

MeV $^{28}\text{Si}^+$ 注入 GaAs 的两步快退火行为*

张燕文 姬成周 李国辉 王文勋

(北京师范大学 低能核物理研究所 北京 100875)

摘要 从电特性、激活能、应力和剩余损伤几个方面,对 GaAs 晶体中以较大剂量注入的 MeV 硅原子在一步快退火、两步快退火下的行为进行了分析. 经过两步快退火处理的样品,剩余位错环密度降低,晶格应力消除,注入区的结晶品质得到改善,硅原子替位所需激活能较小,提高了注入杂质电激活效率和迁移率,降低了薄层电阻. 两步快退火使注入杂质在大多数辐射损伤消除后更易激活,特别适用于大剂量 MeV 硅注入后的退火处理.

PACC: 6170T, 7280E, 8140E, 6170J

1 引言

在平面微波单片集成电路和光电集成电路制造中,常采用 MeV 硅离子的选区注入作有源层掺杂^[1-3]. 一些 GaAs 器件,如:混频二极管、异质结双极晶体管(HBT)、垂直场效应管(FET)等,都需用 MeV 硅注入在几微米深处制备 n^+ 掺杂区.

快速退火技术已用于 MeV 离子硅注入 GaAs 的热处理^[1-4]. 退火的温度和时间容易准确控制,基片可以不用密封膜保护,基本上避免了注入原子的扩散再分布.

硅在 GaAs 中是两性杂质,激活过程复杂,受注入和退火参数的制约,使半绝缘 GaAs 中注入的 MeV 硅离子的电激活效率和电特性不均匀. 在高能大剂量($>10^{14} \text{ cm}^{-2}$)注入时,注入引起的缺陷重迭、络合形成复杂的损伤复合体. 经常规一步退火后,仍有大量未激活硅存在于 GaAs 晶体内,晶格恢复不完全,材料电特性下降. 例如:对注入条件为 2 MeV、 $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的注硅样品,激活效率仅为 23.7%^[5]. 目前,还没有一种理想的退火处理能完全激活注入的杂质,并消除晶格损伤^[6]. 由于硅注层电特性和载流子浓度分布对器件的精确设计至关重要,要求我们针对具体的工艺要求和注入条件,仔细研究退火过程,寻找新的更有效的退火方法,以提高注入层的质量,更好地发挥离子注入掺杂的优越性.

* 国家自然科学基金资助项目

张燕文 女,1968年生,博士生,从事半导体物理及离子束物理的理论与实验的研究

姬成周 男,1939年生,研究员,从事离子束与固体相互作用物理的教学与研究

李国辉 女,1940年生,副研究员,从事半导体物理、半导体离子注入物理及半导体器件物理的研究工作

1993年5月12日收到初稿,1993年10月6日收到修改稿

本文报道在卤钨灯白光源和高纯干氮气氛条件下,大剂量 MeV 硅离子注入样品的先低温后高温的两步快退火特性,与一步快退火、先高温后低温两步退火的结果作比较,并以能量角度对硅电激活的机理进行初步探讨.

2 实验

实验样品采用 LEC 生长的轻掺 Cr(100)抛光半绝缘砷化镓单晶片,经常规方法清洗,在 50℃的腐蚀液($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:1$)中漂蚀 5 分钟.室温下,在本所 $2\times1.7\text{ MV}$ 串列加速器上进行 $^{28}\text{Si}^+$ 注入.注入期间借助机械装置旋转样品,使得到均匀注入.

使用 KST-Ⅰ型卤钨灯快退火系统进行一步或两步快速热退火.文中两步快退火均为间断退火,即两次退火之间样品温度降至 60℃以下.退火时,不用密封保护膜,样品注入面紧贴 Si 托片的清洁表面,保护气氛为高纯干氮.把另一部分注入样品和 GaAs 碎片预先密封在石英安瓿中进行炉退火.

用室温范德堡法测量薄层载流子浓度 n_s 有源层迁移率 μ_s 和薄层电阻 R .借助 X 射线双晶衍射和高压透射电镜(HVEM)观察监测样品的单晶恢复. X 射线双晶衍射采用 $(n,-n)$ 排列,第一晶体为 Ge(100),由于 Ge 和 GaAs 之间的结构相似,可以忽略色散作用.辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射,波长 $\lambda=0.154051\text{ nm}$,记录了 GaAs(400) Bragg 衍射附近的摇摆曲线.

