

VGF 法生长的低位错掺 Si-GaAs 单晶的缺陷和性质

于会永[†] 赵有文 占 荣 高永亮 惠 峰

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 研究了垂直梯度凝固法(VGF法)生长的掺 Si 低阻 GaAs 单晶材料的晶格缺陷和性质,并将 VGF 法和 LEC 法生长的非掺半绝缘 GaAs 单晶进行了比较.利用 A-B 腐蚀显微方法比较了两种材料中的微沉积缺陷,对其形成原因进行了分析.利用荧光光谱研究了掺 Si-GaAs 单晶中 Si 原子和 B 原子的占位情况和复合体缺陷. Hall 测量结果表明,掺 Si 低阻 VGF-GaAs 单晶中存在很强的 Si 自补偿效应,造成掺杂效率降低. VGF-GaAs 单晶生长过程中高的 Si 掺杂浓度造成晶体中产生大量杂质沉积,而杂质 B 的存在加重了这种现象.对降低缺陷密度,提高掺杂效率的途径进行了分析.

关键词: 垂直温度梯度凝固法; GaAs; 微缺陷; 单晶

PACC: 7155

中图分类号: TN304. 2⁺ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)09-1775-04

1 引言

目前, GaAs 单晶已成为一种重要的光电子和微电子基础材料. GaAs 具有高电子迁移率(为 Si 的 5 至 6 倍)、直接带隙(室温带宽 1. 43eV)、易于制成半绝缘材料(电阻率 $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)、抗辐射性好等特性. GaAs 单晶衬底已用于制造高亮度 LED、大功率 LD、微波功率器件和单片电路等^[1,2], 广泛应用在发光显示、光存储、移动通信、国防装备、航天等领域. 此外, GaAs 基太阳能电池的转换效率高,具备良好的抗辐照能力,成为新一代高性能、长寿命空间主电源^[3]. 随着 GaAs 单晶衬底在光电子、微电子和太阳能电池等领域的广泛应用,人们对单晶质量的要求日益提高,以不断提高器件的性能和可靠性.

作为单晶衬底需要具备低的位错密度、良好的晶格完整性、合适的电学参数和较高的均匀性. 缺陷是影响半导体材料电学性质、光学性质和完整性等的关键因素,然而在生长过程中由于热应力、化学配比、掺杂等因素的影响, GaAs 单晶中易产生位错、点缺陷及其复合体等晶格缺陷,这些缺陷将有可能由衬底延伸到外延层,降低其晶格完整性,影响器件的性能和寿命. 因此,研究材料缺陷的性质和形成规律对于提高材料质量,控制缺陷产生是必不可少的工作. 本文研究了掺 Si-VGF-GaAs 单晶中微缺陷的结构和形成原因,分析了掺 Si VGF-GaAs 的缺陷及其对材料电学性能的影响,在此基础上给出了降低缺陷密度,提高晶体质量的一些途径和建议.

2 实验

我们利用一台自制的 VGF 生长炉进行 GaAs 单晶

的生长. 每次单晶生长使用预先合成的多晶料 2. 8kg, 采用带籽晶槽的 PBN 坩埚, 用脱水 B_2O_3 覆盖熔体, 晶体生长方向为 $\langle 100 \rangle$. 生长过程中的温度控制由欧陆 3508 控制仪完成(控制精度为 $0. 1^\circ\text{C}$). 将生长出的直径 50 和 75mm 的晶锭切成厚度 0. 8mm 的薄片, 然后进行磨角和双面抛光.

用低温光致发光谱(PL)测试分析了掺 Si-GaAs 单晶的杂质占位和缺陷. 晶片样品上的杂质 Si 含量及其变化由电子探针(EDX)进行分析. 利用常规 Hall 法测量材料的电学参数. 对 GaAs 单晶抛光片样品进行熔融 KOH 腐蚀和 AB 液(配比为 $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{CrO}_3 : \text{AgNO}_3 = 200\text{ml} : 100\text{ml} : 100\text{g} : 1\text{g}$, 65°C , 腐蚀大约 10min)腐蚀后, 用一台干涉显微镜分别测量位错密度和观察微缺陷.

