

# 半绝缘砷化镓单晶中碳微区分布的研究\*

徐岳生<sup>1)</sup> 杨新荣<sup>1)</sup> 王海云<sup>1)</sup> 唐 蕾<sup>1)</sup> 刘彩池<sup>1)</sup> 魏 欣<sup>1)</sup> 覃道志<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

<sup>2)</sup> 空军天津航空装备技术训练基地, 天津 300131)

(2004 年 1 月 9 日收到, 2004 年 11 月 5 日收到修改稿)

通过 AB 腐蚀(由 Abrahams 和 Buiocchi 发明的腐蚀方法, 简称 AB 腐蚀)、KOH 腐蚀、经金相显微镜观察、透射电子显微镜能谱分析、电子探针 x 射线微区分析, 对液封直拉法生长的非掺半绝缘砷化镓单晶中碳的微区分布进行了分析研究. 实验结果表明, 碳的微区分布受单晶中高密度位错网络结构的影响. 高密度位错区, 位错形成较小的胞状结构, 且胞内不存在孤立位错, 碳在单个胞内呈 U 型分布. 较低密度位错区, 胞状结构直径较大, 且胞内存在孤立位错, 碳在单个胞内呈 W 型分布.

关键词: 半绝缘砷化镓, 胞状位错, 碳受主

PACC: 8160C, 6170W

## 1. 引 言

液封直拉(LEC)法生长的半绝缘砷化镓(SI-GaAs)单晶被广泛用于微波器件和高速集成电路的衬底材料, 成为当代信息产业的重要材料之一<sup>[1]</sup>. 随着器件和电路向更大功率、更大集成度的发展, 对材料衬底的均匀性、微区均匀性提出了更高的要求. 而非掺 LEC 法生长的 SI-GaAs 单晶中的高密度位错, 往往形成胞状结构, 其他杂质和点缺陷的形成与分布与该结构密切相关<sup>[2]</sup>, 并导致 GaAs 材料电学和光学特性的不均匀. 另外, 目前普遍认为非掺 SI-GaAs 单晶的半绝缘特性是浅受主碳和深施主 EL2(与 As 反位有关的深施主缺陷)相互补偿的结果<sup>[3]</sup>. 因此碳和 EL2 的微区均匀性直接决定着 GaAs 材料电阻率的均匀性. 由于 SI-GaAs 单晶中理论化学配比偏离, 可通过退火将 EL2 浓度控制在  $(1-1.5) \times 10^{16}/\text{cm}^3$ , 且分布均匀. 碳的分布就成为决定 SI-GaAs 单晶材料电阻率均匀性的一个关键因素<sup>[4]</sup>. 所以, 研究碳微区均匀性就显得非常重要.

Wakefield 等<sup>[5]</sup>在 4 K 时通过扫描电子显微镜阴极射线致发光(CL)发现了碳的 CL 强度(1.494 eV)在胞状结构的胞壁处增强; Brown 和 Warwick<sup>[6]</sup>也发现了 1.494 eV 的 CL 强度在胞状结构胞壁处增强.

但至今仍未见有其他对 SI-GaAs 单晶中碳微区均匀性研究的文献报道. 本文通过化学腐蚀、透射电子显微镜(TEM)能谱分析和电子探针 x 射线微区分析(EPMA)对 LEC 法生长的 SI-GaAs 单晶中碳的微区均匀性进行了分析, 并给出了碳在两种不同胞状结构内的微区分布图.

## 2. 样品及实验

实验所用样品是国内 LEC 法生产的直径为 76.2 mm 的 SI-GaAs 单晶双面抛光片(开盒即用型). 晶片为 N 100, 位错密度 EPD 为  $(3-5) \times 10^5/\text{cm}^2$ , 平均碳原子含量为  $(3-4) \times 10^{15}/\text{cm}^3$ , 霍耳电阻率  $\rho \geq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 霍耳迁移率为 6000—6500  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 晶片厚度为 660  $\mu\text{m}$  左右.

