

# 高温退火时化学计量比偏离对 GaAs 晶体 气固相平衡的影响

赵福川 夏冠群 杜立新 谈惠祖 莫培根

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

**摘要** 本文利用 Wenzl 的 GaAs 缺陷模型研究了在  $T = 1150$  时,  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$  固溶体化学计量比偏离度 ( $S = 1 - 2x$ ) 对 GaAs 晶体气固相平衡的影响。计算表明平衡 As 压在晶体富 As 情况下 (即  $S < 0$ ) 随  $S$  的减小, 迅速增加, 而在富 Ga 情况下 (即  $S > 0$ ) 随  $S$  的增大趋于零。为了了解杂质对相平衡的影响, 本文考虑了非掺杂 LEC 晶体中两种浓度较高的杂质 C 和 B, 发现在 C 浓度为  $1.54 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  时, 平衡 As 压的变化趋势基本不变, As 压只有少许增加。在 B 浓度为  $2.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  时, 平衡 As 压在富 As 侧有较大降低。

**PACC:** 8140, 8160C, 8130D

## 1 引言

引起半绝缘 (SI) GaAs 衬底材料电学性质不均匀的原因很复杂, 研究表明 SI GaAs 电学不均匀性与位错密度没有直接的关系, 而与位错所吸附的缺陷有关, 在这些缺陷中起主要作用的是 As 沉淀<sup>[1]</sup>。近十年来, 关于 As 沉淀对器件电学性质的影响已有很多报道<sup>[2,3]</sup>。

虽然一般的后期热退火能够显著提高材料的电学均匀性, 但它的作用仅仅是改变 As 沉淀在材料中的分布, 退火后得到的材料均匀性还难以满足低功耗大规模数字集成电路的要求。为了进一步提高材料的微区电学均匀性, 人们在过去 10 年先后提出了许多改进的退火技术<sup>[4-6]</sup>, 其中 Oda 等提出的晶片多步热退火 (MWA) 能获得高电学均匀性的晶片<sup>[7]</sup>。为了解释其机理, 他们认为在高温退火下平衡 As 压与晶片的化学计量比有关, 适当的砷压控制可以消除衬底中大尺寸的微沉淀, 并降低 As 沉淀密度, 从而提高晶片的电学均匀性。这一观点得到了最近研究成果的支持<sup>[8]</sup>。在 MWA 中, As 压控制是关键, 如控制不恰当, 有可能使 As 沉淀密度得不到降低反而增加。为了最大程度降低 As 沉淀密度, 同时保持晶片具有良好的电学性质, 研究在高温退火时 As 压控制在何值时才能够与正化学计量比的材料平衡是十分重要的。关于 GaAs 晶体与 As 蒸气的热平衡在 Wenzl 的相图中已有一定的研究<sup>[9]</sup>, 然而其定量关系还不十分清楚。本文将根据 GaAs 相图所提供的参数, 利用热力学方

赵福川 男, 1968 年出生, 博士生, 从事半导体物理与器件物理专业

夏冠群 男, 1942 年出生, 博士生导师, 从事 III-V 族化合物半导体材料与器件研究

杜立新 男, 1966 年出生, 副研究员, 从事 III-V 族化合物半导体材料研究

1998-03-02 收到, 1998-04-12 定稿

法定量研究  $T = 1150$  时平衡 As 气压与  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$  固溶体化学计量比偏离度的关系, 为了更进一步接近实际的情况, 本文还将研究两种较高浓度的杂质 C 和 B 对上述关系的影响

## 2 理论模型

在高温退火 ( $T > 1100$ ) 条件下, 原生晶体中 As 微沉淀几乎都深入基体内, 这时 GaAs 处于固溶体状态。一般认为,  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$  固溶体在相图中存在于极狭窄的范围内。由于在实验上还不能直接确定该固溶区, 人们不得不提出各种模型来解决这一问题<sup>[10-13]</sup>。在这些模型中比较成功的是 Wenzl 等提出的模型<sup>[13]</sup>, 他们考虑了所有的基本点缺陷及其电离态, 并根据晶体生长实验数据对点缺陷的形成焓参数进行了优化, 所算出的固溶区范围为  $10^{-5} > S > -10^{-5}$  ( $S = 1 - 2x$ ), 且同分共溶点在富 As 侧。该模型不仅能够解释晶体的半绝缘性而且能够说明从熔体  $\text{Ga}_{1-y}\text{As}_y$  长出的晶体在组分  $y > 0.47$  时所出现的半导到半绝缘的转变。

