

Si^+ 、 As^+ 双离子注入半绝缘 GaAs 的研究*

王永晨 刘明成 叶维祎¹ 王玉芳 赵 杰¹

(天津师范大学分析测试中心 天津 300074) (¹天津师范大学物理系 天津 300074)

摘要 本文采用 Si^+ 和 Si^+ 、 As^+ 单、双离子多重注入半绝缘砷化镓[HB-SI GaAs(Cr)]. 研究发现, 双离子注入层经无包封快速热退火后, 激活率和电子迁移率较单 Si^+ 注入样品明显提高. Raman 谱显示结构完整性好, 并且有好的载流子剖面分布. 文中从化学计量比角度出发分析了激活率提高的原因和从注入离子增强扩散系数分布来解释了多重 Si^+ 、 As^+ 双注入的载流子浓度剖面分布.

PACC: 6170T, 7830; **EEACC:** 2550B

1 引言

人们采用 Si^+ -注入半绝缘 GaAs 来获得供微波, 光电, 传感器件和电路使用的有源层和接触层, 它是一个方便, 成本低廉的实用技术, 因此越来越被人们重视.

由于注入后杂质的激活和损伤恢复, 需要一个高温退火过程, Si-GaAs 在高温下易分解, 人们采用了在注入层上面加包封层(Si_3N_4 , SiO_2)来保护或是在 As 气氛下退火以防止 As 的挥发丢失. 但是包封层会增加与注入层的反应, 引进新的缺陷, 诸如: Si-X, Si-Y 复合体的产生^[1], 并在包封层/注入层界面引入热应力, 从而影响注入层的质量. As 气氛退火也会污染注入层表面, 影响器件制造.

无包封快速热退火(Capless RTA)的出现, 减少了在退火过程不注入杂质的外扩散, 并去掉了包封层的影响, 但它仍不能防止在 RTA 过程中晶片中 As 从表面的丢失, 增加砷空位 V_{As} , 引起激活效率的降低. C. A. Armiento 等人^[2]采用了增强过压热邻无包封退火 EOP (Capless Enhanced Overpressure Proximity), 结果激活效率, 电子迁移率都获得提高, 表面形貌获得改善, 可是装置复杂, 不适合批量使用.

从化学计量以来考虑, 人们自然想到了注入掺杂元素与 As^+ 的双注入, 这方面已有 Mg^+ 、 As^+ ^[3], Si^+ 、 As^+ 双注入^[4,5]的工作, 但他们采用了不同的注入能量的办法, 我们则采用等能量 Si^+ 、 As^+ 双注入和 Si^+ 多重注入的办法, 来获得好的有源层分布, 和器件制备中必要

* 天津市自然科学基金项目

王永晨 男, 1941 年生, 高级工程师, 从事离子束作用于化合物材料的研究

叶维祎 男, 1937 年生, 教授, 从事核物理及离子束技术的教学和研究

刘明成 男, 1968 年生, 实验师, 从事物理实验技术和离子束方面的研究

1994 年 1 月 22 日收到初稿, 1994 年 7 月 21 日收到修改稿

的接触层,利用该种材料已成功地制备出性能优异的器件.且器件的成品率,一致性明显优越于 VPE 和 LPE GaAs 所制备的有源层.本文就 Si^+ 、 As^+ 双注入的机理及它们的电行为作了简单的讨论.

