

# 电子束诱导非晶 GaAs 晶化的形核与长大 \*

李志成 刘路 贺连龙 徐永波

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 利用高分辨电子显微镜对电子束辐照诱发非晶 GaAs 晶化过程现象进行了原位观察. 结果表明, 具有几个原子大小的原子簇在辐照初期产生, 并作为晶化的核心在随后的辐照过程中不断长大; 大部分结晶晶粒保持相同的晶体取向, 其余少量不同取向的晶粒也与前者保持孪晶关系. 电子束辐照诱发非晶 GaAs 晶化的速率与电子束流密度有关; 电子束辐照非晶 GaAs 结晶不是电子束诱发材料温度升高的结果, 而与电子能量有关. 本文对辐照晶化的机制和结晶过程进行了讨论.

**关键词** 非晶 GaAs, 电子束辐照, 结晶, 原位观察

中图分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-013-04

## ELECTRON-BEAM INDUCED NUCLEATION AND GROWTH IN AMORPHOUS GaAs

LI Zhicheng, LIU Lu, HE Lianlong XU Yongbo

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LI Zhicheng, Tel: (024)23971833, Fax: (024)23891320, E-mail: zhchli@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59971059) and National Key

Basic Research and Development Programme of China (G19990650)

Manuscript received 2002-03-28, in revised form 2002-07-01

**ABSTRACT** *In situ* observation of electron-beam-irradiation induced crystallization in amorphous GaAs has been performed using high-resolution electron microscopy. The results show that clusters with the size of several atoms formed during the initial irradiation, and crystallization occurred along the clusters. Most of the crystallized grains have the same crystallographic orientation, and the others are twinning with the former. The crystallization rate is closely related to the electron-beam current. The crystallization is contributed to the electron energy rather than the temperature increase induced by electron beam. The mechanism and model for the crystallization induced by irradiation have been discussed.

**KEY WORDS** amorphous GaAs, electron-beam irradiation, crystallization, *in situ* observation

电子辐照诱导非晶体(金属、合金或半导体)的晶化现象具有很大的开发潜力和应用前景,如在半导体材料制作,特别是超大集成技术中辐照非晶层外延结晶技术的应用.在半导体的辐照研究中,研究常集中在 Si 的覆盖非晶层上<sup>[1-5]</sup>,而关于电子辐照下非晶材料中形核与长大过程原位研究的报道很少.

电子辐照诱导非晶晶化(包括外延生长和形核与长大)的可能机制主要有以下几种:弹性交互作用促进缺陷的运动<sup>[1-4]</sup>;电子束加热诱发<sup>[6]</sup>;弹性碰撞驱动机制<sup>[1]</sup>.

Jenčić 等<sup>[7,8]</sup>在对 S, Ge, GaP 和 GaAs 的辐照研究中发现外延生长可以在低能电子下产生,由此提出结晶是非弹性过程或离子化过程(包括键的断开与重组).总之,对电子辐照晶化的机制尚未形成一致的看法.本文利用高分辨电子显微镜(HREM)对电子辐照非晶 GaAs 晶化过程进行了原位观察,并对电子辐照诱导非晶晶化的机理作了分析.

### 1 实验方法

实验选用 [110] 取向的 GaAs 单晶,非晶区可通过压痕诱导材料非晶化方法获得<sup>[9,10]</sup>.制备过程如下:在 1 mm 厚的 GaAs 单晶片上,用超声切割机切取直径为 3 mm 的圆片;然后进行机械磨平、抛光,利用 Vickers 压头在抛光面上制取压痕.接着从无压痕面进行机械减薄至约 50  $\mu\text{m}$  厚,并用挖坑仪挖去厚度约为 30  $\mu\text{m}$ ;再用

\* 国家自然科学基金 59971059 和国家重点基础研究发展规划 G19990650 资助项目

收到初稿日期: 2002-03-28, 收到修改稿日期: 2002-07-01

作者简介: 李志成, 男, 1969 年生, 博士生

离子减薄的方法制取电镜观察样品. 利用高分辨电子显微技术记录辐照晶化过程. 实验在 JEM2010 高分辨电子显微镜中进行, 加速电压为 200 kV, 辐照时电子束流密度为  $94 \times 10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup>.

