

B 离子在 n(Si)-GaAs 层中的化学补偿效应*

刘伊犁 罗 晏 李国辉 姬成周

(北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875)

摘要 B^+ 注入n(Si)-GaAs层,经高温退火在GaAs晶格恢复过程中,B将占据GaAs晶格中一定位置成为替位B。当B取代As位,则形成双受主 B_{As} 。当B取代Ga位,并形成络合物 $B_{Ga}V_{As}$,将促使Si占As位,形成受主 Si_{As} 和受主络合物 $B_{Ga}Si_{As}$ 。由于所产生的受主与n型层中施主 Si_{Ga} 的补偿,减少了n型层的载流子浓度,即B的化学补偿效应。本文采用霍耳测量及光致发光测量对B的补偿行为进行分析。

PACC: 6170T, 7280E, 7855

1 前言

B对GaAs电特性的影响,已被人们所重视。对于采用LEC技术,富Ga条件下生长的非掺GaAs单晶,呈现p型特性的这一现象,有人认为是材料的生长环境被B污染所致^[1]。1988年Fumio Orito等人采用LEC技术制备GaAs单晶时,人为地改变 B_2O_3 的含水量,观察到Si注入薄层载流子浓度N₀随B的浓度增加而减少^[2]。这几年来,我们实验室也观察到,在S⁺注入GaAs的过程中,若束流中含有BF₂,则注入层的激活率下降^[3]。B可以用做器件隔离。经人们研究认为B的隔离机制可分为损伤补偿和化学补偿两种^[4,5]。对于损伤补偿效应,在退火后,由于损伤的恢复而消失。而B的化学补偿效应却发生在高温退火之后。本文研究GaAs注B并经高温退火后所产生的缺陷及缺陷络合物对GaAs电特性的影响,并对它们的结构做些定性分析。

2 实验与结果

用180keV的Si⁺注入LEC非掺半绝缘GaAs材料表面形成n型导电薄层,其电参数

* 国家自然科学基金项目和中国科学院半导体材料开放实验室资助项目

刘伊犁 女,1933年生,从事离子束物理和技术的研究

罗 晏 女,1946年生,从事半导体器件物理的研究

李国辉 女,1940年生,从事半导体器件物理的研究

1994年12月15日收到本文

见表 1. 然后在室温条件下注入 B. 经高温白光快速退火(RTA)后观察 B 注入剂量 $\Phi(B)$ 的大小对 n 型层电特性的影响. B^+ 的能量为 150keV 叠加 70keV, 而且两种能量的剂量相同, 分别为 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以及 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 等. 将注 B 的样品进行 RTA 退火. 退火温度 T 均为 900°C, 退火时间 t 均为 5s, 并在氮氧保护下. 退火样品霍耳测量结果见表 1. 从表 1 可见如下结果. ①当 $\Phi(B)$ 在 $5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 范围内, 随 $\Phi(B)$ 的逐渐增大, n 型层的载流子浓度逐渐减少. 载流子被补偿的数量我们用 ΔN 表示, ΔN 与 $\Phi(B)$ 有近似线性对应关系. $\Phi(B)$ 愈大, ΔN 愈大. 从表 1 所列实验数据可知, 数量上约有 30%~40% 的 B 产生了补偿效应. 我们认为高温退火后形成了与 B 直接或间接有关的受主, 补偿 n 型层中的施主. ②当 $\Phi(B) \geq 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, ΔN 与 $\Phi(B)$ 的线性对应关系被破坏, $\Delta N / \Phi(B) \leq 0.12$, B 的化学补偿效应减弱. 这是因为 B^+ 的剂量增大, 注入损伤未能完全消除, B 占据晶格位置的数量减少, 削弱了化学补偿效应. ③当 $\Phi(B) \geq 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, n 型层转变为 p 型层. 进一步说明注 B 产生的化学补偿效应实为受主与施主 Si_{As} 补偿的结果. 当受主浓度高于施主浓度时, n 型层转为 p 型层. 另外, 由于 B 剂量过高时, 注入引起的损伤严重, 在退火时形成的各种缺陷、缺陷团和缺陷络合物等对薄层电特性的影响, 显示出更为复杂的过程. 杂质与缺陷形成的散射中心, 大大降低了迁移率. 见表 1 所示.

