

一种显示 N⁺-GaAs 多种缺陷的阳极腐蚀法*

曹 福 华

(中国科学院半导体研究所)

提 要

本文描述一种电解液为 KOH 水溶液的阳极腐蚀法。通过与一些有效的缺陷显示化学腐蚀剂对照，证实此法能显示 N⁺-GaAs 任何取向平面的生长条纹、位错和碟形坑等多种缺陷。这些碟形坑可能与存在于晶体中的层错环有关系。

一、引 言

随着 GaAs 器件和材料研究工作的深入，人们越来越重视器件特性与材料缺陷的关系。例如 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结激光器的迅速退化是与暗线缺陷有关的。现已了解，暗线缺陷就是位错网络，而且发现暗线是由暗点缺陷生长起来的。Seigô Kishino 等人^[1]认为：几乎全部暗点缺陷与 GaAs 衬底位错有对应关系。H. Kressel 等人认为：对于 GaAs 注入激光器，如果衬底位错密度不超过 10³~10⁴/cm²，杂质沉淀物和生长条纹可能是衬底材料最有害的缺陷。多年来，人们对 GaAs 晶体的微沉淀物和微缺陷研究已经相当重视。然而，目前能够显示这些微小缺陷的简单腐蚀方法还不多。对于 GaAs 晶体缺陷的腐蚀显示，AB 化学腐蚀剂^[2]所显示的缺陷种类最多。它能显示所有低指数面的位错露头和位错线，在附加强光照射条件下，它也能显示 N⁺-GaAs 的生长条纹^[4]，AB 腐蚀剂还能显示掺 Te N⁺-GaAs 在 As{111}^[5] 和 {100}^[6] 面的 S-坑。同时，人们用阳极腐蚀法^[7, 8]也得到了良好的结果。本文将报道一种阳极腐蚀法，其电解液为 KOH 水溶液。此法能显示 N⁺-GaAs 多种缺陷，诸如晶体任意取向平面的生长条纹，Ga{111}、As{111}、{110}、{100} 面以及所有取向平面上的位错露头和位错线，晶体任何平面的碟形坑。文中主要描述这种方法，并对其显示掺 Te N⁺-GaAs 体单晶各取向平面的位错的有效性及碟形坑本质作些说明。

二、实验方法

我们所用的 N⁺-GaAs 样品大多从水平 Bridgman 法制备的单晶锭切取的。先经研磨，然后用化学抛光除去表面损伤。通常，在氢气流动的系统中（或真空中）烧制铟（In）作欧姆电极。电解液为 KOH 水溶液，有效的 KOH 浓度范围比较广泛，可为：KOH：

* 1979年7月12日收到。

$\text{H}_2\text{O} = (3-40):100$ (重量比). 一般多用 $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O} = 5:100$, 因为这时显示缺陷所需电流密度比较低, 样品表面保持较平坦. GaAs 样品作阳极, 阴极用不锈钢片. 通常, 我们在样品顶端作电极, 样品形状可以任意, 除电极外, 整个样品可浸在电解液中同时腐蚀. 一般实验在室温下无搅拌进行. 实验装置简图如图 1 所示. 实验表明, 对于显示某种缺陷, 不同电解液浓度, 显示缺陷的电流密度是不同的. 随着电解液中 KOH 浓度的增大, 其相应的电流密度就增大. 显示缺陷的电流密度又与样品的杂质浓度有关, 样品的杂质浓度越高, 所需相应的电流密度越小. 而且, 显示不同的缺陷所用的电流密度也不同, 同一样品的生长条纹、位错和碟形坑的显示, 电流密度相应变大. 具体准确数值, 由实验确定. 表 1 所列是电解液为 $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O} = 5:100$ (重量比), 显示掺磷 (Te^+)-GaAs 体单晶几种缺陷的实验条件和结果.

