

InP 和 GaAs 中的 Mg^{+} 离子注入

沈鸿烈 杨根庆 周祖尧 夏冠群 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室, 上海, 200050)

1991年4月12日收到, 91年5月10日修改定稿

本文研究了 Mg^{+} 离子注入 InP 和 GaAs 中的电学性能和辐射损伤行为。范德堡霍尔方法测量和电化学 $C-V$ 测量均表明, 快速热退火方法优于常规热退火方法, 共 P^{+} 注入结合快速热退火方法能进一步减小注入 Mg 杂质的再分布, 使电激活率大大提高。卢瑟福沟道分析则表明, 相同注入条件下, InP 中的辐射损伤较 GaAs 中大得多, 大剂量注入损伤经热退火难于完全消除。

PACC: 7280E, 6170T, 6180J

一、引 言

在 III-V 族化合物半导体中, InP 和 GaAs 的用途最广。目前, 它们已被人们用来制作光电子器件, 高速电子器件和微波器件等。用离子注入方法进行选择性掺杂则是平面器件制作必不可少的工艺技术。Be⁺、Mg⁺ 和 Zn⁺ 是较常用的 p 型掺杂离子^[1-3]。其中 Zn 在材料中扩散较快使器件的结深不易控制, 而 Be⁺ 则由于离子源的毒性使其应用受到了限制。因此, 研究 Mg^{+} 注入 III-V 族化合物半导体的规律有较大的实用意义。

本文报道我们对 Mg^{+} 注入 InP 和 GaAs 的研究结果。实验发现大剂量 Mg^{+} 注入的 InP 样品经较低温度快速退火后空穴分布中出现 n 型夹层, 经较高温度快速热退火或较长时间退火后, 注入杂质内扩散严重; 注入 GaAs 中的 Mg 杂质在退火过程中则存在内外扩散。共 P^{+} 注入后, 注入两种材料中的 Mg 杂质的再分布现象均有很大改善。还发现 InP 中的离子注入辐射损伤比 GaAs 中的辐射损伤要大得多, 且不易退火消除。

二、实验方法

实验采用液封直拉法生长的掺 Fe 半绝缘 InP 和非掺杂半绝缘 GaAs, 晶向 $\langle 100 \rangle$, 抛光晶片经有机溶剂超声清洗后, 分别用化学溶液腐蚀去除抛光损伤层。注入时束流偏离 $\langle 100 \rangle$ 晶向 7° 以减少沟道效应。 $^{24}Mg^{+}$ 离子以 125 keV 能量注入, 剂量范围从 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 到 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 靶温为室温。共注入的 P^{+} 离子剂量与 Mg^{+} 离子相同, 注入能量为 160 keV (该能量的选择是为了使两种离子的注入射程 R_p 相同, 这类似于 Si^{+} 和 P^{+} 共注入 InP^[4] 以及 Mg^{+} 和 As^{+} 共注入 GaAs^[5]), 靶温为 200°C。注入后样品

经等离子 CVD 淀积厚度约 $1000 \text{ \AA}$ 的氮化硅包封, 分别在高纯 N_2 中进行常规热退火或卤钨灯快速热退火. 用范德堡霍尔方法测量样品中注入杂质的电激活率, 用电化学 $C-V$ 测量空穴浓度纵向分布, 样品中的离子注入损伤及退火消除则由 $2\text{MeV}^4\text{He}^+$ 作沟道背散射测量.

三、结果与讨论

1. InP 中注 Mg^+ 后的电学特性

Mg^+ 离子注入的 InP 样品经 825°C 退火 5 秒后, 电化学 $C-V$ 测量结果表明, $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+$ 注入样品中空穴浓度分布出现 n 型夹层且存在 Mg 杂质的内扩散现象(见图 1, 其中 LSS 为按高斯分布的理论曲线). $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+$ 注入样品中存在类似的 n 型夹层, 只是宽度较窄. $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+$ 注入样品中不存在 n 型夹层, 但激活率很低(约 8%). 经 875°C , 15 秒快速热退火或 750°C 、10 分常规热退火后, 这种夹层现象消失, 我们认为这种 n 型夹层是材料中残存的注入损伤呈施主行为所致^[1]. 我们注意到图 1 中常规热退火样品的电激活率只有 7%, 而且大剂量注入样品经高温或长时间退火后, 空穴浓度分布出现很深的分布带尾(大于 $3 \mu\text{m}$), 其数值约为 10^{17} cm^{-3} 量级(这种现象在非掺 Fe InP 中未发现). 考虑到 InP 中 Fe 杂质浓度亦为 10^{17} cm^{-3} 量级, 可以认为 Mg 在 InP 样品中的这种快速扩散与 Fe 杂质有关^[6].

