

X 射线三轴晶衍射法测量半绝缘 GaAs 单晶的化学配比

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 国家半导体材料工程研究中心, 北京 100088)

摘要: 采用 X 射线三轴晶衍射法, 根据 As 间隙原子对作为过量 As 在 GaAs 单晶材料中存在的主要形式的模型, 可以无损、高精度测量半绝缘 GaAs 单晶的化学配比. 并探讨了引起晶格变化的原因及其与熔体组分的关系, 对于制备高质量 GaAs 单晶及其光电器件具有重要的意义.

关键词: 晶格参数; 化学配比; 双晶衍射; 三轴晶模式衍射

PACC: 8170J

中图分类号: TN304.07

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)11-1187-05

1 引言

化学计量配比对于 GaAs 等化合物半导体来说, 是非常重要的参数, 它影响着材料的许多特性, 如电学性质、位错密度等. 此外, 在 GaAs 衬底的 Si 离子注入中, Si 注入激活率也取决于衬底的化学计量配比^[1]. 众所周知, 精确测量 LEC GaAs 晶体的化学计量配比比较难, 主要是因为直接生长的晶体中化学计量配比偏离很小. 人们尝试用各种方法测量化学计量配比偏离, 包括精确库仑滴定^[2-7]、晶格常数测量^[8,9]、离子束散射^[10]、光致发光测量^[11]等方法. 其中, 以晶格常数测量和库仑滴定较为常见, 但库仑滴定在制样过程中存在多种因素(如溶剂等)使 As 滴定结果发生偏离; 在晶格常数测定中, 由于 LEC GaAs 晶体残余应力较大, 很难确定晶格间距的改变是由于化学计量配比的变化引起的还是由于残余应力引起的.

测量晶格常数通常采用 X 射线双晶衍射 Bond 方法^[12-16], 该方法存在以下问题^[17]: (1) 在测量过程中, 由于从两个方向照射样品表面, 尤其是在非对称反射情况下, 很难保证测试点就是同一点. (2) Bond 方法不能区分点阵常数与晶格取向, 由此引起衍射角的系统误差, 尤其是测量含有嵌镶块结构的样品

时, 其系统误差很大, 必须加以考虑. (3) 分辨率低. (4) X 射线照射的区域需要光束准直器. 本文首次使用 X 射线三轴晶衍射方法解决这些问题, 并进一步探讨了引起晶格变化的原因及其与熔体组分的关系.

2 实验

2.1 实验装置

X'Pert-MRD 衍射仪采用了新型 X 光管(陶瓷 X 光管)、新型测角仪、DOPS(直接光学定位传感器)、设计优化的控制台等. 我们采用三轴晶 X 射线衍射进行精确测量晶格点阵常数. 其试验装置如图 1 所示. X 射线束是从 Cu 靶 X 射线管出来, 经单色器入射到样品上, 然后经分析晶体后进入探测器. 实

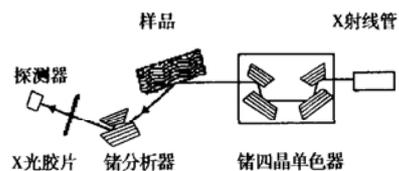


图 1 三轴晶法实验装置示意图

Fig. 1 Triple axis configuration

验样品放置在测角仪上. 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. 由于这样设置, 四晶单色器产生发散低、单色性好、波长为 0.1540563nm 的 X 射线. 分析晶体是三个(220)面反射的高完整性的锗单晶.