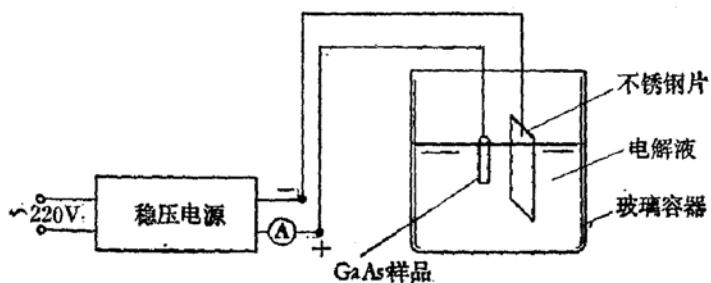


图 1 本法实验装置简图

表 1 掺 Te^+ -GaAs 缺陷显示的条件和结果

样 品	电子浓度 (cm^{-3})	电流密度 (mA/cm^2)	腐蚀时间 (分)	显 示 结 果
A	1.06×10^{18}	~200	1~5	生长条纹
		~250	~5	位错坑, 位错线
		~350	~5	位错坑, 位错线, 碟形坑
B	2.23×10^{18}	~180	1~5	生长条纹
		~220	~5	位错坑, 位错线
		~300	~5	位错坑, 位错线, 碟形坑
C	3.80×10^{18}	~50	1~5	生长条纹
		~100	~5	位错坑, 位错线
		~150	~5	位错坑, 位错线, 碟形坑
D	6.90×10^{18}	~30	1~5	生长条纹
		~70	~5	位错坑, 位错线
		~120	~5	位错坑, 位错线, 碟形坑
E	8.59×10^{18}	~20	1~5	生长条纹
		~60	~5	位错坑, 位错线
		~100	~5	位错坑, 位错线, 碟形坑

三、实验结果及讨论

3.1 显示生长条纹

实验结果表明，本法均能显示掺 Te N⁺-GaAs 任意取向平面的生长条纹。有效的样品电子浓度可达 $\geq 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。自然，样品的 Σ 晶界、小晶面区域、胞状结构、枝蔓和夹杂物都能清晰显示。对掺硅(Si)等 N⁺-GaAs 也有效。如图 2、3 和 4 所示(图 4 见图版 I)。

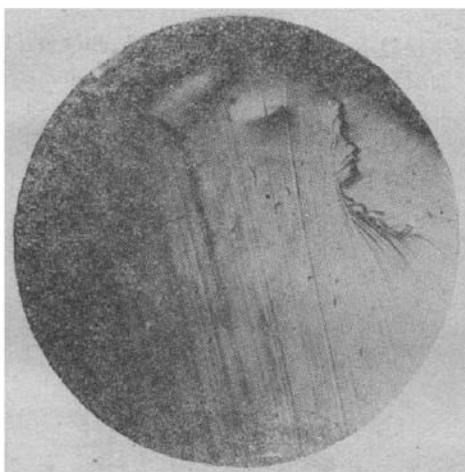


图 2 本法显示的掺 Te GaAs 生长条纹。 $\{100\}$ 面，
 $n = 1.06 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 9×5

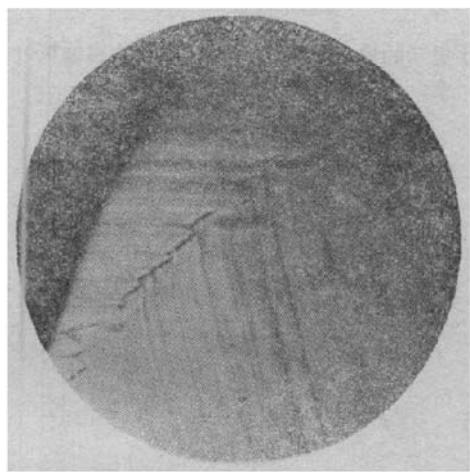


图 3 本法显示的掺 Si GaAs 生长条纹。 $\{100\}$ 面，
 $n = 3.36 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 9×5

3.2 显示位错

本法能显示掺 Te N⁺-GaAs 体单晶 Ga{111}、As{111}、{110}、{100} 面以及所有取向平面的相交位错露头和近于平行样品表面的位错线。如图 5 所示(见图版 I)。

对于本法显示各取向平面的位错的有效性，我们采用在同一样品同一区域，本法显示的腐蚀坑和已经验证有效的现有化学腐蚀剂显示的位错坑比较，得到一一对应的结果来证明。通常样品先经本法腐蚀，在选定区域照相，不抛光或抛光，再放到已知有效的化学腐蚀剂中显示，然后在相同选定区域照相。或者先在已知有效的化学腐蚀剂中腐蚀，再用本法显示。实验证明两者结果是相同的。图 6(见图版 I)为本法对一个样品 As{111} 面显示的腐蚀坑分布。图 7(见图版 I)为图 6 所示区域，经 AB 腐蚀剂^[3]显示的位错分布。图 8 和图 9 是本法对具有两个取向平面的样品的腐蚀结果。其中图 8 是 Ga{111} 面，图 9 是与该 Ga{111} 面成 $\sim 35^\circ$ 的一个任意平面相应区域的腐蚀坑分布。图 10 是图 8 所示同一区域，经 AB 腐蚀剂显示的位错分布。图 11 和图 12 也是本法对具有两个取向平面的样品的腐蚀结果。其中图 11 为{100}面，图 12 为该{100}面相邻的{110}面相应区域的腐蚀坑分布。图 13 是与图 11 所示相同区域，经熔融的 KOH 化学腐蚀剂^[9]显示的位错分布。从以上结果容易看出，在 Ga{111}、As{111} 和 {100} 面上，本法显示的腐蚀坑分别与 AB 腐蚀剂^[3] 和熔融 KOH 化学腐蚀剂^[9] 显示的位错坑是一一对应的。同时，本法本身在{110}面和其他任意平面的腐蚀坑(即图 12 和图 9)，又与它们相邻的{100}面和 Ga{111}面相应的腐蚀

