

研究与玻璃粘接的 GaAs/GaAlAs 外延层晶体质量的 X 射线衍射方法

米 侃 赛小锋 侯 洵

(中国科学院西安光学精密机械研究所 西安 710068)

摘要 本文应用高分辨率多重晶多次反射 X 射线衍射仪(High-Resolution Multiple-Crystal Multiple-Reflection Diffractometer, HRMCMRD)研究了粘接后的 GaAs/GaAlAs/玻璃结构利用倒易空间衍射图的方法评价粘接后的晶体质量,给出了倒易空间衍射的三维强度分布图。结果表明,粘接过程中较大的应力将使应变的非四方畸变加剧,同时生长方向的应变产生较大的变化。这都将在晶体内部产生缺陷,影响器件的光电特性。成功的粘接样品表明,应变造成摇摆曲线的半峰宽(FWHM)约 70°,沿晶体生长方向的应变变化较小,并且倒易空间衍射强度分布峰形对称。

PACC: 6110F, 6170, 8630J

1 引言

X 射线衍射方法多年以来一直是人们研究晶体材料微观结构的重要手段之一。随着三轴晶体衍射(Tripole-crystal diffractometer)^[1]技术的发展,人们可以利用这种具有高分辨率的 X 射线分析方法通过分析晶体倒易空间 Bragg 衍射峰的二维分布来评价晶体,特别是外延晶体的质量。近年来,这种方法在研究晶体材料外延层质量方面的作用日益突出,在分析半导体超晶格结构,评价 GaN 失配异质外延层生长质量以及研究高温超导薄膜结构等方面越来越受到人们的重视^[2,3]。可能对晶体材料质量造成影响的因素很多,除了生长过程外,器件制造过程也会在材料中引入缺陷。例如,在以负电子亲和势 GaAs 光电阴极为主要特色的第三代微光像增强器的研制过程中,阴极材料与窗口玻璃的热粘接就会对阴极晶体材料微观结构产生重大影响。我们利用倒易空间二维衍射图的方法对阴极材料与窗口玻璃热粘接前后材料的微观结构进行了分析,探索出了一种评价粘接质量的方法。

米 侃 男,1966 年出生,博士研究生,主要从事 III-V 族化合物半导体材料及表面物理、光电子器件的研究

赛小锋 男,1963 年出生,工程师,专业为半导体器件

侯 洵 男,1936 年出生,研究员,中国科学院院士,主要从事瞬态光学和光电子器件的研究

1997-09-09 收到,1998-01-20 定稿

2 实验

实验是在 Philips 的 X Pert MRD 高分辨率多重晶多次反射衍射仪上进行的 三轴扫描模式 (Triple-axis mode) 光路如图 1 所示 其显著的特点是在 X 光源和样品之间增加了一个由四个高完整性、对称配置的 Ge(220) 单晶组成的单色器, 这种单色器也被称为 Bartels 单色器 这使得入射 X 射线具有极好的方向性和单色性 (典型发散角: $5 \sim 15'$, $\Delta\lambda/\lambda = 2 \sim 5 \times 10^{-5}$). 取 Cu K α 辐射, 波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. 在样品与探测器之间增加了一个分析晶体 (Analyser), 对探测器张角约 $12'$. 这种配置相当于在倒易空间产生了一个类似于 δ 函数的 X 探针. 三轴扫描模式采用 $\omega/2\theta$ 联动扫描, 每次 $\omega/2\theta$ 联动扫描前 ω 增加一个 $\Delta\omega$ 角度, 这样便可以在倒易空间获得一幅二维衍射强度分布图 实验中