2 实验

采用水平舟生长掺 Cr 半绝缘衬底[HB SI-GaAs(Cr)]掺 Cr 量 $< 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,电阻率 $\rho > 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,事实证明机械抛光后残余的机械损伤将会造成 Si^+ -注入施主杂质较差的激活率.故采用化学腐蚀以去掉表面机械损伤,经采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$ 抛光液,衬底加热到 $50-60^\circ\text{C}$ 后进行,待背面(未经机械抛光面)光亮,表面抛光均匀后(大约去掉几十微米)取出,经英产 ELGA 超高纯水($20\text{M}\Omega$)精洗.经酸腐蚀的表面,将产生富 As 的表面,它有利于注入施主杂质的激活^[6].注入是在 ZLZ-200 型注入机进行,为了消除沟道效应,束流方向与(100)表面成 7° ,为了比较 Si^+ 和 Si^+ 、 As^+ 注入的区别,我们将 HB SI-GaAs(Cr)衬底一分为二,分别装靶,一部分仅作 Si^+ 注入,另一部分作 Si^+ 、 As^+ 双注入、 Si^+ ——单离子注入采用能量 165keV 剂量 $10^{12}-10^{15}/\text{cm}^2$ 范围进行. Si^+ 、 As^+ 双离子注入采用 Si^+ 、 As^+ 能量均为 165keV ,剂量 $10^{12}-10^{15}/\text{cm}^2$ 进行.为获得供器件使用的均匀有源层分布,还采用了 Si^+ 能量为 70keV 适当剂量($10^{12}-10^{13}/\text{cm}^2$)的多重注入.

退火是在清华大学生产的 QSW-3075 快速退火设备上进行,采用无包封 RTA 方法.将注入后 SI-GaAs 晶片,为了减少沾污,不再清洗,直接放在德国瓦克公司 3 英寸 Si 片做为热邻,使之面对面放置,高纯 N_2 气保护进行 $960-970^\circ\text{C}$, $3-5\text{s}$ 退火.

电学测量采用范得堡方法,测量激活层的载流子浓度和电子霍尔迁移率,为了观察载流子剖面分布,采用了英产 Polaron PN4200 Step-etch C-V 绘图仪测试.对于注入样品考虑是串联模型,选取载流子频率为 1kHz 进行,保证了测试结果的准确性.为了探讨单、双离子注入层的结构还用了 Raman 背散射谱.

3 结果讨论

3.1 载流子浓度与注入剂量的关系

图 1 画出了 Si^+ 、 Si^+ 、 As^+ 单双离子注入后激活层内的载流子浓度和 Si^+ 注入剂量的关系,数据的得到是在同一种衬底 HB SI-GaAs 和同一退火条件下,由范得堡方法测量的结果.它是注入层内的平均结果.

从图中可看出在同一剂量下双注入的样品,激活后载流子浓度明显高于 Si^+ 注入的样品,单注入的样品在注入剂量 $D > 9 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 载流子浓度趋于饱和,而双注入样品剂量 $D > 8 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 载流子浓度就趋于饱和,但饱和后的浓度双注入明显高于单注入的样品.

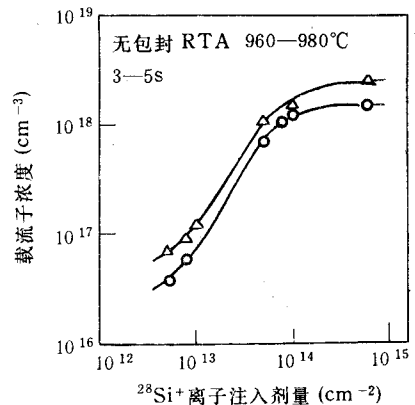
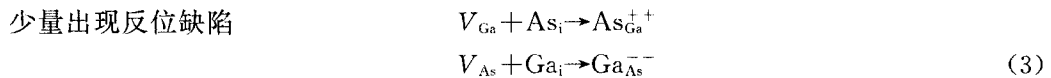
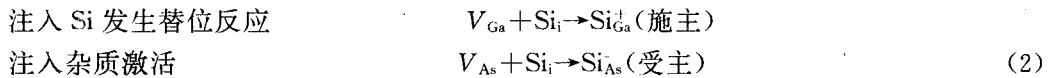
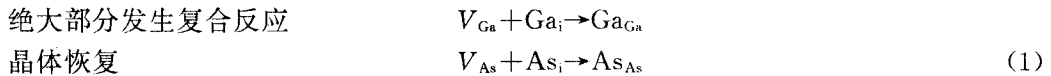


图 1 单、双离子注入层载流子浓度与注入剂量关系
 Δ —— $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$ 双离子注入
 $\bigcirc$ —— $^{28}\text{Si}^+$ 单离子注入

