

GaAs 高温退火过程中热应力对晶体缺陷的影响

黎建明 屠海令 胡广勇 王超群 郑安生 钱嘉裕

(北京有色金属研究总院半导体材料国家工程研究中心, 北京 100088)

摘要: 用 X 射线衍射技术分析在高温退火过程中 GaAs 晶片和石墨接触区域的热应力对晶体缺陷的影响。结果表明: 在高温退火条件下, GaAs 晶体与石墨接触区域散热不均匀造成的热应力, 致使该区域范性形变, 从而产生高密度的位错。GaAs 晶体中的刃型位错受热应力作用向垂直滑移面的平面移动, 聚集后可形成小角晶界, 从而导致 GaAs 晶体的晶格参数和取向均发生变化。

关键词: GaAs; 退火; 小角晶界; 三轴晶模式衍射

PACC: 6110; 6855

中图分类号: O471.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)09-0933-04

1 引言

GaAs 是目前生产量较大的化合物半导体材料, 液封直拉(LEC) 技术是制备 GaAs 单晶的主要工艺。德国 FCM 公司已从熔体中生长出直径为 200mm 的 GaAs 单晶^[1]。该工艺存在的主要问题是: 晶体-熔体界面及晶体与液封剂(均用 B₂O₃) 交界处温度分布呈严重的非线性, 使晶体中产生较大的热应力, 从而导致晶体出现较高位错密度。此外, 熔体中和气相中的不稳定对流, 也会造成熔体温度起伏较大而使晶体中应力场发生变化。为减少晶体中的残余应力, 提高晶体完整性和均匀性^[2, 3], 除改进单晶生长热场配置外, 后续的退火热处理必不可少。在 GaAs 晶体的热处理工艺中, 位错密度的大小和分布一直是非常重要的研究课题^[4~15]。本文首次采用 X 射线三轴晶模式衍射法研究高温退火过程中热应力对 GaAs 晶体缺陷的影响。

2 实验

2.1 实验方法及装置

实验采用 Phillip 公司生产的 X' Pert-MRD 型设备, 利用 Cu K_{α1} 辐射, 所设计的三轴晶 X 射线衍

射实验装置如图 1 所示。从 Cu 靶 X 射线管发出的 X 射线束经单色器入射到样品上, 然后经分析晶体后进入探测器。实验样品置于测角仪上。测角仪由脉冲马达驱动, 步进角为 0.0001°。单色器是由两组四块高完整性的锗单晶体组成; 锗晶体在单色室设置(220) 表面反射; 该设置产生低发散、单色性好、波长为 0.1540563nm 的 X 射线。在四晶单色器和样品(双晶系统)后面增加锗分析晶体, 分析晶体是三个(220) 面反射的高完整性的锗单晶。采用上述三轴晶衍射可以获得高分辨率的摇摆曲线和取向(ω) 与晶格参数($\omega/2\theta$) 形貌图^[16]。

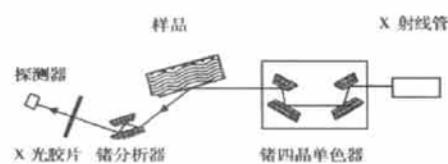


图 1 三轴晶法实验装置结构示意图

Fig. 1 Triple axis configuration

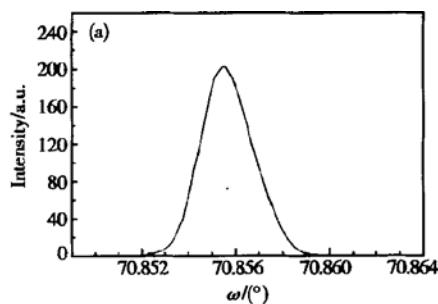
2.2 样品制备

实验选用 LEC 法生长的掺铬(100) GaAs 单晶晶片, 位错密度为 $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, 电阻率大于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 电子迁移率为 $3300 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 厚度约为 600μm。经化学机械抛光后, 再用 H₂SO₄: H₂O₂: H₂O

(5: 1: 1) 化学腐蚀, 获得无表面机械损伤的样品进行三轴晶模式 X 射线衍射测量. 该样品在 950 ℃ 高温退火后再经化学机械抛光, H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O (5: 1: 1) 化学腐蚀, 去除表面损伤层. 在晶片和石墨接触区域附近进行三轴晶模式 X 射线衍射测量.