本文采用 Wenzl 模型所作的近似<sup>[13]</sup>, 即在忽略缺陷的络合体, 考虑  $\text{A}_{\text{SGa}}$ ,  $\text{G}_{\text{AAs}}$ ,  $\text{A}_{\text{Si}}$ ,  $\text{G}_{\text{Ai}}$ ,  $\text{V}_{\text{As}}$  和  $\text{V}_{\text{Ga}}$  六种基本缺陷及其电离态条件下, 研究 As 蒸气和固溶体  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$  的热平衡 (其中符号  $\text{A}_{\text{SGa}}$ ,  $\text{G}_{\text{AAs}}$  分别为占据 Ga 位的 As 原子和占据 As 位的 Ga 原子;  $\text{A}_{\text{Si}}$ ,  $\text{G}_{\text{Ai}}$  分别为处于晶格间隙位的 As 原子和 Ga 原子;  $\text{V}_{\text{As}}$ ,  $\text{V}_{\text{Ga}}$  分别为 As 空位和 Ga 空位)。在该近似下 GaAs 固溶体中 As 原子的化学势与 As 原子所参与的缺陷反应有关, 纯固相 As(s) 作为反应所需 As 原子的源和漏。各种点缺陷的反应式如下:



式中  $\text{X}^0$ ,  $\text{X}^+$ ,  $\text{X}^-$  代表缺陷 X 的中性态、正电离态和负电离态; e, h 分别代表电子和空穴。为了研究杂质对相平衡的影响, 还必须考虑杂质原子所参与的缺陷反应。SiGaAs 的半绝缘性质不是由本征电导决定的, 而是由杂质和缺陷能级的电学补偿来控制, 主要杂质有: B、C、Si 等。在 LEC 晶片中 B、C 浓度相对较高, 故这里仅考虑杂质 B 和 C 对 GaAs 气固相平衡的影响。B 和 C 在 GaAs 中一般处于替代位置, 可忽略处在间隙位置中的 B 和 C, 有:

$$[\text{C}] = [\text{C}_{\text{Ga}}^0] + [\text{C}_{\text{Ga}}^+] + [\text{C}_{\text{As}}^0] + [\text{C}_{\text{As}}^-] \quad (13)$$

$$[\text{B}] = [\text{B}_{\text{Ga}}^0] + [\text{B}_{\text{As}}^0] + [\text{B}_{\text{As}}^-] \quad (14)$$

这里  $[\ ]$  代表缺陷浓度,  $\text{C}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{B}_{\text{Ga}}$  分别代表占据 Ga 位的 C 原子和 B 原子,  $\text{C}_{\text{As}}$ ,  $\text{B}_{\text{As}}$  分别代表占据 As 位的 C 原子和 B 原子, 这些缺陷的中性态和电离态按前所述定义。根据这两种杂质电离及其与本征缺陷间相互作用, 可写出下列反应:



现定义 GaAs 中 As 原子的相对化学势  $\Delta\mu_{\text{As}} = \mu_{\text{As}}(\text{GaAs}) - \mu_{\text{As}}^{(s)}$ , 其中  $\mu_{\text{As}}(\text{GaAs})$  为

GaAs 中 As 原子化学势,  $\mu_{As}^{(s)}$  为纯固相 As(s) 中 As 原子化学势 可写出上述反应的热力学等式(见附录 A)。

为了研究 As 蒸气与  $Ga_{1-x}As_x$  固溶体的热平衡, 还必须知道  $Ga_{1-x}As_x$  的电子浓度与空穴浓度的关系, 电中性平衡条件以及 化学计量比偏离度与点缺陷浓度的关系

