

离子注入 GaAs 的脉冲激光退火

刘世杰

(中国科学院高能物理研究所)

S. U. CAMPISANO E. RIMINI

(Istituto Dipartimentale di Fisica, Catania, Italy)

1987年4月9日收到

提 要

利用沟道背散射、俄歇和X射线光电子能谱技术研究了Nd:YAG和红宝石脉冲激光退火的离子注入GaAs样品的表面性质。结果表明,对于这两种激光都存在一个从无定形向单晶转化的阈值能量,在阈值能量附近,没有明显的表面分解,高能量密度可引起明显的分解和损伤。利用热流理论计算了杂质的再分布。对于两种激光都得到了Te在GaAs中较高的替位率。

一、引 言

近年来,快速热退火技术在离子注入的半导体材料中已经取得了很大的进展,它有望取代常规的热退火而成为一种比较理想的退火技术。对于化合物如GaAs,使用快速热退火比单元系半导体Si更有发展前途^[1,2]。

GaAs材料在500℃时表面会有较严重的分解,这给常规炉子退火带来了较大的困难。虽然加保护层可以避免表面的分解,但也相应带来一些新的问题,如粘着性以及不同的热膨胀系数产生的应力而使GaAs表面引起缺陷等^[3,4]。一些研究表明快速热退火技术中的脉冲激光退火比其它方法有更明显的优越性,在室温下空气中不加表面保护层就可以得到很好的单晶,注入的离子也有很高的替位率^[1,5]。

脉冲激光能量密度如果选择在阈值附近,表面无定形层可以转化为很好的单晶。由于高温状态只涉及到表面很小的范围,持续时间又很短,希望在这种情况下所引起的表面化学组分变化不会象炉子退火那样严重。由于脉冲辐照是液相外延再生长过程,注入杂质的替位率也可能比常规炉子退火高。

GaAs单晶的能带间隙是1.4eV,使用红宝石激光($h\nu=1.8\text{eV}$)光子与半导体之间可能获得较好的能量耦合。然而由于无定形层能带间隙的电子状态的变化Nd:YAG($h\nu=1.17\text{eV}$)也有可能用来使无定形的GaAs材料得到很好的退火。

二、实 验

半绝缘以及Cr掺杂的〈100〉方向的GaAs分别用Te⁺,S⁺和Ar⁺离子注入。Te⁺注

人是在室温下进行的,注入能量分别为 40keV 和 50keV,注入剂量均为 1.5×10^{15} at/cm². 100keV 的 S⁺ 注入也是在室温下进行的,剂量为 1×10^{14} at/cm²,然后在液氮温度下用 100keV Ar⁺注入,剂量为 6.5×10^{14} at/cm²以形成一定厚度的无定形层,便于激光能量的吸收.

以上样品分别在空气中用 Nd:YAG 和红宝石脉冲激光辐照. Nd:YAG 脉冲激光宽度为 50ns,能量密度范围为 0.4—1.5J/cm²;红宝石脉冲激光宽度为 18ns,能量密度范围为 0.3—1.3J/cm².束斑直径约为 3mm,强度均匀度为 $\pm 5\%$.

辐照后的样品用 2.5MeV He⁺ 沟道背散射技术研究近表面范围以及杂质的分布和替位. X-射线光电子能谱和俄歇电子能谱结合 Ar 离子溅射技术用来测量表面下的化学成份的变化.

三、结果与讨论

S⁺ + Ar⁺、Te⁺ 离子注入的 GaAs 样品经能量密度为 1.0J/cm² 的 Nd:YAG 脉冲激光辐照前后的沟道背散射能谱见图 1. 沟道谱表明,在 50keV Te⁺ 注入时产生 45nm 的损伤层;在 100keV (S⁺ + Ar⁺) 注入时形成 130nm 无定形层. 经 1.0J/cm² Nd:YAG 脉冲激光辐照后,沟道谱已接近未注入晶体,说明它已经恢复到初始的单晶结构.

