

非掺杂 LEC 砷化镓晶体中砷沉淀和位错关联性质

朱蓉辉[†] 曾一平 卜俊鹏 惠 峰 郑红军 赵 冀 高永亮

(中国科学院半导体研究所 材料研究中心, 北京 100083)

摘要: 通过使用激光散射扫描的方法, 定性研究非掺杂半绝缘 LEC 砷化镓(100)方向生产的晶体中砷沉淀在晶体径向截面分布, 得到了在一种特定热场中生长的晶体中存在 4 个砷沉淀的聚集中心结论, 而这 4 个聚集中心却正好是晶体上位错密度相对较低的区域. 作者主要研究了这种分布和位错之间的关系, 分析其形成过程, 并得出在晶体生长及后期退火过程中, 位错在晶体中起到了输送砷原子的管道作用, 加速了砷原子在晶体中的扩散过程, 导致网格位错密集区的大直径砷沉淀的密度相对位错稀疏区和位错线区的砷沉淀密度较低.

关键词: 砷化镓; LEC; 砷沉淀; 微缺陷; 位错分布

PACC: 7155G

中图分类号: TM23 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)09-1779-04

1 引言

通过采用激光散射扫描方法, 定性研究了非掺杂半绝缘 LEC 砷化镓晶体砷沉淀在晶体径向截面分布^[1], 发现在晶体中存在 4 个砷沉淀的聚集中心, 且这些聚集中心正好在晶体低位错区. 位错吸附微缺陷, 微缺陷缀饰位错, 微缺陷和位错之间的依存关系^[2]为大家所认同, 在很多文献中提到类似的说法, 如 Cullis 等人^[3]按照这种结论应该在高的位错密度区观察到高密度的砷沉淀分布, 而测试得到的结果并非如此. 长久以来人们对于砷化镓晶体中存在的各种微缺陷研究都局限在电子显微镜、扫描电镜、透射电子显微镜、X 射线异常投射形貌技术以及 X 射线能量散射谱仪等着重微区分析的手段分析样品, 主要集中在微小视场区域里观察和分析视场中发现的物体成分和尺寸等特征, 通过这些手段得出的结论一致和相互吻合也属于正常. 而使用激光散射扫描的方法却揭示了大面积范围内整个晶体径向截面的砷沉淀分布状况, 本文主要分析这种特别的分布对应关系.

2 实验

(1) 测试设备: surf-scan 6220 颗粒度测试仪; 488nm 蓝绿激光; 增益设置 4; 散射阈值设定 0.2 μ m.

(2) 测试原理: 使用激光扫描碱性溶液腐蚀后的晶片, 测量晶片表面的散射光, 同标准的颗粒散射光强度对比, 得到相对颗粒大小的结果, 由于这些颗粒是相应大小砷沉淀被腐蚀后留下的腐蚀坑, 所以图 1 也是砷沉淀的分布模式图.

(3) 测试晶片: 75mm LEC 半绝缘砷化镓抛光晶片, 晶体头部第 2 片, 晶体为原位合成法, 过量砷约 50g.

我们将整个晶片表面的麻点分为几个特征区域, A 麻点聚集区, 整个晶片共有 4 个. B 中心麻点稀疏区. C 间区麻点稀疏区, 共有 4 个对称分布区域. D 边缘稀疏区, 整个晶片边缘部分化为一个区域.

从晶片的主定位边(0 $\bar{1}\bar{1}$)开始或者副定位边(0 $\bar{0}\bar{1}$)方向通过晶片中心达到晶片对面边缘, 可以将这种分布模式定义为麻点的“M”型分布.

针对这种 M 型分布的麻点, 可联想到在晶体中呈 W 分布的位错. 图 2、图 3 及表 1 为一个具有代表性的 75mm LEC 晶片典型位错的分析.

