第2卷 第1期 半 导 体 学 报 Vol. 2, No. 1
1981 年 2 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTOR Feb., 1981

掺 Te-GaAs 单晶微缺陷微沉淀的研究*

何宏家 曹福年 范缇文 白玉珂 费雪英 王凤莲
(中国科学院半导体研究所)

提 要

本文用化学腐蚀、阳极腐蚀法、光学显微镜和透射电子显微镜研究了水平生长的掺 Te-GaAs 单晶的微缺陷和微沉淀物. 获得了微缺陷与位错的相对分布关系,发现这些缺陷及其存在形式与样品的载流子浓度有关. 这些微缺陷主要是附有沉淀颗粒的非本征层错和非本征 Frank 环. 并且得到了腐蚀显示的小丘和 S 坑与透射电子显微镜观察到的缺陷群相对应的关系.

一、引 言

随着激光和发光器件的迅速发展,对衬底材料的要求日益增高. 在成功地制备了低位错无位错 GaAs 单晶以后,掺杂 GaAs 单晶微缺陷微沉淀物的研究越加受到重视. 1965 年, Meieren[1] 用透射电镜观察到掺 Te-GaAs 中存在杂质团. 稍后 Kressel[2] 等测定外延 GaAs 中的杂质团是 Ga_2Te_3. Iizuka[3] 在重掺 Te-GaAs 的 As{111} 面上发现许多有别于位错的细蚀坑,认为与掺杂剂 Te 和富 Te 络合物的沉淀物有关. Laister 和 Jenkins[4] 在掺 Te 直拉和梯度凝固的 GaAs 晶体中观察到堆垛层错,他们证明层错是非本征型的,认为是 Te 代替了 {111} 面上的 As 格点. Hutchinson 和 Dobson[5] 在掺 Te-GaAs 中也观察到层错,也证明是非本征型的,通过衬度分析和辐照实验,他们认为层错是在 {111} 面上插入一层 Ga_2Te_3 原子. Stirland[6] 重新用 AE 腐蚀剂显示掺 Te-GaAs {100} 面的位错和其周围的微缺陷,用透射电镜确认 S 坑是已被腐蚀掉的 Frank 环.

本文用两种腐蚀方法、光学显微镜、透射电镜和电子探针研究掺 Te-GaAs 的微缺陷和微沉淀物,得到了微缺陷微沉淀物与位错的分布规律,得到了微缺陷微沉淀物的出现及其存在形态与载流子浓度的关系,找出了这些缺陷的表面腐蚀形貌与透射电镜形貌的对应关系.

二、实 验

样品是水平生长的〈100〉和〈111〉单晶. 载流子浓度从 $6.8 \times 10^{17}/cm^3$ 至 $5 \times 10^{18}/cm^3$. 片厚约 600μ, 用 305# 和 306# 金刚砂研磨, 用 $3H_2SO_4:1H_2O_2:1H_2O$ 溶液化学抛光

* 1980 年 3 月 28 日收到.

去除损伤层. 然后用光照 AB 腐蚀法[7]和氢氧化钾水溶液为电解液的阳极腐蚀法[8]进行缺陷显示. 然后用干涉相衬显微镜观察.

用 JA-3 型电子探针分析碲浓度,用泡尔法测量自由载流子浓度.

透射电镜样品用两种方法制备[9], 薄膜样品用 EM-400 型 120 kV 透射电镜和 JEM-1000 型 1000kV 高压电镜进行观察.

三、结 果

3.1 光学显微镜观察

我们的腐蚀结果清楚表明, 所用两种腐蚀方法均能清晰显示掺 Te-GaAs 单晶的位错和微缺陷,并且这些微缺陷的分布有一定规律.

和观察表面正交、斜交和平行于表面的位错都由大量的 S 坑(或丘)组成,其密度约为 $10^8/cm^2$. 从位错往外, 是一个无任何蚀坑的光滑区域. 在光滑区域以外就是无位错的本体区,分布着约 10^5—$10^6/cm^2$ 的 S 坑(或丘). 图 1 (见图版 I) 是光照 AB 腐蚀法显示的平行于表面的位错和小丘. 图 2 (见图版 I) 是氢氧化钾水溶液为电解液的阳极腐蚀法显示的位错和 S 坑分布. 很显然,位错和 S 坑(或丘)的分布规律是一致的. 本体中的 S 坑(或丘) 是和位错密度有一定关系的,一般 S 坑(或丘)仅在位错密度小于 $10^4/cm^2$ 时才明显出现. 无位错晶体全为 S 坑(或丘)所密布.

