

GaAs 中 Si⁺ 注入的 X 射线双晶衍射研究*

朱南昌 陈京一 李润身 许顺生 夏冠群 胡素英

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

1991年1月19日收到

本文用 X 射线双晶衍射术, 结合摇摆曲线的计算机模拟和电学测量, 研究了 180keV Si⁺ 注入 GaAs(100) 样品及其退火过程中的结构变化。结果表明, 注入态时 Si 原子基本上处在基体中的间隙位上, 使点阵产生膨胀, 在退火过程中逐渐进入替代位, 但这一替代过程进行得并不彻底。当剂量高于 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 时, 注入态就显著地产生了间隙 Si 原子进入替代位的过程。当剂量达到 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 时, 经 800°C 0.5 小时的炉退火仍然不能消除离子注入所引起的损伤和应变, 大量 Si 原子留在间隙位上, 使激活率难以提高。分析表明, 空位和应力在 Si 原子从间隙位到替代位的过程中起了很大的作用, 是 GaAs 中 Si 离子注入产生饱和现象的主要原因。

PACC: 6110, 8140, 6865, 6170T

一、引 言

GaAs 中的 Si 离子注入被广泛应用于 MESFET 及其集成电路的制作^[1]。对低剂量 Si⁺ 注入的研究表明, 离子注入在衬底中形成了损伤层^[2], 其点阵产生了垂直于表面的应变 ϵ^{\perp} ^[3-4], 并且与 Ge、Si 单晶中的离子注入相似, 注入态时损伤层应变的分布与注入能量沉积曲线成线性关系^[5]:
$$\epsilon^{\perp}(x) = K\phi F_D(x) \quad (1)$$
 式中 ϕ 为注入剂量, $F_D(x)$ 为单个人射离子在深度 x 处的单位长度沉积能, K 是常数为 $(5 \pm 1) \times 10^{-2} \text{\AA}^3/\text{eV}$ 。但当剂量大于 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 时, 这一线性关系被破坏, 并出现了饱和状态^[2,6], 注入损伤难以经退火消除, 激活率和载流子浓度难以提高。大量研究表明, 不同剂量和能量的注入样品所需要的退火处理是不同的。如快速退火虽然有许多优点, 但仍然需要准确地控制其退火温度和时间, 才能比较有效地提高激活率^[7]。对 GaAs 中 Si⁺ 注入的这些问题至今了解得还不够清楚。X 射线双晶衍射是研究离子注入样品的有力工具^[8-10]。本文用 X 射线双晶衍射术, 结合计算机模拟和电学测量, 分析了剂量在 $5 \times 10^{12} - 1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 之间的 Si⁺ 注入 GaAs 样品及其退火过程中应变的变化, 并进一步分析了注入 Si 原子在占位转化过程中的影响和性质。

二、实 验

注入样品为 LEC 生长的 GaAs(100) 晶片, 迁移率在 $3300 - 5900 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 之

* 中国科学院上海冶金所离子束开放实验室及青年基金资助课题。

间,位错密度约为 $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$, 室温电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. 样品在注入前经化学抛光、并在腐蚀液中腐蚀以去除损伤层. 注入方式是非沟道的, 并保持束流低于 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 以减少注入过程中的样品升温. $^{29}\text{Si}^+$ 的注入能量为 180 keV, 剂量分别为 5×10^{12} , 1×10^{13} , 1×10^{14} 和 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. 注入样品切割成数片, 在不同的温度退火 30 分钟, 以比较退火温度的作用. 退火采用无套封装接触并加 As 压保护的方法. 退火温度分别为 400、600、700 和 800°C.

X 射线双晶衍射采用 $(n, -n)$ 排列, 第一晶体为 Ge(100), 由于 Ge 与 GaAs 之间的结构极为接近, 可忽略色散作用. 辐射源为 Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射, 波长 $\lambda = 0.154051 \text{nm}$. 用计算机控制系统记录了样品晶体 GaAs(400) Bragg 衍射附近的摇摆曲线. 由 Vander Pauw 和 C-V 法测量了薄层载流子浓度、激活率和载流子分布.