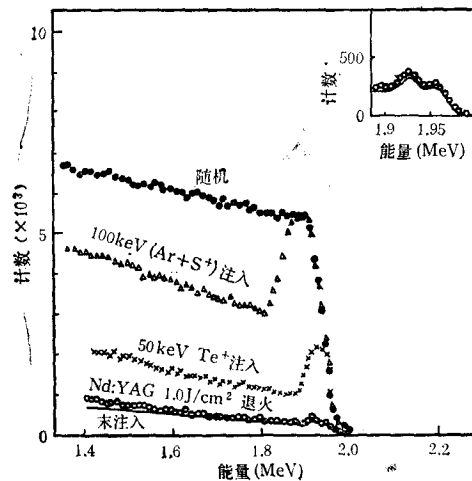


图 1 100keV(S⁺ + Ar⁺)及 50keV Te⁺ 注入 GaAs 样品用 1.0J/cm² Nd:YAG 激光退火前后的 He⁺ 沟道背散射能谱

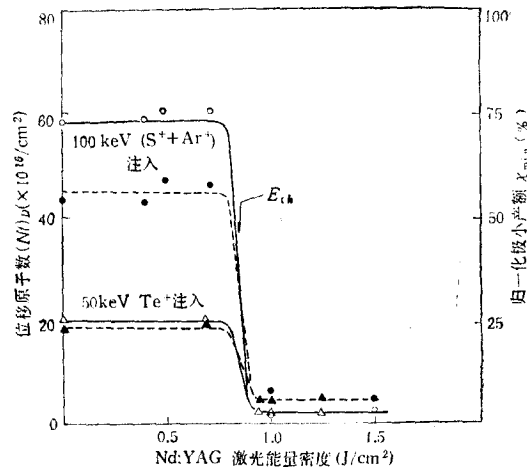


图 2 (S⁺ + Ar⁺)及 Te⁺ 注入 GaAs, 位移原子数量及归一化最小产额 χ_{\min} 与 Nd:YAG 激光能量密度的关系 —○— 为 100keV(Ar⁺ + S⁺) (Nt)_D; ---- 为 100keV(Ar⁺ + S⁺) χ_{\min} ; —△— 为 50keV Te⁺ (Nt)_D; ---▲--- 为 50keV Te⁺ χ_{\min}

从沟道的观点,表面峰后面的归一化最小产额 χ_{\min} 可以提供再结晶的质量,表面峰的归一化计数可以表示 Ga 和 As 原子位移量. 图 2 给出 100keV (S⁺ + Ar⁺) 和 50keV Te⁺ 注入后,最小归一化产额以及 Ga + As 位移原子数量与 Nd:YAG 激光能量密度的关系. 可以看出,在这两种情况下都存在一个明显的阈值, $E_{th} \approx 0.8$ J/cm². 能量密度超过这个阈值时有一个阶跃变化,这说明 0.8J/cm² 脉冲能量刚好熔化了全部无定形层,并

且“湿润”了下面的单晶,接下来的再结晶过程可以生长出质量很好的单晶。

$S^+ + Ar^+$ 与 Te^+ 注入所形成的无定形层厚度虽然不同,但由于 Te^+ 注入的 45nm 的损伤层太薄,因而降低了对 Nd:YAG 辐照能量的吸收,所以在两种不同厚度的情况下阈值仍然是相同的。

图 3 表示经红宝石脉冲激光辐照的 40keV Te^+ 注入 GaAs (剂量为 $1.5 \times 10^{19} \text{at/cm}^2$) 的情况。可以看到阈值在 0.3J/cm^2 附近,当能量刚刚超过阈值时, $(N_t)_D$ 和 χ_{\min} 开始缓慢地增加,能量超过 0.5J/cm^2 时,这个增加就变得很快。与 Nd:YAG 激光相比,最佳的辐照能量窗口明显地变窄,这说明红宝石激光与 GaAs 之间有较好的能量耦合。它可使样品表面达到较高的温度,从而引起材料表面损伤。

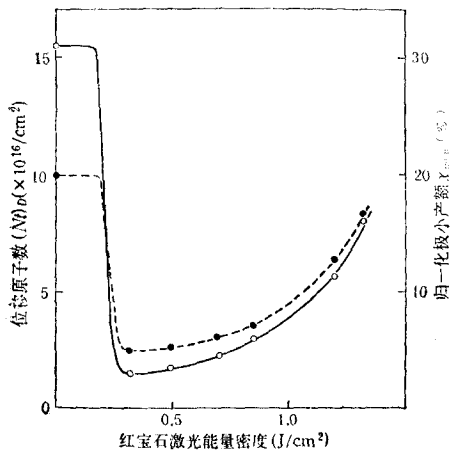


图 3 40keV Te^+ 注入 GaAs 位移原子数以及归一化极小产额与红宝石激光能量密度关系 —○— 为 $(N_t)_D$; ---●--- 为 χ_{\min}

