

LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结缺陷研究

沈厚运* 梁骏吾 褚一鸣

(中国科学院半导体研究所)

1982年12月18日收到, 1983年4月14日修改

本文用熔融 KOH 化学择优腐蚀, 金相显微镜, 扫描电镜阴极荧光研究了液相外延生长的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中位错的延伸和分布。观察到异质结 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中位错延伸和密度分布与界面成分值 x 有关。在一定 x 值范围内, 观察到界面层中存在位错网络, 这种位错网络对衬底位错向外延层延伸有抑制作用。在此 x 值范围内外延层是无位错的。用高压透射电镜观察位错网络的平面和剖面分布特征, 并对网络形成机理进行了定性讨论。

一、引 言

迄今为止, 在异质结 III-V 族化合物半导体材料中研究得较成熟的气相外延 (VPE) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{GaAs}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$, 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ 等材料^[1-4]。为了消除这些材料中的缺陷, 主要采用分立和连续变组分梯度法, 先生长 $10-15\mu\text{m}$ 组分梯度层, 然后根据器件要求生长一定厚度的等组分层, 其目的是利用异质结材料的晶格失配, 在梯度层中产生适度的失配位错, 从而阻止衬底位错向外延层延伸。然而, 在 LPE III-V 族化合物中应用和 VPE 类似的组分梯度法来减少衬底位错向外延层延伸的收效是有限的——不到一个数量级。Rozgonyi^[5] 等人在 LPE $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$ 中掺入少量磷以调节界面失配应力的方法, 使界面层产生失配位错网络, 阻止了衬底位错向外延层延伸, 获得了无位错外延层, 并用 X 光形貌法摄取了界面层中“单向失配位错网络”。对不掺第四组元的 $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$ 能否得到无位错外延层未有定论。Kishino^[6] 等人用 X 光形貌等方法研究了 LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 的位错, 认为衬底位错只有和界面位错柏格斯矢量一致时才能由界面位错消失。由此得出结论: 利用界面位错网络, 在 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中只能消除衬底位错的 $1/3$ 。本工作利用熔融 KOH 化学择优腐蚀。金相显微镜和扫描电镜阴极荧光法研究了垂直炉中 LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中位错延伸及其分布, 结合 X 射线电子探针微区分析, 观察到位错延伸及密度分布与界面 x 值有关, 在一定 x 值范围内观察到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 界面存在失配位错网络, 这种适度失配位错网络对衬底位错延伸有抑制作用, 可以得到无位错外延层。最后用透射电镜研究了位错网络的平面和剖面分布特征, 并对网络形成机理进行了讨论。

* 现工作单位: 武汉大学物理系。

二、实 验

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 样品来自垂直炉 LPE 生长^[7]。衬底取向 $\langle 100 \rangle$ ，衬底位错密度 $N_D = 10^3 - 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。外延层厚度 $\leq 80 \mu\text{m}$ 。实验采用以下方法：

1. 位错腐蚀采用熔融 KOH ^[8,9]，温度控制在 $350 \pm 3^\circ\text{C}$ ，在此温度下 KOH 对 GaAs 腐蚀速率为 $0.15 \mu\text{m}/\text{min}$ ，对 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 为 $0.16 \mu\text{m}/\text{min}$ 。

2. 阴极荧光观察异质结缺陷，系使用改装的国产 DX-3 型扫描电镜。

3. 用氯-甲醇化学喷射腐蚀减薄法制备 90° 剖面和 $\sim 1^\circ$ 角倾斜平面透射电镜样品。用 JEM-1000 型高压透射电镜在 1000kV 条件下观察位错分布。有关 TEM 薄膜样品制备已另文专述^[10]。

4. $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中 x 值测量使用 JXA-3A 型 X 射线电子探针。

三、结 果

1. $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 结构中位错分布特征

熔融 KOH 显示 GaAs 中位错一般呈六边形腐蚀坑，这是由于 GaAs 晶体于 KOH 中各向异性引起的^[11]。而在 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中，这种各向异性表现得不甚明显，所观察到的是圆锥或圆锥形腐蚀坑。由图 1—2 二组 KOH 腐蚀后显微金相照片表示(见图版 I)。其中图 1 为同一视场中位错由衬底经界面延伸至外延层追踪照片。图中位错坑 $a_1 - a_4$ ，由衬底经界面至外延层都能找到对应腐蚀坑。虽然它们倾斜角度，延伸方向不完全一致，但一一对应性是明显的。说明外延层中位错是由衬底延伸而来(样品号 78116I)。由图中腐蚀坑的相对位置关系，我们可以看到位错 a_2 和 a_3 的延伸方向几乎保持不变，而位错 a_1 和 a_4 改变明显。