## 2 实验结果

图 1a 为电子束辐照前非晶区 TEM 暗场像及箭头所指区域的电子衍射谱 (SAED). SAED 为具有一定漫散程度的环, 说明该区域为非晶结构. 研究辐照诱导非晶晶化时, 对箭头所指区域进行 HREM 原位观察. 完全辐照后的 TEM 暗场观察 ( $g=111$ ) 表明非晶区的均匀衬度已经转变为多晶结构的衬度 (图 1b). 从辐照区域的 SAED 中可以看出以下结果: 辐照后的大多数晶体与基体基本保持相同的晶体取向, 即  $[110]$  取向; 沿两个  $\langle 111 \rangle$  方向的  $1/3$  位置上出现了多余的孪晶斑点 (强度很弱的斑点), 说明辐照结晶过程中有生长孪晶产生; SAED 中也存在少量非孪晶特征的斑点表明有少量与基体取向差别较大的结晶晶粒存在.

图 2a 是辐照前非晶区的 HREM 像, 是典型的非晶结构. 辐照 35 min 时, 非晶区中出现了许多由几个原子组成的有序原子簇. 随着辐照时间的增加, 纳米晶粒沿着原子簇形核生成. 图 2b 为辐照 55 min 时得到的 HREM 像, 可以看到非晶区中出现类似晶核的许多原子簇和纳米晶粒. 辐照时间为 80 min 时, 新的纳米晶粒形成, 原有纳米晶粒继续长大. 形成的晶粒与晶粒之间通常以孪晶的形式连接 (图 2c). 辐照 115 min 时, 纳米晶粒已经长大, 并且吞并孪晶界而进一步长大, 结果是结晶晶粒基本上与

基体保持相同的取向、并趋于长成单晶形式, 少量取向不同的晶粒也多以孪晶方式存在 (图 2d).

## 3 分析与讨论

人们通常认为电子束辐照可能诱发材料温度升高而导致非晶晶化, 但由于实验环境的限制, 至今尚没有一种能够直接测量电子束导致样品温度增加具体值的方法. Fisher<sup>[11]</sup> 和 Liu 等<sup>[6]</sup> 先后对电子束引发试样温度增加提出了不同的计算模型. Liu 等对电子束辐照 Fe<sub>78</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>10</sub> 的温度升高计算结果为 830 K, 此值与材料的再结晶温度 (813 K) 非常接近, 由此认为辐照诱导非晶晶化是电子束引发材料温度升高的结果. 但是, 许多研究结果表明辐照晶化可以在极低的温度环境中发生, 比如, 在 30 K 时辐照非晶 Si 和非晶 GaAs 也可发生晶化<sup>[8]</sup>, 液氮温度下非晶 LaPO<sub>4</sub> 和 ScPO<sub>4</sub> 也可发生辐照晶化<sup>[11]</sup>. 所以, 电子束引发材料温度升高导致辐照晶化的模型很难得到推广应用. 相反, Fisher 提出的模型被广泛地采用. 根据 Fisher 模型, 电子束作用 GaAs 时的最大温度升高为 7 K. Jencič 等<sup>[8]</sup> 和 Meldrum 等<sup>[12]</sup> 认为实际的温度变化比计算值还要低.

同时, 实验结果表明, 通过加热方法使 GaAs 非晶材料结晶化, 温度至少不低于 573 K. 这种由于电子辐照引起的温度变化只有几度, 是完全不可能诱发非晶材料晶化. 本实验对电子束辐照诱发非晶 GaAs 结晶原位观察结果表明, 并非在任何条件下的电子辐照均可发生晶化现象. 当电子束流量小于  $50 \times 10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup> 后, 辐照几乎不能引起非晶 GaAs 晶化. 这说明高电子束流量是辐照 GaAs 非晶晶化主要因素之一. 所以, 电子束辐照非晶 GaAs 的

