

УДК 621.315.592

Н. Х. Талипов, В. Н. Овсяк, В. Г. Ремесник, В. В. Васильев

(Новосибирск)

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,22$) АТОМОВ БОРА
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ ПОД АНОДНЫМ ОКИСЛОМ**

Впервые получена низкотемпературная электрическая активация имплантированных в кристаллы p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) атомов бора. Образцы p -КРТ с $x = 0,22$ имплантировались через предварительно выращенный анодный окисел толщиной 90 нм ионами B^+ с энергией 150 кэВ в интервале доз $10^{13} - 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре и при 250 °С. Аналогичные контрольные образцы имплантировались ионами N^+ при тех же условиях. Двухступенчатый отжиг проводился в атмосфере азота при 250 °С в течение 2 ч, а затем при 200 °С до 44 ч. Для исследования имплантированной поверхности образцов использовались дифференциальные холловские измерения, вторичная ионная масс-спектроскопия и метод оптического отражения. Было установлено, что при данной термообработке не происходит потери ртути с поверхности КРТ через анодный окисел. Коэффициент электрической активности атомов бора составил 0,03—14 %. Он уменьшается с увеличением дозы ионов бора и становится больше в случае имплантации при 250 °С.

Введение. В настоящее время ионная имплантация бора представляет все больший интерес для получения p — n -переходов в p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ), поскольку бор, как известно, должен быть донором в этом полупроводниковом соединении. Однако создание слоев с n -типом проводимости на p -КРТ за счет электрической активации внедренного бора является в настоящее время актуальной технологической проблемой [1, 2]. Главная трудность состоит в осуществлении постимплантационного отжига, который, как правило, должен проводиться при высокой температуре (> 300 °С), что требует применения защитных мер для предотвращения потери ртути с поверхности КРТ. Для того чтобы p — n -переход формировался благодаря электрической активации внедренной донорной примеси, необходимо полностью отжечь радиационные дефекты донорного типа, которые маскируют примесную электрическую активность.

До настоящего времени активно велись поиски оптимальных методов защиты поверхности КРТ, а также исследовался процесс электрической активации имплантированных атомов бора при различных способах постимплантационного отжига [3—11]. Однако во всех этих работах использовалась высокотемпературная (> 300 °С) стадия отжига. Авторами [4] было установлено, что бор очень медленно диффундирует в кристаллах КРТ. Поэтому вопрос о возможности его электрической активации при низких температурах отжига все еще остается открытым.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения низкотемпературной электрической активации имплантированных в p -КРТ атомов бора при отжигах под анодным окислом.

Эксперимент. Эксперименты проводились на объемных кристаллах p -КРТ с $x = 0,22$, $\rho = (0,6 - 2,0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = 500 - 700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 77 \text{ К}$. Выбор маски из анодного окисла был обусловлен предотвращением потери ртути из КРТ вплоть до температур 275 °С [12]. Поскольку отжиг под

анодным окислом приводит к формированию n -слоя на поверхности p -КРТ, в первую очередь необходимо было исключить влияние самого оксида на результаты эксперимента. Для этого образец с предварительно выращенным перед имплантацией анодным окислом толщиной 90 нм с двух сторон (процедура описана в работе [12]) отжигался при 250 °С в течение 2—4 ч. Измерения показали, что после такой термообработки образец сохранил p -тип проводимости, причем без увеличения концентрации дырок в подложке. Последующий длительный отжиг контрольного неимплантированного образца в течение 44 ч при 200 °С также не оказал влияния на его электрофизические параметры. Отсутствие n -слоя связано с полным истощением диффузионного источника ртути на границе раздела оксид — КРТ в процессе предварительного отжига при 250 °С [12].

