

III-V 族化合物半导体材料的高能重离子辐照效应^{* 1}

陈志权 李世清 王 柱 胡新文 王少阶

(武汉大学物理系 武汉 430072)

侯明东

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘 要 用高能(500 MeV)Ne 离子束对 GaAs 和 InP 进行了辐照,用 Monte Carlo 模拟、正电子湮没谱学以及红外光谱研究了辐照产生的缺陷特性. 结果表明,在未辐照的样品中存在单空位,经辐照后,可在样品中产生单空位;当剂量较大时,还会形成双空位甚至尺寸较大的空洞. 红外光谱测量发现,在辐照后的 GaAs 样品中有非晶区形成. 此外,辐照在样品中还产生了反位缺陷 Ga_{As} 和 In_{P} 以及受主杂质 Zn_{In} . 对经 10^{14} ions/cm² 剂量辐照的 InP 进行了光学实验,在辐照后的 InP 材料中发现了亚稳态中心.

关键词 正电子湮没 辐照效应 亚稳态中心

分类号 O571.33

1 引言

离子注入技术是根据需要而发展起来的半导体掺杂新工艺,利用离子注入技术,可使集成电路的速度提高一个数量级. 然而,离子注入半导体材料后产生的辐照损伤,会直接影响半导体器件的性能,如散射中心的增加,使载流子迁移率下降;缺陷中心的增多,使非平衡少数载流子的寿命减小;在有些情况下,损伤还会造成电活性中心,改变载流子浓度;同时,注入层晶体的损伤还会使电导率下降,P-N 结反向漏电流增大. 因此离子注入引起的辐照损伤,是实际工作中必须解决的问题.

研究半导体缺陷的方法很多,其中正电子湮没谱学已经成为一种鉴别半导体缺陷的有力手段. 通过测量正电子湮没参数,能够获得有关缺陷的种类、大小、浓度及电荷态等信息. 这一方法对原子尺度的空位型缺陷尤其敏感,其灵敏度可达 10^{15} cm⁻³,是一种最直接的无损探测方法.

高能(MeV~GeV 量级)重离子辐照半导体的损伤研究是一项极有意义的课题,目前的报道还比较少^[1~3],它可以模拟在离子注入掺杂时在半导体内产生的损伤缺陷. 我们选择 500 MeV 的高能 Ne 离子对两种 III-V 族化合物半导体材料 GaAs 和 InP 进行辐照,用 Monte Carlo 数值模拟和正电子湮没方法及红外光谱对其产生的辐照损伤进行了研究.

2 实验方法

实验所用的样品为以 LEC 方法制备的未掺杂半绝缘型 SI-GaAs ($10 \times 10 \times 0.5$ mm³,电阻率为 $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)及掺 Zn 的 p-InP ($10 \times 10 \times 0.5$ mm³,载流子浓度为 5×10^{17} cm⁻³).

重离子辐照实验是在中科院兰州重离子加速器(HIRFL)的辐照终端上完成的. 采用 25 MeV/u 的 Ne^{8+} 离子束进行辐照,辐照剂量在 $10^{12} \sim 10^{14}$ ions/cm² 之间,束流强度保

1 1998 - 03 - 24 收稿.

* 国家自然科学基金(项目号 69576020)资助.

持在 20 nA 左右, 辐照温度为 100 K. 辐照后样品在室温下保存.

正电子湮没测量采用正电子寿命谱与多普勒展宽谱(DBAR)技术相结合的方法. 红外光谱测量采用傅里叶变换红外光谱仪, 测量温度为室温(~ 290 K), 波数范围 $4\ 000 \sim 11\ 300\ \text{cm}^{-1}$, 对应的能量范围在 $0.5 \sim 1.4$ eV 之间.

3 结果及讨论

3.1 蒙特卡罗模拟

利用蒙特卡罗方法^[4]对高能 Ne^{8+} 离子辐照 GaAs 和 InP 的效应进行了模拟研究. 在计算中, 选取位移阈能为 15 eV, 晶格结合能

为 2 eV. 结果表明, 500 MeV Ne 离子在 GaAs 样品中的射程约为 $433\ \mu\text{m}$, 而在 InP 中则为 $500\ \mu\text{m}$.

由蒙特卡罗模拟得出, 每个 500 MeV Ne 离子辐照在样品中共产生约 8 000 多个空位, 且空位随入射深度有一定的分布, 即主要集中在射程的末端. 结果表明, 随着辐照剂量的增加, 在射程末端附近, 有可能形成无序的非晶层.

