

УДК 621.315.5

## Исследование имплантации бериллия в InP

А. К. Будтолаева, П. Е. Хакуашев, И. В. Чинарева

*Авторами исследовалась имплантация ионов бериллия в InP с последующим отжигом с целью ее использования для формирования охранного кольца в планарном лавинном фотодиоде (ЛФД) на основе структур n-InP/n-InGaAs/n<sup>+</sup>-InP. Проведен качественный анализ изменения профилей легирования в зависимости от температуры и времени отжига. Рассмотрены процессы, происходящие в InP при его легировании бериллием с последующим отжигом имплантированных слоев.*

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw

*Ключевые слова:* бериллий, ионная имплантация, фосфид индия, лавинные фотодиоды, отжиг имплантированных слоев, профиль легирования.

### Введение

В ряде работ по лавинным фотодиодам на основе гетероэпитаксиальных структур n-InP/n-InGaAs/n<sup>+</sup>-InP [1—4] была показана возможность формирования охранного кольца путем имплантации ионов Be<sup>+</sup> в определенных режимах.

Целью данной работы было исследование возможности имплантации ионов бериллия в InP для формирования охранного кольца в планарном лавинном фотодиоде (ЛФД) на основе гетероэпитаксиальных структур n-InP/n-InGaAs/n<sup>+</sup>-InP.

### Экспериментальная часть

Имплантация бериллия проводилась в пластины монокристаллического нелегированного InP, выращенного в направлении (100) ± 0,1°, причем концентрация остаточной примеси составляла (1—10)·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>.

Ионная имплантация бериллия выполнялась на ускорителе ионов SCANIBAL SCI 218 фирмы BALZERS. Ускорение ионов проводилось до энергий 60—150 кэВ. Неравномерность легирования и отклонения по дозе составляли не более ±1 %; разрешение по массам —  $M/\Delta M \geq 200$ ; имплантационный угол — 7°.

Использовался специально доработанный газовый источник ионов Rene Bernas BK 373 904-T. Ионы бериллия Be<sup>+</sup> генерировались в результате

ионизации паров металлического бериллия. Для испарения бериллия использовалась плазменная дуга, горящая в аргоне. При проведении технологического процесса ионной имплантации бериллия вакуум в приёмной камере обеспечивался не хуже 3·10<sup>-6</sup> мбар, а в источнике ионов — не хуже 3·10<sup>-5</sup> мбар. Температура полупроводниковых пластин во время имплантации поддерживалась на уровне не более 25 °С.

Постимплантационный отжиг проводился в диффузионной трубе в потоке газа N<sub>2</sub> при температуре 650—750 °С в течение 30—60 минут. В качестве защитного слоя, предотвращающего испарение фосфора с поверхности InP, использовалась пленка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученная плазмохимическим осаждением при температуре 200—300 °С. Толщина пленки — 2000 Å. Для предотвращения коробления пластин при термообработке (из-за различия коэффициентов термического расширения InP и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) пленка наносилась на обе стороны.

Изучение профилей легирования по глубине осуществлялось на установке ECV Profiler по C—V-характеристикам барьера электролит—полупроводник. В качестве электролита в электрохимической ячейке использовался 0,1-мольный раствор соляной кислоты. Измерения производились при токе травления менее 300 мА для обеспечения планарности фронта травления. Ток в измерительном контуре при этом не превышал 0,1 мА. Площадь пятна травления во всех случаях составила 10 мм<sup>2</sup>, что обеспечивалось предварительной калибровкой размера отверстия измерительной ячейки. Погрешность измерения концентрации составила 20 %.

Глубина p—n-перехода определялась по изменению типа проводимости образца при электрохимическом профилировании. Тип проводимости материала на установке ECV Profiler индициро-

Будтолаева Анна Константиновна, инженер.  
Хакуашев Павел Евгеньевич, главный специалист.  
Чинарева Инна Викторовна, вед. инженер-технолог.  
АО «НПО «Орион»,  
Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.  
Тел. 8 (495) 672-20-31. E-mail: orion@orion-ir.ru

Статья поступила в редакцию 18 марта 2015 г.

