

# 半绝缘砷化镓单晶中的晶体缺陷\*

徐岳生<sup>1</sup> 张春玲<sup>1</sup> 刘彩池<sup>1</sup> 唐 蕾<sup>1</sup> 王海云<sup>1</sup> 郝景臣<sup>2</sup>

(1 河北工业大学材料学院信息功能材料研究所, 天津 300130)

(2 中国信息产业部 13 所, 石家庄 050051)

**摘要:** 通过化学腐蚀、金相显微观察、透射电子显微镜、扫描电镜和 X 射线异常透射形貌等技术, 研究了半绝缘砷化镓单晶中的位错和微缺陷。实验发现用常规液封直拉法制备出的直径大于或等于 75mm 的半绝缘砷化镓单晶在晶体周边区域, 一般都有由高密度位错的运动和反应而形成的蜂窝状网络结构, 并且位错和微缺陷之间, 有着强烈的相互作用, 位错吸附微缺陷, 微缺陷修饰位错。

**关键词:** SI-GaAs; 微缺陷; 位错

**PACC:** 8160C; 6170J; 7340T

中图分类号: TN 304. 2<sup>+</sup> 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)07-0718-05

## 1 引言

无线移动通讯技术带动了砷化镓微电子产业的发展。半绝缘砷化镓(SI-GaAs)成为无线移动通讯时代的关键基础材料。GaAs 单晶在追求大直径化的同时, 还对晶体本身的完整性、均匀性提出了愈来愈高的要求。氮化硼坩埚的出现, 为液封直拉法(LEC)生产大直径优质 SI-GaAs 单晶创造了先决条件。

砷化镓缺陷的研究, 首先是解决显示问题。1969 年, Grabmaier 和 Watson 用 KOH(400~500°C)法显示了砷化镓(111)和(100)面的缺陷, 目前已成为显示 GaAs 位错的国家标准。但该法材料损失大, 有危险性。1980 年, 曹福年<sup>[1]</sup>提出了阳极腐蚀法, 显示了掺 Te、掺 As 砷化镓任意面的生长条纹、孪晶界、位错和网络结构。1965 年 Abrabams 和 Buicocchi<sup>[2]</sup>提出了 AB 腐蚀法, 这是一种应用广、适应性强的腐蚀多种缺陷的方法。在该法的基础上, 1992 年陈诺夫<sup>[3]</sup>提出了超声 AB 腐蚀法, 不但能清晰地显示出 GaAs 晶片中的位错, 而且还可以显示出微缺陷。

在解决缺陷显示的同时, 人们还开展了 GaAs 缺陷种类、形态、分布及成因的研究。最早 Jung-bluth<sup>[4]</sup>报道了用 HB 法和 LEC 法生长单晶的位错密度(EPD)分别为  $10^2 \sim 10^4/\text{cm}^{-2}$  和  $10^4 \sim 10^5\text{cm}^{-2}$ , 以及产生 EPD 的原因。1978 年 Seki 等人<sup>[5]</sup>发现 LEC 法掺 Zn、S、Te、Al 可明显降低材料中的 EPD, 并给出 EPD 与掺杂浓度的关系。随着掺杂 GaAs 低位错、无位错单晶的制备成功, 发现晶体微缺陷密度增加, 过量掺杂还会产生杂质沉淀。1967 年 Abrahams 等人<sup>[6]</sup>在掺 Te 晶体中发现了沉淀物。1980 年范堤文<sup>[7]</sup>在掺 Te 单晶中发现了五种结构缺陷。1981 年何宏家<sup>[8]</sup>认为在掺 Te 单晶中存在层错和小位错环、微沉淀物等缺陷。微缺陷主要是层错、层错环、双弧小环和黑白瓣缺陷。层错与层错环是非本征的, 双弧小环是非本征的弗兰克环, 且它们都有沉淀颗粒。在掺 Si 晶体中发现了小弗兰克环, 层错和堆垛层错及棱柱位错环等。1992 年 Schlossmacher 等人<sup>[9]</sup>详尽地研究了 GaAs 单晶中位错的类型和砷沉淀的形态、密度及尺寸。1995 年 Usuda 等人<sup>[10]</sup>对 SI-GaAs 单晶表面的位错源进行了分析, 提出 As 在高温从 GaAs 固态晶体表面挥发, 造成镓的流失,