2.3 实验步骤

将抛光、化学腐蚀后的样品用石蜡粘贴在样品托上, 使样品不受应力, 测量过程中温度在室温附近 ± 0.1 ℃ 变化. 实验操作时, X 射线管电压为 40kV, 管电流为 40mA. GaAs 样品采用(444)面衍射, 步进角为 0.0001°. 首先进行摇摆曲线扫描, 选定较佳 ω 角, 并固定; 然后使用分析晶体, 进行 2θ 的扫描; 最后采用两轴扫描, 一轴为 ω , 另一轴为 $\omega/2\theta$, 在一给定合适的 ω 值时, 可以找到 2θ 角的峰值. 为了准确



地测量点阵常数值, 必须挑选最优化的 ω 与 2θ 的值. 本实验在样品后设置三个(220)面反射的锗分析晶体, 三轴晶模式 X 射线衍射法测量, 可获得用双晶无法分辨的亚晶、晶面弯曲、嵌块结构的形貌图.

3 结果及讨论

为便于比较, 图 2 和图 3 分别给出了原生和退火后的 GaAs 晶片 X 射线摇摆曲线和三轴晶 ω 与 $\omega/2\theta$ 形貌图. 退火后, GaAs 晶片和石墨接触区域, 通过 X 射线衍射技术得到的(444)面的摇摆曲线和三轴晶 ω 与 $\omega/2\theta$ 形貌图分别示于图 2(b) 和图 3(b).

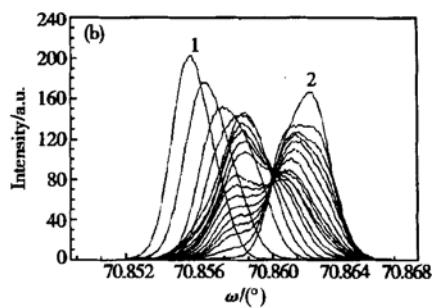


图 2 晶片和石墨接触区域的 X 光摇摆曲线 (a) 原生 GaAs 晶片; (b) 退火 GaAs 晶片

Fig. 2 X-ray rocking curves of triple axis crystal diffractions in the contacted region of graphite-GaAs wafer (a) As-grown GaAs wafer; (b) Annealed GaAs wafer

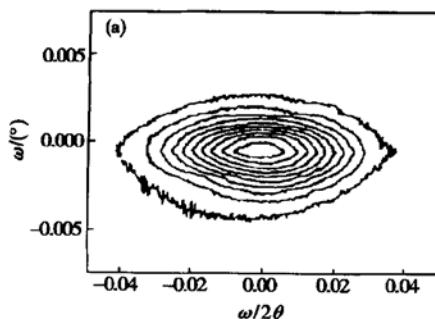
由图 2 摆摆曲线可看出, 原生晶片的(444)面 70.856° 角附近的 X 射线的衍射半宽峰约为 13'' (见图 2(a)); 而退火晶片和石墨接触处, (444)面 70.86° 角附近的 X 射线的衍射峰明显增宽, 还会发生劈裂, 衍射峰强度(峰高)随之变小; 最后 X 射线的衍射曲线又过渡到正常的半高宽(见图 2(b)). 每一 X 射线衍射曲线都是很多原子参与 Bragg 衍射的总和. 参与 Bragg 衍射的原子愈多, 衍射峰愈高; 参与 Bragg 衍射的原子偏离正常晶格的程度愈大, 则衍射曲线发生频移越大. 当晶体中有部分原子的 X 射线衍射发生频移, 带来的总效应是 X 射线衍射峰展宽, 即半高宽变大. 图 2(b) 中 X 射线测量点在小角晶界区域依次变化时, 参与 Bragg 衍射刃型位错的畸变的原子数愈来愈多, 且畸变的原子偏离程度也越来越大, X 射线衍射曲线衍射发生频移的程度