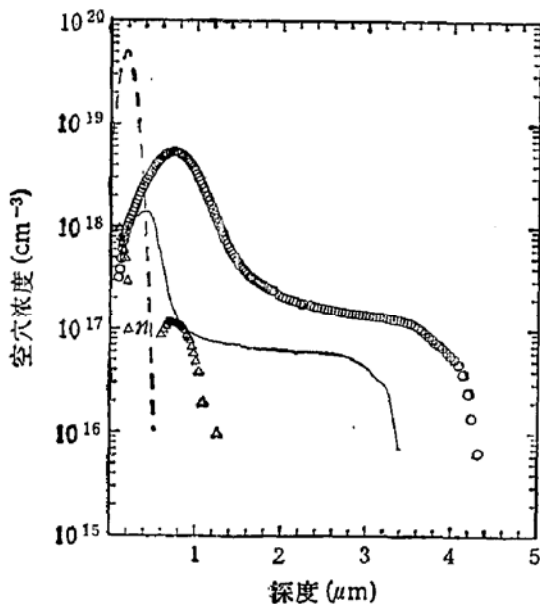


图 1 125 keV , $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+$ 注入 InP 样品经快速热退火和常规热退火后的空穴浓度分布
○ 875°C , 15 秒; Δ 825°C , 5 秒; — 750°C , 10 分; --- LSS

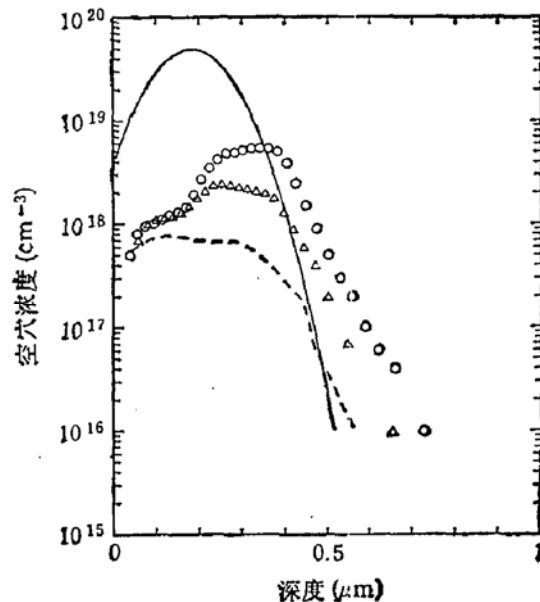


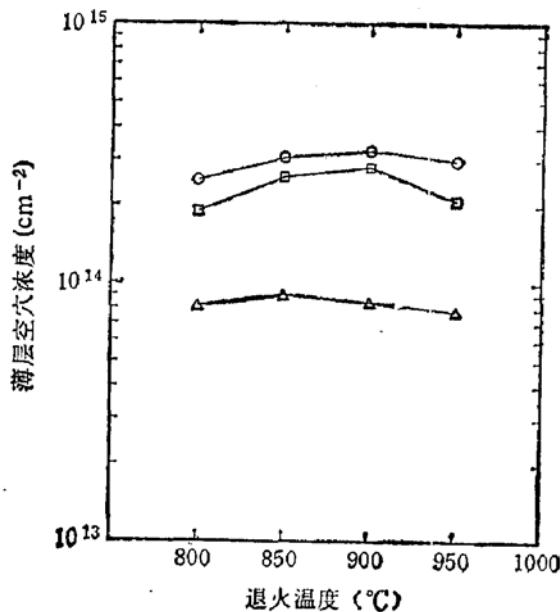
图 2 $125 \text{ keV} \text{ Mg}^+$ 和 $160 \text{ keV} \text{ P}^+$ 注入 InP 样品经 825°C 退火 5 秒后的空穴浓度分布
○ $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+ + 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ P}^+$;
Δ $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+ + 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ P}^+$;
--- $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ Mg}^+ + 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ P}^+$;
— LSS ($1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