\* 国家自然科学基金(批准号: 59972007)、中国人民解放军总装备部(Nos. 00J502, 2. 1. QT4501)、科技部攀登计划(No. 2000J504)和河北省自然科学基金(No. 599033)资助项目

徐岳生 教授, 主要从事半导体材料晶体生长和缺陷工程研究。

2002-07-06 收到, 2003-01-20 定稿

© 2003 中国电子学会

成为表面区位错源的观点。1997年吴巨等人<sup>[1]</sup>研究了半绝缘砷化镓衬底中的位错及位错对MESFETs旁栅效应的影响。上述大量研究工作,多集中在掺杂半导体砷化镓晶体,且小直径( $\phi 50\text{mm}$ )晶体较多。对大直径( $\geq \phi 75\text{mm}$ )半绝缘砷化镓晶体,研究涉及比较少。本文通过多种检测手段,特别是X射线异常透射形貌技术,对直径大于75mm SI-GaAs中的位错系列和网络结构以及位错与微缺陷间的相互作用进行了研究。

## 2 实验

本实验所用样品为常规LEC法生产的直径大于75mm SI-GaAs单晶的双面抛光片,来自于国内所有生产该产品的单位和美国某研究机构,n型(100)晶向,位错密度为 $(3\sim 5)\times 10^5/\text{cm}^2$ ,霍耳电阻率 $\geq 10^7\Omega \cdot \text{cm}$ ,霍耳迁移率为 $6000\sim 6500\text{cm}^2/(\text{V}\cdot \text{s})$ ,晶片厚度为 $(650\sim 675)\pm 30\mu\text{m}$ 。用超声AB腐蚀法揭示GaAs抛光片位错和微缺陷。为了进行对比,也使用熔融KOH腐蚀法,揭示GaAs晶片的位错。用金相显微镜、透射电子显微镜观察分析GaAs晶片中位错和微缺陷的分布及位错与微缺陷的相互作用。用X射线异常透射形貌技术(XRT)研究SI-GaAs单晶中的位错系列和网络结构。

## 3 结果

LEC法制备的 $\phi 75\text{mm}$  SI-GaAs单晶,在某些晶体的部分区域,可以观察到生长出的近完整晶体。图1是SI-GaAs近完整区的XRT结果。从图中可

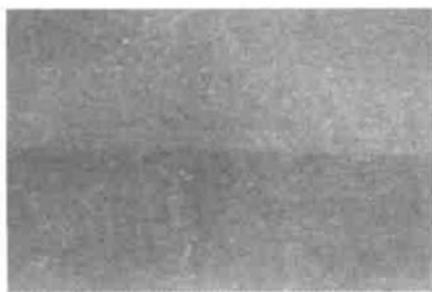


图1 GaAs晶片近完整区的X射线透射形貌像 MoK $\alpha$ 辐射, [220]衍射; Lang法,  $\times 2$

Fig. 1 XRT image in the near perfect zone of GaAs wafer  $\times 2$

以看出,不但有近完整晶体所表现的衍射的均匀衬度,而且还有X射线干涉所经常出现的Pendelloosug条纹(等厚、等倾干涉条纹)。

SI-GaAs晶片的较低位错密度区( $5\times 10^3\sim 1\times 10^4/\text{cm}^2$ ),可以显示微缺陷的分散点状蚀坑。如图2所示。其中除了缀饰于线状结构(位错露头点形成的线状)外,还在无线状结构区域发现点状坑。



图2 USAB腐蚀后的分散点状蚀坑(显微观察 $\times 100$ )

Fig. 2 Point pits by USAB etching ( $\times 100$ )

SI-GaAs抛光片中心区,位错密度较高( $5\times 10^4\sim 1\times 10^5/\text{cm}^2$ ),图3给出该区缺陷的X射线形貌像。



图3 X射线形貌显示GaAs晶片中心区缺陷分布 MoK $\alpha$ 辐射, [220]衍射; Lang法,  $\times 2$

Fig. 3 Defects in the center zone of GaAs wafer by XRT  $\times 2$

晶体周边区域,位错密度极高( $(1\sim 5)\times 10^5/\text{cm}^2$ ),由于位错的运动和反应形成了典型的蜂窝状网络结构,且密度在边缘最大,向中心区过渡密度变小,但仍为蜂窝状胞状结构,如图4、图5所示的XRT结果。本实验研究的样品(包括国外样品),直径大于等于75mm的SI-GaAs单晶的周边区域,大都存在这种蜂窝状的网络结构。