После отжига при 250 °С подложка p -КРТ с анодным окислом разделялась на отдельные образцы, в которые проводилась имплантация ионов V^+ с энергией 135—150 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{13}$ — $3 \cdot 10^{16}$ см⁻² как при комнатной температуре, так и при нагреве до 250 °С. Аналогичные контрольные образцы имплантировались ионами N^+ . Постимплантационный двухступенчатый отжиг проводился в атмосфере азота при 250 °С в течение 2—4 ч и затем при 200 °С до 44 ч.

Исследования поверхности и электрофизических параметров кристаллов КРТ осуществлялись методами дифференциальных холловских измерений и оптического отражения [12]. Методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) измерялось пространственное распределение внедренных атомов бора.

Результаты. Анодный окисел является хорошей маской при отжигах КРТ, однако при проведении данного процесса следует учитывать, что приповерхностный слой кристалла обогащается избыточной ртутью, т. е. происходит уменьшение величины x в соединении $Cd_xHg_{1-x}Te$. Как видно из рис. 1, при длительном двухступенчатом отжиге (250 °С/4 ч + 200 °С/40 ч) значение x , измеренное по спектрам отражения, уменьшилось по сравнению с исходной величиной $x = 0,225$ на глубине $D \sim 0,2$ мкм.

На рис. 2 показана зависимость слоевой концентрации электронов (N_s), полученной при различных дозах ионов V^+ , от времени двухступенчатого отжига под анодным окислом. Анализируя рисунок, приходим к выводу, что в течение первых двух часов термообработки при 250 °С практически полностью отжигаются электрически активные дефекты. Для доз больше чем $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² после первой стадии отжига 250 °С/2 ч наблюдалась $n \rightarrow p$ -конверсия. При дозах ионов $V^+ \leq 1 \cdot 10^{15}$ см⁻² n -слой полностью не исчезает, поскольку при небольших дозах одновременно с отжигом дефектов донорного типа происходит электрическая активация атомов бора.

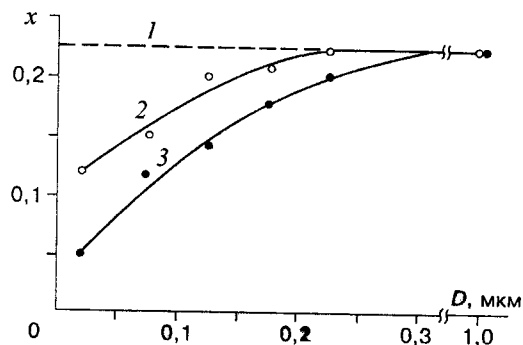


Рис. 1. Изменение состава x по глубине до (1) и после (2, 3) отжига в КРТ, не имплантированном (2) и имплантированном (3) ионами N^+ с энергией 150 кэВ дозой $1 \cdot 10^{15}$ см⁻²

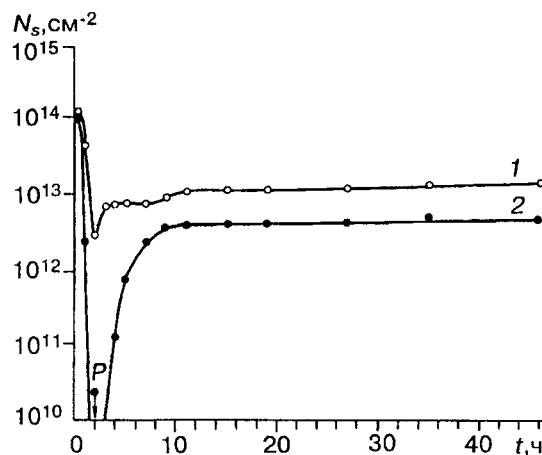


Рис. 2. Зависимость слоевой концентрации N_s от времени отжига в КРТ ($p = 1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = 540 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), имплантированном ионами B^+ с энергией 135 кэВ дозой: 1 — $1 \cdot 10^{15}$; 2 — $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Стрелкой показано, что за 2 ч n -слой у образца 2 полностью отжигается

