

GaAs 中碳的红外吸收及其室温浓度测量

江德生 宋春英 郑捷飞 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

1984年1月21日收到

研究了 GaAs 中杂质碳所引起的局域模振动 (LVM) 吸收的温度依赖关系, 观测到了 LVM 吸收带线形、频率位置、吸收强度等的变化。在室温下红外吸收带发生温度展宽, 精细结构消失, 但劳伦兹线形的吸收带半宽仍很窄, 仅约 1 cm^{-1} , 基本上决定于 Ga 的“同位素最近邻效应”。由此得到了室温下测量 GaAs 中碳杂质浓度的方法。此外, 对一系列在不同条件下生长的 LEC GaAs 样品中碳浓度进行了测量和讨论。

一、引言

高阻砷化镓是制造高速微波集成电路的重要衬底材料, 用液封直拉法 (LEC) 有可能制备出热稳定性较好的、适合于离子注入及热退火等后工艺处理的高阻砷化镓单晶。一般认为, 在未掺杂的半绝缘 LEC GaAs 中, 主要的残留杂质是硼、碳、硅等。材料的电学性质由原生缺陷 EL2 中心(深施主)与碳受主之间的补偿所决定^[1]。LEC 砷化镓单晶中碳的浓度与单晶生长条件有关。它可能来自 Ga、As 原料; 来自液封材料 B_2O_3 或从坩埚材料进入 GaAs; 也可能从单晶炉中的石墨加热器或热屏材料通过化学反应间接引入 GaAs。为了控制 LEC GaAs 的电学性质、改进材料的热稳定性, 监测和控制材料中碳的浓度是非常重要的。

1972 年 Newman 等人首先报道了在液氮温度下 GaAs 中 C 在 582.4 cm^{-1} 处引起局域模振动 (LVM) 红外吸收^[2]。对碳原子在 582 cm^{-1} 处的 LVM 吸收已进行了高分辨率光谱测量, 肯定碳在 GaAs 中主要代替砷位, 并观察到吸收带中存在精细结构, 对吸收带面积与 C_{As} 浓度的比例关系作了定标^[1,3,4]。但有关 GaAs 中 C 的测量的报道都局限在液氮温度。

我们用傅里叶红外光谱仪测量了从低温 (25K) 到室温的不同温度下 GaAs 中 C_{As} 吸收的精细结构、频率位置和吸收强度^[5]。本文讨论 77 K 以上碳 LVM 吸收带随温度的变化, 确定了在室温下 Ga 同位素引起的效应是决定 C_{As} 吸收带宽度的重要因素。吸收峰的频率位置移动到 579.8 cm^{-1} 处, 半高宽很窄 ($\sim 1.05\text{ cm}^{-1}$)。因此, 室温下尽管 C_{As} 吸收位于 GaAs 双声子和三声子晶格吸收背景的斜肩上, 仍可采用差示法或空气参比法简单快速地通过红外吸收测定 GaAs 中碳的浓度。我们还报道了不同条件下制备的一些 GaAs LEC 晶体中 C 含量的测量结果, 并进行了讨论。

二、红外吸收测量及定标

本实验中所测量的高阻 GaAs 样品主要是在高压单晶炉中生长的 LEC-GaAs 材料。液封材料是 B_2O_3 。氩气气压为 60 大气压。所得 GaAs 材料其电阻率为 $\rho = 10^6 - 10^8 \Omega\text{-cm}$ (见表 1)。除少数样品掺 Cr 外, 大多数 GaAs 单晶在生长时未有意掺杂。测量红外吸收的样品一般厚 (3~4) mm, 最厚达 20 mm。样品两表面互相平行, 抛光成镜面。红外测量在傅里叶光谱仪上进行。分辨率最高可达 0.06 cm^{-1} ^[6]。

