

离子注入及退火对 GaAs/Si 晶体完整性影响的研究

肖光明* 殷士端 张敬平 范隰文

(中国科学院半导体所,北京)

刘家瑞 丁爱菊 周均铭 朱沛然

(中国科学院物理所,北京)

1990年1月18日收到

本文用 4.2MeV ^7Li 离子卢瑟福背散射沟道技术研究了 Si 上外延 GaAs 膜在 MeV Si 离子注入及红外瞬态退火后的再生长过程。实验表明,离子注入可使 GaAs 外延膜内形成一无序网络,当注入剂量低于某一阈值时,850°C,15 秒退火后,损伤区可完全再结晶,再结晶后的 GaAs 层的晶体质量特别在界面区有很大的改善;当剂量超过该阈值时,出现部分再结晶。激光 Raman 实验也表明,经过处理后的 GaAs 层 Raman 谱 TO/LO 声子的比率比原生长的样品有很大的降低。

主题词 离子注入,瞬态退火,卢瑟福背散射沟道

一、引言

Si 上异质外延 GaAs 材料(以下称 GaAs/Si) 在半导体光电器件及大规模集成电路中有许多潜在的应用^[1]。它把 GaAs 的光和高速性能与 Si 的大面积、高机械强度、低成本及成熟的工艺技术结合在一起,并且实现了一块芯片上的光电集成。另外, Si 上 GaAs 可做成高效率、低成本的太阳能电池,及其他光电器件(如 LED、FET 等)。但是由于 GaAs 与 Si 之间存在 4.1% 的晶格失配和严重的热失配(GaAs 的热膨胀系数为 $6.86 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, Si 的为 $2.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 以及极性/非极性生长中必然存在的反相畴(anti-phase domain)^[2], 目前 Si 上 MBE 和 MOCVD 生长的 GaAs 膜的质量较差,限制了其广泛的应用,人们分别从工艺上和生长后的处理以寻求改善 GaAs 外延层质量的方法^[3-5]。

本文中,我们研究了 Si 离子注入 GaAs/Si 的退火再结晶过程,为改善 GaAs 外延膜的晶体质量提供物理依据。离子注入过程中,高能离子由靶表面进入体内的路径中,离子在表面层具有比较高的能量,所以电子阻止起主导作用,它只损失掉离子的能量,而不改变离子的方向,因此不引起晶格损伤;当离子逐渐损失掉其自身的能量进入到较深的体

* 现在地址:中国科学院高能物理所同步辐射室。

内后,核阻止才有较大的碰撞截面而占据主导地位^[6]。核阻止引起入射离子大角度的散射和原子核本身的反冲,从而产生损伤。因此选择合适的能量,离子注入可以在使 GaAs 膜内高缺陷密度的界面区域无序化的同时,表面层仍保持较好的晶体完整性。退火过程中,表面晶体较完整的这一层便作为籽晶向体内外延生长,从而获得较好质量的再结晶层。

二、实 验

本实验中,样品为偏向[011]方向 3—4° 的 Si(100) 衬底上分子束外延的 GaAs 膜,膜厚为 0.9—2 μm 。高能离子注入是在 2 \times 1.7MV 的串列加速器上实现的,采用室温下 Si 离子注入,束流密度控制在 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下,以减小注入引起的自退火效应。离子能量选择根据 TRIM^[7] 程序模拟,使损伤峰落在 GaAs 膜内靠近 GaAs/Si 界面的区域。为获得一个较宽区域的均匀损伤层,我们还采用了多能量注入。注入离子的剂量在 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 到 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 之间。退火采用氩气氛下石墨加热的红外瞬态退火,退火条件均为 850 $^{\circ}\text{C}$,15 秒。

测量主要采用 4.2MeV ⁷Li 离子的卢瑟福背散射沟道技术 (RBS/Channeling), 散射角为 165°,沟道对准方向为 [100]。另外,激光 Raman 散射也用来分析了再结晶层的晶体质量,实验在室温下进行,光源为氩离子激光器,波长为 4880 \AA ,整个光路采用近背散射配置。