结合化学腐蚀和显微观察,也可清晰地看到这种蜂窝状网络的单个网格的内部结构和位错网络吸附微缺陷的具体分布,如图6所示。从图中可以看



图 4 X 射线形貌显示 GaAs 晶片周边区的网络结构  
MoK $\alpha$  辐射, {220} 衍射; Lang 法,  $\times 2$

Fig. 4 Cell structure at the edge of GaAs wafer by XRT  $\times 2$

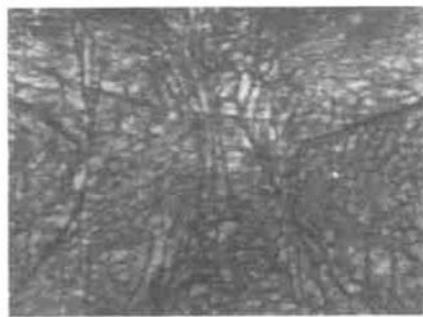


图 5 X 射线形貌显示 GaAs 晶片近边缘区的网络结构  
MoK $\alpha$  辐射, {220} 衍射; Lang 法,  $\times 2$

Fig. 5 Cell structure at the near-edge of GaAs wafer by XRT  $\times 2$

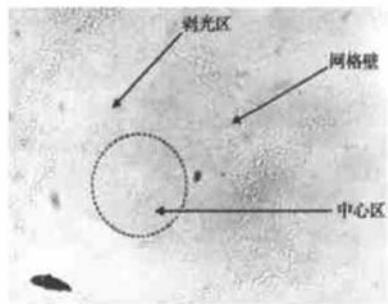


图 6 化学腐蚀 GaAs 晶片表面的微缺陷被网络结构吸附的分布情况 USAB 显示, 显微观察,  $\times 200$

Fig. 6 Defects absorbed with cell structure by US-AB etching  $\times 200$

到, 对每一个蜂窝状网格而言, 它有网格壁、中心区和剥光区.

对 SI-GaAs(100) 面晶片进行 TEM 观察和能谱分析, 其结果如图 7 和图 8 所示. 它们清晰地给出了晶片中的位错和微缺陷及其相互作用, 位错吸附

微缺陷, 微缺陷缀饰位错. 对微缺陷进行 EDX 分析, 结果表明, 在缺陷区 As 的原子百分比比 Ga 的原子百分比大 7.7%, 说明出现了含砷的沉淀, 如图 9 所示.



图 7 半绝缘 GaAs 晶片位错与微缺陷明场像(TEM,  $\times 72,000$ )

Fig. 7 Bright field image of dislocations and defects by TEM

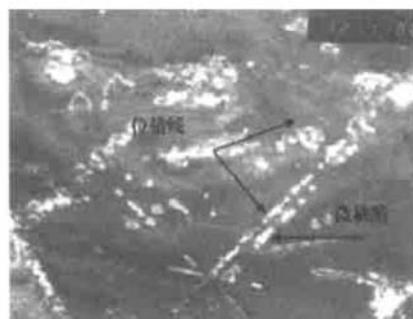


图 8 半绝缘 GaAs 晶片位错与微缺陷暗场像(TEM,  $\times 72,000$ )

Fig. 8 Dark field image of dislocations and defects by TEM

#### 4 讨论

GaAs 晶体中位错密度平均要比半导体硅中的高出 2~4 个数量级. 这些位错沿晶体径向一般都是呈 "W" 形分布, 在边缘与中心区位错密度较高<sup>[6]</sup>. 本实验除证实了位错密度的这种分布外, 还发现位错密度在边缘较中心区高, 且由于严重的位错间的相互作用割阶并缠绕而成为网络结构. 而且愈靠边缘, 这种网络结构的排列愈密. 而中心部分位错密度较边缘相对较低, 虽有位错间相互作用, 但较边缘要轻, 形成了一般的星形结构或位错系列. 这一差异反映了两者位错的形成机制不同. 中心区位错系列, 是由热应力造成的, 因为 GaAs 的剪切强度只为硅的 1/3, 位错多为棱柱位错. 晶体边缘热应力比较容易