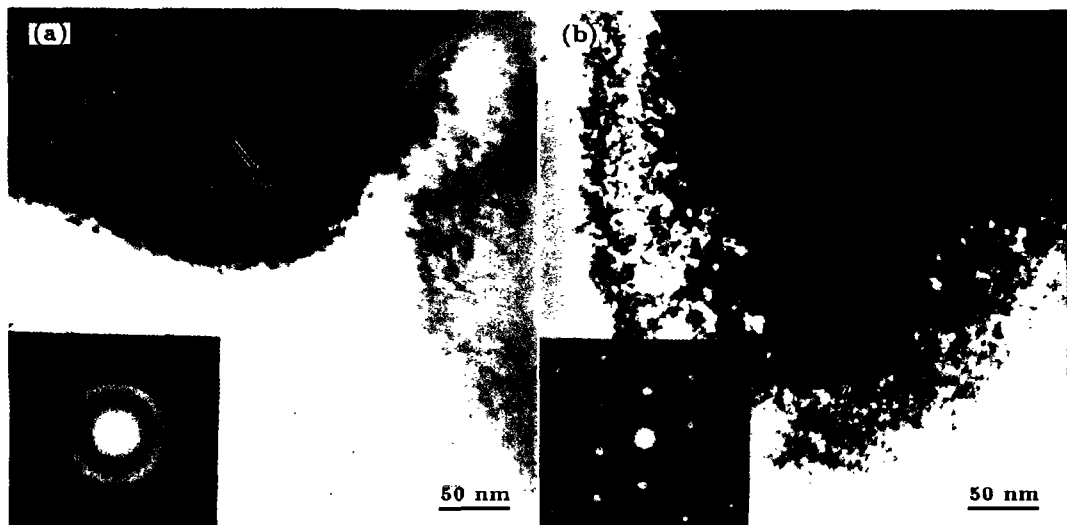


图 1 GaAs 非晶区电子束辐照前后 TEM 观察

Fig.1 TEM observation of the indentation induced amorphous area (pointed out by arrow) in (110) GaAs before (a) and after (b) electron-beam irradiation (most crystallized GaAs grains having the same orientation as the matrix, and the weakened spots showing some of crystallized grains having twinning relationship with each other, and random orientations)

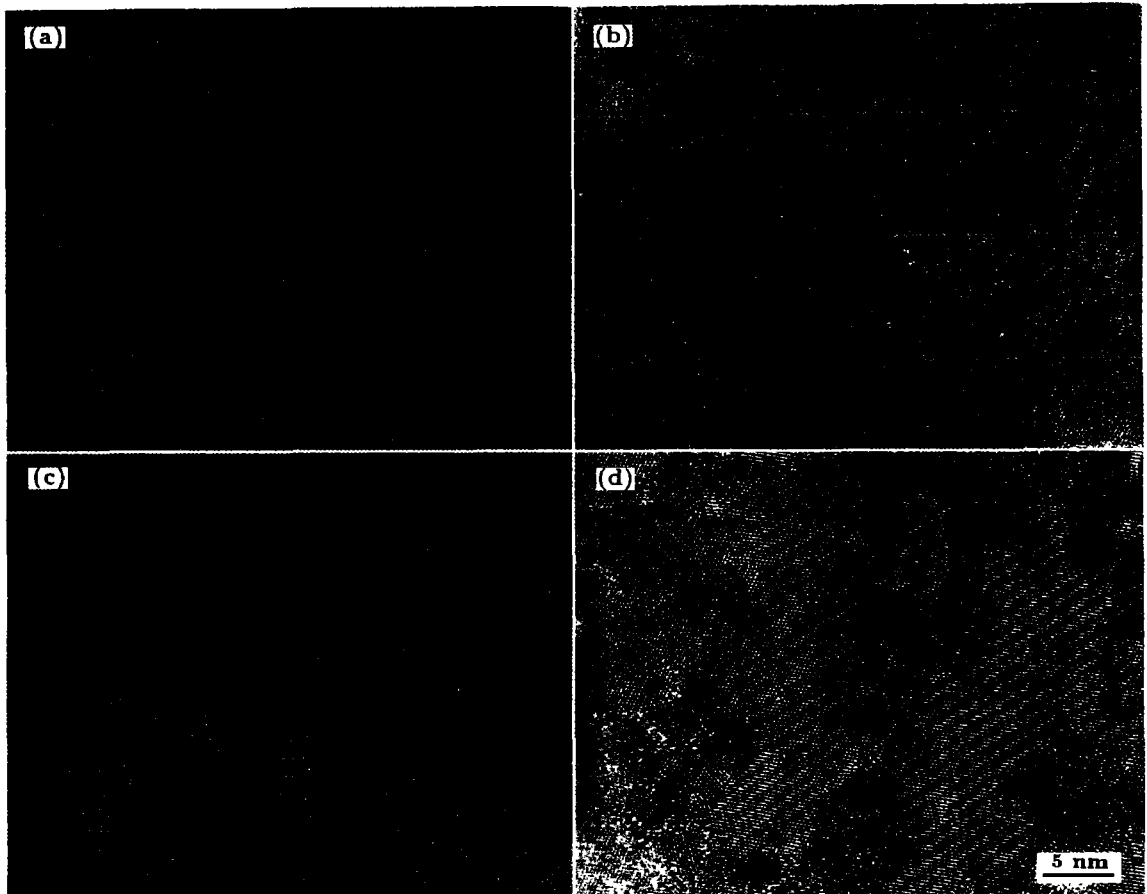


图 2 经不同辐照时间的 HREM 观察结果

Fig.2 HREM images of the irradiated region recorded for various irradiation times