3 单注入样品的退火特性

3.1 电特性

2 MeV、 $2\times10^{14}\text{ cm}^{-2}$ 注入样品经先高温后低温两步退火后的电特性列于表 1 中.从表中可以看出,第一步高温温度变化对电特性改变不大(a, b, c),而第二步退火时间的延长(从 20 s 至 40 s)比较有效地提高了注入层中载流子的迁移率,降低了薄层电阻,载流子浓度也有提高.

表 1 2MeV、 $2\times10^{14}\text{ cm}^{-2}$ 注硅样品先高温后低温退火特性

样品号	n_s $\times10^{13}\text{ cm}^{-2}$	μ_s $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	R Ω	退 火 条 件
a	4.635	2194.6	62.3	950℃, 5s + 800℃, 20 s
b	4.573	2252.0	61.5	980℃, 5s + 800℃, 20 s
c	4.523	2160.6	64.0	1000℃, 5s + 800℃, 20 s
d	4.736	2356.7	56.8	980℃, 5s + 800℃, 40 s
e	4.669	2389.8	56.8	1000℃, 5s + 800℃, 40 s

在表 2 中列举了不同注入条件不同退火处理的样品电特性.可以看出对于 MeV 大剂量的注入样品,采用快退火(RTA)获得的电特性优于炉退火(FA).快速热退火与常规热退火相比,具有升温速度快、恒温温度通常比炉退火设定得高、退火时间短等特点.升温速度快,可以使激活能不同的缺陷同时被消除;恒温温度高,有利于消除激活能较

大的缺陷；退火时间短，可以减少热缺陷的产生和形成各种络合物的机会。因而，可以使注入样品的电特性得到改善。对比 2 号、3 号样品，发现利用先高温后低温的两步快退火处理注入样品，可以进一步改善注区特性。而先低温后高温的两步快退火^[7](4 号、6 号样品)与上述两种退火方法(2 号、3 号、5 号样品)相比，更具有优越性。不仅可以有效地提高载流子浓度，较大程度地改善注入区电子迁移率，且大大地降低了薄层电阻。

表 2 不同退火处理的样品的电特性

样品号	E MeV	φ $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	退 火 条 件	n_s $\times 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$	μ_s $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	R Ω	η %
1	2	2	FA 850℃, 25 s	3.581	2112.6	83.7	17.9
2			RTA 950℃, 5 s	4.573	2252.2	61.5	22.9
3			RTA 980℃, 5 s+800℃, 40 s	4.736	2356.7	56.8	23.7
4			RTA 420℃, 24 s+990℃, 1 s	5.842	2548.1	42.5	29.2
5	3	1	RTA 950℃, 5 s	5.135	2438.8	44.6	51.4
6			RTA 400℃, 25 s+985℃, 1 s	8.032	2654.0	29.7	80.3

顺便指出，由于硅的两性激活性质，砷化镓中离子注入硅的电激活效率，随注入剂量的增加而明显下降。在 MeV 能区，激活效率随注入离子能量的增大而缓慢增加^[5]。另外，随注入剂量的增大，晶格损伤严重且结构复杂，形成许多电子俘获中心和散射中心，导致载流子迁移率下降。这就是 3 MeV、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注入硅的样品在退火后，注入杂质电激活效率 η 、载流子浓度 n_s 和电子迁移率 μ_s 明显高于 2MeV、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注入样品的原因。

研究表明^[4,5]，在 高能区，随注入硅剂量的增大，注入杂质越难以激活。鉴于以 MeV 能量注入的硅原子在 GaAs 中的复杂行为，以及在不同退火方式下电特性的差异，我们从能量角度，研究了注入的硅离子在 GaAs 中的电激活行为，以期对注入硅的激活机理有进一步了解。

表 3 3MeV 注入硅在一步快退火、先低温后高温两步快退火条件下的激活能(E_1 、 E_2)

$\varphi (\text{cm}^{-2})$	5×10^{12}	1×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{14}
$E_1 (\text{eV})$	0.3843	0.5348	0.6880	0.7765
$E_2 (\text{eV})$	0.3285	0.4753	0.5847	0.6630

在基本保证 GaAs 不分解的条件下，注入硅的激活主要依赖于退火温度而与退火时间关系不大^[8]。从载流子浓度公式 $n = N_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$ 可以得到注入杂质电激活能数值。式中 n 为载流子浓度， N_0 为注入杂质原子浓度， k 为玻尔兹曼常数， T 为退火温度。从表 3 可以看出，随剂量增大，两种退火方式下的激活能都单调上升；当剂量从 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 增加到 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时，两种退火处理的激活能都增加了一倍。说明从能量角度看，大剂量注入时，MeV 注入硅较难激活，从一个侧面解释了为什么注入杂质随剂量增大而激活率降低这一实验现象。对于相同注入条件，用两步快退火激活注入杂质所需能量较少，且激活能差值随剂量增大而增加，说明采用两步快退火处理样品，尤其对大注入剂量样品，更有利于硅的激活。