3.2 正电子寿命谱测量

为研究辐照后样品的缺陷特性, 测量了未辐照及辐照样品的正电子寿命谱, 并用 PATFIT 程序分析, 所用源修正为 165 ps, 10% 和 1 000 ps, 0.3%. 结果见表 1.

表 1 500 MeV Ne 离子辐照前后的正电子寿命结果(测量在 300 K 进行)

样 品	剂 量 (ions/cm ²)	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	$I_2(\%)$	$I_3(\%)$	τ_m/ps
SI-GaAs	0	184.4	276.0		48.6		228.9
		± 2.4	± 2.4		± 3.0		± 0.5
	10^{13}	182.7	291.2	2.05	57.0	0.32	250.5
p-InP	0	186.1	270.0		66.9		242.7
		± 8.1	± 4.1		± 6.2		± 0.5
	10^{12}	188.2	267.6		70.0		243.7
p-InP	10^{13}	202.0	285.5		50.7		244.3
		± 6.0	± 5.8		± 6.6		± 0.5
	10^{14}	171.3	290.0	2.39	66.7	0.30	257.1
		± 2.7	± 1.5	± 0.12	± 1.5	± 0.01	± 0.5

在未辐照的样品中均可分解出两个寿命分量, 这表明在原生 SI-GaAs 和 p-InP 中存在着空位型缺陷, 借助缺陷电荷态的理论计算结果可以判断空位分别为 V_{Ga} 和 V_{In} ^[5,6].

当样品经过 10^{12} ions/cm² 的剂量辐照

后, InP 中 τ_2 变化不大, 但 I_2 略有上升, 由于正电子捕获率 $k = I_2(\lambda_b - \lambda_2)/I_1$, 而 $k = \mu C_d$, C_d 为缺陷浓度. 可见, 在低剂量辐照时, InP 样品中缺陷尺寸变化不大, 即只存在单空位, 但缺陷浓度略有增加.

随着辐照剂量增加到 10^{13} ions/cm², 两种样品中的缺陷态寿命 τ_2 均增加了, 在 GaAs 中从 276 ps 增至 291 ps, 在 InP 中从 267 ps 增至 286 ps, 这表明空位的尺寸增大了, 可能有双空位生成. 由于 $\tau_2/\tau_b=1.27$, 因而 τ_2 为正电子在单空位和双空位处寿命的平均值. 此外, 在 GaAs 中出现了第三分量 τ_3 , 其大小为 2 ns, 但强度比较弱, 仅为 0.32%, 表明在辐照后的 GaAs 中可能有正电子素 Ps 生成, τ_3 为三重态正电子素(O-Ps)的撞击湮没寿命.

当剂量进一步增加到 10^{14} ions/cm² 时, 在 GaAs 中 τ_2 继续增加到 312 ps, 此时 $\tau_2/\tau_b \sim 1.36$, 表明此寿命为正电子在双空位中的寿命, 即单空位经过结合而全部形成双空位. 第三分量 τ_3 的变化此时更加明显, 其寿命仍为约 2 ns, 但强度增加到了 0.98%, 从而表明有更多的 Ps 生成. 在 InP 中此时也出现了 3 个寿命分量, 其中 τ_2 略有增加, 但 I_2 增加至 67%, 这表明双空位的浓度大大增加了. 对于第三分量, 其寿命 τ_3 约 2.4 ns, 强度 I_3 约 0.3%, 这表明有 Ps 形成. 空位重叠的结果有可能形成大的空洞, 正电子素则可在此空洞内形成并湮没.

另外, 我们还计算了平均寿命值 $\tau_m (= \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2)$, 它包含有缺陷尺寸和浓度的信息. 缺陷尺寸变大和缺陷浓度的增加都会导致 τ_m 增大. 由表中可以看出, 随着辐照剂量的增加, τ_m 也增大, 这表明随着辐照剂量的增大, 所造成的损伤也增加.

对于未辐照样品以及高剂量(10^{14} ions/cm²)的辐照样品, 均测量了正电子寿命谱随样品温度的变化. 从图 1 和图 2 可以明显看出, 在两种未辐照样品中, τ_m 基本上不随温度变化, 而在辐照样品中, τ_m 均随着温度的上升而增加, 在 GaAs 中连续上升, 而在 InP 中呈阶梯形上升. 合理的解释为: 在低温下, 一部分正电子被带负电荷的离子如杂质或反位缺陷等所捕获而处于浅捕获态. 这些浅捕获中心的结合能通常比较低(10~100 meV),

随着温度的升高, 正电子开始从这些态发生去捕获而重新被空位型缺陷捕获, 因此, 随着温度的上升, 平均寿命也上升.