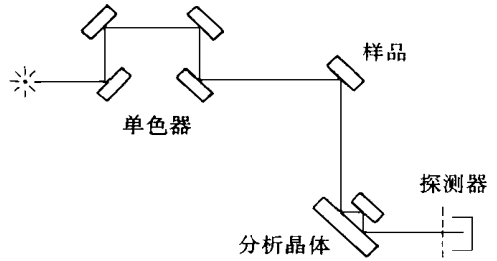


图 1 标准三轴扫描光路

我们选择 $\omega/2\theta$ 方向的扫描步长均为 0.0005° 所用的样品是在掺 Zn 的 P 型 GaAs(001) 衬底上用 MOCVD 方法依次生长 GaAlAs、GaAs、GaAlAs 多层结构, 相应各层厚度为 1600、1400、1600 nm. 粘接前采用等离子体汽相沉积 (PECVD) 方法在最上层 GaAlAs 上沉积一层约 100 nm 厚的多晶 Si₃N₄ 作为过渡层, 然后在真空环境中热粘接到经抛光的光学玻璃上, 待冷却到室温后, 将粘接好的组件从真空系统中取出, 用选择性腐蚀方法除去衬底 GaAs 和过渡 GaAlAs 层 为了对比粘接对 GaAs、GaAlAs 晶体质量的影响, 我们分别做了粘接前后的 GaAs、GaAlAs 的 (004) 晶面倒易空间二维衍射图

3 结果和讨论

X 射线衍射动力学理论指出, 完整晶体在倒易空间衍射强度分布的半峰宽 (FWHM) 由下式确定^[4]:

$$D = P \left[\frac{2\lambda^2}{V \pi \sin 2\theta} |F|^2 \frac{e^2}{m c^2} \right]$$

其中 λ 为入射 X 射线波长; 2θ 为入射 X 射线与出射 X 射线间夹角; V 为晶体原胞体积; F 为晶体的 X 射线衍射结构因子; P 根据入射 X 射线电矢量与衍射平面间夹角的不同取值在 1 与 $\cos(2\theta)$ 之间. 对于理想 GaAs 的 Cu K α (004) 辐射, FWHM 约为 8.0. 考虑到倒易空间与真实空间的对应关系, 可以通过分析倒易空间晶体二维衍射图的分布来研究晶体微观结构的变化

我们在倒易空间二维平面上按各点衍射强度的不同, 以三维图的形式给出了空间衍射斑的分布如图 2(a) 所示 采用这种表示方式更加容易分析衍射斑的对称性以及衍射强度在倒易空间分布的整体形貌 三维强度分布在 ω 轴和 $\omega/2\theta$ 轴所确定的平面上的等强度线就是二维衍射图, 如图 2(b) 所示 图 2(b) 所采用坐标的单位长度为 $\lambda/2d$, 其中 λ 为入射 X 射线波长, d 为所测量晶面的面间距, z 方向为 (004) 晶面的倒易矢量方向 图 2(a)、(b) 表示粘接和选择性腐蚀以前 GaAlAs 层的倒易空间衍射峰, GaAs 衍射强度分布与此类似, 分析图 2(a)、(b) 可以看出, 衍射强度峰型分布对称, 中心强度分布呈较好的椭圆型, 沿着图 2(b) 中

