

半绝缘 GaAs 单晶化学配比的 X 射线 双晶衍射 Bond 方法测量

王玉田 陈诺夫 何宏家 林兰英

(中国科学院半导体研究所 国家电子工艺中心 北京 100083)

摘要 本文利用 X 射线双晶衍射 Bond 方法, 精确测量了各种条件下生长的半绝缘 GaAs 的晶格参数, 建立了过量 As 在晶体中存在的间隙原子对模型, 在理论上找到了影响半绝缘 GaAs 晶格参数的根本原因, 并建立了半绝缘 GaAs 晶格参数与化学配比的关系, 实现了化学配比的无损测量, 这对于 GaAs 单晶的制备和相关光电子器件的研究具有重要意义。

PACC: 6110, 6855

1 引言

半绝缘 GaAs 单晶是制作毫米波、微波和光集成电路等光电子器件的理想衬底材料, 它的均匀性、热稳定性和离子注入的激活性等主要特性与其化学配比有着密切的关系^[1~5], 因而与相关器件的产品成品率、寿命和质量密切相关。各国科学工作者从六十年代至今对 GaAs 单晶材料的化学配比进行了大量的研究工作, 力图实现快速、准确和无损的测量。到目前为止, 主要测量方法有粉晶晶格参数测量与密度测量相结合的方法^[6]和库仑滴定法^[7]。然而都是破坏性的测量方法, 因为粉晶方法需事先将 GaAs 单晶研成粉末, 经退火, 制成粉晶样品, 这就很难保证所测样品的原始状态。库仑滴定法是近年才发展起来的方法, 它也需要事先将样品粉碎, 然后制成 GaAs 材料的化学溶液, 收集正负电荷以确定化学配比。它虽未经退火, 但在制样过程中可能存在 As 挥发。另外, 还有发散束 X 射线的 Kossel 方法^[17, 18], 它是单晶方法, 但在测量中可能存在 2 左右的温升, 影响实验精度。

利用 X 射线双晶衍射 Bond 方法^[8~10], 可精确测量高完整性单晶体的晶格参数。此方法是非破坏性的, 精度很高。科学工作者一直想利用这一手段, 解决 GaAs 材料化学配比测量。但是, 由于缺乏相应的理论模型, 这一愿望一直未能实现。众所周知, 晶体中存在着点缺陷和位错等各种缺陷, 这些缺陷都会对晶格参数产生影响^[4, 5]。因此, 在确定化学配比时, 应当首先明了这些缺陷的影响。

现在我们知道, 在半绝缘 GaAs 材料的生长中, GaAs 熔体在正化学配比附近, 多以富

As 方式存在, 而富 As 会使晶格参数增加^[11, 12], 但是这些过量 As 以什么方式存在, 对晶格参数有多大影响, 必须经过理论计算

在本文中, 我们首先在理论上计算了半绝缘 GaAs 材料中替位杂质原子和间隙杂质原子对晶格参数的影响, 确定过量 As 在晶格中所处的位置和存在方式, 建立晶格参数与化学配比的理论关系 并在实验中寻找位错密度对晶格参数的影响, 以确定正确的测量方法

我们成功地利用 X 射线双晶衍射 Bond 方法对半绝缘 GaAs 材料的化学配比进行了高精度无损的测量, 并与库仑滴定法进行了对比, 吻合很好. 毫无疑问, 这对于 GaAs 材料生长和相关器件研究是非常重要的

2 理论计算

在 GaAs 晶体中, 主要的点缺陷有: 替位、间隙和空位 但是, 由于 GaAs 多是富 As 状态, 空位的影响相对来说微不足道^[13], 因此, 我们只考虑替位和间隙两种点缺陷的影响