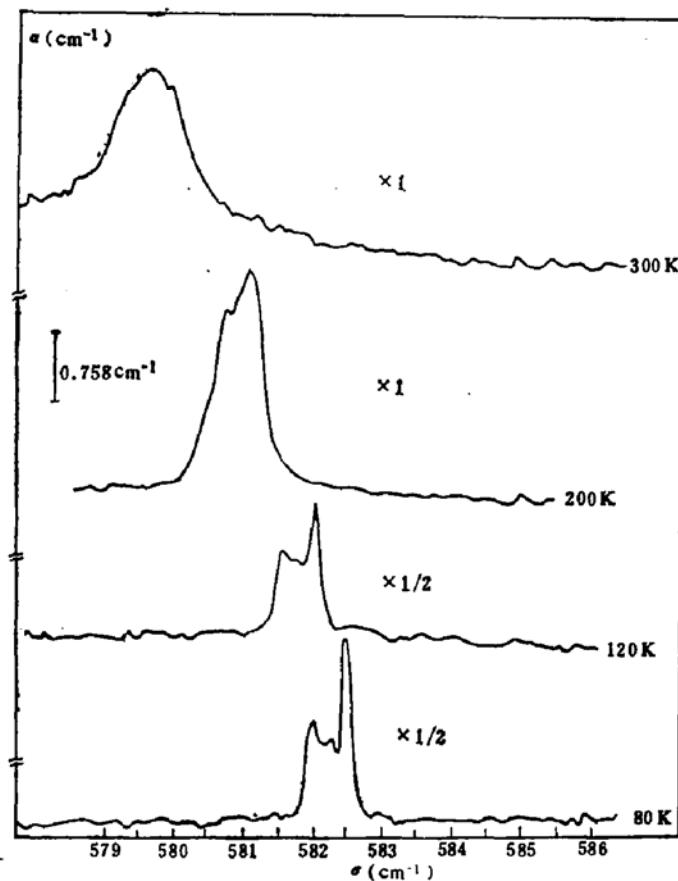


图1 LEC-GaAs 样品 4 的 C_{As} 红外吸收的温度依赖关系

图1是样品 4 ($N_c = 3.38 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 锭条尾部) 的 C_{As} 红外吸收随温度变化的依赖关系, 样品温度为 $T = 80\text{K}, 120\text{K}, 200\text{K}, 300\text{K}$ 。从图可以看出, 80K 下 C_{As} 的 LVM 吸收具有锐的精细结构。对吸收带的线形进行分析, 可把吸收曲线看作若干个劳伦兹函数迭加而成。比较强的谱线有三条, 峰值频率分别位于 582.12 cm^{-1} , 582.37 cm^{-1} 和 582.64 cm^{-1} , 其中高频峰最强, 这与 Theis 等观测到的结果是一致的^[7]。由于 GaAs 中 Ga 存在两种同位素(天然丰度分别 60.1% 和 39.9%), 分布在碳原子周围四个最近邻位置, 共形成五种不同的最近邻组态, 对 C_{As} LVM 产生微扰。这种“最近邻效应”使 C_{As} 吸收带产生了精细结构^[1,7,8]。低碳的 GaAs 样品中, C_{As} LVM 吸收带中单个谱线的半宽度很窄, 小于 0.1 cm^{-1} 。当温度升高时, C_{As} 吸收带频率向低频方向漂移, 吸收强度和线形也发生变化^[5]。在室温下, C_{As} 吸收带已接近劳伦兹线形, 峰值频率移动到 579.8 cm^{-1} 处,

表1 若干 LEC-GaAs 晶体的生长条件和样品参数, 表中列出了碳浓度的测量值

样品号	掺杂	坩埚	厚度 (mm)	电阻率 ($\Omega\text{-cm}$)	碳浓度 (cm^{-3})
1	未掺杂	石英	17.92	1.3×10^7	1.9×10^{14}
2	掺 Cr	石英	7.86	$>10^7$	3.0×10^{14}
3(头)	未掺杂	石英上涂 PBN	2.76	$>4.0 \times 10^6$	2.2×10^{14}
3(中尾)	未掺杂	同上	10.70	4.0×10^6	1.6×10^{14}
4(头)	未掺杂	PBN*	3.54	4.0×10^6	3.2×10^{14}
4(尾)	未掺杂	PBN*	3.10	1.0×10^6	3.4×10^{14}
5	未掺杂	石英	3.08	4.0×10^6	1.7×10^{14}
6	未掺杂	PBN*	3.44	1.2×10^6	2.0×10^{14}
7	未掺杂	高纯 PBN	8.50	1.0×10^6	6.1×10^{14}

注: PBN 代表热解氮化硼; PBN* 表示在石墨模具中成形的氮化硼.