3 结果与讨论

3.1 显微腐蚀结果

图 1 给出了 GaAs 单晶片样品的腐蚀干涉显微照片. 其中图 1(a)的样品为 LEC-SI-GaAs 单晶, 其他样品为 VGF-GaAs 单晶. 可以看出, LEC-SI-GaAs 单晶中存在大量位错聚集所形成的胞状结构^[4], 密度大约为 $400 \sim 600\text{cm}^{-2}$, 这些胞状结构的尺寸为 $100 \sim 500\mu\text{m}$. 而 VGF-GaAs 单晶中基本上不存在此类胞状结构(见图 1(c)~(e)), 偶尔可以看到个别不完整的胞状位错结构, 其尺寸达到 $1 \sim 2\text{mm}$, 如图 1(e)所示. GaAs 单晶中位错的胞状结构的形成原因尚不明确, Rudolph 等人^[5,6]的研究表明, GaAs 单晶中位错的胞状结构与晶体自身的力学性质和生长过程中所受的热应力、位错密度等因素有关, 位错胞的直径 d 与位错密度 ρ 的关系为^[5,6]: $d = k'\rho^{-1/2}$, 其中 k' 为比例常数, 对 GaAs 的取值为 20. LEC-SI-GaAs 单晶的位错密度达到 $10^4 \sim$

