

液相外延 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层中位错组态的透射电镜研究*

梁静国 冯孙齐 潘桂明 陈娓兮
(北京大学物理系)

摘要

用超高压电镜观察了液相外延 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层中立错的组态。观察到不均匀分布的位错网络，位错网络位于外延层内，而不是在 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 界面上；散布在位错网络中的不同尺寸的位错环，以及夹杂物引起的位错丛。对上述位错组态形成机制做了讨论。还观察到大块的孤立层错。

一、引言

在外延生长过程中，晶体内会引入各种形态的缺陷。透射电镜(TEM)的研究^[1-3]证明，造成双异质结激光器退化的暗线(DLD)是位错偶极构成的位错网络，它们是由晶体中的原始穿线位错，在受激发光过程中发展而形成的。因此，研究外延过程中晶体缺陷的形成原因和规律，以及控制缺陷生成的方法是半导体激光器研制中的重要课题。Van der Merwe 和 Matthews 从理论上研究了外延界面上错配位错形成的规律与形态^[4]，分析了错配位错在界面上成核和生长，以及穿线位错滑移、攀移等机制^[5]。Olsen 和 Ettenberg^[6]给出了计算外延层中各层应力的公式。Booker 等^[7]用 TEM 研究了半导体外延层中位错产生的规律及其形态，提出了错配位错形成的机制。Woolhouse 等^[8]及 Woolhouse^[9]用 TEM 研究了在 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 液相外延层中夹杂物引起的位错丛，提出了夹杂物引起位错丛的机制——“点位错”机制，发现位错丛中各位错柏氏矢量满足 $\sum_i \mathbf{b}_i = 0$ ，得出了柏氏矢量图。Ishida 和 Kamejima^[10]用 TEM 研究了 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 双异质结中夹杂物引起的位错丛，以及在退化过程中，丛中位错引起的位错偶极，这些位错偶极与暗线(DLD)相对应。

本文报道了用 TEM 观察液相外延 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层中 ($x = 0.5, 0.9$) 位错组态的结果。观察到不均匀分布的位错网络，位错网络存在于外延层内，而不是在 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 界面上；散布于位错网络中大小不同的位错环；夹杂物引起的位错丛，以及大块的孤立层错。对上述位错组态形成机制做了讨论。

* 1980年11月12日收到。

二、实验方法

实验样品为 $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x = 0.5, 0.9$) 单异质结。 GaAs 基片中掺 Te ($3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)，基片厚约 $300 \mu\text{m}$ 。用液相外延技术，在 $\text{GaAs}(001)$ 面上外延生长 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层，外延层不掺杂，含 Al 量为 $x = 0.5$ 和 0.9 的外延层厚分别为 $6.4 \mu\text{m}$ 和 $3.0 \mu\text{m}$ 。外延温度为 860°C ，降温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。母液与外延片脱离后，经约 15 分钟冷却至室温。

用化学腐蚀“窗口”法制备 TEM 薄膜样品，保护胶为 502 胶，腐蚀液为 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:8:1$ (体积比) 及 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_3$ ($\text{pH} = 7.02$) 溶液，其中 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液对 GaAs 和 GaAlAs 均腐蚀，而 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_3$ ($\text{pH} = 7.02$) 溶液为选择腐蚀液，它仅对 GaAs 腐蚀，而不腐蚀 GaAlAs ^[11]。制备薄膜样品时，先在盖玻片上涂适量 502 胶，将样品的 GaAlAs 层一面（下称此面为 A 面）朝下粘到涂有 502 胶的盖玻片上。然后小心地用 502 胶将样品侧面保护起来，并在 GaAs 层一面上用 502 胶开“窗口”。待 502 胶干透后，先用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液腐蚀，室温下 ($\sim 25^\circ\text{C}$) 腐蚀速度约为 $10 \mu\text{m}/\text{min}$ 。待快腐蚀到 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 界面时，换用选择腐蚀液 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_3$ ($\text{pH} = 7.02$)，其腐蚀速度约 $0.02 \mu\text{m}/\text{min}$ ，将“窗口”内 GaAs 层腐蚀掉，得到平坦的 GaAlAs 面（以下称此面为 B 面）。由于 GaAlAs 层仅 $3\text{--}6 \mu\text{m}$ ，故可透红光，因此实验上很容易判断“窗口”内的 GaAs 层是否已去尽。为了观察在离开 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 界面不同距离处的外延层中的位错分布状况，进一步的腐蚀采取两种办法：第一种办法是待“窗口”内 GaAs 腐蚀净后，换用稀释的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:8:11$) 进一步腐蚀 GaAlAs 层，直到穿孔。用此办法制备的薄膜样品（称 I 类样品）离开 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 界面较远，可反映离开界面较远处的外延层中位错的分布状况；第二种办法是待“窗口”内 GaAs 层腐蚀净后，将样品从盖玻片上取下，去掉 A 面上的保护胶，然后用稀释的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液从 A 面及 B 面两侧同时腐蚀，或经适当腐蚀后，用保护胶将 B 面保护起来，仅从 A 面向内腐蚀。用此办法制备的薄膜样品称 II 类样品，它离开界面较近，可反映靠近界面的外延层中的位错分布状况。

