

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics  
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master Thesis

利用 X 光繞射研究(111)B 銻砷化鎵內

雙晶缺陷生成的機制

Growth mechanism of twin defects in (111)B GaAsSb  
studied by X-ray diffraction spectroscopy

陳世昌

Shih-Chang Chen

指導教授：林浩雄 博士

Advisor：Hao-Hsiung Lin, Ph.D.

中華民國 104 年 7 月

July 2015

國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

利用 X 光繞射研究(111)B 銻砷化鎵內  
雙晶缺陷生成的機制

Growth mechanism of twin defects in (111)B  
GaAsSb studied by X-ray diffraction spectroscopy

本論文係陳世昌君（學號 R02941035）在國立臺灣大學  
光電工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 104 年 7 月  
24 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

林浩祐

(指導教授)

毛明華

林光儀

汪六文

所 長 林恭如



# 誌謝



默默地，日子終究也來到了這一天，由無數雀躍、苦悶、開心、焦躁以及釋懷所交織而成的七百多個日子，現在回首，已是風平浪靜的過往雲煙，即使當下獅子座的故事主角亦曾為此微笑或蹙眉，燒了不少肝，看盡許多從小夢想中的台北日出。這一路走來，學習成長了很多，也很慶幸受過不少人的幫忙與關懷，那怕只是隨口的一句話，對當下的我都是萬般的鼓舞，感謝你們，有你們真好。

首先，要感謝恩師林浩雄教授在碩班兩年內的用心栽培，除了培養嚴謹的研究態度之外，更教導我許多實用的材料分析技巧；同時，在每次與老師討論結束後，老師總會慷慨地分享人生經驗，並在人生規劃上提供許多寶貴的意見，相信這兩年內的點點滴滴已為我往後的人生道路鋪下磚磚的踏實與穩健。

接著要感謝 MBE 實驗室的大家。謝謝博班學長偉傑，在我剛進入碩班的撞牆期時細心的教導我許多材料分析的基礎知識與技巧；謝謝博班學長宏明，在你的奶爸領導下，量測組總是在一片歡笑中默默的生出一次次的研究進度，也感謝在我煩惱時不吝伸出援手；謝謝博班學長冠超，與我一同當妙媽媽的乾兒子；謝謝碩班學長政穎，在我碩一時花費自己不少時間教導我實驗上的大小事，幫助我適應研究所生活，很幸運在碩班期間能有你的領導；謝謝碩班學長昶穎，在碩一上時總是陪我嘴砲，分擔了不少撞牆期的壓力；感謝碩班學長奕亨，為我的論文研究奠定不少實用基礎。謝謝量測組的同儕牧奇及于桓，總是陪我一邊鬼扯一邊完成實驗分析，平安地度過每星期都有可能開天窗的咪聽；感謝同儕芷琳、天浩及馥瑋，在許多苦悶的研究生日子裡增添了無數歡笑。也感謝學弟傑森、植函、存龍、威廷、振倫及昱尹，包容一個如此智障的學長。

同時，也要感謝在碩二下尾巴才認識的一些好哥們，有你們做為榜樣，我才能更加努力地完成研究，更加勇敢地去探索自己勾勒的未來航海圖。尤其是柴犬，有你的情義相挺，我才能順利地渡過六、七月時的低潮期，謝謝你陪我敲下碩論的每一章節。祝福我們都能早日達成夢想，在一起把酒言歡，互相奚落。哈哈！

還有，也要謝謝我的室友們，在往後的人生路途上，我一定會很懷念碩班兩年那許多聚在一起吐苦水、聊煩惱、聊夢想的夜晚。也還有那群在新竹的大學好朋友，在我每次回新竹時總是不厭其煩地陪我吃飯打屁。

最後，當然要感謝我親愛的爸媽，在這 24 年來的照顧與栽培，一路提供我經濟上的幫助以及無價的關心，讓我此時得以無憂無慮地順利完成碩士學位。也要謝謝姐姐們，空閒時常上來台北把我拎出門曬太陽吃大餐，抒發一點研究壓力。當然還有可愛的吉米，每次回家時總興高采烈地找我撒嬌，為我注入道道繼續奮鬥的活力。

感謝上蒼在我人生道路上遇見你們，真的很幸運。要感謝的人太多了，無法一一列出，那就謝天吧！

謝謝大家，我終於打完了。

# 摘要



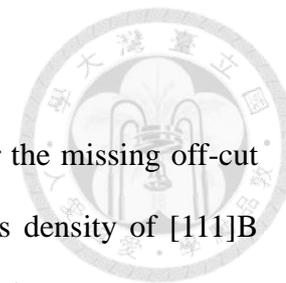
本論文利用 HRXRD 提出一套重新判定基板斜切方向的方法，並藉由{220} 360°  $\phi$  角掃描來研究[111]B GaAsSb 內部雙晶缺陷成長的結構特性。

首先，我們經由  $\phi$  角掃描中{220}繞射點出現的位置，將樣品分為兩類，分別為類型 1： $\phi = 60^\circ$ 、 $180^\circ$ 和  $300^\circ$ ，以及類型 2： $\phi = 0^\circ$ 、 $120^\circ$ 和  $240^\circ$ 。接著，由於樣品基板有經過[001]方向斜切處理，在量測 HRXRD 前須先進行[111]向量的校正，我們藉此反推出樣品平放時的[111]方向及基板斜切方向[001]，並推測基板表面因斜切處理產生的台階，會朝[001]反方向降階。最後，也討論了此判定方法可靠性。

在{220} 360°  $\phi$  角掃描部份，我們觀察到隨著成長溫度降低，Sb 成分比例會上升，雙晶缺陷密度也會提高，此顯示高 Sb 成分比例的晶體在成長時，會傾向藉由產生雙晶缺陷以釋放應力。此外，當雙晶密度逐漸提高，樣品的{220}繞射點寬度會急遽增加，其中(202)和(022)繞射點譜形會由對稱形狀轉變為不對稱，最後再變回對稱分布。我們認為因為雙晶區域受邊緣缺陷影響而傾斜後，會使{220}繞射點中的雙晶訊號偏移造成譜形改變。同時，也觀察到不對稱譜形的分布和基板斜切方向有關，並利用台階成長模型分析 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 以及 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 三種方向下成長的雙晶，其受台階影響而產生的偏轉效應，成功地解釋當雙晶密度中等時的{220}繞射點寬度不對稱變化。

關鍵詞：銻砷化鎵、雙晶缺陷、高解析 X 光繞射頻譜、台階成長模型、斜切基板

# Abstract



In this work, we utilized the HRXRD measurement to recover the missing off-cut direction of substrates and qualitatively compared the twin defects density of [111]B GaAsSb samples to study its growth mechanism by the  $\{220\}$   $360^\circ \phi$  scans.

First, we classified the samples into two categories by the  $\phi$  angles of  $\{220\}$  diffraction points. The one is for  $\phi = 60^\circ, 180^\circ,$  and  $300^\circ$ ; the other is for  $\phi = 0^\circ, 120^\circ,$  and  $300^\circ$ . Later, from the analyses of calibration angles of [111] vector, which is deviated from the sample normal direction under the substrate off-cut, we suggested that the surface steps of substrate would terrace down in the direction against to the [001]. In addition, the reliability of this re-determination method was also discussed.

Second, in the  $\{220\}$   $360^\circ \phi$ -scan, we observed the twin defect density increases as the sample growth temperature decreases, which reveals that the formation of twin defects is good for strain releasing during the sample growth of high Sb composition. Furthermore, we found that the higher the twin defect density, the much broader the  $\{220\}$  diffraction peaks. We suggest that the broadening behavior is resulting from the shift of twin signals, which coincide with the original  $\{220\}$  diffraction points firstly, under the tilting of defects at twin domain boundaries. Also, we noticed that the broadenings of (202) and (022) points are asymmetric at first, becoming symmetric eventually. And, the asymmetric broadening is related to the substrate off-cut direction. Thus, the step-growth model was used successfully, in the regime of medium twin defect density, to explain the asymmetry of  $\{220\}$  line-shapes by examining the tilting influences coming from surface steps during the twin defect growth.

Key words: GaAsSb, twin defect, high resolution X-ray diffraction, step-growth model, off-cut substrate

# 目錄



誌謝 .....	i
摘要 .....	iii
Abstract .....	iv
目錄 .....	v
表目錄 .....	vi
圖目錄 .....	vii
1. 簡介 .....	1
1.1. GaAsSb 的應用價值 .....	1
1.2. 研究動機 .....	1
1.3. 論文架構 .....	3
2. 原理與步驟 .....	7
2.1. 試片製備 .....	7
2.2. 雙晶特性簡介 .....	8
2.3. X 光繞射(X-Ray Diffraction, XRD) .....	9
2.3.1. XRD 原理 .....	9
2.3.2. HRXRD $360^\circ \phi$ 角掃描量測細節 .....	10
3. 結果與討論 .....	16
3.1. 基板斜切方向判定 .....	16
3.1.1. 樣品分類 .....	16
3.1.2. 基板斜切方向判定之方法 .....	17
3.1.3. 判定方法可靠性之探討 .....	19
3.2. $\{220\} \phi$ 角量測 .....	21
3.2.1. $\{220\} \phi$ 角量測繞射峰數目 .....	21
3.2.2. $\{220\}$ 繞射點訊號寬度變化 .....	22
3.2.3. 雙晶密度中等時的 $\{220\}$ 繞射點不對稱譜形 .....	24
4. 結論 .....	37
5. 參考資料 .....	39

# 表目錄

表 2.1	樣品成長溫度及 Sb 成分比例。表中的 Sb 成分比例是由 HRXRD (333)及 (111)平面的 $\theta - 2\theta$ 掃描推估而得[28]。由此表可知，GaAsSb 樣品中的 Sb 成分比例會隨樣品成長溫度提高而減少。C1995 及 C1996 樣品中亦同時存在相分離缺陷，斜線左右兩側分別代表低濃度與高濃度的 Sb 成分比例。.....	15
表 3.1	五片 GaAsSb 樣品及 wafer 的 HRXRD (220) $\phi$ 角掃描中，{220}繞射點出現的角度，以及其所對應的樣品分類。.....	35
表 3.2	五片 GaAsSb 樣品及 wafer 在進行 HRXRD 量測前校正的 $\Psi$ 以及 $\omega$ 角度，分別列於第 2 及第 3 欄。第 4 以及第 5 欄所列的角度為根據圖 3.4 定義的座標系統所計算出來的 off-cut 以及 $\phi$ 角度。.....	35
表 3.3	$\phi$ 掃描中(220)、(022)及(202)繞射點譜形的寬度。斜線左側數值為尖峰低 $\phi$ 角一側的寬度，右側則為高 $\phi$ 角一側的寬度。譜形的不對稱現象發生在 C1997 及 C1998 樣品中的(022)及(202)繞射點。.....	36
表 3.4	三個方向的雙晶區域偏轉對 $\phi$ 角掃描中的三個原始晶體{220}繞射點之影響。.....	36

# 圖目錄

- 圖 1.1 常見三元半導體室溫下能隙與晶格常數的關係。紅色實線為 GaAsSb 的關係曲線[1]。.....4
- 圖 1.2 閃鋅礦晶體受應力後產生壓電效應之示意圖。(a)為未受應力下[100]及[111]方向上的原子鍵結情形，和其對應的正負電荷分布。(b)為材料受水平應力(biaxial strain)作用下的原子鍵結情形，[111]方向因正負電荷分布中心分離而產生極性，並造成一內部壓電電場。.....5
- 圖 1.3 成長於 111(B) GaAs 基板上之 GaAsSb 薄膜中的雙晶缺陷[26]。(a)為高解析電子穿隧掃描影像，此為雙晶缺陷典型的 V 形構造，圖中 I、II 及 III 分別代表沿著不同{111}平面產生的雙晶區域。(b)為 cross-sectional HRTEM 影像，V 形雙晶缺陷構造會影響表面的平整性。.....6
- 圖 2.1 (a) [111]方向下，正常閃鋅礦晶體的原子堆疊次序分別為 BCABCAB，相同代號的原子層從[111]方向看下去會重疊在同一位置。(b) [111]方向雙晶產生時因紅色原子堆疊錯誤，原子層堆疊次序將變為 BCABACB，以堆疊錯誤的原子層(藍色原子層 B\*)為鏡面，呈現面對稱的原子堆疊結構，如綠色方框所示。.....12
- 圖 2.2 (a) XRD 量測原理示意圖。(b)為  $\theta - 2\theta$  掃描的實驗架設示意圖(以(333)晶面為例)。在此模式下，藉由改變小角度的  $\theta$ ，並讓繞射光與入射光間的夾角保持為  $2\theta$ ，使  $\Delta \vec{k}$  沿著晶面的法線向量移動進行掃描。(c)為  $\phi$  角掃描模式的示意圖(以(220)晶面為例)。.....13
- 圖 2.3 載台的傾斜方向及角度定義示意圖。此視角下，入射 X 光與繞射 X 光皆平行於紙面。將樣品沿出紙面方向順時針旋轉，會使入射光與樣品表面夾角  $\omega$  增加；以平行紙面的縱向方向為軸作順時針旋轉，會使  $\phi$  角度增加；以平行紙面的水平方向為軸作順時針旋轉，會使  $\psi$  角度增加。 $\omega$  角和  $\theta$  角分別定義為入射光與樣品表面和欲量測平面間的夾角。.....14
- 圖 2.4 樣品外形及擺放方式。圖(a)~(f)分別為樣品 C1995~C1999 及 wafer 的外形。量測時，X 光由右側射向樣品，並往左側離開。所有樣品的稜角皆為  $60^\circ$  或  $120^\circ$ 。.....14
- 圖 3.1 (a) 為閃鋅礦晶體內三五族原子的鍵結方式及原子座標。途中黑色及白色圓圈分別代表三族及五族原子，黑色、紅色、紫色及黃色線條分別代表四個不同的原子鍵結，其方向分別為  $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]$  以及  $[\bar{1}\bar{1}0]$ 。(b) 為從  $[111]$  方向看向座標原點的原子及鍵結分布情形。圖中綠色虛線的方向為  $\langle 1-1\ 0 \rangle$ ，剛好是閃鋅礦晶體易裂面的法線向量，因此晶體在斷裂時會沿著與其垂直的方向(即與原子鍵結平行的方向)裂開。.....27
- 圖 3.2 (a) 為樣品沿著晶體易裂面斷裂的兩種裂法。圖中黑色線條代表晶體內部三五族原子的鍵結，此兩種裂法所產生的樣品稜邊皆須與原子鍵結方向平行，故其稜邊夾角為  $60^\circ$  或  $120^\circ$ 。(b) 為此兩類樣品在 XRD  $\phi$  角掃描

