

研究快报

太空生长掺 Te-GaAs 单晶的结构缺陷观测

蒋四南 范缓文 李成基 林兰英

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年7月4日收到

本文用X射线、电子显微镜和电子束阴极荧光方法, 对在太空中生长的掺 Te-GaAs 单晶材料的结构完整性进行了实验研究。在地面生长的掺 Te-GaAs 有明显的杂质条纹, 而在太空生长的晶体杂质条纹消失; 在太空和地面生长的交界处于空间材料一侧的中心部位, 存在一个大约 $5\mu\text{m}$ 宽的高完整区。远离中心部位, 空间材料的完整性降低, 出现了大量位错并伴有微缺陷。实验结果表明: 在微重力条件下生长化合物半导体 GaAs 对其中的杂质均匀分布有利。在太生长时出现的大量位错和微缺陷, 并不是在生长时由于失重所致, 而是在太空生长时温度失控所引起的。

主题词: GaAs, 太空生长, 位错, 微缺陷

一、引言

掺杂 GaAs 单晶的杂质缺陷的研究已有许多报道^[1,2], 但 GaAs 单晶都是在地面生长的, 在太空中, 在失重的条件下生长的 GaAs 单晶的缺陷。杂质的研究尚未见到报道。我国于 1987 年 8 月首次利用可收回的人造卫星, 用熔体法在太空中生长直径约 1cm, 长度约 1cm 的掺 Te-GaAs 单晶为我们提供了足够的样品来进行各种物理性质的研究: 如生长机理^[3]; 光电性能^[4]; 本文就是利用 X 光、透射电镜, 电子束阴极荧光等方法对在太空中失重条件下生长的 GaAs 单晶的结构状态(缺陷、完整性程度)进行了实验观测。

二、样品制备

用熔体法在太空中生长的 GaAs 单晶是把地面生长的, 掺 Te 浓度为 $1-3 \times 10^{18}$ 原子/ cm^3 的 GaAs 单晶作为原材料, 密封在经过特殊加工的石英管中, 当卫星在太空轨道上正常运行时, 石英管及其 GaAs 单晶都处于失重状态(实际上还有极小的微重力), 再将该单晶中部约 4cm 长的范围加热熔化, 保温 57 分钟(无特殊控温设备), 断电冷却。在太空中, 以尚未熔化的两端(仍为地面生长状态)为籽晶, 生长出形状如火炬状的两段太空 GaAs 单晶: 我们称为 A、B 单晶。其中 A 单晶表面为一层多晶所包围; B 单晶全部为单晶, 且在单晶表面还显露出生长小平面。A、B 两部分单晶分别定向切割为 {100} 晶片,

厚度为 0.6mm。对所有分析用的晶片都经双面研磨，双面抛光成镜面后，再用通常的化学腐蚀方法去掉 30—50 μm 厚的抛光损伤层。将处理好的样品进行 X 射线分析和电子束阴极荧光分析。对电子显微镜样品，我们分别在空间生长部位、地面生长部位和界面部位，取直径为 2mm 的样品，用机械磨抛使其厚度低于 40 μm ，然后置于离子减薄机中减薄至中心穿孔。

三、实验方法和实验结果

X 射线分析采用两种实验方法：(1) 反常透射扫描形貌法和 (2) X 射线双晶回摆曲线法。

在 X 射线形貌相中，我们利用 $\text{MoK}\alpha_1$ 辐射取 (022) 衍射面拍摄形貌相，A 单晶的形貌照片如图 1 所示*。

在双衍射中，我们利用 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射。作为单色器的第一晶体，我们利用 Si(422) 反射，其目的是消除水平偏振 X 射线，以提高分辨率。所有的回摆曲线都是在 (400) 衍射面进行测量。对 A、B 晶体，我们分别从籽晶部位到太空生长部位逐点进行测量，如图 2(a)、(b) 所示。从图 2(a)、(b) 中，我们都观测到在空间生长部位，随着测量点位置不同，回摆