图 2 是不同剂量 Mg^+ 和 P^+ 共注入样品经 825°C 、5 秒快速热退火后的空穴浓度

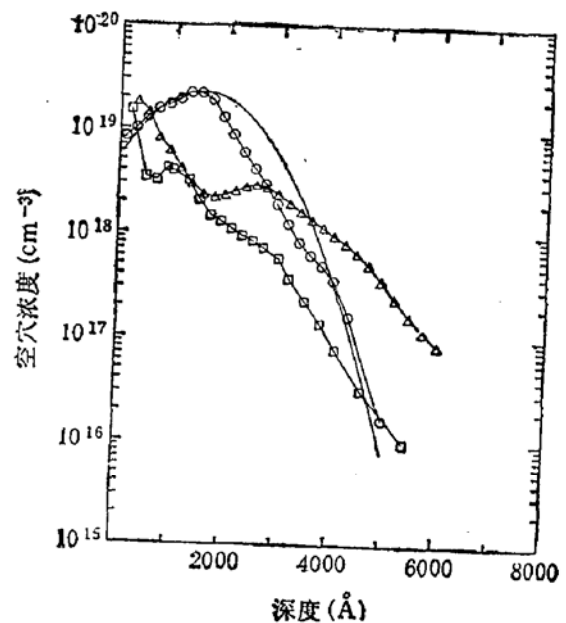
表 1 125 keV Mg^{+} 注入砷化镓经常规热退火和快速热退火后的电学性能比较

Mg^{+} 注入剂量 (cm^{-2})	退火条件		霍尔测量		
	温度($^{\circ}C$)	时间 (s)	薄层载流子浓度 (cm^{-2})	迁移率 ($cm^2/V \cdot s$)	方块电阻 ($\Omega/\square$)
1×10^{14}	750	900	6.13×10^{13}	124	822
1×10^{14}	850	5	9.02×10^{13}	130	533
5×10^{14}	750	900	1.21×10^{14}	104	497
5×10^{14}	850	5	2.57×10^{14}	95	256
1×10^{15}	750	900	1.91×10^{14}	88	372
1×10^{15}	850	5	3.05×10^{14}	86	238

分布,所有样品中均没有发现 n 型夹层,且 Mg 的内扩散很小. 对于 $1 \times 10^{15} cm^{-2}$ 、 $5 \times 10^{14} cm^{-2}$ 和 $1 \times 10^{14} cm^{-2}$ 注入剂量,空穴浓度峰值分别为 $5.5 \times 10^{18} cm^{-3}$ 、 $2.5 \times 10^{19} cm^{-3}$ 和 $8 \times 10^{17} cm^{-3}$. 共 P^{+} 注入后获得的电激活率和杂质再分布方面的改善可归结于 InP 表面由于 P^{+} 离子的注入较好地保持了化学计量比平衡,使注入的 Mg 杂质有利于占据 In 晶格位置呈受主所致.

图 3 125 keV Mg^{+} 注入的 GaAs 样品经快速热退火 5 秒后薄层空穴浓度与退火温度的关系

○ $1 \times 10^{15} cm^{-2}$; □ $5 \times 10^{14} cm^{-2}$;
△ $1 \times 10^{14} cm^{-2}$

图 4 Mg^{+} 单注入和 $Mg^{+} + P^{+}$ 双注入 GaAs 样品经常规热退火和快速热退火后的空穴浓度分布

○ $5 \times 10^{14} cm^{-2} Mg^{+} + 5 \times 10^{14} cm^{-2} P^{+}$, 850 $^{\circ}C$, 5 秒;
△ $5 \times 10^{14} cm^{-2} Mg^{+}$, 850 $^{\circ}C$, 5 秒; □ $5 \times 10^{14} cm^{-2} Mg^{+}$, 750 $^{\circ}C$, 15 分; — LSS