三、实验结果与讨论

图 1 为 GaAs/Si 样品离子注入及退火下的一组背散射谱。图 1(A)、(B) 及 (C) 的注入剂量分别对应于 1×10^{15} , 5×10^{15} , $7 \times 10^{15} \text{Si}^+/\text{cm}^2$, Si 离子注入能量为 1.2MeV。图中可见,三种注入剂量下,在 GaAs 外延层内都形成了一无序区域,而在表面仍有一较完整的单晶薄层,在退火过程中将作为籽晶向体内外延再生长。850 $^{\circ}\text{C}$,15 秒红外瞬态退火后,在图 1(A), (B) 两种情况下,损伤层已全部再结晶,但图 1(B) 中再结晶层的质量很差,表面区仍有很高的背散射产额。而在图 1(C) 中,退火后,损伤层仅部分再结晶。在本文中使用的退火条件下,再生长为一固相过程,其损伤晶格的有序再构与否,取决于在外延过程中损伤与再结晶区界面附近(固相外延的前沿)能

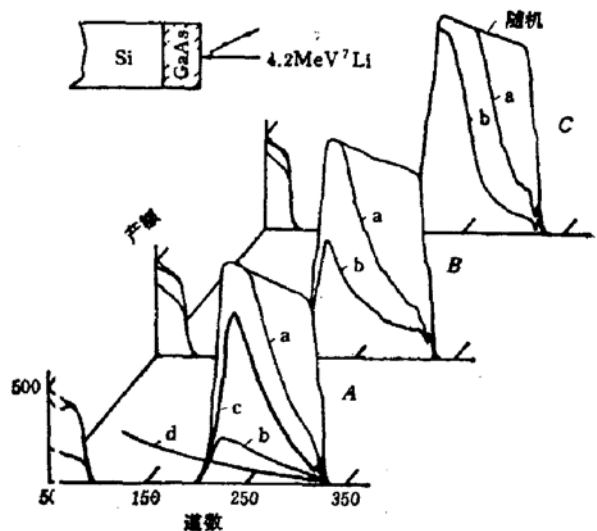


图 1 GaAs/Si 样品 (GaAs 膜厚为 0.9 μm) 注入及退火前后的沟道背散射谱

图中沟道谱分别对应于: a 注入后, b 注入后退火, c 原生长, d GaAs 单晶

否有适当化学配比的 Ga 和 As 原子的提供^[8]。GaAs 为一化合物半导体材料,离子注入将引起 GaAs 内局域偏离理想化学配比,使 GaAs 内形成富 Ga 区和富 As 区。这些“富余”的 Ga 或 As 原子,在退火过程中,必须迁移几百埃的距离以满足再生长晶格的化学配比要求^[8,9]。当注入离子的剂量超过某一阈值,在给定的退火条件下, Ga 和 As 的热扩散系数小,不能全部有效地迁移至固相外延的前沿,参与晶格的外延生长。其中一些原子在损伤区内迁移到一起,释放应力而形成了一些如双空位、位错环和位错线等缺陷结构;同时,固相外延的前沿由于没有理想配比的 Ga 和 As 原子提供,而产生大量的位错堆积和李晶等,从而使外延生长停止,如图 1(C) 中的情况。然而对室温下注入的情况,确定阈值是很困难的,因为室温下注入过程中动力学退火严重,同一剂量以不同的剂量率注入,在样品中引起的损伤有很大的差别,只有在低温下离子注入,才可以忽略动力学退火的影响,这时注入剂量和损伤有着直接的对应关系。有关这方面的工作,将另文报道。

从图 1 中明显可以看出,原生长的 GaAs 外延膜内具有很高的缺陷密度,在界面区域达到很高的背散射产额。离子注入及退火处理后,对实现全部再结晶的情况(A),整个再结晶层的沟道背散射产额较原生长的样品都有很大程度上的降低,在界面区域尤为显著。沟道背散射产额的高低表征晶体不完整的程度,因此,用不同深度处样品的沟道背散射产额减去单晶的产额,就对应于其中的缺陷密度。图 1(A) 中,注入退火后 GaAs 再结晶层的缺陷密度比原生长膜的降低了 75%,而在靠近 GaAs/Si 界面 3000 Å 的区域内,降低了 85%。对于部分再结晶的情况(C),表层已实现再结晶的区域,沟道背散射产额亦低于原生长的样品。

