

GaSb 晶体的高能 N^+ 注入及其光学性质*

郑玉祥 苏毅 周仕明 马宏舟 陈良尧 郑安生¹ 钱佑华

(复旦大学李政道综合实验室 物理系 上海 200433)

(¹北京有色金属研究总院 北京 100088)

林成鲁 何冶平

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

摘要 本文用低温光致发光光谱(PL)、椭圆偏振光谱(SE)、背散射及沟道技术(RBS/C)、扫描电镜技术(SEM)等研究了 2MeV 高能 N^+ 注入 GaSb 晶体损伤及其光学性质. 结果表明高能 N^+ 注入 GaSb 晶体不会产生反常膨胀(Swelling), 通过合理的退火可使注入样品晶格得到很好恢复. 椭圆偏振光谱能准确反映注入样品晶格损伤情况, 并与背散射结果吻合. 用有效介电模型(EMA)对椭圆偏振谱进行拟合可对注入损伤有定量的了解.

PACC: 7820D, 7720

1 引言

作为含 Ga 的 III-V 族化合物半导体之一, GaSb 是制作长波长发光和光探测器件的一种有价值的衬底材料, 近年来日益受到人们的重视. 离子注入掺杂是器件工艺中的一个重要环节. 因此对 GaSb 的离子注入特性也已有不少研究报道^[1-3].

氮(N)在 GaSb 中是一种等电子杂质, 在晶体中形成深能级. 相对于 GaP^[4]和 GaAs^[5]中的 N 而言, 对 GaSb 中 N 的行为还缺乏基本的了解.

现有的研究表明, GaSb 离子注入的显著特点是它具有反常的注入损伤. 从原子序数 55 的 Cs⁺到序数为 10 的 Ne⁺, 能量在 10⁶KeV 量级的不同剂量的注入, 都在 GaSb 晶格中引起程度不同的膨胀(Swelling), 以至于使注入表面隆起一个台阶^[6]. 根据实验结果的外推, 比 Ne⁺更轻的 N^+ 注入可能不致造成晶格膨胀, 但至今尚无直接的实验证据.

* 本项目得到上海冶金研究所离子束开放实验室的资助

郑玉祥 男, 1968 年生, 现于复旦大学物理系攻读博士学位, 目前从事半导体材料的光学性质及半磁半导体材料的磁光性质方面的工作

1994 年 5 月 26 日收到初稿, 1994 年 9 月 4 日收到修改稿

作为探索用离子注入技术制备优质 GaSb : N 薄层可行性的系列研究之首, 本文报道用特高能量 2MeV 对 GaSb 进行不同剂量 N^+ 注入后, 对注入层损伤作系统研究的结果. 高分辨率扫描电镜 (SEM)、背散射沟道 (RBS/C) 和椭圆偏振光谱 (SE) 的测试表明, 在无定形化临界剂量以下, 减低注入能量并采用合理的快速热退火 (RTA) 条件, 制成优良的掺 N 薄层是有希望的. 研究还表明, SE 是分析离子注入层的非常有效的方法. 从赝介电函数谱 $\epsilon(E)$ 结合有效介质近似 (EMA) 模型可得到晶格完整性的半定量描述.

2 实验

本实验所用 GaSb 衬底是 $\langle 100 \rangle$ 晶向、用 CZ 法生长、非故意掺杂单晶, 切磨抛后, 表明外观呈镜面. N^+ 注入是在英国 Surrey 大学进行的, 注入能量为 2MeV, 剂量从 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 到 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, 注入时靶温为室温, 样品室的真空度优于 $9 \times 10^{-9} \text{mbar}$.

在注入前后分别对样品进行了椭圆偏振光谱测试和背散射沟道技术测量. 椭圆偏振光谱测量采用自行研制的高精度可变入射角动态型椭圆偏仪. 光入射角选为 70° , 连续波长扫描, 范围从 1.5eV 到 4.5eV; RBS/C 测量是在上海冶金所离子束实验室进行的, α 粒子能量为 2MeV, 散射角为 170° ; 还将注入剂量为 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 及 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 两块样品进行解理, 然后用扫描电镜对其截面损伤区作了电镜观察. 此外, 对 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 样品作了快速热退火处理, 退火温度分别选用 400°C 、 500°C 、 600°C , 时间都为 25s.