2. GaAs 中注 Mg^{+} 后的电学特性

范德堡霍尔方法测量表明, Mg^{+} 注入 GaAs 的最佳快速热退火条件与注入剂量有关,随着注入剂量的增大,最佳退火温度上升(见图 3). 这是由于大剂量注入产生的损伤较大,需在较高的温度下退火消除;温度太高时,电激活率下降则是由于高温下 GaAs 表面 As 挥发严重,化学剂量比不平衡使 Mg 占 Ga 晶格位置的几率减小. 表 1 列出了

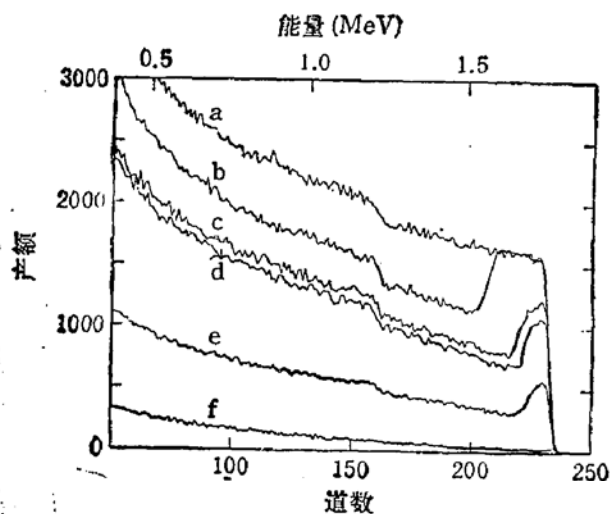


图5 125 keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Mg^+ 室温下注入 InP 退火前后的背散射沟道谱
a, 随机谱; b, 未退火; c, 825°C, 5 秒; d, 875°C, 15 秒; e, 750°C, 10 分; f, 完美单晶谱

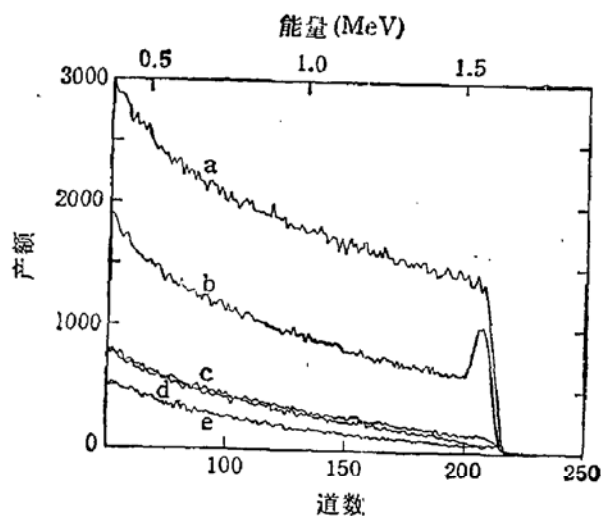


图6 125 keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Mg^+ 室温下注入 GaAs 退火前后的背散射沟道谱
a, 随机谱; b, 未退火; c, 750°C, 15 分; d, 950°C, 5 秒; e, 完美单晶谱

Mg^+ 离子注入 GaAs 样品经常规热退火和快速热退火后的电学性能比较,可见对于各种注入剂量,快速热退火后的电激活率比常规热退火后电激活率有明显提高,较为典型的是 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Mg^+ 注入,电激活率从常规热退火时的 24.2% 提高到快速热退火时的 51.4%,大剂量下 ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 电激活率较低则是注入杂质严重再分布所致。