单一能量注入在 GaAs 内引起的损伤近似为一高斯分布,因此,当注入剂量使峰值区内的晶格无序,边缘区内的稳定缺陷仍不能被消除;而当注入剂量使边缘区内的晶格无序,峰值区则严重损伤,偏离完全再结晶的条件,在退火过程中,外延再生长将在此区终止,因而,单一能量注入很难在 GaAs 中获得很宽区域的再结晶。而多能量注入下,由于不同能量有不同的损伤深度分布,选择合适的注入能量和剂量的组合,就可在 GaAs 内形成一个很宽区域的均匀损伤,从而使整个损伤区满足完全再结晶的条件。实验采用了 2.0 MeV 下 $5 \times 10^{15} \text{Si}^+/\text{cm}^2$ 加上 2.6 MeV 下 $2 \times 10^{13} \text{Si}^+/\text{cm}^2$ 的双能离子注入,样品 GaAs 膜为 1.85 μm 厚。沟道背散射谱表明,注入在 GaAs 膜内形成了一很宽的无序区域,退火后,无序区完全再结晶,且背散射产额较原生长样品特别在界面区有很大的降低,如图 2 所示。图 2(C) 给出了未经注入直接退火后的样品的对准谱,退火条件与注入区相同。从谱中可以看到其背散射产额比原生长的低,但却高于注入退火的样品产额。这是因为在 GaAs/Si 结构中, GaAs 界面及体内的缺陷有两大类:一类是简单的缺陷,如点缺陷、位错等,在较低的温度($< 600^\circ\text{C}$)退火下,就可以消除;另一类是稳定的缺陷,如李晶和层错,只有在较高温度($> 850^\circ\text{C}$)下才能消除。样品在本实验采用的红外瞬态退火 850°C , 15 秒下处理后,退掉了简单的一类缺陷,但仍然不能有效地退掉稳定缺陷。而离子注入使 GaAs 膜内具有高缺陷密度的界面附近区域非晶化,即打乱晶格的同时也破坏了李晶和层错一类稳定缺陷的结构,形成一无序网络;而表层由注入引起的损伤较轻,具有较好的晶体完整性,在退火过程中,作为籽晶从表面向体内固相外延生长。GaAs 的固相外延生长在较低的温度($< 500^\circ\text{C}$)下就可实现^[10],因此,注入退火比直接退火能更有效

地退掉 GaAs 膜内的稳定缺陷。

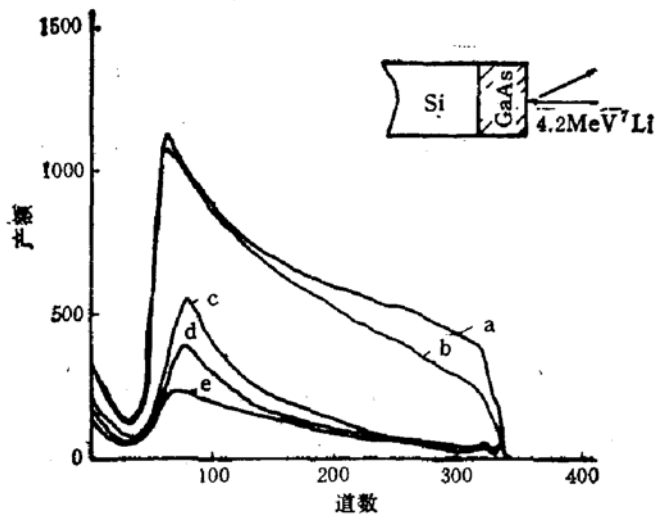


图2 GaAs/Si 样品 (GaAs 膜厚为 $1.85\mu\text{m}$) 注入及退火前后的沟道背散射谱 (a) 随机谱, (b) 注入后的样品, 注入条件为 2.0 MeV , $5\times 10^{15}/\text{cm}^2$ 加上 2.6 MeV , $2\times 10^{15}/\text{cm}^2$, (c) 原生长的样品, (d) 未经离子注入, 直接退火后的样品, (e) 注入及退火的样品

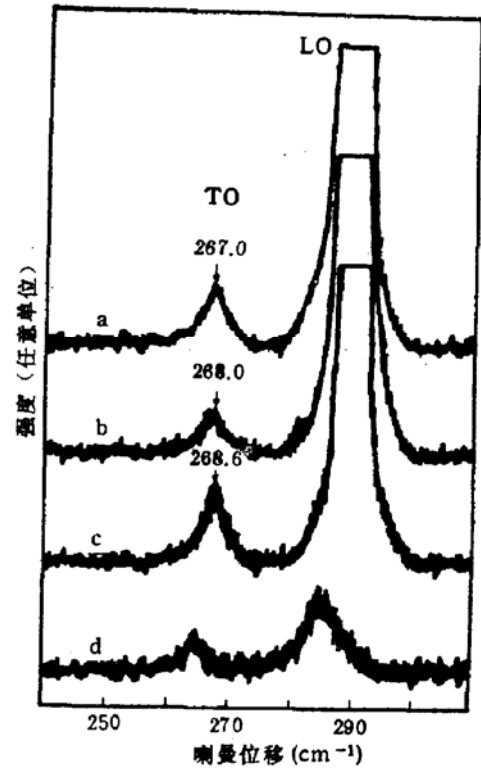


图3 GaAs/Si 样品 (同图2中的样品) 的激光 Raman 谱激光波长为 4880 \AA , 300 K (a) 离子注入后, (b) 原生长, (c) 直接退火, (d) 注入退火