- 時所顯現的差異。此兩類樣品出現{220}繞射訊號的 $\phi$ 角度會不同。 ....27
- 圖 3.3 閃鋅礦結構的{220}繞射點與[111]方向的相對位置。根據對稱性可知，三個{220}繞射點與[111]方向間的夾角皆相同，約為 $35.26^\circ$ ，若以[111]方向為轉軸，此系統有 $120^\circ$ 旋轉對稱。 .....28
- 圖 3.4 由載台的三個轉軸： $\omega$ 、 $\phi$ 以及 $\Psi$ 所定義出的坐標系統。圖中紅色向量為樣品 C1995 的[111]晶面方向，其與 $\phi$ 軸夾角即為斜切角度。綠色箭頭為[111]晶面方向投影在 $\omega$ - $\Psi$ 平面上的向量，其與 $\omega$ 軸間的夾角定義為 $\phi$ 角，可藉由此角度來判斷出晶體[001]方向的位置。 .....28
- 圖 3.5 (a) 為五片樣品及 wafer 的[111]向量投影在 $\omega$ - $\Psi$ 平面上的分布。藍色線條代表類型 1 的樣品中三五族原子的鍵結方向，黃色線條則為類型 2 樣品中的鍵結方向。(b) 為從(a)圖中歸納出的現象，其顯示無論是類型 1 或類型 2 的樣品，其投影向量皆在某一原子鍵結的反向位置。(c) 由斜切處理所產生的基板表面台階示意圖。樣品中的台階會朝著與[001]相反的方向降階(Terracing down)。 .....29
- 圖 3.6 五片 GaAsSb 樣品的(220)  $\phi$ 角掃描結果。黑色訊號為原始的三個{220}繞射點，紅色則為其在[111]方向生成雙晶後所產生的額外繞射訊號。可觀察到在成長溫度為 $550^\circ\text{C}$ 的樣品，並無雙晶訊號；隨著成長溫度降低，雙晶繞射訊號數目及強度則皆會增加，在 $450^\circ\text{C}$ 時，其訊號強度幾乎與原始{220}繞射點相當，顯示該樣品內部雙晶含量極高。 .....30
- 圖 3.7 {220}繞射點訊號寬度因雙晶區域傾斜而變寬的示意圖。(a) 為理想情況下，雙晶區域特定的晶面會和原始晶體中對應的鏡面完全平行，其產生的 $\phi$ 角掃描繞射訊號會完全重疊。(b) 為考慮雙晶區域邊緣大面積的晶格失配缺陷的影響。 .....31
- 圖 3.8 C1997 及 C1998 的(220)平面 $360^\circ$   $\phi$ 角掃描圖。N 代表的是繞射點寬度較窄的那一側，W 代表的則是較寬的那一側。因基板斜切而造成的表面台階亦標示於圖中。 .....31
- 圖 3.9 (a) 從 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 的方向往晶體內部看進去時，[111]成長方向上的閃鋅礦原子鍵結方式。黑色及白色圓圈分別代表三族及五族原子，而不同顏色代表不同方向的鍵結。當表面台階形成時有兩種可能的裂法，如圖中藍色虛線所示。(b) 為我們推測而得的基板表面台階邊緣的原子鍵結方式。 .....32
- 圖 3.10 (a) 未出現雙晶時，台階附近的三五族原子鍵結情形。右下角插圖為沿著 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的原子排列方式。(b) 當 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向雙晶產生時，台階附近的原子鍵結情形。右下角插圖為雙晶產生時的原子鍵結鏡像結構，圖中虛線代表 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的鏡像平面。 .....33
- 圖 3.11 雙晶區域偏斜對{220}繞射點的影響。(a)和(b)分別表示 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 及 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向雙晶對各繞射點的偏移情形。(c) 為綜合三個方向雙晶影響後的{220}繞射點偏移，以及譜形不對稱變寬的現象。 .....34



# 1. 簡介

## 1.1. GaAsSb 的應用價值

三元合金 GaAsSb 銻砷化鎵半導體材料，因其能隙坐落在近紅外光範圍，具有優越的光學及電學特性，近年來已經廣泛應用在新穎的光電及電子元件中。先前文獻指出[1]，藉由改變銻濃度比例，室溫下的銻砷化鎵能隙會從 0.73 eV 提升至 1.43 eV，放光波長則從 1.7  $\mu\text{m}$  改變至 0.87  $\mu\text{m}$ ，此範圍涵蓋了光纖通訊領域的重要波段 1.3  $\mu\text{m}$ ，如圖 1.1 所示，因此，type II 的 GaAsSb/GaAs 量子井結構已經被廣泛的應用在通訊光源上，並成功地被製作成垂直腔體面射型雷射(Vertical Cavity Surface Emitting Laser, VCSELs)及側射型雷射(Edge-Emitting Laser, EEL)[2-7]。另一方面，利用銻砷化鎵作為基極材料並以磷化銦作為射極及集極材料，以形成 InP/GaAsSb/InP 結構的雙層異質接面雙極性電晶體(Double Heterojunction Bipolar Transistors, DHBT)也已經商用於高頻量測設備。在先前以 InGaAs 及 InAlAs 作為基極材料的 DHBT 中，其能帶結構為 type I 的 straddling gap，電子從基極流向集極時需克服一個約 0.25 eV 的位能屏障，限制了在高頻元件上的應用。若以 GaAsSb 做為基極材料，由於其導電帶底部比 InP 高出約 0.1~0.15 eV，形成 type II 的錯排結構，電子由基極流向射極時除了不需要克服位能屏障，反而還會被加速，大幅降低了高頻元件的訊號延遲現象。目前以 GaAsSb 為基極材料的 DHBT，在 200 nm 的 InP 集極厚度，並維持崩潰電壓  $BV_{\text{CEO}} > 6\text{V}$  的條件下，元件的截止頻率(cutoff frequency)  $f_T$  及  $f_{\text{MAX}}$  已經可以超過 300 GHz [8-10]。

## 1.2. 研究動機

由於閃鋅礦(Zinc Blende)結構在[100]及[111]方向上具有不一樣的原子鍵結，受

到應力作用後也會產生不同的極化特性。圖 1.2 (a)為未受應力作用下的理想原子鍵結情形，此時電荷分布呈現對稱結構，正負電荷的分布中心彼此重疊，晶體內部呈現電中性的狀態。然而，當一外加雙軸應力(biaxial strain)作用在此兩平面上時，水平方向的晶格會被壓縮(伸張)，垂直方向上的晶格則會被伸張(壓縮)，此一晶格形變會影響原子鍵結的方向及電荷分布，並可能產生極性。如圖 1.2 (b)所示，[100]方向成長的晶格在產生形變下，其正負電荷仍呈現對稱分布，分布中心仍重疊在一起，晶體內部不會產生極性；反觀[111]方向，應力的作用會使正負電荷的分布中心分離，進而在晶格中產生一內部電場，此現象即為壓電效應。

1986 年 Smith 預測在[111]方向成長的受應力異質界面半導體中，將具有極大的壓電電場[11]，此內建壓電電場可以被用來改良能帶結構，如 Stark 效應……等，為新穎光電元件的生產或改良注入一道新血，隨後相關異質界面半導體的物理模型及元件應用就如雨後春筍般地相繼出現[12-14]，而這些研究主要都集中在高指數平面上的晶體成長，其中又以(111)平面的成長研究居多。但目前(111)B GaAs 基板上成長三元材料的研究主要仍以 InGaAs 或 AlGaAs 相對較多[15-18]，GaAsSb 的研究則極為稀少，最主要的原因是成長技術上的困難。在過去的研究中認為 GaAsSb 合金的自由能具有相當大的 interaction parameter，容易造成相分離缺陷[19-21]，此現象除了增加晶體成長的困難度之外，更限制了此材料在某些銻濃度區間的應用[22]。同時，雙晶缺陷也極易出現在三五族半導體材料的成長中，此種缺陷會大幅降低元件表現並扼殺材料的應用潛力[23-26]，。

先前本實驗室研究指出，在成長於(111)B GaAs 基板上的 GaAsSb 薄膜中存在著許多雙晶缺陷[26]，此乃因(111)平面為一次雙晶極易產生的平面，且在雙晶區域周圍會有大面積的晶格失序缺陷出現，雙晶缺陷除了會破壞薄膜內部的原子堆疊結構外，其產生的 V 形構造也會往樣品表面向上延伸，在薄膜的表面形成類金字塔型的凸起構造，影響樣品表面的平整性，如圖 1.3 所示。對於 GaAsSb 中雙晶缺陷特性的了解，除了可以優化該材料的成長及拓展其應用範疇外，更進一步地，

對於磷砷銻相關三五族材料的四元合金成長亦有所裨益。因此，本論文旨在藉由 X 光繞射頻譜剖析 GaAsSb 中的雙晶結構成長特性，並探討雙晶缺陷的出現將會如何影響 X 光繞射頻譜的量測訊號。



## 1.3. 論文架構

本論文主要在觀察材料中雙晶缺陷成長的結構特性。方法為利用 X 光繞射  $360^\circ \phi$  角掃描，分析不同成長溫度下 GaAsSb 薄膜中的雙晶缺陷含量，並探討不同雙晶缺陷含量下，XRD 頻譜譜形的變化與雙晶結構特性間的關係。同時，也提出一套完整且可靠的 XRD 量測方法，來重新辨別樣品基板原先的斜切(off-cut)方向。第一章主要說明 GaAsSb 的應用價值與本論文的研究動機。第二章除了簡介樣品成長、X 光繞射基本原理與雙晶缺陷相關背景外，也詳細地列出 X 光繞射  $360^\circ \phi$  角掃描的實驗步驟。第三章的部分，首先說明如何利用 XRD 量測來重新判別樣品基板已遺失的斜切方向，並探討此判別方法的可靠性；接著針對  $360^\circ \phi$  角掃描結果進行分析，觀察其繞射頻譜的改變與基板斜切方向的關係，並提出模型來加以解釋。第四章則為實驗與分析的總結。

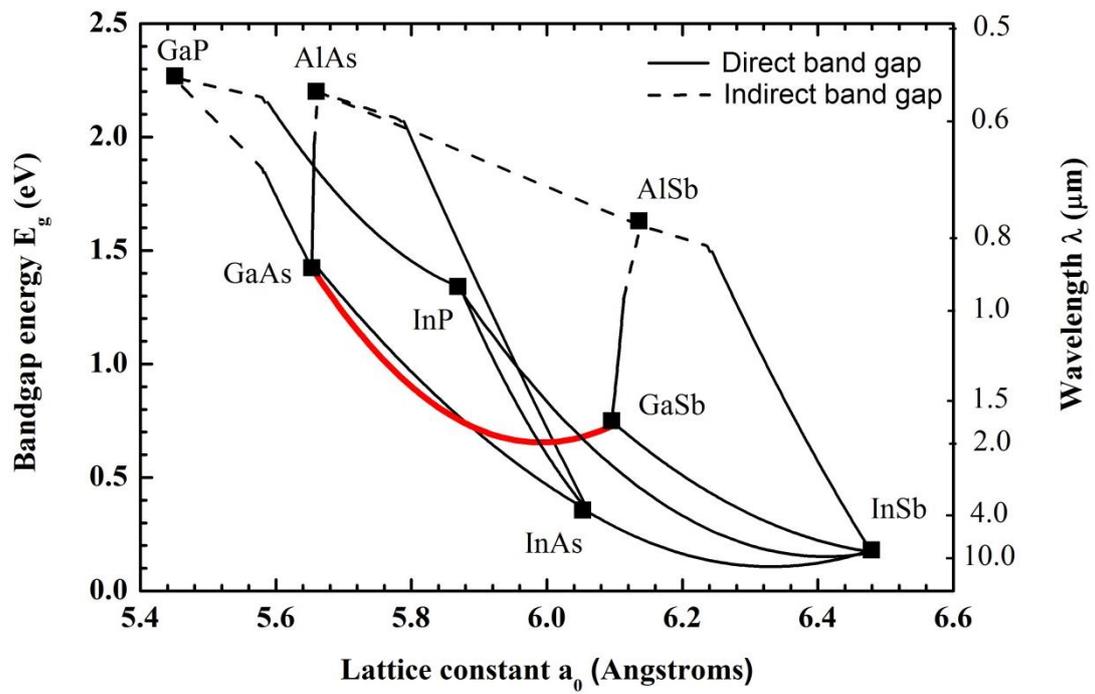


圖 1.1 常見三元半導體室溫下能隙與晶格常數的關係。紅色實線為 GaAsSb 的關係曲線[1]。

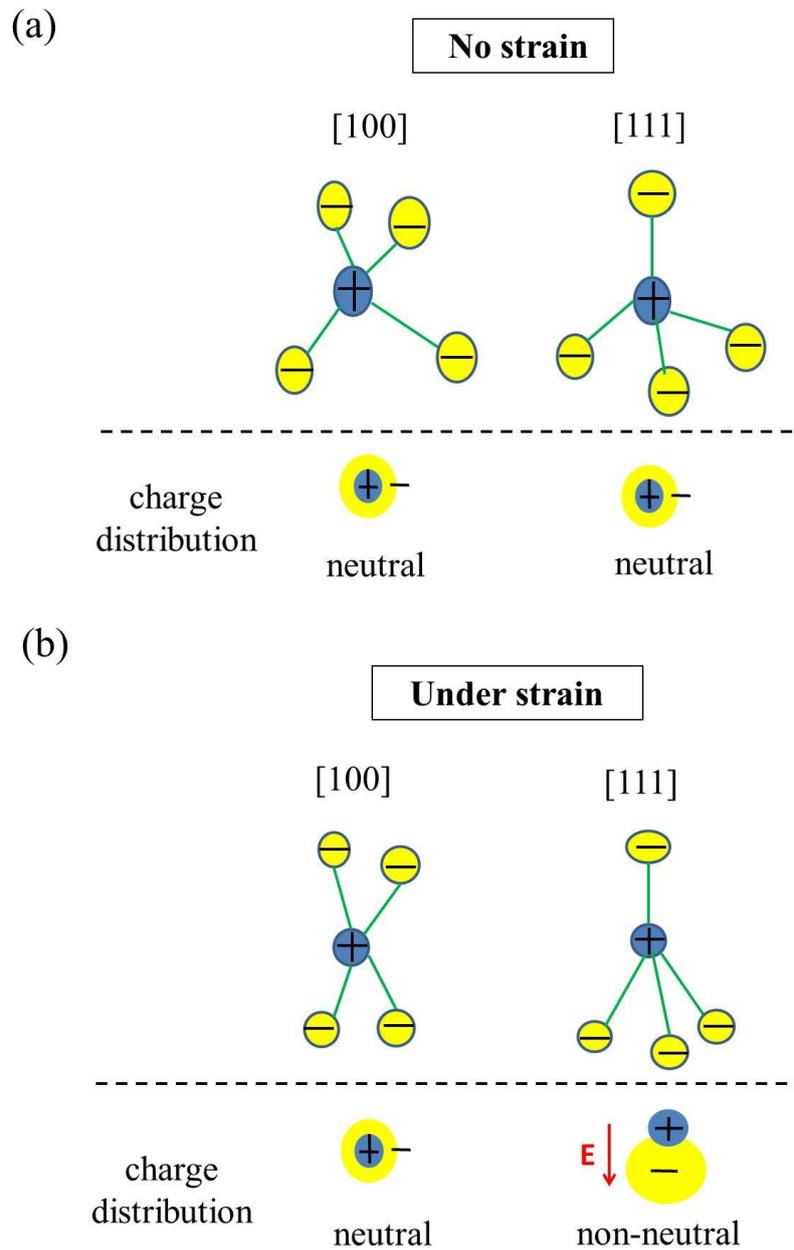
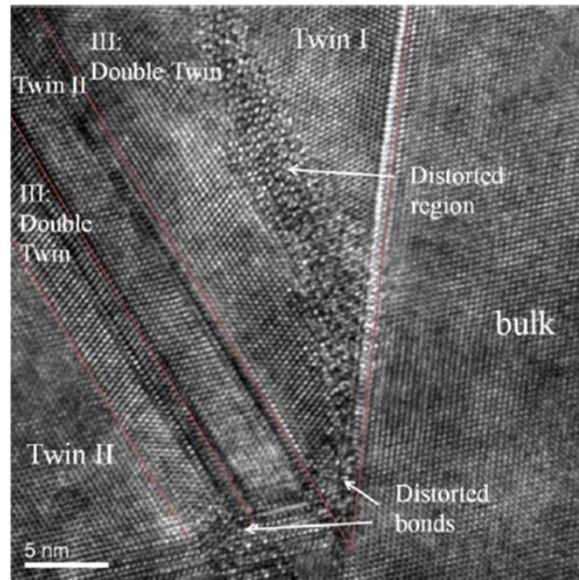


圖 1.2 閃鋅礦晶體受應力後產生壓電效應之示意圖。(a)為未受應力下[100]及[111]方向上的原子鍵結情形，和其對應的正負電荷分布。(b)為材料受水平應力(biaxial strain)作用下的原子鍵結情形，[111]方向因正負電荷分布中心分離而產生極性，並造成一內部壓電電場。



(a)



(b)