图 2 是无位错 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 外延层， $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 界面和衬底的位错分布照片，该组照片是用磨角法($1-3^\circ$) KOH 显示位错的。其中图 2(a) 是取自外延层，图 2(b) 取自界面，图 2(c) 取自样品背面 GaAs 衬底未经机械化学抛光，直接在 KOH 中腐蚀显示的照片。由图得知衬底位错密度 $N_D = 2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ ，界面位错密度 $N_D = 4 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ ，高于衬底位错密度 200 倍之多。而在外延层中没观察到位错。由于位错不会终止在晶体内部，样品中无位错外延层的获得，与界面层中密集位错网络阻止衬底位错向外延层延伸有关。仔细分析图 2(b)，我们还可以看到界面层中互相垂直的网络状腐蚀坑，纵横两向密度分布尚有差异，这一点将在后面电镜结果中进一步说明。

2. 扫描电镜阴极荧光 (CL) 显示 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 位错分布

为了证实图 2(b) 中位错网络腐蚀坑与该样品界面存在位错网络有对应关系，取图 2 样品(78011)薄外延层区 CL 像，得结果图 3(见图版 II)。图中黑点和黑线均表示缺陷区局部非辐射复合，中央大黑点是机械损伤。图中黑点、线呈网络状分布，和前面用 KOH 显示结果是一致的。说明样品界面确实存在位错网络。

鉴于以上结果, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中位错延伸有以下几种情况: (a) 位错由衬底经界面直接向外延层延伸, 即图 1 中 a_2 和 a_3 . (b) 衬底位错经界面时发生弯曲, 导致向外延层延伸过程中延伸方向发生变化, 图 1 中 a_1 和 a_4 . 这两种位错均属“穿透位错”. (c) 衬底位错沿界面弯曲, 并沿界面滑移排除体外. 此种例子包含在图 2 中. 与此有关形成机理, 将在讨论中予以说明.

3. 电子探针微区分析结果

由 1 观察结果得知以上样品位错延伸情况各不相同, 界面层中位错密度分布也存在明显差异. 为此, 将以上样品进行电子探针微区分析, 所得样品界面 x 值如下:

与图 1 对应 78113I 样品界面 $x = 0.15$.

与图 2 对应 78011 样品界面 $x = 0.36$.

此结果说明 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中界面 x 值的变化, 导致位错延伸和密度分布, 有较为明显的不同结果. 为了较全面地了解位错延伸和密度分布与界面 x 值的关系, 将本实验中有关样品 x 值和各层位错密度测量结果列于表 1 中.

表 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 样品界面 x 值和各层位错密度分布

样 品	界面 x 值 (原子比)	外延层位错 密度 ($\times 10^{-2}$)	界面位错密度 ($\times 10^{-2}$)	衬底位错密度 ($\times 10^{-2}$)
78113I	0.15	2.0×10^4	3.0×10^4	2×10^4
78113II	0.28	2.5×10^4	6.0×10^4	2.7×10^4
78102	0.18	2.0×10^4	—	3.0×10^4
76701	0.29	3.5×10^4	4×10^4	3.0×10^4
77811	0.22	1.5×10^4	—	2.0×10^4
78011	0.36	0	4.0×10^5	2.0×10^4
72002	0.35	0	2.0×10^5	1.0×10^4
78116	0.37	0	7×10^5	4.0×10^4
61201	0.37	0	4.6×10^5	1.0×10^4

由表 1 可见 78011, 72002, 78116 和 61201 四样品外延层是无位错的, 其界面 x 值在 0.35—0.37 范围, 界面位错密度在 2×10^5 — $4.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, 高于衬底位错密度 1—2 数量级. 当界面 x 值小于 0.35 时, 界面位错密度虽比衬底位错密度稍高, 但这种变化并不明显, 且外延层有位错.

另外, 对衬底位错密度 $N_D \geq 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 样品进行了观察, 未见到无位错外延层. 就以上表中结果来看, LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中适度位错网络是能够阻止衬底位错向外延层延伸的.

4. TEM 观察结果

图 2(b) 中, 我们得到了无位错 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 外延层样品 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 界面位错网络熔融 KOH 腐蚀结果. 但由于这种破坏性观察, 使缺陷结构形态不甚明确, 分辨率受到限制, 为此将表 1 中 78116 样品作电镜观察, 得图 4、5 结果(见图版 II).