© Будтолаева А. К., Хакуашев П. Е., Чинарева И. В., 2015

вался путем определения наклона вольт—фарадной характеристики электрохимического диода. Наклон  $dC/dV > 0$  соответствует проводимости  $p$ -типа, а при  $dC/dV < 0$  — проводимости  $n$ -типа.

Отметим также, что при изменении остаточного потенциала возможно определение типа проводимости путем получения разности потенциалов между полупроводниковым электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения при освещении и без освещения.

### Результаты и обсуждения

Электрохимические  $C$ - $V$ -профили InP показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, профиль распределения концентрации дырок по глубине (при энергиях имплантации не более 100 кэВ) после термообработки потерял характерную для имплантации форму. Легированная область представляет собой равномерно легированный слой с концентрацией  $N_d = 4,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  протяженностью  $d = 0,82 \text{ мкм}$  для режима 1 (табл. 1) и  $N_d = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  протяженностью  $d = 1,01 \text{ мкм}$  для режима 2. В обоих случаях произведение  $N_d \times d$  на порядок меньше имплантированной дозы, что говорит о низком уровне активации примеси и уходе значительной части имплантированной примеси в диэлектрическую пленку.

Процесс перехода примеси в диэлектрик учитывался в работе [5] путем задания потока примеси в форме следующего соотношения:

$$D \cdot (dN/dx) = K \cdot N$$

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

В [5] было установлено, что для случая длительного термического отжига моделирование процесса при любых значениях  $K$  не удается добиться хорошего совпадения с экспериментом. Это связано с тем, что при моделировании предполагается наличие диффузии как к поверхности, так и вглубь полупроводника в направлении снижения концентрации, тогда как экспериментальный профиль смещен к поверхности. Это заставляет предположить наличие потока примеси к поверхности, который не является диффузионным, так как направлен в сторону увеличения концентрации. Природа этого явления пока не ясна, хотя в литературе встречаются сообщения о том, что граница раздела полупроводника и диэлектрика является геттером для бериллия [6].

Экспериментальные профили распределения концентрации дырок по глубине для режимов имплантации 4 и 5 (табл. 1) имеют форму, характерную для имплантации  $\text{Be}$  в InP, и хорошо согласуются с представлениями об имплантации легких ионов в бинарные соединения  $\text{A}_3\text{B}_5$ , ранее описанных в [5, 7].

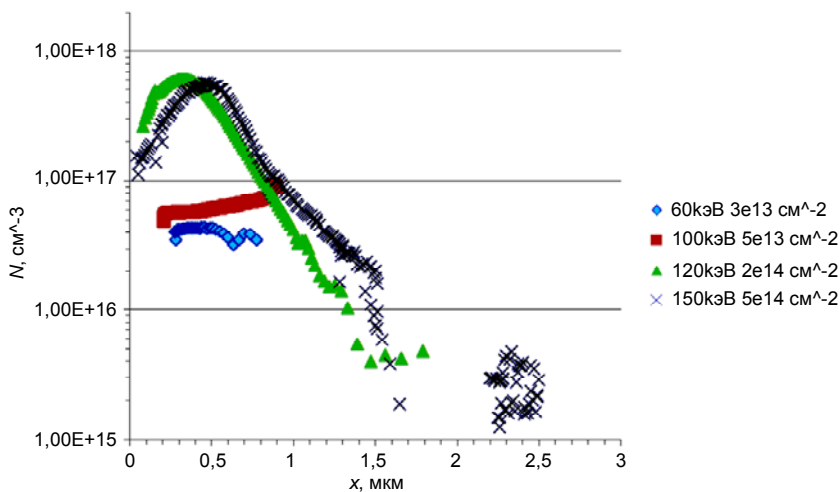


Рис. 1. Экспериментальные профили легирования после имплантации  $\text{Be}^+$  в InP и последующего отжига под пленкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре  $700^\circ\text{C}$ , отжиг 30 минут