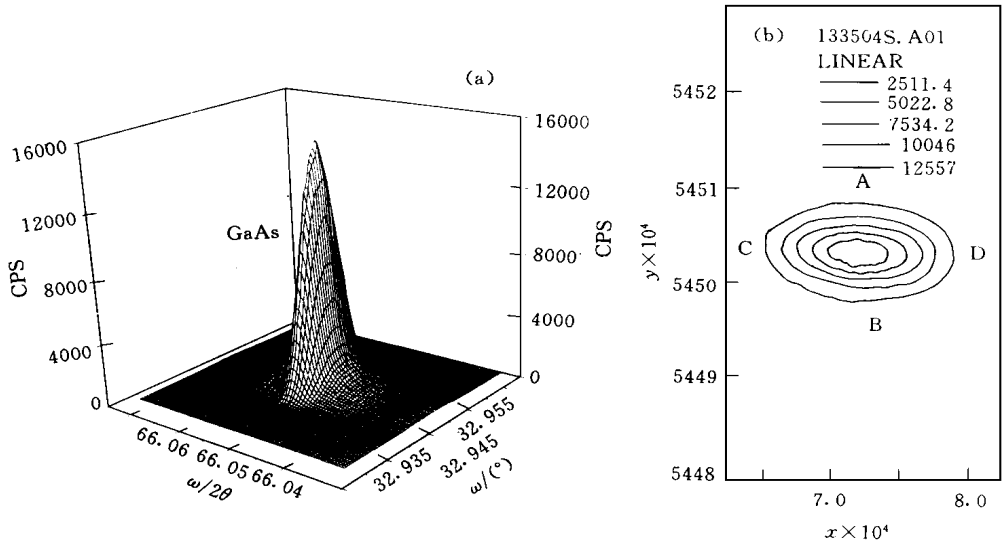


图 2 (a) GaAs 外延层(004)晶面的倒格子空间三维强度分布
 (b) GaAs 外延层(004)晶面的倒格子空间图

Z、X 方向半峰宽分别为 14.5 和 36. 沿 Z 方向的展宽对应该方向晶格常数的变化, 而沿 X 方向的展宽则表示晶体中存在微观或宏观的晶面倾斜^[5]. 宏观晶体可以被认为是由许多小晶块组成的镶嵌晶体^[6], 同时外延层中也存在一定量的位错等缺陷, 这是沿 X 方向衍射峰展宽的原因

图 3 为粘接后引入较大缺陷的例子. (a)、(b)中分别为粘接后 GaAs、GaAlAs 层的倒易空间衍射强度分布的三维和二维图. 在图 3(a)中, 衍射强度峰分布不对称, 沿晶体表面方向明显展宽. 分析可以发现: 粘接后倒易空间二维强度分布沿平行于晶体表面的展宽很大, 出

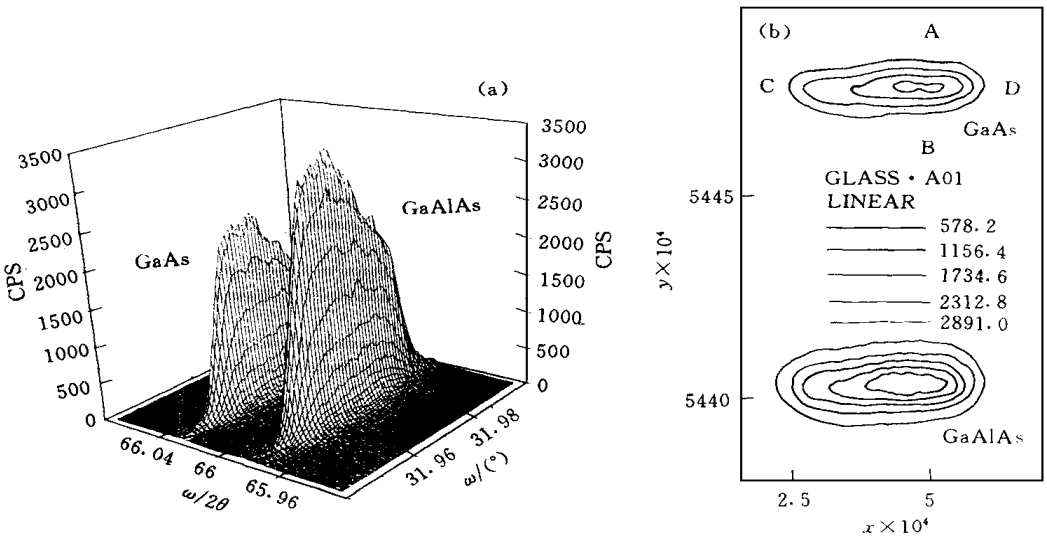


图 3 (a) 存在较大应力的 GaAs/GaAlAs 外延层(004)晶面的倒格子空间三维强度分布
 (b) 存在较大应力的 GaAs/GaAlAs 外延层(004)晶面的倒格子空间图

现不对称情况,沿图 3(b)的 X 方向的半峰宽约为 113,大约是粘接前的 3 倍 这表明,粘接过程中较大的应力使晶体应变的非四方畸变加剧 图 3(b)沿 Z 方向的半峰宽约为 26.7,较粘接前展宽量增加了约 84%,说明沿生长方向应变发生了较大的变化