2.2 衍射角及角分辨率对测定点阵常数的影响

X 射线衍射法测定点阵常数, 是利用精确测得的晶体衍射线峰位 2θ 角数据, 根据布拉格定律 $2d\sin\theta = n\lambda$ 和点阵常数 d 值之间的关系式计算出点阵常数值. 在布拉格公式和点阵常数与面间距的关系式中, 所用波长 λ 可给出 $0.5 \times 10^{-7}\text{nm}$ 精度的值, 故点阵常数测量的精确度主要与 θ 和 $\Delta\theta$ 有关. 对立方晶系, 面间距的相对误差 $\frac{\Delta d}{d}$ 和晶格常数的相对误差 $\frac{\Delta a}{a}$ 间有关系^[18]:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\cos\theta\Delta\theta \quad (1)$$

从(1)式可以看出, 用 X 射线衍射仪法精确测量点阵常数, 一要尽量减小实验误差(系统误差和随机误差), 提高测量角的精度, 即提高仪器的分辨率; 二要尽量获取高角的衍射线条, 以求出精确点阵常数.

2.3 实验过程

首先将厚度为 0.5mm 的 GaAs 片, 经抛光后用化学腐蚀法去除表面损伤层, 用石蜡将其粘贴在样品托上, 使样品不受应力, 严格控制室温, 保证测量过程中温度在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 变化.

实验仪器为 Phillip 公司生产的 X'Pert-MRD, 利用 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射, X 射线波长为 0.1540563nm . 管电压 40kV , 管电流为 40mA . 单色晶体为高纯 Ge, GaAs 样品采用(444)面衍射, 步进角为 0.0001° .

在考虑到各种修正因素以后, 晶格参数可表达为^[19]:

$$a_{\text{corr}} = \Delta a_{\text{OBS}} + \Delta a_{\text{T}} + \Delta a_{\text{ref}} + \Delta a_{\text{div}} + \Delta a_{\text{LP}} \quad (2)$$

其中 Δa_{OBS} 为室温 T 时的测量值; Δa_{T} 为温度修正; Δa_{ref} 为折射修正; Δa_{div} 为垂直发散修正; Δa_{LP} 为 Lorenz-Polarization 修正.

采用 X'Pert-MRD 三轴晶法, 测定角的精度为 0.0001° , 而 θ 用 70.7° 高衍射角, 若取正化学配比时, 晶格点阵常数 $a = 0.565325\text{nm}$, 则点阵常数的误差 Δa 由(1)可变换为:

$$\begin{aligned} \Delta a &= a \cot\theta \Delta\theta = \frac{0.565325}{\text{tg}(70.7)} \times 0.0001 \times \frac{\pi}{180} \\ &= 3.45 \times 10^{-7}(\text{nm}) \end{aligned} \quad (3)$$

在我们的实验中, 晶格常数的绝对误差 Δa 小于 $1 \times 10^{-6}\text{nm}$. 采用标准硅(Si)样品的(444)面反射(晶格常数为 0.54310652nm ^[20])对“原点”进行补偿.

3 结果与讨论

3.1 三轴晶法精确测量的特点

图 2 为在第一狭缝 $0.2\text{mm} \times 10\text{mm}$, 第二狭缝 $0.1\text{mm} \times 10\text{mm}$, 衍射面为(001)的条件下, 分别显示了 SI-GaAs 双晶扫描和三轴晶扫描的摇摆曲线. 半高宽(FWHM)分别为 $13.0''$ 和 $8.03''$. 显然, 三轴晶模式下扫描时的分辨率比双晶扫描的分辨率要好得多.

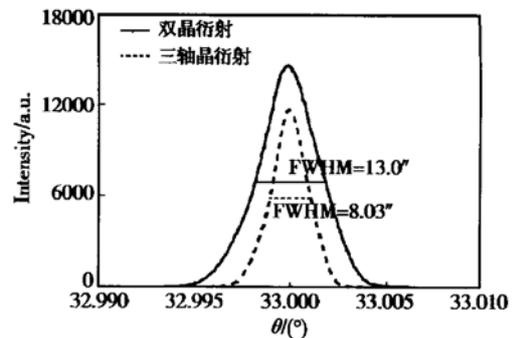


图 2 双晶衍射和三轴晶衍射摇摆曲线

Fig. 2 Typical X-ray rocking curves of double crystal and triple axis crystal diffractions

图 3 为三轴晶模式 X 射线衍射的 ω 与 2θ 的形貌. 首先进行摇摆曲线扫描, 找较佳 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 $\omega/2\theta$, 得到 ω 与 $\omega/2\theta$ 的形貌. 它将晶格参数和取向分开. 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. 从图可以看出, ω 与 2θ 的最佳值对应于圆心处. 由于在样品后增加了三个(220)面反射的锗分析晶体, 因此, X'Pert MRD 的三轴晶模式 X 射线衍射法, 可得到用双晶无法分辨的亚晶、晶面弯曲、嵌镶块结构的形貌图.