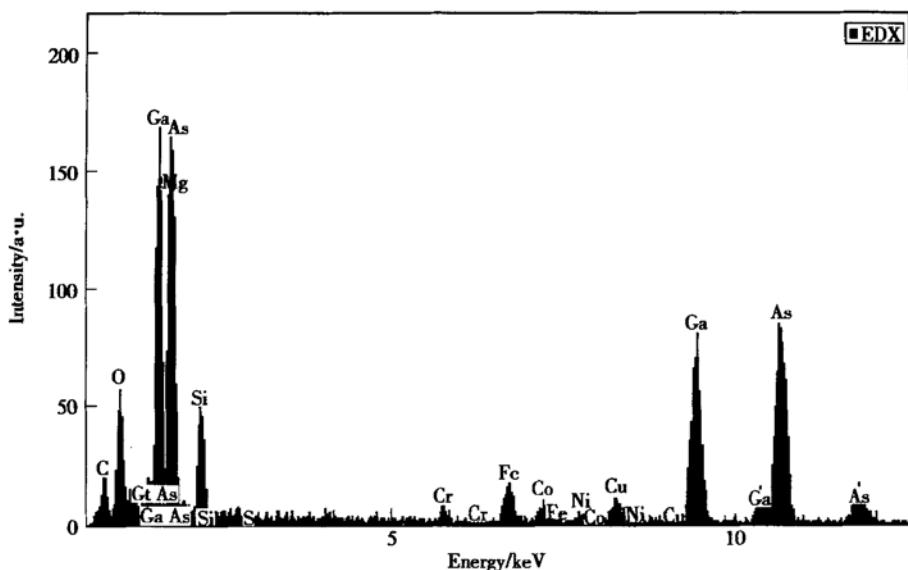


图 9 微缺陷的能谱分析结果

Fig. 9 EDX result of defects

释放,为什么位错密度反而更高,缠绕更明显呢?边缘的位错呈网络结构,从而一定有新的位错源存在。在普通 LEC 法生产的Φ5mm 以上 SI-GaAs 单晶的情况下, GaAs 晶体刚从高温熔体中拉出,在高温状态(~ 1100°C)下, As 从晶体表面大量挥发,造成 Ga 从表面流失,使得晶体表面粗糙,并产生大量位错而形成网络结构<sup>[9, 10]</sup>。此时晶体外部也成为富镓晶体。在大直径 GaAs 晶体中,该现象是比较突出的。本实验清晰而真实地揭示出 GaAs 晶体位错网络结构及其分布状况。生产中还可以看到,晶体边缘区网络结构愈严重,晶体表面也愈粗糙,且呈灰黑色而无光泽。

SI-GaAs 晶体中的微缺陷由于受到位错应力场的作用而被吸附到位错附近。在位错密度较低区域,微缺陷呈点状分布。随位错密度增大,由于同号位错相互吸引、异号位错相互排斥而形成位错排、星形结构或网络结构,微缺陷也同样按线状、星形结构或网络结构分布。无论是化学腐蚀后显微观察或 TEM、SEM 观察得到的结果都证实了这一点。单个网格结构中,有网格壁、中心区和剥光区,提供的金相显微照片是清晰可见的。

GaAs 晶体纯度较半导体硅单晶要低 1~2 个数量级。在晶体生长时,为了避免砷的挥发,往往要在富砷条件下拉晶。此时过剩的砷也自然成为杂质。晶体中的微缺陷往往有大量砷沉淀或杂质与点缺陷的复合体。认定其为微缺陷的依据是能谱分析,以及

在用熔融 KOH 腐蚀以后微缺陷的消失。而位错不论如何腐蚀,它总是要在表面露头,并且其形态与分布是基本不变的。

## 5 结论

(1) 用常规 LEC 法生产的直径大于或等于 75mm SI-GaAs 晶片,存在密度极高的位错,并由于它们之间的相互作用,在晶体周边区域形成网络结构。

(2) SI-GaAs 晶片高密度位错缀饰有高密度的微缺陷。在富砷条件下生长的 GaAs 单晶,这类微缺陷中有大量砷沉淀或砷等杂质与点缺陷的复合体,其腐蚀坑尺度为微米或亚微米级。

(3) 微缺陷在 GaAs 晶体中的分布,与位错密度分布有着强烈的依赖关系。位错吸附微缺陷,微缺陷缀饰位错。

(4) 研究 GaAs 中晶体缺陷及其对器件性能的影响应该把位错与微缺陷结合起来进行分析。

## 参考文献

- [1] Cao Funian. A method of anodic etching for revealing various defects in N<sup>+</sup>-GaAs. Chinese Journal of Semiconductors, 1980, 1(1): 37 (in Chinese) [曹福年. 一种显示 N<sup>+</sup>-GaAs 多种缺陷的阳极腐蚀法. 半导体学报, 1980, 1(1): 37]
- [2] Abrahams M S, Buicchi C J. Etching od dislocations on the