三、结果与讨论

A. 注入态

高能离子在注入过程中与基体原子发生级联碰撞, 使原来处在点阵位置上的原子产生位移而形成注入损伤层. 在 GaAs 中这些注入缺陷包括空位、各种间隙原子和反位缺陷、位错等. 在注入过程中, 注入原子和一些碰撞后偏离原来位置较大的原子一般处在间隙位置, 使点阵膨胀. 如图 1 所示为注入样品的 (400) 摇摆曲线, 由 GaAs(400) 衬底峰和小角侧的一系列干涉峰和一个较高的损伤层主峰组成, 其中损伤层主峰离衬底峰的距离最远, 其角间距为 $\Delta\theta_{\text{max}}$, 由下式可估计出注入所引起的损伤层平均应变 $\epsilon_{\text{av}}^{\perp}$ 的大小,

$$\Delta\theta_{\text{max}} = -\epsilon_{\text{av}}^{\perp} \cdot \tan\theta_B \tag{2}$$

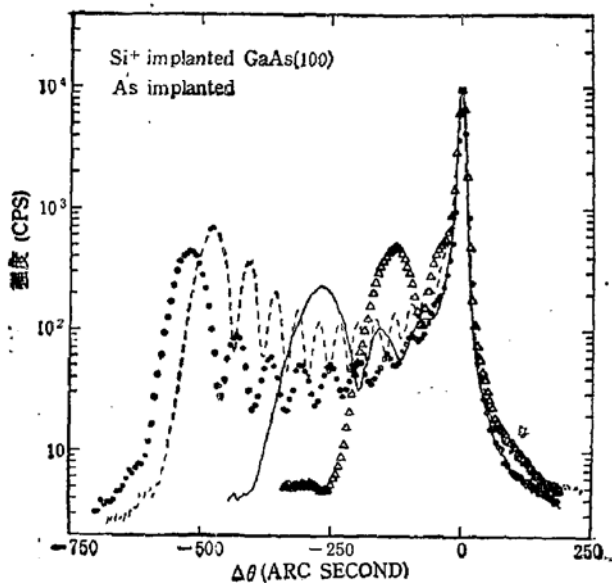


图 1 注入态时样品的双晶摇摆曲线. 剂量分别为 $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ($\Delta\Delta\Delta$); $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ (—); $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (···) 和 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (---)

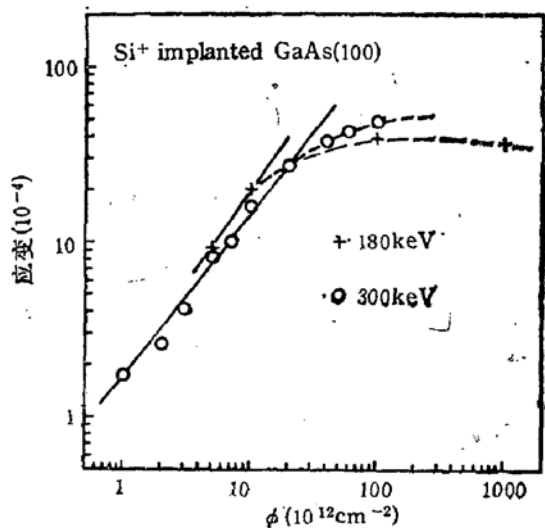


图 2 注入层平均应变与注入剂量的关系. 圆点 (○○○) 的注入能量为 300 keV, 取自文献 [6]

式中 θ_B 为 GaAs (400) 的 Bragg 衍射角. 由(2)式估算的应变示于图 2. 从图可见, 当剂量超过某一临界剂量时, ϵ_{\perp}^{\perp} 与剂量 ϕ 之间将不成线性关系, 并呈饱和趋势. 对 300 keV 的 Si⁺ 注入^[2], 这一临界剂量为 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 而对 180keV 的注入能量, 这一剂量还要小一些. 在达到饱和前, 随着注入剂量的增加, 进入间隙位的原子也愈多, 产生的应变和损伤仍不断增加.