2.1 替位型杂质原子对晶格参数的影响

如果以 r_a 、 r_b 和 r_s 分别表示闪锌矿结构中 A 原子、B 原子和替位杂质原子的共价半径, 那么当闪锌矿结构中出现替位(或反位)缺陷时, 杂质原子与相邻原子的距离为:

$$d = \begin{cases} (r_s + r_b) \text{ 或 } (r_s + r_a) & \text{替位} \\ 2r_a \text{ 或 } 2r_b & \text{反位} \end{cases} \quad (1)$$

当相邻两原子距离由 $d_0 = r_a + r_b$ 变成 d 时, 沿 111 方向所产生的晶格应变为

$$\epsilon = d/d_0 = (d - d_0)/d_0 \quad (2)$$

而在 100, 010 和 001 三个轴向的应变应保持如下关系

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \epsilon \quad (3)$$

根据 Hooke 定律, 这一应变在 001 方向产生一个应力

$$\sigma_z = C_{11}\epsilon + C_{12}(\epsilon_x + \epsilon_y) \quad (4)$$

对于立方晶系

$$\sigma_z = (C_{11} + 2C_{12})\epsilon \quad (5)$$

为了计算 001 方向的总应变, 将应变转化为 001 方向的等价线性应变, 即 001 方向的等价主应变

$$E_z = (C_{11} + 2C_{12})\epsilon/C_{12} = \mu\epsilon \quad (6)$$

其中 C_{11} 和 C_{12} 为刚性系数; $\mu = (C_{11} + 2C_{12})/C_{12}$ 为弹性系数

因此, 由替位原子或反位原子所产生的总晶格应变

$$a/a_0 = \frac{\mu}{d_0 N_0} d_p N_p \quad (7)$$

其中 N_p 和 N_0 分别为杂质原子(或反位原子)的浓度和完整晶体的原子浓度, 根据(7)式分别计算出 GaAs 中替位 C_{As} 、 Si_{Ga} 、 Si_{As} 、 Te_{As} 和反位原子 A_{SGa} 产生的晶格应变, 如图 1 所示

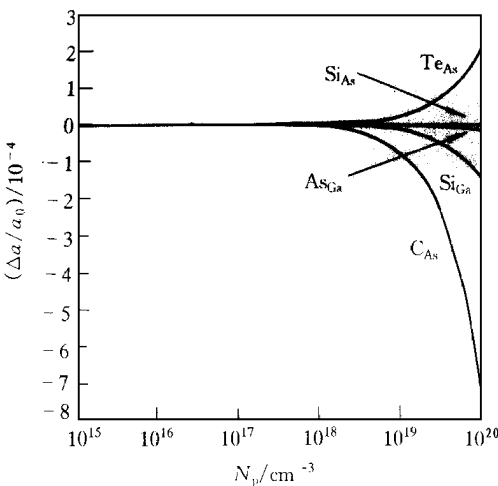


图 1 GaAs 中替位原子引起的晶格应变

2.2 间隙型点缺陷对晶格参数的影响

在闪锌结构中, 有两种间隙位置: 由四个相邻的 A (或 B) 原子构成的四面体间隙和由 AB 两种原子构成的椅子形八面体间隙 杂质原子有可能占据这两种间隙位置

四面体间隙 四面体间隙原子与其近邻原子的距离, 对于 A、B 两种四面体间隙分别为

$$d_a = (r_i + r_a) \text{ 或 } d_b = (r_i + r_b) \quad (8)$$

其中 r_a 、 r_b 和 r_i 分别为 A、B 原子和间隙原子的共价半径 若 d_a 或 d_b 小于四面体中心与顶点原子的距离 ($d_0 = r_a + r_b$), 则间隙原子对晶格参数的影响可以忽略不计 否则将会使晶格膨胀, 若 $r_a > r_b$, $r_a < r_i < r_b$ 时, 只有 B 四面体间隙原子才会使晶格膨胀, 造成的晶格应变

$$a/a_0 = \mu \epsilon_b \frac{N_{bi}}{N_0} \quad (9)$$

其中 $\epsilon_b = d_b/d_0 = (d_b - d_0)/d_0$, N_{bi} 为 B 四面体间隙原子浓度, 若 $r_i > r_b$ 时

$$\begin{aligned} a/a_0 &= a_a/a_0 + a_b/a_0 \\ &= \frac{\mu}{N_0} (\epsilon_a N_{ai} + \epsilon_b N_{bi}) \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $\epsilon_a = d_a/d_0 = (d_a - d_0)/d_0$, N_{ai} 为 A 四面体间隙原子浓度