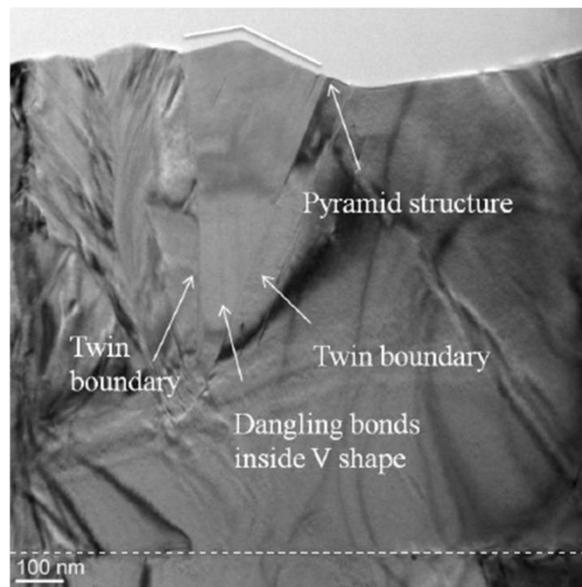


圖 1.3 成長於 111(B) GaAs 基板之上 GaAsSb 薄膜中的雙晶缺陷[26]。(a)為高解析電子穿隧掃描影像，此為雙晶缺陷典型的 V 形構造，圖中 I、II 及 III 分別代表沿著不同{111}平面產生的雙晶區域。(b)為 cross-sectional HRTEM 影像，V 形雙晶缺陷構造會影響表面的平整性。



## 2. 原理與步驟

### 2.1. 試片製備

本論文中的銻砷化鎵薄膜是利用 VG-V80 氣態源分子束磊晶系統(gas-source molecular beam epitaxy)，成長於市售的半絕緣(111)B 砷化鎵基板上，此基板出廠前有經過斜切(off-cut)處理，方向為朝[001]偏斜  $2^\circ$ 。將砷化鎵基板依序經過丙酮、甲醇及去離子水清洗後，利用熔化的金屬鈿將其固定在鈿圓盤上，再放進 fast entry lock 腔體(FET chamber)，並將腔體溫度提升至  $150^\circ\text{C}$ ，持續加熱 12 小時以除去基板表面的水氣。接著將基板放進成長腔體(growth chamber)內，在高真空且  $620^\circ\text{C}$  下預烤數分鐘，以除去在基板表面因與空氣接觸而產生的氧化物，其間會通入  $\text{As}_2$  氣體來保護基板中的 As 被蒸散掉。而後，先在  $600^\circ\text{C}$  下成長一層厚度約 300 nm 的 GaAs 緩衝層於基板上，再將基板溫度調整至所需的長晶溫度後，成長厚度約 200 nm 的 GaAsSb 薄膜。本論文研究的 GaAsSb 薄膜最低成長溫度為  $450^\circ\text{C}$ ，最高為  $550^\circ\text{C}$ ，中間以每  $25^\circ\text{C}$  為間隔，共成長 5 片樣品，其相關參數列於表 2.1。

三族元素 Ga 是由一支 EPI SUMO cell 所提供。五族元素 As 是由前驅物  $\text{AsH}_3$  在  $1000^\circ\text{C}$  高壓的 VG 氣體裂解槽中，裂解為  $\text{As}_2$  分子後所提供。而銻元素則是由一支 Veeco 的 EPI 裂解槍而來，裂解區域的溫度達  $1050^\circ\text{C}$ ，裂解後的產物為混合的 Sb 及  $\text{Sb}_2$  分子。 $\text{AsH}_3$  的壓力固定在 900 torr，Ga 及 Sb 的分子束等效壓力 (beam equivalent pressure, BEP) 則分別維持在  $6.0 \times 10^{-7}$  mbar 及  $8.7 \times 10^{-7}$  mbar，經由 Ga 流量換算得到的成長速率約為  $1 \mu\text{m/hr}$ 。

成長過程中，會使用 IRCON 紅外線測溫儀計(pyrometer)來測量樣品溫度，以及使用位在基板載台旁的離子真空器來量測 Ga 及 Sb 的分子束流量；並利用反射式高能電子繞射圖案(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)來觀察樣品表面的情況，包括氧化物的去除與否，以及磊晶層的表面重構之繞射圖案。樣

品成長結束後會以砂紙及研磨機將基板背面的 In 除去，再用丙酮、甲醇及去離子水潤洗。



## 2.2. 雙晶特性簡介

雙晶缺陷極易出現在面心立方(face-centered cubic, fcc)晶體的成長中，其為最密堆積面上原子層次序的堆疊錯誤，此種錯誤會以最密堆積面作為鏡像平面，在該平面的兩側形成對稱的原子層排列。傳統的三五族閃鋅礦半導體是由兩個面心立方結構所構成，三族與五族原子分別佔據此兩個面心結構，在晶體分析學上將兩個相距( $a/4, a/4, a/4$ )的三族及五族原子視作一個基元(basis)，以形成單一面心立方晶格點，其中  $a$  為此立方晶格點的晶格常數[27]。如此一來，圖 2.1 (a)中相鄰的黑白原子需看成同一原子層，故閃鋅礦結構在[111]方向上的原子層堆疊次序依序為 ABCABCABC.....，相同代號的原子層從[111]方向看下去會重疊在同一位置；當雙晶產生時，如圖 2.1 (b)，由於紅色原子層堆疊時發生錯誤，使下一原子層的堆疊位置從 C 層改變至 A 層，堆疊次序將變為 ABCABACBA.....，呈現以第二個 B 原子層(即圖中的藍色原子層)為鏡像平面，作面對稱的原子堆疊結構。此種在實空間(real space)中，晶格平面以鏡像平面呈現面對稱的結構，在倒置晶格(reciprocal lattice)空間中，其晶格點則會沿鏡像平面的法向量呈現線對稱。而在面心立方晶體中共有四個可能的鏡像平面： $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、以及[111]，其剛好為晶體內三五族原子鍵結的方向，也因此雙晶缺陷極容易出現在沿基板[111]方向成長的樣品中，大幅增加長晶的困難度。

## 2.3. X 光繞射(X-Ray Diffraction, XRD)



### 2.3.1. XRD 原理

在原子尺度下，晶體材料是由許多相同的原子團以特定週期規律性排列所堆疊而成，若利用基元的概念，將每一個原子團以一個晶格點代替，則晶體內部可以視為由許多晶格點往三維方向無限延伸所組成，其中任兩個晶格點間滿足

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \vec{R}, \quad \vec{R} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3,$$

其中  $\vec{r}_1$  及  $\vec{r}_2$  為任意兩個晶格點的位置， $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$  及  $\vec{a}_3$  為平移向量(translation vector)，其長度分別為三維晶體的三個晶格常數， $u_1$ 、 $u_2$  及  $u_3$  為任意整數，在晶體內部平移  $\vec{R}$  向量不會影響材料的特性。

當入射光波長的數量級等於或小於晶格常數時，入射光的波動性質就會顯現，並與晶格產生交互作用，形成干涉。此時當 X 光照射到材料時，會被相鄰互相平行之晶面反射，若其光程差(optical path difference)為入射光波長的整數倍，就會產生建設性干涉，此繞射現象滿足布拉格定律(Bragg law)：

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

其中  $d$  為反射晶面的間距， $\theta$  為入射光及散射光與反射晶面的夾角， $n$  為繞射階次， $\lambda$  為 X 光的波長，如圖 2.2 (a)。在倒置晶格座標中，繞射條件又可改寫為

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G},$$

其中  $\vec{k}'$  及  $\vec{k}$  分別為繞射及入射 X 光的波向量， $\vec{G}$  為反射晶面的倒置晶格向量。

通常 HRXRD 的繞射訊號強度由晶體的結構因子  $S_{\vec{G}}$  (structure factor) 所決定，而三五族閃鋅礦的結構因子為：

$$S_{\vec{G}} = \{f_{III} + f_{IV} \exp[-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)]\} \cdot \{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)]\}$$

其中  $f_{III}$  及  $f_{IV}$  分別為三族及五族原子的原子形式因子(atomic form factor)， $h$ 、 $k$  及  $l$  分別為反射晶面的米勒指數(Miller index)。因此，可以得知並非所有的晶面都可以產生繞射現象，閃鋅礦材料常見繞射晶面有：(111)、(333)、(115)及(220)...等。

此外，HRXRD 為一種非破壞式的量測方式，常見的操作模式有：回擺曲線(rocking curve)、 $\theta - 2\theta$  掃描、 $\phi$  角掃描，以及倒置空間圖譜(reciprocal space mapping, RSM)等，可以用來分析材料的晶格常數、應變鬆弛程度、晶格匹配、磊晶層品質、晶體晶向及對稱性...等特性。圖 2.2 (b)及(c)分別為 HRXRD 的  $\theta - 2\theta$  及  $\phi$  角掃描模式的量測原理示意圖。本論文即利用(220)平面的  $360^\circ$   $\phi$  角掃描，來觀察材料中雙晶結構與原始結構之間的對稱性。在此操作模式下，如圖 2.2 (c)所示，會先將樣品沿著平行紙面的方向傾斜，X 光由紙面的背面射入，朝出紙面的方向射出，其  $\Delta\vec{k}$  平行於紙面，入射 X 光與(220)晶面的夾角為  $\theta$ ，繞射光與入射光的夾角為  $2\theta$ ，量測時將樣品以[111]方向為轉軸進行旋轉，使  $\Delta\vec{k}$  沿著通過(220)、(202)及(022)平面繞射點的圓軌跡移動，當繞射條件滿足時，即可量測到繞射訊號。

### 2.3.2. HRXRD $360^\circ$ $\phi$ 角掃描量測細節

本論文利用新竹國家奈米元件實驗室(National Nano Device Laboratories)的機台，進行了高解析 X 光繞射(HRXRD)頻譜的量測。其型號為 PANalytical X'Pert Pro system，X 光源為銅(Cu)的  $K_{\alpha_1}$  光譜，波長  $\lambda$  為 1.54 nm， $K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1}$  的比值為 0。X 光從靶材射出後會經過一個光學模組以過濾出小角度發散的 X 光，該模組由一片拋物面人造多層鏡及通道截止(channel-cut)鍍(220)單晶所組成；經樣品繞射後的 X 光，也會先經過由鍍(220)單晶組成的 Bonse-Hart 分析器後，再進入偵測器，以限制進入偵測器的 X 光發散角度，提高量測的解析度。

在本論文中，我們進行了非對稱面(220)的  $360^\circ \phi$  角掃描，以探討材料內部雙晶的結構特性，載台的傾斜方向及角度定義如圖 2.3 所示，待測樣品的外形及擺放方式整理於圖 2.4，實驗步驟整理如下：

- 量測時 X 光會從樣品右側射入，故用雙面膠將樣品固定於載台上，使樣品的最長易裂邊對齊右側，並與入射 X 光互相垂直，如圖 2.4 所示。
- 微調載台的  $\omega$  及  $\Psi$  角度進行校正，將基板晶體的 [111] 方向移回與 X 光  $\Delta\vec{k}$  平行的方向，使 (333) 平面  $\theta - 2\theta$  掃描的訊號強度最強，並記錄此時的  $\omega$  及  $\Psi$  角度。註 1。
- 進行 (333)  $\theta - 2\theta$  掃描，利用 Vegard's law 算出 Sb 的濃度比例，再換算出該濃度下 (220) 繞射點的布拉格角  $\omega_{220}$ 。
- 將載台沿  $\Psi$  軸傾斜  $35.26^\circ$ ，並將 X 光入射角調整至  $\omega_{220}$ ，反射角調整至  $2\omega_{220}$ ，以達到繞射條件： $\Delta\vec{k} = \vec{G}_{(220)}$ 。
- 將載台沿  $\phi$  軸轉動，並進行  $360^\circ$  的 (220)  $\phi$  角粗掃量測。註 2。
- 將  $\phi$  角改變至粗掃中有訊號的位置後，微調  $\omega$ 、 $\Psi$  以及  $\phi$  角進行 fine-tune，使繞射訊號強度最強，並在該訊號處附近進行細掃。
- 重複上一步驟，完成欲觀察的 {220} 或其雙晶繞射點的細掃。

註 1：樣品平放時，晶體的 [111] 方向可能會偏離與載台垂直的方向 ( $\Delta\vec{k}$ )，此步驟

即用來校正此偏差，其可能的偏離原因有：

- a. 樣品在研磨時受力不均勻而造成底部傾斜
- b. 基板出廠前有經 off-cut 處理，基板的法線方向並非 [111] 方向

註 2：若材料內部無雙晶缺陷，可以觀察到三個相隔  $120^\circ$  的 {220} 繞射訊號；若樣品內部存在雙晶缺陷，則可再額外觀察到 3 個額外的雙晶訊號(若該雙晶訊號強度大於偵測器的感應底限)

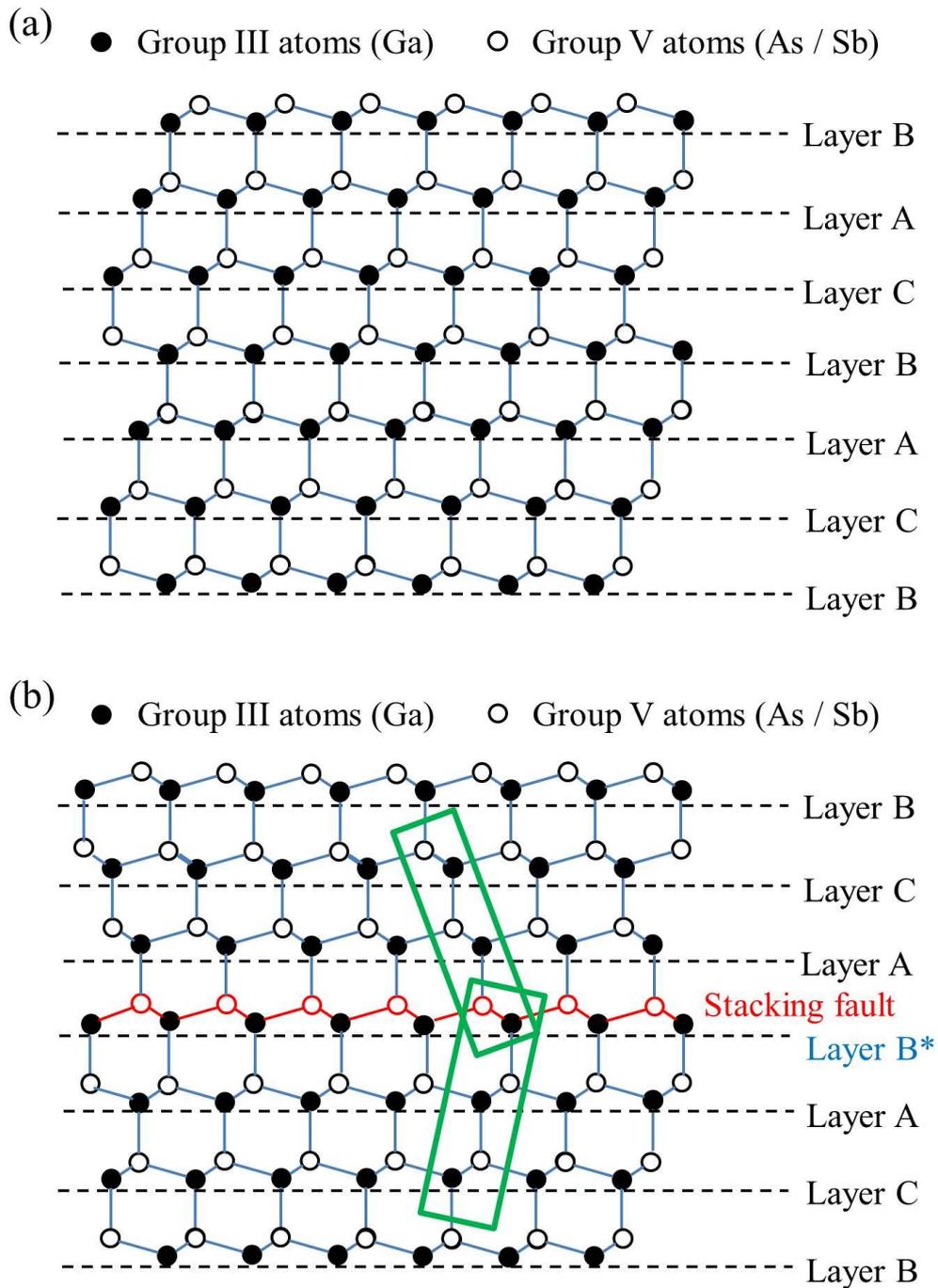
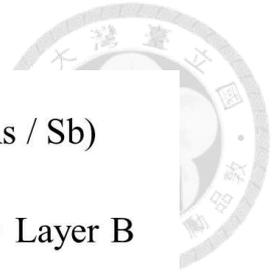
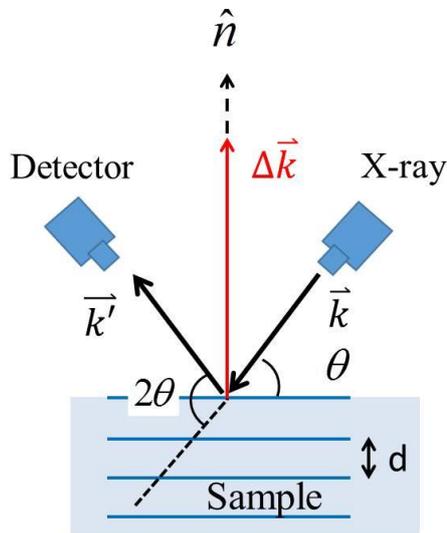