图4是用电化学 $C-V$ 方法在 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Mg^+ 注入的 GaAs 中测得的空穴浓度纵向分布,由图可见, Mg^+ 单注入样品经 750°C、15 分常规热退火后, Mg 杂质朝样品表面扩散,经 850°C、5 秒快速热退火后, Mg 杂质存在内外扩散,在深度为离子射程 R_p 处,空穴浓度分布呈凹型,这是由于该处较严重的注入损伤抑制了 Mg 杂质的激活。共 P^+ 注入样品中空穴浓度的分布与理论计算分布较为接近,峰值浓度为 $2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,电激活率为 74%,较单注入有很大的提高。共 P^+ 注入的机制可以这样来解释: V 族元素 P 注入 GaAs 后优先占据材料中的 As 空位,使 Ga 空位浓度与 As 空位浓度的比率 $[V_{\text{Ga}}]/[V_{\text{As}}]$ 上升,这样, Mg 杂质占据 Ga 晶格位置的几率增大,使电激活率提高。这里我们采用的共注入离子是 P^+ 而不是 As^+ ,主要是考虑到较轻的 P^+ 离子注入产生的辐射损伤要比 As^+ 小,而且实验上也已经证明了共 P^+ 注入要比共 As^+ 注入效果好^[7]。

3. InP 和 GaAs 中离子注入损伤比较

图5和图6比较了用户瑟福背散射沟道测量方法在 Mg^+ 注入 InP 和 GaAs 中测得的辐射损伤及其退火消除情况,为了便于分析,图中还分别示出了样品的随机谱和完美晶体沟道谱。经 125 keV、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Mg^+ 注入后, InP 材料近表面区已产生厚达 3400 Å 的无定形层,而 GaAs 中损伤层约为 1000 Å,远未达到无定形化的程度。图5中 InP 的损伤层在退火过程中主要是从衬底向表面外延再生长,经 875°C、15 秒退火后,表面仍有 1450 Å 的残余损伤层,退火温度再升高,样品表面 P 挥发非常严重;经 750°C、10 分钟退火的样品中残余损伤较上述要小,其厚度约为 1100 Å。GaAs 样品经退火后辐射损

伤基本消除,但在近表面区,快速热退火后的损伤消除较常规热退火好(如图6中谱c和d所示),这也是该方法有较高的电激活率的原因之一。如上所述,InP较GaAs材料易于产生辐射损伤,热退火后表面区留有较大的残余损伤层,这种残余损伤与图1中所示的n型夹层有一定的内在联系。

四、结 论

注入InP和GaAs中的Mg杂质在常规热退火过程中存在较大的再分布,在前者中主要向内扩散,后者中主要是外扩散;InP中发现的空穴分布带尾与材料中的Fe杂质有关;快速热退火比常规热退火有利于减小注入杂质的再分布,提高电激活率;采用共 P^+ 注入方法,注入两种材料中的Mg杂质在退火过程中的再分布明显减小,电激活率大大提高;相同注入条件下,InP材料中辐射损伤比GaAs中大得多,大剂量注入样品经高温退火后仍留有残余损伤,无法完全消除。

参 考 文 献

- [1] T. Inada, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6623 (1981).
- [2] M. V. Rao, *et al.*, *J. Electronic Materials*, **17**, 315(1988).
- [3] S.S. Gill and B. J. Sealy, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2590 (1986).
- [4] Shen Honglie, *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 951(1989).
- [5] A. N. M. M. Choudburg and C. A. Armiento, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 448(1987).
- [6] C. Blaauw, *et al.*, *J. Electronic Materials*, **18**, 567(1989).
- [7] 沈鸿烈等,固体电子学研究进展, **11**(2), 33(1991).

Investigation of Mg^+ Implantation into InP and GaAs

Shen Honglie, Yang Genqing, Zhou Zuyao, Xia Guanqun and Zou Shichang
(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

Abstract

The electrical properties and the behavior of radiation damage in Mg^+ implanted InP and GaAs have been studied. The results of Van der Pauw Hall measurements and electrochemical C-V measurements show that rapid thermal annealing is better than conventional furnace annealing for improving activation, and coimplantation of P^+ in conjunction with rapid thermal annealing could reduce the redistribution of the implanted Mg species, which would result in a greatly enhanced activation. The analysis of Rutherford backscattering spectroscopy channeling spectra shows that the damage produced by high dose implantation in InP is much larger than that in GaAs for the same radiation condition, and could not be wholly removed by thermal annealing even at high temperature.

PACC: 7280E, 6170T, 6180J