表 1 不同剂量的 B^+ 注入 n(Si)-GaAs 的薄层电特性

$\Phi(B)$ $/10^{12} \text{ cm}^{-2}$	N_s $/10^{12} \text{ cm}^{-2}$	ΔN $/10^{12} \text{ cm}^{-2}$	μ_H $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	ρ_s $/\Omega$
0	7.17	0	2580	342
2	6.65	0.61	3685	264
5	5.74	1.43	2478	439
10	3.20	3.97	1908	1025
50	1.11	6.06	10.5	539222
100	p 型 -0.967	-0.967	32.9	199593
1000*	p 型 -16.8	-16.8	10.0	37059

表 1 中 $\Phi(B)$ 为 B 的剂量; N_s 为 n 型层的载流子面密度; $\Delta N = N(0) - N(B)$, $N(0)$ 为未注 B 时 n 型层载流子面密度, $N(B)$ 为注 B 后 n 型层载流子面密度; μ_H 为霍耳迁移率; ρ_s 为 n 型层薄层方块电阻. * 为参考样品.

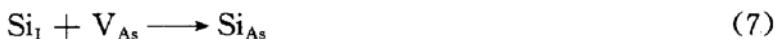
3 高温退火中 B 的化学补偿效应

由于 B^+ 的轰击, GaAs 中大量晶格原子离位. 有如下过程.



式中 As_{As} 为占砷位的砷原子; Ga_{Ga} 为占镓位的镓原子; As_l 及 Ga_l 为间隙原子; V_{As} 及 V_{Ga} 为空位. 注 B 后经 900°C 5s RTA, 注入损伤得以恢复. 离位的 Ga 原子和 As 原子回到原有晶格位置. 注入的 B 可以占砷位形成双受主 B_{As} , 也可去占镓位形成等电子缺陷 B_{Ga} . Si_l 因 B 占镓位因而 Si_l 占砷位形成受主 Si_{As} . 这些过程描述如下.





下面分析 B 占 GaAs 晶格位置时所产生的化学补偿效应.

3.1 B 占砷位产生的化学补偿效应

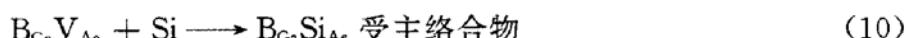
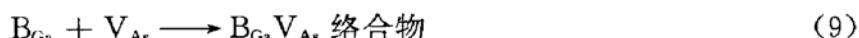
B 占砷位形成双受主 B_{As} 与施主 Si_{Ga} 的补偿, 从而减少 n 型层的载流子. 见(5)式. 但是, 占砷位形成 B_{As} 双受主的 B 的数量极少, 只占 B 的总量的 1% 弱^[2,6]. 我们曾为此研究了 B^+ 注入 LEC 非掺半绝缘 GaAs 材料的激活. 令 B^+ 的能量为 70keV, 剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 注 B 后退火(RTA). 退火温度为 600°C, 700°C, 800°C, 900°C 和 1000°C, 退火时间均为 5s. 退火后样品做霍耳测量. 测量结果表明, 当退火温度低于 900°C 时, 材料仍为半绝缘性质. 只有退火温度高于 900°C 时, 样品表面呈 p 型. 对于 1000°C 5s RTA 的样品, 表面 p 型层载流子面密度 $N_s = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 迁移率 $\mu_H = 219 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 薄层电阻 $\rho_s = 3.17 \times 10^4 \Omega$. 证实了只有 $\leq 1\%$ 的 B 占砷位形成双受主 B_{As} . 但是, 从表 1 所得实验数据可知, 需要有 30% 的 B 起受主作用, 方可补偿 n(Si)-GaAs 层中如此多的自由载流子. 为了解释我们的实验结果, 我们认为补偿 n 型层中自由载流子的不能仅只是 B_{As} 所致.