图 1 中分布于损伤层主峰与衬底峰之间的小峰是由注入离子所导致的高斯型应变分布决定的. 如果注入离子所产生的点阵畸变均匀地分布在样品表面下 $0-\Delta x$ 的范围内, 则其干涉小峰将均匀地分布在损伤层主峰的左右两侧, 如图 3 所示. 对于对称 Bragg 衍射, 干涉小峰之间的角间距 $\Delta\theta_p$ 与 Δx 有下式的关系:

$$\Delta\theta_p = \lambda / (2 \cdot \Delta x \cdot \cos\theta_B). \quad (3)$$

如果畸变均匀地分布在 $x-x+\Delta x$ 的范围内, 则摇摆曲线将有所变化, 表现在干涉小峰的不对称甚至分裂, 如图 3 中的实线所示, 但其干涉峰之间的角距离 $\Delta\theta_p$ 不变. 注入样品的实际畸变分布在它们于两者之间, 如图 4 所示, 低能和重离子的注入接近于 (a), 而高能和轻离子的注入更接近于 (b). 因此由(3)式可估计出注入离子分布的歧离情况. 180 keV Si⁺ 注入 GaAs 引起的应变分布类似于图 4 中的 (a). 由图 1 的摇摆曲线可知, 随着注入剂量的提高, $\Delta\theta_p$ 减小, Δx 增大, 即注入层应变分布的歧离增大, 这一结果与模拟得到的应变分布曲线相一致. 如图 5 为注入态样品的应变分布曲线. 典型的摇摆曲线模拟结果如图 6 所示, 理论曲线与实验曲线能很好地吻合. 由图 5 看出, 应变分布接近于图 4 中低能注入情形, 与离子注入的能量沉积曲线及退火后载流子浓度分布曲线是一致的^[11], 因此应变分布曲线基本上反映了注入离子的分布, 并且大多数注入离子是处在间隙位的.