Si^+ , Si^+ , As^+ 离子经多种能量多重注入它们的投影射程不同损伤也不同, 具有一定能量的离子射入晶体表面下, 在注入层内产生了极联碰撞, 经电子阻止和核阻止, 射入离子能量消失在投影射程附近, 引起晶体肿胀. 在它的经迹周围畸变量相当大, 由于极联碰撞引起 Ga, As 原子偏离原来的格点, 引起空位和间隙的产生. 这里将会含有 V_{Ga} , V_{As} , Ga_i , As_i 和 Si_i , 他们在注入非平衡态中也不断地发生复合, $V+i \rightarrow$ 复合, 因此也会出现反位缺陷, Ga_{As} 和 As_{Ga} , 由于间隙的存在, 晶格点阵将会呈现肿胀, 产生应力区.

由于化学配比的要求, 在注入态它们数量大致相等, $V_{\text{As}} \approx \text{As}_i \approx V_{\text{Ga}} \approx \text{Ga}_i$ 经 RTA 后注入层内部处于稳定态, 各种空位和间隙原子接受能量后, 它们会出现复合, 则注入损伤缺陷消除, 替位原子出现, 它们的反应可表示为:



由于库仑力的作用这种反位缺陷双电荷施主 $\text{As}_{\text{Ga}}^{++}$ 和双电荷受主 $\text{Ga}_{\text{As}}^{--}$ 存在的几率很少, 它们以少量不显电性 ($\text{Ga}_{\text{As}}-\text{As}_{\text{Ga}}$) 复合体存在.

在仅 Si^+ 注入的条件下, 经 RTA 后还会出现 As 空位的增加量 ΔV_{As} 它起源于两部分, 其一在 RTA 期间 As 从表面的丢失 ΔV_{As1} , 其二则存在在替位反应中 V_{Ga} 的减少则由于平衡条件出现了 V_{As} 的增加量 ΔV_{As2} , 则可表示为 $\Delta V_{\text{As}} = \Delta V_{\text{As1}} + \Delta V_{\text{As2}}$. 由于 Si 是双性杂质, 在体材料和 VPE 材料中, 在正常情况下它占据 Ga 格点几率大于占据 As 格点的几率, 但由于 V_{As} 的产生量在 RTA 过程中 Si_{As} 的数量也较原来增加. 因此部分激活施主 (Si_{Ga}) 被激活受主 Si_{As} 所补偿. 激活率下降. 但在 Si^+ , As^+ 双注入条件下上述讲到的 V_{As} 的增加量被注入的 As_i 所复合, 迫使 Si_i 占据 V_{Ga} 的几率增大, 激活率提高, 从这意义来讲注入的 As 剂量应略大于注入 Si 的剂量.

在低剂量下, 也就是 $D < D_{\text{饱和}} (8 \times 10^{13} / \text{cm}^2)$ 下 Si^+ , As^+ 双注入, 注入层肿胀区应力较小, RTA 后间隙和空位能完全复合. 则表明损伤能消除, 注入杂质呈现替位, 杂质大部激活.

在高剂量下, $D > D_{\text{饱和}}$ 下注入, 注入层肿胀区应力较大 RTA 后, 损伤不能完全消除, 即空位和间隙不能完全复合, 它们形成点缺陷群, $\text{Si}_{\text{Ga}}/\text{Si}_{\text{As}}$ 比率逐向定值. 注入层载流子浓度逐于饱和.

3.2 注入层电子迁移与载流子浓度的关系

图 2 示出了, Si^+ , Si^+ , As^+ 单双注入的电子迁移率与载流子浓度的关系, 从图中可看出双注入样品的电子迁移明显高于单注入的样品.

注入样品在室温下电子迁移率主要受电离杂质散射和缺陷散射的影响, 在同一载流子浓度下迁移率高, 说明双注入样品完整性好, 缺陷较单注入样品要小. 后面可由 Raman 谱分析我们的缺陷结构模型.