3.2 B 占镓位产生的化学补偿效应

除去有少量的 B 占砷位外, 大量的 B 将占镓位, 形成等电子缺陷 B_{Ga} . 见(6)式. 由于 B 占镓位, 使镓空位 V_{Ga} 的浓度 $[\text{V}_{\text{Ga}}]$ 减少^[7]. 又由于高温退火, As 原子以所谓气体状态逸出 GaAs 表面, 造成更多的 V_{As} . 可以写出:



提高了空位浓度比 $[\text{V}_{\text{As}}]/[\text{V}_{\text{Ga}}]$, 促使 Si 占砷位形成受主 Si_{As} . 见(7)式. 其次, B_{Ga} 缺陷与 V_{As} 的相互作用形成络合物 $\text{B}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$ ^[2]. $\text{B}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$ 络合物与 Si 的相互作用结果形成 $\text{B}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}$ 受主络合物^[8]. 可写成下面方程式.



所以我们认为由于 B 占镓位的结果, 促使 Si 占砷位形成受主 Si_{As} 以及受主络合物 $\text{B}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}$. 由于施主与受主的补偿, 减少 n(Si)-GaAs 薄层中总的载流子浓度. 当 B_{Ga} 浓度随 $\Phi(\text{B})$ 增加而增加时, 受主 Si_{As} 与受主络合物 $\text{B}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}$ 的浓度也随之增加. n 型层中被补偿的载流子浓度亦增加. 关于受主 Si_{As} , B_{As} 与受主络合物 $\text{B}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}$ 浓度随 $\Phi(\text{B})$ 的变化, 我们还做了光致发光研究.

3.3 B^+ 注入 n(Si)-GaAs 薄层的光致发光分析

采用 Si^+ 注入技术在 LEC 非掺半绝缘 GaAs 材料表面形成 n 型层及 n^+ 型层. 令 Si^+ 的能量为 180keV, 剂量为 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 及 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. 注 Si 后进行 960°C 5s RTA. 注 Si 后注入 B. 令 B^+ 的能量为 70keV, 剂量分别为 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 及 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 等. 注 B 后进行 900°C 5s RTA. 最后测出各样品的光致发光谱(77K). 结果见图 1. 从图 1 可以见到如下发光峰: a 峰为带边峰($E_a = 1.504 \text{ eV}$); b 峰($E_b = 1.48 \text{ eV}$); c 峰($E_c = 1.44 \text{ eV}$); e 峰($E_e = 1.325 \text{ eV}$)等. 下面对这些发光峰做些分析^[4,9~11]. ① b