Таблица 1

#### Режимы формирования охранного кольца

№ режима	Имплантация $\text{Be}$		Отжиг	Литература
	$E$ , кэВ	$Q$ , $\text{см}^{-2}$		
1	60	$3 \times 10^{13}$	700 °C в ампуле в присутствии красного фосфора	[1]
2	110	$5 \times 10^{13}$		
3	120	$5 \times 10^{13}$	—	[2]
4	140	$5 \times 10^{13}$	650 °C 20' в ампуле в присутствии красного фосфора	[3]
5	150	$5 \times 10^{13}$	750 °C 20' в ампуле в присутствии красного фосфора	[4]

Как показано на рис. 2, профили сильно отличаются от расчетного, полученного согласно LSS-теории по распределению Гаусса [8] с учетом параметров длины пробега иона Ве в GaAs и Ge, а также поправочного множителя для перехода от значений пробегов в Ge (GaAs) к значениям пробегов в InP в виде коэффициента 0,9. Расчет велся по формуле:

$$N(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot dR_p} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2(dR_p)^2}\right),$$

где  $x$  — расстояние от поверхности вглубь образца,  $Q$  — доза имплантации,  $R_p$  — проективный пробег,  $dR_p$  — проективное стандартное отклонение или разброс.

В областях I и II (рис. 2) с высокой концентрацией (вблизи максимума концентрации порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) профили характеризуются экспоненциальной зависимостью от  $x$  с характеристическими параметрами  $R_m$ ,  $dR_{p1}$  и  $dR_{p2}$ , соответствующими проекционному пробегу и несимметричными дисперсиями проекционного пробега в областях  $0 \leq x \leq R_m$  и  $x \geq R_m$  соответственно.

Если профиль слегка ассиметричен, то он аппроксимируется двумя сопряженными половинками гауссовских профилей с пробегом  $R_m$  с разбросом пробегов  $dR_{p1}$  и  $dR_{p2}$ . Здесь используются выражения:

$$\text{I: } N(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot (dR_{p1} + dR_{p2})} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_m)^2}{(dR_{p1})^2}\right),$$

$$0 \leq x \leq R_m,$$

$$\text{II: } N(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot (dR_{p1} + dR_{p2})} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_m)^2}{(dR_{p2})^2}\right),$$

$$x \geq R_m.$$

Величины  $R_m$ ,  $dR_{p1}$  и  $dR_{p2}$  могут вычисляться с помощью табличных данных Гиббонса [9]. В нашем случае они определялись из эмпирической зависимости  $N(x)$  для отжига при температурах 650, 700, 750 °C в течение 30 минут и 60 минут при условии, что отношения концентрации на глубинах  $R_p + dR_{p2}$ ;  $R_p - dR_{p1}$  и значения  $N_{\text{max}}$  составляет  $1/\sqrt{e} = 0,607$ . Полученные результаты приведены в табл. 2.