圖 2.1 (a) [111]方向下，正常閃鋅礦晶體的原子堆疊次序分別為 BCABCAB，相同代號的原子層從[111]方向看下去會重疊在同一位置。(b) [111]方向雙晶產生時因紅色原子堆疊錯誤，原子層堆疊次序將變為 BCABACB，以堆疊錯誤的原子層(藍色原子層 B\*)為鏡面，呈現面對稱的原子堆疊結構，如綠色方框所示。



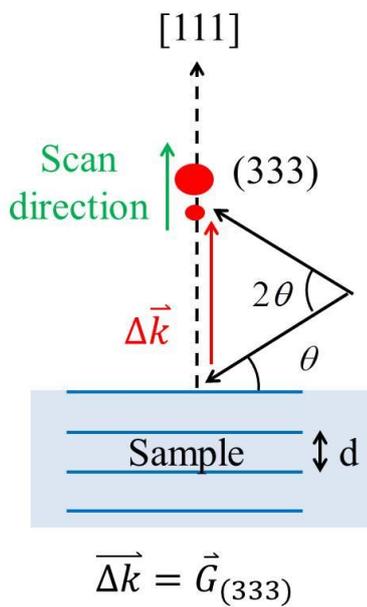
(a)



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\Rightarrow \Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$$

(b)



(c)

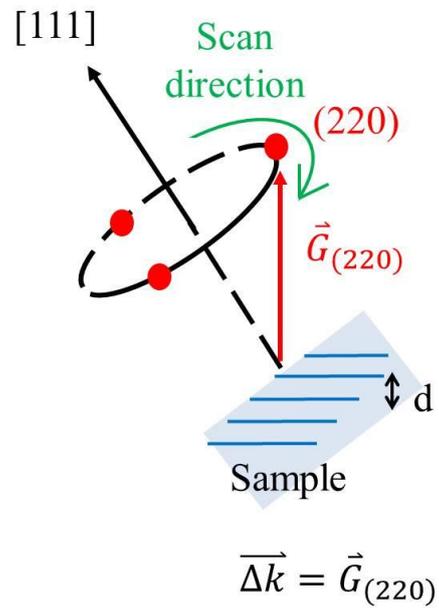


圖 2.2 (a) XRD 量測原理示意圖。(b)為  $\theta - 2\theta$  掃描的實驗架設示意圖(以(333)晶面為例)。在此模式下，藉由改變小角度的  $\theta$ ，並讓繞射光與入射光間的夾角保持為  $2\theta$ ，使  $\Delta \vec{k}$  沿著晶面的法線向量移動進行掃描。(c)為  $\phi$  角掃描模式的示意圖(以(220)晶面為例)。

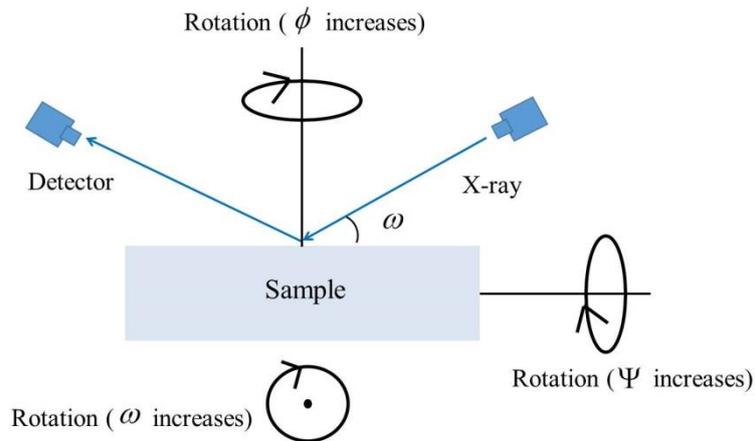


圖 2.3 載台的傾斜方向及角度定義示意圖。此視角下，入射 X 光與繞射 X 光皆平行於紙面。將樣品沿出紙面方向順時針旋轉，會使入射光與樣品表面夾角  $\omega$  增加；以平行紙面的縱向方向為軸作順時針旋轉，會使  $\phi$  角度增加；以平行紙面的水平方向為軸作順時針旋轉，會使  $\Psi$  角度增加。 $\omega$  角和  $\theta$  角分別定義為入射光與樣品表面和欲量測平面間的夾角。

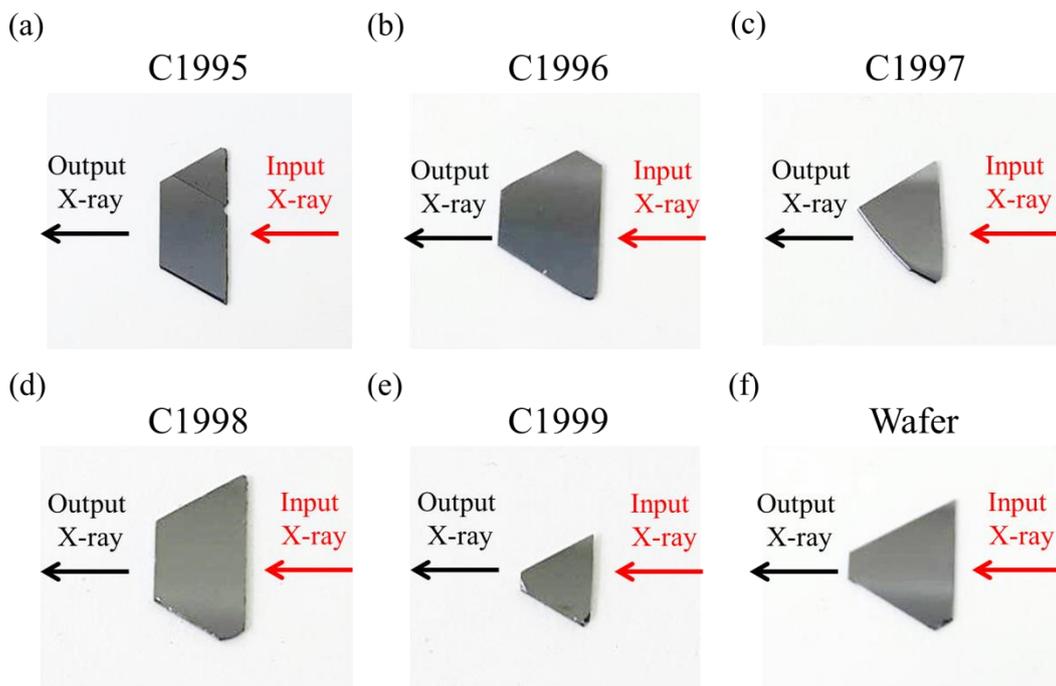


圖 2.4 樣品外形及擺放方式。圖(a)~(f) 分別為樣品 C1995 ~ C1999 及 wafer 的外形。量測時，X 光由右側射向樣品，並往左側離開。所有樣品的稜角皆為  $60^\circ$  或  $120^\circ$ 。

表 2.1 樣品成長溫度及Sb成分比例。表中的Sb成分比例是由HRXRD (333)及(111)平面的 $\theta - 2\theta$ 掃描推估而得[28]。由此表可知，GaAsSb 樣品中的 Sb 成分比例會隨樣品成長溫度提高而減少。C1995 及 C1996 樣品中亦同時存在相分離缺陷，斜線左右兩側分別代表低濃度與高濃度的 Sb 成分比例。

樣品編號	成長溫度(°C)	Sb 成分比例	
		從(333)面	從(111)面
C1995	450	0.18 / 0.34	0.15-0.20 / 0.25-0.33
C1996	475	0.14 / 0.32	0.12-0.20 / 0.23-0.31
C1997	500	0.25	0.24
C1998	525	0.20	0.20
C1999	550	0.12	0.11



## 3. 結果與討論

在本章節中，我們利用 HRXRD  $360^\circ \phi$  角掃描來探討(111)B GaAsSb 材料內部雙晶缺陷成長的結構特性。由於樣品基板有朝[001]方向進行  $2^\circ$  的斜切處理，然而其大小切邊在製程中已不慎遺失，因此，首先我們提出一套 HRXRD 量測方法來找回原先的[001]方向(斜切方向)，並討論了此方法的可靠性。接著在  $360^\circ \phi$  角掃描量測中，藉由定性分析雙晶缺陷密度，發現提高成長溫度可以使材料內部的雙晶缺陷大幅減少。另一方面，我們也觀察到{220}繞射點(包含(220)、(202)及(022))訊號寬度會隨成長溫度而改變；此外，其繞射訊號譜形不對稱性也與基板斜切方向有關，我們利用台階成長模型(step-growth)成功地解釋了此現象，並推測出雙晶成長過程中如何受到表面台階(surface steps)的影響而傾斜。

### 3.1. 基板斜切方向判定

#### 3.1.1. 樣品分類

圖 3.1 (a)為三五族閃鋅礦一個單位晶胞的原子座標，位在 $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ 的中心三族原子，分別與位在 $(0 \ 0 \ 0)$ 、 $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ 、 $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ 及 $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ 的五族原子鍵結。從[111]方向看進去的話，如圖 3.1 (b)所示，X、Y 以及 Z 軸分別各夾  $120^\circ$ ，三族原子與 $(0 \ 0 \ 0)$ 的五族原子重疊在中心原點，其與另外三個五族原子的鍵結分別和相鄰兩個座標軸各夾  $60^\circ$ 。經由計算可知，此三個五族原子間的連線向量為 $\langle 1-10 \rangle$ ，而這也剛好是閃鋅礦晶體的易裂面法線方向，因此，[111]方向成長的閃鋅礦晶體在劈裂時，會沿著這些易裂面斷裂，即沿著平行三軸(或三五族原子鍵結)的方向斷裂，使晶體的稜邊呈現  $60^\circ$  或  $120^\circ$  的夾角，如同本論文分析的 GaAsSb 樣品(圖 2.4)。

然而，如圖 3.2 (a)所示，使樣品稜邊沿著與鍵結平行方向斷裂的方式又可分為

兩類，此兩類在巨觀之下並無分別，但細觀時卻有明顯差異。因為樣品內部原子鍵結方向的不同，會造成晶體在不同方向具有週期性，而 XRD 量測的精神即是檢視晶體內部的週期性，因此這兩個類型的差異會在 XRD 量測中清楚地顯現。如圖 3.2 (b)所示，若將類型 1 的樣品旋轉  $60^\circ$ ，使其最右側易裂邊與鉛直方向平行，在進行 XRD (220)  $\phi$  角掃描時，X 光會從垂直樣品最右側易裂邊的右方射入，由於樣品接著會以  $\Psi$  軸順時針傾斜  $35.26^\circ$ ，因此 X 光波向量差  $\Delta\vec{k}$  投影到樣品表面的位置，會從中心原點移動到圖中紅色虛線處。由圖 3.3 可知，從 [111] 的方向往原點看進去，{220} 繞射點的位置剛好也和 X、Y 以及 Z 軸各夾  $60^\circ$ ，坐落在圖 3.1 (b) 中三五族原子鍵結的方向上，因此由圖 3.2 (b) 可知，類型 1 的樣品會在  $\phi$  角為  $60^\circ$ 、 $180^\circ$  以及  $300^\circ$  處出現 {220} 繞射訊號，而類型 2 的樣品則在  $0^\circ$ 、 $120^\circ$  以及  $240^\circ$  處，故可以由實驗所得的各樣品 {220} 繞射訊號  $\phi$  角，如表 3.1 所列，將五片樣品以及 wafer 分為兩類：

- 類型 1 ( $60^\circ$ 、 $180^\circ$  以及  $300^\circ$ )：C1998、C1999
- 類型 2 ( $0^\circ$ 、 $120^\circ$  以及  $240^\circ$ )：C1995、C1996、C1997、wafer

### 3.1.2. 基板斜切方向判定之方法

由於我們使用的基板為 (111)B GaAs，並朝 [001] 方向有  $2^\circ$  的斜切處理，因此當樣品平放於載台後，此時的法線方向  $\vec{n}$  剛好為 X 光的波向量差  $\Delta\vec{k}$ ，但並非樣品晶體的 [111] 方向，在進行  $\omega$ - $2\theta$  掃描以定出樣品 Sb 成分比例前，需要先些微調整  $\Psi$  及  $\omega$  角度以進行校正，將樣品的 [111] 向量移回與波向量差  $\Delta\vec{k}$  平行的方向，使 (333) 平面  $\omega$ - $2\theta$  掃描的訊號強度最強。相同地，我們應當也可以藉由此校正步驟，來反推一開始的 [111] 向量位置，進而得知基板的斜切方向 [001]。

表 3.2 的第二和第三欄分別為五片 GaAsSb 樣品及 wafer 在校正步驟時調整的

$\Psi$  和  $\omega$  角度，其中根據轉動角度的定義(圖 2.3)，正值代表將樣品以該軸作順時針旋轉，負值則代表逆時針旋轉。以 C1995 樣品為例，在校正時，需將該樣品先以  $\Psi$  軸順時針旋轉  $1.27^\circ$ ，再以  $\omega$  軸逆時針旋轉  $2.756^\circ$ ，故可以反推其[111]向量一開始時位於圖 3.4 所標示的位置，其投影在樣品表面(即  $\omega - \Psi$  平面)上的投影向量則位於座標系統的第一象限內，即圖中的綠色箭頭。然而，為了更精確的定義出樣品的斜切方向，我們需要得知該投影向量與  $\omega$  軸之間的夾角  $\phi$ 。根據圖 3.4 座標系統的定義以及轉軸轉動順序，可得式(3.1)：

$$\begin{aligned}
 \text{projection of [111] vector on } \omega \text{ axis} &= \sin \Psi \\
 \text{projection of [111] vector on } \Psi \text{ axis} &= \cos \Psi \cdot \sin \omega \\
 \text{projection of [111] vector on } \phi \text{ axis} &= \cos \Psi \cdot \cos \omega, \quad (3.1) \\
 \phi &= \arctan\left(\frac{\cos \Psi \cdot \sin \omega}{\sin \Psi}\right) \\
 \text{off-cut angle} &= \arccos(\cos \Psi \cdot \cos \omega)
 \end{aligned}$$

