

GaSb 和 InAs 单晶衬底的晶格完整性

吕小红 赵有文[†] 孙文荣 董志远

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 通过 X 射线衍射分析和位错腐蚀, 发现在 GaSb(100)晶片的中心区域容易形成呈枝蔓状分布的高密度位错聚集区, 这些位错引起严重的晶格畸变. 通过分析晶体生长条件, 证明生长过程中产生的大的温度过冷造成了晶体中心区域的枝蔓生长, 产生大量位错. 富 As 条件下生长的 InAs 单晶中产生大量与 As 过量有关的晶格缺陷, 明显降低了晶体的完整性.

关键词: GaSb; InAs; 单晶; 晶格缺陷

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0163-04

1 引言

近些年来, GaSb 基和 InAs 基材料和器件受到了重视和研究. 以 InAs 单晶为衬底可以生长 InAsSb/InAsPSb, InNAsSb 等异质结材料, 制作波长 2~14 μm 的红外发光器件^[1~4]. 用 InAs 单晶衬底还可以外延生长 AlGaSb 超晶格结构材料, 制作中红外量子级联激光器^[5,6]. GaSb 单晶衬底适合生长 GaInAsSb/GaSb, InAs/Ga(In)Sb/AlSb 等量子阱材料, 研制 2~5 μm 波长室温 CW 激光器^[7]. 这些红外器件在气体监测、低损耗光纤通信等领域有良好的应用前景. 此外, GaSb 单晶和 InAs 单晶还分别是研制热光伏器件^[8]、新型异质结器件^[9,10]和产生 THz 波^[11,12]的理想材料. 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. 然而由于在液封直拉法(LEC)单晶生长过程中受到热应力作用、化学配比偏离等的影响, GaSb 单晶和 InAs 单晶中容易产生位错、点缺陷及其复合体等晶格缺陷, 这些缺陷由衬底延伸至外延层, 降低其晶格完整性, 影响器件的性能和寿命. 本文利用 X 射线衍射和位错腐蚀方法分析了 LEC-GaSb 单晶和 InAs 单晶衬底中的一些结构缺陷, 对缺陷的产生原因进行了研究, 给出了避免这些晶格缺陷的方法途径.

2 实验

我们利用 LEC 法分别生长了非掺、n 型和 p 型

掺杂、50~70mm 直径(100)晶向 GaSb 单晶和 50mm 直径(100)晶向 InAs 单晶, 详细的生长条件和结果见参考文献[13]. 对(100)晶面切割片研磨后进行单面机械化学抛光, 然后利用化学腐蚀液腐蚀后用显微镜检测位错密度, 观察位错腐蚀坑的排列分布情况并计算位错密度. 侧光目测作为观察整个片子上位错分布情况的一种辅助方法. 用 X 射线衍射摇摆曲线测量对不同晶片样品以及同一个晶片上不同区域的晶格完整性进行了分析比较.

3 结果与分析

图 1 给出了一个 50mm GaSb 晶片样品的位错分布示意图和相应位置的 X 射线衍射分析结果. 如图所示, 该样品的中心区域存在一个高密度位错聚集区(几万/平方厘米, 而其他区域的位错密度很低(几百/平方厘米). 通常情况下, LEC 法生长的 GaSb 单晶的位错密度较低, 经常可以得到几乎是无位错的单晶材料. 这主要原因是 GaSb 单晶生长过程中炉内的保护气氛压力很小(0.04MPa), 气体的对流很弱, 热传输过程以辐射和热传导为主. 因而生长过程中的温度梯度较小(如相比之下 InP 单晶生长过程气体对流很强, 生长温度梯度很大), 而且其晶格滑移的临界分切应力较高(σ_{CRSS} 值 GaSb: 15.8N/mm², InP: 1.8N/mm²), 这使得生长低位错密度 GaSb 单晶较为容易. 由此可以确定 GaSb 晶片上存在的高密度位错聚集区并非由高热应力造成的. 此外, 我们使用的是低位错密度籽晶, 可以排除来自籽晶位错的延伸.

