

用 x 射线形貌研究半绝缘砷化镓 单晶胞状结构*

徐岳生¹⁾ 唐 蕾¹⁾ 王海云¹⁾ 刘彩池¹⁾ 郝景臣²⁾

¹⁾ 河北工业大学材料学院信息功能材料研究所, 天津 300130)

²⁾ 中国信息产业部 1413 所, 石家庄 050051)

(2003 年 2 月 10 日收到, 2003 年 3 月 18 日收到修改稿)

通过 x 射线异常透射形貌(XRT)、化学腐蚀显微观察和电子显微技术(TEM)研究了液封直拉(LEC)法生长的半绝缘砷化镓(SI-GaAs)单晶中蜂窝状胞状结构,从晶体生长和冷却过程的热应力、弹性形变引起位错的运动和反应考虑,分析了该结构的形成机理与过程.认为这是由高密度位错(EPD)运动和反应所形成的小角度晶界的集合群.

关键词: SI-GaAs, 小角度晶界, 胞状结构

PACC: 8160C, 6170J, 7340T

1. 引 言

宽带光纤通讯、无线移动和多媒体网络通讯的发展,带动了砷化镓微电子器件芯片生产的大发展.使得半绝缘砷化镓(SI-GaAs)衬底抛光片的市场容量迅速扩大,成为当代信息产业的重要材料之一^[1,2]. SI-GaAs材料中的杂质、缺陷、衬底与外延层的晶格失配等直接影响砷化镓电子器件的质量和成品率,因此成为人们研究热点.

化合物半导体材料 GaAs 单晶的缺陷及分布,远比半导体硅材料要复杂得多. Kitano 等人报道,一般低位错密度晶片,位错呈八次轴对称分布;高位错密度晶片,位错呈四次轴对称分布^[2]. 通过对 SI-GaAs (100)晶片进行化学腐蚀及显微观察,发现晶片中位错整体分布在边缘和中心区域较高,呈现所谓 W 形分布^[3]. 在高位错密度区域,位错形成了蜂窝状胞状结构. 该结构的形成,与晶体生长后位错的运动反应和重排有关. 化学腐蚀也观察到胞状结构是紊乱的位错线束,其腐蚀坑密度达到 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 量级时,胞的直径约为 $500 \mu\text{m}$; 当腐蚀坑密度达到 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 量级时,胞的直径随腐蚀坑密度增加而减少,约为 $100 \mu\text{m}$ ^[4].

本文应用 x 射线异常透射形貌技术、化学腐蚀

显微观察和 TEM 方法,对国内、外常规 LEC 法生产的直径为 3 英寸以及更大的 SI-GaAs 单晶,进行了位错密度及分布的检测. 发现均无一例外的在晶片的周边区域,都存在蜂窝状的胞状结构. 本文从晶体热弹性形变引起位错的运动过程考虑,对结构的本质及形成机理与过程进行了分析.

2. 实 验

2.1. 实验样品

国内外 LEC 法生产的 SI-GaAs 双面抛光片(开盒即用的抛光片产品),直接进行实验. 晶体晶向与型号为 $N < 100 >$; 直径为 3 英寸双面抛光片; 位错密度(EPD)为 $(3-5) \times 10^5 / \text{cm}^2$; 霍耳电阻率为 $\rho \geq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$; 霍耳迁移率为 $6000-6500 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$; 晶片厚度为 $650-675 \pm 30 \mu\text{m}$, 国外样品的位错密度较低,为 $(5-8) \times 10^4 / \text{cm}^2$.

样品分类如下:

样品序号	加工工艺	样品来源
1 [#]	开盒即用,片厚 = $660 \mu\text{m}$	国内
2 [#]	开盒即用,片厚 = $650 \mu\text{m}$	国外

2.2. 实验程序

由于 SI-GaAs 对 x 射线的吸收系数很大,因此采

* 国家自然科学基金(批准号: 59972007)、中国人民解放军总装备部(批准号: 00J502 2.1. QT4501)、科技部攀登计划(批准号: 2000J504)和河北省自然科学基金(批准号: 599033)资助的课题.

用 x 射线异常透射形貌技术揭示其内部缺陷. x 射线异常透射形貌图在 Rigaku 公司生产 LANG 形貌相机(CN1511)上拍摄 ;采用 $MoK\alpha$ 辐射 ($2\bar{2}0$)衍射 ,管压 55kV ,管流 30—35mA ,曝光时间 4—5h ;x 射线形貌线实验以后 ,用超声 AB(USAB)腐蚀法和显微观察 揭示晶片的胞状结构.