通过以上的位错数据分析可以看出, 在通过直径的(0 $\bar{1}\bar{1}$)方向以及同(0 $\bar{1}\bar{1}$)方向成 45°夹角的(0 $\bar{1}0$)方向位错分布都是成典型的 W 图样分布, 这种现象已经为大家所熟知, 同时可以看到(0 $\bar{1}\bar{1}$)方向的位错一般都小于(0 $\bar{1}0$)方向的. 联系前面得到的麻点分布特征之间有清晰的对应关系——通过主定位边的(0 $\bar{1}\bar{1}$)方向位错

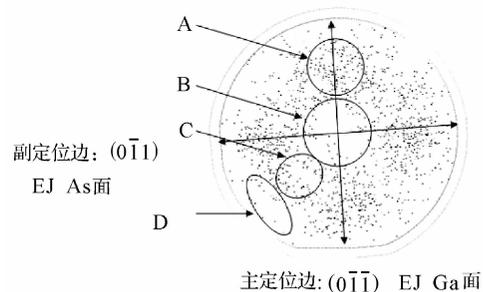


图 1 Surf-scan 6220 颗粒度扫描结果截图 扫描样品为: 晶片正面为(100)晶向 $\pm 0.5^\circ$, 图片中最外圈是晶片轮廓, 内圈是扫描范围, 排除了晶片最边缘 3mm 左右区域. 所显示的颗粒是大于 0.2 μ m 的颗粒.

Fig. 1 Surf-scan 6220 particle counter scanning map Sample: wafer surface(100) $\pm 0.5^\circ$, 75mm LEC semi-insulated undoped crystal, from the crystal head, slice 2#. Particles shown in the map are all bigger than 0.2 μ m in diameter.

[†] 通信作者. Email: googoogle@126.com

2007-12-14 收到, 2008-03-28 定稿

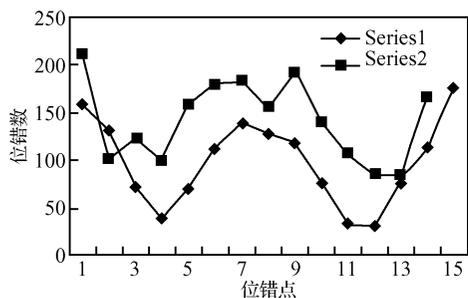


图 2 晶体头尾部晶片同主定位边垂直的直径方向的位错数据,每隔 5mm 取一次数据

Fig.2 Dislocation data of a crystal head and tail from $(0\bar{1}\bar{1})$ to (011) through the wafer center every 5mm

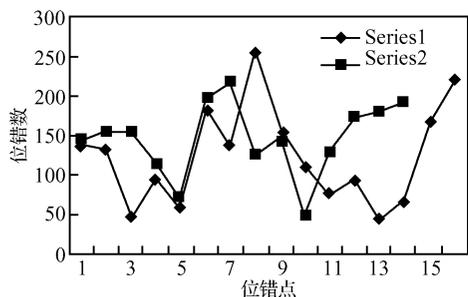


图 3 晶体头尾部晶片同主定位边呈 45°方向的位错数据,每隔 5mm 取一次数据

Fig.3 Dislocation data of a crystal head and tail from $(0\bar{1}0)$ to (010) through the wafer center every 5mm

密度小的地方对应于麻点聚集的地方,位错密度高的地方对应于晶体边缘和晶体中央,麻点相对较少的地方.另外一个重要特征是:一般来讲 LEC 晶体尾部的综合平均位错密度是要高于晶体头部的综合平均位错密度的,通过表格,细分这种差距的来源可以发现,头部两个方向上的位错有大约 20000 的位错差,但是尾部在两个方向上的位错差只有 3000 的位错差,基本上没有明显差别,这同麻点数量在头尾的分布和差别也吻合起来:晶体头部麻点多,分布不均匀,呈 4 团聚集分布,尾部相对麻点少,有轻微的聚集.