3.3 注入层载流子浓度沿深度的分布

图 3 示出了由 Polaron PN4200 测出的双离子多重注入样品, $0.8 \mu\text{m}$ 以内的载流子浓度

沿深度的分布,我们可看出多重 Si^+ 注入可在表面下 $0.1\text{--}0.25\mu\text{m}$ 范围内呈现一浓度均匀分布,浓度在 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$,实验证明具有该曲线参数的注入 GaAs 材料能制备性能好的 GaAs 器件.图中也示出了根据 LSS 理论在 165keV 和 70keV 下注入的浓度峰值分布位置.

在离子注入 SI-GaAs 中,注入离子在 RTA 过程中增强扩散系数通常有一分布^[7,8]在投影射程区附近(R_p)无扩散增强作用或是增强扩散系数较小.而在 $\geq E_p$ 区域内则增强

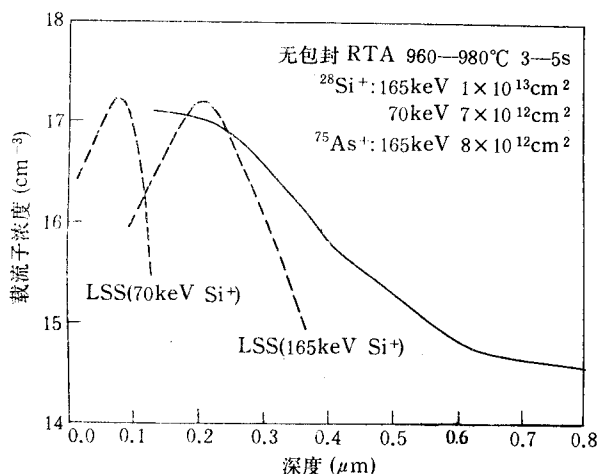


图3 双离子多重 Si^+ 注入后, $0.8\mu\text{m}$ 内载流子浓度分布图

的增强扩散,正如前面提到的复合替位反应,恰好提高了材料的激活率,特别是注入层下的激活率.在大于 145nm 的范围内也是呈现 As 的增强扩散这就补足了在 $145\text{--}280\text{nm}$ 范围内 V_{As} 的减少,它正处于 165keV 下注入 Si^+ 的峰值附近,增加激活效率它正是我们采用 As^+ 、 Si^+ 等能量的原因.

3.4 注入层的激光喇曼谱

我们采用了 Ar 离子激光器,它的波长是 $5145\text{\AA}$ 会聚声子的能量范围是 2.41eV 喇曼谱仪测试了 Si^+ 、 Si^+ 、 As^+ 注入 HB-SI GaAs 的背散射 Raman 谱.图 4 和图 5 示出了低剂量下 $< 8 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ (小于饱和浓度剂量)和接近饱和剂量 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 下单、双注入的 Raman 谱.它们都出现了纵光学声子的吸收峰,即 $\text{LO}[\Gamma]$ 声子,它们的 Raman 频率波数在 290cm^{-1} ,它与未注入的衬底 $\text{LO}[\Gamma]$ 位置完全重合.它的出现说明了注入的 Si^+ 经 RTA 后注入层完全处在单晶状态,注入损伤完全恢复,没有非晶区,空位和间隙完全复合,注入 Si^+ 处于替位态 Si_{Ga} 和少部分 Si_{As} .

