

极性对重掺 GaAs 晶体中小晶面效应的影响*

褚一鸣 何宏家 曹福年 白玉珂 费雪英 王凤莲

(中国科学院半导体研究所)

提 要

本文研究了极性对重掺 GaAs 晶体中小晶面效应的影响,发现两种小晶面的显著区别。电子探针分析表明: 砷小晶面中的 Te 含量比 Ga 小晶面高, As 小晶面区和 Ga 小晶面区的 Te 含量与本体区 Te 含量之比分别为 3—7 和 1.3—2.5。而且仅在 As 小晶面区边缘观察到小角晶界,但 Ga 小晶面区边缘却不出现。用两种小晶面成核性质的差异讨论了这些结果。

一、引 言

从熔体生长晶体时,在固液界面上经常会出现一种平面区域,称为“小晶面”。这是一种常见的现象,在许多晶体中都被观察到,例如: 金属^[1]、氧化物^[2]、Ge^[3]、Si^[4]、InSb^[5]、GaAs^[6] 和 GaP^[7] 等。这种小晶面一般是低指数面,在金刚石和闪锌矿结构的晶体中就是 {111} 面。

小晶面生长的一个主要效应是杂质的异常分凝^[2-7],小晶面生长区的杂质含量与体内其余部分有明显差别。它使晶体的电学及光学性质不均匀,在晶体内部也会出现宏观应力,因此是一种有害的“缺陷”。小晶面的生长与位错也有一定关系,例如,曾在小晶面生长区边缘发现伴生小角晶界^[8]。更奇特的是小晶面区能阻止位错向小晶面生长区内延伸^[9]。

以前对三五族化合物中的小晶面效应的研究是很多的,但都忽略了一个重要因素,即晶体极性的影响。三五族化合物是闪锌矿结构,其 $\langle 111 \rangle$ 方向是有极性的,在化学腐蚀性上的差异是熟知的^[10]。小晶面生长的本质是一个表面成核问题,因此晶面的极性必然会产生显著的影响。我们利用电子探针微分析仪 X 射线形貌和化学腐蚀金相观察等方法仔细研究了掺 Te 和掺 Si 的 N^+ -GaAs 晶体中的小晶面效应,发现了极性的影响,并用成核性质的差异作了解释。

二、 N^+ -GaAs 中的小晶面效应

2-1 两种小晶面

水平法生长 GaAs 晶体时,固液界面总是微凹向固体的,所以小晶面区总是出现在界

* 1980 年 1 月 29 日收到。

面的边缘,晶体表面的“稜”线就是它留下的痕迹,一般可出现 2—4 个小晶面区。用光照腐蚀法(AB 腐蚀液加强光照、室温腐蚀 2 分钟^[11].)可清晰的显示杂质条纹和小晶面区,见图 1*。GaAs 晶体的 {111} 面按其表面原子可分为 Ga{111} 面和 As{111} 面。相应的小晶面区也有两种,在腐蚀显示后的形貌上也有差别。As 小晶面区一般是光亮的表面,边缘轮廓清楚,生长条纹在 As 小晶面边缘不连续,如图 2。Ga 小晶面生长区与非小晶面生长区的差别不很明显,且其生长条纹是连续的,如图 3。

确定小晶面生长区极性的方法可借助于{100}面上熔融 KOH 显示的位错蚀坑,见文[12]中图 3。规定样品观察面法线与晶体生长轴方向相顺,则位错蚀坑长轴所指方向出现的小晶面是 As 小晶面,而短轴所指方向的小晶面是 Ga 小晶面。

2-2 杂质分凝效应

我们用电子探针微分析仪分析了一些掺 Te-GaAs 样品的两种小晶面生长区内杂质 Te 的含量,结果列表如下:

掺 Te-GaAs 小晶面生长区内外的 Te 浓度

样品号	As 小晶面			Ga 小晶面		
	N_{Te} (小晶面区) (cm^{-3})	N_{Te} (非小晶面区) (cm^{-3})	$\alpha_{As面}$	N_{Te} (小晶面区) (cm^{-3})	N_{Te} (非小晶面区) (cm^{-3})	$\alpha_{Ga面}$
T78-1B	8.45×10^{18}	1.58×10^{18}	5.4	2.68×10^{18}	1.58×10^{18}	1.7
T78-1D	1.57×10^{19}	3.08×10^{18}	5.1	7.6×10^{18}	3.08×10^{18}	2.5
T78-5A	1.0×10^{19}	4.1×10^{18}	2.4			
T78-5C	2.13×10^{19}	7.25×10^{18}	2.9	1.24×10^{19}	7.25×10^{18}	1.7
T78-6C	1.52×10^{19}	2.65×10^{18}	5.7	6.7×10^{18}	2.65×10^{18}	2.5
T78-7A	1.06×10^{19}	1.54×10^{18}	6.9	4.3×10^{18}	2.75×10^{18}	1.6
T78-7B	9.2×10^{18}	2.7×10^{18}	3.4	4.22×10^{18}	3.3×10^{18}	1.3
T75-12-2	2.0×10^{19}	8×10^{18}	2.5	1.5×10^{19}	8×10^{18}	1.9