在 TEM 实验前, 样品首先经 AB 腐蚀(由 Abrahams 和 Buiocchi 发明的腐蚀方法, 简称 AB 腐蚀)用金相显微镜观察位错密度. 选择有典型胞状结构的样品进一步抛光至 100  $\mu\text{m}$ , 利用超声波钻从晶片上制取直径为 3 mm 的圆片. 然后用机械研磨机将样品的中心挖至厚度 15  $\mu\text{m}$  左右, 再利用离子减薄机减薄至几十纳米左右. 对制备好的样品进行 TEM 分析, 对观察到的高密度位错区、低密度位错区及清洁区分别进行能谱分析.

\* 国家自然科学基金(批准号: 59972007) 国防预研基金(批准号: 00JS02. 2. 1QT4501) 和河北省自然科学基金(批准号: 599033)资助的课题.

在 EPMA 实验中,样品首先经 AB 腐蚀后用显微镜观察.选出有典型位错结构的样品,用 EPMA 直接观察出胞内有孤立位错和无孤立位错的胞状结构,并在胞状结构的胞壁、环形区及胞心分别探测碳的含量变化.

### 3. 实验结果及分析

图 1 为 TEM 观察到的位错暗场像.对图 1 所示位错区、近位错区及清洁区分别进行能谱分析,分析结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,在位错密集区碳峰的强度最高,近位错区次之,清洁区由于碳含量太低超出仪器探测限度,所以没有碳峰出现.表 1 为以上三区碳能谱分析数据.

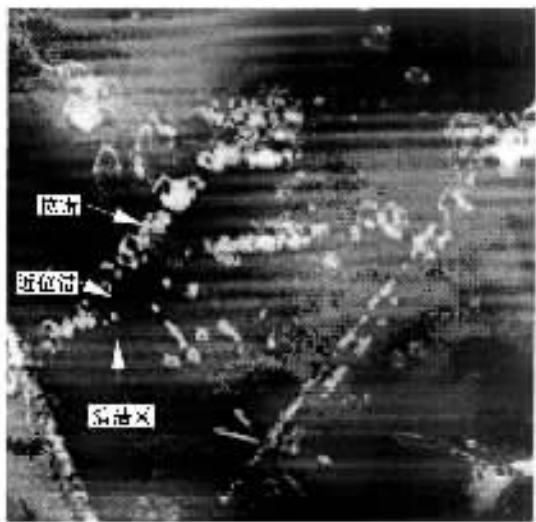


图 1 SI-GaAs 晶片位错的 TEM 暗场像 (×72000)

表 1 位错区、近位错区及清洁区碳含量的 TEM 能谱分析数据

	位错区	近位错区	清洁区
质量分数/%	4.889	4.525	—
原子含量/%	17.832	17.104	—

图 3 为经 AB 腐蚀后所显示的典型的胞状结构.由图 3 可见,位错密度较小的区域(图 3(a)),位错形成较大的胞状结构,胞的尺寸大约为 150 μm,胞内存在孤立位错,其胞壁、胞心及清洁区清晰可见.位错密度较大的区域(图 3(b)),位错形成较小的胞状结构,胞的尺寸约为 100 μm,胞内无孤立位错.在图 3(a)所示胞状结构中沿单胞直径方向,在胞壁、清洁区及胞心的分散位错上分别进行 EPMA 分析,每个区域取定点测 5 次,取平均值.表 2 和表 3