但在仅有 Si^+ 注入的样品中却出现了横光学声子 $\text{TO}[\Gamma]$ 的吸收峰,它的频移波数呈现

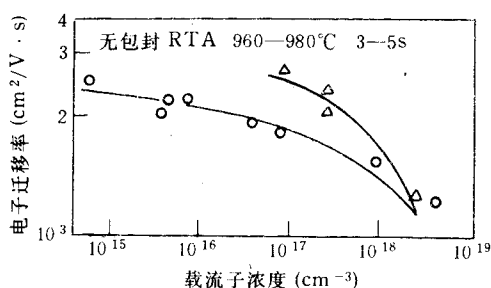


图2 单、双离子注入层电子迁移与载流子浓度关系

Δ — $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$ 双离子注入

$\bigcirc$ — $^{28}\text{Si}^+$ 单离子注入

扩散系数大.这样在我们的 Si^+ 、 As^+ 等能 165keV 下它们的 R_p 不同.根据已报道的实测 R_p 和 ΔR_p 曲线^[9]在 165keV 下它们分别是 $R_{\text{PSi}} 200\text{nm}$, $\Delta R_{\text{PSi}} 80\text{nm}$, $R_{\text{PAS}} 100\text{nm}$, $\Delta R_{\text{PAS}} 45\text{nm}$ 则在 165keV 能量下 Si^+ 注入时,在表面下的 $120\text{--}280\text{nm}$ 范围内为无增强扩散区,也就是说在 RTA 条件下该部分晶体的恢复远远大于注入 Si 杂质的扩散运动,而在 165keV As^+ 注入时,则在表面下 $55\text{--}145\text{nm}$ 呈现上述情况则 Si 和 As 的增强扩散恰好相消,在表面下极易产生 As 的空位,但由于表面下至 55nm 范围内 As 的增强扩散正好补偿 As 空位的产生,但它不能阻止 Si