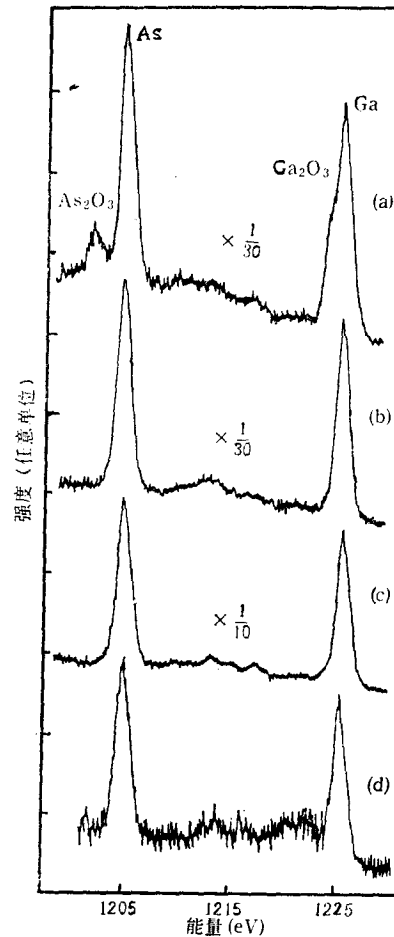


图 4 40keV Te^+ 离子注入经 Nd:YAG 辐照前后的 X 射线光电子能谱

表面层的化学组分可以用 X 射线光电子能谱和俄歇技术来研究。图 4 给出了 GaAs 的 X 射线光电子能谱。谱线 a 为未注入样品的 X 射线光电子能谱; 谱线 b 为未注入的样品, 经 3keV Ar^+ 溅射 1min 后的 X 射线光电子能谱; 谱线 c 为 40keV Te^+ 离子注入样品, 经 3keV Ar^+ 溅射 1min 后的 X 射线光电子能谱; 谱线 d 为 Te^+ 离子注入的样品, 经能量为 1.0J/cm^2 的 Nd:YAG 激光辐照后, 用 3keV Ar^+ 溅射 1min 后的 X 射线光电子能谱。未溅射的样品谱线 a 中给出 As_2O_3 和 Ga_2O_3 峰, 1min 溅射可移去 20\AA 的表面层, 它可以去掉表面的氧化层。从谱线 c 和 d 可以得出 As/Ga 的峰高比, 在 X 射线光电子能谱技术的实验精度内两者是相同的, 这表明经 1.0J/cm^2 的 Nd:YAG 激光退光没有改变 20\AA 以下的化学配比。图 5 是 Te^+ 注入 GaAs 样品经红宝石激光辐照前后的 As 和 Ga

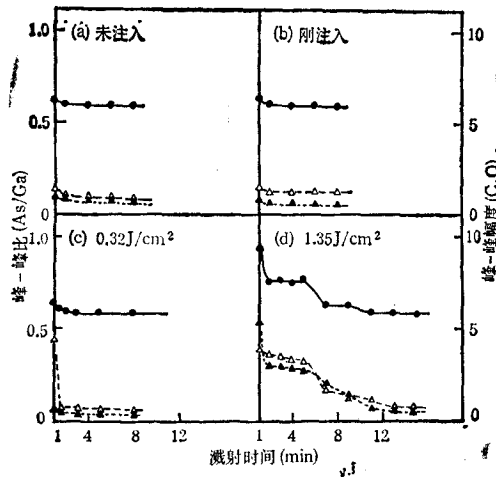


图5 40keV Te⁺注入 GaAs 样品, 红宝石激光退火前后的俄歇电子强度的深度分布 —●— 为 As/Ga; ---▲--- 为 C; ---△--- 为 O

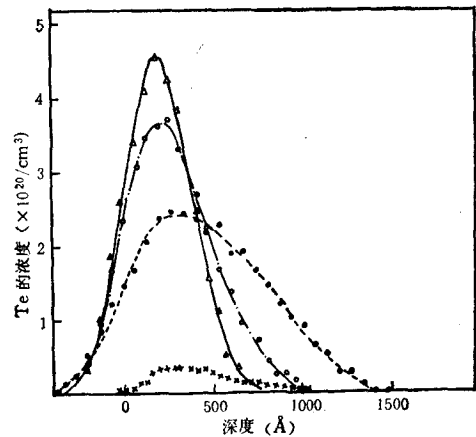


图6 40keV Te⁺注入 GaAs 样品脉冲激光退火前后的 Te 浓度分布 —△— 为刚注入随机方向; --●-- 为 Nd:YAG 1.0J/cm² 随机方向; ---○--- 为红宝石 0.32J/cm² 随机方向; ××××× 为 Nd:YAG 1.0J/cm²<100> 沟道方向