图 4 是无位错 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 样品, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 界面位错网络剖面 TEM 明场和

暗场像。双光束条件,衍射矢量 $g = [400]$ 。由于位错线周围是一条晶格畸变线性管道,故在明场下是一条暗线 D_s ,相反在暗场下是一条亮线 D_s 。同时,我们可看出此位错网络线并不是一条严格的直线,它不同于 M. Hockly^[12] 等人观察结果。为此,我们采用 $5g$ 明场和弱束技术,测得此网络线位于 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 界面以上平均距离约 506 \AA ^[10]。另外,从 $g = [400]$,可判定网络内包含有 $[011]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方向的位错。

图 5 是 78116 样品位错网络平面分布 TEM 照片。双光束条件, $g = [400]$ 。由我们电镜分析结果知^[10]: $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 界面位错网络分布在 (100) 面上,位错线方向是互相垂直的 $[011]$ 和 $[01\bar{1}]$ 。柏格斯矢量是 $\frac{1}{2} a_0 \langle 110 \rangle$ 。属 60° 位错。位错密度分布的非对称性和我们前面同熔融 KOH 显示结果是一致的。另外,我们在位错网络中观察到失配位错和来自衬底位错在界面弯曲的结果。而网络中位错就其性质分,包含了 60° 位错和 Lomer-Cottrell 位错。

四、讨 论

实验中我们已得知,界面位错密度分布与界面 x 值存在一定关系, x 值达到一定时是形成界面网络的主要原因。有关异质结材料中界面位错网络形成机理,J. W. Matthews^[13] 提出了有关理论计算模型和实验观察结果。针对我们对 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 研究结果,对网络形成机理试图作以下解释。 $GaAs$ 和 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 两种材料晶格失配是由于两种材料热胀系数不同引起的。M. Ettenberg^[14] 等人用 X 射线法测量了 $GaAs$, $GaAlAs$ 晶格失配与温度关系,其结果表明,在高温时 ($\sim 800^\circ\text{C}$) 两种材料是近匹配的,随着温度的降低晶格失配明显。P. M. Petroff^[15] 等人用 X 射线双晶衍射法测量了室温时, $GaAs$ 与 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 晶格失配率、失配应力和 x 值的关系。其结果说明,失配率和失配应力随 x 值增大而增加。将这种失配应力分解为垂直于晶面的法向分量和平行于晶面的切向分量。在我们实验观察样品条件下,外延层厚 $l_1 \leq 80 \mu\text{m}$, $GaAs$ 衬底厚 $l_2 = 450-500 \mu\text{m}$ 样品侧面长度 $d = 1-2 \text{ cm}$, 所以 $d \gg l_2 > l_1$ 。这就是说,晶格失配应力对晶体产生位错的影响主要来源于切向分量,法向分量的作用可以忽略。 x 值愈高,失配应力愈大,因而在界面层中产生失配位错,以调节界面失配应力,构成界面网络。除此以外,界面失配应力作用于来自衬底位错,使其在界面弯曲构成界面网络的一部分。图 6 表示衬底位错在界面受失配应力作用弯曲示意图。图中 (a)、(b) 表示失配应力较小时作用在位错线上的力不足以克服位错线上的张力^[13],来自衬底向外延层延伸情况,相当于图 1 中 a_1-a_4 穿透位错。

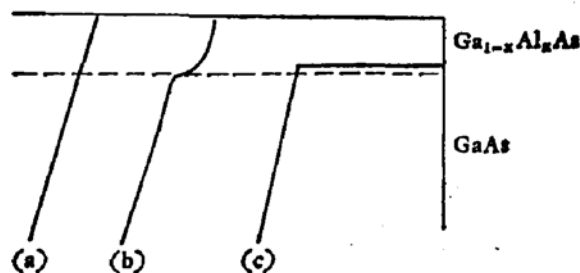


图 6 $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ 结构衬底位错受失配应力作用弯曲示意图 (a)(b) 小失配应力 (c) 较大失配应力

(c) 表示 x 值增大时失配应力增大,使衬底位错完全在界面弯曲并排除体外,并构成界面网络的一部分。它类似于 Matthews 提出的 e 类界面位错滑移机理^[16]。

以上两种分析,我们在电镜观察结果中给予了具体说明^[10]。另外,我们将表 1 中无位错外延层四样品衬底位错密度和界面位错密度比较,可以看到界面位错密度一般比衬底位错密度高 1—2 数量级,说明界面位错网络中 90% 以上位错是由晶格失配应力在界面释放产生的失配位错组成的。衬底位错在界面弯曲是构成界面网络的少部分。由于界面层中存在如此高密度位错,致使衬底位错和界面位错互作用,并沿界面滑移的几率增大,使衬底位错不能向外延层延伸。这也是产生无位错外延层不可忽视的因素^[16]。