电子浓度与空穴浓度的关系:

$$0 = I + RT \ln(np) \quad (20)$$

其中  $I = E_g - RT \ln(N_c N_v)$ ; 这里  $E_g = N_0 E_g$ ,  $N_0$  为阿佛加德罗常数,  $E_g$  为禁带宽度,  $N_c$  和  $N_v$  分别为 GaAs 导带和价带的有效态密度, 对于 GaAs:  $I = 170000 + 54T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

电中性平衡条件:

$$\begin{aligned} p + [As_{Ga}^+] + [As_i^+] + [Ga_i^+] + [V_{As}^+] + [C_{Ga}^+] \\ = n + [Ga_{As}^-] + [V_{Ga}^-] + [C_{As}^-] + [B_{As}^-] \end{aligned} \quad (21)$$

$Ga_{1-x}As_x$  的化学计量比偏离度  $S$  控制着各种本征点缺陷的浓度, 可表示为(见附录 B):

$$\begin{aligned} S &= 1 - 2x \\ &= \frac{1}{2N_0} ([Ga_{As}] + [Ga_i] - [V_{Ga}] - [As_{Ga}] - [C_{Ga}] - [B_{Ga}]) \\ &\quad - \frac{1}{2N_0} ([As_{Ga}] + [As_i] - [V_{As}] - [Ga_{As}] - [C_{As}] - [B_{As}]) \end{aligned} \quad (22)$$

在一定的温度和杂质(C 和B)浓度的条件下, 利用牛顿迭代法数值求解(A 1)~ (A 12), (A 15~ A 19) (见附录 A), (13~ 14), (20~ 22) 联立方程组, 可得  $S - \Delta\mu_{As}$  关系 在热力学平衡时,  $Ga_{1-x}As_x$  固溶体中 As 的化学势等于气相 As 的化学势 考虑到  $As_2$  与  $As_4$  的平衡, 利用 Wenzl 相图中所给定的参数<sup>[9]</sup>, 可以求得一定的  $S$  所对应的平衡 As 蒸气压  $P_{As}$ , 其中  $P_{As} = P_{As_2} + P_{As_4}$

### 3 计算结果与讨论

本文在  $S$  的范围为  $1 \times 10^{-5} > S > -1 \times 10^{-5}$ ,  $T = 1150$ ,  $[C] = 1.54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  和  $[B] = 2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  条件下, 计算了化学计量比偏离度对平衡 As 压的影响 结果见图 1。

可见, 在不考虑杂质效应条件下,  $Ga_{1-x}As_x$  固溶体化学计量比偏离度对平衡 As 气压影响十分显著 在富 As 侧, 平衡 As 气压随着化学计量比偏离度的增大而急剧上升; 在富 Ga 侧, 平衡 As 气压随着化学计量比偏离度的增大趋于零 在考虑杂质效应时, 杂质 C 能够轻微增加平衡 As 压, 但不改变 As 压随  $S$  变化的趋势, 造成这种现象的原因是 C 作为替代原子择优占据 As 位, 在化学计量比偏离度一定时使  $As_i$  浓度增加, 结果导致固溶体中 As 原子的化学势增大 杂质 B 在 LEC 晶片中浓度较高, 对  $Ga_{1-x}As_x$  固溶体固气平衡影响较大, 平衡 As 压在总的变化趋势不变的条件下, 有显著下降 其原因是 B 作为等电子杂质主要占据 Ga 位, 使  $As_i$  浓度减小, 导致了固溶体中 As 原子的化学势降低

在  $T = 1150$  时, 本文计算了  $Ga_{1-x}As_x$  固溶体化学计量比偏离度与各种本征点缺陷浓度的关系, 结果见图 2 在富 As 条件下高浓度的点缺陷主要有  $As_{Ga}$  和  $As_i$ , 而在富 Ga 时高浓度的点缺陷是  $Ga_{As}$  和  $V_{As}$ 。