和强度愈大, 表现在 X 射线的衍射曲线上则是峰 1 越来越宽, 严重时发生劈裂; 由于测量点范围内参与 Bragg 衍射原子数是一定的, 峰 1 的衍射强度也减小, 即峰值降低. 当 X 射线测量点处于小角晶界上时, 参与 Bragg 衍射的畸变原子数最多, 同时畸变程度最大, X 射线衍射曲线劈裂为双峰——峰 1 和峰 2. 同理, 测量点再往前变化时, X 射线衍射曲线由双峰变成展宽的单峰再到正常峰宽的衍射曲线.

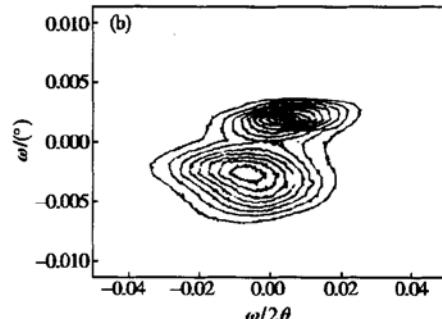
图 3 所示为三轴晶 ω 与 $\omega/2\theta$ 图, 图中 ω 表示晶体的取向, $\omega/2\theta$ 代表晶格点阵常数对应角, 它的变化引起晶格点阵常数的变化. 图 3(a) 晶体形貌图的同心圆对应图 2(a) 摆摆曲线的衍射峰; 即晶片的取向和点阵常数没有变化, 晶面没有弯曲. 图 3(b) 晶体形貌图的两组同心圆分别对应于图 2(b) 摆摆

曲线的两个峰;其位置表明:两晶体的取向差约为 0.005° ,这就是小角晶界的角度值,与小角晶界的劳厄照相出现双点情况类似.晶格点阵常数对应的 2θ

相差约 0.01° ,说明晶面出现了弯曲.位置偏差是由于退火过程中,散热不均匀造成的热应力引起晶体的取向和晶格点阵常数都发生了变化.



同心圆为等高线计数率(cps),其高度(由外往里)分别为:
73,292,658,1170,1827,2631,3582,4678,5921,7310



同心圆为等高线计数率(cps),其高度(由外往里)分别为:
429,857,1286,1715,2144,2572,3001,3430,3859

图3 三轴晶 ω 与 $\omega/2\theta$ 形貌图 (a) 原生 GaAs 晶片; (b) 退火 GaAs 晶片和石墨接触区域

Fig. 3 Triple axis mode mappings of as-grown and annealed wafer (a) As-grown wafer; (b) Annealed wafer

高温退火过程中,由于 GaAs 热导率为 $0.54\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$,石墨热导率为 $0.629\sim 1.163\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$,GaAs 晶片未与石墨接触的地方散热慢,而与石墨接触的地方散热较快,从而接触区附近的温度梯度较大,产生较高的热应力,致使该区域范性形变,产生刃型位错.刃型位错受热应力的作用向垂直滑移面平面移动,聚集后可形成小角晶界,使晶格内的弹性畸变能降低.高温下刃型位错运动形成小角晶界的过程如图 4 所示^[17].小角晶界的交界面处是个过渡区,通过过渡区将两个完整的晶体衔接起来.小角晶界过渡区可看成是由数个多余的半截晶面所组成,即小角晶界可以看成为一系列平行排列的刃位错.

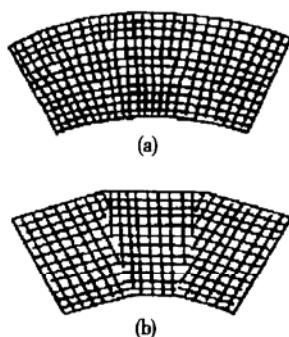


图4 高温下刃型位错的产生与运动 (a) 晶片弯曲与刃型位错的产生; (b) 发生多边形化可形成小角晶界

Fig. 4 Example of edge dislocation movement in high temperature (a) Wafer bending and edge dislocation growth; (b) A small angle formed by polygonation

由于退火过程受到应力的作用,晶面发生弯曲.硅单晶的高温热处理也证实了这一点.因此,在升降温过程中,要控制好温度升降速率,使位错密度不明显上升,同时,还必须保证退火晶片有良好的外部散热环境.

