

注 Zn^+ -GaAs 的激光退火及 GaAs 欧姆接触的激光合金化*

弓继书 郑宝真 庄蔚华 徐仲英

(中国科学院半导体研究所)

提 要

本文研究了激光退火使离子注 Zn 的 GaAs 层获得高的表面浓度作 P^+ 层。所用的调 Q 红宝石激光器能量密度 $1\sim 1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 、脉宽 20ns。霍尔测量得到的表面空穴浓度达 $3.3\times 10^{19}\sim 8.7\times 10^{20}/\text{cm}^3$ ，红外等离子共振极小测量结果与之相符。电子衍射实验观察到注入无定形层经激光退火后再结晶的单晶衍射花样。

另外，也报道了用激光合金化在 N 型和 P 型体 GaAs 材料上制备欧姆接触的结果，所得到的比接触电阻比通常热合金化的比接触电阻略低，其表面形貌也比热合金化的好。

一、引 言

近年来报道了利用激光退火消除 GaAs 中离子注入引起的晶格损伤以提高注入杂质的电激活率，以及用激光合金化制备 N 型 GaAs 的欧姆接触^[1-4]。用激光处理半导体有其独特优点：处理时间极短，通常在 ns—ms 范围内。处理的环境简便，可以在空气中室温下完成。只对离子注入层退火而不影响衬底，利用聚焦的细微激光束扫描可使局部区域选择退火。利用激光合金化制备欧姆接触可以改善接触金属与 GaAs 之间沾润性和防止接触金属内扩散。

Zn 是 GaAs 中最重要的 P 型掺杂剂。结型同质结，单异质结 GaAs-GaAlAs 激光器及发光器件中都用 Zn 作为 P 型有源区的掺杂剂，双异质结(DH)激光器和发光管的顶盖层中掺 Zn 浓度直接影响到器件的欧姆接触和串联电阻，而小的串联电阻是器件获得长寿命的必要条件。曾经用注入 10^{16}cm^{-2} 的 Zn 离子以提高 DH 激光器 P 型顶盖层表面浓度的办法来降低串联电阻并获得好的 DH 器件性能^[5]，但一般离子注入后的高温热退火往往与前面的质子轰击等工艺的不耐热性相矛盾。所以我们试用激光退火的方法来获得离子注 Zn 层的高空穴浓度以改进工艺。

目前退火后得到的 Zn 的激活率较高，空穴浓度超过了 Zn 在 GaAs 中热平衡的固溶度，用霍尔效应和红外等离子共振反射极小测定了该高浓度值，并力求对这层高掺杂的 P 型 GaAs 的电学和光学性质有进一步的了解。

* 1980 年 1 月 4 日收到。

二、激光退火对 GaAs 中注 Zn 离子电激活的实验方法与结果

实验所用 GaAs 样品为晶向 [100] 掺 Cr 的半绝缘衬底, 在室温下偏离 [100] 8° 注 Zn 以减少沟道效应. 注入 Zn 离子的能量为 180 或 80 keV, 剂量为 10^{15} , 2×10^{15} 或 10^{16} cm^{-2} . 在 400°C 下用反应溅射在部分样品上淀积约 700 Å 厚的 Si_3N_4 作为激光退火之覆盖层. 另一部分样品是在 400°C 下利用硅烷热分解淀积 4000 Å PSG 加上 2000 Å SiO_2 用作热退火之覆盖层. 样品尺寸为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

激光器采用调 Q 红宝石脉冲激光器, 波长为 6943 Å, 脉冲宽度为 20 ns, 激光束斑直径为 $\sim 9 \text{ mm}$, 激光能量密度为 $0.8\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$. 热退火是在真空中 750°C 、12 分钟或 750°C 、15 分钟完成.

退火后用 HF 去除覆盖层, 再用 Cr、Au 形成欧姆接触, 以便进行电学测量.

用二次离子质谱 (SIMS) 测量了退火前注入杂质 Zn 的深度分布, 结果如图 1 所示. 所用样品的注入剂量为 $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 注入离子能量为 180 keV. 图 1 中 Zn 浓度按注入 Zn 杂质的总剂量定标. 由图 1 可看出注入离子分布在距离表面 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 的范围内.