[†] 通信作者. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

2006-11-30 收到, 2006-12-15 定稿

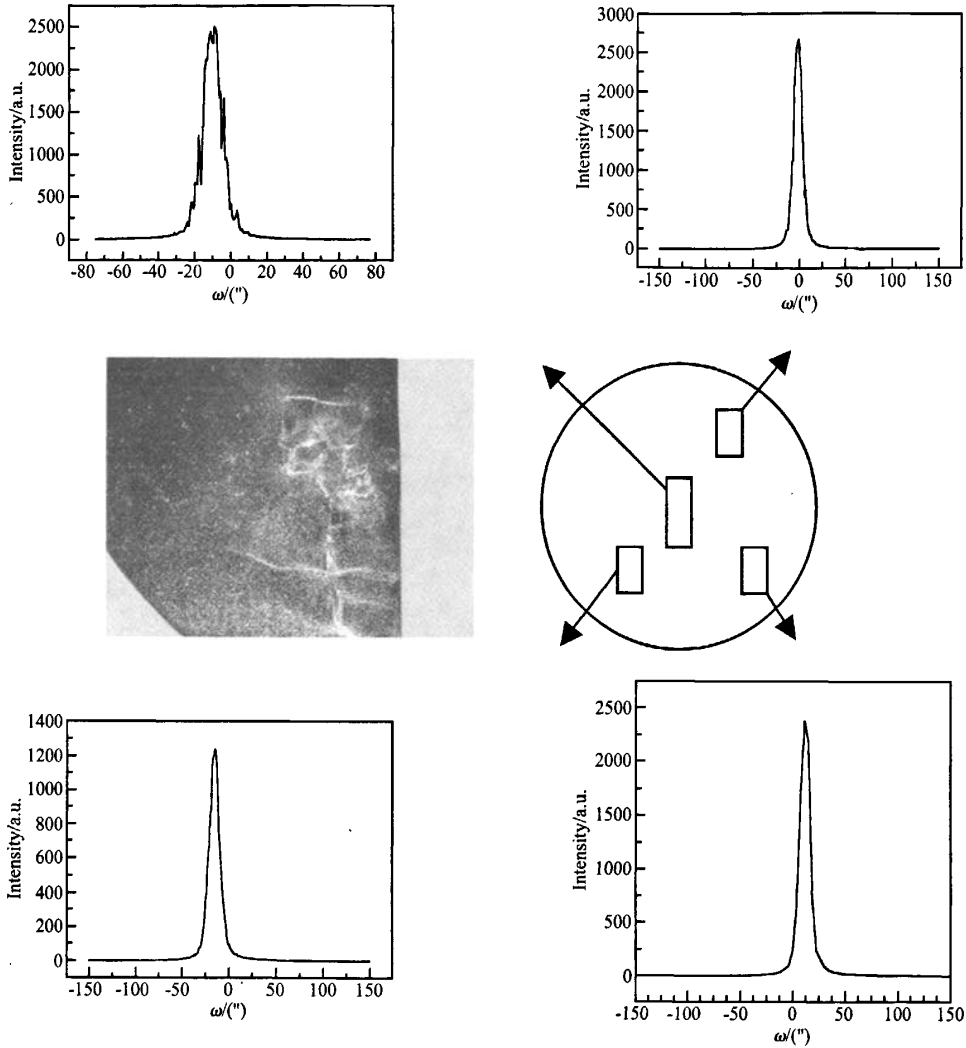


图 1 GaSb(100)晶片的 X 射线摇摆曲线与相应的测试位置 图中的照片为腐蚀后观察到的晶片位错聚集区.
 Fig. 1 X-ray rocking curves and their corresponding position on a GaSb (100) wafer The photo is the observed dislocation aggregation region on the wafer.

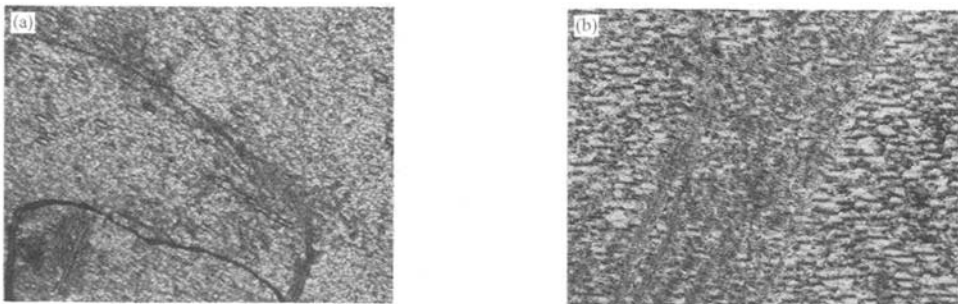


图 2 (a)GaSb(100)晶片高位错聚集区的显微照片;(b)图(a)的局部放大显微照片
 Fig. 2 (a) Optical microscopy of high dislocation aggregation region on a GaSb (100) wafer; (b) A magnified photo of a region of Fig. 2 (a)