八面体间隙 在椅子形中心部位, 由 AB 两种原子构成的长方形对角线上 AB 两原子的距离

$$\begin{aligned} q_0 &= \sqrt{\frac{11}{3}} (r_a + r_b) \\ &= \sqrt{\frac{11}{3}} d_0 \end{aligned} \quad (11)$$

若在椅子中心存在一个间隙原子, 那么 AB 两原子的距离变为

$$q = 2r_i + d_0 \quad (12)$$

如果 $q < q_0$, 那么间隙原子对晶格参数的影响可忽略不计, 否则将产生应变

$$a/a_0 = \mu \epsilon_i \frac{N_i}{N_0} \quad (13)$$

其中 N_i 为八面体间隙原子的浓度, $\epsilon_i = \Delta q/q_0 = (q - q_0)/q_0$

四面体间隙原子对 我们认为还有另一种间隙——间隙原子对, 当一个 A 原子对占据 B 原子构成的四面体间隙位置或占据一个正常的 A 原子位置时, 两个 A 原子都偏离中心位置, 而形成一对间隙原子, 并假定原子对的排列方向为 001 方向, 如图 2 所示 $\overline{OA} = r_i$,

$\overline{AK} = r_i + r_b$, 那么中心位置 O 与 K 点的距离

$$d_b = \frac{\sqrt{3}}{3} + \sqrt{(r_i + r_b)^2 - \frac{2}{3} r_i^2} \quad (14)$$

间隙原子对所产生的应变

$$\Delta a_b/a_0 = \mu \epsilon_b \frac{N_{bc}}{2N_0} \quad (15)$$

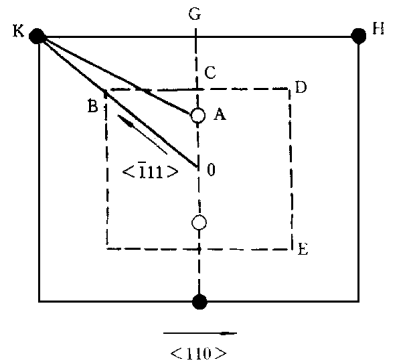


图 2 四面体间隙原子对

其中 N_{bc} 为四面体 B 中间隙原子对的浓度, 同样, 对于四面体 A 中的间隙原子对

$$d_a = \frac{\sqrt{3}}{3} + \sqrt{(r_i + r_a)^2 + \frac{2}{3}r_i^2} \tag{16}$$

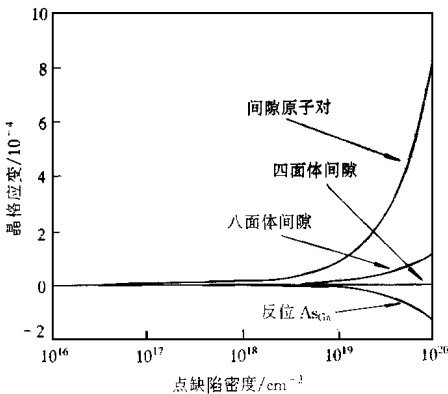
$$\Delta a_a/a_0 = \mu \epsilon_a \frac{N_{ac}}{N_0} \tag{17}$$

当 $d_a \approx d_b \approx d_0$ 时, 间隙原子对对晶格参数的影响可忽略不计, 当 $d_a < d_0 \approx d_b$ 时, 只有四面体 B 中的间隙原子对产生影响, 而当 $d_b \approx d_a > d_0$ 时, 都产生影响, 于是

$$\begin{aligned} \Delta a/a_0 &= \Delta a_a/a_0 + \Delta a_b/a_0 \\ &= \frac{\mu}{2N_0} (\epsilon_a N_{ac} + \epsilon_b N_{bc}) \end{aligned} \tag{18}$$