为了进一步提高晶片的电学均匀性, 减少晶片中的 As 微沉淀密度和尺寸是十分必要

的,这要求晶片的组成尽量接近正的化学计量比 根据上述计算结果,在  $T = 1150$  时, GaAs 正化学计量比所对应的平衡 As 气压为 0.13~ 0.45atm,其具体值依赖于其是否考虑杂质效应,以及各种杂质的浓度 为了与实验进行比较,这里引用 Kang 关于退火时样品退火温度  $T$  与砷端温度  $T(A_s)$  的经验公式<sup>[15]</sup>,其中砷端中的单质砷为样品提供了必要的砷气压保护

$$T(A_s)/ = 0.315T/ + 227$$

算得  $T = 1150$  时,  $T(A_s) = 589$ , 相应的砷气压为 0.47atm,与本文的非掺理论值接近

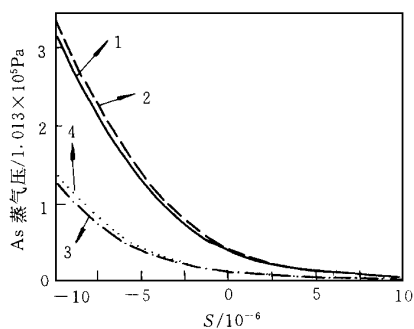


图1  $T = 1150$ ,  $[C] = 1.54 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ,  $[B] = 2.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时,化学计量比偏离度  $S$  对平衡 As 压的影响  
曲线 1 不考虑杂质影响,曲线 2 仅考虑杂质 C 影响,曲线 3 仅考虑杂质 B 影响,曲线 4 同时考虑杂质 C 和 B 的影响

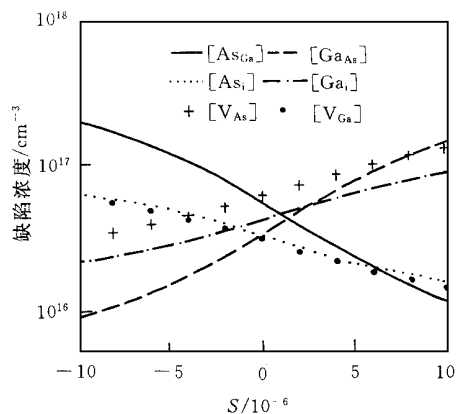


图2  $T = 1150$ , 本征点缺陷浓度与化学计量比偏离度  $S$  的关系

本文为利用高温退火控制晶片的化学计量比提供了理论基础,我们可以计算出高温退火时  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$  固溶体在一定化学计量比偏离度时所对应的平衡 As 压,使 As 气压略高于正化学计量比时的平衡压,由于原生富 As 晶片中 As 原子的化学势与气相 As 不同,会发生扩散运动而导致晶片内多余的 As 进入气相,这样热退火后晶片中仅留下稍微过量的 As 原子,As 微沉淀密度必然减少 再通过低温退火(950),这些过量的 As 原子足以生成足够的 EL2 缺陷保证样品具有半绝缘性 虽然 Noack 等报道在  $T = 1100$  长期退火的样品,当 As 气压低于 1atm 时,其深中心 EL2 浓度降低,导致原生高阻样品电阻率减小,甚至变为 P 型低阻<sup>[8]</sup> 但他们的实验在退火结束后,采用了快速淬冷,抑制了 EL2 的再生,因此并不与本文的计算结果矛盾

## 4 结论

本文在考虑 GaAs 晶体中六种基本缺陷  $A_{SGa}$ ,  $Ga_{A_s}$ ,  $A_{Si}$ ,  $Ga_i$ ,  $V_{As}$ ,  $V_{Ga}$  及其电离态的近似条件下,根据化学热力学的方法计算了在  $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$  熔融区范围内 ( $|1-2x| < 10^{-3}$ ) 化学计

量比的偏离度( $S = 1 - 2x$ )对晶体与  $A_s$  气氛相平衡的关系 发现  $T = 1150$  时, 平衡  $A_s$  蒸气压在晶体富  $A_s$  情况下(即  $S < 0$ )随  $S$  的减小, 迅速增加 而在富  $Ga$  情况下(即  $S > 0$ )随  $S$  的增大趋于零 为了解杂质对相平衡的影响, 本文还考虑了两种具有较高浓度的重要杂质  $C$  和  $B$ . 计算结果表明, 在  $C$  浓度为  $1.54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  时, 平衡  $A_s$  压的变化趋势基本不变,  $A_s$  压只有少许增加 在  $B$  浓度为  $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  时, 平衡  $A_s$  压在富  $A_s$  侧有较大降低  $GaA_s$  晶体在固熔区时的离解压依赖于化学计量比偏离度以及各种杂质浓度,  $T = 1150$  时, 正化学计量比时平衡  $A_s$  气压为  $0.13 \sim 0.45 \text{ atm}$ , 其具体值取决于杂质效应以及杂质浓度