3 测量结果

图 1 (见图版 I) 为未经注入时 10K 光致发光谱 (PL), 激发波长 4880\AA , 激发能量为 3mW. 0.795eV 和 0.779eV 处分别为中性受主的束缚激子发光线 BE4(A, X) 和自由激子至中性受主跃迁发光线 $(e-A)^{[7-8]}$. 后者的半高宽 (FWHM) 较大, 可能也含有 DA 对跃迁的贡献, 这些受主是生长过程中产生的空位、反位等本征缺陷. 它们在 LPE 与 MOVPE 生长的 GaSb 薄层中同样存在. 在 0.809eV 处有一较弱的发光峰 FE, 对应于自由激子复合, 在激发能量加大到 30mW 时看得很清楚. 自由激子发光峰的出现证明我们所采用的 GaSb 片的本征缺陷束缚中心浓度较低, 具有较佳的晶格完整性.

图 2 (见图版 I) 为剂量 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} N^+$ 注入 GaSb 样品解理截面损伤层的 SEM ($\times 10^4$) 照片, 可清晰地看出损伤区, 其厚度约为 $1.6 \mu\text{m}$. 照片中斜的条纹, 其末端终止在射程附近, 是由于损伤区的晶格可解理性降低, 劈裂而造成的. 在射程内的整个损伤区中, 显然不存在与膨胀有关的微孔. 按照已发表的结果, 这种微孔一般具有数百埃尺寸, 如果存在的话, 肯定可以看到.

图 3 为 RBS/C 的测试结果. 可以看出, 准直谱产额随剂量递增, 表明晶格损伤逐渐变得严重. 在 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 及 $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 剂量下, RBS 产额与沟道谱很接近, 说明这种剂量下, 注入层仍保持较好的晶格完整性. 从 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 开始, 样品有明显的损伤. $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 样品的准直谱已有部分达到随机谱高度, 表明样品出现了非晶化. 由此可知损伤的注入临界剂量介于 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 之间. 对高剂量 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 样品, 整条谱线几乎与随机谱重合, 说明损伤层已非晶化. 从图中还可看出, 各谱线表明产额都较低, 反映出在轻离子高能

注入条件下,射程很深,表面损伤较轻.

图 4(见图版 1)为 GaSb 损伤层的 介电函数谱. 在 1.5eV 至 4.5eV 能量范围内,ϵ_2谱上有三个格外明显的临界点,即 E_1 (2.05eV)、 $E_1 + \Delta_1$ (2.50eV)及 E_2 (4.04eV),这些结构与能带中高度对称点的电子跃迁相关. 随着注入剂量的增加,晶体结构的完整性遭破坏的程度逐渐加剧,介电函数谱中各临界点的锐结构也逐渐变得平坦,最后趋于消失. 对应于 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 剂量,ϵ_2谱线上已没有明显的峰,表明晶体出现非晶化. 反之,在 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 与 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 之间,与 RBS/C 的结果相一致.

图 5、6 分别为 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 剂量样品经 RTA 处理后的 SE 和 RBS/C 测量结果. 经退火后,随温度 400℃、500℃、600℃ 递增,ϵ_2谱中原本消失的 E_1 、 $E_1 + \Delta_1$ 特征峰重又出现;在 RBS 图中,随温度递增,各谱产额逐渐降低. 两者都表明晶格完整性逐渐得到恢复.

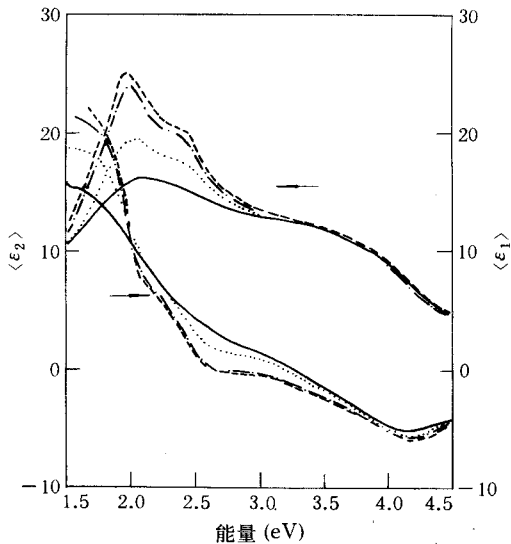


图 5 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 剂量样品经 RTA 处理后的介电函数谱未退火(实线),600℃(虚线),500℃(点画线),400℃(点)