[†] 通信作者. Email: zjuriri@sina. com. cn

2008-02-29 收到, 2008-05-19 定稿

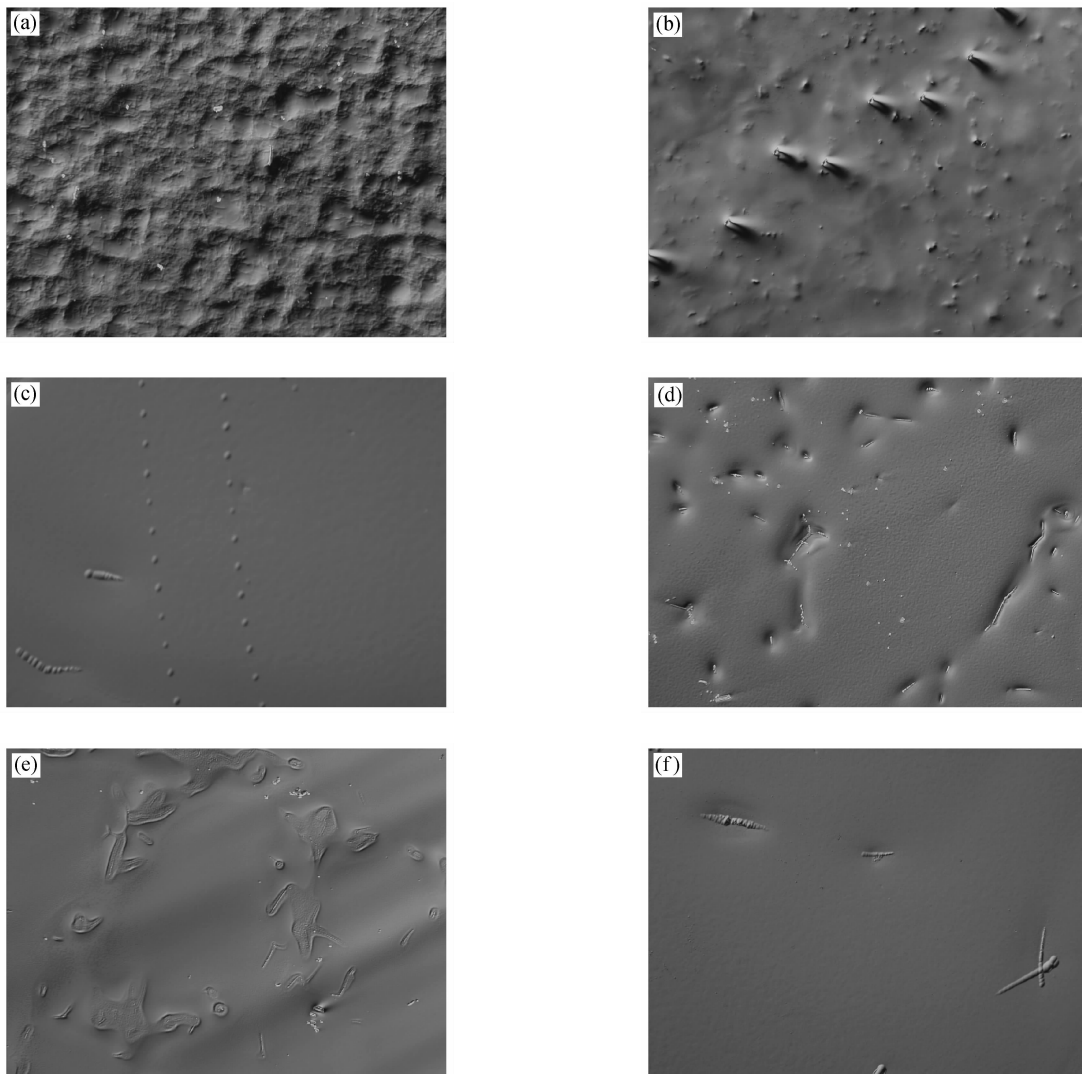


图1 GaAs单晶样片的腐蚀显微照片 (a) AB腐蚀所示 LEC-GaAs 晶片表面结构(50倍,4mm×4mm视场);(b) AB腐蚀所示掺 Si VGF-GaAs 晶片表面结构(50倍,4mm×4mm视场);(c) AB腐蚀所示非掺 VGF-GaAs 晶片位错结构(50倍);(d) AB腐蚀所示非掺 VGF-GaAs 晶片表面(200倍);(e) AB腐蚀所示非掺 VGF-GaAs 晶片表面(100倍,2mm×2mm视场);(f) AB腐蚀所示非掺 VGF-GaAs 晶片表面(100倍)

Fig.1 Microscopy photography of A-B etched GaAs wafers

10^5 cm^{-2} ,比 VGF-SI-GaAs 单晶的位错密度($10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-2}$)高 2~3 个数量级,因而 VGF-SI-GaAs 单晶位错胞状结构尺寸比 LEC-GaAs 单晶的位错胞状结构尺寸大 10~20 倍,与理论分析结果一致.另外,位错胞状结构尺寸也与晶体所受的热应力有关^[6]: $d = Kb(G/\tau)^m$,其中 K 为比例常数, b 为伯格斯矢量值, G 为杨氏模量, τ 为应力,对 GaAs 单晶而言, m 可以取为 1.因此,位错胞状结构尺寸大说明晶体生长过程中所受的热应力较小.实际上,VGF 法生长 GaAs 单晶过程中的温度梯度只有 2~3°C/cm,晶体所受的热应力远小于 LEC 法生长的 GaAs 单晶.

大量研究结果表明,GaAs 单晶的胞状结构位错周围聚集着大量的 As 沉积^[4,5,7~9],导致在胞壁周围和中心区域的深能级缺陷浓度及电学补偿不同,造成晶体的电阻率存在很大的起伏.因此,对于原生的 LEC-GaAs 单晶必须进行高温退火以便消除 As 沉积,改善电学均

匀性.与 LEC-GaAs 单晶相比,虽然 VGF-GaAs 单晶的 As 过量程度较低,但在晶体中仍存在 As 的沉积,只是由于位错密度低而不能像 LEC-GaAs 单晶那样在位错周围大量聚集.图 1(c)~(f)给出的是非掺 VGF-GaAs 单晶表面的腐蚀照片,其中图 1(d)为图 1(c)所示区域的局部放大照片.可以看出,与 LEC-GaAs 单晶相比,VGF-GaAs 单晶中在位错周围以及胞壁处的 As 沉积聚集显得独立和分散,从图 1(c)和(f)给出的整个视场范围内可以看到 2~3 个长条状的 As 沉积聚集.

对图 1 的检测结果还表明,虽然非掺和掺 Si-VGF GaAs 单晶样品整体位错浓度低,但在局部区域还会出现位错聚集成“十”字型或直线型的位错排列结构,如图 1(b)和图 1(c)所示.也可以看出在掺 Si VGF 法样品中(图 1(b)),还分布有大量的微小丘状微缺陷,微缺陷围绕位错出现,这些微缺陷主要是杂质 Si 析出沉积引起的.另外,由于 Si 的分凝系数约为 0.11,杂质的分凝作用很

表 1 电子探针(EDX)测试结果
Table 1 EDX result of VGF-GaAs samples

元素	Si		Ga		As	
	质量百分比/%	原子百分比/%	质量百分比/%	原子百分比/%	质量百分比/%	原子百分比/%
测试点 1	0.16	0.42	45.94	47.61	53.90	51.97
测试点 2	0.00	0.00	47.22	49.01	52.78	50.99