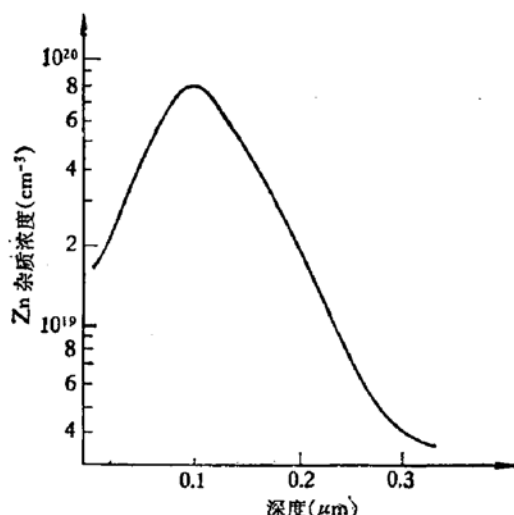
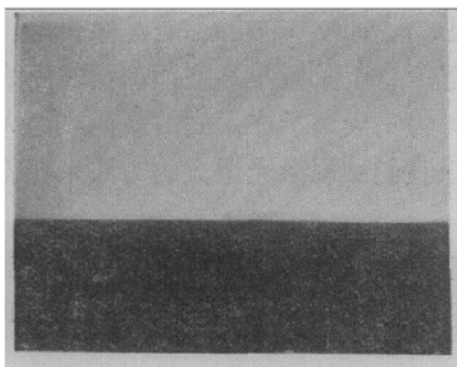


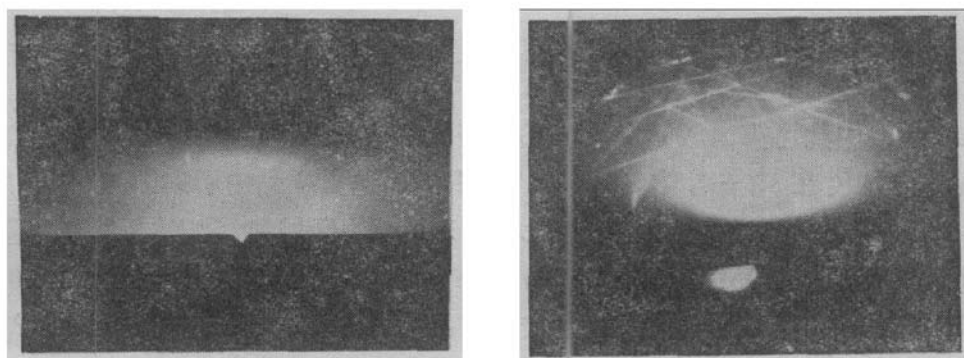
图 1 注 Zn^+ -GaAs (180 keV , $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$) 中 Zn 杂质分布图 (SIMS 测量结果)



照片 1 未经退火的注 Zn^+ -GaAs 电子衍射图. 说明注入层是无定形层

用高能电子衍射观察了样品在激光退火前后的结晶情况. 照片 1 是 180 keV , $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 的 Zn 离子注入 GaAs 后未经退火的电子衍射图, 照片模糊一片, 表明未退火的无定形层. 同类样品经能量密度为 $1\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$ 的激光脉冲辐照后注入的无定形层转变为单晶层, 电子衍射图呈现单晶衍射花样 (照片 2), 照片 2(b) 中还出现了菊池线, 说明已恢复到比较完整的单晶.

用 Van der Pauw 法测量了激光退火样品和热退火样品的霍尔系数和电阻率, 从而得到注 Zn 层的有效薄层空穴浓度 $(N_s)_{\text{eff}}$ 和有效迁移率 $(\mu)_{\text{eff}}$ [6]. 结果如表 1 所示. 可以看出激光退火



照片 2 激光退火后的单晶衍射花样

2(a) 激光功率密度 $1\text{J}/\text{cm}^2$; 2(b) 激光功率密度 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 表 1 注 Zn^+ -GaAs 激光退火的结果