吸收曲线可表示为

$$\alpha(\nu) = \left[\alpha_0 \cdot \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right] / \left[(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

式中 α_0 是 $\nu_0 = 579.8 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的高度(高于背景之值, 图中为 $\sim 0.91 \text{ cm}^{-1}$), Γ 是半高宽($\sim 1.05 \text{ cm}^{-1}$). 我们注意到, 尽管在温度升高的过程中, 组成 C_{As} 吸收带的各谱线的半宽度逐渐加大, 使分裂的各谱线逐渐合并在一起, 并使整个吸收带发生展宽, 但 300K 下吸收带展宽的主要贡献仍来自于 Ga 同位素的“最近邻效应”. 对于碳浓度为 $10^{14}/\text{cm}^3$ 到 $10^{16}/\text{cm}^3$ 数量级的 GaAs 样品, C_{As} 吸收带的室温半宽基本不变.

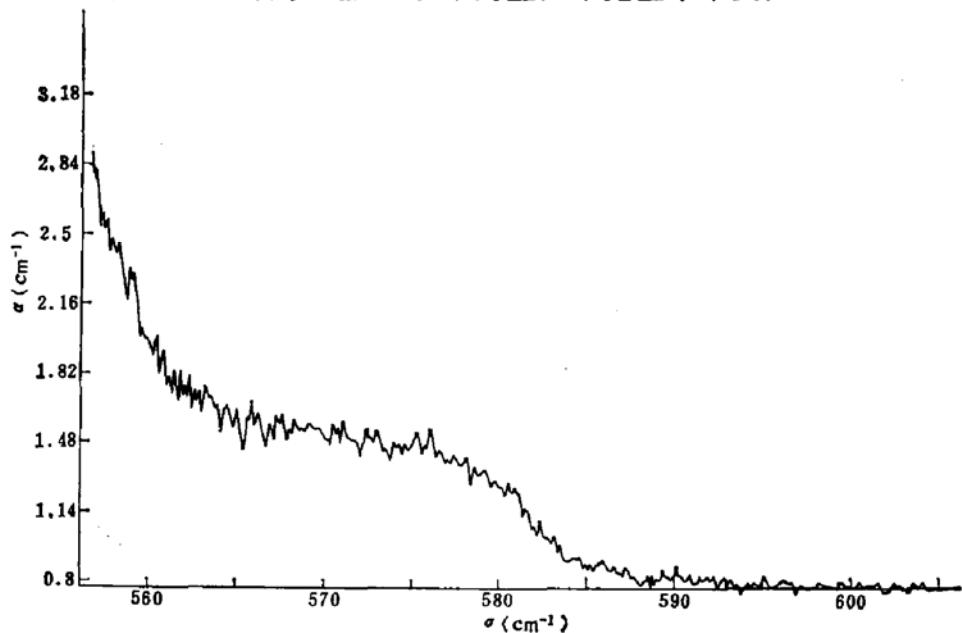


图2 Bridgeman “无碳样品”在 556 cm^{-1} — 606 cm^{-1} 范围的红外吸收谱, 示出了 GaAs 双声子晶格吸收连续谱背景, $T=300\text{K}$

图2 示出了碳含量很低的 GaAs 样品在 556 cm^{-1} 到 606 cm^{-1} 范围的红外吸收光谱, 该样品是用水平 Bridgeman 方法在石英舟中生长的半绝缘 GaAs(Cr) 材料. 在液氮温度下, 该样品的 C_{As} 吸收低于检测限 (C_{As} 的浓度小于 $\sim 5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$). 该样品的室温红

外吸收曲线表明, GaAs 晶格吸收连续谱背景在 579cm^{-1} 处存在一较陡的斜肩。在光子能量为 0.070eV 到 0.073eV (波数差为 25cm^{-1}) 的很窄范围内, 吸收系数变化达 $\sim 0.9\text{cm}^{-1}$, 吸收随光子能量增大而迅速减小。室温下, 在 579cm^{-1} 处 GaAs 晶格吸收的背景比液氮温度下高, 达 $\sim 1.4\text{cm}^{-1}$ 。但由于室温下 C_{As} 吸收峰很锐 ($\Gamma = 1.05\text{cm}^{-1}$), 实际上, 除可采用上述“无碳样品”作为参比, 通过差示法算出被测样品中 C_{As} 吸收带的面积外, 只要光谱仪分辨率足够高(如优于 0.5cm^{-1}), 则采用常用的空气参比法, 选取适当的基线, 就可把 C_{As} 吸收峰从晶格吸收的本底上分离开来。图 3 示出了 $N_c = 3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的 LEC GaAs 样品的室温红外吸收谱, 可以清晰地观测到 C_{As} 在晶格吸收背景上所引入的吸收峰。