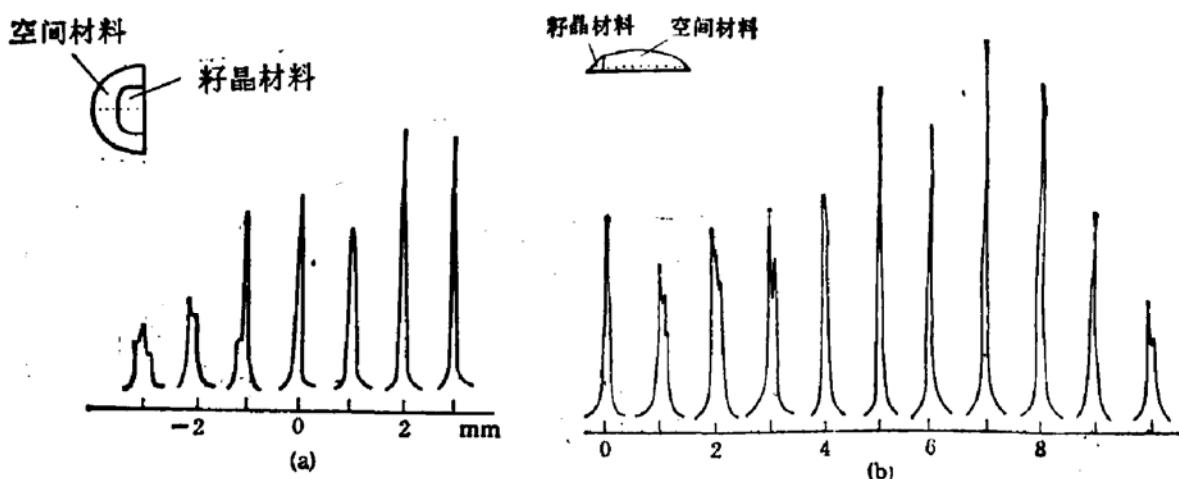


图 2
 (a) A 晶体逐点测量各点的回摆曲线。“-”表示籽晶和空间生长材料的界面；
 “+”号表示空间生长部位；(b) B 晶体逐点测量各点的
 回摆曲线。“-”表示籽晶部位；“+”表示空间生长部位

曲线的半高宽亦不相同，甚至出现峰的分裂。越接近晶体的边缘，峰分裂得越严重。为了观测这种分裂现象，我们对 A 晶体，在距界面 2mm 处的空间材料一侧和距界面 3mm 处的籽晶材料一侧，取不同的 ϕ 角进行回摆曲线测量如图 3(a)、(b) 所示。对 B 晶体，在图 2(b) 所示的 3mm 处，让 $[0\bar{1}1]$ 方向平行于 θ 角转动轴时， ϕ 角为零，再取不同的 ϕ 角逐一测量。测量回摆曲线的结果如图 4 所示。