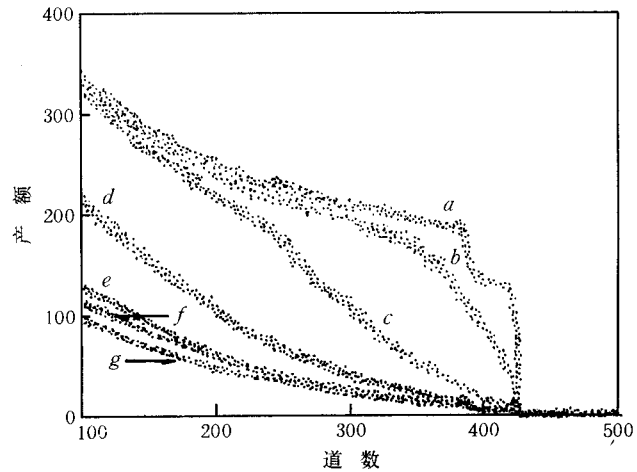


图 3 注入样品背散射及沟道谱(RBS/C)
a 随机谱;b 剂量 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$;c 剂量 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$
d 剂量 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$;e 剂量 $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$;
f 剂量 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$;g 未注入

4 讨论

GaSb 离子注入损伤研究中的薄弱环节之一是晶格膨胀与注入条件中的能量关系究竟如何,迄今为止的报道还很少. 对于质量在 Ne⁺ 以下的轻离子,是否在很高的能量和剂量下也不会导致晶格膨胀的产生? 至今为止还缺乏直接的实验证据. 这是本文感兴趣的课题之一. 通过以上的测量表明,在从未见诸报道的 2MeV 高能和 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 剂量下,合理的退火能使受损的 N⁺ 注入层晶格得到良好的恢复. 无论 RBS/C 或 SE 都证明了这一点. 因此,用离子注入-退火工艺制备晶格完整性优良的掺等电子陷阱 N 的 GaSb 薄层,其可行性得到了证实. 实验结果也较有说服力地证明,

正因为晶格完整性是可恢复的,N⁺注入即使采用 MeV 级的高能条件,损伤层也只是一般的非晶化,而没有产生与膨胀有关的空洞^[3].

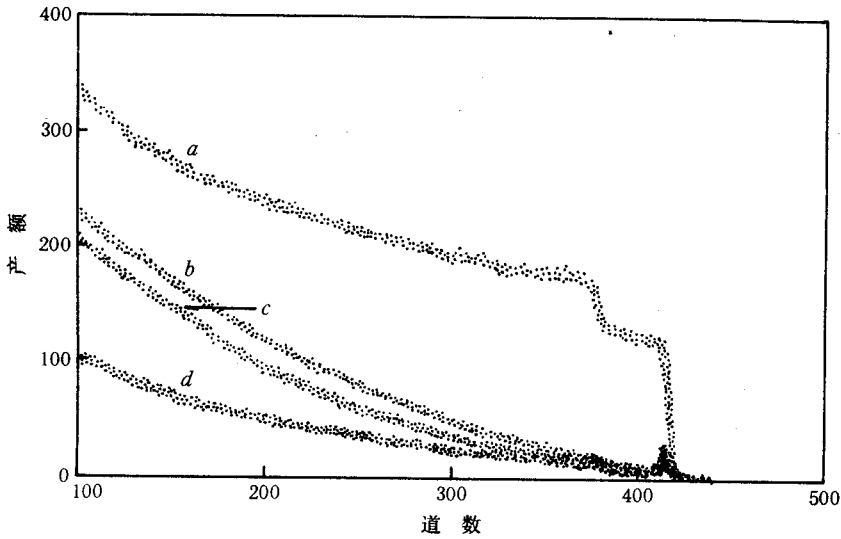


图 6 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 剂量样品经 RTA 处理后的背散射及沟道谱
a 随机谱; b 400°C; c 500°C; d 600°C