由上述样品几个部位的 X 射线衍射摇摆曲线可以看出,高位错区的衍射半峰宽值高达 35'',而且有多个衍射峰.这表明高位错聚集区的晶格发生了严重畸变,这是由许多小晶界构成的相互倾斜镶嵌结构.换言之,这个区域的晶格形成了镶嵌分格结构.其他区域的衍射峰为单一对称分布,半峰宽值为 16''左右,说明其晶格完整性很好.我们注意到在生长 GaSb 单晶过程中需要的熔体过冷度较大,这主要是由于使用低位错密度籽晶时通过位错成核的作用减小,必须采用较大的过冷度才可以产生足够的生长驱动力.另外, GaSb 晶体生长时所用覆盖剂 (NaCl/KCl) 的热导率高,在生长开始时容易造成大的温度过冷快速放肩(平肩)长大.此外,我们发现在晶体生长后期坩埚内的熔体容易出现突然结晶现象,这些现象表明熔体已处于大的温度过冷状态,遇到温度起伏波动时容易产生快速结晶生长.实际当中确实感觉 GaSb 晶体生长的放肩和等径不如其他材料(如 InP 等)好控制.对于熔体单晶生长,生长界面保持稳定的条件是熔体内纵向温度梯度^[14]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_L \geq 0$$

而且满足界面热平衡条件:

$$K_L \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_L + \rho L = K_s \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_s$$

其中 K_L, K_s 分别为晶体和熔体的热导率; ρ 为晶体密度; f 为生长速度; L 为相变潜热.根据晶体生长的动力学理论^[15],由熔体生长晶体的驱动力为温度过冷度 $\Delta T = T_m - T$.以线性生长机制为例,晶体生长速度与过冷度的关系可以表示为 $V = A\Delta T$ (位错成核机制为 $V = A\Delta T^2$ 和二维成核机制为 $V = A\exp\left(\frac{-B}{\Delta T}\right)$, A 和 B 为比例系数).无论哪一种生长机制,过冷度的增大将引起生长速率的快速增大,生长平衡被破坏.根据这些情况,我们认为造成高位错聚集结构的原因,是生长过程中熔体中存在短时间的大温度过冷度,而且在坩埚的中心区即相应于晶体的中心区温度过冷度最大.造成了局部出现高的结晶速度,组分原子按晶体结构排列的平衡被破坏,因而产生大量位错和镶嵌结构.图 2 给出了 GaSb 晶片中心区域的位错分布照片,可以明显地看出高位错区域的分布形状呈枝蔓状,表明晶体生长过程中产生了强过冷生长,证明了前面我们对晶体生长情况的分析.

图 3 给出了非掺、掺 S 和掺 Zn InAs 单晶样品的 X 射线衍射摇摆曲线.其中非掺 InAs 单晶生长所用多晶明显富 As,它的衍射半峰宽(30'')明显比掺 S 和掺 Zn 样品的大(20'').在晶片切割和抛光清洗过程中该非掺 InAs 单晶很容易碎裂,其(110)解

理面为多台阶的非光滑平整面,位错腐蚀结果也证明该样品的位错密度很高.以上情况说明,富 As 条件下生长的 InAs 单晶缺陷密度高,晶体完整性很差,这一结果证明化学配比对晶体的晶格完整性有重要影响.不难理解,多余的 As 原子将产生间隙和沉积缺陷,破坏了晶格的完整性.产生这些结果的原因与 GaAs 的情况类似,众所周知,非掺杂绝缘 GaAs 单晶需要在富 As 条件下生长,晶体中产生大量与位错聚集有关的胞状结构^[16~18],严重降低了晶格的完整性.

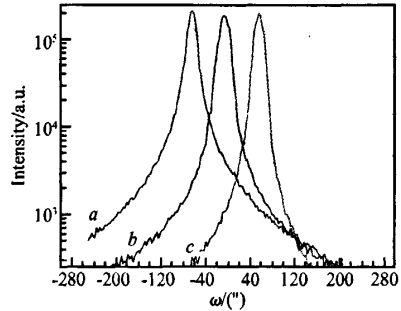


图 3 InAs 单晶的 X 射线衍射摇摆曲线 a: 掺 Zn-InAs; b: 非掺-InAs; c: 掺 S-InAs
Fig. 3 X-ray rocking curves of InAs single crystals of Zn-doped (a), undoped (b) and S-doped (c) samples

以上结果说明设计合理的单晶生长温度场,保持生长过程中合理的熔体温度梯度,减小温度起伏,避免出现过冷度波动,保持化学配比是获得高质量 GaSb 和 InAs 晶体的关键.