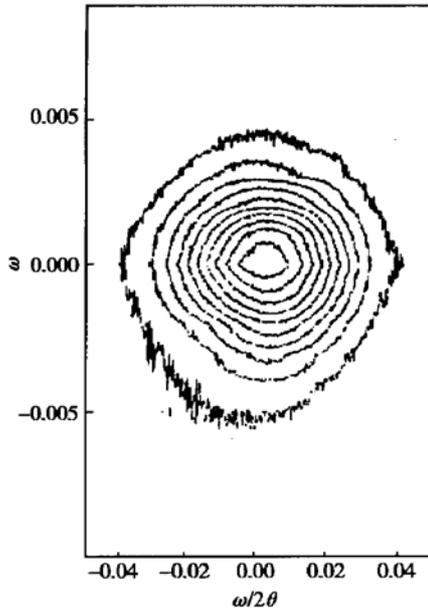


图3 三轴晶 ω 与 $\omega/2\theta$ 图 同心圆为等高线计数率(cps), 其高度(由外往里)分别为: 73, 292, 658, 1170, 1827, 2631, 3582, 4678, 5921, 7310.

Fig. 3 Example of a triple axis mode map

3.2 点缺陷对晶格参数的影响

GaAs 同元素半导体 Ge、Si 不同, 在晶体生长过程中, 不易做到正化学配比. 主要的点缺陷有: 替位、间隙和空位 V_{Ga} 、 V_{As} . 但是, 由于 GaAs 一般是在富 As 条件下生长, 空位的影响相对来说很少, 因此, 只考虑替位和间隙两种点缺陷的影响.

3.2.1 GaAs 中替位原子引起的晶格应变^[21, 22]

根据共价半径值(原子在形成单键时 Polling 原子共价半径值^[23]), 从理论上计算了常见的杂质在半绝缘 GaAs 材料中替位 N_{Ga} 、 In_{Ga} 、 C_{As} 、 Si_{Ga} 、 Si_{As} 、 Te_{As} 等二十多种缺陷产生的晶格应变, 如图 4 所示. 替位原子与被替代原子共价半径相差愈大, 晶格点阵常数变化愈大. 当杂质浓度的总和小于 $10^{17}/\text{cm}^3$ 时, 杂质原子引起的晶格常数的相对变化小于 10^{-6} , 因此, 它们对点阵常数的影响可忽略.

3.2.2 间隙型点缺陷对晶格参数的影响

陈诺夫等^[15, 16]通过过量的 As 在晶格中所处位置和存在方式, 计算了半绝缘 GaAs 材料中间隙原子对的浓度对晶格参数的影响. 认为晶格常数随着 As 原子间隙对的浓度的增加而增大. 除了间隙原子对外, 其它形式的间隙 As 存在方式对晶格参数的影响还不足间隙原子对的 1/10, 可以忽略不计. 在只考虑 As 间隙原子对的情况下, 晶格应变为^[24]:

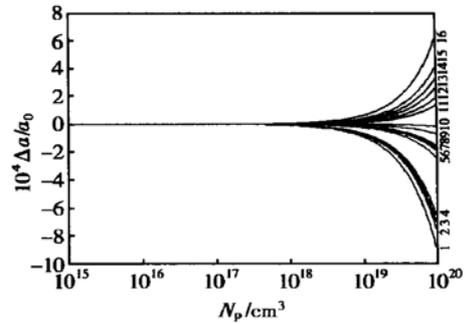


图4 GaAs 中替位原子引起的晶格应变 1: N_{As} ; 2: O_{As} ; 3: C_{As} ; 4: B_{Ga} ; 5: S_{As} ; 6: Ni_{Ga} ; 7: Co_{Ga} , Fe_{Ga} ; 8: Cr_{Ga} , Mn_{Ga} , Si_{Ga} , Cu_{Ga} ; 9: Ge_{Ga} , Li_{Ga} ; 10: Zn_{Ga} , Se_{Ga} ; 11: Ag_{Ga} ; 12: Mg_{Ga} , Cd_{Ga} ; 14: Te_{As} ; 15: In_{Ga} ; 16: Pb_{As}

Fig. 4. Relative increase in lattice parameter of GaAs caused by substitutional impurities

$$\Delta a/a = 0.3777N_c/N_0 \quad (4)$$

其中 N_c 和 N_0 分别为过量 As 原子密度和完整晶体的原子密度. 如取单晶的原子密度 $N_0 = 4.42 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, 则有:

$$\Delta a/a = 8.545 \times 10^{-24}N_c \quad (5)$$

3.3 晶格点阵常数的测量

对多个半绝缘 GaAs(001) 片沿 $\langle 110 \rangle$ 方向进行了晶格点阵常数的测量. 发现晶格参数的分布呈 M 型(如图 5 所示), 与王玉田^[24]等观察的一致; 与位错的分布正好相反, 晶格点阵常数在中心与边沿的中点处出现最大值. 可认为由于位错分布呈 W 型,

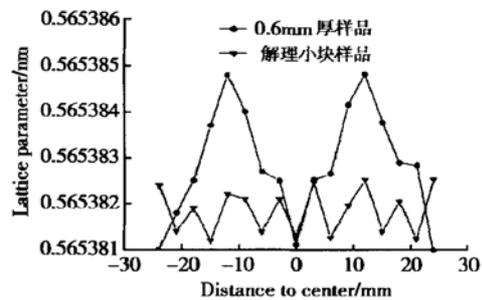


图5 非掺(100)HPLEC GaAs 晶格参数沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的分布

Fig. 5 Lattice parameter variation across a (100) plane of undoped HPLEC GaAs along the $\langle 110 \rangle$ direction

热应力在中心和边沿处释放比较完全,因此 1/2 半径处残余应力最大.当晶片沿 (110) 方向解理成小块样品后,晶格常数的变化显著减小.这一结果可以认为是解理释放了残余弹性应力而引起的.

3.4 半绝缘 GaAs 化学配比的计算

GaAs 的化学配比可用如下公式表示

$$R = \frac{[As]}{[Ga] + [As]} = 0.50000 + \frac{N_c}{2N_0} \\ = 0.50000 + 1.3238 \frac{\Delta a}{a} \quad (6)$$

取晶格点阵常数 $a = 0.565325 \text{ nm}$ 为正化学配比时的晶格常数^[10],根据上式可计算出 GaAs 的化学配比.表 1 列出了对不同生长条件和退火条件的半绝缘 GaAs 单晶样品所测得的晶格常数和按上式计算所得的化学配比.

表 1 不同生长条件下 SI-GaAs 单晶的晶格常数及化学配比
Table 1 Lattice parameters and Stoichiometry of SI-GaAs single crystal grown by several techniques

样品号	生长及测试条件	晶格常数 /nm	计算化学 计量配比
1#	HPLEC, As-grown	0.565388	0.500148
2#	HPLEC, MWA	0.565367	0.500098
3#	VCZ	0.565375	0.500117
4#	VGF	0.565381	0.500131
WHP-93-20	HPLEC laser window	0.565384	0.500138