实验发现,在一定实验条件下位错蚀坑的大小、无坑 (或丘) 光滑区的宽窄、S 坑 (或丘)的直径是随载流子浓度的升高而增大, S 坑 (或丘) 的密度随载流子浓度增加而减少.

表 1 位错坑直径、无坑光滑区宽度、S 坑(或丘)的直径和 S 坑(或丘)的密度与载流子浓度的关系

样品号		载流子浓度 cm^{-3}	位错坑直径 μ	光滑区宽度 μ	S 坑(或丘)直径 μ	S 坑(或丘)密度 cm^{-2}
T78-6	A#	1.81×10^{18}	8—10	11—14	2—3	$\sim2.5\times10^6$
	C#	3.76×10^{18}	12—14	40—50	5—6	$\sim3\times10^5$
T75-12-2	a#	1.06×10^{18}	8—9	~6	~3	$\sim3\times10^6$
	d#	4.8×10^{18}	~20	~50	6—7	$\sim3\times10^5$
T78-10	B#	1.38×10^{18}	6—8	~20	~4	$\sim1.3\times10^6$
	D#	5.57×10^{18}	12—14	~40	6—7	$\sim2.6\times10^5$
*T73-11-4	B#	2.27×10^{18}	~12.8	~66	~2.4	$\sim1\times10^6$
	C#	4.73×10^{18}	~17.7	~130	~4.5	$\sim2\times10^5$
T77-15	本体区	6.8×10^{17}	4—6	4—6	~3	$\sim4\times10^6$
	As{111}小晶面区	2.3×10^{18}	~17	15—20	~10	$\sim1.5\times10^6$

* 是用 KOH 水溶液为电解液的阳极腐蚀法腐蚀的,其余均为光照 AB 腐蚀法腐蚀的.

详见表 1.

上表所列各锭条的不同载流子浓度样品的位错密度基本相同，并都小于 3000/cm²。同时，腐蚀的条件都是一样的. 从表可见，各个锭条上不同位置样品所示的规律是一致的　就是同一样品(如 T77-15) 上不同载流子浓度区域，即本体和 AS{111}小晶面区，也都遵循上述规律. 当载流子浓度低于 $6.8 \times 10^{17}/cm^3$ 时，以上腐蚀法均不能显示微缺陷.

S 坑 (或丘) 的形态也与载流子浓度有关，当载流子浓度大于 $2 \times 10^{18}/cm^3$ 时，S 坑 (或丘)是孤立的. 而当载流子浓度小于 $2 \times 10^{18}/cm^3$ 时，小丘之间有脊相连，见图 3 (见图版 I).

3.2 透射电镜观察

用透射电镜观察掺 Te-GaAs 样品时，我们看到五类微缺陷: 第一类是显现条纹衬度的层错，其尺寸约 0.25μ 至 1μ. 这些层错在 {001} 薄膜面上的投影是互相垂直的，它们一般是双重和三重层错，仅在一定的 $\boldsymbol{g}$ 矢量下它们才显示条纹衬度. 第二类是层错环，样品倾转一定角度才显现条纹衬度，一般尺寸约 0.1μ. 第三类是小环，尺寸约 500 Å，一般显现为双弧衬度，环中心显现弱衬度. 第四类是黑-黑瓣缺陷，双弧衬度较粗，中间为无衬度线，尺寸约 200—500 Å. 第五类是黑-白瓣缺陷，尺寸约 200 Å. 图 4 (见图版 I) 给出五类缺陷的亮场形貌.

观察结果表明，在与表面平行和斜交的位错附近的柱体内，存在大量微缺陷，如图 5 (见图版 I) 所示，其密度约 $10^8/cm^2$，主要是前四类缺陷. 图 6 (见图版 I) 给出位错线附近的微缺陷.

在位错周围的柱体以外，存在一个无缺陷的“清洁”区域，即使载流子浓度高达 $5 \times 10^{18}/cm^3$，此区域内仍未观察到层错，甚至小环也没有看到.