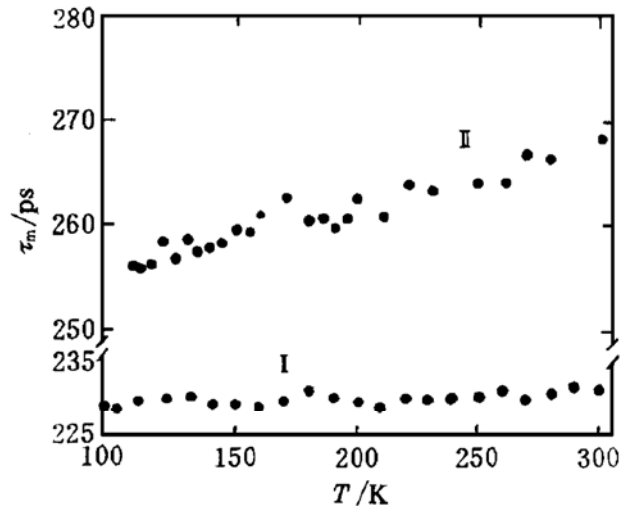


图 1 500 MeV Ne 辐照前后 GaAs 中正电子平均寿命随温度的变化
I 辐照前的变化情况, II 在 10^{14} ions/cm² 剂量辐照后的变化情况.

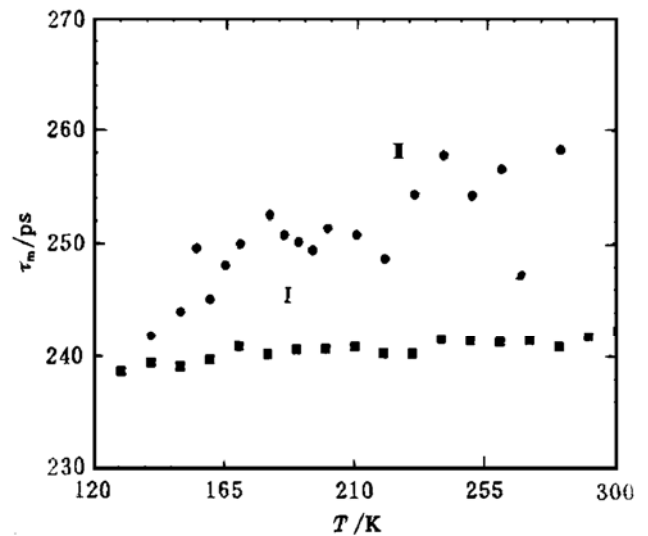


图 2 500 MeV Ne 辐照前后 InP 中正电子平均寿命随温度的变化
I 辐照前的变化情况, II 在 10^{14} ions/cm² 剂量辐照后的变化情况.

在辐照的化合物半导体中, 会由于元素的替代过程而形成反位缺陷^[7~9], 它们有可能成为浅捕获中心. 由于在 SI-GaAs 中, 只有 Ga_{As} 可能带负电荷^[10], 而在 p-InP 中, 只有 In_P 可能带负电荷^[11], 因此 Ga_{As} 和 In_P 有可能成为浅捕获中心. 另外, 在 p 型 InP 中

存在带负电荷的受主 Zn_{In} ，它们也能在低温下捕获正电子，且与 InP 具有不同的结合能，这就是 τ_m 在 InP 中呈阶梯形上升的原因。可见，我们在辐照的 $GaAs$ 和 InP 中分别探测到了反位缺陷 Ga_{As} 和 InP 以及受主杂质 Zn_{In} 。

3.3 红外光谱测量

所测的 IR 吸收系数 (α) 曲线示于图 3。由于测量在室温下进行，没有观察到任何特征的吸收峰，但在未辐照与辐照后的样品之间，吸收曲线有明显不同。由图 3 看出，在未辐照的样品中，吸收系数在能量较小时一直保持不变，约为 0.3 cm^{-1} ，当接近导带底时，