3.2 剩余缺陷

为了研究剩余缺陷,对样品 *a、样品 2 和样品 4 进行了高压透射电镜观察(图 1 见图版 I)。样品 4 经 400°C , 24 s 低温退火后,注入区内形成了密度较大、区域集中、尺寸小的位错环(图 1(a))。再经过第二步高温短时间退火后,位错环长大,向基体、表面运动,一些相距较近的位错环相接合并,形成了区域较宽、尺寸较大而密度小的损伤区(图 1(b))。只经 950°C , 5 s 一步快退火的样品 2(图 1(d)),注入区位错环密度最大,区域宽。在样品 2 的基础上再进行 800°C , 20 s 的退火得到图 1(c)所示样品 a 的电镜照片,其剩余位错环较集中,区域窄、密度小。对比四张照片,经两步快退火处理的样品(图 1(b),(c)),位错环密度大大降低,优于一步快退火样品(图 1(d))。

3.3 晶体应力分析

图 2 所示的注入样品的摇摆曲线由 GaAs(400)衬底峰和低角度侧一系列干涉峰和一个较高的损伤层主峰组成。其中损伤层主峰距衬底峰的距离最远,角间距为 $414''$ 。这意味着注入

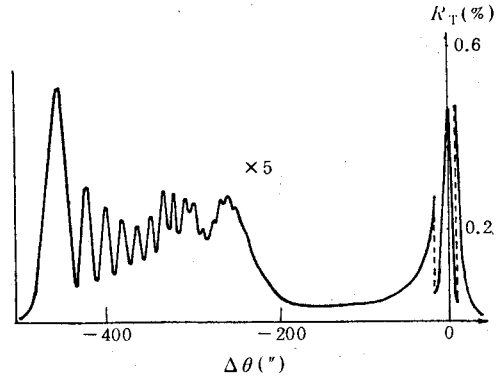


图 2 3MeV 、 $1\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ Si 注入 GaAs 样品退火前的(400)摇摆曲线

的硅原子多处于 GaAs 晶格的间隙位置,与之发生碰撞偏离晶格位置的 GaAs 基体原子也处于间隙位置,造成晶格膨胀,从而引起注入层的正应变,在摇摆曲线低角度侧出现亚峰。通过解算,晶体表面晶格常数的相对变化为 $(1.75\pm 0.05)\times 10^{-3}$,晶体内最大晶格应变变为 $(3.30\pm 0.05)\times 10^{-3}$ 。

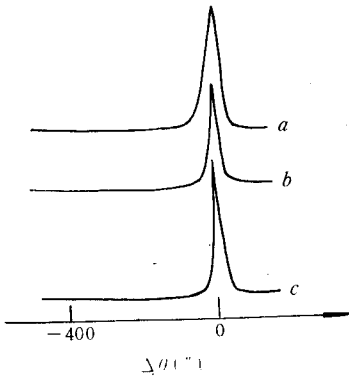


图 3 3MeV 、 $1\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ Si 注入 GaAs 样品经 950°C , 5 s 一步快退火(a) 400°C , 25 s + 985°C , 1 s 两步快退火(b)和未注入样品(c)的(400)摇摆曲线

图 3 所示,处于主衍射峰低角度侧的损伤亚峰全部消失,说明 GaAs 注入层的晶格膨胀消退,注入的杂质原子和移位的基体原子多数已由间隙位置转移到替代位置,晶格应变基本消除。由摇摆线测得,未注入单晶(400)衍射峰半高宽为 $(27.5'')$,经 950°C , 5 s 一步快退火后的样品(a)衍射峰半高宽为 $57.1''$,两步快退火(400°C , 25 s + 985°C , 1 s)处理的样品衍射峰的半高宽为 $27.0''$ 。这表明,一步快退火,晶格损伤消除不完全,留有残余应力;两步退火样品衍射峰半高宽比未注入单晶衍射峰半高宽

窄,表明注入前的 GaAs 基片中存有残余应力。

* 样品编号见表 1,表 2

由 X 射线双晶衍射分析表明, 两步快退火更适合于 MeV 大剂量的硅注入 GaAs 的退火处理, 可以使晶格恢复较完全, 应力消除.