(a) before irradiation (b) 55 min, nanocrystalline grains appearing

(c) 80 min, grains growing (d) 115 min, grains farther growing and growth twinning appearing

晶化过程与电子束引起的温度升高没有多大关系，而与电子束流量密切相关。

在低能电子 ( $<100$  keV) 辐照中, Spaen 和 Turnbull<sup>[13]</sup> 认为主要以非弹性能量损失机制促使非晶晶化、生长; 在高能电子 ( $100 \text{ keV} < E_e < \text{原子位移门阈值}$ ) 辐照时, Jenčić 等<sup>[8]</sup> 提出辐照晶化的离子化过程, 即电子能够向非晶 / 晶体界面 (a/c 界面) 传递足够的弹性能而促使界面原子或缺陷的运动与重组. 电子束一方面能够诱发晶体材料中点缺陷生成, 另一方面又促使 a/c 界面的晶体生长. 虽然促使生长的机理尚不很清楚, 但缺陷扩散到 a/c 界面时将产生悬挂键或弯曲位置. 缺陷向非晶区的移动, 即相当于原子向晶体区攀移, 最终达到晶体的生长.

Sutton 等<sup>[14]</sup> 利用时间分辨 X 射线衍射发现了结晶过程中的瞬时晶化迹象, 从而提出在晶化过程中, 非晶首先转变为体现弱有序晶体结构的先兆晶体 (precursor), 然后这种先兆晶体转变为有序晶体. 这种先兆晶体可能与本文观察的原子簇类似. 根据实验观察可以认为非晶

的晶化过程存在以下两个过程: 有序原子簇在非晶区域中的形成和晶体的形核与长大.

参照 Lu 和 Wang<sup>[15]</sup> 提出的晶化模型, 图 3 给出了这种晶体形核与长大过程的示意图. 晶化过程中涉及两种方式, 即原子扩散与迁移和原子列的剪切沉淀. 当晶化发生在纯非晶区域时, 首先是原子通过扩散迁移形成有序原子簇. 一方面, 沿原子簇两端可能发生原子列剪切沉淀使之继续长大 (如图 3a 所示): 在原子簇前沿的原子 (阶段 I) 通过扩散迁移形成与原子簇成一定夹角的原子列 (阶段 II), 然后经过原子列剪切沉淀的方式使这部分原子列达到与原子簇同方向排列而导致原子簇长大 (阶段 III). 另一方面, 通过原子向原子簇的扩散与迁移产生晶核 (如图 3b 中阶段 I、阶段 II), 晶化在此基础上进行 (阶段 III). 晶体的长大过程同样存在原子的扩散与迁移以及原子列的剪切沉淀. 原子扩散与迁移使晶体沿垂直原子簇方向长大或形成与晶核某原子面 (原子簇所在面) 成一定夹角的原子列, 然后通过原子列的剪切沉淀的方式使晶体长大. 当晶体沿 a/c 界面长大时, 后一种长大方式为主要方式. 这