* 本文中图 1, 5, 6, 7 见图版 I, II

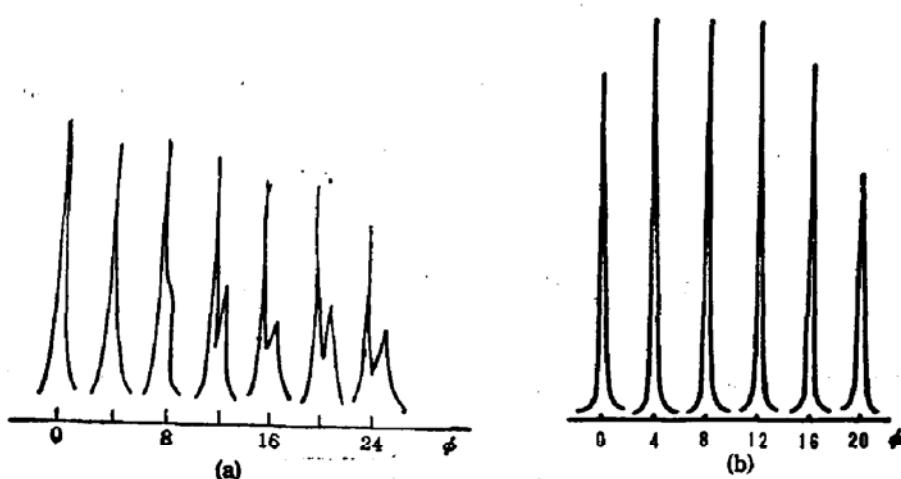


图 3
A 晶体取不同的中角所测得的迴摆曲线。
(a) 距界面 2mm 处的空间材料；
(b) 距界面 3mm 处的籽晶材料

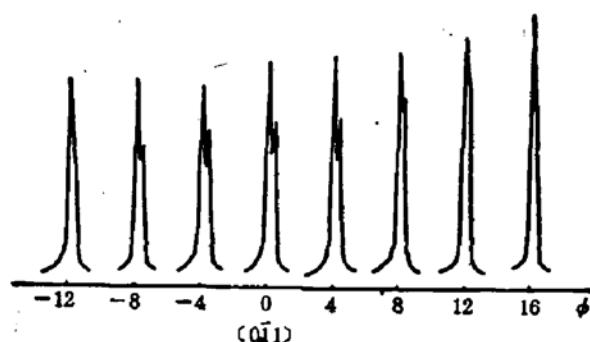


图 4
B 晶体取不同的中角所测得的迴摆曲线。位置取在图 2(b) 所示的 3mm
处；晶体的 [011] 平行于 θ 角转动轴时设定中角为零

对电子显微镜样品，我们利用 Philips EM420, EM430 透射电镜分别在 120kV 和 300kV 的加速电压下进行观测。图 5(a)、(b) 为电子显微镜对空间材料 A、B 晶体的观测照片。图 6 为 B 晶体空间和籽晶界面的电子显微镜照片。

电子束阴极荧光实验是在 JXA-3A 型电子探针 X 射线显微分析仪上进行的。用光学显微镜作为阴极荧光的收集系统，分光系统是 H-25 单色仪，探测系统是用在液氮下工作的 S-1 光电倍增管作接收器。电子束电压为 25kV，电流为 2×10^{-7} A，束斑约为 1—2 μm 。A、B 单晶的电子束阴极荧光彩貌如图 7(a)、(b) 所示。图 7(a) 中显示，空间地面材料的界面是一条暗线；图 7(b) 中这条暗线并不明显。

四、讨 论

从形貌照片图 1 可以明显看出，在籽晶部位，即地面材料，有明显的杂质条纹，而在空间材料区域，杂质条纹消失，但出现了区域性的衬度差异。这一情况的出现，我们认为：在空间生长时，由于失去了重力的作用，在固溶界面上，重量不同的杂质原子浓度波动

的条件消失,从而在太空生长的晶体,用X射线形貌方法观测不到杂质条纹。在X射线分辨本领的范围内,杂质呈现均匀分布。至于在太空生长的晶体呈现出区域性的衬度差异,这表明在不同的区域,晶体完整性有明显差异。这一点在双晶迴摆曲线上表现更为明显。逐点测量各点的迴摆曲线(图2)表明,无论是A晶体还是B晶体,在晶体的中心部位,太空材料迴摆曲线的半高宽与地面生长的晶体并无多大差异;但在远离晶体的中心部位时,迴摆曲线的半高宽加宽,并出现峰的分裂,而且愈到边缘,分裂得愈严重,甚至出现三峰。图2还表明:B晶体比A晶体完整性要好。图3指出,空间材料当在某个特定角入射X光时,迴摆曲线并不分裂。地面生长的籽晶材料,无论从晶的哪个方向入射X光(即转动样品 ϕ 角),迴摆峰都不发生分裂,如图3(b)所示。这表明峰的分裂是由于在太空中生长所引起的,与籽晶无关。为了获得有关峰分裂的信息,我们对B晶体作了较严格的测量发现:太空材料分裂峰以晶体的[011]方向为对称。当[011]平行于 θ 角的转动轴时为最大。即是说,在(400)面测到的分裂峰即表示为晶体的(100)面有微取向差。这种取向差我们认为是滑移面为(100),滑移方向为[011]的不易滑移的刃型位错堆积的结果。在金刚石结构中,只存在三种类型的简单单位错^[3]:即纯螺型位错,纯刃型位错和60°位错。其他形式位错都可看作这三种简单单位错合成的结果。纯螺位错不引起晶面取向的差异;而60°位错是一个不稳定位错,总要分解为一个层错和围绕层错的不全位错,层错也不会引起晶面取向的变化;唯有刃型位错,因为它是由于增加(或减少)一个半原子平面引起的,可以使晶体在某些特定的晶面有取向差。在我们实验的太空生长样品中,如果存在Burger矢量为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a\langle011\rangle$,位错线走向为<011>,滑移面为(100)面的刃型位错,如图8划出的位错晶格模型,则正是我们在实验上所看到的、如图4所示的结果。根据图4,在 ϕ 角等于零时,分裂峰的最大角差为2.25”。由公式