Наличие активации бора подтверждает, во-первых, участок роста N_s на рис. 2 для обеих доз с началом отжига при 200°C и, во-вторых, отсутствие n -слоя на контрольном неимплантированном образце, который одновременно с имплантированными отжигался под анодным окислом. Видно, что происходит насыщение слоевой концентрации электронов, которая практически не меняется после 8—10 ч отжига.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что эффективность электрической активации атомов бора уменьшается с ростом дозы. При дозе ионов $\text{B}^+ 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ она составила $\sim 1\%$, тогда как для дозы $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ — всего $\sim 0,1\%$. Об этом свидетельствуют и суммарные данные, представленные в таблице для интервала доз ионов $\text{B}^+ 3 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Коэффициент использования примеси уменьшается от 14 до 0,03 % с ростом дозы.

Как мы отмечали выше, на рис. 2 наблюдается процесс активации бора вместе с отжигом дефектов донорного типа. Однако, на наш взгляд, факт отжига дефектов и электрической активации бора наиболее полно доказывает эксперимент, результаты которого представлены на рис. 3. Имплантация ионов B^+ и N^+ проводилась с энергией 150 кэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ без нагрева подложки и при 250°C . Сразу после «горячей» имплантации как ионов бора, так и азота образец сохраняет p -тип проводимости. При обычной имплантации без нагрева n -слой формировался в обоих случаях. В образце, имплантированном ионами B^+ при комнатной температуре, сформировалась $n^+/n^-/p$ -структура [13, 14] (на рис. 3 она не показана) с глубиной n -слоя 3 мкм, а отжиг при температуре 200°C в течение 40 ч разогнал его на глубину ~ 170 мкм и снизил на порядок величину N_s .

Этот же отжиг после «горячей» имплантации ионов B^+ и N^+ дал совершенно противоположные результаты. Образец, имплантированный азотом, сохранил p -тип проводимости, тогда как в случае внедрения бора формировался n^+ -слой. Из рис. 3 видно, что при этом слоевая концентрация электронов также меньше на порядок, чем в неотожженном, имплантированном при комнатной температуре образце, а глубина n^+ -слоя хорошо соответствует данным ВИМС по пространственному распределению внедренных атомов бора (рис. 4). Из этого рисунка также видно, что в результате длительного отжига при $T = 250$ и 200°C бор лишь незначительно продиффундировал вглубь КРТ, что подтверждает данные литературы [4—6] о боре как медленно диффундирующей примеси. Отсутствие n -слоя после отжига в случае «горячей» имплантации ионов N^+ и его появление в образце, имплантированном ионами B^+ , а

Образец	Ионы	Доза, см ⁻²	N _g , см ⁻²	μ _n , см ² /В · с	f, %
1 (до отжига)	B ⁺	3 · 10 ¹⁴	1,4 · 10 ¹⁴	4,3 · 10 ³	—
	N ⁺	3 · 10 ¹⁴	9,4 · 10 ¹³	4,1 · 10 ³	—
	B ⁺	1 · 10 ¹⁵	1,3 · 10 ¹⁴	3,8 · 10 ³	—
	N ⁺	1 · 10 ¹⁵	8,5 · 10 ¹³	4,6 · 10 ³	—
1 (после отжига)	B ⁺	3 · 10 ¹⁴	1,3 · 10 ¹³	1,3 · 10 ⁴	4,3
	N ⁺	3 · 10 ¹⁴	n-слой отсутствует		—
	B ⁺	1 · 10 ¹⁵	5,7 · 10 ¹²	2,1 · 10 ⁴	0,6
	N ⁺	1 · 10 ¹⁵	n-слой отсутствует		—
2 (после отжига)	B ⁺	3 · 10 ¹⁴	4,1 · 10 ¹³	1,4 · 10 ⁴	14
	B ⁺	1 · 10 ¹⁵	4,3 · 10 ¹²	2,2 · 10 ⁴	0,4
	B ⁺	3 · 10 ¹⁵	3,4 · 10 ¹²	2,6 · 10 ⁴	0,1
	B ⁺	4 · 10 ¹⁵	1,0 · 10 ¹²	3,0 · 10 ⁴	0,03