Frigeri^[25,26] 和 Ogawa^[27] 等人报道了从富 Ga 熔体中生长的晶体出现 As 沉淀;一般地说,在轻微富 As 熔体中生长的晶体内部的 As 沉淀沿轴向分布较均匀;而富 Ga 的熔体生长的晶体内部 As 沉淀沿轴向分布不均匀^[26,28-30].因此,为了获得电学稳定的半绝缘 GaAs 单晶,在单晶制备时,GaAs 熔体总是保持富 As 状态.从 Ga-As 二元相图可以看出^[31,32],在正化学配比 M 点附近,无论从富 Ga 熔体还是富 As 熔体中生长的 GaAs 单晶都是富 As 的.Oda^[31] 和 Holmes^[33] 等人发现,LEC GaAs 由半绝缘向 p 型转变的临界熔体组分点为: $As/(Ga+As) = 0.475$. 即,只要熔体中 As 的含量大于 0.475,生长的 GaAs 都是富 As 的.

LEC 法生长的半绝缘 GaAs 单晶的晶格常数随 As 浓度增加而增加^[25,27].过量 As 在 GaAs 中有两种可能的存在方式^[24],即 As 间隙和 As 反位.虽然 As 间隙的形成能较高,但在富 As 状态下生长的 GaAs 单晶中 As 间隙的浓度仍然很大.当 As 原子

电离后,它们会形成 As^{3+} 或 As^+ 离子^[34],可能占据四面体间隙或八面体间隙.当这些带正电荷的 As 间隙原子,由于热振动而运动到处于正常 As 位的 As 离子附近时,就会被吸引而形成间隙原子对.另外 GaAs 熔体生长系统中存在如下反应^[35]: $6GaAs(s) \rightleftharpoons 6Ga(l) + As_2(g) + As_4(g)$,即 GaAs 晶体中的 As 原子和气氛中的 As 原子发生交换.因此,熔体中存在一定数量的 As_2 分子.在结晶过程中,如果这些 As_2 分子占据了一个正常的 As 位或四面体间隙时,也会形成 As 间隙原子对,从而引起晶格膨胀.当然也会存在一定数量的 AsGa 反位,但由于其浓度不会大于 $10^{16}/\text{cm}^3$,对晶格参数的影响可以忽略不计.

4 结论

(1) 三轴晶模式衍射法比双晶衍射 Bond 法具有更高分辨率;能区分晶格参数与晶面取向.

(2) 对从熔体中生长的单晶材料,杂质浓度低于 10^{17} cm^{-3} 时,均可采用三轴晶模式衍射法测量晶格点阵常数.

(3) 根据 As 间隙原子对作为 GaAs 单晶材料中过量 As 存在的主要形式的模型,采用三轴晶模式衍射法,取晶格点阵常数 $a = 0.565325 \text{ nm}$ 为正化学配比时的晶格参数,可以无损、高精度测量半绝缘 GaAs 的化学配比.

参考文献

- [1] Sato T, Terashima D, Emori H, et al. Jpn Appl Phys, 1985, 24: L488
- [2] Hurle D T. In: Proc 5th Int Conf on Si III-V Materials. Ed Grossmann G, et al. 1998: 11
- [3] Nmorozov A. J Cryst Growth, 1990, 106: 258
- [4] Terashima K, Nishio J, Okada A, et al. J Cryst Growth, 1986, 79: 463
- [5] Wenal H, Mika K, Henkel D. J Cryst Growth, 1990, 100: 377
- [6] Lweyer J, Frigeri C, Zanotti L, et al. 7th Conference on Semi-insulating Materials. Ixtapa, Mexico, 1992: 97
- [7] Ikoma T, Takikawa M, Taniguchi M. In: Proc 9th Int Symp GaAs and Related Compounds, 1982: 191
- [8] Arthur J. J Phys Chem Solids, 1967, 28: 56
- [9] Yasuamai S, Utsuda K. J Cryst Growth, 1990, 100: 601
- [10] Terashima K, Ohmori O, Okada A, et al. In: Proceedings of Semi-insulating III-V Materials. Ed Kukimoto H, Niyazawa

