phi = 8 \cdot 10^{13}$ ,  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) характеризуются наличием протяженного хвоста, который формируется попавшими в режим каналирования атомами натрия после рассеяния их на атомах матрицы. Глубина максимума профиля имплантированного натрия удовлетворительно согласуется с рассчитанным средним проективным пробегом  $R_p$ .

3. При небольших дозах,  $\Phi \leq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , отжиг при  $T_{\text{ann}} = 250$ – $300^\circ\text{C}$  приводит к перераспределению атомов натрия с образованием высокого концентрационного пика на глубине, соответствующей глубине залегания максимума радиационных дефектов. В процессе рекристаллизации аморфного слоя при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$  пик смещается к меньшим глубинам, при этом концентрация натрия в пике растет. При  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$  происходит значительная потеря внедренных атомов в результате их экзодиффузии с последующим испарением.

При дозе  $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , которая в 30 раз превышает пороговую дозу аморфизации германия, отжиг при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  формирует небольшой сегрегационный пик на глубине  $\sim 225$  нм. После отжига при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  образуется второй пик на меньшей глубине, которая соответствует границе раздела аморфной и кристаллической фаз. При  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$  оба пика сливаются в один с максимумом на глубине  $\sim R_p$ . За счет интенсивного процесса экзодиффузии атомов образуется второй пик с максимумом, приходящимся на поверхность кристалла. При  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  большая часть натрия покидает кристалл. Оставшаяся часть ( $< 3\%$ ) преимущественно сосредоточена в приповерхностном слое шириной  $\sim 30$  нм с максимальной концентрацией выше  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , находящейся на поверхности кристалла.

4. Показано, что при отжиге одновременно с экзодиффузией большей части атомов натрия имеет место диффузия незначительной доли атомов вглубь.

Авторы выражают благодарность В.А. Дравину за проведение имплантации на установке Danfysik и А.В. Заставному за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Х. Рейс, К.С. Фуллер. В кн.: *Полупроводники*, под ред. Н.Б. Хенней (М., ИЛ, 1962) гл. 6, с. 202.
- [2] L. Svob. Phys. Status Solidi, 7, K1 (1964).
- [3] L. Svob. Solid State Electron., 10, 991 (1967).

- [4] E.P. Parry, M.S. Porter, J.O. McCaldin. *Solid State Electron.*, **10**, 991 (1967).
- [5] А.В. Заставной, В.М. Король, А.В. Проценко. *Высококич- стые вещества*, *1*, 62 (1991).
- [6] V.M. Korol'. *Phys. Status Solidi A*, **110**, 9 (1988).
- [7] Л.А. Гончаров, Н.Г. Чавлейшвили. *Неорг. матер.*, **10**, 540 (1974).
- [8] M. Stojic, V. Spiric, D. Kostoski. *Inst. Phys. Conf. Ser.* № 31, Чап. 3, p. 304 (1977).
- [9] J.O. McCaldin, M.J. Little, A.E. Widmer. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1119 (1965).
- [10] В.М. Король, А.В. Заставной. *Поверхность*, № 5, 74 (2001).
- [11] S. Decoster, A. Vantomme. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 165404 (2009).
- [12] S. Koffel, P. Scheiblin, A. Claverie, G. Benassayag. *J. Appl. Phys.*, **105**, 013528 (2009).
- [13] Kunihiro Suzuki (2011). *Monte Carlo Simulation for Ion Implantation Profiles, Amorphous Layer Thickness Formed by the Ion Implantation, and Database Based on Pearson Function, Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, Shaul Mordechai (ed.), ISBN: 978-953-307-69-1, InTech. Available from: <http://www.intchopen.com/articles/show/title/monte-carlo-simulation-for-ion-implantation-profiles-amorphous-layer-thickness-formed-by-the-ion-imp>
- [14] K.S. Jones, S. Prussin, E.R. Weber. *Appl. Phys. A* **45**, 1 (1988).
- [15] J.S. Custer, A. Polman, H.M. van Pinxteren. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2809 (1994).
- [16] G.D. Alton, L.O. Love. *Can. J. Phys.*, **46**, 695 (1968).
- [17] В.М. Король, Ю.А. Кудрявцев, А.В. Заставной, С.А. Веденяпин. *Поверхность*, № 4, 41 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

## Sodium-ion implantation into germanium

V.M. Korol', Yu. Kudriavtsev\*

Institute of Physics, Southern Federal University,  
344090 Rostov-on-Don, Russia

\* Dep. Ingenieria Electronica, CINVESTAV,  
14-740 Mexico, 07360 Mexico

**Abstract** Are for the first time obtained the proofs of donor properties Na during the introduction by its implantation in *p*-Ge with a specific resistance of 20–40 Ω·cm studied profiles Na, implanted in Ge (energy 70 and 77 keV, dose (0.8, 3, 30) · 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>). Are established doses and temperatures of annealing, with which the thermal probe records the *n*-type of conductivity with the surface of model. After implantation the profiles are characterized by the elongated tail, the depth of the maximum of concentration will agree well the calculated average ion path *R<sub>p</sub>*. Annealing at temperatures of 250–700°C (30 min) causes redistribution Na with the formation of segregation peaks at the depth, which depends on ionic dose, and it is accompanied by the diffusion of atoms to the surface with the subsequent evaporation. After annealing at a temperature of 700°C in the matrix is present it is less than 7% implanted atoms. The form of the tailed sections of profiles, measured after annealing at temperatures of 300–400°C, he indicates the diffusion into the depths of the small share of atoms Na.