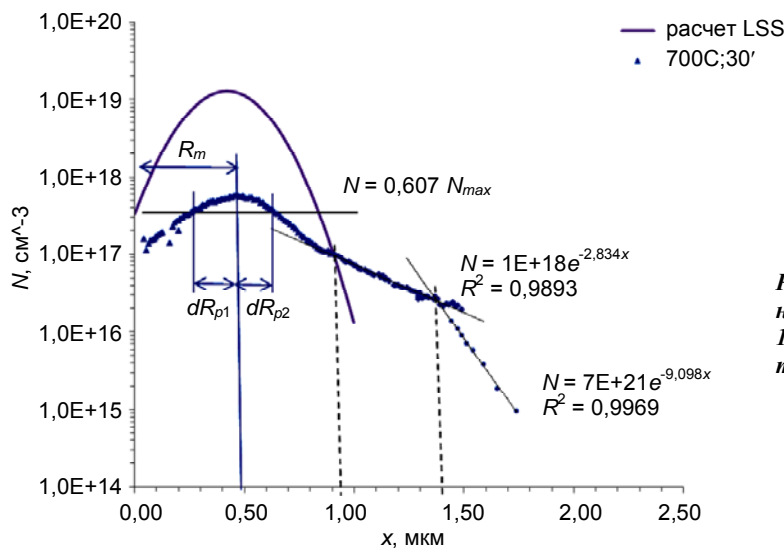


Рис. 2. Экспериментальный профиль легирования, созданный имплантацией  $\text{Be}^+$  при энергии 150 кэВ и расчетный профиль (согласно LSS-теории по распределению Гаусса)

Таблица 2

Экспериментальные значения  $R_m$ ,  $dR_{p1}$  и  $dR_{p2}$

$E$ , кэВ	$Q$ , $\text{см}^{-2}$	$T$ , °C	$t$ , мин	$R_p$ , мкм	$R_m$ , мкм	$dR_p$ , мкм	$dR_{p1}$ , мкм	$dR_{p2}$ , мкм	$N_{\text{max}}$ расчет	$N_{\text{max}}$ эксперимент
120	2,00E+14	650	30		0,444		0,189	0,208		4,18E+17
120	2,00E+14	700	30	<b>0,341</b>	0,32	<b>0,140</b>	0,20	0,22	<b>3,80E+18</b>	6,12E+17
120	2,00E+14	750	30		0,283		0,133	0,467		6,56E+17
150	5,00E+14	700	30	<b>0,421</b>	0,461	<b>0,156</b>	0,296	0,286	<b>1,28E+19</b>	5,74E+17
150	5,00E+14	700	60		0,591		0,346	0,219		7,85E+17

Анализ функции распределения показывает, что при внедрении бериллия в InP при  $x \geq R_m + dR_{p2}$  (в области III с концентрацией менее  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в распределении наблюдаются «хвосты», которые в логарифмическом масштабе представляют собой прямые. Таким образом, с учетом существующих «хвостов» функцию распределения можно представить в следующем виде.

$$N(x) = \gamma(x), \quad x < x_i,$$

$$N(x) = \gamma(x_i) \exp[(x_i - x)/L], \quad x \geq x_i,$$

где  $x$  — текущая координата,  $L$  — характеристическая длина,  $x_i$  — точка, где сдвоенная гауссиана заменяется на экспоненту. Для достаточно больших глубин сдвоенная гауссиана  $\gamma(x)$  заменена на  $\exp[-x/L]$ . При этом  $L$  зависит от энергии, дозы и материала мишени. Предположительно, механизмами, вызывающими отклонения от гауссиана, могут являться диффузия внедренной примеси и реканалирование ионов. Наиболее вероятным механизмом появления хвостов является реканалирование: критический угол каналирования для InP выше, чем в GaP и GaAs, то вероятность попадания ионов в каналы для InP выше.

Малый тетраэдрический радиус атома Be, определяющий механизм радиационно-стимулируемой и междоузельной диффузии, не препятствует процессам реканалирования бериллия. Поэтому однозначно определить, какой из этих процессов определяет профиль распределения при  $x \geq R_p$ , трудно, но, все-таки дозовый сдвиг максимума профиля определяется, скорее всего, диффузией, а хвосты — процессом вторичного реканалирования.

Очевидно, что большое влияние на профиль распределения бериллия в InP оказывают вакансии кристаллической решетки, способствующие диффузии и закреплению его в узлах решетки.