$$\frac{|b|}{2r} = \operatorname{tg}\alpha$$

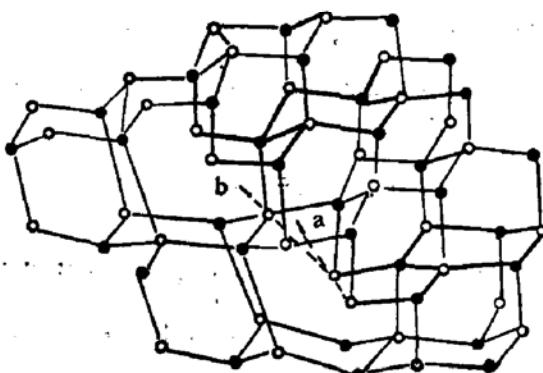


图 8

GaAs: 晶体中两个刃型位错堆叠的晶格模型。a 为位错线方向;
b 为 Burger 矢量方向。滑移面为(100)面

b 为 Burger 矢量, r 为位错混乱区的半径, α 为角偏差。对于 GaAs, $|b| = \frac{1}{2}\sqrt{2}a = 3.96 \text{ \AA}$, 可算得 r 为 316.8 \AA 。由于这些位错造成的应力区更大。这或许就是在形貌相中,在空间材料部分,虽然可使杂质均匀分布,观测不出杂质条纹,却出现衬度差异的原

因。由于形貌相所用底片的分辨率大于 $25\mu\text{m}$, 不能分辨单个微缺陷, 但衬度差异或许是位错与微缺陷相互作用造成的另一个原因。

比较图 2 中的(a)、(b) 图, 可见 A 晶体迴摆峰分裂要严重, 这说明 A 晶体的缺陷要比 B 晶体多。我们认为这是由于 A 晶体外面包了一层多晶体, 而 GaAs 固相体积大于液相体积, 这样外包多晶在液固相转变时, 造成了对已生长的单晶一个内应力, 至使位错大量增加。这一点从电子显微镜照片图 5 也得到了直接证明: A 晶体观测到位错网络, 而 B 晶体只见到位错线。可见迴摆峰分裂的严重程度是位错缺陷多少的一个表征。太空生长晶体缺陷从中心部位到晶体边缘逐渐增加, 我们认为并不是失重引起的, 而是在生长时降温速度过快所致。当然, 由于晶体的尺度小, 表面张力也有作用, 特别是在太空生长, 失去了重力的作用, 表现张力的影响更突出。所以我们认为太空晶体体内位错从中心部位到晶体的边缘逐渐增加是一个综合因素造成的。既有降温速度过快, 致使在生长时产生大量滑移面为 (100) 的刃位错, 保存在晶体中, 也有表面张力的影响, 使位错增殖。

电子显微镜和电子束阴极荧光实验(图 6、图 7)指出, 无论是 A 晶体还是 B 晶体, 都观测到在籽晶材料和太空材料的界面附近, 存在一个范围约 $5-30\mu\text{m}$ 的高度完整区, 既未观察到位错, 也未发现微沉淀物。使 X 光斑 ($0.2 \times 0.01\text{mm}$) 正好打在界面附近所得到的 X 射线迴摆曲线(如图 2(a)) 也是一个完好的峰。这说明在太空生长初期, 可以得到一个完美晶体, 只是在生长一段时间之后, 缺陷增加。在制备电子显微镜的样品过程中, 我们注意到: 在离子减薄时, 任何样品, 中心穿孔总是呈圆形对称, 唯独在地面材料和太空材料交界处, 用离子减薄时, 中心穿孔并不呈圆形对称, 而是在界面处留下一个细长的针尖状, 宽度约为 $5\mu\text{m}$ 如图 6 所示。这说明在边界附近的空间材料具有较强的耐离子轰击能力。我们认为: 这是由于在生长的初期, 降温速度很慢, GaAs 组分原子 Ga 和 As 在失去重力的作用之后, 原子量差异因素消失, 增加了碰撞几率, 使得 Ga 原子和 As 原子中的电子杂化都较理想, 从而能得到正化学配比, 并形成没有畸变的共价键, 从而可得到完美晶体, 并显示出较强的键能, 耐离子轰击。

