

# 半绝缘 InP 注硅的无包封退火

乔 埔 卢建国 罗潮渭 邵永富 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所)

1982年12月8日收到

## 提 要

掺 Fe 半绝缘 InP 材料室温下注入  $\text{Si}^+$ , 在  $650^\circ\text{C}$  无包封退火 15 min, 辐射损伤已可消除;但是 Si 的充分电激活则需要较高的退火温度。无包封下即使在  $750^\circ\text{C}$  退火 30 min, 样品表面貌相也未被破坏。用能量  $E = 150\text{keV}$  注入  $\text{Si}^+$ 、剂量  $\Phi$  为  $1 \times 10^{13}$ 、 $5 \times 10^{13}$  和  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  的样品, 在  $750^\circ\text{C}$  无包封退火 15 min, 最高载流子浓度  $n$ , 分别是  $8 \times 10^{11}$ 、 $3.9 \times 10^{13}$  和  $6.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , 其中  $\Phi$  为  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  的样品, 霍耳迁移率  $\mu_h$  为  $2100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。

## 一、引言

InP 是制作微波与光电器件的理想材料, 近年来就其中的离子注入掺杂进行了一些研究<sup>[1,2,3]</sup>。为了消除离子注入引起的辐射损伤并使注入杂质电激活, 必须进行高温退火。因为 InP 在  $365^\circ\text{C}$  即开始分解<sup>[4]</sup>, 所以提出了各种介质膜包封措施<sup>[3,5]</sup>, 其中包括控制磷蒸气压<sup>[6]</sup>和紧密接触退火法<sup>[7]</sup>。本工作采用与 Molnar 类似的方法(简称无包封退火)进行了 InP 室温下注  $\text{Si}^+$  的退火研究, 初步得到下面的结果。

## 二、实验

**1. 样品制备** 抛光的掺 Fe SI InP 单晶片, 晶向  $\langle 100 \rangle$ , 参考 SI GaAs 挑选方法<sup>[8]</sup>, 用  $\text{Ne}^+$  模拟注入挑选, 其电阻率应不低于  $10^6 \Omega\text{-cm}$ , 选用的 InP 锭条编号为 IpFe-5 和 IpFe-8 等。样品先用有机溶剂超声清洗, 再在腐蚀液 ( $\text{HCl}:\text{HAC}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2:1$ ) 中腐蚀掉  $3-5 \mu\text{m}$  以去除机械抛光带来的损伤, 最后用冷去离子水冲洗干净。

**2. 离子注入**  $\text{Si}^+$  注入  $E$  为  $150\text{keV}$ ,  $\Phi$  为  $1 \times 10^{13}$ 、 $5 \times 10^{13}$  和  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , 偏离  $\langle 100 \rangle$  约  $7^\circ$ , 以避免沟道效应; 室温注入。

**3. 无包封退火** 用高纯两面抛光的石英玻璃片或 n-型抛光硅片(表面上有一层 CVD 法沉积的含磷量 8%、厚度  $>6000 \text{ \AA}$  的磷硅玻璃层), 盖在注入  $\text{Si}^+$  的 InP 样品面上, 一并置于石英舟里, 在超纯  $\text{H}_2$  保护下进行退火。退火温度取  $600-800^\circ\text{C}$ , 时间 15—45 min。