Примечание. Коэффициент использования примеси (*f*), слоевая концентрация (*N_g*) и эффективная подвижность (*μ_n*) электронов, полученные для двух образцов КРТ, имплантированных ионами B⁺ и N⁺ с энергией 150 кэВ до и после двухступенчатого отжига под анодным окислом: 1 — 250 °С/2 ч + 200 °С/30 ч; 2 — 250 °С/2 ч + 200 °С/14 ч. Глубина *n*-слоя у образцов 1 и 2 после отжига 0,8 мкм. Исходные параметры образцов КРТ: 1 — *p* = 2 · 10¹⁶ см⁻³, *μ_p* = 500 см²/В · с; 2 — *p* = 7 · 10¹⁵ см⁻³, *μ_p* = 700 см²/В · с.

также данные ВИМС служат прямым доказательством проявления электрической активности атомов бора, а не радиационных дефектов.

Из данных, представленных на рис. 3 и 4, следует, что в приповерхностном слое глубиной < *R_p*, в котором концентрация атомов бора около 10¹⁹ см⁻³, эффективность активации составляет 10 %, тогда как в окрестности *R_p*, где концентрация бора 3 · 10¹⁹ см⁻³, она снижается до 0,3 %, т. е. с ростом концентрации примеси уменьшается коэффициент ее использования. Эта же зависимость следует и из данных, приведенных на рис. 5. Видно, что после отжига глубина *n*-слоя стала практически соответствовать глубине «хвоста» распределения внедренных атомов бора в КРТ, равной 1—1,2 мкм. В случае внедрения 1 · 10¹⁵ см⁻² ионов B⁺ из величины концентрации электронов *n* (кривая 1а) в области *R_p* видно, что активировалось до 1 % атомов бора, тогда как при дозе 3 · 10¹⁵ см⁻² (кривая 2а) концентрация электрически активного бора снизилась на порядок, причем максимум распределения *n* стал располагаться на глубине 2,5*R_p*, где концентрация атомов бора (см. рис. 4) по сравнению с областью *R_p* меньше приблизительно в 10² раз.

Анализ результатов, представленных на рис. 3 и 5, показывает, что эффективность электрической активации атомов бора, внедренных в *p*-КРТ при нагреве до 250 °С, несколько выше, поскольку концентрация электронов *n* при одной и той же дозе ионов B⁺ 1 · 10¹⁵ см⁻² при «горячей» имплантации больше.

Обсуждение. Наличие *n*-слоя после первой стадии отжига при 250 °С для дозы ионов B⁺ 1 · 10¹⁵ см⁻² (см. рис. 2) можно, на наш взгляд, объяснить следующим образом. При больших дозах (3 · 10¹⁵ см⁻²) в решетке КРТ генерируется много крупных протяженных дефектов и примесно-дефектных комплексов [1]. Поэтому для их отжига необходимо больше времени по срав-