样品号	注入条件		激 光 退 火			热 退 火			
	剂 量 cm^{-2}	能 量 keV	激光能量密 度 J/cm^2	$(N_s)_{\text{eff}}$ cm^{-2}	μ_{eff} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	温度 $^{\circ}\text{C}$	时间 分	$(N_s)_{\text{eff}}$ cm^{-2}	μ_{eff} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
1	1×10^{16}	180	1.2	2.4×10^{16}	4.1	750	12	3.0×10^{15}	43.1
2	2×10^{15}	180	1.2	4.9×10^{15}	13.0				
3	1×10^{15}	180	0.8	1.3×10^{15}	22.8	700	15	3.0×10^{14}	60.9
4			1.0	8.9×10^{14}	27.3				
5	2×10^{15}	80	0.8	3.2×10^{15}	5.8	750	12	2.3×10^{14}	60.2

后薄层空穴浓度比热退火样品高约一个数量级。根据所报道的 P-GaAs 的迁移率与空穴浓度的经验关系^[7-9], 在空穴浓度低于 $10^{20}/\text{cm}^3$ 时, 我们激光退火样品的迁移率比经验值低约一半 (见图 2)。一般说来, 到目前为止激光退火后迁移率都比体材料低, 这是有待进一步研究的。

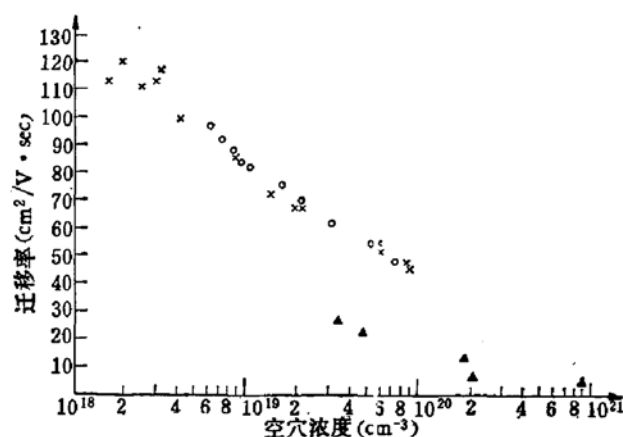


图 2 P 型 GaAs 空穴迁移率与浓度的关系

x C. H. Gooch o J. W. Philbrick et al., ▲ 本工作(激光退火后)

又从红外等离子反射光谱测量了同类样品激光退火及热退火后表面注入层的载流子浓度。所用仪器波长范围从 1 至 $15\mu\text{m}$ 。图 3 示出激光退火样品的典型红外反射谱, 图中

λ_p 表示等离子共振极小值的位置。根据已报道的极小值决定浓度的校正曲线, 有下述关系^[9]

$$\text{空穴浓度 } P = 1.577 \times 10^{21} \lambda_p^{-1.8835} / \text{cm}^3$$

(λ_p 以 μm 计)。由此可算出激光退火样品的表面空穴浓度。退火条件和测量结果示于表 2, 表面空穴浓度在 $3.6\text{--}7.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 范围。热退火样品由于表面浓度低, 用反射光谱测不出极小值 (估计极小值出现在波长大于 $15\mu\text{m}$ 的区域)。为了同霍尔测量结果比较, 根据实测激光退火样品结深 (对 180 和 80keV 注入能量, 结深分别约为 2700 和 1600 $\text{\AA}$), 从表 1 推算出激光退火样品表面空穴浓度约为 $3.3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 至 $8.7 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 说明用电学方法与光学方法测量结果基本一致。