远离界面, 微沉淀物降低, 位错增加, 在形貌照片上显示衬度差异。我们认为这是由于位错吸附杂质的作用, 降低了微沉淀物形成中心, 从而位错增加伴随着微沉淀物降低。

五、结 论

我们所使用的三种实验方法对在太空生长的 GaAs 晶体分析结果有较好的一致性。在失重条件下生长的 GaAs 单晶对杂质的均匀分布有利。如果实行温控并掌握温控条件, 有可能生长出地面无法得到的完美晶体。

参 考 文 献

- [1] 硅化镓及有关化合物会议论文集, 中国金属学会半导体学术委员会(1981)。
- [2] 蒋西南, 半导体学报, 3, 277(1982)。
- [3] 周伯骏等, 半导体学报, 9, 548(1988)。
- [4] 王占国等, 半导体学报, 9, 553(1988)。
- [5] J. Hornstra, J. Phys. Chem. Solids, 9, 129 (1958).

Observation of Structure Defects in Doped-Te GaAs Single Crystal Grown in Space

Jiang Sinan, Fan Tiwen, Li Chengji, Lin Lanying

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The structure perfection of Te-doped GaAs single crystal grown in space has been investigated by X-ray diffraction, TEM and cathodoluminescence. X-ray topography showed that grown striations appeared in the crystal grown on the ground, but it disappeared in the space grown crystal. There was about 5—30 μm -wide a defect-free zone near the interface between the crystals grown on the ground and that grown in the space. It was showed that the structure perfection of GaAs single crystal grown in space decreased from centre to edge side step by step and dislocations and microdefects appeared. The experimental results evidenced that the impurity distribution in the space-grown crystal was more homogeneous than in the ground-grown one. More dislocations and more microdefects did not caused by action of microgravity, but resulted from the fact that the temperature was not well controlled during the crystal growth in space.

KEY WORDS : GaAs, Grown crystal in space, Dislocation, Microdefect

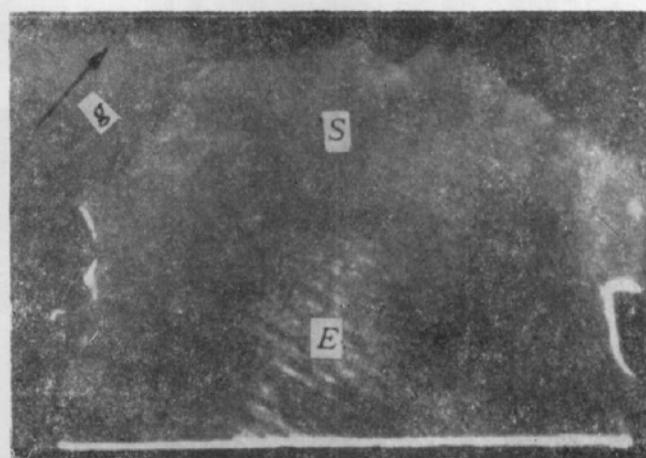
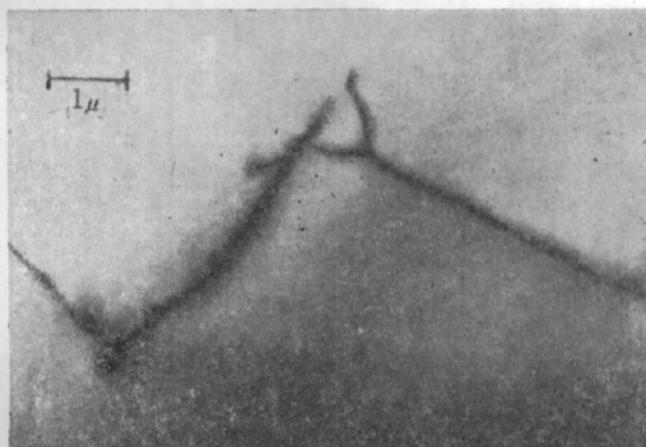
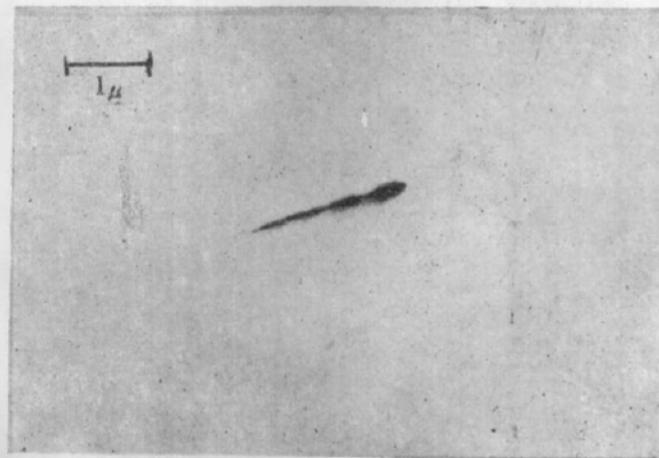