对 GaAs 衬底 $N_D \geq 10^5 \text{cm}^{-2}$, 没有观察到无位错外延层情况,说明界面网络对衬底位错的抑制作用是有限的。当 x 值进一步增大时,失配应力会更大,界面层中虽然可以产生网络,但不是以调节失配应力,失配位错会产生于界面成核过程中,并向外延层延伸,这种情况在 VPE 异质结材料中也是存在的^[17]。同时 VPE 材料过渡层梯度生长中,也存在界面网络阻止衬底位错延伸情况的 x 值上下限^[17]。本实验所观察到的 $x = 0.35-0.37$ 时界面网络阻止衬底位错向外延层延伸结果,说明 VPE 和 LPE 两种材料界面网络对衬底位错抑制机理有相似之处。我们观察结果说明, LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中适度的界面位错网络能阻止衬底位错 ($N_D \leq 10^4 \text{cm}^{-2}$) 向外延层延伸,得到无位错外延层。并不限于文献[6]所述,只能抑制衬底位错的 1/3。

本实验样品来自垂直炉中 LPE 生长^[7],因此炉中热场分布,生长速率和冷却速率对晶体完整性也会有影响。

五、结 论

1. 观察到异质结 LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中穿透位错和衬底位错在界面弯曲的情况。用熔融 KOH、CL 和 TEM 观察到 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 界面位错网络,结果一致。

2. LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 中位错延伸和密度分布与界面 x 值有关。实验中观察到当 $x \leq 0.29$ 时,界面无位错网络产生。当 $x = 0.35-0.37$, 衬底 $N_D \leq 10^4 \text{cm}^{-2}$ 时,界面层有 $N_D = 2 \times 10^5 - 4.6 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 的位错网络,而外延层中无位错。

3. 用 HVTEM 观察到位错网络的平面和剖面分布。这种网络状的位错分布是非对称性的。

本工作得到涂相征同志大力支持,并提供样品。曹大年、张治平、刘淑彬和葛玉茹同志在电子探针,阴极荧光分析等方面给予帮助。冶金部有色金属研究院电镜组对本工作大力支持。在此一并致以谢意。

参 考 文 献

- [1] C. M. Wolf, G. E. Stillman and P. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **40**, 502 (1974).
- [2] M. Ettenberg, C. J. Nuese, J. R. Appert, J. J. Gannonand and R. E. Runstrom, *J. Electron. Mater.*, **4**, 37 (1975).
- [3] M. S. Abrahams, J. Blance and C. J. Buiochi, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 185 (1972).
- [4] G. H. Olsen, *J. Crystal Growth.*, **31**, 223 (1975).

- [5] G. A. Rozgonyi, P. M. Petroff and M. B. Panish, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 251 (1974).
- [6] S. Kishino et al., *Proceedings of 7th Inter. Conf. on Crystal Growth*, Tokyo, Japan, p. 303, 1975.
- [7] 涂相征等, 砷化镓及其他 III-V 族化合物半导体会议文集, p. 333, 1977.
- [8] Takao, Takenaka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 447(1978).
- [9] J. B. Grabmaler and C. B. Watson, *Phys. Status solidi.*, **32**, PK13, 1969.
- [10] 沈厚运, 中国科学院, 半导体研究所, 研究生毕业论文.
- [11] D. Laister and G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1218(1973).
- [12] M. Hockly, M. Al-Jassim, G. R. Booker and R. Nicklin, *J. of Microscopy.*, **118**, 117 (1979).
- [13] J. W. Matthews, *Epitaxial Growth*, Part B, Chapter VIII. New York, 1975.
- [14] M. Ettenberg and R. J. Paff, *J. Appl. Phys.*, **41**, 3926 (1970).
- [15] G. A. Rozgonyi, P. M. Petroff and M. B. Panish, *J. Crystal Growth.*, **27**, 106 (1974).
- [16] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Crystal Growth.*, **32**, 265 (1976).
- [17] P. M. Petroff and R. L. Hartman, "Crystal Growth Theory and Techniques", Vol. 2. New York, 1978.

Investigation of Heterostructure Defects for LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$

Shen Houyun, Liang Junwu and Chu Yiming

(*Institute of semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

The extension and density distribution of dislocations in the material of LPE $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ are investigated using the molten KOH selected chemical etching, metallograph and cathodoluminescence. The results show that the extension and density distribution of dislocations are dependent on the composition x at the interface. For a certain composition range of x , the dislocation networks with a moderate density are observed at the interface of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$. The substrate dislocations are restrained by the dislocation network, while the epitaxial layer of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ is dislocation-free. Finally, the cross-section and in plane microscopy of the interfacial dislocation network are obtained by the HVTEM. The formation mechanism of the interfacial dislocation network is qualitatively discussed.