在无位错的本体区中，一般存在约 $10^6/cm^2$ 的微缺陷. 我们发现这些微缺陷存在的形态是不同的. 当载流子浓度 $n > 1 \times 10^{18}/cm^3$ 时，缺陷是以缺陷群的形式存在，缺陷群主要是由层错、层错环和小环组成. 缺陷群内缺陷的密度与载流子密度密切相关，随着载流子浓度的增加，缺陷群内缺陷的密度增大. 图 7 (见图版 II) 的样品，$n \sim 2 \times 10^{18}/cm^3$，缺陷密度较低. 图 8 (见图版 II) 的样品，$n \sim 5 \times 10^{18}/cm^3$，缺陷密度显著增高. 而在缺陷群之间很少观察到其他缺陷. 随着载流子浓度增加，缺陷群的密度由约 $10^6/cm^2$ 降至约 $10^5/cm^2$. 当 $n < 1 \times 10^{18}/cm^3$ 时，缺陷是以单个的小环和黑-白瓣等缺陷形态存在. 当载流子浓度降低到 $6.8 \times 10^{17}/cm^3$ 时，仅观察到约 100 Å 的小黑-白瓣缺陷.

当倾转样品使层错环和小环的衬度消光时，可以看到附着于环上的沉淀颗粒. 图 9 (见图版 II) 为部分层错环消光时的亮场照片，沉淀颗粒是清晰可见的. 甚至当载流子浓度低至 $7.9 \times 10^{17}/cm^3$ 时，小环上仍有沉淀粒子存在，如图 10 (见图版 II) 箭头所示.

对层错和小环进行衬度分析表明[9]，显示条纹衬度的层错都是非本征型的，双弧小环都是非本征型的 Frank 环.

麦粒状的黑-黑瓣缺陷和黑-白瓣缺陷经初步研究它们不是具有球形对称应力场的沉淀粒子，而是一些小环，但其柏格斯矢量和环的性质还需进一步研究确定.

3.3 透射电镜观察化学腐蚀样品

以上两种腐蚀法显示的位错和它周围的S坑(或丘)分布都具有相同的规律. 透射电镜的观察揭示了掺 Te-GaAs 体内缺陷的本质. 显然，化学腐蚀显示的S坑(或丘)必然与体内的几种微缺陷有关，为了寻求化学腐蚀得到的S坑(或丘)与 GaAs 体内微缺陷的对应关系，我们把光照 AB 腐蚀显示位错和小丘的样品，经单面减薄，然后进行透射电镜观察.

光照 AB 腐蚀法显示本体区的小丘，有三种腐蚀形态: 刚开始腐蚀时显示为小圆点，见图 11 (I)(见图版 II)；继续腐蚀圆点变为小丘，图 11 (II) 是 (I) 腐蚀二分钟后的形态. 再继续腐蚀，小丘沿一定方向伸长为枣核形，图 11 (III) 是 (II) 再腐蚀一分钟后的照片. 由于小圆点和小丘都是突起的，电子束不能穿透，透射电镜亮场像就显现为黑影. 对于表面显现为小圆点的刚被腐蚀的缺陷，透射电镜观察时适当倾转样品，就能显现黑影下面的层错群. 图 12 (见图版 II) 就是这样的亮场形貌照片. 从图上可看出层错群处于不同的厚度内，靠近表面的已被腐蚀剂腐蚀，在表面成为小圆点，故照片上显现黑影. 而未被腐蚀的层错群，则被电子束显现为清晰的图像. 从而可见，光照 AB 腐蚀在表面显示的小圆点正对应于体内已被腐蚀的在表面露头的层错群. 然而，如腐蚀时间稍长，层错群被腐蚀后仅剩下小丘，由于其太厚，电子束完全不能穿透，就不好观察了.

载流子浓度小于 $1\times10^{18}/cm^3$ 的样品，在本体区透射电镜观察到单个小环和黑-白瓣缺陷，由于太小，它与化学腐蚀在本体区显示的坑(或丘)和脊不能确定其对应关系.

3.4 电子探针测定碲浓度

光学观察和透射电镜观察结果表明，载流子浓度对掺 Te-GaAs 单晶的微缺陷和微沉淀物有很大影响. 由于存在沉淀颗粒，因而载流子浓度与碲杂质浓度应当不对应，我们对同一样品用泡尔法测量载流子浓度 n，用电子探针测碲杂质浓度 N_{Te}，测量结果见表 2.