考虑到注入层中 Si 原子的浓度远小于基体原子的浓度, 因此可忽略间隙原子之间以及间隙原子与替代原子之间的相互作用, 同时不考虑其它类型间隙原子及空位对应变

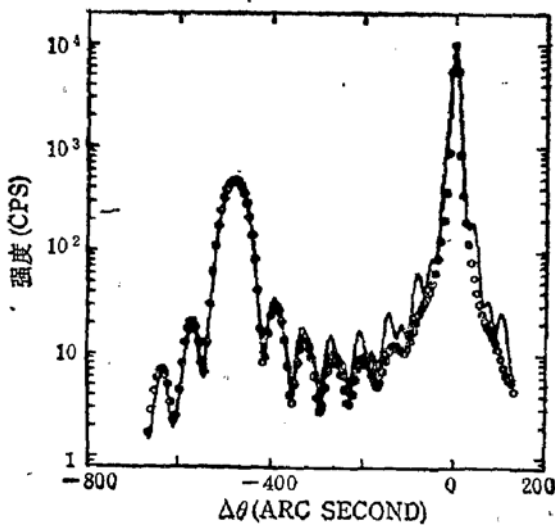


图 3 理想状态下的摇摆曲线. 圆点(○ ○ ○)对应于图 4 中的 (a), 实线(—)对应于图 4 中的 (b), 应变分布均为矩形分布

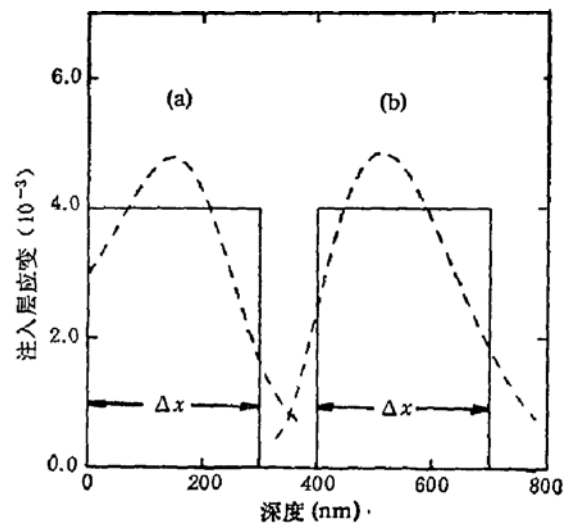


图 4 注入层的应变分布示意图 (a) 为低能注入 (b) 为高能注入, 矩形分布为理想分布, 虚线为实际的高斯型分布

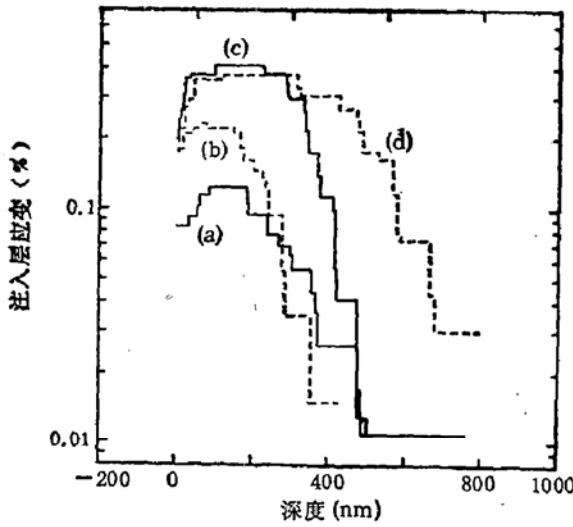


图 5 180 keV Si⁺ 注入 GaAs(100) 后的注入层应变分布
(a) $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ (b) $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$
(c) $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (d) $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$

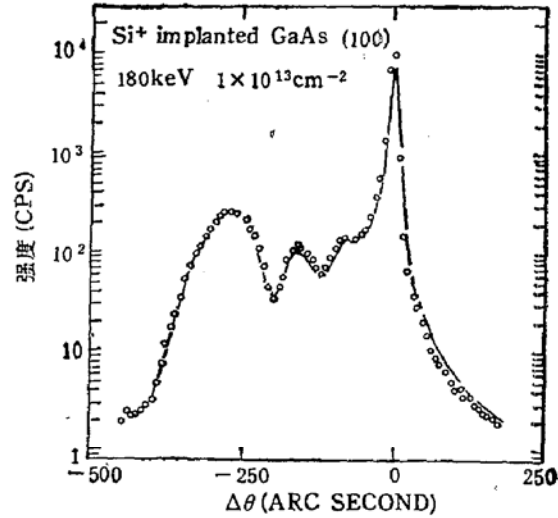


图 6 典型的 X 射线双晶摇摆曲线模拟结果
实线为理论曲线, 圈点为实验曲线

的影响,在 GaAs 中注入离子后有:

$$V_i = V_c(1 + K_{int} \cdot n_i \cdot V_c/8). \tag{4}$$

V_i 为注入层内的单胞体积, V_c 为衬底的单胞体积, n_i 为注入层中间隙原子的浓度, 以每单位体积内的间隙原子数表示, K_{int} 为常数, 与间隙原子的种类, 间隙位置及 GaAs 的结合力有关. 由于 n_i 的相对值很小, 因此

$$a_i = \sqrt[3]{V_i} \approx a^0(1 + K_{int} \cdot n_i \cdot V_c/24). \tag{5}$$

式中 a_i 为注入层的点阵常数、 a^0 为衬底的点阵常数. 由于平行于表面的应变受衬底的约束而约等于零^[2,3], 因此由四方畸变原则

$$\epsilon_i^{\perp}(x) = K_i \cdot n_i(x). \tag{6}$$

式中 $K_i = \frac{K_{int} \cdot \nu \cdot V_c}{12 \cdot (1 - \nu)} > 0$, ν 为 GaAs(100) 的泊松比. 对替代型原子, 考虑到 Ga 和 As 原子的差别不大, 可认为 Si 替代 Ga 和替代 As 产生一样大小的畸变, 则同样地有