3. 实验结果

图 1 为 1# 样品的 x 射线形貌图.可以看到在晶片周边区域 ,存在着严重的胞状结构.在边缘区胞状结构的密度较大 ,尺寸较小.从周边向中心过渡,胞

状的密度逐渐变小 ,尺寸变大.由于 Lang 氏相机行程较小 ,不能一次拍摄出直径为 3 英寸晶片的全貌 ,只能部分区域进行扫描 ,以显示晶片胞状结构的整体分布.如图 1(a)和(b)所示.图 2 为 2# 国外样品周边区的胞状结构形貌照片.该晶片同样存在胞状结构 ,只是程度较 1# 样品为轻.

为了和 x 射线形貌照片进行对比分析 ,对上述样品用超声 AB 腐蚀法(USAB)显微观察 ,揭示单个胞状结构的细节.如图 3 所示 ,在样品的边缘区域腐蚀出一个大的胞状结构 ,图中可以明显地分出胞壁、剥光区和中心区.

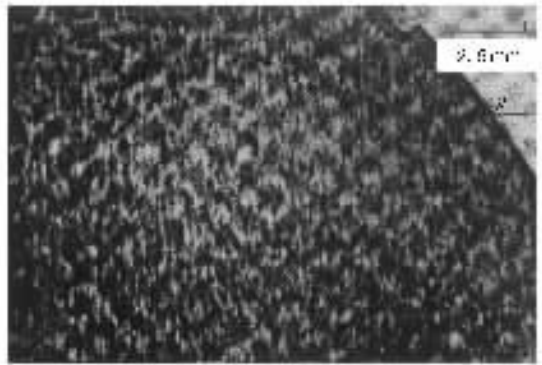
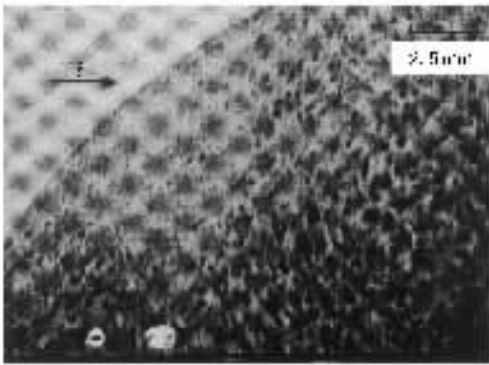


图 1 国产片的 x 射线形貌图 , $MoK\alpha$ 辐射 , $g=(220)$

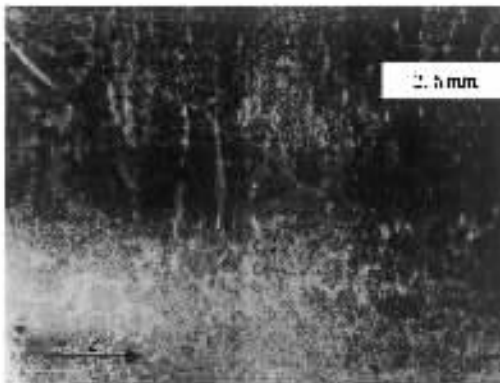


图 2 国外片的 x 射线形貌图 , $MoK\alpha$ 辐射 , $g=(220)$

图 3 USAB 显示的胞状结构(显微观察 , $\times 200$)

4. 讨 论

4.1. x 射线异常透射效应

由于晶体对 x 射线的吸收 ,直接像衬度按 $e^{-\mu t}$ 规律而衰减.其中 μ 为晶体的质量吸收系数 , t 为 x

射线的穿透行程.当 $\mu t > 1$ 时 ,直接像吸收很厉害 ,以致很快就消失.当样品厚度超过临界穿透深度时 ,要获得 x 射线透射形貌像的直接像是很困难的.因此 ,只有制备出薄晶片才能有直接像.所谓薄晶片 ,即 $\mu t < 1$,其中 μ 为样品材料的质量吸收系数.薄晶片的厚度 T 为

$$T = t \sin \alpha, \quad (1)$$

α 为 x 射线入射线与晶片表面的夹角. 本实验采用 $\text{MoK}\alpha$ 辐射, 对半导体硅样品, 其质量吸收系数为 $6.7\text{cm}^2/\text{g}$. 计算出 x 射线对硅的临界穿透行程为 $641\mu\text{m}$. 因此对半导体硅片进行 x 射线透射形貌分析是可行的. 但对砷化镓, 其质量吸收系数为 $63.6\text{cm}^2/\text{g}$, 其 x 射线的临界穿透行程仅有 $30\mu\text{m}$. 对这类吸收系数大的晶片, 只能进行 x 射线反射形貌或异常透射形貌分析.

根据 x 射线衍射动力学理论, 当 $\mu t > 10$ 时, 只要晶体处于严格的布拉格衍射位置, 会出现动力学异常透射效应. 此时 x 射线在晶体传播的八支波中有一支波将以极低的吸收穿过晶体. 缺陷势必破坏这一异常透射效应 (borrmann effect), 从而出现缺陷的动力学像. 这是一种负衬度的缺陷像.