用 SE 技术对半导体的离子注入损伤和退火恢复进行分析检测, 已经有过不少的研究. 除了可用 SE 对损伤分布作出一定的描述之外, 其另外一个优点是可以结合 EMA 模型, 对注入层中所含的非晶组分比进行定量的估算. 令 x 为非晶区域体积 V_a 占被测总体积 V 之比, 则 x 满足下列关系式^[7]:

$$3(1-x)/[2 + \langle \epsilon^c \rangle / \langle \epsilon(x) \rangle] + 3x/[2 + \langle \epsilon^a \rangle / \langle \epsilon(x) \rangle] = 1 \quad (1)$$

其中 $\langle \epsilon^c \rangle$ 、 $\langle \epsilon^a \rangle$ 、 $\langle \epsilon \rangle$ 分别代表晶态组分、非晶组分和整个晶体的赝介电常数, 三者均为光子能量的函数. 将它们的实部和虚部代入, 经整理可得:

$$3x[\langle \epsilon_2 \rangle (\langle \epsilon_2^c \rangle - \langle \epsilon_2^a \rangle) + \langle \epsilon_1 \rangle (\langle \epsilon_1^c \rangle - \langle \epsilon_1^a \rangle)] + [2(\langle \epsilon_2 \rangle + \langle \epsilon_2^a \rangle) (\langle \epsilon_2 \rangle - \langle \epsilon_2^c \rangle) - (2\langle \epsilon_1 \rangle + \langle \epsilon_1^a \rangle) (\langle \epsilon_1^c \rangle - \langle \epsilon_1 \rangle)] = 0 \quad (2)$$

$$3x[\langle \epsilon_1 \rangle (\langle \epsilon_2^c \rangle - \langle \epsilon_2^a \rangle) + \langle \epsilon_2 \rangle (\langle \epsilon_1^c \rangle - \langle \epsilon_1^a \rangle)] + [(2\langle \epsilon_2 \rangle + \langle \epsilon_2^a \rangle) (\langle \epsilon_1 \rangle - \langle \epsilon_1^c \rangle) - (2\langle \epsilon_1 \rangle + \langle \epsilon_1^a \rangle) (\langle \epsilon_2^c \rangle - \langle \epsilon_2 \rangle)] = 0 \quad (3)$$

$\langle \epsilon^a \rangle$ 、 $\langle \epsilon^c \rangle$ 分别采用 GaSb 未注入衬底材料和 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 剂量的有关数据, 对其它剂量的 $\langle \epsilon \rangle$ 进行最小方差拟合, 得到的结果与实验曲线的比较, 如图 7 所示. 可以看出, 两者的符合程度是令人满意的.

从中得到的 x 值, 可作为描述晶体无序度的参量. 对 RBS/C 的结果, 用以下方法来估计其无序程度, 令 S_r 、 S_c 、 S_i 分别为随机谱、沟道谱及准直谱所包围的面积, 则 $r = (S_i - S_c) / (S_a - S_c)$ 即是反映晶体无序度的参量, 作为对比, 将二者列于表 1 中:

表 1

剂量 (cm^{-2})	0	1×10^{13}	3×10^{13}	1×10^{14}	3×10^{14}	1×10^{15}
x	0	0.28	0.41	0.45	0.64	1
r	0	0.051	0.059	0.22	0.58	0.9