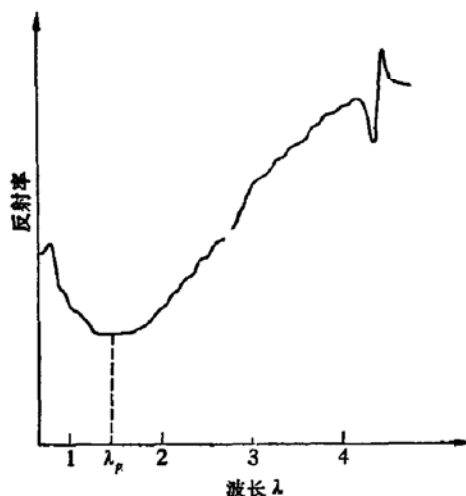


图 3 红外反射光谱。从等离子反射极小测样品表面浓度

表 2 激光退火样品表面浓度的红外反射光谱测量结果

样品号	注入剂量 cm^{-2}	注入能量 keV	激光能量密度 J/cm^2	λ_p μm	空穴浓度 cm^{-3}
6	1×10^{16}	180	1.2	2.2	3.6×10^{20}
7	1×10^{16}	180	1.0	1.5	7.5×10^{20}
8	2×10^{15}	180	0.8	1.6	6.6×10^{20}
5	1×10^{15}	80	0.8	2.0	4.0×10^{20}

三、用激光辐照合金化制备 GaAs 材料欧姆接触的方法与结果

实验所用样品为 P 型 GaAs (掺 Zn) 和 N 型 GaAs (掺 Sn、Si 和 Te) 的体单晶材料。P 型接触金属用 Cr, Au, N 型接触金属用 Au-Ge-Ni。接触图形为位于一直线上的四个 $\phi 100\mu\text{m}$ 的圆点, 点间距离为 1mm, 离边界距离大于 1mm, 以供测量探针之用。蒸发电极前先将部分样品在 400°C 下淀积 $1500 \text{\AA}$ PSG 和 $500 \text{\AA}$ SiO_2 , 光刻出电极孔。其余样品则直接蒸发接触金属。光刻好电极图形后把部分样品用激光辐照合金化, 部分样品用通常的热合金化以形成欧姆接触。

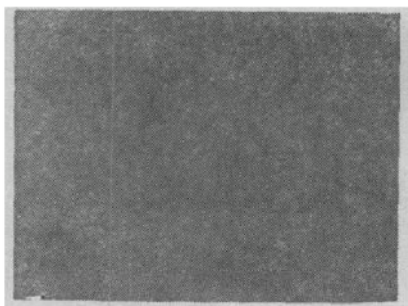
所用激光器和条件同前。热合金在扩散炉中 H_2 气氛下完成。P 型 GaAs 接触的热合

金温度为 $\sim 480^\circ\text{C}$, N 型为 $\sim 430^\circ\text{C}$, 时间均为一分钟。

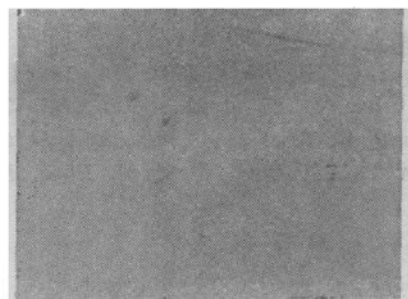
表 3 激光合金化和热合金化制备 GaAs 欧姆接触的比较

样品号	导电类型	杂质	杂质浓度 cm^{-3}	激光合金化			热合金化		
				激光能量密度 J/cm^2	有无 PSG- SiO_2 覆盖层	比接触电阻 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	温度 $^\circ\text{C}$	时间 分	比接触电阻 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
P1	P	Zn	$1-4 \times 10^{19}$	1.2	无	2.9×10^{-5}	480	1	3.8×10^{-5}
P2	P	Zn	1×10^{19}	0.8	无	4.5×10^{-5}			
N1	N	Sn	$1-2 \times 10^{17}$	1.0	无	3.2×10^{-5}	430	1	4.6×10^{-5}
N2				0.8	有	4.2×10^{-5}			
N3	N	Si	1×10^{18}	1.0	无	3.3×10^{-5}	430	1	4.7×10^{-5}
N4					有	2.9×10^{-5}			
N5	N	Te	3×10^{16}	1.2	有	2.2×10^{-4}	430	1	3.8×10^{-4}

用电位探针法测量各种样品的比接触电阻, 结果示于表 3。激光合金化的比接触电阻均比热合金化的低, 表面形貌比热合金的好。照片 3 是用激光能量密度为 $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ 的激光辐照形成 N-GaAs 欧姆接触的形貌相, 光滑细洁。而热合金的接触往往出现几微米大小的金属球 (照片 4)。



照片 3 N-GaAs 蒸发 AuGeNi 合金,
 $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ 激光合金化后的表面形貌相 ($\times 3000$)