本实验采用的砷化镓样品, 厚度达到 $620\text{--}660\mu\text{m}$, 即属于上述 x 射线异常透射形貌技术.

4.2. 胞状结构的本质和形成机理

1) 众所周知, GaAs 晶格是一种复式晶格, 可以理解砷 (As) 的面心立方晶格和镓 (Ga) 的面心立方晶格, 沿晶胞空间对角线错开 $1/4$ 长度套构而成. 因此可以当作面心立方来处理. 于是, GaAs 晶体应有四个 $\{111\}$ 面组成的主要滑移面和每个滑移面又有三个 $\langle 110 \rangle$ 滑移方向构成滑移系.

以面心立方单晶 (比较典型) 在晶体生长和后续冷却过程中热应力和弹性形变的产生, 造成位错运动与反应来分析 GaAs 单晶胞状结构的产生.

2) 在晶体热应力的驱动下, 内部位错发生滑移. 在初始阶段位错滑移较容易. 一旦有位错被钉扎, 位错迅速按 Frank-Read 机理大量增殖. 其数量可较原来密度增殖几个数量级. 对多晶而言, 一般认为位错被钉扎, 大多在晶界、杂质、相界面或晶体表面发生. 但对半导体材料单晶而言, 应从产生不动的位错锁 (lomer-cottrell) 开始^[5]. 该位错锁产生于位错运动的第二阶段. 此时, 位错运动在多个滑移系上进行, 此时次级滑移系统也开始启动. 初级与次级滑移系统, 将形成不动的位错锁, 如图 4 所示. 图中位错 BC 的柏格斯矢量为 $\pm a/2[110]$, 且位于 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的交线上. BC 不能在 (111) 面上滑移, 也不能在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上滑移. 同时又被四个位错 (AB, CD, EB, CF) 拖住, 不能在自己的滑移面上移动. 结果成为不动位错.

形成 Lomer-Cottrell 位错, 可能的位错反应有

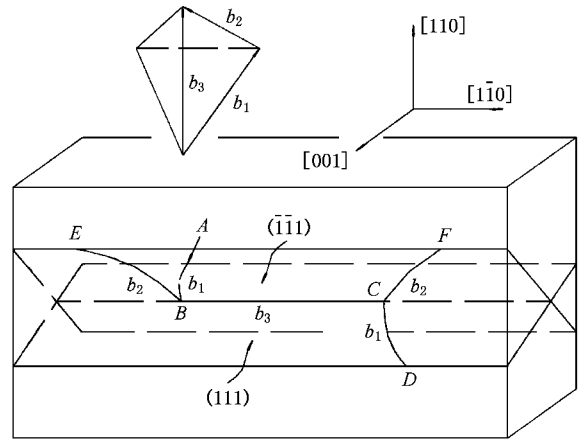


图 4 GaAs 晶体中的位错网, 位错片断 BC 是不动的 Lomer-Cottrell 位错^[5]

$$a/2[10\bar{1}] + a/2[011] = a/2[110],$$

$$a/2[\bar{1}01] + a/2[0\bar{1}\bar{1}] = a/2[\bar{1}\bar{1}0].$$

不动位错的形成应是位错纠结的起始. 其他启动的位错可以积塞在其附近, 产生积塞群-位错纠结.

位错积塞产生的长程应力, 将进一步激活次滑移面上的位错源启动. 于是产生大量贯穿主滑移面上的位错, 可形象地称为林位错. 林位错是主滑移面原生位错和次级滑移面诱发位错弹性相互作用的结果. 它降低了系统的自由能, 形成了更稳定的位错结构.

3) 位错运动的最后阶段, 纯螺位错可以绕过障碍进行交滑移, 使得不同滑移面上的异号螺位错相互抵消, 晶体内部位错密度下降 (动态回复). 余下的高密度的林位错相互纠缠在一起, 晶体内部处于高的能量状态, 十分不稳定. 高温热应力驱动下, 位错被激活作短距离移动, 排列成一定的形态, 以减少晶体内部的能量. 由于位错沿 $\langle 110 \rangle$ 方向排列时, 正处于派纳 (Peier) 势谷的能量最低状态. 图 5 显示出林位错通过滑移面多边化, 形成小角度晶界. 由于这样有序化能使林位错间的作用力达到最小, 处于较稳定状态. 图 6 为化学腐蚀显微观察到的 GaAs 晶片中的小角晶界的照片. 图 7 为小角度晶界的 TEM 照片. 蜂窝状的胞状结构, 正是这种小角晶界的集合, 其本质就是小角度晶界群. 胞的大小, 实际上就是位错应力场能够相互作用的范围. 超过胞大小的尺寸范围, 胞壁的弹性应力很小, 不能影响其他位错运动. 上述小角度晶界是由大小为 $1\text{--}10\mu\text{m}$ 相对取向差为几十分弧度的“晶块”组成的. 而胞状结构的胞

壁是典型的小角度晶界.且随形变量增加, 纠结处的位错密度增加.小角度晶界的平均位相差也随之增大.