**4. 测试** 用扫描电子显微镜、Auger 能谱仪和背散射分析器检测了样品的表面貌相、组分分布和损伤恢复与晶体完整性; 电化学  $C-V$  法和范德堡法测定了样品的电学性质。

### 三、结果与讨论

#### 1. 无包封退火的效果

图 1 是注  $\text{Si}^+$  的 InP 样品在不同温度下无包封退火后的背散射谱, 根据图 1 计算的损伤参数  $\chi_{\text{mis}}$  的变化列于表 1。结果说明: InP 样品在  $650^\circ\text{C}$  退火 15min, 注入层已恢复为单晶层; 在  $750^\circ\text{C}$  退火 30min, 晶体仍然是较为完整的; 在  $800^\circ\text{C}$  退火样品表面即被破坏。因此以下的退火实验都选在  $750^\circ\text{C}$  以内。如果覆盖不好, 即使在  $750^\circ\text{C}$  退火, 15min InP 样品表面也会被破坏。图 2 是注入  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  的  $\text{Si}^+$ 、在  $750^\circ\text{C}$  退火 15min 后的 InP 样品表面貌相照片。未经抛光盖片盖的样品表面有许多蚀坑, 见照片 (b), 其深度达微米数量级; 经保护的表面则完好无缺(照片 (a)), 不过其 Auger 峰强度随深度还有些变化(见图 3)。当溅射时间到 1min 时(约为十几个 InP 原子层), P 与 In 的 Auger 峰强度已趋于相等, 为 50%, 达到了 InP 的化学计量比。在此以前, 则多 In 少 P。Molnar 曾粗略地估计: 在  $700$ — $800^\circ\text{C}$  温度下退火 20 min, InP 表面可能分解的最大深度是 20 个原子层左右, 与我们得到的结果相近。样品的电学性质测量表明(下述), 存在十几个富 In 少 P 的原子层, 估计不会引起整个离子注入层的  $n_s$  分布及  $\mu_s$  值的变化。附带指出, 两种抛光盖片, 有相同的效果。

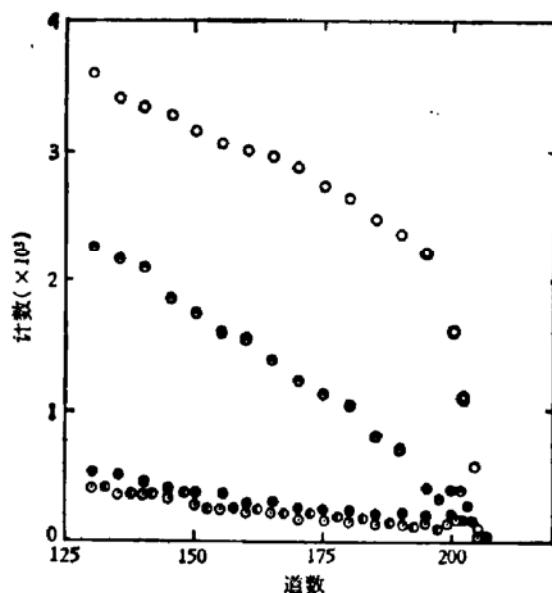


图 1 注  $\text{Si}^+$  的 InP 样品在不同温度下无包封退火后的背散射谱

○ 随机谱 ● 损伤定向谱 •  $600^\circ\text{C}$  退火 15min 定向谱 ○  $650^\circ\text{C}$  退火 15min 定向谱 ◉  $750^\circ\text{C}$  退火 15min 定向谱 ◉ 单晶定向谱图中略去了  $700$ 、 $750^\circ\text{C}$  的谱, 因为与  $650^\circ\text{C}$  退火、未注入  $\text{Si}^+$  的单晶定向谱重合

