

磷化铟中离子注入硅的双性行为研究

沈鸿烈 杨根庆 周祖尧 邹世昌

中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海, 200050

1990年5月8日收到

本文研究了热靶条件下注 Si^+ 的磷化铟材料的电学特性和低温光致荧光特性. 发现 Si^+ 单注入样品的薄层载流子浓度随注入剂量的增加而趋于饱和, 共 P^+ 注入后薄层载流子浓度大大增加. 低温光致荧光谱研究表明, 注 Si^+ 的磷化铟中存在 $\text{Si}_\text{P}-\text{V}_\text{P}$ 络合物缺陷, 共 P^+ 注入能抑制其形成, 表明 Si^+ 注入磷化铟中呈双性行为. 还对 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入提高注入杂质的电激活率的物理机制进行了探讨.

PACC: 7280E; 6170T; 7855; 6180J

一、引 言

磷化铟是制作大功率微波器件和太阳电池的理想材料. 有关器件的制作常采用 Si^+ 离子注入进行 n 型掺杂, 近年来国际上在这方面有过一些报道^[1-3], 由于磷化铟材料表面易于挥发和退火后残余损伤较大等原因, 离子注入层的电学性能受到较大影响, 人们的注意力往往集中在退火方式和材料的保护等方面, 对离子注入磷化铟后激活的物理机制缺乏研究.

Si 在砷化镓中的双性行为早已为人们所熟知, 但对 Si 在磷化铟中是否也具有双性行为至今尚无定论, 曾有人提出 Si 在液相外延磷化铟中是非双性的^[4]. 有的文献提到大剂量 Si^+ 注入磷化铟时出现载流子饱和现象^[5], 但未见更深入的报道. 本文用热靶条件下 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入的方法, 使 Si^+ 单注入时饱和的载流子浓度大大提高, 还研究了不同 Si^+ 和 P^+ 剂量注入磷化铟样品的低温光致荧光谱, 发现 Si^+ 注入后材料中存在 $\text{Si}_\text{P}-\text{V}_\text{P}$ 络合物缺陷, 证明了 Si^+ 注入磷化铟后具有占据铟位和磷位的双性行为.

二、实 验

实验采用液封直拉法(LEC)生长的掺 Fe 半绝缘磷化铟单晶片, 晶向为 $\langle 100 \rangle$, 电阻率大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 抛光晶片经有机溶剂超声清洗后, 用 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 9:1:1$ 腐蚀去除抛光损伤层. 注入时衬底加热到 200°C , 束流偏离 $\langle 100 \rangle$ 晶向 7° . $^{29}\text{Si}^+$ 离子以 150keV , $5 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 注入后, 对其中一半样品以 160keV 注入 $^{31}\text{P}^+$ 离子, 剂量与 Si^+ 相同, 这种条件已被实验证明为最佳的双注入条件^[6](即 Si^+ 和 P^+ 注入磷化铟中的平均投影射程 R_p 相同, 注入剂量相等时, 双注入的效果最佳). 样品用等离子增强

化学汽相沉积(PECVD)淀积约为 $1000 \text{ \AA}$ 的氮化硅包封后, 在高纯 N_2 中进行 750°C , 15min 的常规热退火, 用范德堡方法结合化学腐蚀剥层测量样品的薄层载流子浓度、迁移率和载流子浓度纵向分布。

低温光致荧光测量以波长为 $5145 \text{ \AA}$ 的氩离子激光器为光源, 激发功率密度为 30 W/cm^2 , 测试温度从 11K 到 100K 。荧光由 0.33m 单色仪收集并分光, 用 S1 光电倍增管探测, 经锁相放大器放大后由 X-Y 记录仪记录。

三、结果与讨论

1. 电学特性

图 1 是 150keV Si^+ 和 160keV P^+ 注入样品经 750°C 退火 15min 后薄层载流子(电子)浓度和迁移率与 Si^+ 离子注入剂量的关系, 可以看到, 随着注入剂量的增加, Si^+ 单注入样品中薄层载流子浓度逐渐趋于饱和, 而 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入样品中薄层载流子浓度则有明显增加, 在大剂量注入时这种效应尤为显著, 对于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 剂量的 Si^+ 离子注入, 薄层载流子浓度由 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 提高到 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入后的 $3.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。两种注入样品中迁移率相差不大, 其值均大于 $1000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 迁移率的这种改善主要来源于热靶注入, 对于室温注入样品, 退火后的残余损伤将使迁移率大大下降^[7]。迁移率随注入剂量的增加而减小则可归结于材料中增加的离化杂质散射。图 2 中载流子浓度纵向分布表明, $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入样品中的峰值浓度比 Si^+ 单注入提高了 1 倍多。图 2 中载流子分布比 LSS 理论预计的更深, 主要是大剂量 Si^+ 注入后在常规热退火过程中再分布所致, 采用快速热退火能减小这种因素的影响, 使电激活率提高, 双注入的效果更显著^[8]。对于 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入使注入层中载流子浓度提高的现象, 我们认为是 P^+ 离子注入磷化钢后,