經此式計算後的 wafer 及各樣品之 off-cut 和  $\phi$  角度列於表 3.2 中第四和第五欄。

圖 3.5 (a)整理了五片樣品及 wafer 的[111]向量投影在  $\omega - \Psi$  平面上的結果。圖中顯示對於類型 1 的樣品(C1998 及 C1999)，其[111]向量約投影在  $\phi$  角為  $0^\circ$  或  $240^\circ$  處，皆在某一藍色鍵結的反邊；而類型二的樣品，其  $\phi$  角約在  $60^\circ$  或  $180^\circ$  或  $300^\circ$  左右，亦皆在某一黃色鍵結的反邊，由此可以歸納出無論是類型 1 或類型 2 的樣品，其[111]向量的投影皆會在某一原子鍵結的反方向。此外，對於在(111)下成長且無斜切的樣品而言，其[111]向量與樣品法線向量平行，若投影在  $\omega - \Psi$  上會與原點重合；經由[001]方向斜切的處理，才會使[111]向量偏離樣品法線向量，其偏離的方向即為晶體的[001]方向，如圖 3.5 (b)，而  $\phi$  角對應的即為斜切方向[001]投影在樣品表面後與  $\omega$  軸間的夾角，因此由此角度可以定義出樣品晶體的 Z 軸方向。

基板斜切方向的判定，為後續雙晶缺陷特性的分析提供了兩大好處。首先，對於未斜切的(111)晶體而言，晶體具有  $120^\circ$  的旋轉對稱性，其 X、Y 以及 Z 軸是等價的，因此無法明確分辨出三個{220}繞射點；然而，斜切處理便打破了此一對稱性，此時的 X、Y 以及 Z 軸便不再等價。換句話說，就我們的樣品而言，有著

朝[001]方向的斜切，因此可以根據[111]向量偏斜的方向先定義出 Z 軸，再定義出 X 以及 Y 軸，接著便可以明確定義出(220)、(022)以及(202)繞射點，此時的三個繞射點不再等價，不可任意替換。另一方面，結晶材料是由許多小晶格依序堆疊而成，微觀之下，斜切處理往往無法讓基板形成平整的表面，反而會在表面形成台階狀的結構，其台階間距取決於斜切的角度。藉由斜切方向的判定，可以得知晶體的[111]和[001]方向皆位於樣品法線向量的同一側，為了形成此相對位置關係，可以推測我們樣品基板的表面台階是沿著與[001]相反的方向降階，如圖 3.5 (c)所示，此提供了後續雙晶成長分析時的一個媒介。

### 3.1.3. 判定方法可靠性之探討

由於基板斜切方向的判定對於後續雙晶結構的分析，扮演著極重要的角色，對於該判定方法的可靠性之探討有其必要。先前於章節 2.3.2 中有提及，我們的樣品在製程後有經過研磨處理，其為可能改變[111]傾斜方向及角度的主要原因，因此，本小節將討論此研磨處理對判定方法可靠性的影響程度。

首先，如圖 3.1 所列，經由理論分析預測的{220}繞射點出現的 $\phi$ 角度和實驗量測到的角度相符，其 $\phi$ 角度誤差約在正負  $10^\circ$  的範圍之內，不足以造成跨類型(需要  $60^\circ$  的 $\phi$ 角度誤差)的現象產生，因此可知我們的樣品分類方式是非常可靠的。

接著，討論實驗量測到的斜切角度(如表 3.2 中第 4 欄所列)之可靠性。

由於從基板資訊可知其斜切角度為  $2^\circ$ ，而  $\tan 2^\circ \approx 0.035$ ，且樣品的尺寸約為 0.5 cm ~ 1cm，厚度約為 0.4 mm。若實驗量測到的 off-cut 角度是由研磨所造成，則需將樣品底部磨掉 0.17 mm ~ 0.35 mm，如此一來，樣品底部會呈現嚴重厚度不均的情形，甚至產生破裂，但是由於此現象並未發生在我們的樣品上，因此可知實驗量測到的斜切角度並非由研磨所造成。另一方面，由 wafer (未經研磨處理)測量的斜切角度為  $2.15^\circ$ ，可推測儀器誤差約在  $0.15^\circ$  左右，而其他樣品所量測到的

斜切角度約在  $2^\circ$  上下，因此其不可能是由儀器量測的誤差所產生，故我們可以推論經由此方法量測到的斜切角度，確實是由基板的斜切處理所造成，而研磨處理只會使其從原本的  $2^\circ$ ，偏離至  $1.5^\circ \sim 3^\circ$  的範圍內。

再來，將討論實驗量測到的  $\phi$  角度(如表 3.2 中第 5 欄所列)之可靠性。

由圖 3.3 可知，若從[111]方向看入晶體，[001]及[220]向量分別在原點的兩側，且和[111]向量的夾角分別為  $54.73^\circ$  及  $35.26^\circ$ ，無論是經過研磨或斜切處理，其改變的角度約在  $3^\circ$  以內，都不足以使此兩個向量改變成在原點的同側。因此，如圖 3.5 (a)所示，要造成類型 1 的樣品斜切方向誤判的話，只有兩種可能的方式，其一為[111]的投影向量與  $\omega$  軸間夾角  $\phi$  的誤差達  $60^\circ$ ，樣品內部的原子鍵結狀態由類型 1 變成類型 2，然而，類型 2 的樣品經由理論預測，其{220}繞射點出現的  $\phi$  角依序為  $0^\circ$ 、 $120^\circ$  以及  $240^\circ$ ，如此一來，便會與實際在 HRXRD 量測中所得的結果不符，經由前面的討論可知，我們的樣品分類方法是可靠的，不足以造成分類錯誤，因此不可能造成此種方式的斜切方向誤判。另一種可能的誤判方式為  $\phi$  角度的誤差達  $120^\circ$ ，使斜切方向從某一鍵結的反方向跑到另一鍵結的反方向，但是從表 3.2 中所列的  $\phi$  角度可知，實驗量測到的數值皆約為  $60^\circ$  的整數倍，偏差約在預測值正負  $15^\circ$  之內，不足以產生  $120^\circ$  的誤差，而且，無論是類型 1 或類型 2 的樣品，經判定後其斜切方向[001]皆可歸納出位於某一原子鍵結的反方向，如圖 3.5 (b)所示，因此，若研磨處理的影響足以顯著地改變斜切方向並造成誤判，則統計上來說，此五片樣品所得到的量測結果將不會如此一致，必定會出現不少無法歸納的樣本。由此可知，此兩種造成斜切方向誤判的方式皆不可能出現在我們的樣品中，故實驗量測到的  $\phi$  角度以及進而反推而得的[001]斜切方向之可靠性極高。

綜合以上三部分的討論，我們確信本論文所提出來之斜切方向判定的方法是極為可靠的。



## 3.2. {220} $\phi$ 角量測

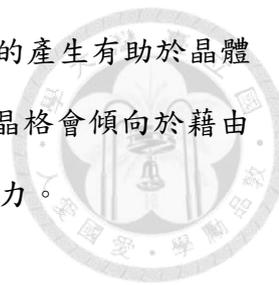
### 3.2.1. {220} $\phi$ 角量測繞射峰數目

如圖 3.3 所示，閃鋅礦結構中，[220]、[022]及[202]皆與[111]方向相夾約  $35.26^\circ$ 。故在進行{220}  $\phi$  角掃描時，會先將樣品沿(220)晶格點傾斜  $35.26^\circ$ 後，再以[111]為轉軸作順時針  $360^\circ$ 旋轉，然而，(022)及(202)繞射點的布拉格角也與(220)相同，故可以在  $360^\circ$ 掃描中同時得到(220)、(022)及(202)繞射點訊號，彼此各夾  $120^\circ$ 。當[111]方向的雙晶產生時，會使原先晶體的倒置晶格向量沿[111]方向作線對稱，產生新的倒置晶格向量，在此特性下，原先的(220)、(022)及(202)繞射點會分別在  $(\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})$ 、 $(\frac{8}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})$ 及 $(\frac{2}{3}\frac{8}{3}\frac{2}{3})$ 處產生雙晶繞射點，又此三個雙晶繞射點皆與(220)繞射點具有相同的繞射條件，因此，在原先的{220}  $360^\circ$   $\phi$  角掃描中還可以觀察到額外 3 個繞射點訊號，此額外訊號彼此各夾  $120^\circ$ ，與原始的{220}繞射點則各夾  $60^\circ$ 。

圖 3.6 為五片 GaAsSb 樣品的{220}  $\phi$  角掃描結果。從圖中可以觀察到成長溫度在  $550^\circ\text{C}$  的樣品(C1999)，只會出現正常閃鋅礦的三個{220}繞射點訊號。隨著成長溫度的逐漸降低，在原本三個{220}繞射訊號中間開始出現額外的雙晶訊號，其訊號強度隨著溫度降低而逐漸提高，在成長溫度為  $450^\circ\text{C}$  的樣品中(C1995)，其強度幾乎與原本的{220}訊號強度相當。由於在{220}  $\phi$  角掃描中出現的額外訊號是由[111]方向雙晶產生，且繞射訊號強度正比於材料中[111]方向雙晶的體積，因此我們發現在成長溫度較低的環境中會促使雙晶缺陷的產生，此現象也與參考文獻[26]的觀察結果相符。

從材料力學觀點來看，GaSb 及 GaAs 的晶格常數分別為  $6.0959\text{ \AA}$  及  $5.6532\text{ \AA}$ ，Sb 成分比例較高的樣品具有比較大的晶格常數，由表 2.1 可知成長溫度較低的 GaAsSb 樣品具有較高的 Sb 成分比例，其晶體內部所受的應力(strain)大於成長溫度較高的樣品，而大量雙晶缺陷的產生往往會在雙晶區域邊緣產生許多大面積的

晶格扭曲，造成大區塊晶格失配(disorder) [26]，而晶格失配區域的產生有助於晶體內部應力的釋放，因此，我們推測在成長溫度較低的樣品中，晶格會傾向於藉由產生大量的雙晶缺陷，來釋放因高 Sb 成分比例所帶來的內部應力。



### 3.2.2. {220}繞射點訊號寬度變化

我們在{220}  $\phi$  角掃描中，除了觀察到當樣品成長溫度改變時，雙晶繞射訊號數目會不同之外，亦發現了{220}繞射點訊號寬度有顯著變寬及不對稱的情形。然而，{220}繞射點本來就會出現在沒有雙晶存在的樣品中，因此雙晶缺陷的出現與否理當不會影響其繞射訊號，因此，為了更仔細地討論雙晶缺陷如何對 HRXRD 量測中原始繞射點的影響，我們藉由前一小節  $\phi$  角掃描中的雙晶訊號強度，將此五片不同成長溫度的樣品大致分為三類：

- 雙晶含量極高：C1995、C1996
- 雙晶含量中等：C1997、C1998
- 無雙晶含量：C1999

同時，也將每一個{220}繞射峰中心左右兩側的半高寬算出，由於{220}繞射點中心陡峭訊號是由原始晶格而來，而雙晶訊號強度普遍低於原始晶格的訊號，且隱含在繞射點訊號的左右兩側，因此我們定義此處的半高寬為中心峰值強度 0.2 倍處的訊號寬度，其結果整理於表 3.3 中。

如表 3.3 所列，C1999 這片沒有雙晶產生的樣品，其{220}繞射點訊號的寬度約只有  $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ ，並且訊號強度呈現對稱的分布；然而隨著雙晶含量些微地提高，繞射點寬度則急遽的增加至  $0.5^\circ$  左右，並呈不對稱的強度分布，如樣品 C1998；當雙晶含量逐漸增加至非常多的時候，其繞射點寬度會逐漸趨於飽和，約為  $1^\circ$  左右，如樣品 C1996 及 C1995。在此，本小節將主要探討{220}繞射點訊號變寬的成因，對於雙晶含量中等的樣品之不對稱譜形則於下一小節討論。

由於此五片樣品主要的差異在於其內部的雙晶缺陷含量不同，因此{220}繞射點訊號寬度的改變也應當起因於雙晶的出現，故我們推測當雙晶缺陷存在時，原本就應該出現的{220}繞射點訊號除了來自於原始晶體之外，也包含了部分的雙晶訊號。因為雙晶產生時會將原始晶體的倒置晶格向量以線對稱的方式產生額外的倒置晶格向量，由此可以反推出是否有因雙晶出現而產生的新倒置晶格向量與{220}繞射點向量重合的情形，此代表了在雙晶區域座標中的某一晶格平面會與原始晶體中的{220}晶格平面平行，且具有相同的晶格平面間距，因此在進行{220}繞射點訊號掃描時也會同時量測到該雙晶晶面的訊號。根據文獻[29]，我們可以用式(3.2)求出上述的雙晶晶面：

$$\begin{aligned} h' &= \frac{p(ph + 2qk + 2rl) - h(q^2 + r^2)}{p^2 + q^2 + r^2} \\ k' &= \frac{q(2ph + qk + 2rl) - k(p^2 + r^2)}{p^2 + q^2 + r^2}, \\ l' &= \frac{r(2ph + 2qk + rl) - l(p^2 + q^2)}{p^2 + q^2 + r^2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

其中， $(hkl)$ 是原始晶體的晶面， $(h'k'l')$ 是雙晶區域座標的晶面， $(pqr)$ 則是產生雙晶的鏡像平面。以(220)繞射點為例，共可以找到3組雙晶晶面與(220)平行，其中兩個分別是以 $(\bar{1}1\bar{1})$ 及 $(1\bar{1}\bar{1})$ 為鏡面所產生之一次雙晶區域中的 $(\bar{2}\bar{2}0)$ 晶面，另一個則是以(111)為鏡面產生之二次雙晶區域中的(220)晶面。而(022)及(202)繞射點經計算後也可得到類似的結果，其一次雙晶計算結果整理於表 3.4 的第二欄。

先前的研究[26]中曾觀察到，在雙晶區域邊緣往往伴隨著大面積的晶格失配，其發生在二次雙晶接觸到原始晶體，或一次雙晶區域彼此接觸時，因為接觸面兩邊晶面不同而造成原子鍵結上的扭曲與斷鍵。因此，我們推論這些晶格失配區域因為鍵結鬆散，極有可能造成雙晶區域的整體傾斜，使雙晶區域中的晶面些微偏離原本的方向，如圖 3.7 所示。此傾斜效果會使原先應該要與原始晶體訊號重合的雙晶訊號偏離原先的位置，造成{220}繞射訊號變寬，又晶格失配區域的分佈在雙晶極多的樣品中為隨機，傾斜效果並無特定方向，使譜形寬度呈對稱方式增加。

### 3.2.3. 雙晶密度中等時的{220}繞射點不對稱譜形

雙晶密度中等的樣品(如 C1997 以及 C1998)，其{220}繞射點寬度除了急遽增加之外，(022)及(202)訊號強度更呈現不對稱分布。由於不對稱性現象往往代表其背後所隱含的物理機制並非隨機發生，反而具有某種特定的偏好，同時，由前一小節可知材料內雙晶缺陷出現時，會迫使{220}繞射點訊號寬度增加，故我們推測此不對稱譜形起因於雙晶缺陷的成長，並和樣品結構有關。

接著，將 C1997 及 C1998 的{220}繞射點的寬度分布，標註在(220)平面  $360^\circ$   $\phi$  角掃描圓上，如圖 3.8 所示，此圓為  $\phi$  角掃描時，X 光波向量差  $\Delta\vec{k}$  的掃描軌跡，圓上任一點皆滿足繞射條件。從圖中可以觀察到繞射點在靠近 Z 軸(基板斜切方向)的一側會明顯變寬，反之則較窄，此顯示了繞射點訊號變寬應與基板的斜切處理有關。由於斜切處理會在基板表面形成表面台階的構造，因此我們便嘗試利用台階成長模型(step-growth model)，分析台階存在對雙晶成長過程所產生的影響，進而解釋{220}繞射點寬度的不對稱分布。

台階成長模型最早是被應用在 MOCVD 的成長技術中[30]。此模型假設薄膜成長的速率正比於能夠與新進原子產生鍵結，並將其固定在薄膜成長介面上的鍵結數目。當表面台階存在於薄膜成長介面上時，在台階邊緣可以提供與新進原子鍵結的數目有機會比台階平面上多，因此，新進原子容易在台階邊緣被捕獲，促使薄膜從台階邊緣開始成長，形成台階成長模式。此種模式的成長與否，取決於台階邊緣原子是否存在懸鍵，因而能與新進原子鍵結，故我們首先需探討(111)B GaAsSb 樣品中表面台階邊緣處的原子鍵結情形。