表 1 位错和砷沉淀分布在晶体头尾分布对照表

Table 1 Corresponding sheet for dislocation and arsenide precipitation

	晶体头部		晶体尾部	
	密度	分布特征	密度	分布特征
位错	低	1. “W” 模式 2. 在晶体径向两个方向上的位错密度相差比较大 3. 分布不均匀	高	1. “W”模式 2. 在晶体径向两个方向上的位错密度相差比较小 3. 比头部分布均匀
砷沉淀	高	1. “M”模式 2. 四个砷沉淀的聚集中心较明显 3. 分布不均匀	低	1. “M”模式 2. 四个砷沉淀的聚集中心不明显 3. 分布均匀

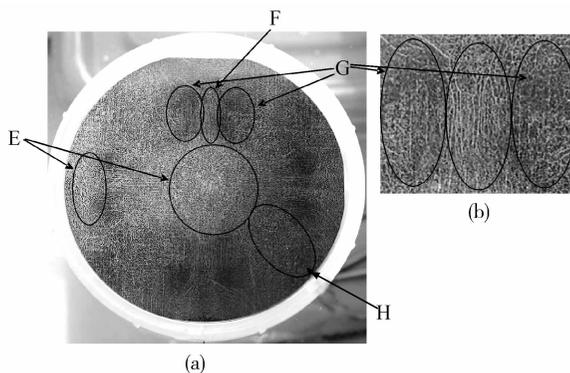


图 4 (a)75mm LEC 非掺杂绝缘 GaAs 位错分布图; (b)F&G 区放大图
Fig.4 (a)75mm LEC undoped SI GaAs dislocation distribution map (sample is polished and etched by KOH; all the white lines on the wafer are dislocations); (b) F&G region detail

对于晶体头尾砷沉淀的含量不均匀比较容易解释:头部富砷条件比较明显,而中部及尾部砷的大量消耗,减少了浓度.而晶体中部及尾部由于成晶时热场梯度较大,形成比晶体头部更大的位错密度也有合理的解释,那么在一个晶体平面上砷沉淀含量的不均匀性是什么呢?是否同位错的细节有深入的联系?作者进行了对应的位错相关分布的分析.

图 4 为晶片表面位错的分布情况,样品使用熔融 KOH 腐蚀抛光晶片得到,所能看到的纹路都是位错.由图可以发现位错 W 型分布的实质,整个晶片表面的位错有 3 个明显特征的区域,E 网格区:位错相互交错形成密集的网格,又分为中心网格区和边缘网格区;F 位错线区:位错有明显的走势和方向性,连接位错中心网格区和边缘网格区;G 位错稀疏区;H 介于边缘和晶片中心的位错网格区.从图像上的散射光程度可以定性地看出位错密度的大概分布:中央网格区位错最为密集,边缘网格区和 H 区次之,位错线区 F 相对较少,位错稀疏区 G 位错最少.

整个晶片共有 E 区一个,相对分离的 4 个 F 区和 8 个 G 区以及 4 个 H 区.E 区的中央网格区和边缘网格区由 F 区联系起来.结合砷沉淀的分布图(图 1),不难发现如表 2 所示的对应关系.

3 分析与讨论

根据照片可以发现,平时作为位错统计的两个方向

表 2 位错和砷沉淀同一晶体位置分布图对照

Table 2 Corresponding sheet for dislocation map and arsenide precipitation map

砷沉淀分布图(图 1)		位错分布图(图 4)	
分布模式“M”		分布模式“W”	
区域	砷沉淀密度	对应区域	位错密度
A	最高	区域 F&G	最低
B	最低	区域 E(中心部分)	最高
C	高	区域 H	高
D	最低	区域 E(边缘)	最高

上的位错,也就是分别包括 F 和 H 区的贯穿晶体直径的位错区,具有完全不同的分布模式,F 区为位错线区,而 H 区为介于中心和边缘间的位错密集网格区,可以推测这两种位错的产生具有完全不同的原因,甚至产生时间也不一样.平时的统计结果大都得到(0 $\bar{1}$ 0)方向(同主定位边夹角 45° 或者 135°,通过 H 区)比(0 $\bar{1}\bar{1}$)方向(垂直或平行主定位边方向,通过 F 区)的平均位错要高,这同图片显示的位错分布是吻合的.