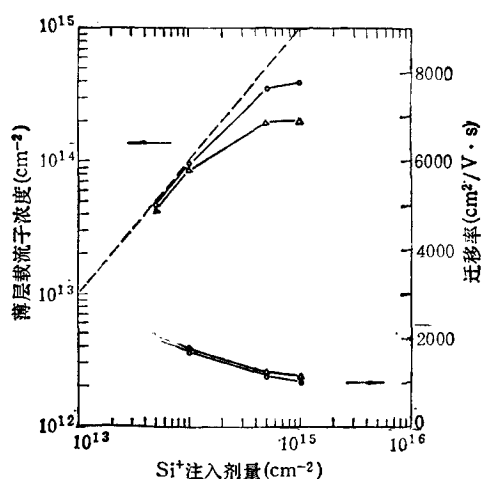


图 1 Si^+ 和 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 注入的磷化钢中薄层载流子浓度和迁移率与 Si^+ 注入剂量的关系 样品经氮化硅包封在 750°C 下热退火 15min
 Δ 为 Si^+ ; $\circ$ 为 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$

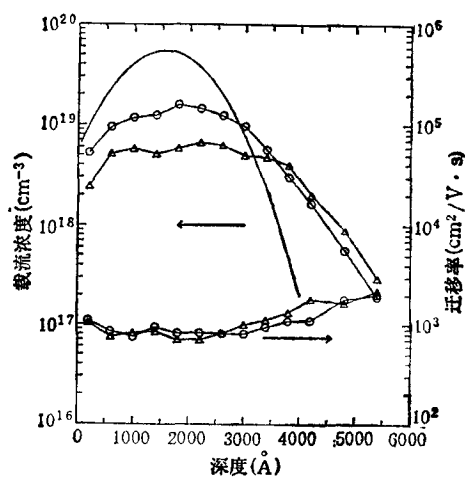


图 2 150keV , $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Si^+ 和 150keV , $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ $\text{Si}^+ + 160\text{keV}$, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ P^+ 注入的磷化钢中载流子浓度和迁移率纵向分布 样品经氮化硅包封在 750°C 下热退火 15min ;
 Δ 为 Si^+ ; $\circ$ 为 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$; — 为 LSS

材料中 P 空位 (V_p) 减少, Si 占据 In 晶格位置的概率增大, 这样, 一方面使呈施主的 Si_{In} (Si 占 In 位) 的数量加大, 另一方面, 呈受主的 Si_p (Si 占 P 位) 数量的减少又减小了对 Si_{In} 施主的自补偿, 这两种因素使 $Si^+ + P^+$ 双注入样品的电子浓度大大增加。

2. 光学特性

不同 Si^+ 剂量注入样品的 11K 光致荧光谱如图 3 所示, 为了便于比较, 图中还给出原始样品和仅进行了热退火样品的光致荧光谱(分别为谱线 a 和谱线 b), 这两条谱线中各有两个谱峰, 其中 1.418eV 峰主要是束缚激子与中性施主之间的跃迁, 1.381eV 峰则可以认为是与 Zn 和 C 受主相关的跃迁峰, 因为人们已经发现 LEC 生长的磷化铟中 Zn 和 C 是一种残余受主杂质^[9], 比较谱线 a 和谱线 b 可知, 样品经退火后 1.381eV 峰增强, 将样品表面腐蚀掉 400 Å 后, 1.381eV 峰强度又下降到谱线 a 中的水平, 这说明退火过程中 Zn 和 C 会向表面集聚。峰值位于约 1.26eV 处的大包峰仅在 Si^+ 注入样品中出现(谱线 c 、谱线 d 、谱线 e 和谱线 f), 它的强度随 Si^+ 注入剂量增加而加强, 这意味着 1.26eV 大包峰与材料中 Si 杂质有关。