$$\epsilon_i^{\perp}(x) = K_s \cdot n_s(x). \tag{7}$$

式中 K_s 为替代型 Si 所产生畸变的常数, 在 Si 替代 GaAs 时, $K_s < 0$, n_s 为替代型 Si 原子的浓度. 因此总的应变分布为:

$$\epsilon^{\perp}(x) = K_i \cdot n_i(x) + K_s \cdot n_s(x). \tag{8}$$

应变分布可通过模拟摇摆曲线得到, 因此只要知道 Si 原子的一种类型的分布, 通过上式就可以求知另一种分布.

由 (8) 式可知, ϵ_{\perp} 与应剂量之间线性关系的破坏与部分 Si 原子从间隙位消失有关. 注入态时的电导率测试表明样品不再是高阻的, 说明部分 Si 原子已占据了 Ga 位, 这一现象在高剂量注入时更为明显. 注入 Si 离子从间隙位到替代位的转化过程是一个系

统 Gibbs 自由能下降的过程,而通常这一转化需要克服一定的势垒,一般可升高温度靠温度热涨落来完成。GaAs 中 Si⁺ 注入后在注入态、室温下就发生间隙位到替代位的转化可以从两方面来考虑其原因。首先是这一转化势垒的下降,其次是另有一种额外的驱动力在促使这一转化过程。

势垒的高低与 GaAs 中晶格原子之间结合力的强弱有关,结合得愈牢,势垒就愈高。由于注入过程中晶格产生了畸变,并且产生了大量的空位和反位等缺陷,它们对势垒的影响是复杂的,但总的来说这些缺陷的存在使晶格的能量上升,使晶格呈不稳定态,降低了 Si 原子从间隙位到替代位的势垒。另一方面应力场的存在是促使这一转化的驱动力。可以这样假设,当注入剂量增加时,注入间隙原子与注入空位数也随着增加,间隙原子产生的大应力场使间隙 Si 原子处在不稳定的能量状态,当应力超过某一临界值后,在室温的热涨落下, Si 原子极易从间隙位进入邻近的 Ga 或 As 的空位,或者直接替代 Ga 和 As 而进入替代位。由于 Si 原子的共价半径比 Ga 和 As 都小,处在替代位的 Si 原子使周围产生点阵收缩,抵消了一部分 Si 间隙原子产生的张应力而局部弛豫,使总应力和系统自由能下降。在注入剂量较小时,应力场还不足以驱动 Si 原子从间隙位到替代位的转化。

化合物半导体中的这一注入饱和现象与注入离子的类型也有关系。B. M. Paine 等人研究了 GaAs 中 Ne、Si 和 Te 的注入特性^[6],发现 Ne 和 Si 均出现饱和现象,而 Te 注入时虽然应变与剂量逐步偏离了线性关系,但到非晶态剂量时也没有出现饱和状态。根据上面的分析可以认为,由于 Te 原子具有较 Ga 和 As 都大得多的共价半径,在替代 Ga 或 As 时虽然比间隙位应变有所下降,但仍为张应变,因此不可能产生饱和现象,部分 Te 原子从间隙位到替代位使应变与剂量偏离了线性关系,而 Ne 与 Si 一样,并且 Ne 从间隙位到替代位时释放的张应力比 Si 原子还大,因此出现饱和现象。