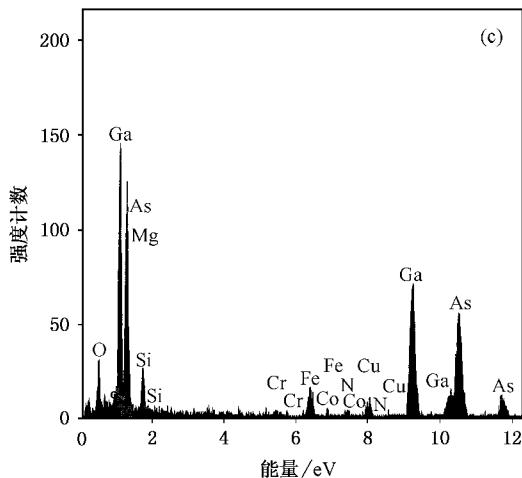
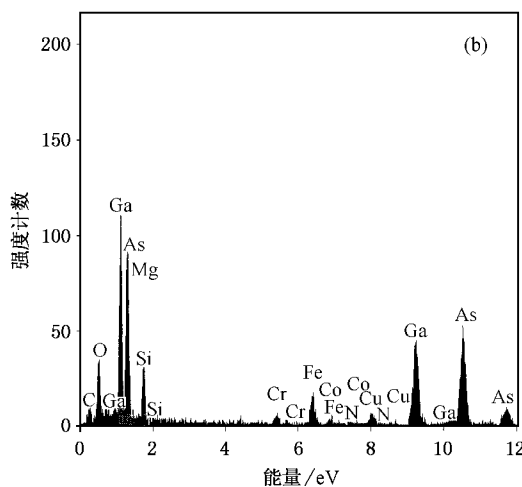
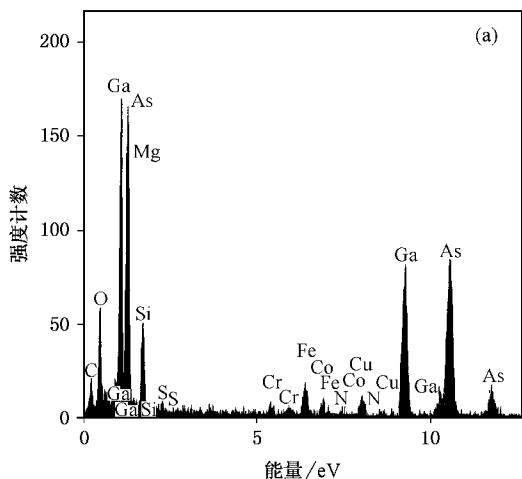


图 2 TEM 能谱图 (a)位错区 (b)近位错区 (c)清洁区

分别为以上两种胞状结构的 EPMA 分析数据.分析结果如图 4 所示,碳含量在胞壁处最大、胞心分散位错处次之、清洁区最小,即呈 W 型分布.对图 3(b)所示胞状结构在其胞壁和清洁区分别进行 EPMA 分

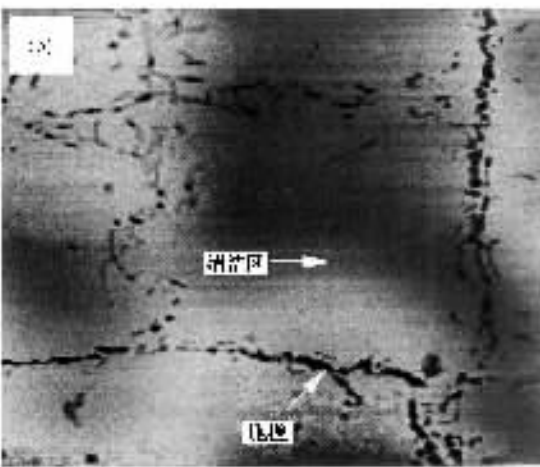
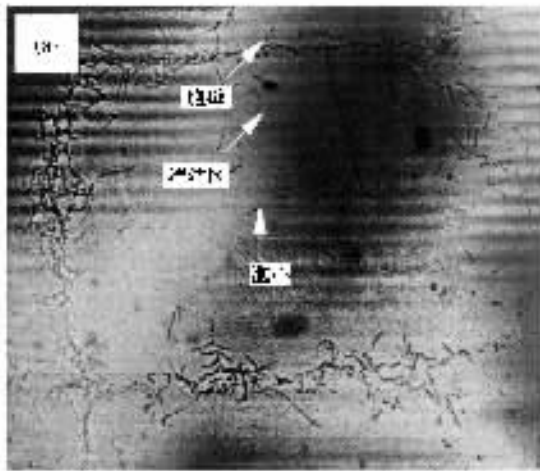