从表 1 中易见,两参数均随注入剂量的增加而单调增加. 在 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 与 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 剂量,即临界剂量以上,两者数值相近,但在临界剂量以下,则相差较大,表现出 SE 和 RBS/C 反映无序度的差别. 其一,两者反映的深度不同. 在可见和近紫外区域,光束透入 GaSb 的平均深度为 10^2 至 10^3Å 量级,所以 SE 反映的是注入浅表层的无序度. 对 RBS/C 而言,2MeV 的 α 粒子散射可深入到 10^4Å 的深度,给出的无序度信息涵盖了整个注入层. 其二,两者反映的控制不同,RBS/C 反映的是晶格畸变程度,而 SE 反映的是电子云畸变程度. 在低剂量下,SE 反映的无序度比 RBS/C 反映的无序度要高得多,说明即使很小的晶格畸变也会引起电子跃迁较大的变化. 两者的差别在退火后注入层的测量中也表现出来. 600°C 退火后,RBS/C 产额大幅度降低,表明晶格得到很好的恢复. 在 $\langle \epsilon \rangle$ 谱中, $\langle \epsilon_2 \rangle$ 在 E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 处峰幅有明显增加,而 E_2 峰却未恢复,而在经同样条件退火的 GaSb 未注入单晶片的 $\langle \epsilon \rangle$ 谱中也观察到同样现象,用化学方法剥去表面一层后,发现 E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 峰幅逐渐回落到退火前未注入单晶片的幅值处, E_2 峰也逐渐恢复. 因而 E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 处峰幅的明显增加及 E_2 峰的未恢复都归因于 RTA 过程,可能反映了较高温处理后,近表面层产生 Sb 空位,使富 Ga 表面对 2eV 附近可见光有较强的吸收. 而对紫外的 E_2 结构,缺 Sb 使该峰不能恢复,说明对近表面晶格的不完整性,RBS/C 不及 SE 反映灵敏.

5 结论

本实验用 2MeV 的高能 N^+ 对 GaSb 晶体进行注入,并用 SEM 对其截面作了观察,还用 RBS/C 及 SE 对各样品进行测试,最后用 EMA 模型对 SE 结果进行分析,通过以上工作,可以得出以下结论:

- 1) 第一次完成了 2MeV 高能 N^+ 注入 GaSb 晶体的实验研究,证明 N^+ 由于质量小不产生膨胀现象.
- 2) 椭偏谱能准确反映离子注入样品晶格损伤情况,并与背散射结果相吻合.
- 3) 通过有效介质模型对椭偏谱进行分析,可以对损伤情况有定量的认识. SE 还具有表面灵敏的特点.
- 4) 合理地选择退火条件,可以使注入损伤得到很好的恢复.

致谢 作者感谢复旦大学岳德全、黄大鸣及上海冶金所周祖尧等先生在测量方面的协助.

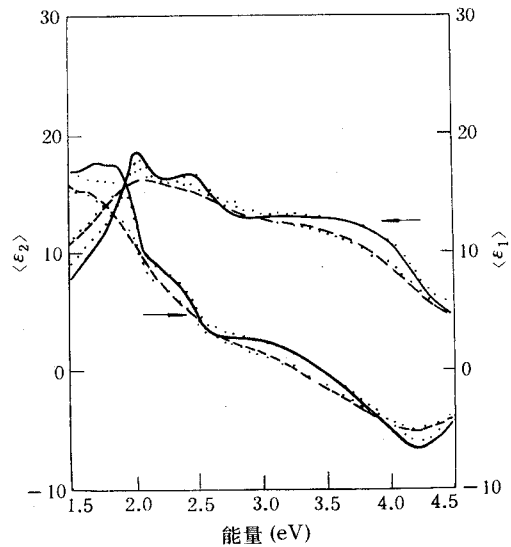


图7 注入样品介电函数谱的有效介质模型(EMA)拟合结果实验曲线
 $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ (实线), $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (虚线),
EMA 拟合结果(点)

参 考 文 献

- [1] S. J. Pearson, A. R. Von Neida, J. M. Brown *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(2):629.
- [2] Y. K. Su, K. J. Gan, J. S. Hwang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11):5584.
- [3] R. Callec and A. Poudoulec, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(10):4831.
- [4] E. Cohen and M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, 1977, **B15**:1039.
- [5] X. Liu, M. E. Pistol and Samuelson, *Phys. Rev.*, 1990, **B42**:7504.
- [6] R. Callec, P. N. Favennec, M. Salvi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(15):1872.
- [7] I. Webman, J. Jortner and M. H. Cohen, *Phys. Rev.*, 1977, **B15**:5712.