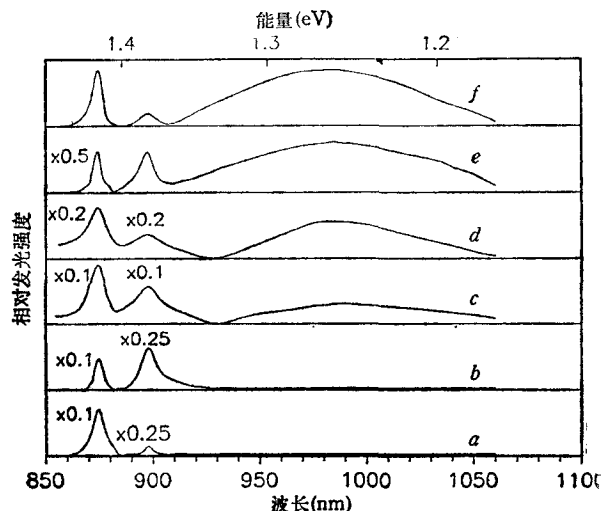


图 3 不同 Si^+ 剂量注入的磷化铟经 750°C 退火 15min 后的 11K 光致荧光谱

谱线 a 为未注入、未退火; 谱线 b 为未注入退火片;
谱线 c 为 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ Si^+ ; 谱线 d 为 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ Si^+ ;
谱线 e 为 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ Si^+ ; 谱线 f 为 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ Si^+

在磷化铟中, In 空位 (V_{In}) 的焓 (3.04eV) 比 P 空位 (V_p) 的焓 (2.17eV) 要大得多^[10], 因此 V_p 存在的概率要比 V_{In} 大, 大剂量 Si^+ 离子注入时, 由于较多的 Si 原子将填充 V_p 而产生自补偿, 使载流子浓度趋于饱和。前面已经看到共 P^+ 注入后能提高注入 Si 的电激活率, 它对样品的光致荧光特性同样有较大的影响。图 4 是 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ Si^+ 和不同 P^+ 剂量注入样品的光致荧光谱, 可以看到, 随着 P^+ 剂量增加, 1.26eV 大包峰强度逐渐下降, 当 P^+ 剂量达 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 时(与 Si^+ 剂量相同, 此对应最大电激活率^[6]), 1.26eV 大包峰消失。如果认为注入的 P^+ 离子优先填充 P 空位使材料中 V_p 浓度下降, 则有理

由认为 1.26eV 大包峰还与 V_p 有关。

另外, 从 1.26eV 大包峰的形状看, 其半峰宽较宽(大于 120meV), 类似于络合物相关的谱峰。为此, 进行了变温光致荧光测量, 测试温度从 11K 至 100K, 样品为 150keV , $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ Si^+ 注入并经 750°C 退火 15min 的磷化铟。发现 3 个谱峰强度都随温度的上升而下降, 在 100K 时, 1.381eV 峰完全消失, 这是典型的施主—受主跃迁峰特性。1.26eV 大包峰强度的下降比 1.418eV 和 1.381eV 峰慢得多, 值得注意的是其半峰宽随温度上升

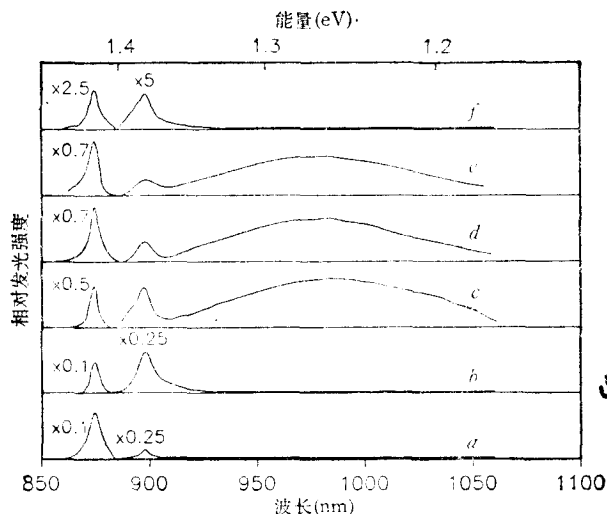


图4 150keV, $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ Si^+ 和 160keV、不同剂量 P^+ 注入的磷化钢经 750°C 退火 15min 后 11K 光致荧光光谱

谱线 a 为未注入、未退火; 谱线 b 为未注入退火片; 谱线 c 为未注入 P^+ ;

谱线 d 为 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ P^+ ; 谱线 e 为 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ P^+ ; 谱线 f 为 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ P^+