从表 2 可见，即使载流子浓度小于 $1\times10^{18}/cm^3$ 时，碲浓度也几乎为载流子浓度的二倍，这与我们在低浓度样品上观察到小的 Frank 环上附着沉淀颗粒是一致的.

表 2 载流子浓度 n 与碲浓度 N_{Te} 的关系

样品号		载流子浓度 $n(cm^{-3})$	碲浓度 $N_{Te}(cm^{-3})$
T78-40	11#	7.97×10^{17}	$(2.4\pm0.8)\times10^{18}$
T78-40	17#	9.11×10^{17}	$(2.5\pm0.97)\times10^{18}$
T78-10	1#	1.41×10^{18}	$(4.42\pm1.6)\times10^{18}$
T78-9	8#	2.25×10^{18}	$(5.02\pm0.63)\times10^{18}$
T75-12-2	h#	3.38×10^{18}	$(7.97\pm1.6)\times10^{18}$
T78-5	16#	4.84×10^{18}	$(9.84\pm1.6)\times10^{18}$

四、讨　论

用化学腐蚀方法显示掺 Te-GaAs 的微缺陷和微沉淀物，最早是 Iizuka 在 As{111}面上用 AB 腐蚀剂揭示的，他发现许多有别于位错的细蚀坑，经过 X 射线形貌相和电子探针的研究，认为可能与 Te 和富 Te 络合物的沉淀物有关，这显然是猜测性的结论. Stirland 用室温 AB 腐蚀剂显示{100}面上的位错及周围的微缺陷，表明它们都是由 S 坑呈现出来的，他用高压电镜检验腐蚀样品，发现 S 坑是已被腐蚀的有沉淀颗粒的层错环. 他给出的结果是一个 S 坑对应一个层错环. 但 Stirland 似乎只观察了组成位错的 S 坑，对无位错本体区的 S 坑没有进行深入的工作. 我们在研究中采用了两种方法，实验结果表明这两种腐蚀方法都是有效的. 众所周知，光照 AB 腐蚀所显示的位错和小丘都是突起的[7]，我们采用这种小丘来与透射形貌对应. 当 $n > 1 \times 10^{18}/cm^3$ 时，本体区显示的小丘对应的是一群层错环等缺陷，而不是单个的层错，而且每群中的缺陷密度随载流子浓度升高而增大. 这一发现确切地解释了下述现象：即两种腐蚀方法显示的位错和 S 坑(或丘)的大小随 n 的升高而增大，而本体区 S 坑(或丘)的密度随 n 增加而减小.

光照 AB 腐蚀速率≥2.5 微米/分，由于记忆效应，因此光照 AB 腐蚀显示位错和缺陷群留下的小丘，相应于已被腐蚀掉的材料中的缺陷群和位错，这样透射电镜观察时它们就显示为电子束透不过的黑影，所以小丘下观察不到缺陷群. 由于位错与溶质原子的交互作用，所以在位错周围的柱体内能清晰见到层错群. 对于载流子浓度低于 $1 \times 10^{18}/cm^3$ 的样品，透射电镜仅观察到单个的小环和黑-白瓣缺陷，由于它们仅约 200—300 Å，而最低腐蚀速率每秒也要腐蚀掉 300 Å，因此化学腐蚀显示的小丘和脊不可能和小环有一一对应关系. 但光学观察本体区约 $5 \times 10^6/cm^2$ 的密度却与电镜观察到小环密度约 $10^6/cm^2$ 互相吻合.

对于位错周围和本体区的缺陷群，我们曾用 EM-400 电镜的电子衍射和电子能谱进行分析，试图确定层错、环及附着沉淀颗粒的组分，但因其杂质量太少和颗粒太小，没有得出结论. 至于这方面的分析，国外有不少报道，但看法也不一致. Kressel 等人用电子衍射分析掺 Te 液相外延 GaAs 材料，确定沉淀是 Ga_2Te_3. Laister 和 Jenkins 观察到堆垛层错随 Te 浓度增加而增多，并证明是非本征型的，他们认为层错是 Te 原子代替了{111}面上的砷格点形成的. 但是 Hutchinson 和 Dobson 认为这样的代替不会产生所观察到的衬度，他们认为层错是在{111}面上插入一层额外的 Ga_2Te_3 原子层. 因为 Ga_2Te_3 是闪锌矿结构，晶格常数为 5.88 Å，所以插入一层 Ga_2Te_3 和插入一层 GaAs 产生同样衬度. 他们进行的辐照实验进一步证明层错的化学组分与 GaAs 是不同的. 从以上分析可见，堆垛层错和小层错环都可看作是插入 GaAs 本体中的 Ga_2Te_3 小沉淀片.