## 参 考 文 献

- [ 1 ] B. T. Lee and Edith Bourret, *J. Appl Phys*, 1989, **65**(3): 1030~ 1035
- [ 2 ] H. Yamamoto, O. Oda, M. Seiw a *et al*, *J. Electrochem. Soc*, 1989, **136**: 3098~ 3102
- [ 3 ] S. M artin, P. Suchet, G. M. M artin, 6th Sem i-insulating III-V M aterials, Toronto, 1990, 1~ 10
- [ 4 ] S. Clark, M. R. Brozel, D. J. Stirland *et al*, *Defect Control in Sem iconductors*, 1990, 807~ 812
- [ 5 ] B. E. Freidenreich, K. D. Bronsema, Z. Korzen ió w ski *et al*, 7th Sem i-insulating III-V M aterials, Ixtapa, 1992, 105 ~ 110
- [ 6 ] H. Nakanishi, H. Kohda, *J. Cryst Grow th*, 1995, **155**: 171~ 178
- [ 7 ] O. Oda, H. Yamamoto, M. Seiw a *et al*, *Sem icond Sci Technol* 1992, **7**: A 215~ A 233
- [ 8 ] M. Noack, K. W. Keher, H. Wenzl, *J. Cryst Grow th*, 1997, **178**: 438~ 444
- [ 9 ] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fatttah *et al*, *J. Cryst Grow th*, 1991, **109**: 191~ 204
- [ 10 ] D. T. J. Hurle, *J. Phys Chem. Solids*, 1979, **40**: 613
- [ 11 ] G. M. Blom, J. M. Woodall, *J. Electronic M aterials*, 1988, **17**: 391
- [ 12 ] D. T. J. Hurle, 5th Sem i-insulating III-V M aterials, M almo 1988, 11~ 19
- [ 13 ] H. Wenzl, K. M ika and D. Henkel, *J. Cryst Grow th*, 1990, **100**: 377~ 394
- [ 14 ] H. Wenzl, K. M ika and D. Henkel, *Cryst Res Technol*, 1990, **25**(6): 699~ 719
- [ 15 ] C. H. Kang, K. Kondo, J. Lagow ski *et al*, *J. Electrochem. Soc*, 1987, **134**(5): 1261~ 1264

## 附录 A

反应(1~ 12), (15~ 19)的热力学等式为:

$$VBO - BD - RT \ln([A_s^0][V_{As}^0]) = 0 \quad (A 1)$$

$$2BAO - BD - VAO + RT \ln\left(\frac{[A_s^0][V_{Ga}^0]}{[A_s^0][V_{Ga}^0]}\right) = 0 \quad (A 2)$$

$$AD - VAO - RT \ln([Ga^0][V_{Ga}^0]) = 0 \quad (A 3)$$

$$AD + VBO - 2ABO + RT \ln\left(\frac{[Ga^0][V_{As}^0]}{[Ga^0][V_{As}^0]}\right) = 0 \quad (A 4)$$

$$BIP - BD + RT \ln\left(\frac{[A_s^+][I]}{[A_s^0]}\right) = 0 \quad (A 5)$$

$$AD - AIP + RT \ln\left(\frac{[Ga^+][I]}{[Ga^0]}\right) = 0 \quad (A 6)$$

$$2(BAP - BAO) + RT \ln\left(\frac{[A_s^{\bar{2}}][I]}{[A_s^0][I]}\right) = 0 \quad (A 7)$$

$$VBO - VBP + RT \ln\left(\frac{[V_{As}^{\bar{2}}][I]}{[V_{As}^0]}\right) = 0 \quad (A 8)$$

$$VAM - VAO + RT \ln \left( \frac{[V_{Ga}^0]p}{[V_{Ga}^0]} \right) = 0 \quad (A 9)$$

$$2(ABO - ABM) + RT \ln \left( \frac{[Ga_{As}^0]p}{[Ga_{As}^0]} \right) = 0 \quad (A 10)$$