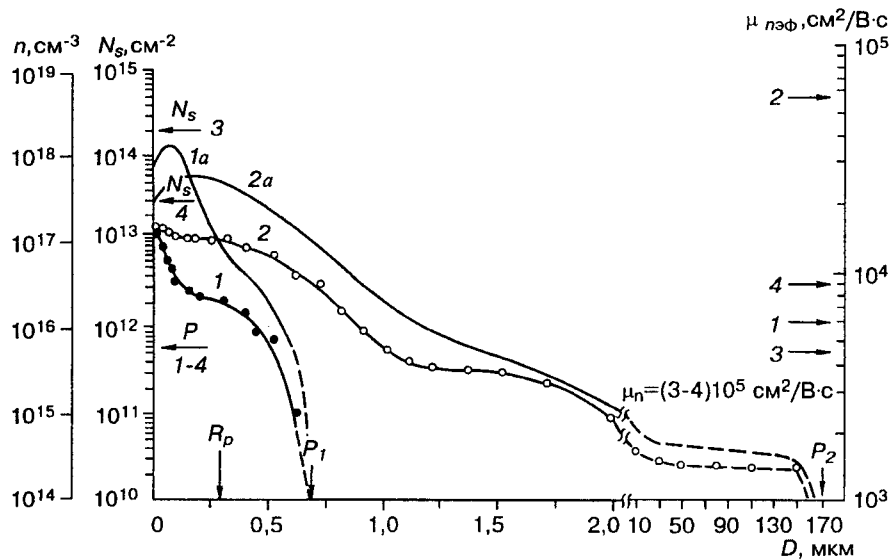
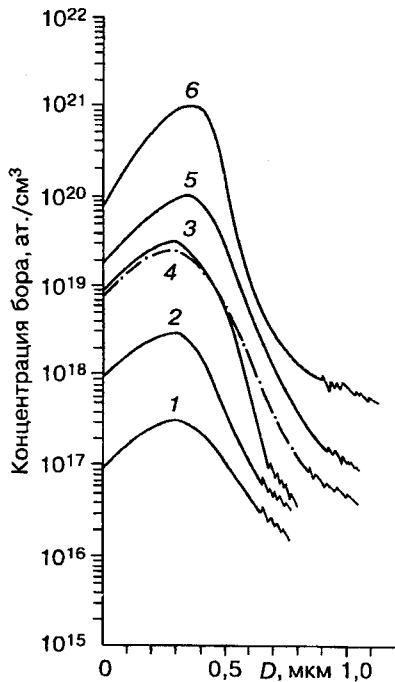


Рис. 3. Распределение по глубине слоевой концентрации N_s (1, 2) и концентрации электронов n (1a, 2a), эффективная подвижность электронов $\mu_{n\text{эф}}$ и N_s (3, 4) в КРТ ($p = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = 580 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), имплантированном ионами B^+ (1, 1a, 2, 2a, 3) и N^+ (4) с энергией 150 кэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре (2, 2a, 3, 4) и при 250 °C (1, 1a): 3, 4 — до отжига; 1a, 2a — после отжига 200 °C/40 ч, R_p — проецированный пробег ионов B^+ ; P_1, P_2 — глубина n -слоя

нению с мелкими дефектами, сформированными при небольших дозах, прежде чем атомы бора начнут высвобождаться из комплексов и занимать вакансии в подрешетке металла, где они становятся электрически активными. Одновременно идет отжиг радиационных донорных дефектов, которые полностью нейтрализуются в течение первой стадии термообработки (250 °C/2 ч), но атомы



бора, ввиду их низкой подвижности, еще не успели в большом количестве освободиться от дефектов. В случае меньших доз и количества дефектов процесс высвобождения атомов бора из мелких комплексов облегчается и его активация идет одновременно с отжигом дефектов донорного типа, поэтому полного исчезновения n -слоя в данном случае не происходит. По этой же причине, возможно, наблюдается значительное уменьшение эффективности электрической активации атомов бора с ростом дозы. Бор, связанный в крупные примесно-дефектные комплексы, которые могут быть заряженными и нейтральными, высвобождается в меньшем количестве в процессе отжига, чем из мелких дефектных комплексов. Сдвиг максимума концентрации электронов n на рис. 5 далеко за область R_p для дозы ионов

Рис. 4. Распределение по глубине атомов бора, имплантированных в КРТ с энергией 135 кэВ дозой:

1 — $1 \cdot 10^{13}$; 2 — $1 \cdot 10^{14}$; 3, 4 — $1 \cdot 10^{15}$; 5 — $3 \cdot 10^{15}$; 6 — $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 1-3, 6 — без отжига, 4, 5 — отжиг 250 °C/2 ч + 200 °C/44 ч