而逐渐加大,这正是络合物相关跃迁峰的特征。1.26eV 大包峰的半峰宽 W 与温度 T 的关系可用

$$W = A[\coth(h\nu/2kT)]^{1/2} \quad (1)$$

来表示。上式是 CC 模型 (Configurational-Coordinate model) 络合物发光的表达式^[11], 式中 A 为极限低温下的半峰宽, $h\nu$ 为初态的振动能, k 为玻耳兹曼常数。对于上述样品, 最佳拟合值为:

$A = 124.8 \text{meV}$, $h\nu = 40 \text{meV}$, 拟合曲线与实验数据的比较如图 5 所示。根据上述结果, 有充分的理由认为 1.26eV 大包峰是与 Si 和 V_p 相关的络合物跃迁谱峰。由于磷化钢中 Si_{in} 呈施主, 电离态为正电中心, V_p 的电离态也是正电中心, 两者不可能构成稳定的络合物, 而磷化钢中 Si_p 属受主, 电离态为负电中心, 它可与 V_p 构成稳定的络合物, 再联系 $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ 双注入提高注入层中电激活率等结果, 可以得出结论: 1.26eV 大包峰是 $\text{Si}_\text{p}-\text{V}_\text{p}$ 络合物的相关跃迁峰。

3. 共 P^+ 注入的物理机制

由于热靶注入样品中存在的注入损伤很小, 可以认为退火过程中整个材料体系很快达到平衡状态, 注入磷化钢中的 Si 可发生如下反应:

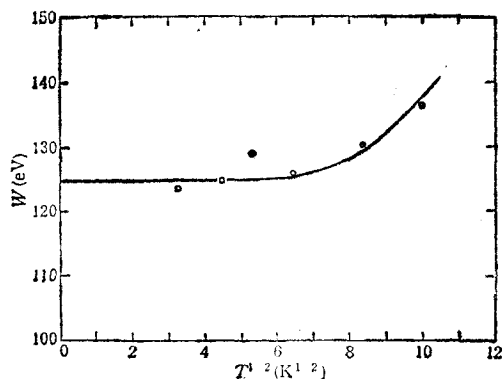


图5 150keV, $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ Si^+ 注入, 750°C 退火 15min 后磷化钢中 1.26keV 大包峰的半峰宽与温度平方根的关系
○ 为实验值; — 为理论值

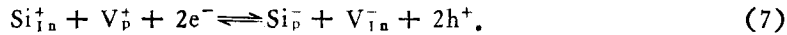


式中 Si^0 表示 Si 的中性原子, Si_{In}^+ 表示 Si 占据 In 晶格位置后释放出一个电子 e^- 成为正电中心, Si_{P}^- 为 Si 占据 P 晶格后释放出一个空穴 h^+ 成为负电中心, $(\text{Si}_{\text{In}}-\text{Si}_{\text{P}})$ 为中性施主-受主对。

磷化铟中的 P 空位电离后起施主作用, In 空位电离后起受主作用,即存在反应



在平衡状态下,材料中还存在如下反应:



这里忽略了材料中的中性施主-受主对及其它缺陷。若 Si_{In}^+ , V_{P}^+ , Si_{P}^- , V_{In}^- 都有各自独立的能级,根据质量作用定律,有

$$[\text{Si}_{\text{In}}^+] \cdot [\text{V}_{\text{P}}^+] \cdot n^2 = k_c \cdot [\text{Si}_{\text{P}}^-] \cdot [\text{V}_{\text{In}}^-] \cdot p^2, \quad (8)$$

式中 k_c 为反应平衡常数, $[\text{Si}_{\text{In}}^+]$, $[\text{V}_{\text{P}}^+]$ 分别为 Si 占据 In 位的浓度和 P 空位浓度, $[\text{Si}_{\text{P}}^-]$, $[\text{V}_{\text{In}}^-]$ 分别为 Si 占据 P 位的浓度和 In 空位浓度(为了方便起见,下文中将上标+和-略去), n 和 p 分别为电子和空穴浓度。

定义补偿率

$$\beta = \frac{[\text{Si}_{\text{P}}]}{[\text{Si}_{\text{In}}]} \quad (9)$$

β 为一个小于 1 的常数,由(8)式则有

$$\beta = \frac{[\text{V}_{\text{P}}] \cdot n^2}{k_c \cdot [\text{V}_{\text{In}}] \cdot p^2} \quad (10)$$

当掺杂浓度很高,载流子浓度出现饱和时,存在关系

$$n_s = p_s \left\{ \frac{\beta_s \cdot k_c \cdot [\text{V}_{\text{In}}]}{[\text{V}_{\text{P}}]} \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