电子探针测量条件: 加速电压 25 kV, 束流 $2 \mu A$, 电子束直径约 10μ 。Te L_{α} = $3.28 \text{ \AA}$ 。用纯 Te 和不掺杂 GaAs 作标样。测量结果对吸收、原子序数和 ZAM 作了修正。表中列出的表征杂质异常分凝的参数是 α , 它是小晶面区与体内杂质含量之比, 也就是两者表观分凝系数之比。从表中可看出两种小晶面的明显差别。As 小晶面区的 α 为 2.4—7, 而 Ga 小晶面区的 α 为 1.3—2.5, As 小晶面区的杂质含量要高得多。

2-3 小晶面区边缘的位错

在 GaAs 小晶面区边缘经常可见到一排或数排位错, 如图 4。T. Iizuka^[8] 曾观察到这一现象, 他认为这是一种小角晶界, 没有提到小晶面区的极性。我们观察了大量样品得出结论: 只有 As 小晶面区边缘才出现位错, 而 Ga 小晶面区边缘是没有位错的。图 5 是这一结论的明显证明, Ga 小晶面区在照片的左侧, 其边缘没有位错。As 小晶面区在照片的右上角, 其边缘的密排位错清晰可见。

* 本文图 1—10 见图版 I、II。

在一个样品上先后显示了小晶面区和位错蚀坑, 见图 6 和图 7. 在图 6 中可看出在生长过程中由于过冷度的变化, 小晶面区也随着长大和缩小. 从图 7 中可看出小晶面区边缘的位错分布是随小晶面区进退的.

还可以注意到 As 小晶面区是相当完整的, 在 As 小晶面区内基本上没有位错蚀坑, 如图 8 所示.

2-4 小晶面区边缘的应力

为进一步研究 Ga 小晶面区边缘的情况, 我们用一个 Ga 小晶面区生长得较大的样品拍了 X 射线反常透射形貌相, 见图 9 和图 10, 在样品上端是 Ga 小晶面区, 在它的边缘是一条灰-黑-白-灰的带. 图 10 是图 9 样品旋转 180° 后拍的, 即衍射矢量 g 倒转. 两张照片中带上的黑-白衬度正好互换. 这说明这种衬度是应力产生的^[12]. 由于小晶面区两侧杂质浓度发生陡变, 存在这种应力是可以理解的.

从图中可以看到在这种边界上杂质条纹是连续的. 形貌相的结果表明这种边界上确实不存在位错.

三、讨 论

上面的实验说明 GaAs 晶格的极性对其小晶面效应有显著的影响, 产生这种影响的根本原因在于两种小晶面生长区二维成核性质的差别.

小晶面上的生长速率是由二维成核过程所决定的. 按结合一个原子表面空价数变化的简单考虑, 在 $\{111\}$ 面上形成稳定的临界核需要同时结合三对原子. GaAs 的两种 $\{111\}$ 面的表面原子组态是不同的. As $\{111\}$ 面的表面原子有两个未共有化的 sp^3 电子, 而 Ga $\{111\}$ 面的表面原子则剩下两个空轨道^[14]. 在 As $\{111\}$ 面上结合 Ga 原子时, Ga 原子一般是 sp^2 组态, 其外层电子处于平面轨道, 需要激发成能量较高的 sp^3 四面体组态才能结合, 这就需要克服一个能量势垒. 而 As 原子外层有 5 个电子, 原来就处于 sp^3 组态, 因此容易与 Ga $\{111\}$ 面的空轨道结合. 可能就是这种差别使在 As 小晶面上的二维成核比在 Ga 小晶面上的二维成核困难得多. 在 As 小晶面区的表观生长速率要慢得多. A. Steinemann 和 U. Zimmerli^[15] 对直拉晶体的研究曾证明: 沿 Ga $\langle 111 \rangle$ 方向的生长速率比沿 As $\langle 111 \rangle$ 方向快得多, 这与上述结论是一致的.