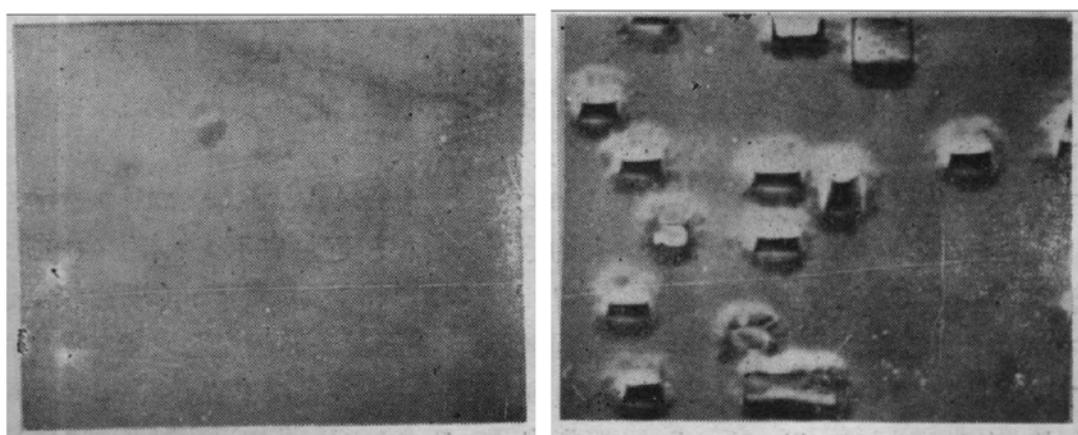


图 2 注  $\text{Si}^+$  InP 样品在  $750^\circ\text{C}$  退火 15 min 后的表面貌相照片( $\times 2000$ )  
(a) 有抛光盖片保护 (b) 无盖片保护

表 1 InP 样品注入  $\text{Si}^+$  前后, 经过退火,  $\chi_{\min}$  的变化  
(注入条件:  $E=150 \text{ keV}$ ,  $\Phi=1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )

样 品	退火温度(℃)及时间(min)	损伤参数 $\chi_{\min}$ (%)
未注入 $\text{Si}^+$	未退火	4.5
注入 $\text{Si}^+$	未退火	13.6
	600, 15	8.1
	650, 15	4.6
	700, 15	4.6
	750, 30	5.2
	800, 45	表面已破坏

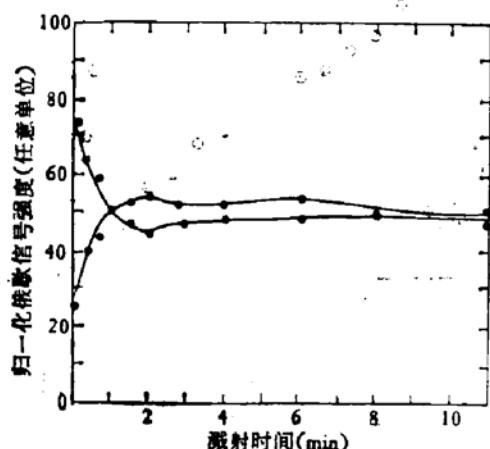


图 3 注  $\text{Si}^+$  的 InP 样品  $750^\circ\text{C}$ , 15 min 无包封退火后的俄歇谱 (注入条件,  $E=150 \text{ keV}$ ,  $\Phi=1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) ○ In ● P

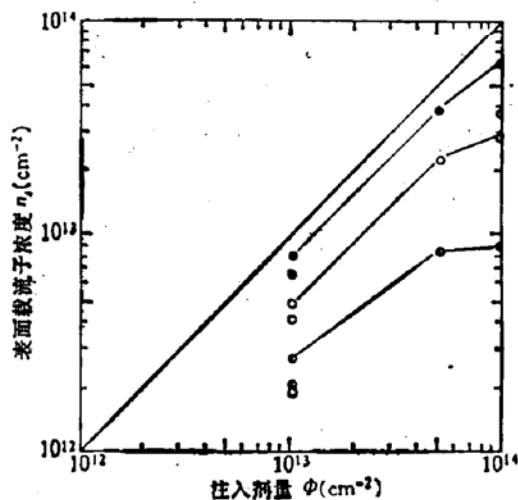


图 4 表面载流子浓度与退火温度、注入剂量的关系  
●  $750^\circ\text{C}$  ○  $700^\circ\text{C}$  ●  $650^\circ\text{C}$  ( $\text{Si}^+ \rightarrow \text{InP}$ ,  $E=150 \text{ keV}$ ,  $t=15 \text{ min}$ )