图3 AB腐蚀所显示的胞状结构的金相显微镜像(×100)  
(a)胞内有孤立位错 (b)胞内无孤立位错

析.分析结果表明,碳含量分布呈U型分布,即胞壁碳含量较大、胞内清洁区碳含量较小.结果也表示在图4中.由于电子探针要求样品表面平整,所以为了排除腐蚀坑对碳分布的影响,对经KOH腐蚀的样品

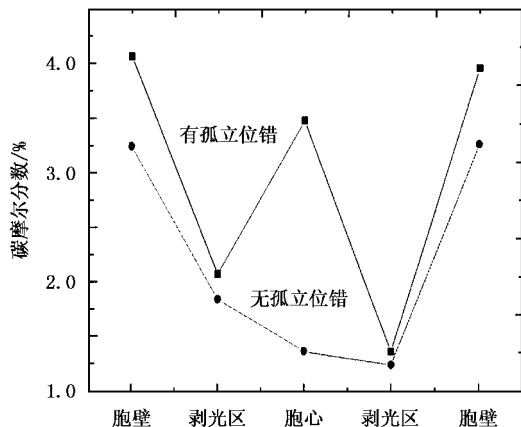


图4 AB腐蚀后的EPMA分析碳分布图

所显示的典型胞状位错(图5为KOH腐蚀所示的胞内有孤立位错和无孤立位错的胞状结构)中碳的分布也进行了EPMA分析.分析结果如图6所示,碳浓度变化趋势和图4一致.

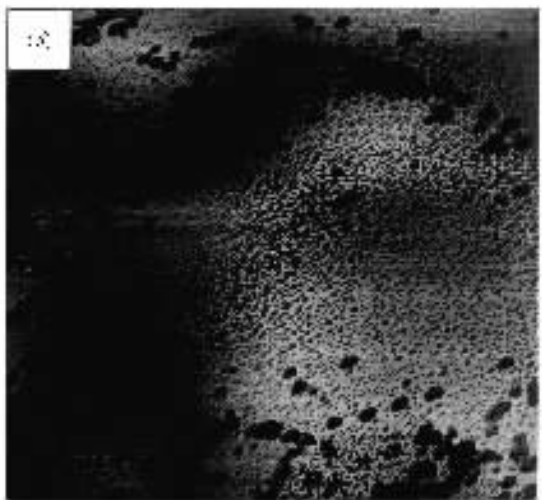
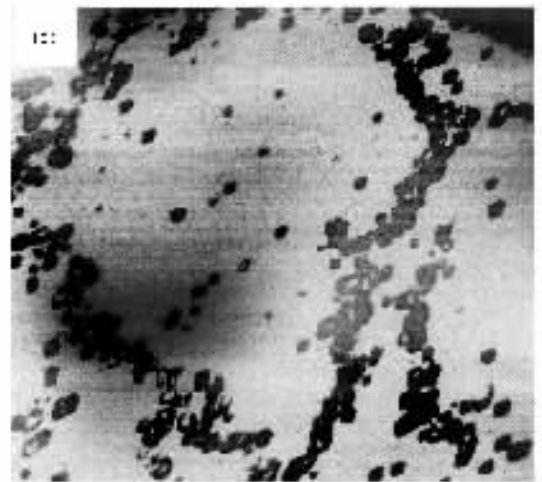


图5 KOH腐蚀所显示的胞状结构金相显微镜像(×100)  
(a)有孤立位错 (b)无孤立位错

表2 胞内有孤立位错的胞状结构的胞壁、清洁区及胞心碳含量的EPMA分析数据

	胞壁	清洁区	胞心	清洁区	胞壁
质量分数/%	0.544	0.313	0.235	0.204	0.561
摩尔分数/%	3.241	1.840	1.360	1.236	3.262

表3 胞内无孤立位错的胞状结构的胞壁、清洁区及胞心碳含量的EPMA分析数据

	胞壁	清洁区	胞心	清洁区	胞壁
质量分数/%	0.705	0.350	0.590	0.231	0.682
摩尔分数/%	4.061	2.073	3.474	1.357	3.954