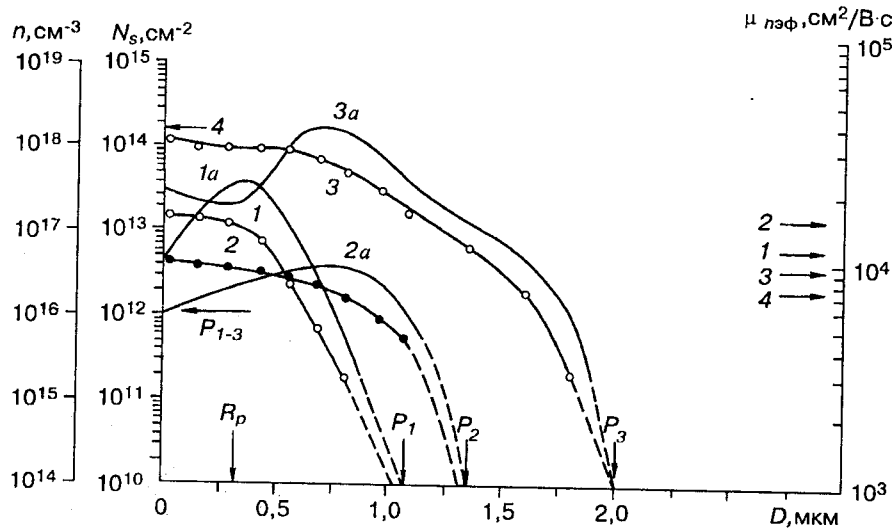


Рис. 5. Распределение по глубине слоевой концентрации N_s (1—3) и концентрации электронов n (1a—3a), эффективная подвижность электронов $\mu_{\text{эф}}$ (1—4) и N_s (4) в КРТ ($p = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = 540 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), имплантированном ионами В^+ с энергией 135 кэВ дозой: 1, 1a, 4 — $1 \cdot 10^{15}$; 2, 3a — $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 3, 3a, 4 — без отжига, 1, 2a — отжиг $250^\circ\text{C}/2 \text{ ч} + 200^\circ\text{C}/44 \text{ ч}$; R_p — проецированный пробег ионов В^+ , P_1 — P_3 — глубина n -слоя, P_{1-3} — концентрация дырок в объеме после травливания n -слоя

В^+ $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, на наш взгляд, также свидетельствует о том, что эффективность активации бора в области с меньшим количеством дефектов выше.

Резкое уменьшение коэффициента использования примеси с ростом дозы ионов В^+ аналогично тому, что наблюдается для процесса электрической активации имплантированного индия [15] и отмечалось в [4, 6] для бора в случае использования быстрой высокотемпературной ($320^\circ\text{C}/245 \text{ с}$) стадии отжига. Авторы работ [4, 6] полагают, что процесс активации бора лимитируется наличием структурных нарушений, которые необходимо отжечь в первую очередь при высокой температуре. Отметим, что и после отжига в насыщенных парах ртути [7, 8] при температуре 350 — 400°C в течение 30 мин для дозы ионов В^+ $1,45 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ эффективность активации была всего несколько процентов.

Более высокие значения эффективности активации бора, полученные в работах [4—6] в отличие от наших данных, могут быть связаны с тем, что холловские измерения в них проводились при величине магнитного поля $B = 9 \text{ кГс}$, тогда как мы использовали слабые поля [12]. Ввиду значительного роста подвижности электронов после отжига (см. таблицу, рис. 5), наблюдается сильная нелинейность магнитополевой зависимости ЭДС Холла, поскольку более сильно растет магнитосопротивление n -слоя по сравнению с p -подложкой. Поэтому корректные данные для величины коэффициента Холла у такой двухслойной системы, а значит, и для N_s , получаются только в области небольших значений $B < 1 \text{ кГс}$, где линейность еще сохраняется [16]. Использование сильных магнитных полей ($\sim 10 \text{ кГс}$) может в несколько раз завышать величину N_s для n -слоя с большой подвижностью электронов.