为进一步研究再结晶层的晶体质量,我们做了 Raman 散射分析。Raman 散射在完整的闪锌矿结构半导体(100)表面,只能观测到 LO 声子;对应于 TO 声子的跃迁,由于选择定则的限制是禁止跃迁的。但由于 GaAs(100) 外延层中缺陷的存在,产生了晶格的畸变及一些其它方向的台阶(如[110]方向),破坏了晶格的完整性,从而允许 TO 声子的跃迁,使 Raman 光谱中在观测到 LO 声子的同时,也观测到了 TO 声子。因此,我们可以根据 TO 声子与 LO 声子的相对强度比来分析晶体的完整性。图3所示为离子注入及退火前后的一组 Raman 谱,样品为图2中的样品。从图中可以看出,注入退火和直接退火的样品 TO 声子的强度都比原生长的样品低。但直接退火的样品比注入退火的样品 TO 声子峰更低。TO/LO 声子的强度比值,原生长的样品为 10.9%, 直接退火的为 6.2%, 注入退火的为 8.2%。实验中,激光波长为 4880 \AA , 在 GaAs 中的穿透深度为几千埃,在这接近表面的一层内注入形成的损伤较轻,因而其中原有的稳定缺陷不能被消除;此外,注入自退火又引起孪晶及层错的生成,从而增加了表面区内的稳定缺陷,使退火后该区的质量低于未经注入直接退火的样品。为进一步提高 GaAs 再结晶层的质量,可采用低温下的离子注入来避免离子注入引起的自退火效应。

四、结 论

离子注入及退火是改善 GaAs/Si 晶体质量的一种有效方法。离子注入的剂量对退火再结晶过程有很大的影响,选择合适的注入剂量,退火后损伤区可全部再结晶。与直接退火相比,注入及退火能更有效地降低外延膜的缺陷密度。

作者在此谨向中科院物理所的杨锋、徐天冰、董爱华;清华大学的林惠旺及半导体所的李国华等同志致意,感谢他们给予本文实验工作的热情帮助。本工作得到北京中关村地区联合测试中心的资助。

参 考 文 献

- [1] P. H. Singer, *Semiconductor International*, 10, 71(1987).
- [2] K. Kaminishi, *Solid State Technology*, 30, 91(1987).
- [3] M. Akiyama, Y. Kawarada, T. Ueda, S. Nishi and K. Kaminishi, *J. Crystal Growth*, 77, 490(1986).
- [4] R. M. Lum, J. K. Klingert, B. A. Davidson and M. G. Lamont, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1), 36(1987).
- [5] H. L. Tsai and J. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 51(2), 130(1987).
- [6] Wei-Kan Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978, chapter 2.
- [7] Transportation of Ions in Matter, TRIM'88.
- [8] L. A. Christel and J. F. Gibbons, *J. Appl. Phys.*, 52, 5050(1981).
- [9] R. S. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.*, 44(2), 195(1984).
- [10] W. G. Opyd, J. F. Gibbons, J. C. Bravman and M. A. Parker, *Appl. Phys. Lett.*, 49(15), 974(1986).

Crystalline Quality Study of MBE GaAs-on-Si through High Energy Ion-Implantation and Subsequent Annealing

Xiao Guangming, Yin Shiduan, Zhang Jingping and Fan Tiwen

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica, China*)

Liu Jiarui, Ding Aiju, Zhou Junming and Zhu Peiruan

(*Institute of Physics, Academia Sinica, China*)

Abstract

4.2MeV ${}^7\text{Li}$ channeling techniques and laser Raman scattering spectrometry have been utilized to study the regrowth of MBE-GaAs films on Si substrates by MeV Si^+ implantation and subsequent rapid infrared thermal annealing. Complete regrowth has been obtained when a buried amorphous layer was formed at the GaAs/Si interface and annealed at 850°C for 15s. Crystalline disorder is greatly reduced in the recrystallized layers especially at the interface. When Si^+ implantation dose exceeds a certain critical value, which leads to severe local nonstoichiometry, incomplete regrowth occurs. The results of Raman scattering show that the ratio of TO/LO decreases significantly after annealing.

Key words Ion-implantation, Rapid thermal annealing, Rutherford backscattering/channeling