4 结论

在高温退火条件下,GaAs 晶体与石墨接触处散热不均匀导致温度梯度增加,致使该区域范性形变而产生位错,刃型位错受热应力的作用向垂直滑移面的平面移动,聚集后可形成小角晶界.小角晶界处的 X 射线摇摆曲线衍射峰出现明显增宽、劈裂.同时,三轴晶取向(ω)与晶格参数($\omega/2\theta$)衍射形貌图研究结果表明:由于退火过程中散热不均匀而形成的热应力使晶体的取向和晶格点阵常数发生变化.

参考文献

- [1] Seidl A, Eichler S, Flade T, et al. J Cryst Growth, 2001, 225: 561
- [2] Cullis A G, Augustus P D, Stirland D J. J Appl Phys, 1980, 51: 2556
- [3] Fillard J P, Gall P, Weyher J L, et al. Semiconducting III-V materials. Ed by Grossmann G, Ledebot L. Hilger, Bristol, 1988: 342
- [4] Weyher J L, Gall P, Fillard J P, et al. Semicond Sci Technol, 1992, A45: 7

- [5] Chichibu S, Ohkubo N, Matsumoto S. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 28: 1750
- [6] Holmes D E, Kuwamoto H, Sandberg C J, et al. *J Cryst Growth*, 1988, 91: 557
- [7] Miyazawa S, Honda T, Ishii Y, et al. *Appl Phys Lett*, 1984, 44 (4): 410
- [8] Kidd P, Stirland D J, Booker G R. *Mater Lett*, 1990, 9(12): 521
- [9] Molva E, Bunod P, Chabli A, et al. *J Cryst Growth*, 1990, 103: 91
- [10] Mil' vidsky M G, Osvensky V B, Shifrin S S. *J Cryst Growth*, 1981, 52: 396
- [11] Xu Shunsheng. *Physiognomy of X-ray diffraction*. Beijing: Science Press, 1987: 237[许顺生. X 射线衍射相貌学. 北京: 科学出版社, 1987: 237]
- [12] Frank C, Hein K, Hannig C, et al. *Cryst Res Technol*, 1996, 31: 753
- [13] Weyher J L, Schober T, Sonnenberg K, et al. *Mater Sci Eng*, 1998, B55: 79
- [14] Lee B, Bourret E, Gornsky R, et al. *J Appl Phys*, 1989, 65(3): 1030
- [15] Chin A K, Camlibel I, Caruso R, et al. *J Appl Phys*, 1985, 57(6): 2203
- [16] Li Jianming, Tu Hailing, Hu Guangyong, et al. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(4): 675
- [17] Sun Yicai. *Study on problems of silicon annealing*, *Chinese Journal of Rare Metals*, 1980, 4(3): 67[孙以材. 硅单晶的热处理问题. 稀有金属, 1980, 4(3): 67]

Effect of Thermal Stress on Dislocations in GaAs Single Crystal During Annealing Process by Triple Axis Mode X-Ray Diffraction

Li Jianming, Tu Hailing, Hu Guangyong, Wang Chaoqun, Zheng Ansheng and Qian Jiayu

(*National Engineering Research Center for Semiconductor Materials, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China*)

Abstract: Effect of thermal stress on dislocations in GaAs single crystal during high temperature annealing is investigated by triple axis mode X-ray diffraction. The results show that thermal stress leads to high density of dislocations because of plastic deformation in the region of GaAs single crystal wafer contacted with graphite. Impelled by elastic stress field, edge dislocations move and rearrange perpendicularly to the slip plane, and they become subgrain boundaries. And the lattice parameter and orientation of GaAs single crystal are both changed.

Key words: GaAs; annealing; subgrain boundary; triple axis mode X-ray diffraction

PACC: 6110; 6855

Article ID: 0253-4177(2003)09-0933-04