值得注意的是空位在这一转化过程中也可能起着较为重要的作用。很显然,间隙 Si

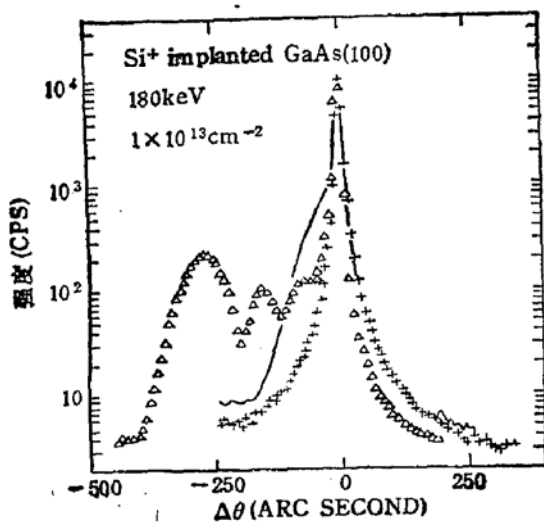


图7 摇摆曲线随退火温度的变化。
△△△ 为注入态, —— 为 400°C,
30 min; +++ 为 600°C, 30 min

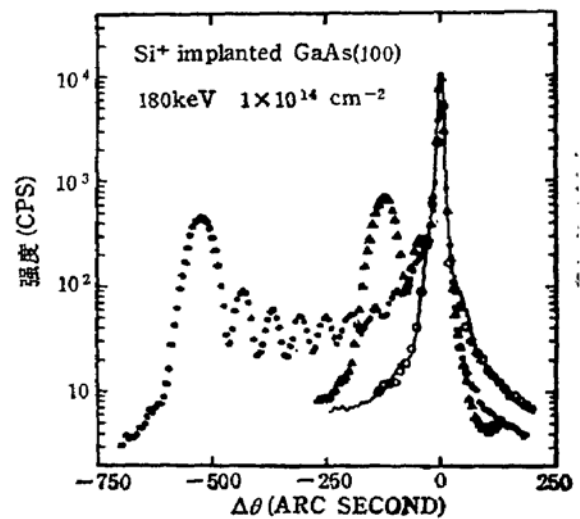


图8 摇摆曲线随退火温度的变化。
●●● 注入态; △△△ 400°C, 30 min;
○○○ 600°C, 30 min; —— 800°C,
30 min

原子进入 Ga 空位或 As 空位要比直接替代点阵上的 Ga 或 As 原子要容易得多。Christel 等人研究了 Si^+ 注入 GaAs 的空位分布^[12], 发现在表层空位浓度很高, 向内逐步减小。在低能注入时这一分布与注入离子比较接近, 因此比高能注入更容易产生注入态 Si 原子间隙位到替代位的转化。如 180keV 的临界注入剂量为 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, 而 300 keV 时, 则为 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ [2], 对 MeV 能量的注入也呈现这一规律^[13]。同时, 注入元素与 Ga 和 As 之间的化学亲和力也可能与这一转化有一定的关系, 有待进一步的研究。

B. 退火态

注入样品经 400—800°C 30 分钟的炉退火后, 摇摆曲线发生了很大的变化。如图 7、8、9 分别为不同注入剂量样品经不同退火温度退火后的摇摆曲线。

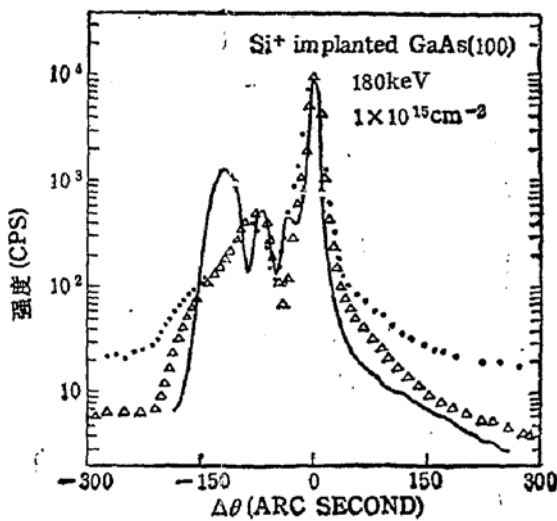


图 9 摇摆曲线随退火温度的变化。
—400°C, 30min $\Delta\Delta\Delta$ 600°C, 30min;
... 800°C, 30min