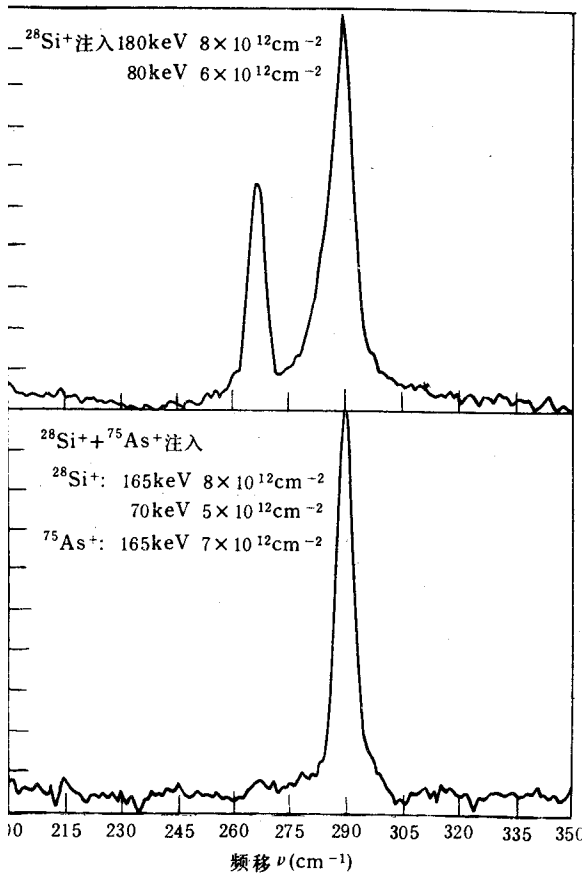


图 4 单、双离子注入 Raman 光谱图

低剂量下(小于饱和剂量)注入同一衬底[HB-Si GaAs(Cr)]
同一退火条件, Ar⁺离子 Laser, 5145 Å

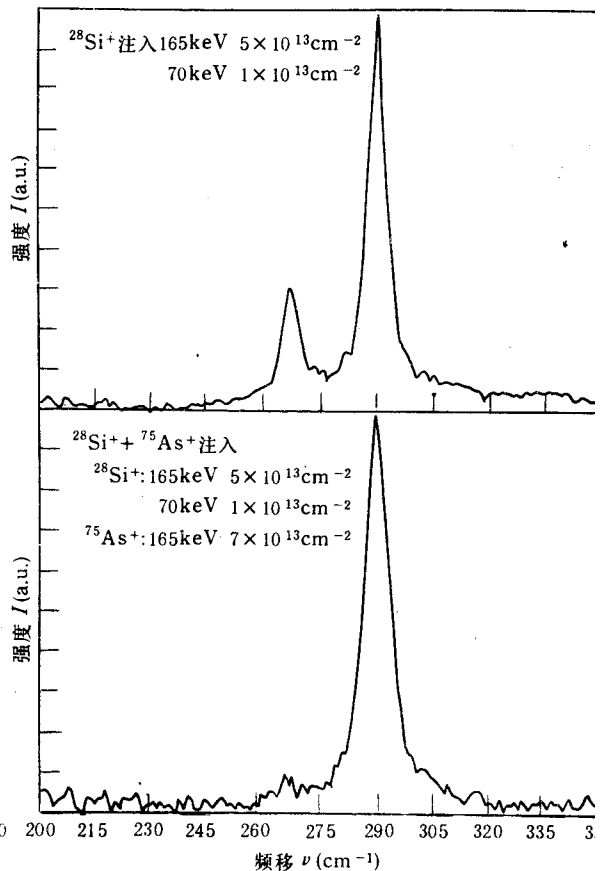


图 5 单、双离子注入 Raman 光谱图

接近饱和剂量下注入同种类的衬底[HB-Si GaAs(Cr)]
同一退火条件, Ar⁺离子 Laser, 5145 Å

在 265cm^{-1} , 它的出现说明它是由缺陷引起结晶的声子线^[1,10]。比较单、双注入的区别, 我们有理由假定该缺陷是与 V_{As} 有关的复合体, 可记为三电荷受主 $(\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}})^{---}$ 和双电荷受主 $(\text{As}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}})^{--}$, 特别是在高剂量下注入三电荷受主 $(\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}})^{---}$ 的复合体增多, 它的存在影响晶体的完整性, 这两种空位复合体均带有电性, 表现受主作用, 它的存在引起电子散射增加, 电子迁移率降低。而在双注入样品, 这种复合体存在较少, 这也说明了在双注入的样品中迁移率较高的原因。

4 结论

1. Si^+ 、 As^+ 双注入可使样品中的化学配比保持不变和提高 Si 杂质的激活率和电子迁移率, 阻止杂质的外扩散, 可实现陡变的浓度分布, 并可获得结构较完整的注入层, 减少与 V_{As} 有关的复合体。

2. Si^+ 、 As^+ 双注入 SI-GaAs 技术,可应用于器件制造,它去掉了包封层对注入层的影响,注入材料性能稳定,均匀性好,一致性好.

参 考 文 献

- [1] J. Wangner and H. Seelevind, J. Appl. Phys., 1990, **67**(4):1779.
- [2] C. A. Armiento, L. L. Lehman, F. C. Prince *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1987, **134**(8):2030.
- [3] A. N. M. Masum, Choudury and C. A. Armiento, Appl. Phys. Lett., 1987, **50**(8):448.
- [4] 范伟栋,王渭源,半导体学报,1989, **10**(3):230.
- [5] 朱德华,李国辉,张通和,王玉琦,半导体学报,1990, **11**(2):140.
- [6] P. Dobrilla, J. Appl. Phys., 1990, **67**(6):2831.
- [7] R. B. Fair, J. J. Wortman and J. Lui, J. Electrochem. Soc., 1984, **132**:2387.
- [8] 曾 论,半导体学报,1989, **10**(8):626.
- [9] Anbolt *et al.*, J. Appl. Phys., 1988, **64**(7):3429.
- [10] J. Wangner and C. R. Fritzsche, J. Appl. Phys., 1988, **64**(2):808.

Study of Si^+ and As^+ Dual Implants in Semi-Insulating GaAs

Wang Yongchen, Liu Mingcheng, Ye Weiyi¹, Wang Yufang and Zhao Jie¹

(The Center of Analysis and Measurement, ¹Department of Physics,
Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

Received 22 January 1994, revised manuscript received 21 July 1994

Abstract A study on ion-implantation to HB-SI GaAs(Cr) by Si^+ and As^+ has been investigated. The results indicate that activity and mobility are improved for Si^+ + As^+ co-implanted and are better than that for Si^+ -implanted. The mechanism of improving is explained based on stoichiometry. The Raman spectrum indicates that the structure is more perfect for Si^+ + As^+ co-implanted. From the radiation enhanced diffusion point of view, the improvement of carrier concentration profile by the same energy (Si^+ , As^+ 165keV) implantation is discussed.

PACC: 6170T, 7830; **EEACC:** 2550B