对于 GaAs 中的 As 间隙原子对, 就是 (15) 式

为了说明各种间隙型点缺陷对晶格参数的影响, 我们对 As 占 Ga 位, 四面体间隙 As, 八面体间隙 As 和四面体 As 间隙原子对按以上公式进行了计算, 结果如图 3 所示



由图 3 可知, 除了间隙原子对以外, 当间隙 As 的浓度达 $10^{19}/\text{cm}^3$ 时, 对晶格参数的影响还不足间隙原子对的 1/10, 可以忽略不计. 在只考虑 As 间隙原子对的情况下晶格应变与过量 As 原子浓度 N_c 的关系可用下式表达

$$\Delta a/a_0 = 0.3777 N_c / N_0 \tag{19}$$

若取 GaAs 单晶的原子密度 $N_0 = 4.42 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, 那么

$$\Delta a/a_0 = 8.545 \times 10^{-24} N_c \tag{20}$$

图 3 各种间隙 As 原子对晶格参数的影响

3 实验方法

利用 X 射线双晶衍射 Bond 方法^[9], 精确测量半绝缘 GaAs(001) 衬底片的晶格参数. 事先将 0.5mm 厚度的 GaAs 片, 抛光, 并以化学腐蚀方法去掉表面可能的损伤层. 用低熔点石蜡粘在样品托上, 保证样品不受应力. 严格控制室温, 保证在测量中温度起伏不超过 0.1 .

实验在日本理学高精度双晶衍射仪 (SLX-1A) 上进行. 单色晶体为高纯 Ge, 取非对称衍射, 入射角 $\alpha = 6^\circ$; 第一狭缝 $0.1 \times 10\text{mm}^2$, 第二狭缝 $0.1 \times 1\text{mm}^2$, 利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 单色器出射光理论 $\text{FWHM} = 2.3''$.

在考虑到各种修正因素以后, 晶格参数可表达为

$$a_{\text{corr}} = a_{\text{OBS}} + \Delta a_T + \Delta a_{\text{ref}} + \Delta a_{\text{div}} + \Delta a_{\text{LP}} \tag{21}$$

其中 a_{OBS} 为室温 T 时的测量值; Δa_T 为温度修正; Δa_{ref} 为折射修正; Δa_{div} 为垂直发散修正; Δa_{LP} 为 Lorenz-Polarization 修正

$$\Delta \alpha_r = \beta \Delta T \alpha_{\text{OBS}} \tag{22}$$

$$\Delta a_{\text{reff}} = \delta a_{\text{OBS}} / \sin^2 \Theta \quad (23)$$

$$\Delta a_{\text{div}} = (W/L)^2 a_{\text{OBS}} / 6 \quad (24)$$

$$\Delta a_{\text{LP}} = \omega^2 a_{\text{OBS}} / 8 \sin^2 \Theta \quad (25)$$

其中 β 为 GaAs 线热胀系数; ΔT 为测量温度 T 与标准室温 25 的差; $\delta = 4.48 \times 10^{-6} n_0 \lambda^2$ 为折射系数修正值; n_0 为电子密度 (\AA^{-3}); λ 为 X 射线波长; Θ 为 Bragg 角; W 为狭缝高度; L 为 X 射线束管长度; ω 为衍射峰的 FWHM.

在我们的实验中, 晶格参数的绝对误差 $\Delta a = \pm 1 \times 10^{-6}$ nm.