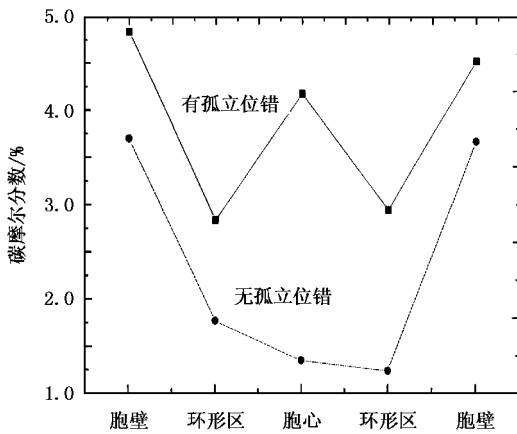


图6 KOH腐蚀后的EPMA分析碳分布图

## 4. 讨 论

以上实验结果表明,碳含量在胞状结构的胞壁区明显增强、在胞心的孤立位错区次之,在清洁区(完整区)碳含量最低。碳杂质的这种分布特征可以用下述理论加以解释。

文献<sup>[7]</sup>表明,LEC法生长的SI-GaAs单晶中,胞状结构是晶体在热应力作用下位错运动后多边化的结果。胞壁实质上就是典型的小角度晶界群,同号刃位错的有序排列。而刃型位错具有吸附杂质原子的作用,这是因为刃型位错四周的晶格原子一边受压缩,另一边被拉伸。为了缓和这种弹性畸变,降低畸变能,离子半径小的杂质原子趋向于聚集到晶格被压缩的区域,离子半径大的原子趋向于聚集到晶格被拉伸的区域<sup>[8]</sup>。普遍认为,在非掺LEC法生长的SI-GaAs单晶中,碳主要占据砷位,由于碳的离子半径远远小于砷离子半径,因此碳趋向于聚集到刃位错周围被压缩区域。胞壁作为同号刃位错的有序排列区,所有刃位错应力场的叠加,使得杂质碳在胞壁周围更容易聚集。这符合本文胞壁区碳含量明显增强的实验结果。

胞状结构内分散的位错区,碳浓度较胞壁区低。因为这个区域位错密度小,晶格畸变产生的应力场相对胞壁区小,因此对杂质的吸附作用减小,使得在这个区域碳含量相应较小。

环形区即清洁区,碳浓度最低。造成这种情况有两个可能的原因。其一是这个区域没有位错或者位错密度极低,晶格畸变很小,对碳吸附作用相应降低,因此碳在这个区域分布较均匀。其二是这个区域距胞壁区较近,胞壁区大量刃位错应力场共同作用,

对杂质吸附作用很强,这种吸附作用的范围有可能延伸到胞状结构内部的环形区,因此环形区碳含量最低。

由以上分析可知,位错密度及分布直接影响碳的微区分布。位错密度较大的区域,胞的尺寸较小,胞内无孤立位错。胞壁区大量刃型位错共同作用使得碳在胞壁区含量最大,胞内无位错区碳含量很低,使得碳在无孤立位错胞状结构的单胞内呈U型分布。

在位错密度相对较小的区域胞的尺寸较大,胞内存在孤立位错。胞壁区为同号刃位错聚集区,这些刃位错应力场的共同作用对碳的吸附作用很强,使得碳含量在胞壁区增强;同时这种强的吸附作用有可能达到近胞壁的环形区(清洁区),再加环形区位错密度极低,故环形区碳含量最低。胞心孤立位错处位错密度较低,相应应力场较小,对碳吸附作用减小,因而在此区域碳含量较胞壁区低,较环形区大。因此在有孤立位错的胞状结构单胞内碳呈W型分布。

总之,在LEC法生长的SI-GaAs单晶中,碳含量在位错密集的胞壁处增强,低位错密度的胞心次之,清洁区最少。这种微区不均匀分布是位错畸变场对杂质碳吸附作用的结果。