三、实验结果与讨论

在 $x = 0.5, 0.9$ 的 I 类薄膜样品中，发现有不均匀分布的位错网络，由于薄膜样品在外延层中所处位置不同，位错网络表现出不同的形态，如图 1—4 所示（见图版 I）。在 II 类薄膜样品中，在大面积的视场内均未发现有位错网络。我们知道， GaAs 和 GaAlAs 之间的错配度随温度降低而增加^[12]，故在外延冷却过程中， GaAlAs 层中的错配应力迅速增大。由图 1—4 可设想位错网络的形成机制如下：在错配应力作用下，位错首先在外延层表面成核，然后向外延层内滑移延伸。位错在表面成核是不均匀的，当位错在某些区域成核并滑移增殖，会使其周围区域中的错配应力场得以适当松弛，使得在这些区域中不形成位错。由图 1 及图 2 可看出，位错在滑移增殖时，至少有两个滑移系统同时开动。因此，位错在滑移增殖过程中必互相交截，而形成割阶。由于位错成核非常密集，位错相互交截而形成的割阶密度将是很高的。带割阶的螺型位错或具有螺型分量的位错滑移运动时，割

阶必做非保守运动,产生许多点缺陷,而对位错的滑移运动起阻滞作用。当割阶密度足够高时,将使位错终止滑移。在外延层中,位错滑移终止的位置取决于割阶密度在滑移过程中的增殖速度和外延层的厚度。当外延层厚度较薄,割阶密度在滑移过程中增殖较慢时,位错将一直滑移到 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 界面上,由于受到界面另一侧的反向应力的阻止而终止于界面上^[7],形成界面上的位错网络。当外延层厚度较厚,割阶密度在滑移过程中增殖较快时,由于割阶的阻滞,在位错未达到界面之前,当阻力等于滑移运动的动力时,位错将终止在外延层内,而形成位于外延层内部的位错网络。Booker 等^[7]观察到位于界面上的位错网络,而本实验观察到位于外延层内部的位错网络。

在图 2, 3, 4 中可以看到在位错网络内有许多大小不同的位错环,这是对上述位错网络形成机制的一个有力的证明。伴随位错的滑移,割阶将作非保守运动,而产生点缺陷。点缺陷将通过聚集,崩塌而形成位错环。本实验中观察到位错环主要集中在位错网内,而在位错网周围区域中位错环数目很少,说明位错环的形成与位错滑移和位错网络的形成有密切的联系。形成位错环所需的点缺陷,主要有三个来源:其一是外延层自外延温度($\sim 860^\circ\text{C}$)冷却到室温时形成的过饱和空位。这种空位形成的位错环,在外延层中的分布基本上应是均匀的。由位错网络周围区域中位错环数目很少可以判断,过饱和空位形成的位错环对位错网内的位错环密度的贡献很少;其二是位错上割阶的非保守运动形成的点缺陷(空位或间隙原子);其三是 Petroff 和 Kimerling^[13] 提出的 Ga 间隙原子(由于外延生长是在富 Ga 条件下进行的,因此在 GaAlAs 外延层中含有相当数量的 Ga 间隙原子;另外 Ga 间隙原子也可由割阶的非保守运动产生)引起的位错正攀移而造成的 Ga 和 As 空位对。在图 4 中可清楚地看到一些位错偶极(如箭头 A 所指),由于 Petroff 和 Kimerling 攀移机制比普通的攀移机制更易进行,故这些位错偶极的形成与上述正攀移过程有关。后两种点缺陷形成机制都与位错有关,可以解释本实验中观察到的位错环主要集中于位错网络中的事实。已生成的位错环可吸收点缺陷而长大,在图 4 中可看到在位错偶极附近的位错环长得特别大(如箭头 B 所指),这是由于位错环不断吸收偶极形成时放出的点缺陷造成的。在图 4 中还可看到某些位错环的生长是各向异性的,如箭头 B 所指的大位错环呈肾形。