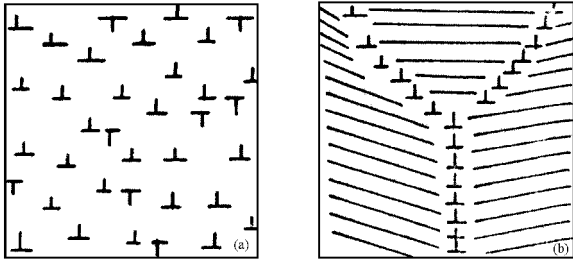


图5 位错的移动和小角度晶界的形成 (a)林位错增殖后的排列 (b)有序化回复以后的位错排列

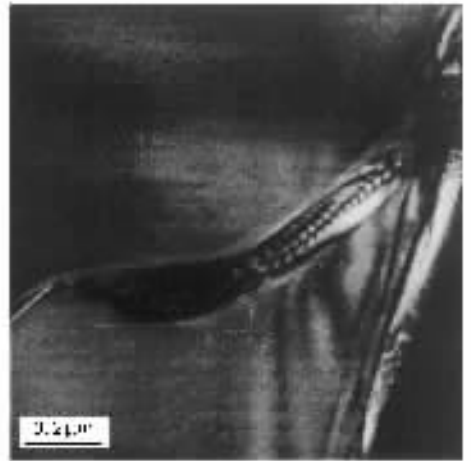


图7 SI-GaAs 单晶中小角晶界的 TEM 像

5. 结 论

1. 用 x 射线异常透射形貌技术,可以观察到砷化镓单晶中由位错积塞、纠结所形成的蜂窝状胞状结构.在用常规 LEC 法生长的直径 ≥ 3 英寸 SI-GaAs 单晶的周边区域都存在该结构.

2. 从 GaAs 面心立方结构晶体的热应力、热弹性形变引起位错的运动反应出发,可以说明胞状结构的形成机理与过程.蜂窝状胞状结构,仍是滑移面林位错所形成小角度晶界的集合群.胞壁是典型的小角度晶界,形变量增加,小角晶界的平均位相差增大.

在本论文的完成过程中,本校的郎益谦教授与作者进行了有益的讨论,在此表示感谢.



图6 GaAs 单晶中的小角晶界(超声 AB 腐蚀液 $\times 100$)

- [1] Jiang Weihong, Xu Huaizhe, Gong Qian, Xu Bo, Wang Jizheng, Zhou Wei, Liang Jiben and Wang Zhanguo 1999 *Chin. Phys.* **48** 1541
- [2] Kitano T, Ishikawa T and Matsui J 1990 *Defects Control in Semiconductors*, Ed. K. Sumino (North-holland, Amsterdam) p673

- [3] Mai Zhenhong, Ge Peiwan, He Jie, Cui Shufan, He Chuguang, Ma Bichun, Chen Jianbang and Wang Yonghong 1989 *Chin. Phys.* **38** 1345
- [4] Ponce F A 1985 *Microsc. Semicond. Mater. Conf.* (Oxford) p25
- [5] Haruhiko Ono and Junji Matsui 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 801

Study on the cell structure in semi-insulation gallium arsenide^{*}

Xu Yue-Sheng¹⁾ Tang Lei¹⁾ Wang Hai-Yun¹⁾ Liu Cai-Chi¹⁾ Hao Jing-Chen²⁾

¹⁾(*Information Function Institute , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 ,China*)

²⁾(*The 13th Electrons Institute of the Ministry of Information Industry , Shijiazhuang 050051 ,China*)

(Received 10 February 2003 ; revised manuscript received 18 March 2003)

Abstract

Defects constructing a netlike cell structure in the 3-inch semi-insulating gallium arsenide (SI-GaAs) single crystal were studied by methods of chemical etching , x-ray anomalous transmission topography (XRT) and transmission electron microscope (TEM). The nature and the formation mechanism of these structures were analyzed. It is assumed that the cell structures are made by the clusters of small angle grain boundary caused by the movement and interaction of high density of dislocations . and the cell wall is the typical small angle grain boundary . The phase difference among the small angle grain boundaries increases with the density of dislocations .

Keywords : semi-insulation gallium arsenide , small angle grain boundary , cell structure

PACC : 8160C , 6170J , 7340T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 59972007) ,Pre-investigation Foundation of Chief Equipment Ministry in the Chinese People 's Liberation Army(Grant Nos. 00J502 2.1. QT4501) ,Ascent Plan of Science and Technology Ministry(Grant No. 2000J504) ,Natural Science Foundation of Hebei province ,China(Grant No. 599033) .