- S. North Holland, Amsterdam, 1986: 187
- [11] Marinenko G. *J Res Nat Bur Stand Sect A*, 1977, 81: 1
- [12] Bond W H. *Act Cryst*, 1960, 13: 814
- [13] Bartels W J. *J Vac Sci Technol*, 1983, B1: 338
- [14] Fatemi M. *J Cryst Growth*, 1989, 96: 316
- [15] Chen N F, He H J, Wang Y T, et al. *J Cryst Growth*, 1997, 173: 325
- [16] Chen N F, Wang Y T, He H J, et al. *Phys Rev*, 1996, B5: 8516
- [17] Berger H. *J Appl Cryst*, 1984, 17: 451
- [18] Qiu Li, Hu Yuhe. *Techniques and equipment of X-ray diffraction*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 261 (in Chinese) [丘利, 胡玉和, 编著. X 射线衍射技术及设备. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 261]
- [19] Segmuller A. *Adv X-Ray Anal*, 1970, 13: 455
- [20] Deslattes R D, Henins A. *Phys Rev Lett*, 1973, 31: 972
- [21] Korytar D. *J Cryst Growth*, 1993, 126: 30
- [22] Pritchard R E, Mcpuaud S A, Hart L, et al. *J Appl Phys*, 1995, 78: 2411
- [23] Vechten J A, Phillips J C. *Phys Rev*, 1970, B2: 2160
- [24] Wang Yutian, He Hongjia, Chen Nuofu, et al. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(4): 267 (in Chinese) [王玉田, 何宏家, 陈诺夫, 等. 半导体学报, 1998, 19(4): 267]
- [25] Frigeri C, Weyher J L, Alt H C. *Phys Stat Sol(a)*, 1993, 138: 657
- [26] Fornari R, Frigeri C, Gleichmann R. *J Electron Mat*, 1989, 18: 185
- [27] Ogawa O. In: *Proc 5th Int. Conf. on S. III-V Materials*. Ed Grossmann G, Ledbo L. Bristol: Hilger, 1998: 77
- [28] Weyher J L, Frigeri C, Zanotti L, et al. *Semi-insulating III-V Mat Ed. Miner C J, Ford W, Weber E R. Ixtapa, Mexico, IOP, Bristol, 1992: 97*
- [29] Weyher J L, Schober T, Sonnenberg K, et al. *Mater Science and Engineering*, 1998, B55: 79
- [30] Gleichmann R, Hopner A, Fornari R, et al. *Inst Phys Conf Ser*, 1989, 104: 181
- [31] Oda O, Yamamoto H, Seiwa M, et al. *Semicon Sci Technol*, 1992, A7: 215
- [32] Wenzl H, Oates W A, Mika K. *Handbook of Crystal Growth. Vol. 1a*, Elsevier, Amstdam, 1993: 56
- [33] Holmes D E, Chen R T, Elliott K R, et al. *Appl Phys Lett*, 1982, 40: 46
- [34] Zhuang S B, Northrup J E. *Phys Rev Lett*, 1992, 67: 2339
- [35] Zhang Fengyan, Tu Hailing, Wang Yonghong, et al. *New progress in study and application of materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 398 [张丰焱, 屠海令, 王永鸿, 等. 材料研究与应用新进展. 北京: 化学工业出版社, 1999: 398]

Stoichiometry in SI-GaAs Bulk Materials by Triple Axis Mode X-Ray Diffraction Measurements

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: The lattice parameters of SI-GaAs are accurately measured by triple axis mode X-ray diffraction method. The stoichiometry in SI-GaAs bulk materials is calculated based on the model of the interstitial pairs for describing excess arsenic in GaAs. Triple axis mode X-ray diffraction measurements are non-destructive and high precision. The reasons of affecting the lattice parameters of SI-GaAs are discussed.

Key words: lattice parameters; stoichiometry; double-crystal X-ray diffraction; triple axis mode X-ray diffraction

PACC: 8170J

Article ID: 0253-4177(2002)11-1187-05