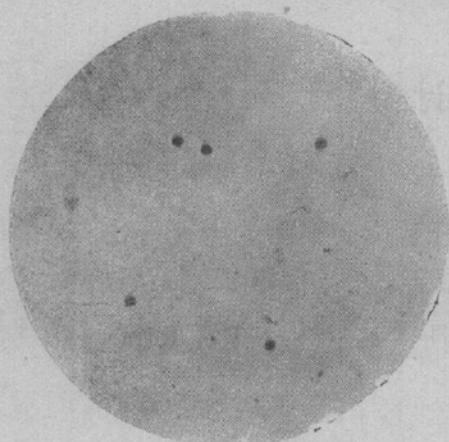


图 8 本法显示的掺 Te GaAs Ga{111} 的腐蚀坑分布. 21×7, 图中小坑为碟形坑

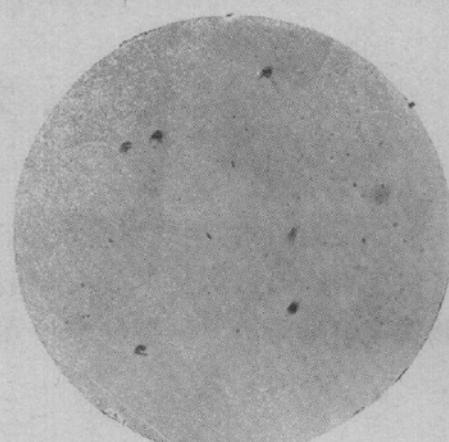


图 9 经本法显示, 与图 8 所示同一样品, 和该 Ga{111} 面成 $\sim 35^\circ$ 的平面对应的腐蚀坑分布

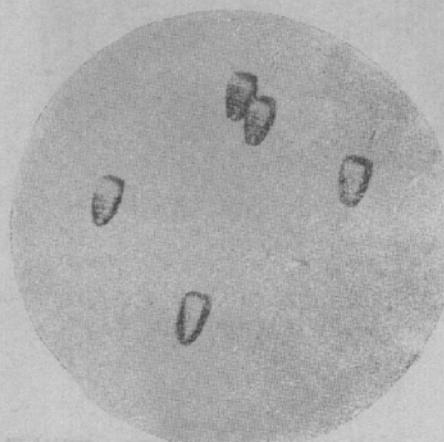


图 10 AB 腐蚀剂在与图 8 所示区域显示的位错坑分布



图 11 本法显示的掺 Te GaAs{100} 面的腐蚀坑分布. 21×10

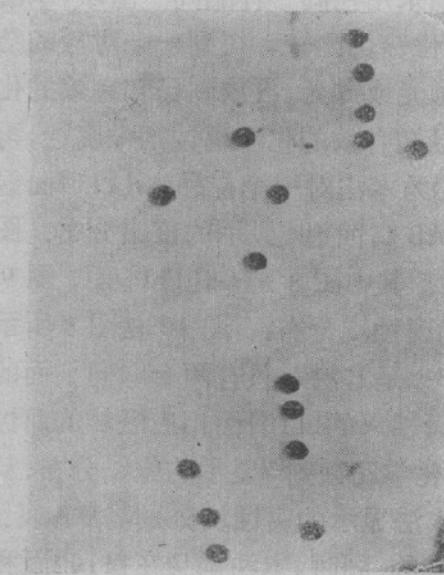


图 12 经本法显示, 与图 11 所示同一样品的 {110} 面中, 和相邻的 {100} 面对应的腐蚀坑分布

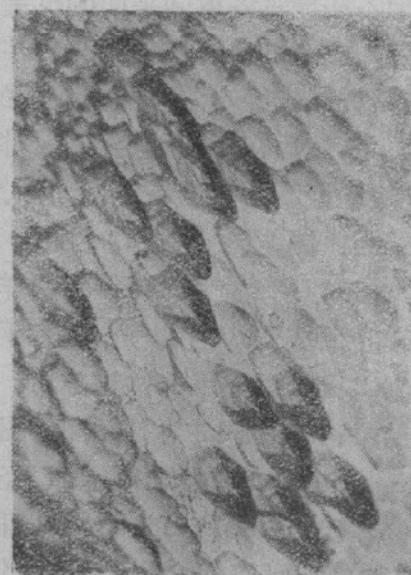


图 13 熔融 KOH 化学腐蚀剂显示的与图 11 所示区域的位错分布

坑(即图 11 和图 8)一一对应。然而, AB 腐蚀剂^[3]和熔融 KOH 化学腐蚀剂^[9,10]已经证明其显示的腐蚀坑就是刃型位错。因此,也就证明本法显示的以上各取向平面的腐蚀坑是刃型位错。应该指出,为了证明方便,以上样品的任意平面和{110}面的腐蚀坑与{111}和{100}面位错坑的对应关系,是经选取的。是在同一样品中,位错线既通过{111}或{100}面,又通过那任意平面或{110}面的情况下获得的。而且,所选样品的位错密度均为~100/cm²,本法显示的位错线如图 5 和图 14 所示(见图版 I、II)。图 14 中{110}面那条腐蚀线,其两端在{100}面的端点,就是位错坑。证实它是位错线。