LVM 的积分吸收由下式表示^[9]

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{2\pi^2 N \eta}{n \cdot c} |\chi(0)|^2. \quad (2)$$

式中 $\alpha(\nu)$ 为吸收系数, N 是杂质浓度, $n \cdot c$ 是晶体折射率和光速, η 是杂质原子的静电荷(表观值)。 $|\chi(0)|^2$ 是修正因子, 是由于杂质近邻原子的振幅不为零所引起的。从上式可以确定, 当温度一定时, LVM 振子引起的积分吸收与振子的体密度 N 成正比。

$$N = I \int_{\nu_0} \alpha(\nu) \cdot d\nu = I \cdot S. \quad (3)$$

式中 S 为吸收带的总面积, I 为室温下的定标因子。由于吸收面积 S 和代位碳浓度 N 之间存在线性关系, 因此只要求出 I , 就可把测量到的积分吸收换算出 C_{As} 浓度。为简单起见, 我们用 $(\alpha_{\text{m}} \cdot \Gamma)$ 来代替积分吸收 $\int_{\nu_0} \alpha(\nu) d\nu$ 。我们测量了一些已知含碳量为 3×10^{15} 到 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 的 GaAs 样品的室温红外吸收(这些样品中的含碳量已通过液氮温度下的红外吸收求出)。确定了在室温下, 当 C_{As} 浓度为 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 时, 产生的吸收面积为 $\alpha_{\text{m}} \cdot \Gamma = 1\text{cm}^{-2}$, 此处 α_{m} 为峰值频率处的吸收系数(基线上方部分), 以 cm^{-1} 为单位; Γ 为峰的半高宽 (1.05cm^{-1}), N 以 cm^{-3} 为单位。

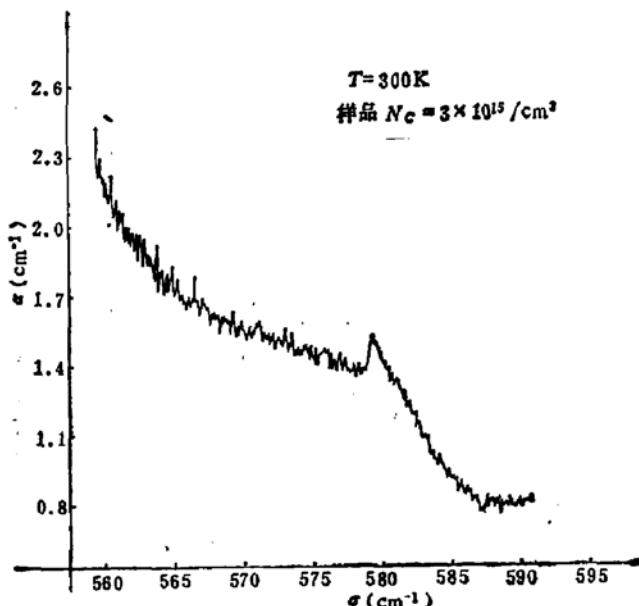


图 3 LFC-GaAs 样品 3# 的 C_{As} 红外吸收

采用室温红外吸收法测定 GaAs 中碳浓度的探测限与所测样品厚度及仪器的信噪比有关。室温下在 579cm^{-1} 处晶格吸收背景为 $\sim 1.4\text{cm}^{-1}$, 因此, 测量低碳 GaAs 样品时所用样品厚度可取 5 mm 以上, 碳的最低检测限约为 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。室温红外法测量碳浓度的误差大小与信噪比有关, 对碳含量大于 $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的样品同时进行室温和低温测量的结果表明, 在室温下测量得到的含碳量与低温下测出的含碳量值之间在统计上存在约 10% 的误差。在上述定标过程中, 我们在计算定标样品中的碳浓度时采用了 Hunter 等^[1] 所提供的数据, 他们采用霍尔测量的结果来定标液氮温度下的红外吸收, 我们认为其结果比其它用半定量的质谱方法^[2] 等定标所得到的结果更为合理。但必须注意, 当测量的红外积分吸收面积相同时, Hunter 的计算值比按早期文献 [3] 所计算出的碳浓度值低 2.2 倍, 在报道 GaAs 中的含碳量值时必须加以说明, 以免引起混淆。