而对于较为类似的 E 区晶片中央密集位错网格区和晶片边缘密集位错网格区,其产生的原因也不一样.边缘由于在晶体拉制过程中,晶体表面的砷大量挥发以及边缘损伤或者颗粒的粘附,造成大量点缺陷的聚集产生位错源^[4],而中心位错的产生是由边缘的位错通过晶体极性面所在的 4 个 F 区由位错的滑移和增殖进入晶体中心,然后不同方向的位错相互交错,产生交叉滑移位错形成网络状结构,再由内到外通过 H 区扩散到晶体边缘,同边缘位错网格区交织在一起,而热应力在位错产生的过程中可能只是起到了辅助和推动作用,LEC 生长过程中所能达到的热应力本身无法在无位错的晶体里产生位错^[5],根据产生位错所需的热剪切应力需要达到 $G \approx \sqrt{c_{44}(C_{11} - C_{12})/2}/2\pi$, C_{ij} 是剪切模量和弹性常数,代入砷化镓熔点附近的相关参数^[6,7],得到一个理论值 $G/2\pi \approx 6\text{GPa}$,这比 LEC 晶体生长中可能产生的最大热应力大两个数量级^[7-8].

在晶体生长过程中,过量砷原子在晶体中的分布是广泛的,大量以间位和占据镓空位形式存在,在晶体拉制完成后慢慢冷却的过程中,过饱和的砷原子逐渐从晶格中析出,在扩散时发生聚集,首次形成砷沉淀.这时候的砷沉淀大小分布较广,从 20 到 300nm,数量分布较为平均,沉淀相比较粗糙;然后在晶体的退火过程中,砷沉淀在高温下(1000°C)重新热解并在晶体中扩散,使得分布更为均匀,在冷却到 600°C 左右时(100°C/h)重新形成沉淀,这时候的砷沉淀大部分为规则的砷单晶体,大小也主要集中在 90nm 附近,直径较大和较小的砷沉淀数量大幅减少,而 90nm 附近的沉淀数量增加了^[9].显然退火使得砷原子在晶体中得到了重新分布和结晶,导致了砷沉淀数量和大小的分布变化,但是根据扩散距离公式 $x \approx \sqrt{Dt}$, $D = D_0 \exp(-Q/KT)$, t 为扩散常数和时间的平方,代入各项系数 $D_0 = 7 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 3.2\text{eV}$,那么在 4h 的退火时间内,扩散距离为 $1\mu\text{m}$,而相邻的两个砷沉淀的平均距离却在 $17\mu\text{m}$ 左右^[9],所以在晶体内部存在一种更快的扩散途径,砷原子通过位错的核心区域向四周扩散,位错起到了一种“原子管道”的作用^[3-10],那么在位晶体位错密度较低的 F 和 G 区域里(图 4),由于不存在相互交错的网格状密集位错,使得砷沉淀在退火过程中的重新分布过程受到阻碍,而在其他区域里,相互连通形成连续不断、相互交错的位错

网络区域具有比位错稀疏区和位错线区更好的砷原子导通能力,砷沉淀的重新均匀分布得到促进,所以在 F 和 G 区里面,仍然会存在直径相对较大的砷沉淀,这也是该区砷沉淀分布相对较密集的本质,即主要在较大直径的砷沉淀数量上多于其他区域.由于在生长和高温退火环境下砷原子主要通过位错扩散,所以降温过程中,过饱和砷原子从晶格中析出然后聚集形成砷沉淀的地方也就离位错很近,这也是通过透射电子显微镜观察到的微缺陷(砷沉淀)缀饰位错的本质起因.