以 AB 腐蚀液显示 GaAs(001) 位错, 并由金相显微镜测量位错坑密度

GaAs 材料化学配比的库仑滴定法测量在日本能源公司进行

4 实验结果与讨论

4.1 位错密度与晶格参数的关系

晶体中的位错具有应力场, 对杂质原子具有吸附作用. 过量的 As 原子也将被位错吸引, 形成高浓度的科氏气团或 As 沉淀^[15], 这就使位错附近形成一个清洁区. 清洁区与科氏气团区的晶格参数应当是不同的, 但是清洁区要比科氏气团区大得多, 科氏气团并不会影响 X 射线衍射峰的位置, 起决定作用的是清洁区. 因此, 位错密度与晶格参数应当有密切关系.

我们对多个半绝缘 GaAs(001) 片沿 110 方向进行了多点位错密度观察和晶格参数的测量, 发现晶格参数呈 M 型分布, 这与位错密度分布的 W 形分布正好相反, 如图 4 所示. 同时获得了位错密度与晶格参数的关系, 如图 5 所示. 由图可见, 当位错密度小于 $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 时, 晶格参数基本保持不变. 当位错密度大于 $3 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 时, 晶格参数已降到最小值, 并不再随位错密度的增加而增加, 又基本保持不变. 这是由于当位错密度小于 $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 时, 位错间距较大, 位错虽然吸附了一些过量 As 原子, 但较远处的过量 As 仍然存在. 当位错密度进一步增加时, 位错间距也逐步缩小, 吸附过量 As 能力增加, 即清洁区扩大, 晶格参数也随之降低. 当位错密度增加到 $3 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以上时, 基本上把过量 As 全部吸附, 晶格参数也就不再变化. 因此在测量中应取位错密度小于 $10^4 / \text{cm}^2$ 的区域.

根据以上分析, 我们认为位错密度大于 $3 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 时的晶格参数 $a = 0.565325$ nm, 为正化学配比时的晶格参数. 这与 1965 年 M. E. Straumanis 等人利用粉晶方法与密度法建立

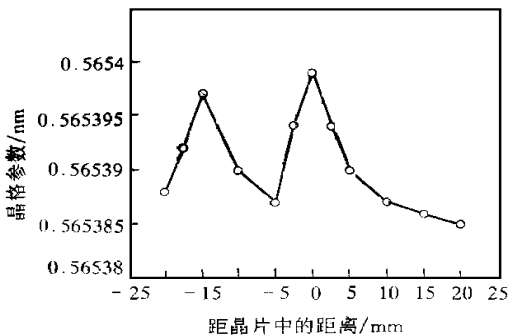


图 4 SI-GaAs(001) 晶片晶格参数方向的分布

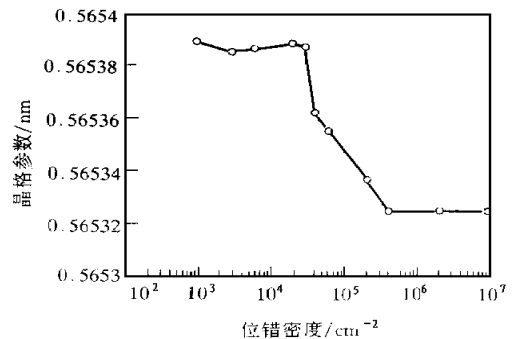


图 5 SI-GaAs(001) 晶片位错密度与晶格参数的关系

的化学配比关系^[6]推算出正化学配比的晶格参数 $a = 0.565322\text{nm}$ 相吻合, 也与 K Terashima 等人的实验结果正化学配比晶格参数 $a = 0.565325\text{nm}$ 完全一致^[14].

4.2 半绝缘 GaAs 化学配比的测量

表 1 列出了我们对不同生长条件和退火条件下的半绝缘 GaAs 单晶所测量的晶格参数和由此而计算出来的化学配比. 为了获得电学特性稳定的半绝缘 GaAs 单晶, 在单晶制备时, 总是保持富 As 状态. 从 Ga-As 二元相图可以看出^[11], 在正化学配比 M 点附近, 无论从富 Ga 熔体还是从富 As 熔体中生长的 GaAs 单晶都是富 As 的. Oda^[11]和 Holmes^[12]等人发现, LEC GaAs 由半绝缘向 P 型转变的临界熔体组分 $A_s/(Ga+As) = 0.475$. 也就是说, 只要熔体中 As 的含量大于 0.475, 生长的 GaAs 都是富 As 的.