由圖 3.1 (a)可知，若從 $[1\bar{1}0]$ 的方向往晶體內部看進去，則其在 $[111]$ 方向上的三五族原子鍵結情形，將如圖 3.9 (a)所示，圖中的黑色及白色圓圈分別代表三族及五族原子，而紅色、紫色、黃色以及黑色鍵結分別對應圖 3.1 (a)中不同方向的原子鍵結。在此視角下， $[\bar{1}1\bar{1}]$ 及 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向的鍵結會重疊在一起，如圖中的紅色及紫

色雙鍵所示，而黃色方向的鍵結則平行於紙面，如此一來，因基板斜切而產生的表面台階在形成時共有兩種裂法，如圖中藍色虛線所標示。

對於第一種裂法而言，需要在台階邊緣拿走三族原子，其需要打斷的鍵結有三個，即紅色、紫色以及黑色鍵結，而且台階邊緣左側的五族原子在此過程中，只有一根黃色鍵結將其固定在基板上，但是卻有兩個鍵結試圖將其拉走；反觀第二種裂法，此方式需要打斷的鍵結只有黃色及黑色兩個，所需要的能量比較少，而且台階邊緣的三族原子在過程中會受到紅色及紫色鍵結影響，使其不易被黃色鍵結所拉走。因此，在台階邊緣會比較容易形成三族原子留下的結構，而且第二種裂法所需要的能量也較低，故我們推測基板在形成表面台階時，會傾向形成第二種裂法的結構，如圖 3.9 (b)所示，此種鍵結方式在基板的最外層為五族原子，符合(111)B 基板的構造，但是在台階邊緣則會存在一個三族原子，而且其具有一個懸鍵，即被打斷的原始黃色鍵結，當有新進的三族原子存在於基板表面時，台階邊緣的三族原子會先與五族原子產生鍵結，接著會比台階平面處的五族原子多提供兩個鍵結給此新進三族原子，大幅增加其在台階邊緣被捕獲的機率，所以可推論出我們的樣品在成長過程中適用前述的台階成長模型。

圖 3.10 (a)為在另一個視角下，樣品台階邊緣處的閃新礦三五族原子鍵結情形。而閃鋅礦結構的原子鍵結方向剛好也是雙晶成長之四個可能的方向，從圖中可以觀察到雙晶成長的方向除了[111]外，還有另外三個，分別為 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 及 $[1\bar{1}\bar{1}]$ ，其中[111]與 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 皆與台階邊緣垂直，而 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 及 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 則與台階邊緣不垂直。然而為了要形成雙晶結構，雙晶區域邊緣與原始晶格交界處會產生許多斷鍵。舉例來說，如圖 3.10 (b)所示，當 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向的雙晶產生時，雙晶原子為了要產生鏡像的結構，其必須與靠近台階邊緣的原始晶格中的原子斷開鍵結，因此會在此方向的左側區域(與台階邊緣交界處)產生許多斷鍵。又因為 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向和台階邊緣並非垂直，故斷鍵的分布並非對稱，而會集中在靠近台階邊緣的一側，而另一側仍為雙晶結構，不會產生斷鍵，這些新產生的斷鍵會讓此區域的晶體鍵結變鬆散，容

易使新長出來的雙晶結構整體朝該側塌陷，造成雙晶區域些微地呈現逆時鐘方向旋轉的傾斜。同理可知， $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向的雙晶區域則會呈現順時鐘方向旋轉的傾斜。另一方面，因為 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向與台階邊緣垂直，因此在該方向的左右兩側都會產生斷鍵，呈現對稱分布，造成該方向的雙晶不會傾向朝任何方向偏轉。

由此可知， $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 及 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 三種方向成長出來的雙晶分別會受到不同的傾斜影響，而表 3.4 總結了此三個方向各自會影響到的 $\{220\}$ 繞射點及其對應的傾斜效果。例如，我們可以推測 $\{220\}$ 繞射點會如何受雙晶傾斜影響而改變其訊號寬度。舉例來說，圖 3.11 (a)考慮了 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的雙晶傾斜，此雙晶產生的繞射訊號只會與 $(022)$ 以及 $(220)$ 繞射點產生重疊，並沿著逆時鐘方向些微的平移，造成該側訊號變寬；而圖 3.11 (b)為 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向的情形， $(202)$ 及 $(220)$ 繞射點則會沿著順時鐘方向變寬。圖 3.11 (c)綜合了所有雙晶對 $\{220\}$ 繞射點訊號寬度的改變結果，可觀察到繞射點在靠近與台階邊緣垂直方向的一側會變寬，而這也與實驗結果(圖 3.8)相符。此說明了當雙晶密度中等時，材料中因雙晶產生的大面積晶格失配尚未很多，表面台階主導了雙晶區域的傾斜，因此其會在雙晶成長過程中，傾向於以造成雙晶 $(\bar{2}20)$ 平面與台階邊緣平行的方式將雙晶些微傾斜，並使其繞射點訊號朝著與台階邊緣垂直的一側偏移，形成不對稱變寬的譜形。然而隨著雙晶密度增加，除了雙晶區域與其他雙晶區域之外，二次雙晶也開始出現並與原始晶體頻繁接觸，交界處產生的大面積晶格失配便劇烈增加，其也會開始隨機的傾斜雙晶區域。當雙晶密度很高時，由晶格失配所產生的傾斜便會成為主導的角色，使表面台階的傾斜效應不再明顯，造成 $\{220\}$ 繞射點訊號強度的寬度呈現對稱的形狀，與前一小節末所推論的狀況相符。

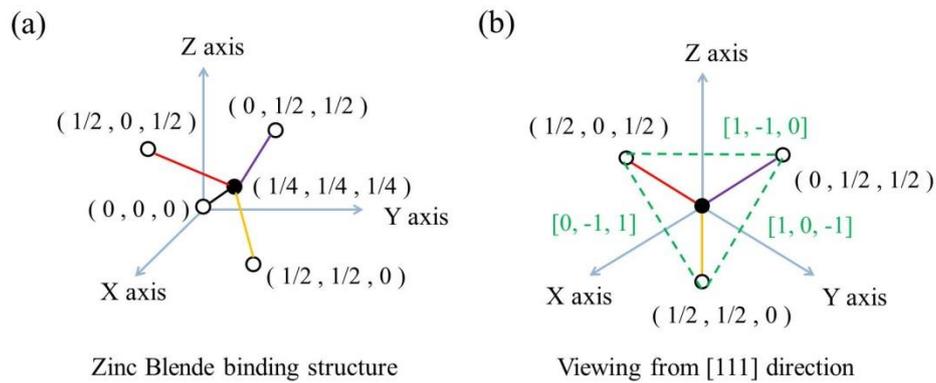


圖 3.1 (a) 為閃鋅礦晶體內三五族原子的鍵結方式及原子座標。途中黑色及白色圓圈分別代表三族及五族原子，黑色、紅色、紫色及黃色線條分別代表四個不同的原子鍵結，其方向分別為 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 以及 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 。(b) 為從 $[111]$ 方向看向座標原點的原子及鍵結分布情形。圖中綠色虛線的方向為 $\langle 1-10 \rangle$ ，剛好是閃鋅礦晶體易裂面的法線向量，因此晶體在斷裂時會沿著與其垂直的方向(即與原子鍵結平行的方向)裂開。

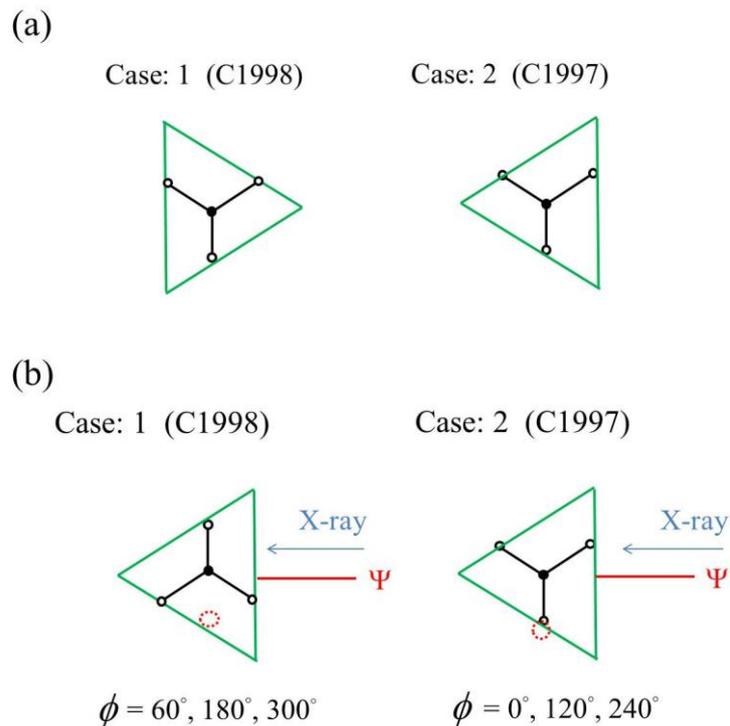


圖 3.2 (a) 為樣品沿著晶體易裂面斷裂的兩種裂法。圖中黑色線條代表晶體內部三五族原子的鍵結，此兩種裂法所產生的樣品稜邊皆須與原子鍵結方向平行，故其稜邊夾角為 $60^\circ$ 或 $120^\circ$ 。(b) 為此兩類樣品在 XRD  $\phi$  角掃描時所顯現的差異。此兩類樣品出現 $\{220\}$ 繞射訊號的 $\phi$  角度會不同。

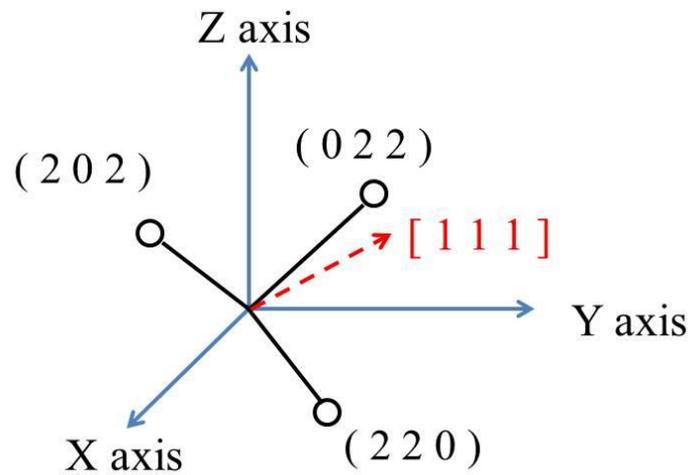


圖 3.3 閃鋅礦結構的{220}繞射點與[111]方向的相對位置。根據對稱性可知，三個{220}繞射點與[111]方向間的夾角皆相同，約為  $35.26^\circ$ ，若以[111]方向為轉軸，此系統有  $120^\circ$  旋轉對稱。

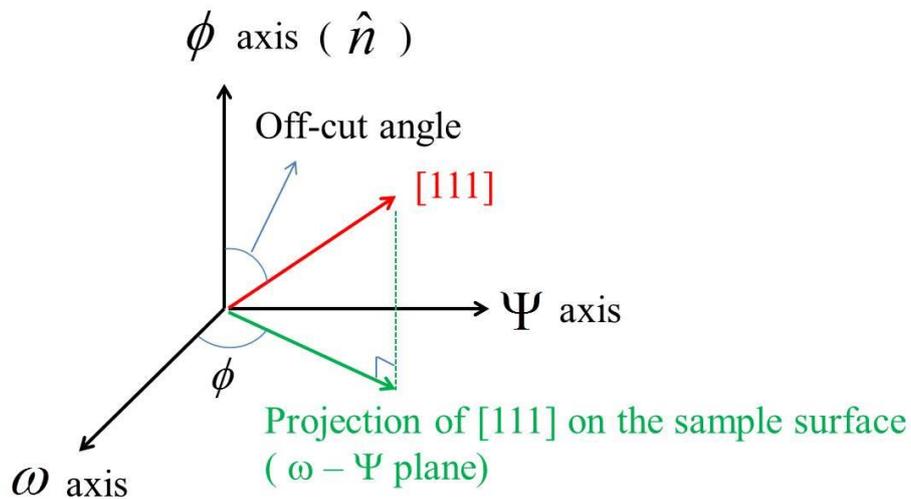


圖 3.4 由載台的三個轉軸： $\omega$ 、 $\phi$  以及  $\Psi$  所定義出的坐標系統。圖中紅色向量為樣品 C1995 的 [111] 晶面方向，其與  $\phi$  軸夾角即為斜切角度。綠色箭頭為 [111] 晶面方向投影在  $\omega - \Psi$  平面上的向量，其與  $\omega$  軸間的夾角定義為  $\phi$  角，可藉由此角度來判斷出晶體 [001] 方向的位置。

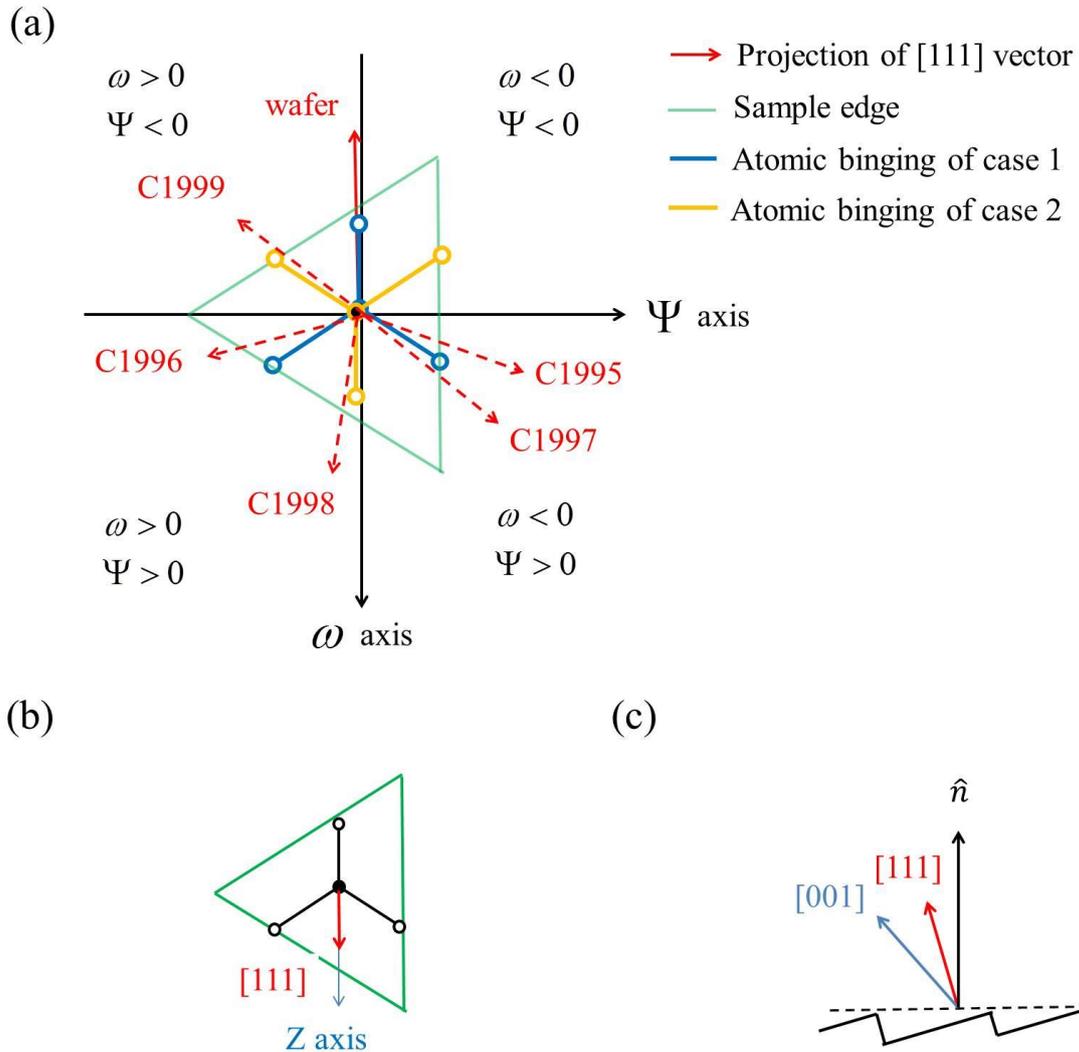


圖 3.5 (a) 為五片樣品及 wafer 的 [111] 向量投影在  $\omega - \Psi$  平面上的分布。藍色線條代表類型 1 的樣品中三五族原子的鍵結方向，黃色線條則為類型 2 樣品中的鍵結方向。(b) 為從(a)圖中歸納出的現象，其顯示無論是類型 1 或類型 2 的樣品，其投影向量皆在某一原子鍵結的反向位置。(c) 由斜切處理所產生的基板表面台階示意圖。樣品中的台階會朝著與 [001] 相反的方向降階(Terracing down)。