图 1 (022)衍射的形貌照片,箭头表示衍射矢量 g , E 表示地面上生长部分, S 表示太空生长部分($\times 7$)



(a) A 晶体的电子显微镜照片粗线为位错网络



(b) B 晶体的电子显微镜照片,粗短线为位错墙

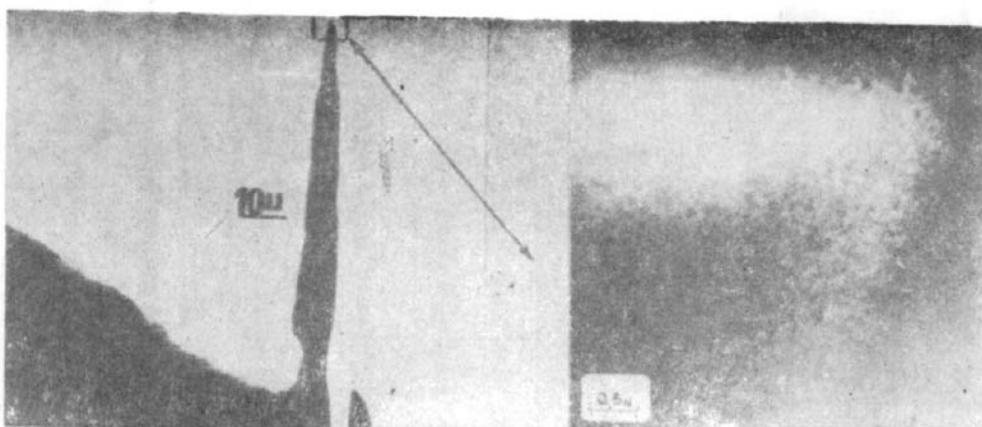
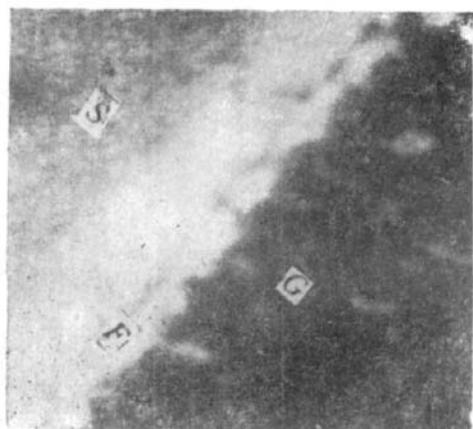
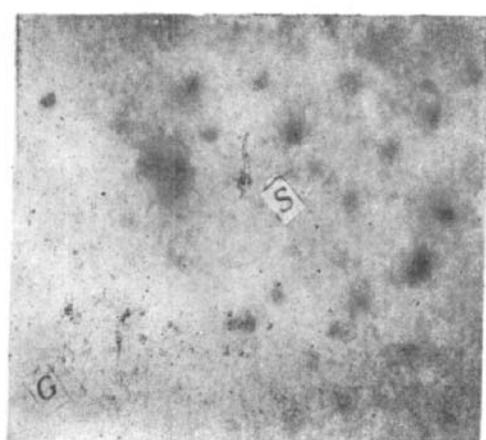


图 6 B 晶体籽晶空间材料界面附近的电子显微镜照片



(a) A 单晶在界面附近的阴极荧光形貌，F 为界面，
为籽晶区，S 为空间材料区($\times 200$)



(b) B 单晶在界面附近的阴极荧光形貌 G 为籽晶区，S 为空间材料区($\times 200$)