表 1 不同生长条件 SI-GaAs 单晶的晶格参数和化学比

样品号	生长及退火条件	精密晶格参数/nm	计算值化学比	库仑滴定化学比
95-38	HPLEC, MWA	0.565376	0.50012	0.50009
95-38	HPLEC, As-grown	0.565393	0.50016	0.50013
95-38	HPLEC, WA	0.565381	0.50013	0.50014
93-41	HPLEC, IA	0.565395	0.50014	0.50009
92-7	HPLEC, IA	0.565398	0.50017	0.50015

科学工作者早已发现, LEC 法生长的半绝缘 GaAs 单晶的晶格参数随 As 浓度的增加而增加^[11,12], 但引起 GaAs 晶格参数增加的机理一直不很清楚. 过量 As 在 GaAs 中有两种可能的存在方式, 即 As 间隙和 As 反位. 虽然 As 间隙的形成能较高, 但在富 As 状态下生长的 GaAs 单晶中 As 间隙的浓度仍然很大. 当 As 原子电离后, 它们会形成 As^{3+} 或 As^+ 离子^[16], 可能占据四面体间隙或八面体间隙. 当这些带正电荷的 As 间隙离子, 由于热振动而运动到正常 As 位的 As 离子附近时, 就会被吸引而形成间隙原子对. 另外在 GaAs 的熔体中也会存在一定数量的 As_2 分子. 在结晶过程中, 如果这些 As_2 分子占据了一个正常 As 位或四面体间隙时, 也会形成 As 间隙原子对, 从而引起晶格膨胀. 当然也会存在一定数量的 As_{Ga} 反位, 但由于其浓度不会大于 $10^{16}/\text{cm}^3$, 对晶格参数的影响可以忽略不计.

由表 1 可看到 X 射线双晶衍射方法与库仑滴定法的结果相比, 库仑滴定法的结果略偏低, 这可能是由于制样过程中的 As 挥发. 我们把由晶格参数计算的化学配比理论值和库仑

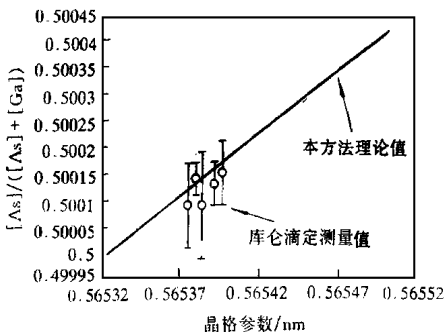


图 6 SI-GaAs 单晶化学配比与晶格参数的理论关系和库仑滴定法结果对比

滴定测量值做成图 6, 在图中我们同时标明了库仑滴定法的误差. 可以看到在误差范围内, 两种方法吻合很好.

我们还测量了二次和三次复拉料生长的半绝缘 GaAs (93-11a, 93-17a)、水平法生长的半绝缘 GaAs (082-2, C81-9), 以及美国、日本生长的 LP-LEC, HP-LEC 和 VGF GaAs 等单晶材料的测量结果, 如表 2 所示. 可以看到, 美国的材料 As 含量很低, 日本采用多步退火工艺的材料也有效地降低了 As 的含量. 国产水平区熔法生长的材料 As 含量也不高. 国产复拉料也有效地降低了 As 的含量.