造成粘接后衍射图形变化的主要原因在于,非晶态的玻璃与晶体粘接后,由于玻璃内应力作用,在晶体内部形成局部的压缩形变和拉伸形变区,造成应变的非四方畸变加剧,晶体内的位错密度增加,如图 4 所示 较大的应力也会产生一些新的晶面滑移,引入更多的位错 这使衍射峰展宽并出现不对称分布 倒易空间某一点所代表的晶面与 (004) 晶面间的实际倾斜角度可以由该处向倒易空间原点引直线,通过计算直线与 (004) 晶面倒格矢方向的夹角得到 由于在玻璃的退火过程中会产生平行于玻璃表面的永久性应力^[7],导致晶格沿生长方向发生应变,使得沿 (004) 晶面法线方向的晶格常数发生变化,如图 5 所示,这就是图 3(b)中沿 Z 方向衍射峰展宽的原因 大量的缺陷会在晶体禁带中产生附加的缺陷能级^[8],如果这种缺陷能级接近禁带中央,即形成所谓深能级,将会极大地降低少数载流子寿命,引起少数载流子扩散长度下降,这对于特别希望获得较长的少子扩散长度的器件将产生严重的负面影响 以上这些缺陷是由于不适当的粘接工艺引起的 如果选择熔点高、膨胀系数与晶体接近的光学玻璃,采取适当的工艺方法,是可以粘接出晶体缺陷尽可能少的组件的 图 6 是成功粘接的例子. 图 6(a)的强度峰型分布对称,沿图 6(b)中的 X 方向半峰宽为 72,这说明材料中应变的非四方畸变较小 沿图 6(b)的 Z 方向,半峰

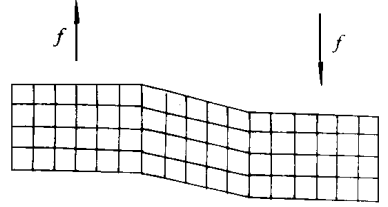


图 4 晶格的非四方畸变示意图

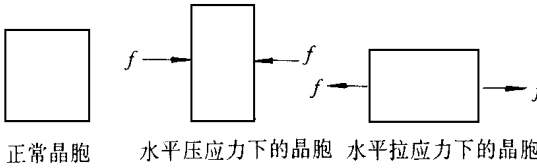


图 5 应力引起的垂直于晶体表面的晶格常数变化的示意图

的缺陷会在晶体禁带中产生附加的缺陷能级^[8],如果这种缺陷能级接近禁带中央,即形成所谓深能级,将会极大地降低少数载流子寿命,引起少数载流子扩散长度下降,这对于特别希望获得较长的少子扩散长度的器件将产生严重的负面影响 以上这些缺陷是由于不适当的粘接工艺引起的 如果选择熔点高、膨胀系数与晶体接近的光学玻璃,采取适当的工艺方法,是可以粘接出晶体缺陷尽可能少的组件的 图 6 是成功粘接的例子. 图 6(a)的强度峰型分布对称,沿图 6(b)中的 X 方向半峰宽为 72,这说明材料中应变的非四方畸变较小 沿图 6(b)的 Z 方向,半峰