Как видно из графика распределения, прямая имеет характерный излом в точке  $x_2$ , который соответствует двум значениям коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии  $D_e$  зависит от концентрации. Эта зависимость учитывает, что эта диффузия проходит как по вакансиям In, так и по междоузлиям [5]. Суммарный коэффициент диффузии тогда выглядит следующим образом:

$$D_{S-1} = D_1 \cdot \frac{N_{\text{BeI}}}{(N_{\text{BeIn}} + N_{\text{BeI}})},$$

где  $D_1$  — коэффициент диффузии по междоузлиям,  $N_{\text{BeI}}$  — концентрация бериллия в междоузлиях,  $N_{\text{BeIn}}$  — концентрация бериллия в узлах решетки.

Влияние времени отжига иллюстрируется рис. 3, показывающим распределение дырок после отжига при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 и 60 минут.

В нашем случае имплантированные бериллием слои подвергались термическому отжигу, поэтому профиль  $N(x)$  искажался в результате диффузионных процессов [9]:

$$N(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} N(x') \times$$

$$\times \left\{ \exp\left[-\frac{(x' - x)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x' + x)^2}{4Dt}\right] \right\} dx'$$

где  $x'$  — значение координаты, соответствующей максимуму концентрации,  $N(x')$  — профиль после имплантации,  $D$  — коэффициент диффузии.

По мере уширения кривой распределения максимум концентрации изменяется в  $\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}$  раз.

С ростом времени отжига профиль распределения примеси параллельно сдвигается вглубь полупроводника при сохранении характерной формы профиля. Общее количество электрически активной примеси несколько увеличивается, но максимум концентрации сдвигается вглубь полупроводника.

Как уже сказано, профиль сохраняет исходную форму, однако ширина кривой вследствие диффузии увеличивается. При этом эффективное стандартное отклонение  $dR_{p \text{ эфф}}$  [9] становится равным:

$$dR_{p \text{ эфф}} = \sqrt{2Dt + (dR_p)^2}.$$

Отметим, что диффузия в сторону поверхности отличается от диффузии вглубь полупроводника.

Анализируя диффузию в области низких концентраций, необходимо учитывать, что в этом случае характеристическая длина также является функцией времени, а именно:

$$L = \sqrt{Dt},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время диффузии. Механизм диффузии может быть как обычный, так и радиационно-стимулированный. Кроме этого, свое влияние оказывает активация внедренной примеси.

Влияние температуры отжига показано на рис. 4.

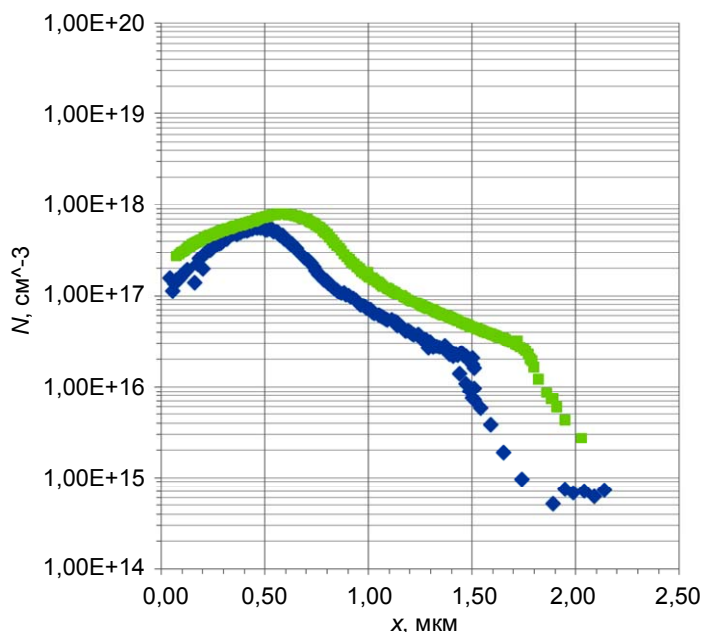


Рис. 3. Влияние времени отжига на профиль легирования при температуре 700 °C в течение 30 и 60 минут