表 2 不同工艺生长的半绝缘 GaAs 单晶化学配比的比较

生长及退火条件	精密晶格参数/nm	化学配比 [As/GaAs]
92-13a (Ga-rich: seed)	0.565362	0.50008
92-13c (Ga-rich: tail)	0.565342	0.50004
LPEEC (USA)	0.565355	0.50007
LPEEC (USA)	0.565382	0.50013
LPEEC-MWA (Jpn)	0.565370	0.50011
VGF (USA)	0.565374	0.50012
93-11a (second grown)	0.565359	0.50008
92-17a (third grown)	0.565360	0.50008
O82-2	0.565369	0.50011
C81-9	0.565370	0.50011

5 结论

1. As 间隙原子对是 GaAs 单晶材料中过量 As 存在的基本方式, 至少占有主导地位
2. 利用高精度 X 射线双晶衍射 Bond 方法, 可以无损、高精度和快速测量半绝缘 GaAs 的化学配比, 正化学配比时的晶格参数 $a = 0.565325\text{nm}$.

致谢 特别感谢王占国院士给予多方面帮助和有益的讨论, 还特别感谢江德生研究员、钱家骏副研究员和曹福年高工提供支持和帮助

参 考 文 献

- [1] Y. Fujisaki, J. Crystal Growth, 1993, **126**: 77.
- [2] Y. Takano, T. Ishiba, N. Matsunaga *et al*, Jpn. J. Appl Phys, 1985, **24**: L239.
- [3] A. N. Morozov and V. T. Bublik, J. Crystal Growth, 1989, **97**: 475.
- [4] D. Korytar, J. Crystal Growth, 1993, **126**: 30.
- [5] R. E. Pritchard, S. A. Mcquaid, L. Hart *et al*, J. Appl Phys, 1995, **78**: 2411.
- [6] M. E. Straumanis, C. D. Kim, Acta Cryst, 1965, **19**: 256.
- [7] K. Terashima, S. Washizuka, J. Nishio *et al*, Inst Phys Conf Ser, 1985, (79): 37.
- [8] W. H. Bond, Acta Cryst, 1960, **13**: 814.
- [9] W. J. Bartels, J. Vacuum Sci Technol, 1983, **B1**: 338.
- [10] M. Fatemi, J. Crystal Growth, 1989, **96**: 316.
- [11] O. Oda, H. Yamamoto, M. Seiya *et al*, Semicon Sci Technol, 1992, **7**: A215.
- [12] D. E. Holmes, R. T. Chen, K. R. Elliott *et al*, Appl Phys Lett, 1982, **40**: 46.
- [13] C. M. H. Driscoll, A. F. W. Willoughby, J. B. Mullin *et al*, Inst Phys Conf Ser, 1975, (24): 275.
- [14] K. Terashima, O. Ohmori, A. Okada *et al*, Semi-Insulating III-V Materials, P187, (OHM. North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [15] R. T. Fan, H. J. He, Y. Guo, ICEM 13-Paris, 17(1994).
- [16] S. B. Zhuang and J. E. Northrup, Phys Rev Lett, 1992, **67**: 2339.

- [17] W. Kossel, V. Loeck and H. Voges, *Z Physk*, 1935, **94**: 139.
[18] 李成基, 王玉田, 1972 年砷化镓学术报告文集, 1972, 340

Bond Method Measurements of Stoichiometry in SI-GaAs Bulk Materials by Double-Crystal X-ray Diffraction

Wang Yutian, Chen Nuofu, He Hongjia and Lin Lanying

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences,
National Research Center for Optoelectronic Technology, Beijing 100083*)

Received 4 March 1997, revised manuscript received 16 April 1997

Abstract The lattice parameters of SI-GaAs grown by various techniques are accurately measured by double-crystal X-ray diffraction Bond method. A model of interstitial couple for describing excess arsenic in GaAs is established. The cause of affecting the lattice parameters of SI-GaAs is established. The cause of affecting the lattice parameters of SI-GaAs is analyzed, and the relationship between the lattice parameter and the stoichiometry of SI-GaAs is found. Non-destructive measurements of stoichiometry in SI-GaAs are realized, which is very important for growing high quality GaAs crystal and processing relative devices.

PACC: 6110, 6855