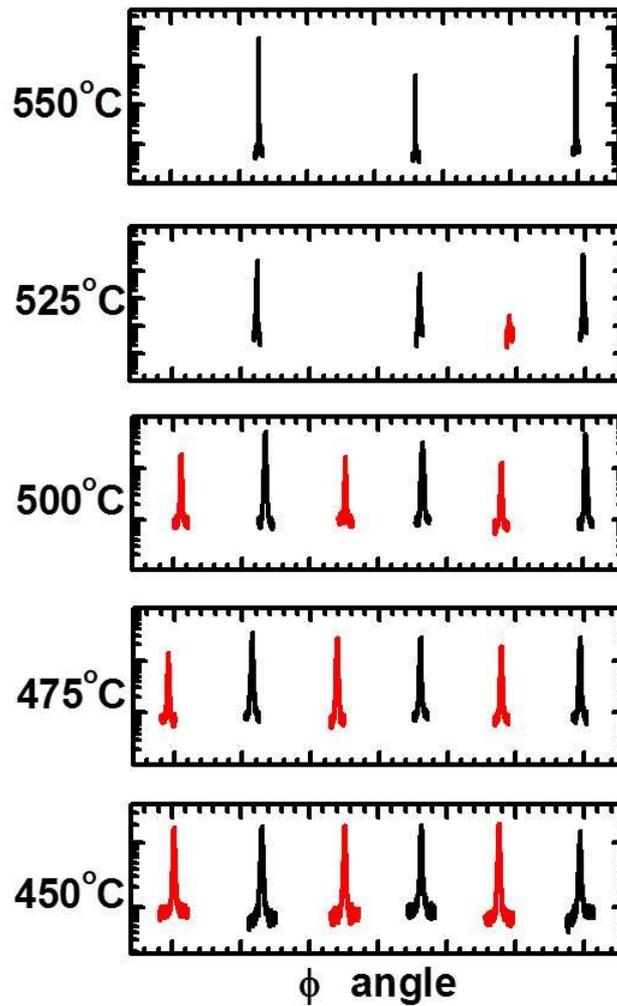


圖 3.6 五片 GaAsSb 樣品的(220)  $\phi$  角掃描結果。黑色訊號為原始的三個{220}繞射點，紅色則為其在[111]方向生成雙晶後所產生的額外繞射訊號。可觀察到在成長溫度為 550 °C 的樣品，並無雙晶訊號；隨著成長溫度降低，雙晶繞射訊號數目及強度則皆會增加，在 450 °C 時，其訊號強度幾乎與原始{220}繞射點相當，顯示該樣品內部雙晶含量極高。

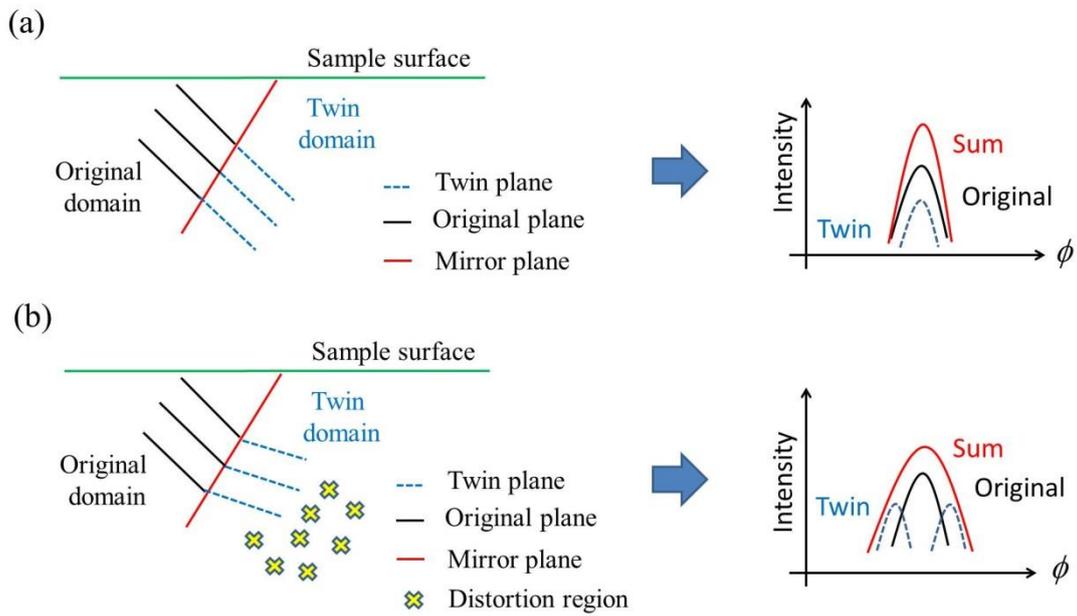


圖 3.7  $\{220\}$  繞射點訊號寬度因雙晶區域傾斜而變寬的示意圖。(a) 為理想情況下，雙晶區域特定的晶面會和原始晶體中對應的鏡面完全平行，其產生的  $\phi$  角掃描繞射訊號會完全重疊。(b) 為考慮雙晶區域邊緣大面積的晶格失配缺陷的影響。

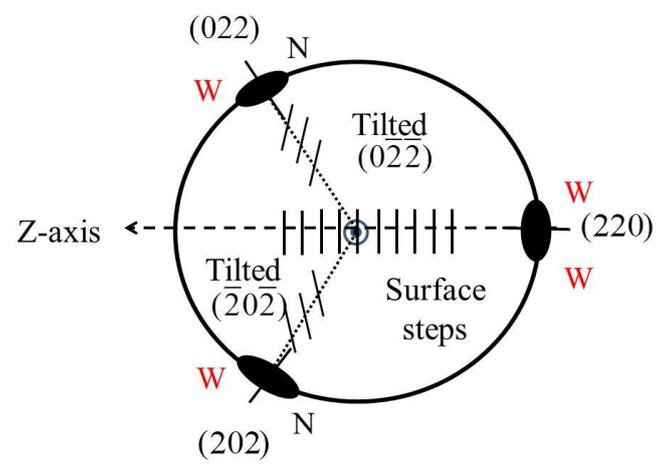


圖 3.8 C1997 及 C1998 的(220)平面  $360^\circ \phi$  角掃描圖。N 代表的是繞射點寬度較窄的那一側，W 代表的則是較寬的那一側。因基板斜切而造成的表面台階亦標示於圖中。

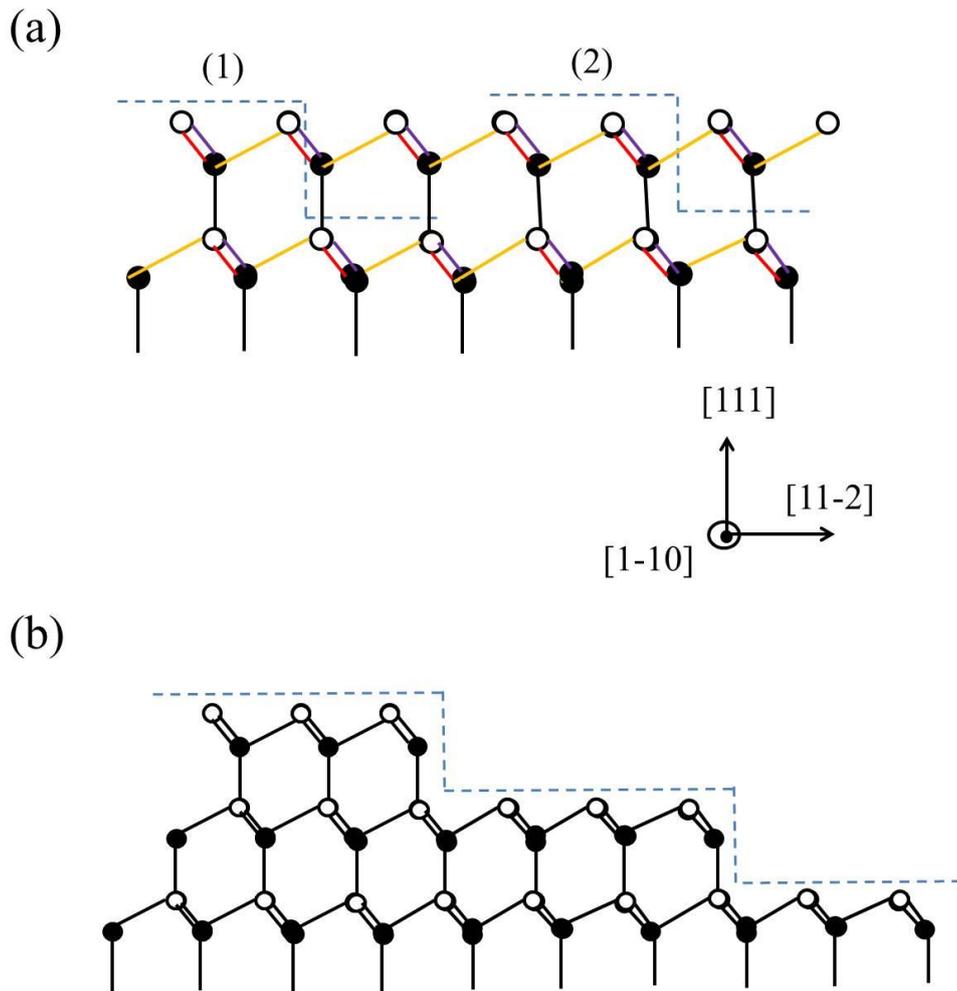
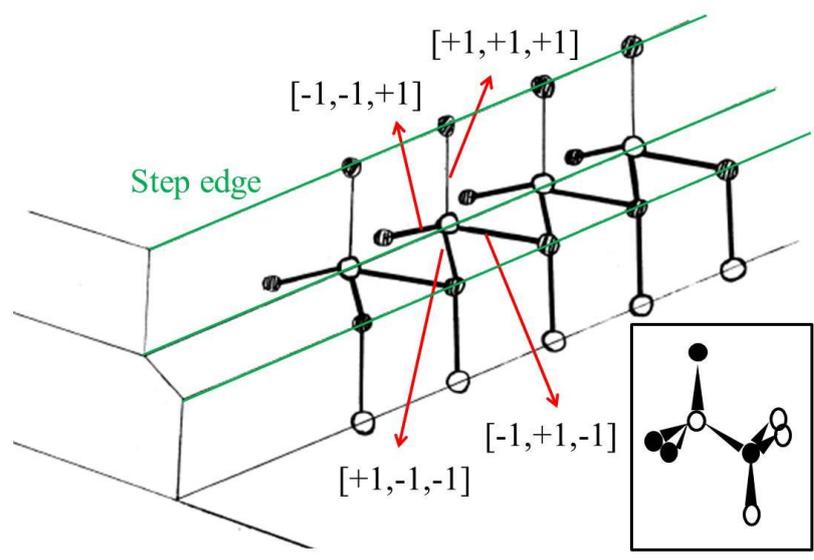


圖 3.9 (a) 從 $[1\bar{1}0]$ 的方向往晶體內部看進去時， $[111]$ 成長方向上的閃鋅礦原子鍵結方式。黑色及白色圓圈分別代表三族及五族原子，而不同顏色代表不同方向的鍵結。當表面台階形成時有兩種可能的裂法，如圖中藍色虛線所示。(b) 為我們推測而得的基板表面台階邊緣的原子鍵結方式。



(a)



(b)

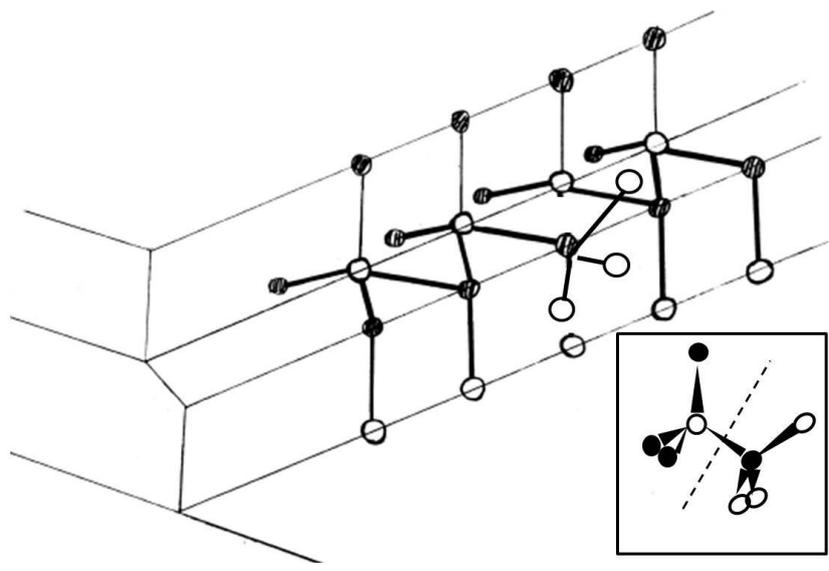


圖 3.10 (a) 未出現雙晶時，台階附近的三五族原子鍵結情形。右下角的插圖為沿著 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的原子排列方式。 (b) 當 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向雙晶產生時，台階附近的原子鍵結情形。右下角插圖為雙晶產生時的原子鍵結鏡像結構，圖中的虛線代表 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的鏡像平面。