- low-index faces of GaAs. *J Appl Phys*, 1965, 36: 2855
- [3] Chen Nuofu. A new method for revealing defects in GaAs/AlGaAs—ultrasonic aided AB etching. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1992, 13(12): 764 (in Chinese) [陈诺夫. 显示 GaAs/AlGaAs 缺陷的新方法—超声 AB 腐蚀. 半导体学报, 1992, 13(12): 764]
- [4] Jungbluth E D. X-ray diffraction topographys of imperfections in gallium arsenide by anomalous transmission of X-rays. *J Electrochem Soc*, 1965, 112: 850
- [5] Seki Y, Watanabe H, Matsui J. Impurity effects on grown-in dislocation density of InP and GaAs crystals. *J Appl Phys*, 1978, 49(2): 822
- [6] Abrahams M S, Buiochi C J, Tietjen J J. Detection of selenium clustering in GaAs by transmission electron microscopy. *J Appl Phys*, 1967, 38: 760
- [7] Fan Tiwen, He Hongjia, Bai Yuke, et al. Electron microscopy study of microdefects of heavily tellurium-doped gallium arsenide. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1980, 1(4): 274 (in Chinese) [范缇文, 何宏家, 白玉珂, 等. 掺 Te-GaAs 单晶中微缺陷的透射电镜研究. 半导体学报, 1980, 1(4): 274]
- [8] He Hongjia, Cao Funian, Fan Tiwen, et al. Investigation of microdefects and microprecipitates in Te-doped GaAs. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1981, 2(1): 7 (in Chinese) [何宏家, 曹福年, 范缇文, 等. 掺 Te-GaAs 单晶微缺陷微沉淀的研究. 半导体学报, 1981, 2(1): 7]
- [9] Schlossmacher P, Urban K, Rüfer H. Dislocations and precipitates in gallium arsenide. *J Appl Phys*, 1992, 71(2): 620
- [10] Usuda K, Fujii T. Effect of crystal shape on etch-pit-density dislocation in undoped low dislocation density GaAs crystals grown by the As-ambient liquid encapsulated Czochralski technique. *J Cryst Growth*, 1995, 151: 13
- [11] Wu Ju, He Hongjia, Fan Tiwen, et al. Influence of dislocation in SI GaAs on the MESFETs. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(7): 558 (in Chinese) [吴巨, 何宏家, 范缇文, 等. 半绝缘 GaAs 衬底中位错对 MESFETs 旁栅效应的影响. 半导体学报, 1997, 18(7): 558]

## Crystal Defects in Semi-Insulation Gallium Arsenide\*

Xu Yuesheng<sup>1</sup>, Zhang Chunling<sup>1</sup>, Liu Caichi<sup>1</sup>, Tang Lei<sup>1</sup>, Wang Haiyun<sup>1</sup> and Hao Jingchen<sup>2</sup>

(1 Information Function Institute, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2 The 13th Electrons Institute of the Ministry of Information Industry, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** Dislocations and micro-defects in semi-insulating gallium arsenide (SI-GaAs) are investigated by means of chemical etching, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction topography (XRT), transmission electron microscopy (TEM) and energy spectroscopy (EDX). The experimental results show that the cell structures induced by movement and reaction of higher density dislocations exist at the edge of all the SI-GaAs wafers with diameter longer than 3-inch made by liquid encapsulation Czochralski method. Dislocations and micro-defects interact strongly with each other. The dislocations absorb the micro-defects and the micro-defects decorate on the dislocations. There are as-precipitates in the micro-defects.

**Key words:** semi-insulating gallium arsenide; micro-defects; dislocation

**PACC:** 8160C; 6170J; 7340T

**Article ID:** 0253-4177(2003)07-0718-05

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 59972007), Chief Equipment Ministry of PLA (Nos. 00J502, 2. 1.

QT4501), Plan of Science and Technology Ministry (No. 2000J504) and Natural Science Foundation of Hebei Province (No. 599033).

Xu Yuesheng professor, majoring in crystals growth and defect engineering in semiconductor materials.