3.3 显示碟形坑(S坑)

本法能显示掺 Te N⁺-GaAs 晶体任何取向平面的碟形坑。这些碟形坑与位错等有一定的分布关系。在位错坑和位错线上,往往堆积着重叠的碟形坑。如图 15 所示(见图版 II),在位错坑和位错线周围存在一个无坑的光滑区域,其直径一般几十微米。在这个区域以外的本体区域中,密布着~10⁶/cm³ 的碟形坑。这种分布关系从以上图 6、14、15 等均可清楚见到。本体区域的碟形坑,在无位错和位错密度较低的晶体中,更为明显。图 4 所示为掺锡(Sn) N⁺-GaAs 样品的胞状结构,可以见到,在胞状结构周围,也存在大量类似掺 Te 晶体中碟形坑的小点。本法显示的掺 Te GaAs 的碟形坑与位错的分布关系,和 AB 腐蚀剂显示的碟形坑与位错的分布关系是极为相似的。如图 6 和 7 所示。对于这些碟形坑的本质,D. J. Stirland 等人^[11]曾用高压透射电子显微镜作了研究。他们指出,AB 腐蚀剂在掺 Te GaAs 样品中所显示的 S 坑,就是存在微沉淀物的层错环和棱柱位错环的腐蚀结果。最近,我们也采用了高压透射电子显微镜,对掺 Te GaAs 样品作了一些观察。发现在碟形坑密堆的位错附近,存在很高密度的层错环,而且,环中嵌有微沉淀物。如图 16 所示(见图版 II)。同时,在具有碟形坑~10⁶/cm² 的本体区域也发现类似层错环。如图 17 所示(见图版 II)。对此工作,我们将进一步研究。

综上所述,本法能够显示 N⁺-GaAs 的多种缺陷。如掺 Te GaAs,它能显示任意平面的生长条纹、孪晶界、小晶面区域、胞状结构、枝蔓和夹杂物等杂质不均匀性分布,能显示 Ga{111}、As{111}、{110}、{100}面以及所有取向平面的位错露头和位错线,能显示任何取向平面的碟形坑。这些碟形坑可能与存在于晶体的层错环等有关系。

此工作曾得到本小组褚一鸣、何宏家、白玉珂、范缇文、费雪英和王风莲等同志的热情帮助,特表衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Seigo Kishino, Hisao Nakashima, Ryoichi Ito, Osamu Nakada and Michiyoshi Maki, Proc. 7th Conf. on Solid State Devices, Tokyo (1975), 303.
- [2] H. Kressel, H. Nelson, S. H. Mefarlane, M. S. Abrahams, P. Lefur and C. J. Buiochi, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969), 9, 3587.
- [3] M. S. Abrahams and C. J. Buiochi, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965), 9, 2855.
- [4] Tadashi Saitoh, Sunao Matsubara and Shigeo Minagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 5, 670.
- [5] Takashi Iizuka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 7 (1968), 5, 490.
- [6] D. J. Stirland, Gallium Arsenide and Related Compounds (1976). Inst. Phys. Conf. Ser. 33a, 150 (1977).
- [7] M. H. Pilkuhn and H. Rupperech, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 230 (1964), 1, 296.
- [8] L. I. Greene, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977), 9, 4739.

- [9] J. G. Grabmaier and C. B. Watson, *Phys. Stat. Sol.*, **32** (1969), K13.
[10] J. Angilello, R. M. Polemski and G. R. Woolhouse, *J. Appl. Phys.*, **45** (1975), 5, 2315.
[11] D. J. Stirland, P. D. Augustus and B. W. Stranghan, *J. Mater. Sci.*, **13** (1978), 657.

A METHOD OF ANODIC ETCHING FOR REVEALING VARIOUS DEFECTS IN N⁺-GaAs

Cao Fu-nian

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A method of anodic etching, using an electrolyte of aqueous potassium hydroxide (KOH), is described. It has been proved that, in comparison with some effective defect-revealing chemical etchants, this method can be used for revealing various defects in N⁺-GaAs, such as growth-induced striations, dislocations and saucer-pits on planes of the crystal with any orientations. It is likely that such saucer-pits are related to fault loops in the crystal.