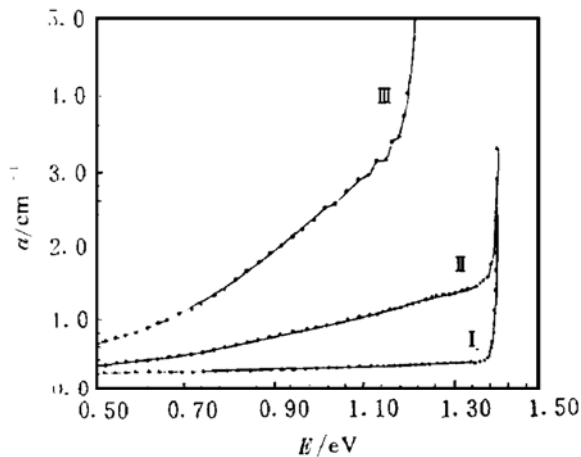


图 3 500 MeV Ne 辐照前后 GaAs 的红外吸收系数谱图

I 辐照前的变化情况，II 在 $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 剂量辐照后的谱线曲线，III 在 $10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 剂量辐照后谱线曲线。

才开始突然上升，此时吸收为本征吸收。但当样品经辐照 ($10^{13} \text{ ions/cm}^2$) 后，在还没有到导带底时吸收系数便开始上升，并且在高剂量 ($10^{14} \text{ ions/cm}^2$) 辐照后，这一效应更加明显，这种现象称为连续带边吸收。一般解释为由于离子注入过程导致材料中的非晶层形成，并改变了半导体中的能带结构，使带边发生模糊，因此导致了带边的连续红外吸收。在本实验中，靠近导带边的连续红外吸收表明了辐照后有非晶区形成，并且非晶化的程度取决于辐照剂量的大小。

3.4 高能重离子辐照 InP 中的亚稳态缺陷

我们研究了低温下光照对辐照后样品中的缺陷特性的影响。采用波长为 940 nm 的红外二极管(LED)作为光源，将正电子源和样品置于液氮中，经充分冷却后，首先让样品处于黑暗中(即不打开光源)连续测量多普勒展宽谱(DBAR)随时间的变化。经一段时间后，开启 LED 光源，其电流为 20 mA，重复上述测量，再经一段时间后，关掉光源，继续测量 DBAR 谱，将所得出的 S 参数随时

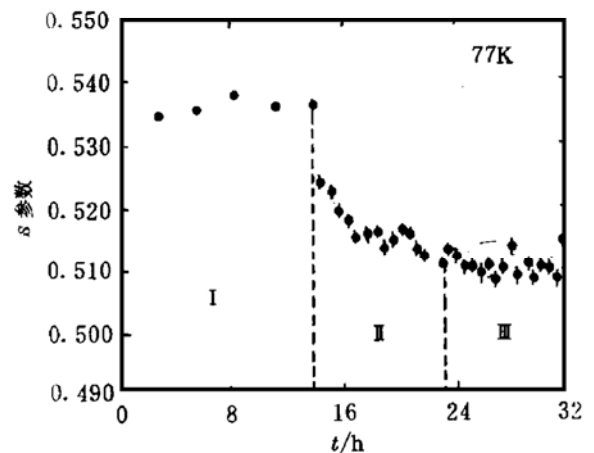


图 4 500 MeV Ne 辐照 InP 时 S 参数随时间的变化

I 低温下光照前的情况，II 光照下的情况，III 光照停止后的情况。

间的变化绘于图 4 中。从图 4 可看出，在不加光源时， S 参数基本上不随时间变化。当加上光照后， S 参数减小了，且随着时间一直下降。开始时下降速度较快，随后速度减慢。此时再关掉光源，我们观察到 S 参数并没有恢复到原来的值，而是随着时间保持不变。这说明，在光照后， InP 处于一种较为稳定的状态，其不同于开始黑暗中的状态，形成需要比较长的时间。在去掉光照后，这一状态仍维持不变。

S 参数的变化所揭示的规律类似于 $GaAs$ 中的 EL2 中心，在光照下 ($< 100 \text{ K}$)，正电子平均寿命及 S 参数上升，且去掉光源后仍保持不变，直到 120 K 以上退火时，平

均寿命和 S 参数才开始恢复到原来的值. 因此认为, 在 500 MeV Ne 离子辐照的 InP 样品中也存在亚稳态中心.