$$BD + RT \ln[A_s^0] - \Delta\mu_{As} = 0 \quad (A 11)$$

$$AD - RT \ln[Ga^0] - \Delta\mu_{As} = 0 \quad (A 12)$$

$$CBO - CAO + RT \ln \left( \frac{[C_{Ga}^0][V_{Ga}^0]}{[C_{Ga}^0][V_{As}^0]} \right) = 0 \quad (A 15)$$

$$CAP + RT \ln \left( \frac{[C_{Ga}^+]p}{[C_{Ga}^0]} \right) = 0 \quad (A 16)$$

$$CBM + RT \ln \left( \frac{[C_{As}^-]p}{[C_{As}^0]} \right) = 0 \quad (A 17)$$

$$BBO - BAO + RT \ln \left( \frac{[B_{As}^0][V_{Ga}^0]}{[B_{Ga}^0][V_{As}^0]} \right) = 0 \quad (A 18)$$

$$BBM + RT \ln \left( \frac{[B_{As}^-]p}{[B_{As}^0]} \right) = 0 \quad (A 19)$$

其中  $n$  为电子浓度;  $p$  为空穴浓度; 参数 BAO、BA P、ABO、ABM、B D、B IP、VBO、VBP、VAO、VAM、A D、A IP、CA P、CBM、CBO、BBM、BBO、BAO 为 GaAs 中各种点缺陷及其电离态的形成焓, 它们的值参考 Wenzl 相图<sup>[9, 14]</sup>。

## 附录 B

Ga<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 固溶体具有闪锌矿结构的晶胞, 可视为由 Ga 和 As 两种原子各自组成的面心立方子晶格套构而成。令  $N_0$  代表 GaAs 单位体积中的子晶格格点数 ( $2.2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ), 那么超出正化学计量比的 Ga 原子在 Ga<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 固溶体中所占的原子数比例为:

$$S1 = \frac{1}{2N_0} ([Ga_{As}] + [Ga_i] - [V_{Ga}] - [A_{SGa}] - [C_{Ga}] - [B_{Ga}])$$

超出正化学计量比的 As 原子在 Ga<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 固溶体中所占的原子数比例为:

$$S2 = \frac{1}{2N_0} ([A_{SGa}] + [A_{Si}] - [V_{As}] - [Ga_{As}] - [C_{As}] - [B_{As}])$$

这里  $[ ]$  代表点缺陷及其电离态的浓度和, 因此 Ga<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 的化学计量比偏离度为:

$$\begin{aligned} S &= 1 - 2x = S1 - S2 \\ &= \frac{1}{2N_0} ([Ga_{As}] + [Ga_i] - [V_{Ga}] - [A_{SGa}] - [C_{Ga}] - [B_{Ga}]) \\ &\quad - \frac{1}{2N_0} ([A_{SGa}] + [A_{Si}] - [V_{As}] - [Ga_{As}] - [C_{As}] - [B_{As}]) \end{aligned}$$

## Influence of Stoichiometry Deviation on Equilibrium between As Gas and GaAs Crystal during High Temperature Annealing

Zhao Fuchuan, Xia Guanqun, Du Lixin, Tan Huizu, Mo Peigen

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Received 2 March 1998, revised manuscript received 12 April 1998

**Abstract** Using the thermodynamic method and standard values of the free enthalpies of defect formation and other relevant thermodynamic relations from Wenzl's phase diagram, the influence of Ga<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> crystal stoichiometry deviation on balanced arsenic vapor pressure is studied. It is found that at  $T = 1150$  °C, balanced As pressure increased quickly with the decrease of stoichiometry deviation ( $S = 1 - 2x$ ) for As-rich crystal, but balanced As pressure decreased slowly with the increase of  $S$  for Ga-rich crystal. In addition, two important impurities carbon and boron are concerned in order to study the effect of impurities on phase equilibrium. The results show that when carbon concentration is  $1.54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , balanced As pressure increases slightly compared with the above tendency, however, when boron concentration is  $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , balanced As pressure drops greatly in As-rich crystal.

**PACC:** 8140, 8160C, 8130D