的俄歇电子能谱幅度比 (As/Ga) 以及 C, O 的峰-峰幅度随 Ar⁺ 离子溅射时间的关系。可以看出 1min 溅射后, 未注入、刚注入和 0.32J/cm² 红宝石激光辐照后的样品是基本一样的, 说明在阈值附近, 红宝石激光辐照对样品表面的化学组分没有破坏, 它仍然保持原来的化学配比。对于 1.35J/cm² 的辐照, 在 200 Å 以下 As/Ga 比值明显地发生了变化。As/Ga 比值变大是因为过高能量辐照使 As 和 Ga 原子蒸发, 在冷却时部分 As 原子可能凝聚在样品表面。此时 C 和 O 的讯号也明显增强, 说明氧化十分严重, 高能量下表面的严重破坏与图 3 的结果是一致的。

图 6 给出了 40keV Te⁺ 离子注入的 GaAs 样品采用阈值能量的 Nd:YAG 和红宝石激光辐照前后的杂质深度分布。图中点数为用 He⁺ 离子沟道背散射方法测量的实验数据, 曲线是根据热流计算^[6]而得到的 Te 的分布。计算的分布取决于如下参数的选择: 注入的初始分布 R_p 和 ΔR_p 、最大熔化深度 Z_m 、分凝系数 K 、扩散系数 D_l 、固-液界面移动速度 V 和熔化持续时间 t 。通过与实验数据的拟合得到 Nd:YAG(1.0J/cm²) 辐照时, $Z_m = 1600 \text{ \AA}$, $K = 1$, $D_l = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, $t = 124 \text{ ns}$, $V = 300 \text{ cm/s}$; 而红宝石 (0.32J/cm²) 辐照时 $Z_m = 1200 \text{ \AA}$, $t = 25 \text{ ns}$, $V = 1300 \text{ cm/s}$, K, D_l 同上。由于 Nd:YAG 辐照 GaAs 表面有较长的熔化持续时间, 所以 Te 的再分布明显地展宽。

图 6 也给出了 Te⁺ 离子注入的 GaAs 经 Nd:YAG (1.0J/cm²) 激光辐照后沿 <100> 沟道方向测量的 Te 分布。计算表明, 对于这两种激光辐照, 如果能量选择在阈值附近杂质 Te 的替位率均大于 90%, 这要比常规炉子退火高得多。

四、结 论

用 Nd:YAG 和红宝石激光辐照的离子注入 GaAs 样品都存在明显的阈值能量, 由于

红宝石激光与 GaAs 之间有更好的能量耦合,其阈值明显低于 Nd:YAG 激光。对于较高能量密度辐照, GaAs 表面有明显的分解以及激光所引起的损伤。对于脉冲宽度较长的 Nd:YAG 激光辐照,杂质再分布明显地展宽。两种激光都可以得到较高的杂质替位率。

本工作主要部分是在 Catania 物理研究所进行的。作者对该所提供的良好实验条件表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. S. Willams, in: *Laser Annealing of Semiconductors*, ed. by J. M. Poate and J. W. Mayer, Academic Press, New York, (1982), Chap. 11.
- [2] F. H. Eisen, in: *Laser and Electron Beam Processing of Material*, ed. by C. W. White and P. S. Peercy, Academic Press, New York, (1980), p. 309.
- [3] F. H. Eisen and J. W. Mayer, in: *Treatise on Solid State Chemistry*, ed. by N. B. Hannay, Plenum Press, New York, (1976), Vol. 6B p. 126.
- [4] D. V. Morgen, F. H. Eison and A. Ezis, *IEE Proc.*, 128 Part 1(1981), 109.
- [5] S. U. Campisano *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 51(1980), 295.
- [6] P. Baeri, S. U. Campisano, in ref. [1], Chap. 4.

LASER PULSE ANNEALING ION-IMPLANTED GaAs

LIU SHI-JIE

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

S. U. CAMPISANO E. RIMINI

(*Istituto Dipartimentale di Fisica, Catania, Italy*)

ABSTRACT

Several surface properties of implanted GaAs after Nd:YAG and ruby laser annealing have been investigated by the techniques of RBS combined with channeling, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that recovery of the implanted amorphous layer exhibits a threshold and no appreciable surface decomposition occurs in narrow energy density window just above the threshold. High energy densities cause significant surface decomposition and damage. We calculate the redistribution by heat flow theory. High ratio of Te substitution in GaAs is obtained.