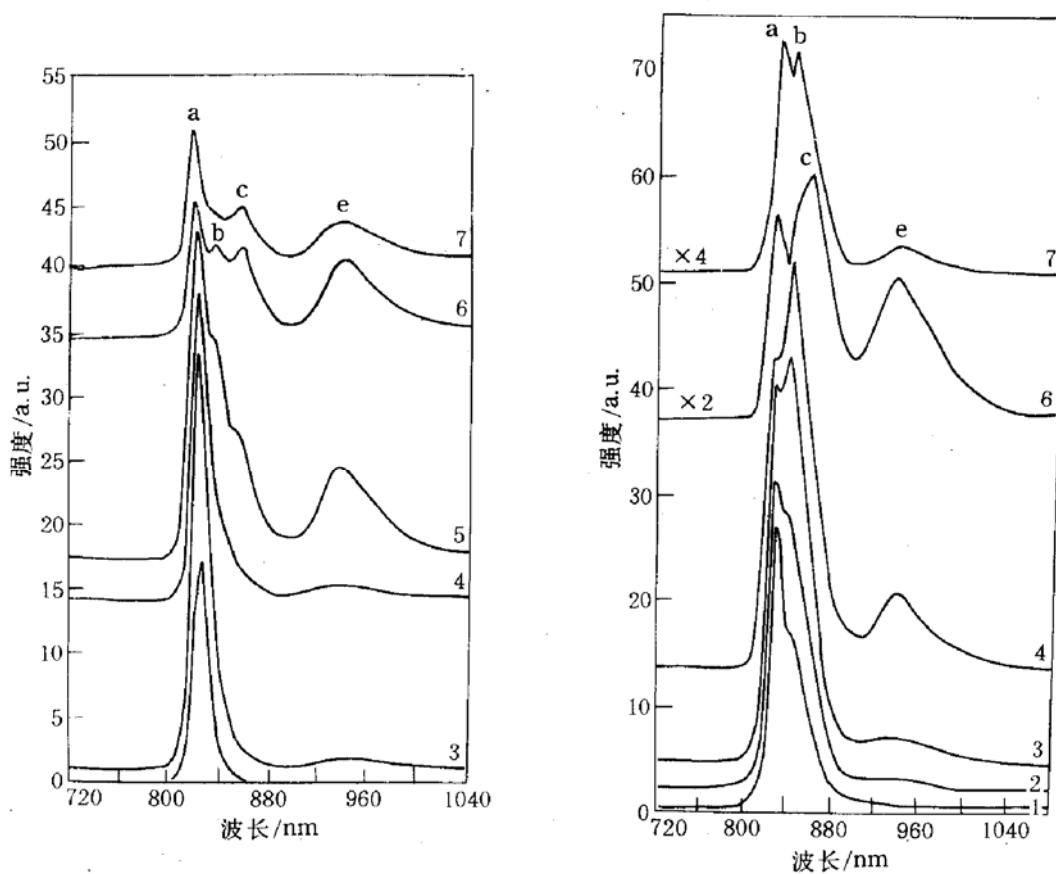


图1 B^+ 注入 n(Si)-GaAs 薄层, 经900℃5s RTA 的77K 光致发光谱

(a)n 型层发光谱, (b) n^+ 型层发光谱. 图中曲线1、2、3、4、5、6和7等分别对应的 B 的注入剂量 $\Phi(B)$ 为 0; $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, $8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 及 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 等.

峰为施主 Si_{Ga} 与受主 Si_{As} 对复合发光峰^[9,10]. 对于未注 B(即 $\Phi(B)=0$)而且载流子浓度高些的 n^+ 层的发光谱中见到 b 峰, 但在载流子浓度低些的 n^+ 层的发光谱中见到 b 峰, 但在载流子浓度低些的 n 层的发光谱中未见到. 在一般情况下, 高剂量 Si 及高温退火时, 形成受主 Si_{As} 的可能性大. 所以, 当退火温度相同时, n^+ 层中的受主 Si_{As} 浓度要高于 n 层. 所以在 n^+ 层的发光谱中先见到 b 峰, 而在 n 层的发光谱中未能见到. 如果 B^+ 注入 n^+ 层及 n 层, 即 $\Phi(B) \neq 0$ 时, 经高温退火后, 在 n 层的发光谱中也见到 b 峰, 并且在两种样品的发光谱中 b 峰的强度将随 $\Phi(B)$ 的增大而增强. 这一现象可用前一节所述观点解释. 由于 B 占镓位, 促使 Si 占砷位形成受主 Si_{As} . 由于受主 Si_{As} 的浓度, 随 B 的浓度增加而增加, b 峰的强度也随之增强. ② c 峰为 $\text{Ga}_1\text{Si}_{\text{As}}$ 络合物发光峰^[9], 也是 $\text{Ga}_1\text{B}_{\text{As}}$ 络合物发光峰^[10]. 因这两种络合物都存在于 B 与 Si 共注入的样品中, 所以我们认为 c 峰是两种络合物发光的叠加. c 峰的强度与 Ga_1 , Si_{As} 及 B_{As} 的浓度有关, 因而与 $\Phi(B)$ 的大小有关. 从图1(a)及(b)可见 c 峰随 $\Phi(B)$ 增大而增强. ③关于 e 峰在我们以前的研究^[4,11]中已讨论过. 我们在光致发光的测量中观察到, Si 单独注入 LEC 非掺半绝缘 GaAs 经高温退火后的光发光谱中未见 e 峰, B 单独注入时的发光谱中也未见 e 峰. 只有在 B, Si 双注入的条件下, 才见到 e 峰. 所以, 我们认为 e 峰的出现是 B, Si 相互作用的结果. 最后还必须指出, 当 $\Phi(B)=1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 时, 由于注入损伤严重, 经900℃5s RTA, GaAs 晶格仍存在严重缺陷. B 注入 n(Si)-GaAs 电特性及光特性的变化将服从更为复杂的规律. 从图1的发光测量结果见到各发光峰均有所减弱.