4 叠加注入样品的退火特性

出于实用考虑, 要在表面下 0.5—3.0 μm 范围内制备一个掺杂均匀的 n^+ 厚埋层, 平均载流子浓度希望达到 10^{18} cm^{-3} . 考虑到导电区位置的要求和载流子分布特征^[5], 以及大注入剂量下硅在 GaAs 中电激活效率的限制, 根据文献[1]和[9]提供的离子注入的射程和形状分布参数, 利用离子注入的射程分布理论和最优化方法, 通过模拟逼近所需的原子分布形状, 确定出最佳的注入次数, 每次注入的能量和剂量. 得出的最佳参数为: 5 MeV, $2.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ + 2.8 MeV, $2.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ + 1.5 MeV, $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ + 0.75 MeV, $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

对高能大剂量叠加注入的样品, 考虑到叠加注入样品损伤较严重, 选定两步退火的第二步高温退火过程持续 4 s, 以消除一些结构复杂的缺陷, 更好地恢复晶格, 提高杂质电激活效率. 为了减小 GaAs 在退火过程中分解造成的 As 外逸, 在退火中, 使样品注入面向上放置在清洁硅托片上, 上面用 GaAs 单晶片覆盖. 从电特性结果(表 4)看, 两步快退火效果好. B 样品电化学 C-V 测量结果表明在掺杂区, 平均载流子浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 掺杂均匀.

表 4 叠加注入样品的电特性

样品号	退 火 条 件	n_s $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	μ_s $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	R Ω	η %
A	950℃, 5 s	1.687	1980.97	15.75	20.8
B	420℃, 25 s+1000℃, 4 s	2.340	2383.26	13.67	28.9

注入区电子显微像(图 4 见图版 I)表明, 样品 B 剩余缺陷密度大大低于样品 A. 注入区位错环密度的降低, 有利于载流子输运、器件性能提高.

两步快退火更适用于处理叠加注入样品. 在载流子浓度、迁移率、薄层电阻、激活效率以及剩余缺陷等方面均优于一步快退火, 成功地制备了一个高品质的低阻高浓度深埋层.

5 小结

对于化合物半导体, 杂质激活有一特点: 大多数辐射损伤消除后注入杂质才会激活^[10]. 对于两步快退火, 在第一步较低温度较长时间退火过程中, 没有明显的因 GaAs 分解产生 As 外逸, 不采用特殊保护, 延长杂质与缺陷相互作用和迁移时间, 有利于晶格损伤的消除, 注入区单晶状态的恢复. 退火后, 硅原子处在晶格平衡位置附近, 但没有激活^[7]. 再经过第二步高温退火, 在进一步改善了的晶格环境内, 只需较小的能量就可以使硅原子与替位镓原子交换位置而激活^[7,10]. 因此, 经过两步快退火处理的样品, 剩

余位错环密度降低, 晶格应力消除, 注入区结晶品质明显得到改善。硅原子替位所需激活能较小, 提高了注入杂质的电激活效率和迁移率, 降低了薄层电阻。

先低温后高温的两步快退火只需在常规一步快退火前进行一步低温退火, 工艺不复杂, 可以取得较好的退火特性, 特别适用于大剂量 MeV 硅注入的 GaAs 样品式叠加注入样品的退火处理。

参 考 文 献

- [1] P. E. thompson, R. G. Wilson, D. C. Ingram and P. P. Pronko, J. Appl. Phys., 1989, **65**: 2986.
- [2] P. E. Thompson and H. B. Dietrich, J. Electrochem Soc., 1988, **135**: 1240.
- [3] H. Kanber, J. C. Chen and M. J. Barger. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1989, **147**: 185.
- [4] 姬成周、李国辉、成步文、王琦、王文勋, 北京师范大学学报(自然科学版), 1992, **28**: 167.
- [5] Ji Chengzhou, Zhang Yanwen, Li Guohui, Wang Qi and Wang Wenxun, 7th Conference on III-V Seminsulation Materials, Mexico (1992).
- [6] G. Srinivasan, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 387.
- [7] 张燕文、姬成周、李国辉, 北京师范大学学报(自然科学版), 1992, **28**: 483.
- [8] T. Hiramoto, T. Saito, T. Ikoma, Jpn J. Appl. Phys., 1985, **24**(3): 193.
- [9] P. E. Thompson, Nucl. Instr. and Meth., 1991, **B59/60**: 592.
- [10] J-L Lee, A. Vedono, S. Tanigawa and J. Y. Lee, J. Appl. Phys., 1990, **67**: 6153.