ВЫВОДЫ

В данной работе впервые было установлено, что длительный низкотемпературный двухступенчатый отжиг под анодным окислом при $T = 250$ и 200°C устраняет дефекты донорного типа и активирует имплантированные в p -КРТ дозой $1 \cdot 10^{13}$ — $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ атомы бора. Процесс активации бора происходит одновременно с отжигом и диффузией радиационных дефектов донор-

ного типа. Коэффициент использования примеси лежит в интервале 0,03—14 %. Он снижается с увеличением дозы и растет в случае имплантации ионов В⁺ в нагретый до 250 °С *p*-КРТ. Анодный окисел предотвращает потерю ртути из полупроводникового соединения при данных термообработках.

Авторы выражают глубокую благодарность В. И. Ободникову и А. М. Мясникову за проведение измерений методом ВИМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Destefanis G. L. Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment // *J. Cryst. Growth*. 1988. 86. P. 700.
2. Bubulac L. O. Defects, diffusion and activation in ion implanted HgCdTe // *Ibid*. P. 723.
3. Rab'it, G., Kigibon T. W., Bubulac L. O. Use of native oxide and multiple-step anneals to activate boron implanted Hg_{1-x}Cd_xTe // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1987. 5, N 5. P. 3175.
7. Wu T. B., Lam K. Y., Chiang C. D. et al. Activation of boron implanted in Hg_{0,7}Cd_{0,3}Te by high-temperature annealing // *J. Appl. Phys.* 1988. 63, N 10. P. 4983.
8. Lam Kai-Yuen, Gong Jeng, Wu Tai-Bor, Lou Jen-Chung. Electrical properties of high-temperature annealed boron implanted Hg_{0,7}Cd_{0,3}Te // *Jap. J. Appl. Phys.* 1992. Pt. 1. 31, N 6A. P. 1870.
9. Uzan-Saguay C., Kalish R. Electrical activation of B implants in Hg_{0,79}Cd_{0,21}Te by immersion annealing in a hot Hg bath // *Appl. Phys. Lett.* 1989. 55, N 11. P. 1091.
10. Uzan-Saguay C., Laser D., Kalish R. Electrical properties of Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0,21$) annealed by immersion in a hot mercury bath // *J. Cryst. Growth*. 1990. 101. P. 864.
11. Lopez-Rubio J. A., Sangrador J., Clement M., Rodriguez T. Multi-step rapid thermal annealing of boron and indium implanted Hg_{1-x}Cd_xTe // *J. Electron. Mater.* 1994. 23, N 11. P. 1245.
12. Талипов Н. Х., Попов В. П., Ремесник В. Г., Налькина З. А. Влияние отжига под анодным окислом на изменение состава поверхности и конверсию типа проводимости монокристаллов *p*-Cd_xHg_{1-x}Te ($x = 0,2$) // *ФТП*. 1992. 26, вып. 2. С. 310.
13. Пат. 2023326 РФ. Способ создания на образцах Cd_xHg_{1-x}Te *p*-типа структур с глубоко компенсированным слоем /А. М. Мищенко, Н. Х. Талипов, В. В. Шашкин. Оpubл. 15.11.94. Бюл. № 21.
14. Пат. 2035801 РФ. Способ модификации поверхностного слоя теллурида кадмия ртути /А. М. Мищенко, Н. Х. Талипов, В. В. Шашкин. Оpubл. 20.05.95. Бюл. № 14.
15. Destefanis G. L. Indium ion implantation in Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te/CdTe // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1985. 3, N 1. P. 171.
16. Коньков В. Л. Об эффекте Холла в двухслойных полупроводниковых образцах // *Изв. вузов. Физика*. 1966. Вып. 2. С. 161.

Поступила в редакцию 3 апреля 1996 г.