我们认为, 这一亚稳态中心由一带负电荷的空位型缺陷和一施主组成, 类似于 InP 中的 M 中心^[12,13], 当其吸收光子后失去电子, 晶格发生弛豫变为激发态, 此时缺陷带正电荷, 不捕获正电子, 因此正电子与芯电子湮没的几率增加, 导致 S 参数的下降. 即使光照终止后, 在低温下激发态仍保持稳定, S 参数维持不变. 这一结论还需要进一步的实验(如正电子寿命测量等)来证实.

4 结论

(1) 在未辐照的 GaAs 和 InP 中, 均存在空位型缺陷.

(2) 随着辐照剂量增大, 空位浓度和尺寸均增加, 最终还会形成大的空洞及非晶区.

(3) 在辐照的 InP 中发现了亚稳态中心.

参 考 文 献

- 1 Pearton S J, Jalali B, Abemathy C R *et al.* Isolation Properties and Experimental Ranges of High Energy Ions in GaAs and InP. *J Appl Phys*, 1992, 71: 2663~2668
- 2 Carin R, Madelon R, Julienne D *et al.* An Investigation by Resistance and Photoluminescence Measurements of High-energy Heavy-ion Irradiated GaAs. *Nucl Instr and Meth*, 1992, B63: 21~24
- 3 Levalois M, Bogdanski P, Toulemonde M. Induced Damage by High Energy Heavy Ion Irradiation at the GANIL Accelerator in Semiconductor Materials. *Nucl Instr and Meth*, 1992, B63: 14~20
- 4 Biersack J P, Haggmark L G. A Monte Carlo Computer Program for the Transport of Energetic Ions in Amorphous Targets. *Nucl Instr and Meth*, 1980, 174: 257~269
- 5 Chen Z Q, Hu X W, Wang S J *et al.* Identification of Vacancy-type Defects in As-grown InP by Positron Annihilation Rate Distribution Measurements. *Solid State Communication*, 1996, 97: 951~956
- 6 Chen Z Q, Hu X W, Wang S J. Positron Annihilation Studies of Defect Properties in Semi-insulating GaAs. *Phys Stat Sol (a)*, 1996, 156: 277~284
- 7 Itoh Y, Murakami H. Defect Study on Electron Irradiated GaAs by Means of Positron Annihilation. *Appl Phys*, 1994, A58: 59~62
- 8 Corbel C, Pierre F, Saarinen K *et al.* Gallium Vacancies and Gallium Antisites as Acceptors in Electron-irradiated Semi-insulating GaAs. *Phys Rev*, 1992, B45: 3386~3399
- 9 Mattila T, Nieminen R M. Direct Antisite Formation in Electron Irradiation of GaAs. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 2721~2724
- 10 Puska M J. Electronic Structures of Point defects in III-V Compound Semiconductors. *J Phys, Condens Matt*, 1989, 1: 7347~7366
- 11 Kuriyama K, Sakai K, Okada M *et al.* Observation of In Antisite and Fe-related Defects in 30 MeV Electron-irradiated Fe-doped Semi-insulating InP. *Phys Rev*, 1995, B52: 14578~14581
- 12 Levinson M, Benton J L, Kimerling L C. Electronically Controlled Metastable Defect Reaction in InP. *Phys Rev*, 1983, B27: 6216~6221
- 13 Levinson M, Stavola M, Benton J L *et al.* Metastable M Center in InP: Defect-charge-state-controlled Structural Relaxation. *Phys Rev*, 1983, B28: 5848~5855

High Energy Heavy Ion Irradiation Effect in III-V Compound Semiconductors

Chen Zhiquan Li Shiqing Wang Zhu Hu Xinwen Wang Shaojie

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Hou Mingdong

(Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000)

Abstract Both GaAs and InP were irradiated by high energy (下转第 190 页)

(上接第 165 页)

(500 MeV) Ne ions. The Monte Carlo simulation, positron annihilation and IR spectroscopy were used to study the radiation induced defects. The result showed that monovacancies existed in as-grown samples, but more monovacancies were introduced, after Ne ions irradiation, and with increasing radiation dose, divacancies were formed, and eventually large voids were observed. The IR measurement for irradiated GaAs samples confirmed the existence of amorphous zones. The antisite defects Ga_{As} and In_{P} as well as Zn_{In} acceptors were also observed in the irradiated sample. The optical experiment was performed for the ion irradiated InP with dose of 10^{14} ions/cm², and a metastable center was revealed.

Key words positron annihilation radiation effect metastable center