三、测量结果和讨论

我们测量了一系列 LEC 未掺杂 GaAs 和掺 Cr GaAs 样品中的碳含量, 结果如表 1 所示。测量结果表明, 由于工艺条件不同, 未有意掺杂的 LEC-GaAs 中, 沾污的碳杂质浓度可相差达一个数量级。当采用的热解氮化硼 (PBN) 坩埚是用石墨模具成形时, 由于坩埚受到污染, 直拉单晶中碳的含量一般很高(如达 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$)。在这些碳含量较高的单晶中锭条头尾中含碳量差别不大。用热解方法在石英坩埚壁上生长一层 PBN 所形成的坩埚以及石英坩埚中生长的 LEC GaAs 单晶含碳量较低, 锭条头部的含碳量高于锭条尾部的含碳量。要降低 LEC-GaAs 中的含碳量, 必须尽量防止工艺沾污, 采用高纯度的 As、Ga 源, Ga 的热处理脱氧必须在单独的高真空环境中进行, 并避免使用油扩散泵。样品 7 的含碳量低达 $6.1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$, 该值是用液氮温度下红外吸收测量得到的。这是我们所得到的 LEC-GaAs 单晶中碳含量的最低值。

目前对 GaAs 中微量碳 ($\leq 1\text{at ppm}$) 的测量方法有火花质谱、带电粒子活化、电学霍尔测量及红外吸收等, 其中前两种方法要求实验条件比较苛刻, 特别是火花源质谱方法测碳时要求配备冷凝泵, 定量测量的定标也很困难。采用电学霍尔测量方法则要求样品中补偿杂质的种类比较清楚, 并要求样品是 P 型样品才能定出碳受主的浓度。红外吸收方法是测定高阻 GaAs 样品中碳含量较好的常规方法。室温测量简单易行, 其缺点是检测限比低温测量高, 但其测量范围与未掺杂 LEC-GaAs 单晶中常见的 C 浓度范围 (如 $3 \times 10^{15}\text{--}1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$)^[10] 一致, 对监控材料质量具有一定的实际意义。

有色金属研究总院和中国科学院半导体所 GaAs 单晶组提供了 LEC GaAs 单晶, 曾与王永鸿、何宏家、葛惟锟同志进行了有益的讨论, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Hunter, A. T., Kimura, H., Baukus, J. P., Winston, H. V., Marsh, O. J., *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 74(1983).
- [2] Newman, R. C., Thompson, E., *Solid State Commun.*, **10**, 505(1972).
- [3] Brozel, M. R., Clegg, J. B., Newman, R. C., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **11**, 1331(1978).

- [4] Theis, W. M., Bajaj, K. K., Litton, C. W., Spitzer, W. G., *Physica*, **117B**, (1983); **118B** 116 (1983).
- [5] 江德生, 宋春英, 郑捷飞, 许振嘉, 红外研究, **3**, 271(1984).
- [6] 许振嘉, 陈玉璋, 江德生, 宋春英, 李贺成, 宋祥芳, 叶亦英, 物理学报, **29**, 897(1980).
- [7] Theis, W. M., Spitzer, W. G., *J. Appl. Phys.*, **56**, 890(1984).
- [8] Leigh, R. S., Newman, R. C., *J. Phys. C.*, **15**, L1045(1982).
- [9] Newman, R. C., "Infrared Studies of Crystal Defects", p. 13, (1973).
- [10] Holmes, D. E., Chen, R. T., Elliott, K. R., Kirkpatrick, C. G., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 46(1982).

Study of IR Absorption and Content Measurements of Carbon in GaAs at Room Temperature

Jiang Desheng, Song Chungying, Zheng Jiefei,
and Hsu Chenchia

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

Temperature dependence of carbon-induced localized vibration mode(LVM) IR absorption are studied and changes of lineshape, frequency position and absorption intensity of the LVM absorption band are observed. It is shown that the half-width of the Lorentzian line-shaped absorption band is quite narrow (about 1 cm^{-1}), which is mainly determined by the nearest-neighbor effect of Ga isotopes as the disappearance of the fine structure of the LVM absorption band at room temperature due to temperature broadening of absorption lines. From this experimental indication, a method is described for measuring carbon content in GaAs at room temperature. In addition, the carbon content of LEC GaAs single crystals with different growth conditions is also studied and discussed.