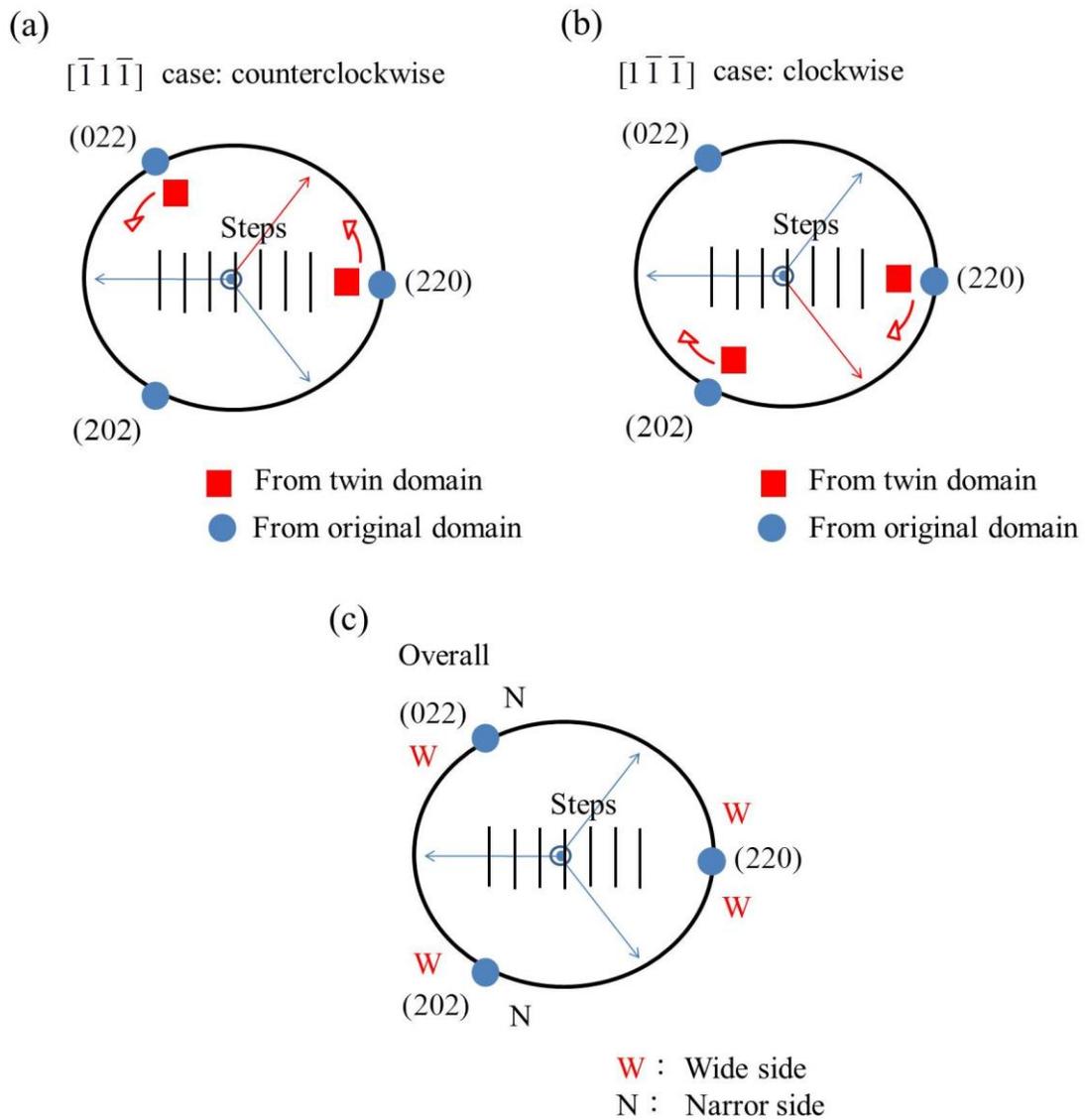


圖 3.11 雙晶區域偏斜對 $\{220\}$ 繞射點的影響。(a)和(b)分別表示 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 及 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向雙晶對各繞射點的偏移情形。(c)為綜合三個方向雙晶影響後的 $\{220\}$ 繞射點偏移，以及譜形不對稱變寬的現象。

表 3.1 五片 GaAsSb 樣品及 wafer 的 HRXRD (220)  $\phi$  角掃描中，{220} 繞射點出現的角度，以及其所對應的樣品分類。

樣品編號	{220} 繞射點的 $\phi$ 角度	樣品分類
wafer	110°、235°、352°	類型 2
C1999	58°、176°、303°	類型 1
C1998	62°、179°、298°	類型 1
C1997	4°、128°、244°	類型 2
C1996	5°、125°、240°	類型 2
C1995	5°、135°、249°	類型 2

表 3.2 五片 GaAsSb 樣品及 wafer 在進行 HRXRD 量測前校正的  $\Psi$  以及  $\omega$  角度，分別列於第 2 及第 3 欄。第 4 以及第 5 欄所列的角度為根據圖 3.4 定義的座標系統所計算出來的 off-cut 以及  $\phi$  角度。

樣品編號	$\Psi$ 角度	$\omega$ 角度	Off-cut 角度	$\phi$ 角度
wafer	-2.15°	0.134°	2.15°	183.56°
C1999	-1.45°	2.072°	2.53°	235.00°
C1998	1.61°	0.392°	1.66°	-13.68°
C1997	1.05°	-1.377°	1.73°	52.67°
C1996	0.33°	1.734°	1.77°	-79.22°
C1995	1.27°	-2.756°	3.03°	65.25°

表 3.3  $\phi$  掃描中(220)、(022)及(202)繞射點譜形的寬度。斜線左側數值為尖峰低 $\phi$ 角一側的寬度，右側則為高 $\phi$ 角一側的寬度。譜形的不對稱現象發生在 C1997 及 C1998 樣品中的(022)及(202)繞射點。

繞射點	$\phi$ 掃描中的繞射點寬度				
	C1995	C1996	C1997	C1998	C1999
(220)	1.2° / 1.2°	1.0° / 1.0°	1.3° / 1.2°	0.5° / 0.5°	0.1° / 0.2°
(022)	1.5° / 1.1°	1.1° / 1.0°	0.7° / 1.2°	0.2° / 0.5°	0.1° / 0.2°
(202)	1.2° / 1.1°	1.2° / 0.9°	1.2° / 0.6°	0.4° / 0.2°	0.1° / 0.1°

表 3.4 三個方向的雙晶區域偏轉對 $\phi$ 角掃描中的三個原始晶體{220}繞射點之影響。

繞射點	雙晶平面 / 雙晶產生方向	繞射點偏轉方向
(220)	$(\bar{2}\bar{2}0) / [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	逆時針
	$(\bar{2}\bar{2}0) / [1\bar{1}\bar{1}]$	順時針
(022)	$(\bar{2}0\bar{2}) / [1\bar{1}\bar{1}]$	順時針
	$(\bar{2}0\bar{2}) / [\bar{1}\bar{1}1]$	不偏轉
(202)	$(0\bar{2}\bar{2}) / [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	逆時針
	$(0\bar{2}\bar{2}) / [\bar{1}\bar{1}1]$	不偏轉



## 4. 結論

本論文藉由 HRXRD 量測提出一套完整的方法，可以用來重新判定基板斜切的方向。此外，也利用了(220)  $\phi$  角掃描探討銻砷化鎳材料內部雙晶缺陷的成長與結構特性。

在基板斜切方向判定的部分，由於成長在(111)B 砷化鎳上的銻砷化鎳樣品，在斷裂時會沿著(1-10)面裂開，而根據裂法的不同可將樣品分為兩類，在 HRXRD  $\phi$  角掃描量測中，此兩類的{220}繞射點會出現在不同位置，分別為 $\phi = 60^\circ$ 、 $180^\circ$ 和 $300^\circ$ ，以及 $\phi = 0^\circ$ 、 $120^\circ$ 和 $240^\circ$ ，可依此特性將樣品分類。另外，由於樣品基板有經過朝[001]方向 $2^\circ$ 的斜切處理，其樣品表面法線向量並非[111]，在進行 HRXRD 量測前須先對其進行校正，可藉此來反推樣品平放時的[111]方向，並求出在製程中遺失的斜切方向[001]。我們發現所有樣品的[111]方向投影在樣品表面時，會剛好位在某一三五族原子鍵結的反方向，並藉此推測出基板經斜切處理後產生的表面台階，其會朝[001]的反方向降階。最後，我們討論了此判定方法的可靠性，確定此方法量測到的斜切角度即是基板斜切所造成，並發現儀器測量誤差大約 $0.15^\circ$ ，研磨處理會使量測到的斜切角度從原先的 $2^\circ$ 改變至 $1.5^\circ \sim 3^\circ$ 的範圍內。

在雙晶缺陷探討的部分，我們在(220)  $\phi$  角掃描中觀察到隨著樣品成長溫度降低，雙晶繞射訊號的數目與強度皆會顯著增加，此顯示在低成長溫度環境下，銻砷化鎳傾向於藉由產生雙晶缺陷，來釋放材料中因高 Sb 成分比例所帶來的應力。此外，也發現雙晶缺陷的出現，會使原始閃鋅礦晶體的{220}繞射點訊號寬度顯著增加並造成譜形改變，我們推論原始{220}繞射點訊號中除了原始晶體的訊號外，也包含了雙晶區域特定晶面繞射的訊號，並認為雙晶受區域邊緣缺陷的影響而傾斜，使其訊號偏離原先重疊的原始晶體訊號，此為{220}繞射點譜形改變的主因。

藉由(220)  $\phi$  角掃描中雙晶訊號與原始{220}繞射訊號的強度比，我們定性地討論了雙晶缺陷含量與{220}繞射點譜形的關係。當雙晶缺陷含量適中時，如樣品

C1997 以及 C1998，{220}繞射點訊號在靠近與表面台階邊緣垂直的一側會顯著變寬，形成不對稱的譜形，我們利用台階成長模型來解釋此一現象，並發現表面台階的存在，會使沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 以及 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向成長的雙晶區域朝靠近表面台階的一側傾斜，造成(202)以及(022)繞射點訊號的不對稱譜形分布。然而，表面台階的傾斜效果只在雙晶含量適中時較為明顯，在雙晶含量極多的樣品中，此不對稱現象便會消失，我們推測隨著雙晶含量增加，因雙晶區域邊緣彼此接觸或與原始晶體接觸而產生的大面積晶格失配缺陷，會顯著的對雙晶區域產生傾斜，在此雙晶含量區間內扮演主導角色，又因此晶格失配缺陷在材料內為隨機分布，故會使{220}繞射點訊號的譜形呈現對稱形狀。

## 5. 參考資料



- [1] M. B. Thomas, W. M. Coderre, and J. C. Woolley, "Energy gap variation in  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  alloys," *Phys. Status Solidi A* **2**, K141 (1970).
- [2] F. Quochi, J. E. Cunningham, M. Dinu, and J. Shah, "Room temperature operation of  $\text{GaAsSb}/\text{GaAs}$  VCSELs at  $1.29\mu\text{m}$ ," *Electron. Lett.* **36**, 2075 (2000).
- [3] O. Blum and J. F. Klem, "Characteristics of  $\text{GaAsSb}$  single-quantum-well-lasers emitting near  $1.3\mu\text{m}$ ," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **12**, 771 (2000).
- [4] T. Anan, M. Yamada, K. Nishi, K. Kurihara, K. Tokutome, A. Kamei, *et al.*, "Continuous-wave operation of  $1.3\mu\text{m}$   $\text{GaAsSb}/\text{GaAs}$  VCSELs," *Electron. Lett.* **37**, 566 (2001).
- [5] F. Quochi, D. C. Kilper, J. E. Cunningham, M. Dinu, and J. Shah, "Continuous-wave operation of a  $1.3\mu\text{m}$   $\text{GaAsSb-GaAs}$  quantum-well vertical-cavity surface-emitting laser at room temperature," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **13**, 921 (2001).
- [6] P. W. Liu, M. H. Lee, H. H. Lin, and J. R. Chen, "Low-threshold current  $\text{GaAsSb}/\text{GaAs}$  quantum well lasers grown by solid source molecular beam epitaxy," *Electron. Lett.* **38**, 1354 (2002).
- [7] P. W. Liu, G. H. Liao, and H. H. Lin, " $1.3\mu\text{m}$   $\text{GaAs}/\text{GaAsSb}$  quantum well lasers grown by solid source molecular beam epitaxy," *Electron. Lett.* **40**, 177 (2004).
- [8] M. Peter, N. Herres, F. Fuchs, K. Winkler, K. H. Bachem, and J. Wagner, "Band gaps and band offsets in strained  $\text{GaAsSb}$  on  $\text{InP}$  grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.* **74**, 410 (1999).
- [9] M. W. Dvorak, C. R. Bolognesi, O. J. Pitts, and S. P. Watkins, "300 GHz  $\text{InP}/\text{GaAsSb}/\text{InP}$  double HBTs with high current capability and  $\text{BV}_{\text{CEO}} \geq 6\text{V}$ ," *IEEE Electron Device Lett.* **22**, 361 (2001).
- [10] H. G. Liu, N. Tao, S. P. Watkins, and C. R. Bolognesi, "Extraction of the average collector velocity in high-speed "type-II"  $\text{InP-GaAsSb-InP}$  DHBTs," *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 769 (2004).
- [11] D. L. Smith, "Strain-generated electric field in  $[111]$  growth axis strained-layer superlattice," *Solid State Commun.* **57**, 919 (1986).
- [12] E. A. Caridi, T. Y. Chang, K. W. Goossen, and L. F. Eastman, "Direct demonstration of a misfit strain-generated electric field in a  $[111]$  growth axis zinc-blende heterostructure," *Appl. Phys. Lett.* **56**, 659 (1990).
- [13] K. W. Goossen, E. A. Caridi, T. Y. Chang, J. B. Stark, D. A. B. Miller, and R. A.

- Morgan, "Observation of room-temperature blue shift and bistability in a strained InGaAs-GaAs <111> self-electro-optic effect device," *Appl. Phys. Lett.* **56**, 715 (1990).
- [14] B. W. Kim, J. H. Yoo, and Soo Hyung Kim, "An improved calculation model for analysis of [111] InGaAs/GaAs strained piezoelectric superlattices," *ETRI Journal* **21**, 65 (1999).
- [15] A. Chin, P. Martin, P. Ho, J. Ballingall, T. H. Yu, and J. Mazurowski, "High quality (111)B GaAs, AlGaAs, AlGaAs/GaAs modulation doped heterostructures and a GaAs/InGaAs/GaAs quantum well," *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1899 (1991).
- [16] R. J. Fischer, and D. Vakhshoori, "Low threshold (111)B GaAs quantum well lasers and applications to coherent blue-green sources," *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 986 (1992).
- [17] A. S. Pabla, J. L. Sanchez-Rojas, J. Woodhead, R. Grey, J. P. R. David, G. J. Rees, *et al.*, "Tailoring of internal fields in InGaAs/GaAs multiwell structures grown on (111)B GaAs," *Appl. Phys. Lett.* **63**, 752 (1993).
- [18] S. S. Lu, and C. L. Huang, "Piezoelectric field effect transistor (PEFET) using In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As/Al<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>As/In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As/GaAs strained layer structure on (111)B GaAs substrate," *Electron. Lett.* **30**, 823 (1994).
- [19] Y. R. Chen, L. C. Chou, Y. J. Yang, and H. H. Lin, "Orientation-dependent phase separation of GaAsSb epilayers grown by gas-source molecular-beam epitaxy," *Thin Solid Films* **520**, 4486 (2012).
- [20] G. B. Stringfellow, "Miscibility gap and spinodal decomposition in III/V quaternary alloys of the type A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>C<sub>1-x-y</sub>D," *J. Appl. Phys.* **54**, 404 (1983).
- [21] M. F. Graton, R. G. Goodchild, L. Y. Juravel, and J. Woolley, "Miscibility gap in the GaAs<sub>y</sub>Sb<sub>1-y</sub> system," *J. Electron. Mater.* **8**, 25 (1979).
- [22] R. E. Nahory, M. A. Pollack, J. C. de Winter, and K. M. Williams, "Growth and properties of liquid phase epitaxial GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>," *J. Appl. Phys.* **48**, 1607 (1977).
- [23] K. C. Rajkumar, P. Chen., and A. Madhukar, "A transmission electron microscope study of twin structure in GaAs/GaAs (111)B grown via molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.* **69**, 2219 (1991).
- [24] J. Nakamura, T. Mishima, M. H. Masui, M. Sawayanagi, S. P. Cho, M. Nishizawa, *et al.*, "Chemical binding features for faultily stacked interfaces of GaAs{111}," *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2426 (1998).
- [25] Y. Park, M. J. Cich, R. Zhao, P. Specht, and E. R. Weber, "Analysis of twin defects in GaAs (111)B molecular beam epitaxy growth," *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1566 (2000).
- [26] Y. R. Chen, L. C. Chou, Y. J. Yang, and H. H. Lin, "Twinning in GaAsSb grown

- on (111)B GaAs by molecular beam epitaxy,” J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 035306 (2013).
- [27] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 8<sup>th</sup> ed. (Wiley, U.S. 2004), Chap. 1.
- [28] 林奕亨, “以 X 光繞射儀研究(111)銻砷化鎵內的相分離與雙晶缺陷”, 國立台灣大學電子工程學研究所 (2014).
- [29] P. B. Hirsch, *et al.*: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2<sup>nd</sup> ed. (Butterworths, U.K. 1977).
- [30] G. B. Stringfellow: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, 2<sup>nd</sup> ed. (Academic Press, U.S. 1999), Chap. 3.