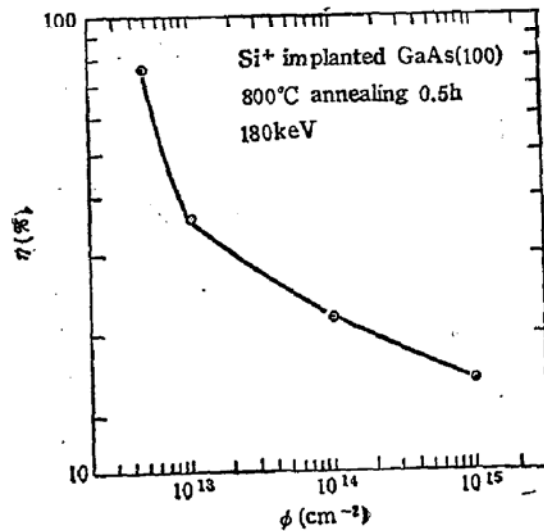


图 10 样品经 800°C 退火后的激活率随剂量变化曲线

在低剂量注入时 ($5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$), 当退火温度上升到 400°C 时, 注入层中的宏观应力就消失了。对较高的剂量, 这一温度为 600°C, 而对 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 剂量的注入, 经 800°C 退火后也不能消除注入层的应力。然而对不同的注入剂量有一个共同点, 高于 600°C 退火后的摇摆曲线与 600°C 退火后的摇摆曲线没有很大的差别。这说明 Si 原子从间隙位到替代位的转化过程在 600°C 已基本完成, 更高的退火温度并不能促使这一转化过程, 在 Si^+ 注入 GaAs 的样品中, 应变的消除并不代表注入 Si 原子已全部进入了替代位, 从图 10 可见, 经 800°C 退火后的激活率均没有达到 100%, 且随着注入剂量的增加而减小, 这说明仍有部分 Si 原子处在间隙位上、或者有部分 Si 原子替代了 As 位。如果把注入 Si 原子简单地分成三份, 即间隙位、替代 Ga 位和替代 As 位的成份分别为 $x\%$, $y\%$ 和 $z\%$, 忽略在位错等缺陷上的 Si 原子, 则

$$\begin{cases} x + y + z = 1 \\ y - z = \eta \end{cases} \quad (9)$$

η 为激活率。由于替代式原子产生压应变, 100% 的替代 Si 原子会使注入层产生压应变, 但在 800°C 退火后并没有这一应变的存在。由(8)式可知仍有部分间隙原子存在并抵

消了应变,使 $K_i \cdot n_i(x) + K_j \cdot n_j(x) = 0$, 即表明、间隙原子多的地方替代原子也多,由上式即可求得 n_i/n_j 的值、即 $x/(y+z)$ 的值,由此可得到 x, y, z 的值。另外 600°C 以后摇摆曲线基本保持 $\varepsilon^{\pm}(x) = 0$ 的状态,说明应力消失后 Si 原子不再从间隙位到替代位转化,因此应力确实起着驱动力的作用。

K. S. Seo 和 H. Kanber 等人^[14,17]研究了 Si⁺注入 GaAs 后的快速退火行为,注意到快速退火比炉退火更能有效地提高其激活率。这是因为炉退火时其升温较慢,在达到 Si 原子从间隙位到空位的激活温度前,空位就被损伤层 Ga 或 As 原子填充而消失,使 Si 原子难以进行间隙位到替代位的转化。而在快速退火时,升温速度足够快, Si 原子可以通过来不及消失的空位进行增强扩散而到达替代位。从激活的 Si 原子的分布来看并没有分布上明显的宽化^[13],说明 Si 原子在缺少空位的情况下是很难扩散的。