## 2. 注入层的电学性质

图 4 表示表面载流子浓度  $n_s$  与退火温度和注入剂量  $\Phi$  的关系。由图可见,  $n_s$  随退火温度升高而增加, 但  $n_s$  随  $\Phi$  增加先是增加, 到  $\Phi$  为  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  时有趋于饱和之势。根据图 4 的结果计算得到的三种不同剂量下电激活率  $\frac{n_s}{\Phi}$  与退火温度的关系示于图 5。 $\frac{n_s}{\Phi}$  随退火温度提高而升高。在一定温度下,  $\frac{n_s}{\Phi}$  都随  $\Phi$  增加而降低, 尤以高剂量为甚。应该指出, 图 4 中有的实验点比较分散。Donnelly<sup>[2]</sup> 认为 InP 室温注  $\text{Si}^+$  不易得到重复性好的结果。我们认为掺 Fe SI InP 衬底材料质量的影响更不容忽视。

三种不同剂量的注硅 InP 样品, 在  $700^\circ\text{C}$  退火 15 min 后, 其  $n_s(x)$  如图 6 所示。在低剂量时, 实测的  $R_s$  和  $\Delta R_s$  与 LSS 理论上的分布符合得较好。表示  $\text{Si}^+$  未发生内扩散, 只是电激活率仅有 60%。当注入剂量为  $5 \times 10^{13}$ 、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  时, 实测  $n_s(x)$  比较复杂: 向体内有些扩展, 在表面附近出现双峰, 这种现象无论在石英或硅盖片退火的样品中都有发生。Yeo<sup>[3]</sup> 在研究 GaAs 中注入  $\text{Mg}^+$  时, 也观察到高注入剂量时出现双峰, 产生双峰的原因, 作者未给明确阐述。Shanabrook 等<sup>[4]</sup>指出, 掺 Fe SI InP 晶体退火时外扩散的 Fe 可以起深受主作用, 它补偿注入的浅施主杂质而降低注入层的电激活率。因此, 掺 Fe SI InP

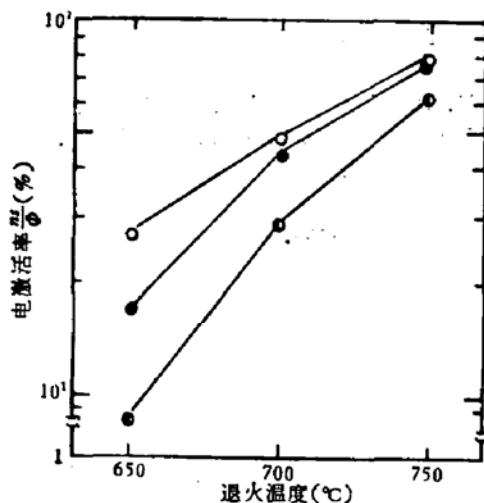


图 5 电激活率与退火温度的关系  
(根据图 4 结果计算)

○  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  ●  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$   
◐  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

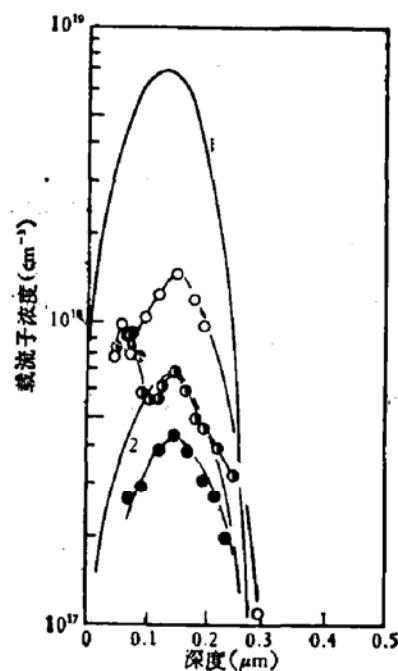


图 6 InP 样品注  $\text{Si}^+$ ，退火后的载流子浓度分布

1. LSS 分布  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  2. LSS 分布  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$   
○  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (Si 盖片) ◑  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$   
(石英盖片) ●  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (Si 盖片) ( $\text{Si}^+ \rightarrow$   
 $\text{InP}$ ,  $E150 \text{ keV}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ min}$ )