Optical Properties of High Energy N⁺-Implanted GaSb

Zheng Yuxiang, Su Yi, Zhou Shiming, Ma Hongzhou, Chen Liangyao

Zheng Ansheng¹ and Qian Youhua

(*T. -D. Lee Physics Laboratory and Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(¹*Beijing General Institute of Non-ferrous Metals, Beijing 100088*)

Lin Chenglu and He Zhiping

(*Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Received 26 May 1994, revised manuscript received 4 September 1994

Abstract 2MeV N⁺-implanted GaSb samples with various doses were prepared for optical studies by use of PL, SE, RBS/C, and SEM methods. No swelling is observed on the implanted samples. The results obtained from SE are in agreement with those from RBS/C. By fitting the SE results with EMA model, a quantitative knowledge about the damage of the samples is achieved.

PACC: 7820D, 7720

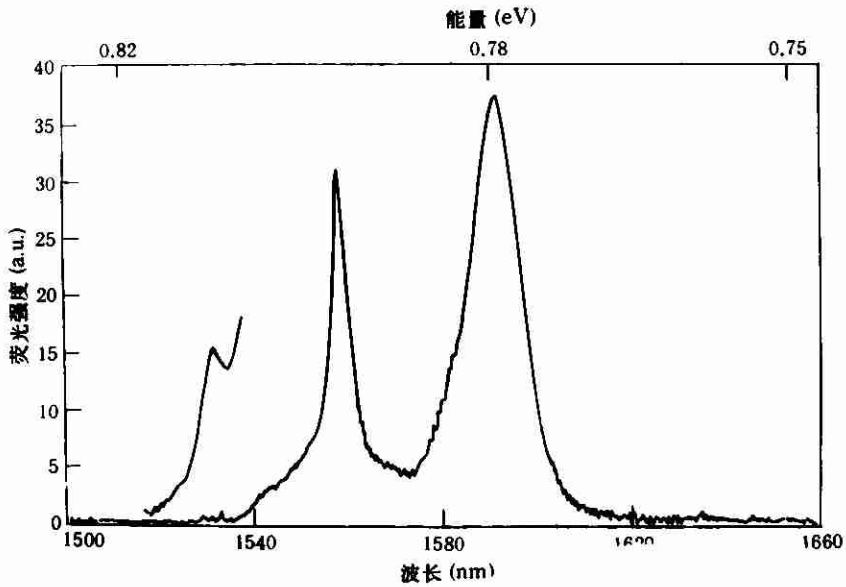


图 1 10K 温度下 GaSb 晶体的光致发光光谱(PL)

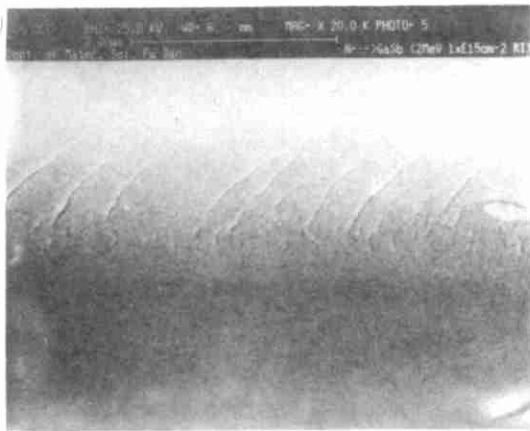


图 2 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 样品解理面损伤区 SEM 照片

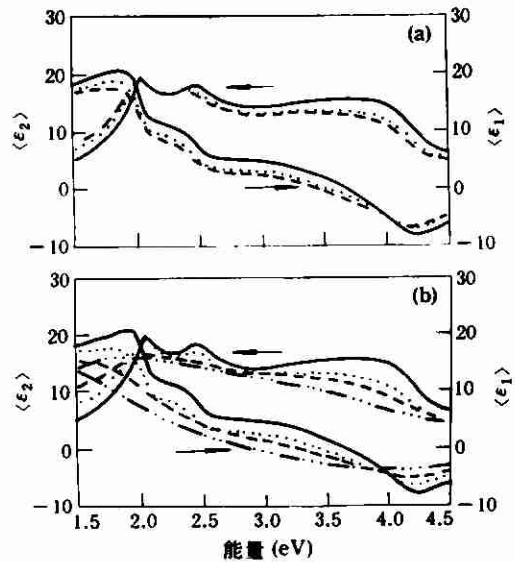


图 4 注入样品的介电函数谱

(a) 未注入(实线), $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ (点线),

$3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ (虚线)

(b) 未注入(实线), $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (点线),

$3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (虚线), $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (点划线)