Anneling Behaviour of MeV $^{28}\text{Si}^+$ Implant in GaAs by a Two-Step RTA

Zhang Yanwen, Ji Chengzhou, Li Guohui and Wang Wenxun

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Received 12 May 1993, revised manuscript received 6 October 1993

Abstract On the basis of careful studies including the electrical properties, activation energy, crystal strain and residual dislocation loops, compared to one-step RTA, a two-step RTA gives better electrical properties, higher activation rate and further improved crystal lattice. The improvement results in smaller strain, less dislocation loops and lower activation energy. In case of two-step RTA. It is easier to activate the implanted Silicon atoms in a well recovered GaAs crystal lattice. The two-step RTA is suitable for treating higher dose or multiple energy MeV Si implants in GaAs.

PACC 6170T, 7280E, 8140E, 6170J

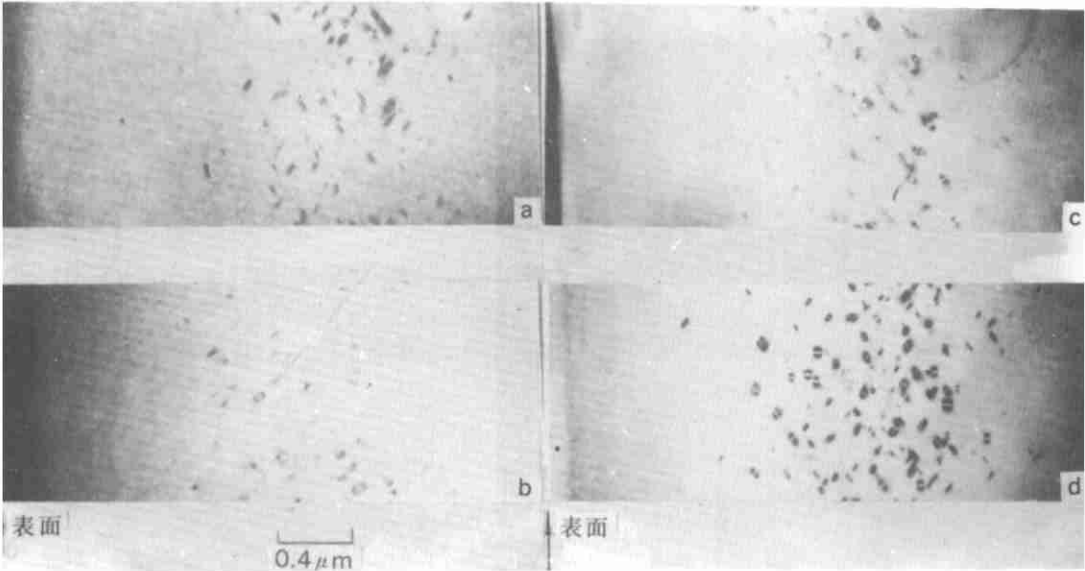


图 1 2MeV、 $2\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ 硅注入 GaAs 经不同退火处理的样品的电镜照片(放大倍数为 2.5 万倍)

(a) 400℃, 24 s 退火 (b) 400℃, 24 s+990℃, 1 s
(c) 950℃, 5 s+800℃, 20s (d) 950℃, 5s

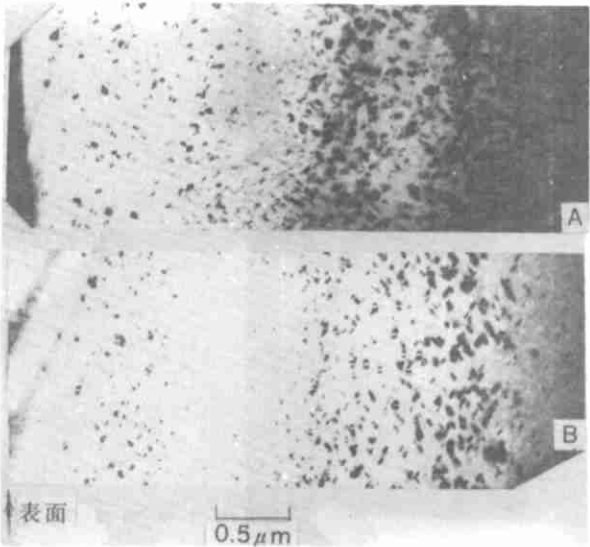


图 4 A、B 样品注入区的电子显微像(放大倍数为 2 万倍)