表 2 各种 GaAs 单晶材料的室温电学参数和位错密度比较
Table 2 Room temperature electrical parameters and dislocation density of GaAs single crystal

样品制备条件	电阻率 /($\Omega \cdot \text{cm}$)	迁移率 /($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)	载流子浓度 / cm^{-3}	EPD / cm^{-2}
非掺 LEC	3.460×10^7	5416.0	3.336×10^7	100000
非掺 VGF	1.499×10^7	7355.0	5.667×10^7	500~3000
掺 Si-VGF	8.327×10^{-3}	2215.0	3.390×10^{17}	~500

强,晶锭尾部的 Si 浓度明显比晶锭头部的 Si 浓度高,在晶锭尾部晶片中的 Si 沉积缺陷浓度增加,很容易在这样的抛光晶片上观察到由沉积缺陷造成的雾状表面.我们利用电子探针 X 射线能谱对一个掺 Si 样品晶片不同区域的元素含量进行了分析,结果见表 1.可以看出在样品的中心区域(测试点 1)存在较高浓度的 Si,这一区域的晶片表面呈雾状,而其他呈理想镜面的区域中, Si 浓度低于探测极限.

表 2 给出实验中所用样品的典型电学参数和位错密度.从表 2 的结果可知,掺 Si VGF-GaAs 样品的迁移率为 $2215 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,载流子浓度为 $3.390 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,根据 Walukiewicz 等人^[11]的计算结果可得出该样品的补偿度为 0.6.由于 Si 在 GaAs 中占据 Ga 位为施主,同时随着掺杂浓度的增加,起受主作用的占据 As 位的 Si 原子的比例也增加.因此,如此高的补偿度可以认为主要是由 Si 的自补偿造成的.根据补偿度可以算出,该样品中掺入 Si 的总浓度至少在 $8.50 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上,而实际的熔体起始掺杂浓度为 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,与正常分凝关系预计趋势符合.另外下面的 PL 测试结果表明 VGF-GaAs 单晶中 B 的浓度相当高(约 $10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$),这些 B 是由于单晶生长过程中覆盖剂 B_2O_3 与 Si 反应后引入熔体中造成的^[12,13],如此高浓度的 B 已成为影响 GaAs 单晶晶格常数变化的一个主要因素^[14,15].由于 B 在 GaAs 单晶中倾向于占据 Ga 位,与 Si 施主存在占位竞争,因而 B 会降低 Si 施主的掺入效率,增加其自补偿作用,势必增加掺 Si 的量以达到需要的电学参数.类似的现象在使用覆盖剂 B_2O_3 的 LEC 法和垂直布里奇曼法(VB)生长的掺 Si-GaAs 单晶中也存在^[16~18].因此,可以认为存在这些高浓度杂质是掺 Si-VGF-GaAs 单晶中容易产生沉积的主要原因.由表 2 的结果也可以看出,掺 Si-VGF-GaAs 单晶的 As 和 Ga 的比例较为接近,不像非掺 LEC-GaAs 和非掺 VGF-GaAs 单晶中 As 和 Ga 的比例差别那样大.这表明掺 Si-VGF-GaAs 单晶更为接近化学配比,其沉积微缺陷主要是由杂质的析出造成的.

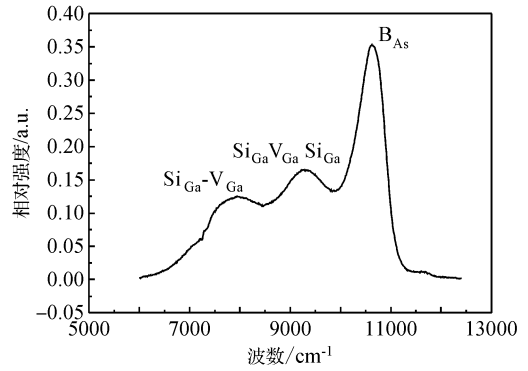


图 2 掺 Si VGF-GaAs 单晶片的 PL 测试结果
Fig.2 PL spectrum of a Si-doped VGF-GaAs single crystal wafer

3.2 低温 PL 测试结果及分析

我们利用低温(液 N_2 77K)PL 对掺 Si 及非掺 VGF GaAs 单晶片进行了测试,掺 Si-VGF GaAs 单晶片的结果见图 2.而非掺 VGF GaAs 单晶片由于其中的非复合缺陷浓度高,在同样的测试条件下没有观察到明显的发光峰.