4 结论

B^+ 注入 n(Si)-GaAs 导电层, 经900℃5s 高温 RTA 退火后, 注入损伤得以恢复。但是, n型层的导电状态未恢复。我们认为这是 B 的化学补偿作用。注 B 经高温退火后 B 占据一定的晶格位置, 成为替位 B 并产生化学补偿效应。B 占砷位形成双受主 B_{As} 可以补偿 n 型层中施主 Si_{Ga} , 但由于数量过少, 补偿效应很弱。B 的化学补偿效应主要是由于 B 占镓位所致。B 占镓位导致受主 Si_{As} 与受主络合物 $B_{Ga}Si_{As}$ 的形成, 从而减少了 n 型层的载流子, 甚至于转变为 p 型。发光谱中 1.45eV 峰, 1.44eV 峰及 1.325eV 峰的强度将随 $\Phi(B)$ 增大而增强。初步认为, 1.44eV 峰为络合物 (Ga_1Si_{As}) 及络合物 (Ga_1B_{As}) 发光叠加的结果, 并认为 1.325eV 峰为 B 与 Si 相互作用的结果。

由于测量能力的限制, 对应 1.44eV 峰及 1.325eV 峰的络合物的结构, 不能给予肯定的结论。

参 考 文 献

- [1] C. G. Kirkpatrick, R. T. Chen, K. R. Elliott *et al.*, "Growth of bulk GaAs" in "Gallium Arsenide" Edited by M. J. Howes and D. V. Morgan, John Wiley and Sons, 1985.
- [2] Fumio Orito, Shin-ichiro Kawabata, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(8):2691.
- [3] 李国辉, 韩德俊, 王策寰, 等, 全国微波器件会议, 北戴河, 1992.
- [4] 刘伊犁, 罗晏, 李国辉, 等, 北京师范大学学报(自然科学版), 增刊2:1992, **27**:51.
- [5] S. J. Peaston, *Materials Sciences Reports*, 1990, **4**:313.
- [6] J. Woodhead, R. C. Newman, I. Geant *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**:5523.
- [7] Jiro Osaka, Fumiaki Hyuga, Fumio Orito *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(4):191.
- [8] R. A. Morrow, *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(9):3671.
- [9] A. Bindal, K. L. Wang, O. M. Stafudd *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(3):1246.
- [10] Z. G. Wang, C. H. Wang, Y. L. Liu *et al.*, 第七届 III-V 族化合物半导体国际会议(墨西哥, 1992年4月).
- [11] 李国辉, 韩征俊, 罗晏, 等, 北京师范大学学报(自然科学版), 增刊2:1991, **27**:478.

Chemical Compensation Effect of Boron Ions in n(Si)-GaAs Layer

Liu Yili, Luo Yan, Li Guohui and Ji Chengzhou

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

Received 15 December 1995

Abstract Boron ions were implanted into n(Si)-GaAs. The implanted B can sit in GaAs lattice during the lattice restoration by elevated temperature annealing. When a boron atom occupies As sublattice site, a double acceptor B_{AB} is formed. When a boron atom occupies Ga site and complex $B_{Ga}V_{As}$ is formed causing Si to occupy As site. The acceptors Si_{As} and $B_{Ga}Si_{As}$ decrease carrier concentration of the n-type layer. This is the chemical compensation effect of Boron in GaAs. In this paper, we investigated the compensation behaviour of Boron ions in n(Si)-GaAs by Hall effect and photoluminescence.

PACC: 6170T, 7280E, 7855