## 5. 结 论

1) 通过使用TEM能谱和EPMA波谱仪,研究了LEC法生长的SI-GaAs单晶中碳的微区分布。结果表明,碳含量在胞状结构的胞壁区最大、胞心孤立位错区次之、清洁区即环形区最低。其中胞壁区碳含量是胞心孤立位错区碳含量的一倍多,是清洁区碳含量的两倍多。在有孤立位错的胞状结构单胞内,碳含量呈W型分布;在无孤立位错的胞状结构单胞内,碳含量呈U型分布。

2) 碳分布不均匀的原因是位错应力场对碳杂质的吸引,使碳沿位错线聚集。胞壁是有序排列的同号刃位错,位错应力场相互叠加,使得碳含量在胞壁处增强,胞心孤立位错区位错密度较小,对碳的吸附作用降低,使这个区域的碳含量较低;胞内清洁区位错密度极低或处于胞壁区应力场的作用范围内,因此碳含量最低。

3) 非掺LEC法生长的SI-GaAs单晶的半绝缘特性是深施主EL2和浅受主碳相互补偿的结果,退火可使EL2均匀分布,因此碳就成为决定材料电学均

匀性的重要因素. 碳的微区不均匀分布直接决定了 材料电阻率的不均匀性, 因而会严重影响器件性能.

- [ 1 ] Jiang W H , Xu H Z , Gong Q *et al* 1999 *Chin . Phys .* **48** 1541 [ 7 ] Xu Y S , Tang L 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 328 ( in Chinese ) [ 徐岳生、唐 蕾 2004 物理学报 **53** 328 ]
- [ 2 ] Fukuyama A , Morooka Y 1997 *J . Appl . Phys .* **81** 11 [ 8 ] Huang K , Han R Q 1979 *Semiconductor Physics Basis* ( Beijing : Science Press ) p352 [ 黄 昆、韩汝琦 1979 半导体物理基础(北京 科学出版社 第 352 页 )
- [ 3 ] Martin G M , Farges J P 1980 *J . Appl . Phys .* **54** 2840
- [ 4 ] Eichler S , Seidl A 2003 *J . Crys . Growth* **247** 69
- [ 5 ] Wakefield B , Davey S T 1985 *Micro . Semi . Mater .* 373
- [ 6 ] Brown G T , Warwick C A 1986 *J . Elect . Soc .* **133** 2576

## Micro-distribution of carbon in semi-insulating gallium arsenide<sup>\*</sup>

Xu Yue-Sheng<sup>1)</sup> Yang Xin-Rong<sup>1)</sup> Wang Hai-Yun<sup>1)</sup> Tang Lei<sup>1)</sup> Liu Cai-Chi<sup>1)</sup> Wei Xin<sup>1)</sup> Qin Dao-Zhi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*( Institute of Information Function Material , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China )*

<sup>2)</sup>*( Training Base for Aircraft Equipments of Tianjin , Tianjin 300131 , China )*

( Received 9 January 2004 ; revised manuscript received 5 November 2004 )

### Abstract

Micro-distribution of C acceptor defect in semi-insulating gallium arsenide ( SI-GaAs ) wafer has been investigated by means of chemical etching , microscopic observation , transmission electron microscope , electron probe x-ray microanalyzer. Experimental results show that there is a corresponding relationship between the distribution of C impurity and dislocation density in a wafer. In relatively high dislocation density areas , dislocations form relatively small cells with few isolated dislocation within each cell. Here the profile of C distribution in the area of a cell is “ U ”-shaped. The cell diameter increases as the dislocation density decreases , and the dislocations form relatively large cells with a few isolated dislocations within each cell. The profiles of C distribution in the area of a cell is “ W ”-shaped.

**Keywords :** semi-insulating gallium arsenide , cellular dislocation , carbon acceptor

**PACC :** 8160C , 6170W

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 59972007 ) , the Advanced Research Foundation for National Defense of China ( Grant No. 00JS02.2.1QT4501 ) , and the Natural Science Foundation of Hebei Province , China ( Grant No. 599033 ) .