从 PL 测试结果可以看出,除了带边峰外,掺 Si-VGF-GaAs 单晶片还有 3 个发光峰,分别出现在波数为 $7800, 9300$ 和 10700cm^{-1} 处,对应的能量分别为 0.96, 1.15 和 1.33eV.根据文献报道的研究结果^[14,19~21], 1.33eV 峰与 B 占 As 位(B_{As})有关,1.15eV 峰为 Si_{Ga} 施主与 Si 占 Ga 位和 Ga 空位的复合体($\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}} \text{Si}_{\text{Ga}}$)有关,而 0.96eV 峰与 $\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 有关.这一结果意味着样品中存在着很高浓度的杂质 Si 和 B,造成杂质发光强度大于带边发光强度.此外,我们对来自晶片上不同区域的样品进行测试后还发现,晶片抛光表面出现白雾区域的 B_{As} 和 $\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 的发光强度显著增强,说明这一区域的杂质 Si 和 B 的浓度很高.因此,减少 B 的含量将有助于提高 Si 的掺杂激活效率,降低自补偿,从而减少杂质沉积缺陷,提高单晶的成品率.根据上述分析结果可知,掺 Si-VGF-GaAs 单晶存在几种受主缺陷,产生补偿作用,其自由电子浓度可以表示为:

$$n = [\text{Si}_{\text{Ga}}] - [\text{Si}_{\text{As}}] - 2[\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}}] - [\text{B}_{\text{As}}]$$

因此,减少 B 的含量,降低 Si_{As} , $\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 的浓度将有助于降低自补偿,提高 Si 的掺杂激活效率,从而减少杂质沉积缺陷,提高单晶的成品率.由于 B_2O_3 覆盖剂为 B 的主要来源,可以通过控制覆盖剂的用量、含水量等方法降低 B 浓度.在无 B_2O_3 覆盖剂 VCz 法生长的 GaAs 单晶中 B 的浓度确实明显降低^[21,22].因此,预计无覆盖剂 VGF 法生长的 GaAs 单晶中 B 的浓度将显著降低.根据缺陷的形成规律,利用 VGF 法的辅助 As 源控制生长条件为富 As,可以降低 As 空位浓度,从而进一步抑制 Si_{As} 和 $\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 的形成,这些有待于进行深入的实验研究.

4 结 论

VGF-GaAs 单晶的位错密度显著低于 LEC-GaAs 单晶. 非掺 VGF-GaAs 单晶中基本不存在 As 沉积聚集在位错周围所形成的胞状结构, 但含有独立和分散的 As 沉积. 掺 Si VGF 单晶中则存在高浓度的 B 占 As 位 (B_{As}), Si 占 Ga 位和 Ga 空位的复合体 ($Si_{Ga} V_{Ga}$) 等缺陷. 通过抑制 B 沾污, 有助于提高 Si 的掺杂激活效率, 降低自补偿作用, 减少杂质沉积所造成的微缺陷.