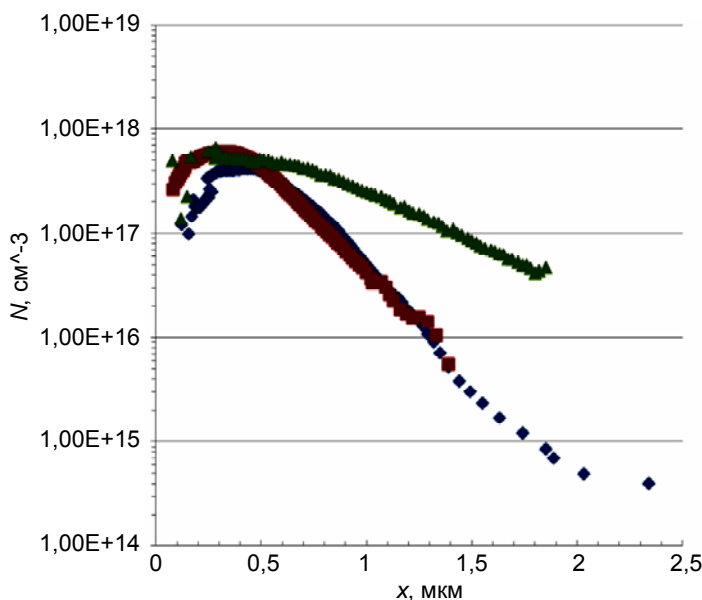


Рис. 4. Влияние температуры отжига на профиль легирования при температурах 650, 700, 750 °C

При росте температуры отжига до 700 °C происходит небольшое увеличение активации примеси и, соответственно, диффузии ее к поверхности полупроводника. При нагреве свыше 700 °C дальнейшая активация примеси компенсируется интенсивной диффузией вглубь полупроводника. С увеличением температуры диффузия к поверхности замедляется, диффузия вглубь усиливается.

Таким образом, распределение примеси в InP после ионной имплантации Be и последующего отжига трудно поддается математическому моделированию и расчету, так как определяется разнонаправленными процессами.

Эксперименты показывают, что простое описание не адекватно для имплантации Be в InP. Несоответствие может быть обусловлено эффектом

каналирования из-за кристаллической структуры полупроводников. Кроме того, ионы тормозятся не в бесконечном, а полубесконечном объеме полупроводника. Гауссиан не учитывает обратно-рассеянные частицы.

При имплантации ионов  $\text{Be}^+$  в InP сказывается кристаллическое строение мишени, взаимодействие ионов с собственными и введенными самой имплантацией дефектами, а также диффузия и влияние ближнего и дальнего взаимодействия на электронное торможение.

Установлено, что экспериментальные значения параметров пробега ионов отличаются от расчетных, особенно для дисперсии проецированного пробега. Расхождения могут иметь несколько причин. Во-первых, это несовершенство модели, описывающей взаимодействие ионов с мишенью

(в частности, не учитывающей эффекта «реканалирования»), во-вторых — влияние диффузии при термообработке.

В фосфиде индия экспериментальные пробеги всегда меньше теоретически рассчитанных, и ошибка увеличивается с ростом энергии имплантации, т. е. при увеличении влияния электронных потерь. Поскольку во всех моделях учитывается только взаимодействие иона с отдельным атомом кристаллической решетки, то объяснение наблюдаемому эффекту нужно искать в механизмах торможения иона, учитывающих влияние распределенного заряда электронов мишени, представляющей собой ионно-ковалентные кристаллы InP.

В нашем случае необходимо учитывать влияние термообработки на распределение примеси. Отжиг радиационных дефектов сопровождается термической и радиационно-стимулированной диффузией. В общем случае коэффициент диффузии является функцией положения уровня Ферми, напряженности внутреннего электрического поля, степени кластеризации и радиационных повреждений.