4 结论

GaSb 单晶中出现的局部高位错聚集结构,与生长过程中的过冷度波动引起的生长速度变化有关.富 As 条件下生长的 InAs 单晶的完整性很差.需要通过热场作用和生长条件控制,避免出现过冷度波动,有利于生长高质量 GaSb 单晶和 InAs 单晶.

参考文献

[1] Gao Yuzhu, Gong Xiuying, Gui Yongsheng, et al. Electrical properties of melt-epitaxy-grown $\text{InAs}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$ layers with cutoff wavelength of $12\mu\text{m}$. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43, 1051
[2] Gong X Y, Kan H, Makino T, et al. Room temperature mid-infrared light-emitting diodes from liquid-phase epitaxial $\text{InAs}/\text{InAs}_{0.89}\text{Sb}_{0.11}/\text{InAs}_{0.80}\text{P}_{0.12}\text{Sb}_{0.08}$ heterostructures. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39, 5039

- [3] Gao Yuzhu, Yamaguchi T, Gong Xiuying, et al. InNAsSb single crystals with cutoff wavelength of 11~13.5 μ m grown by melt epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42; 4203
- [4] Rowell N L, Yamaguchi T, Gong X Y, et al. Mid-IR light emitting diodes using InAs, InAsSb, and InAsPSb epilayers on InAs (100). *SPIE*, 2003, 3491; 288
- [5] Ohtani K, Fujita K, Ohno H. A low threshold current density InAs/AlGaSb superlattice quantum cascade laser operating at 14 μ m. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43; L879
- [6] Ohtani K, Fujita K, Ohno H. Mid-infrared InAs/AlGaSb superlattice quantum-cascade lasers. *Appl Phys Lett*, 2005, 87; 211113
- [7] Joullié A, Christol P. GaSb-based mid-infrared 2~5 μ m laser diodes semiconductor lasers/lasers semiconductors. *CR Physique*, 2003, 4; 621
- [8] GMauk M, Andreev V M. GaSb-related materials for TPV cells. *Semicond Sci Technol*, 2003, 18; S191
- [9] Bennett B R, Magno R, Boos J B, et al. Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices; a review. *Solid-State Electron*, 2005, 49; 1875
- [10] Wang S H, Mohny S E, Robinson J A. Design of thermally stable gate metallizations for AlGaAsSb/InAs HEMTs. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20; 755
- [11] Hu Z G, Perera A G U, Paltiel Y, et al. Zn-doped GaSb epitaxial film absorption coefficients at terahertz frequencies and detector applications. *J Appl Phys* 2006, 98; 023511
- [12] Mendis R, Smith M L, Bignell L J, et al. Strong terahertz emission from (100) p-type InAs. *J Appl Phys*, 2006, 98; 126104
- [13] Zhao Youwen, Sun Wenrong, Duan Manlong, et al. Growth and property of high quality InAs single crystal. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27; 1391 (in Chinese) [赵有文, 孙文荣, 段满龙, 等. 高质量砷化铟单晶材料制备及性质. *半导体学报*, 2006, 27; 1391]
- [14] Jiang Yandao. Crystal growth from melt. In: *Crystal Growth*. Edited by Zhang Kecong, Zhang Lehui. Science Press, 1981; 354 (in Chinese) [姜彦岛. 从熔体中生长晶体. 见: 晶体生长. 张克从, 张乐涛, 编著. 科学出版社, 1981; 354]
- [15] Min Naiben. Physical basis of crystal growth. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1982 (in Chinese) [闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 科学技术出版社, 1982]
- [16] Rudolph P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals - a review. *Cryst Res Technol*, 2003, 38(718); 542
- [17] Rudolph P. Dislocation cell structures in melt-grown semiconductor compound crystals. *Cryst Res Technol*, 2003, 40; 7
- [18] Bassignana I C, Macquistan D A. X-ray topography used as a routine tool in the evaluation of the crystal quality of GaAs substrate wafers. 7th Conf on Semi-Insulating Materials, 1992; 183

Lattice Perfection of GaSb and InAs Single Crystal Substrate

Lü Xiaohong, Zhao Youwen[†], Sun Wenrong, and Dong Zhiyuan

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China*)

Abstract: Large lattice distortion caused by high dislocation accumulation region in dendritic shape is observed on (100) wafer of GaSb by using X-ray diffraction and dislocation etching. This is caused by dendritic growth in the crystal centre originated from the existence of large temperature super-cooling in the growth process. A large quantity of As excess related defect is generated in InAs under As-rich growth condition. The defect destroys lattice perfection of InAs single crystal.

Key words: GaSb; InAs; single crystal; lattice defect

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0163-04

[†] Corresponding author. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

Received 30 November 2006, revised manuscript received 15 December 2006