这些微缺陷形成的机理，目前是不太清楚的. Petroff[10] 曾经提出，位错环和层错的形成可能有两种重要因素. 其一是沉淀的存在引起材料化学配比偏离，为重新建立正化学比，将需要 Ga 空位或 As 填隙，或 As 空位或 Ga 填隙，因此过量的 Ga 空位或 As 空位(或填隙)就可凝聚并崩塌，以本征位错环或非本征层错环存在于沉淀附近. 第二个原因是二相沉淀与周围本体之间存在失配应变，当这种应变较大时，应变的消弛是通过形成交界面

位错或位错环达到的，这些位错环从沉淀物表面攀移到周围本体内，而且可以形成大的不全位错环或全位错环. Wagner[11] 在掺 Te 的 GaAs 液相外延材料中看到环总是从沉淀物向上延伸到最后生长表面的，他认为沉淀颗粒引起的晶格膨胀产生位错环，而小的沉淀颗粒引起切应力产生了层错. 如果堆垛层错和小层错环都是 Ga_2Te_3 沉淀片，那么附着于其上的沉淀粒子是什么？ 这些沉淀物和环又是怎样产生的？要真正弄清这些问题，还要进一步研究.

五、结 论

1. 载流子浓度从 $6.8 \times 10^{17}/cm^3$ 至 $5 \times 10^{18}/cm^3$ 的掺 Te-GaAs 单晶中，存在层错和小层错环等微缺陷和微沉淀物，它们的分布和位错有如下规律：在位错近周围（约 2μ）有约 $10^8/cm^2$ 的缺陷，从此向外有一个无缺陷的区域，再往外在无位错本体区存在约 $10^6/cm^2$ 的缺陷或缺陷群.

2. 随样品载流子浓度的升高，本体区的缺陷由单个变为成群，而且每群的缺陷密度也随之加大.

3. 掺 Te-GaAs 单晶中的微缺陷主要是层错、层错环、双弧小环和黑-白瓣缺陷，层错和层错环是非本征型的，双弧小环是非本征型的 Frank 环，而且它们大都附着有沉淀颗粒.

4. 光照 AB 腐蚀法显示的表面小丘与体内的缺陷群一一对应. 本文所用的两种腐蚀方法均能显示掺 Te-GaAs 的微缺陷.

本工作得到李成基同志和李瑞云同志的大力帮助，得到中国科学器材公司电镜组和有色院高压电镜组的大力支持，一并表示感谢.

参 考 文 献

[1] E. S. Meieran, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2544(1965).
[2] H. Kressel et al., *J. Appl. Phys.*, **39**, 5139(1968).
[3] T. Iizuka, *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 490(1968).
[4] D. Laister and G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, **3**, 584(1968).
[5] P. W. Hutchinson and P. S. Dobson, *Phil Mag.*, **30**,65(1974).
[6] D. J. Stirland and P. D. Augustus, *J. Mater. Sci.*, **13**, 657 (1978).
[7] T. Saitoh, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 670(1975).
[8] 曹福年，半导体学报，**1**, 37 (1980).
[9] 范缇文等，半导体学报，**1** 274 (1980).
[10] P. Petroff, "Lattice Defects in Semiconductor 1974" (Inst. Phys. Conf. Ser., No. 23, p. 73 (1975).
[11] W. R. Wagner, "Proceedings of the 6th International Symposium on GaAs and Related Compounds", 33b (1976), p. 65.

Investigation of Microdefects and Microprecipitates in Te-Doped GaAs

He Hongjia, Cao Funian, Fan Tiwen, Bai Yuke, Fei Xueying and Wang Fenglian

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences*)

Abstract

In this paper, the microdefects and microprecipitates in Te-doped GaAs grown by the horizontal Bridgman method are investigated by chemical etching, anodic etching, optical microscope and TEM. The distribution relationship between the microdefects and dislocations is obtained. It is found that these microdefects and their present forms depend on the carrier concentration of the sample. These microdefects are mostly extrinsic faults and extrinsic Frank Loops with precipitates, and it is attained that the hillock or S-pit revealed by etching corresponds to the cluster of these microdefects observed by TEM.