四、结 论

上述的分析表明, X 射线双晶衍射及其摇摆曲线的模拟,结合其它手段如电学测量等可以较仔细地研究离子注入的行为及其退火过程中的变化。对 GaAs 中 180 keV Si⁺注入的研究表明,在低剂量注入时,注入原子基本上处于间隙位置,其产生的张应变 ε_{\pm}^{\pm} 正比于注入剂量。在退火过程中可以消除注入损伤并使注入层无应变,但注入 Si 原子并没有完全进入 Ga 位,部分仍留在间隙位上,部分替代了 As 位。在较大剂量注入时,注入层应变 ε_{\pm}^{\pm} 不再与剂量成线性关系,并随剂量的增大而呈饱和趋势,这是由于大量间隙原子和空位的存在,使张应力增加并促使间隙 Si 原子从间隙位转化到替代位。这一转化使间隙 Si 原子从不稳定能量状态变化到较稳定状态,系统能量下降,张应变减小。在退火到 800°C 时仍有大量 Si 处在间隙位,对 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 注入,注入层的应变也难以消除。分析表明, GaAs 中 Si⁺注入并激活的过程是复杂的, Si 原子激活需要克服一个势垒,势垒的高低与空位的多少也有很大的关系,空位增多,势垒下降。另一方面 Si 原子间隙位产生的张应力和替代位产生的压应力在转化过程中起了驱动力的作用。在炉退火过程中空位先于 Si 进入替代位而消失也导致了激活率的难以提高。此外通过双晶摇摆曲线的模拟,可以得到应变的分布,并进一步得到注入层 Si 原子的组成和变化。定量的分析还有待于进一步的工作。

参 考 文 献

- [1] H. Kohzu, M. Kuzuhara and Y. Takayama, *J. Appl. Phys.*, 54(9), 4998(1983).
- [2] V. S. Speriosu, B. M. Paine, M-A. Nicolet, and H. L. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, 40(7), 604(1982).
- [3] C. R. Wie, T. Vreeland, Jr., and T. A. Tombrello, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 35, 305(1985).
- [4] M. V. Prilepskii, I. M. Sukhodreva and L. D. Cheryukanova, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 27, 384(1982).
- [5] B. M. Paine, N. N. Hurvitz and V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, 61(4), 1335(1987).
- [6] B. M. Paine and V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, 62(5), 1704(1987).
- [7] H. Kanber, R. J. Cipolli, W. B. Henderson and J. M. Whelan, *J. Appl. Phys.*, 57(10), 4732(1985).
- [8] V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, 52(10), 6094(1981).
- [9] C. R. Wie, T. A. Tombrello and T. Vreeland, Jr., *J. Appl. Phys.*, 59(11), 3743(1986).
- [10] 朱南昌,李润身,陈京一,许顺生,物理学报,39(5),770(1990).
- [11] Guanqun Xia, Jingyi Chen, Nanchang Zhu and Suying Hu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 208, 131(1991).

- [12] L. A. Christel and J. F. Gibbons, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5050 (1981).
[13] C. R. Wie, T. A. Lombrello and T. Vreeland, Jr., *Phys. Rev.*, **B33**, 4083(1986).
[14] K. S. Seo, S. Dhar and P. K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 500(1985).

X-ray Double Crystal Diffraction Study of Si⁺ Implanted GaAs

Zhu Nanchang, Chen Jingyi Li Runshen, S. S. Hsu,
Xia Guanqun and Hu Suying

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050, China)

Abstract

The 180keV Si⁺ implanted and annealed GaAs(100) wafers are investigated by X-ray double crystal diffraction(DCD), accompanied by measuring the electrical properties and simulating the double-crystal rocking curves (RCs). The results show that the implanted Si atoms are generally at the interstitial sites to expand the crystal lattice while implanting, and then transferred to the substitutional sites after annealing, but this transfer can not completely finish. It is obviously that the Si atoms have transferred from interstitial sites to substitutional sites while implanting at a high dose of more than $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$. Though the specimen are annealed at 800°C for 30 minutes, the implantation induced crystal lattice damage and strain still remain at the dose of $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, that is a great number of silicon atoms are still at interstitial sites, and the activation efficiency can not be arised. Further analyses show that the holes and the strain in the implanted layer play a main role to transfer interstitial silicon atoms to the substitutional sites, and induce strain saturation effect during implantation.

PACC: 6110, 8140, 6865, 6170T