4 结论

(1) 晶片上的砷沉淀密集区的实质是该区的大直径砷沉淀较其他区域多;

(2) 晶片上的砷沉淀密集区对应晶体中特定的位错稀疏区,是位错成为“原子管道”在高温下协助砷原子扩散的一个证据;

(3) 微缺陷缀饰位错的实质:砷原子通过位错扩散,冷却后就近成核凝聚成砷沉淀;

(4) 晶体头尾位错密度的差别是导致晶体头部大直径砷沉淀多于晶体尾部的一个原因.

参考文献

- [1] Zhu Ronghui, Zeng Yiping, Bu Junpeng, et al. The research about surface defects on polished GaAs wafer and micro defects in undoped LEC GaAs crystal. Chinese Journal of Semiconductors, 2007, 28: 137 (in Chinese) [朱蓉辉, 曾一平, 卜俊鹏, 等. LEC GaAs 晶片的表面缺陷及晶体缺陷. 半导体学报, 2007, 28: 137]
- [2] Wang Haiyun, Zhang Chunling, Tang Lei, et al. Research on microdefects in Si-GaAs crystal via TEM and EDTA. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(3): 547 (in Chinese) [王海云, 张春玲, 唐蕾, 等. 半绝缘砷化镓单晶中的微缺陷的研究. 稀有金属, 2004, 28(3): 547]
- [3] Cullis A G, Augustus P D, Stirland D J. Arsenic precipitation at dislocations in GaAs substrate material. J Appl Phys, 1980, 51(5): 2556
- [4] Xu Yuesheng, Zhang Chunling, Liu Caichi, et al. Crystal defects in semi-insulation gallium arsenide. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(7): 718 (in Chinese) [徐岳生, 张春玲, 刘彩池, 等. 半绝缘砷化镓单晶中的晶体缺陷. 半导体学报, 2003, 24(7): 718]
- [5] Alexander H. On the interpretation of defect etching behavior of undoped, semi-insulating, liquid encapsulated Czochralski GaAs substrates. Rad Eff Def Solids, 1989, 111/112: 1
- [6] Jordan A S, Caruso R, von Neida A R. Defects in LEC GaAs. Bell Syst Tech J, 1980, 59: 593
- [7] Jordan A S. Heat treatment study of deep level defects in SI LEC GaAs. J Cryst Growth, 1980, 49: 631
- [8] Duseaux M. Stoichiometric defects in semi-insulating GaAs. J Cryst Growth, 1983, 61: 576
- [9] Schlossmacher P, Urban K, Rufer H. Dislocations and precipitates in gallium arsenide. J Appl Phys, 1992, 71: 620
- [10] Lee B T, Bourret E D, Gronsky R, et al. On the absence of decoration As precipitates at dislocations in Te-doped GaAs. J Appl Phys, 1989, 65: 1030

Correlation Between Arsenide Precipitation and Dislocations in Undoped LEC GaAs Crystal

Zhu Ronghui[†], Zeng Yiping, Bu Junpeng, Hui Feng, Zheng Hongjun, Zhao Ji, and Gao Yongliang

(Materials Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Using the laser scattering method to measure a polished GaAs wafer, we find that there are four aggregation centers of arsenide precipitation in a GaAs crystal grown in a special thermal field^[1] and the aggregation centers are at precisely the positions where the dislocation density is at a minimum. In this article, we examine the correlation between the precipitation distribution of arsenide and the dislocations. We also explain what leads to the formation of the four arsenide precipitation aggregation centers and their special distribution.

Key words: gallium arsenide; LEC; arsenide precipitation; micro-defects; dislocation distribution

PACC: 7155G

Article ID: 0253-4177(2008)09-1779-04

[†] Corresponding author. Email: googoogle@126.com

Received 14 December 2007, revised manuscript received 28 March 2008