式中下标 s 表示该参量在饱和时的值。

Ambridge 关于砷化镓材料中空位平衡条件的假设^[12]:

$$[\text{V}_{\text{As}}] \cdot [\text{V}_{\text{Ga}}] = k\nu'(T), \quad (12)$$

已为一些实验所证实(式中 $k\nu'$ 为一个仅与温度 T 有关的常数),对于同属 III-V 族化合物的磷化铟,同样可作假设

$$[\text{V}_{\text{In}}] \cdot [\text{V}_{\text{P}}] = k\nu(T) \quad (13)$$

则有

$$n_s = k \cdot p_s / [\text{V}_{\text{P}}], \quad (14)$$

式中

$$k = (k_c \cdot k\nu \cdot \beta_s)^{1/2}. \quad (15)$$

由(14)式可以看到,注 Si^+ 的磷化铟中饱和电子浓度与材料中的 P 空位浓度 $[\text{V}_{\text{P}}]$ 成反比,若注入的 P^+ 能占据 P 晶格位置而降低 $[\text{V}_{\text{P}}]$, 则能使材料中的饱和电子浓度提高。

若电子浓度尚未使材料进入简并(由于磷化铟在 300K 时 $N_c = 5.57 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 电

子浓度接近 10^{19}cm^{-3} 已进入强简并), 则由(10)和(13)式可得

$$n = k' n_i / [V_p]^{1/2}, \quad (16)$$

式中 $k' = (k_c \cdot k_v \cdot \beta)^{1/4}$, n_i 为材料的本征电子浓度。可见对于非简并材料, 注入 P^+ 使 $[V_p]$ 降低也能提高材料中的电子浓度, 但其效果较饱和时弱, 这与前面图 1 所示的结果是一致的。

四、结 论

Si^+ 离子注入磷化铟中的薄层载流子浓度随注入剂量的增加而趋于饱和, 共 P^+ 注入后薄层载流子浓度明显提高; Si^+ 单注入样品的 11K 光致荧光谱在约为 1.26eV 处出现一大包峰, 经分析是与 Si_p-V_p 络合物缺陷相关的跃迁峰; 提出了 $Si^+ + P^+$ 双注入磷化铟提高电子浓度的物理机制; 证明了磷化铟中离子注入硅具有双性行为。

感谢夏冠群副研究员在电学测试方面, 徐仲英副研究员在光致荧光测量及光谱分析方面提供的帮助。

- [1] M. D. Biedenbender, V. J. Kappoor, L. J. Messick and R. Nguyer, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **37** (1989), 1321.
- [2] M. V. Rao and P. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 1444.
- [3] B. Tell, K. F. Brown-Goebeler and C. L. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 299.
- [4] G. G. Baumann, K. W. Benz and M. H. Pilkuhn, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(1976), 1232.
- [5] C. W. Farley and B. G. Streetman, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1987), 498.
- [6] Honglie Shen, Genqing Yang, Zuyao Zhou and Shichang Zou, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**(1989), 951.
- [7] D. E. Davies, J. J. Comer, J. P. Lorenzo and T. G. Ryan, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 192.
- [8] Honglie Shen, Genqing Yang, Zuyao Zhou and Shichang Zou, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 463.
- [9] W. A. Bonner and H. Temkin, *J. Cryst. Growth*, **64**(1983), 10.
- [10] J. A. Von Vechten, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(1975), 423.
- [11] C. C. Klick and J. H. Schulman, *Solid State Phys.*, **5**(1957), 100.
- [12] T. Ambridge, R. Heckingbottom, E. C. Bell, B. J. Sealy, K. G. Stephens and R. K. Surridge, *Electron. Lett.*, **11**(1975), 314.

INVESTIGATION OF AMPHOTERIC BEHAVIOR OF SILICON IMPLANTED INTO InP

SHEN HONG-LIE YANG GEN-QING ZHOU ZU-YAO ZOU SHI-CHANG

Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 8 May 1990)

ABSTRACT

The electrical properties and characteristics of photoluminescence (PL) at 11K for InP implanted with Si^+ at 200°C have been studied. It has been found that the sheet electron concentration in Si^+ simply implanted sample tends to a saturation level with increasing the Si^+ dose, while that in $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ dually implanted sample increases greatly. The 11 K PL spectra reveals that there exists $\text{Si}_\text{P} - \text{V}_\text{P}$ complex in Si^+ implanted InP, which can be inhibited by co-implanting P^+ . The mechanism of improved electrical properties by $\text{Si}^+ + \text{P}^+$ dual implants is also discussed.

PACC: 7280E; 6170T; 7855; 6180J