材料退火过程中 Fe 的行为值得进一步研究。

表 2 列出了注入  $\text{Si}^+$  的 InP 材料的霍耳迁移率，其中也列出了其他制备方法得到的数据<sup>[7,11,12,13]</sup>。

表 2 n型 InP 材料的室温霍耳迁移率  
(注入条件,  $E150 \text{ keV}$ ,  $\Phi 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ; 退火条件,  $700^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ min}$ )

材 料	制备方法	$n(\text{cm}^{-3} \times 10^{13})$	$\mu_s(\text{cm}^2/\text{V.s})$	参考文献
体单晶	熔体生长	0.74	3400	[11]
外延层	气相外延	1.0	2490	[12]
外延层	液相外延	1.8	3200	[13]
离子注入层	$\text{Si}^+$ 注入	1.5	2800	[7]
离子注入层	$\text{Si}^+$ 注入	3.0	2100	本工作

由该表可见，室温下将  $\text{Si}^+$  注入 InP 中，经过无包封退火，是制备极薄 n型 InP 电导层的比较有效的工艺方法。

作者对本所方敦辅、谭礼同同志提供 InP 晶体、陈自姚同志承担电学性质测试，曾天亮、江志庚同志制备磷硅玻璃，上海测试中心严申生同志协助作 Auger 分析，表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] J. P. Donnelly and G. A. Ferrante, *Solid-State Electronics*, 23, 1151(1980).
- [2] J. P. Donnelly and C. E. Hurwitz, *Solid-State Electronics*, 23, 943(1980).
- [3] S. S. Gill, B. J. Sealy, P. J. Topham, N. J. Barrett and K. G. Stephens, *Electronics Letters*, 17,

623(1981).

- [4] R. F. C. Farrow, *J. Physics D.*, **7**, L121(1974).
- [5] J. P. Donnelly and C. A. Ariento, *Appl. Phys. Letters*, **34**, 96(1979).
- [6] D. Eirug Davies, W. D. Potter and J. P. Lorenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1845(1978).
- [7] B. Molnar, *Appl. Phys. Letters*, **36**, 927(1980).
- [8] 王润源等, *物理学报*, **31**, 71(1982).
- [9] Y. K. Yeo, Y. S. Park and Byung Doo Choe, *Nuclear Instruments and Methods*, **182/183**, 609 (1981).
- [10] B. V. Shanabrook, P. B. Klein, P. G. Siebenmann, H. B. Dietrich and S. G. Bishop, The paper presented in the 2nd Conf. on semi-insulating III-V materials, Evian-France, (1982).
- [11] M. Glicksman, K. Weiser, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 728(1958).
- [12] M. J. Tsai and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3397(1978).
- [13] J. S. Barrera and R. J. Archer, *IEEE Trans.*, **ED-22**, 1023(1975).

## Capless Annealing of Silicon Implanted Semi-Insulating InP

Qiao Yong, Lu Jianguo, Luo Chaowei, Shao Yongfu and Wang Weiyuan  
*(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)*

### Abstract

The radiation damage created by  $\text{Si}^+$  implantation into Fe-doped semi-insulating InP at room temperature has been annealed out after capless annealing at  $650^\circ\text{C}$  for 15 min, but sufficient electrical activation of implanted Si requires higher annealing temperature. The surface quality of InP samples annealed at  $750^\circ\text{C}$  for 30 min still shows well. The maximum sheet carrier concentrations for InP wafers implanted at 150 keV with  $1 \times 10^{13}$ ,  $5 \times 10^{13}$  and  $1 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$  and capless annealed at  $750^\circ\text{C}$  for 15 min are  $8 \times 10^{12}$ ,  $3.9 \times 10^{13}$  and  $6.3 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$  respectively. The n-type InP Hall mobility implanted with  $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$  of  $\text{Si}^+$  at 150 keV is  $2100\text{cm}^2/\text{V. sec}$ .