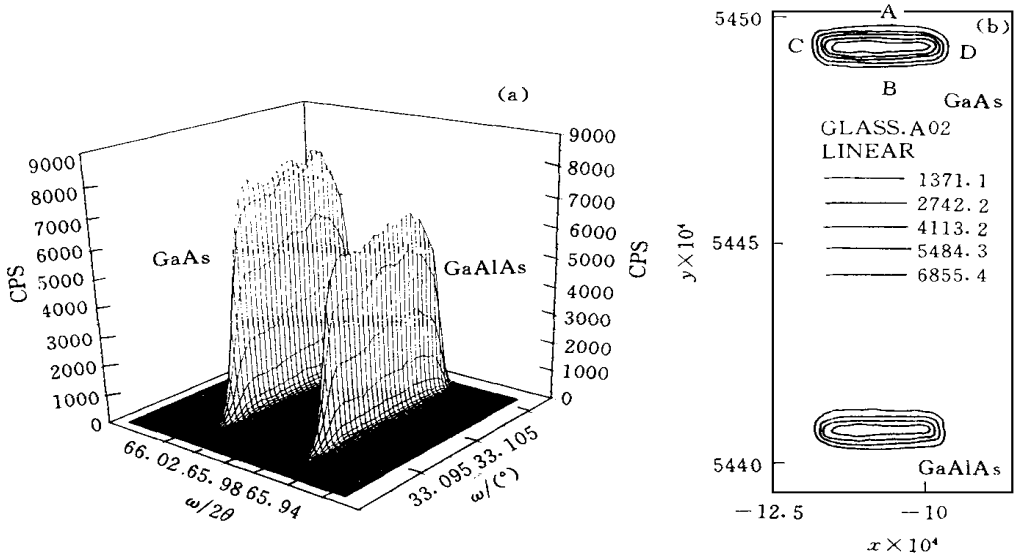


图 6 (a) 较好的与玻璃粘接的 GaAs/GaAlAs 外延层 (004) 晶面的倒格子空间三维强度分布 (b) 较好的与玻璃粘接的 GaAs/GaAlAs 外延层 (004) 晶面的倒格子空间图

宽仅为 13.2, 而较高质量的衬底在 Z 方向的半峰宽约为 11, 可见粘接后沿晶体生长方向的应变较小, 引起半峰宽的变化量只有约 20%.

4 结 论

本文利用高分辨率多晶多反射衍射仪, 将倒易空间二维衍射图的方法应用于晶体与非晶体粘接后晶体质量的评价, 给出了倒易空间衍射的三维强度分布图, 使得分析工作更加直观. 对不同粘接样品的分析表明, 这种方法可以用来监测并指导改进粘接工艺, 提高粘接的成功率.

参 考 文 献

- [1] P. F. Few ster, Appl Phys , 1994, **A58**: 121~ 127.
- [2] A. Krost and J. Bohrer, H. Roehle, G. Bauer, Appl Phys Lett , 1994, **64**(4): 469~ 471.
- [3] W. A. M. A arnink, E. M. C. M. Reuvekamp, M. A. J. Verhoeven *et al* , Appl Phys Lett , 1993, **61**(5): 607~ 690.
- [4] 许顺生, 冯端, X 射线衍射貌相学, 北京: 科学出版社, 1987: 168~ 172.
- [5] P. F. Few ster, Semicond Sci Technol , 1993, No. 8: 1915~ 1934.
- [6] 黄胜涛, 固体 X 射线学(一), 北京: 高等教育出版社, 1995: 347.
- [7] 干福熹, 等, 光学玻璃(下册), 北京: 科学出版社, 第二版, 1985: 770~ 771.
- [8] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 半导体物理学, 北京: 国防工业出版社, 1994: 45~ 48.

Characterization of GaAs/GaAlAs Layer Bounded to Glass by X-Ray Diffraction

M i Kan, Sai Xiaofeng, Hou Xun

(Xi'an institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068)

Received 9 September 1997, revised manuscript received 20 January 1998

Abstract The high-resolution multiple-crystal multiple-reflection diffractometer (HRM-CMRD) has been used to study the structure of GaAs/GaAlAs layer bounded to glass. The reciprocal space mapping has been developed to evaluate the crystal quality after the bounding, while, the reciprocal space 3-D intensity profiles are employed. It is shown that the relatively strong stresses due to the bounding increase the untetragonal-distortion and cause the variation of the lattice parameter perpendicular to the crystal surface. All of these will bring about the defects in GaAs/GaAlAs layer which might be harmful to its photoelectric properties. The well-bounded sample suggests that the width of the rocking curve is about 70 arc sec and the strain perpendicular to the crystal surface has a little change, and the shape of the reciprocal space 3-D profile is symmetry.

PACC: 6110F, 6170, 8630J