A. Tranor 和 B. E. Batlett^[16] 用生长速率的影响来解释小晶面区杂质的异常分凝. 固-液界面的非小晶面生长区的生长速率与外加降温速率相一致, 一般可认为接近平衡分凝, 其分凝系数设为 k_0 . 小晶面生长区的生长由其二维成核决定, 形成一个临界核需要几度的过冷度, 因此小晶面区处于较大的过冷度. 一旦临界核形成后, 向横向的生长是相当快的. 就是这种横向快速生长, 使小晶面区的杂质 Te 的分凝系数 $k > k_0$. 在 As 小晶面上成核比在 Ga 小晶面上慢, 它所处的过冷度更要大一些, 其结果是使 $k_{As面} > k_{Ga面} > k_0$.

在小晶面生长区边缘, 杂质浓度发生陡变, 两侧晶格常数失配, 结果使晶体内出现宏观应力, 正如在 § 2-4 中在 Ga 小晶面边缘所看到的. 但是这种失配应力还不足以产生位错.

在 As 小晶面区边缘位错的成因可用其成核性质解释。由于 As{111} 面上成核困难, 其生长落后于界面其他部分, 因此在边界上发生两部分生长区域的会聚, 形成一个“亚晶界”。在这种亚晶界上, 往往出现一排或数排位错。§ 2-3 中的结果说明 As 小晶面区边缘正是这种情况。

As 小晶面生长区一般完整性较高。经常可观察到, 即使位错密度较高时 ($N_d > 10^4/\text{cm}^2$), As 小晶面区仍可以是无位错的。这表明 As 小晶面区的生长是有独立性的, 其边缘形成一种“亚晶界”, 阻止了位错向小晶面区内延伸。

Ga 小晶面区成核容易, 一般情况下在其边缘的生长是连续的, 不形成边界, 也就不会产生位错。

四、结 论

(一) 我们发现 GaAs 晶格的极性对其小晶面效应有显著影响。在水平生长的重掺 Te-GaAs 晶体中, 表征小晶面生长区异常分凝效应的参数 $\alpha_{\text{As面}} = 2.4-7$, 而 $\alpha_{\text{Ga面}} = 1.3-2.5$ 。

(二) 由于 As 小晶面成核困难, 其生长速率落后于界面其余部份, 在其边缘形成一种“亚晶界”, 所以往往出现一排或数排位错。

(三) Ga 小晶面区边缘只存在应力不出现位错, 它在生长上是连续的。

本工作得到李成基、蒋四南同志的大力支持, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] T. J. Hurle, *Progress in Material Science*, **10**, (1962).
- [2] B. Cokayne, *J. Crystal Growth*, **3/4**, 60 (1968).
- [3] J. A. M. Dikhoff, *Solid-State Electronics*, **1**, 202 (1960).
- [4] W. Edwards, *Can. J. Phys.*, **38**, 439 (1960).
- [5] J. B. Mullin and K. F. Hulme, *J. Phys. Chem.*, **17**, 1 (1960).
- [6] C. Z. Le May, *J. Appl. Phys.*, **34**, 439 (1963).
- [7] M. Watanabe, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 380 (1974).
- [8] T. Iizuka, *Japan J. Appl. Phys.*, **7**, 490 (1968).
- [9] B. Cokayne, *J. Mater. Sci.*, **8**, 631 (1973).
- [10] H. C. Gatos and M. C. Lavine, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960).
- [11] Tadashi Saitoh et al., *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 670 (1975).
- [12] H. Richter and M. Schulz, *Kristall und Technik*, **9**, 1041 (1974).
- [13] G. A. Rozgongi and D. C. Miller, *Thin Solid Films*, **31**, 185 (1976).
- [14] H. C. Gatos and M. C. Lavine, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960).
- [15] A. Stainemann and U. Zimmerli, *Solid-State Electronics*, **6**, 597 (1963).
- [16] A. Tranor and B. E. Bartlett, *Solid-State Electronics*, **2**, 106 (1961).

Influence of Polarity on the Facet Effect in Heavily Doped GaAs Crystals

Chu Yiming, He Hongjia, Cao Funian,
Bai Yuke, Fei Xueying, Wang Fenglian

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The influence of the crystalline polarity of GaAs on the facet effect in heavily doped GaAs crystals has been investigated in this paper. We found that there is a significant difference between two kinds of facets. The electron microprobe analysis shows that the Te content is higher in As facet region than in Ga facet region. The ratio of Te content in the facet region to that in the matrix is 3—7 for As facets and 1.3—2.5 for Ga facets. A small angle boundary is observed on the edge of As facets, but it does not appear on the edge of Ga facets. The results have been discussed by using the difference of nucleation properties of the two kinds of facets.