图 5 为外延层中夹杂物和夹杂物产生的位错的显微照片(见图版 II)。在图 5 中可看到两类夹杂物:一类是球形的,平均尺寸约 $500\text{--}1000\text{ \AA}$,这类夹杂物不产生位错;另一类是不规则形状的,常有位错与之相连。在图 5 中可清楚地看到一条位错(具有双象衬度)自不规则外形的夹杂物出发,而终止于样品的表面,由于表面露头处位错与样品表面近乎垂直,而得到表面应力弛豫造成的明显的黑白辨衬度。图 6 中(见图版 II)给出了四条对称分布的位错,产生这种位错组态的机制与 (Woolhouse^[9], Ishida 和 Kamejima^[10] 提出的“点位错”机制相同,只是在图 6 中位于四条位错线中间的夹杂物,在样品减薄过程中被“丢掉”了。

图 7 为在 $x = 0.5$ 的样品中发现的大块层错,在层错周围没有位错(见图版 II)。Woolhouse 等^[8]在 GaAlAs 外延层中发现与夹杂物和位错共生的大块层错,而 Ishida 和 Kamejima^[10] 在 GaAlAs 外延层中没有发现有层错。关于外延层中层错的观察报道较少,有待进一步观察和研究。

有色院超高压电镜室的同志们在我们完成本实验工作过程中，曾给予许多帮助和支持，谨在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. Petroff and R. L. Hartman, *A. P. Letters*, **23**, 469(1973). *J. A. P.*, **45**, 3899(1974).
- [2] P. W. Hutchinson and P. S. Dobson, *A. P. Letters*, **26**, 251(1975). *Phil. Mag.*, **32**, 745(1975).
- [3] G. R. Woolhouse et al., *A. P. Letter*, **33**, 94(1978), *Phil. Mag.* **36**, 597(1977).
- [4] J. H. Van der Merwe, *J. A. P.* **41**, 4725(1970).
- [5] J. W. Matthews, "Epitaxial Growth" Part B(1975), p. 559.
- [6] G. H. Olsen and M. Ettemberg, *J. A. P.* **48**, 2543(1977).
- [7] G. R. Booker et al., *J. Cryst. Growth*, **45**, 407(1978).
- [8] G. R. Woolhouse et al., *J. A. P.*, **47**, 4349(1976).
- [9] G. R. Woolhouse, *Phil. Mag.*, **36**, 597(1977).
- [10] K. Ishida and T. Kamejima, *J. Elect. Materials*, **8**, 57(1979).
- [11] 资料: GaAs-GaAlAs 外延材料的化学选择腐蚀, 上海冶金研究所.
- [12] R. L. Brown et al., *J. A. P.*, **45**, 4735(1974).
- [13] P. M. Petroff and L. C. Kimerling, *A. P. Letters*, **29**, 461(1976).

TEM Study of the Configurations of Dislocations in LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ Layers

Liang Jingguo, Feng Sunqi, Pan Guiming and Chen Weixi
(*Department of Physics, Beijing University*)

Abstract

The configurations of dislocations in LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ layers have been observed by HVEM. TEM observations show that in the LPE layer there are some dislocation nets which are distributed inhomogeneously, many dislocation loops which are scattered in the dislocation nets and have different sizes, and dislocation clusters which are generated by inclusions. Models for the generation of the configurations of dislocations are discussed. Isolates stacking faults have also been observed.