При этом коэффициент диффузии примеси не остается постоянным и может увеличиваться за счет радиационных повреждений, порождающих точечные дефекты. Радиационно-стимулированная диффузия может оказаться важнее термической, особенно при низких температурах.

Также необходимо учитывать, что коэффициент диффузии Be зависит от концентрации. Эта зависимость учитывает, что эта диффузия проходит как по вакансиям In, так и по междоузлиям. Аналогичная ситуация наблюдается при диффузии Cd и Zn в InP [10].

## Заключение

В работе показано, что оптимальные режимы ионной имплантации Be и отжига InP для формирования охранных колец лавинного фотодиода могут быть получены только экспериментальным путем. Глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода и градиент концентрации электрически активной примеси зависит от концентрации в слое InP и определяется наличием протяженного «хвоста» в распределении.

*Авторы выражают благодарность сотруднику НТК АО «НПО «Орион» Степанюку В. Е. за проведение процессов ионной имплантации.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Taguchi K. et. al. // IEEE Electron Device Letters. 1986. V. EDL-7. No. 4. P. 257.
2. Sigimoto Y. et. al. // Electronics Lett. 1984. V. 20. No. 16. P. 653.
3. Shirai T. et. al. // Fujitsu Sci.Tech. J. 1984. V. 20. No. 3. P. 303.
4. Mikawa T. et. al. // J. Optical Devices&Fibers. 1984. V. 11. P. 68.
5. Кольцов И. Г. и др. // Физика и техника полупроводников. 1996. Т. 30. Вып. 10. С. 1907.
6. Pearton S. J. et. al. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 38.
7. Кольцов И. Г., Макаров В. В. // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. Вып. 3. С. 373.
8. Рассел Х., Руге И. Ионная имплантация. — М.: Наука, 1983.
9. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов. Под ред. П. Антонетти и др. Перевод с англ. под ред проф. Суриса Р.А. — М.: Радио и связь, 1988.
10. Андреев Д. С., Залетаев Н. Б., Хакуашев П. Е. и др. // Прикладная физика. 2013. № 6. С. 76.

## Study of the beryllium implantation in InP

*A. K. Budtolaeva, P. E. Khakuashev, and I. V. Chinareva*

Orion R&P Association, Inc.  
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia  
E-mail: orion@orion-ir.ru

*Received March 18, 2015*

*Consideration is given to implantation of beryllium in the InP structure. A consequent anneal of this structure has been made to form a guard ring in a planar avalanche photodiode on the base of the n-InP/n-InGaAs/n<sup>+</sup>-InP heteroepitaxial structure. A qualitative analysis of change of alloying profile has been presented in relation to a temperature and an anneal time.*

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw

*Keywords:* beryllium, ion implantation, indium phosphide, avalanche photodiodes, anneal, implanted layers, alloying profile.

## REFERENCES

1. K. Taguchi et al., IEEE Electron Device Letters **EDL-7**, 257 (1986).
2. Y. Sigimoto et al., Electronics Lett. **20**, 653 (1984).
3. T. Shirai et al., Fujitsu Sci. Tech. J. **20**, 303 (1984).
4. T. Mikawa et al., J. Optical Devices&Fibers **11**, 68 (1984).
5. I. G. Kol'tsov et al., Semiconductors **30**, 1907 (1996).
6. S. J. Pearton et.al., Appl. Phys. Lett. **48**, 38 (1986).
7. I. G. Kol'tsov and V. V. Makarov, Semiconductors **25**, 373 (1991).
8. X. Rassel and I. Ruge, *Ion Implantation* (Nauka, Moscow, 1983) [in Russian].
9. *MOS — VLSI. Modeling of Elements and Technological Processes* (Radio Svyaz', Moscow, 1988) [in Russian].
10. D. S. Andreev, N. B. Zaletarv, P. E. Khakuashev, et al., Prikladnaya Fizika, No. 6, 76 (2013).