照片 4 N-GaAs 蒸发 AuGeNi 热合金
化后的表面形貌相 ($\times 3000$)

四、问题讨论

用激光退火注 Zn 的 GaAs 样品, 得到的平均空穴浓度高达 $3.3 \times 10^{19} - 8.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 这样高的浓度对器件的设计和制造是很有用的。由于离子注入样品退火后注入层载流子浓度和迁移率都是随深度分布的函数, 本文中用测量霍尔效应和电阻率所得到的注入层空穴浓度和迁移率是 P 和 μ 的加权平均值或有效值, 在迁移率的剖面变化不十分大的情况下, 可以认为这就是我们所要测量的空穴浓度和迁移率。假定注入杂质全部被激活, 从表 1 中测得的平均空穴浓度与注入剂量可以近似算出杂质利用系数为 0.9—2.4。这种杂质利用系数超过 1 的反常现象在注 B 的硅激光退火中曾出现过^[10], 在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 注 Zn 的热退火中也曾得到过 300% 的激活率^[11], 原因还不清楚, 有待进一步研究。

五、结 论

1. 在 GaAs 激光器中通常用扩 Zn 制备 P⁺ 层以便获得低欧姆接触, 若扩散控制不当就有可能影响到有源层, 使激光器失效。用激光退火 GaAs 注 Zn 样品形成 P⁺ 层则无此弊病, 而且表面浓度高达 3.3×10^{19} — $8.7 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 易形成欧姆接触。

2. 用激光合金化制备 N 型和 P 型 GaAs 材料低欧姆接触是成功的, 这种方法还可以用于 GaAs 超高频场效应管等其它器件。目前制备 GaAs 激光器的 P 面接触时, 常用合金化温度约 480°C, 比 Cr-Au 低共熔点高几十度, 很可能使 Au 进入有源层导致激光器失效。而激光合金化只在表面极薄层, 而且时间短, Au 不大可能进入有源层, 所得到的比接触电阻比热合金化的略低, 在非电极部分无保护膜的情况下也可得到好的表面形貌。

本工作得到中国科学院物理研究所、北京师范大学、1411 所及中国科学院半导体研究所理化室大力协助。王万年同志作了大量霍尔测试, 谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Kular, S. S. et al., *Electronic Letters*, **14**, 85(1978).
- [2] Sealy, B. J. et al., *Electronic Letters*, **14**, 720(1978).
- [3] Barnes, P. A., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 965(1978).
- [4] Gold, R. B., et al., *Laser-Solid Interactions and Laser Processing 1978 AIP Conference Proceedings*; Eckhande, G. Anderson, C. L. et al., 同前。
- [5] 半导体所双异质结激光器研究组, 1976 年研究报告。
- [6] Baron, R. et al., *J. Appl. Phys.*, **40**, 3702(1969).
- [7] 古寺, 电气学会志, **90**, 793(昭 45).
- [8] Gooch, C. H., *Phys. Lett.*, **14**, 183(1965).
- [9] Phibrick, J. W. et al., *Solid State Technology*, **16**, 4, 66(1973).
- [10] Young, R. T. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 139(1978).
- [11] Itoh T. and Oana Y. *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 320(1974).

LASER ANNEALING OF Zn-IMPLANTED GaAs AND LASER ALLOYING OF OHMIC CONTACTS ON GaAs

Gong Jishu, Zheng Baozhen, Zhuang Weihua and Xu Zongying

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The laser annealing of Zn-implanted GaAs with a Q-switched ruby laser delivering a 20 ns pulse of radiation with an energy density of $1\text{--}1.5\text{ J/cm}^2$ is described. Hall measurements indicate that a sheet hole concentration of $3.3\times 10^{19}\text{--}8.7\times 10^{20}/\text{cm}^2$ is obtained. This is consistent with the result obtained from Infrared Plasma Resonance. Electron diffraction investigations show that during laser annealing, the amorphous layer completely recrystallizes. An ideal diffraction pattern of single crystal has been observed.

Laser alloying of Ohmic contacts on both n-type and p-type bulk GaAs is also reported. As compared with conventional alloying, a lower specific contact resistance and a better morphology are obtained.