参 考 文 献

- [1] Rudolph P, Jurisch M. Bulk growth of GaAs: an overview. *J Cryst Growth*, 1999, 198/199: 325
- [2] Müller G, Berwian P, Buhrig E, et al. GaAs substrates for high-power diode lasers. *Topics Appl Phys*, 2000, 78: 121
- [3] Miles R W, Hynes K M, Forbes I. Photovoltaic solar cells: an overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2005, 51: 1
- [4] Rudolph P, Frank-Rotsch C, Juda U, et al. Studies on dislocation patterning and bunching in semiconductor compound crystals (GaAs). *J Cryst Growth*, 2004, 265: 331
- [5] Rudolph P. Dislocation cell structures in melt-grown semiconductor compound crystals. *Cryst Res Technol*, 2005, 40: 7
- [6] Rudolph P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals: a review. *Cryst Res Technol*, 2003, 38: 542
- [7] Oda O, Yamamoto H, Seiwa M, et al. Defects in and device properties of semi-insulating GaAs. *Semicond Sci Technol*, 1992, 7: A215
- [8] Amon J, Hartwig J, Ludwig W, et al. Analysis of types of residual dislocations in the VGF growth of GaAs with extremely low dislocation density. *J Cryst Growth*, 1999, 198/199: 367
- [9] Weyher J L, Schober T, Sonnenberg K, et al. Identification of individual and aligned micro-defects in bulk vertical Bridgman- and liquid encapsulated Czochralski-grown GaAs. *Mater Sci Eng B*, 1998, 55: 79
- [10] Xu Yuesheng, Zhang Chunling, Liu Caichi, et al. Crystal defects in semi-isolation gallium arsenide. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24: 718 (in Chinese) [徐岳生, 张春玲, 刘彩池, 等. 半绝缘 GaAs 单晶中的晶体缺陷. *半导体学报*, 2003, 24: 718]
- [11] Walukiewicz W, Lagowski L, Jastrzebski L, et al. Electron mobility and free-carrier absorption in GaAs. *J Appl Phys*, 1979, 50: 899
- [12] Hannig C, Schwichtenberg G, Buhrig E, et al. Study of silicon-doped VGF-GaAs by DSL-etching and LVM spectroscopy and the influence of B_2O_3 coating. *Mater Sci Eng B*, 1999, 66: 97
- [13] Niu Shenjun, Wang Jianli, Lan Tianping. Concentration control of silicon in VB-GaAs method. *Semiconductor Technology*, 2006, 31: 503 (in Chinese) [牛沈军, 王建利, 兰天平. VB-GaAs 晶体生长技术中掺 Si 浓度的控制. *半导体技术*, 2006, 31: 503]
- [14] Fujii K, Okada Y, Orito F. The effect of silicon doping on lattice parameter and silicon related defects in gallium arsenide grown by the gradient freeze method. *J Appl Phys*, 1993, 73: 88
- [15] Bassignana I C, Macquistan D A, Hillier G C, et al. Variation in the lattice parameter and crystal quality of commercially available Si-doped GaAs substrates. *J Cryst Growth*, 1997, 178: 445
- [16] Hagi Y, Kawarabayashi S, Inoue T, et al. Low dislocation density 3-inch Si doped GaAs crystals by vertical boat growth. *Semiconducting and Semi-Insulating Materials*, 1996: 279
- [17] Fornari R, Zanotti L, Zuccalli G. Si-doping effect on electrical properties of LEC-GaAs crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 1983, 9: 307
- [18] Fornari R. Influence of melt composition on electron mobility in Si-doped LEC GaAs. *J Cryst Growth*, 1989, 94: 433
- [19] Birkmann B, Weingartner R, Wellmann P, et al. Analysis of silicon incorporation into VGF-grown GaAs. *J Cryst Growth*, 2002, 237~239: 345
- [20] Baeumler M, Maier M, Herres N, et al. 2K PL topography of silicon doped VGF GaAs wafers. *Mater Sci Eng B*, 2002, 91/92: 16
- [21] Rudolph P, Kiessling F M. Growth and characterization of GaAs crystals produced by the VCz method without boric oxide encapsulation. *J Cryst Growth*, 2006, 292: 532
- [22] Kiessling F M, Albrecht M, Irmschera K, et al. Defect distribution in boron-reduced GaAs crystals grown by vapour-pressure-controlled Czochralski technique. *J Cryst Growth*, 2007, 310: 1418

Defects and Properties of Low Dislocation Si-Doped GaAs Single Crystal Grown by the VGF Method

Yu Huiyong[†], Zhao Youwen, Zhan Rong, Gao Yongliang, and Hui Feng

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

Abstract: Micro-defects and properties of Si-doped, low resistivity GaAs single crystal grown by the vertical gradient freeze (VGF) method are studied and compared with undoped semi-insulating GaAs grown by VGF and liquid encapsulated Czochralski-grown (LEC) methods. Using the A-B etching microscopy method, micro-precipitated defects in the two materials are compared and their formation mechanism is analyzed. Lattice occupation of Si and B atoms and their complex defects are investigated by photoluminescence spectroscopy. Hall measurement results indicate that there is a strong Si self-compensation in the low resistive Si-doped VGF-GaAs single crystal, resulting in a reduction of n-type doping efficiency. As a result, a high initial doping concentration of Si is used in the process of VGF growth of n-type GaAs, and a large amount of impurity precipitate is formed. This situation is enhanced when a high concentration of B in the VGF grown GaAs exists. An approach to reduce defects and increase doping efficiency is discussed.

Key words: VGF; GaAs; micro-defect; single crystal

PACC: 7155

Article ID: 0253-4177(2008)09-1775-04

[†] Corresponding author. Email: zjuriri@sina.com.cn

Received 29 February 2008, revised manuscript received 19 May 2008