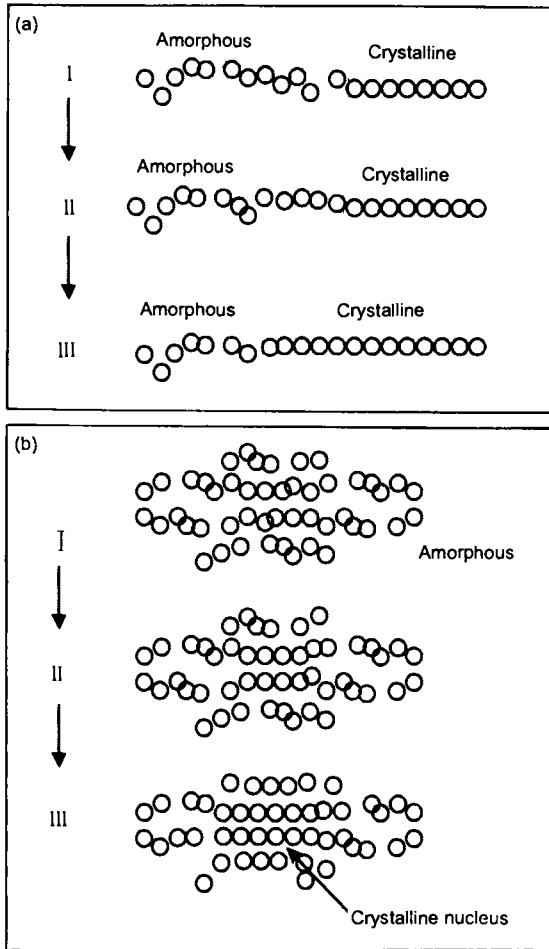


图3 辐照诱导非晶晶化过程形核与长大的示意图

Fig.3 Schematic diagram illustrating the crystallized processes of the crystal nucleation and growth during irradiation

(a) growth along the cluster by the shear precipitation of atom row (b) nucleation and growth by the atom diffusion

样,虽然在辐照晶化初期形成许多取向各异的原子簇或纳米晶(如图2b),但在辐照过程中通过原子列的剪切沉淀使得晶化结果表现为大部分结晶晶粒保持同一的晶体取向;而少量取向相差较大的结晶体因原子列剪切沉淀难于完全进行,最终多以孪晶形式以及少量的大角度结晶晶粒存在。

#### 4 结论

通过电子束辐照非晶 GaAs 晶化过程的原位观察得出以下结论:电子束辐照诱发非晶 GaAs 晶化的速率与电子束流密度有关,当束流密度小于  $50 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$  后,几乎不能发生晶化现象;大部分结晶晶粒保持同一的晶体取向,少量不同取向的晶粒也与它们存在孪晶关系;电子束辐照非晶 GaAs 晶化不是电子诱发温度升高的结果,而与电子能量有关。离子化过程是电子束诱发非晶 GaAs 晶化的基本机制。辐照晶化涉及两种结晶方式:原子扩散与迁移和原子列的剪切沉淀。

本工作用的 GaAs 单晶试样由中国科学院半导体研究所陆大成研究员提供,特此致谢。

#### 参考文献

- [1] Lulli G, Merli P G, Antisari V. *Phys Rev B*, 1987; 36: 8038
- [2] Lulli G, Merli P G, Antisari V. In: Aziz M J, Stritzker B eds, *Fundamentals of Beam-solid Interactions and Transient Thermal Processing*, Pittsburgh: Mater Res Soc Symp Proc 100, 1988; 100: 375
- [3] Cortocelli F, Lulli G, Merli P G. *Phil Mag Lett*, 1990; 61: 101
- [4] Hoehl D, Heera V. *Phys Status Solidi*, 1990; 122: K35
- [5] Bench M W, Robertson I M, Kirk M A, In: Was G S, Rehn L E, Follstaedt D eds, *Phase Formation and Modification by Beam-Solid Interactions*, Pittsburgh: Mater Res Soc, 1992; 235: 27
- [6] Liu M, Xu L Y, Lin X Z. *Scanning*, 1994; 16: 1
- [7] Jenčić I, Robertson I M. *J Mater Res*, 1996; 11: 2152
- [8] Jenčić I, Bench M W, Robertson I M. *J Appl Phys*, 1995; 78: 974
- [9] Li C Z, San Z W, Wu Y Q, He L L, Xu Y P. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 37  
(李志成, 单智伟, 吴亚桥, 贺连龙, 徐永波. 金属学报, 2000; 36: 37)
- [10] Li Z C, Liu L, He L L, Wu X, Xu Y B. *Mater Sci Eng A*, 2002; 21: 337
- [11] Fisher S B. *Radiat Eff*, 1970; 5: 239
- [12] Meldrum A, Boatner L A, Ewing R C. *J Mater Res*, 1997; 12: 1816
- [13] Spaepen F, Turnbull D, In: Poate J M, Mayer J W eds, *Laser Annealing of Semiconductors*, New York: Academic, 1982; 112
- [14] Sutton M, Yang Y S, Mainville J. *Phys Rev Lett*, 1989; 629: 288
- [15] Lu K, Wang J T. *J Crystal Growth*, 1991; 112: 525