

原生掺 Si 砷化镓单晶微缺陷的研究

何宏家 曹福年 范樊文 白玉珂
费雪英 王凤莲 褚一鸣

(中国科学院半导体研究所)

1982年12月27日收到

提 要

本文采用 TEM 和阳极腐蚀法、化学腐蚀法,研究了原生掺 Si 砷化镓单晶中的微缺陷及其行为;并确定了这些缺陷的性质。结果表明,在掺 Si 砷化镓晶体中,当其电子浓度 $n \geq 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,微缺陷才出现。从微观完整性言, Si 是 GaAs 的 N 型掺杂剂中较好的一种。

一、引 言

N^+ -GaAs 单晶是目前制备双异质结激光器及其他器件的外延衬底材料。在单异质结激光器、太阳能电池、红外二极管等光电子器件中,其有源层就在衬底材料内。因此,材料的缺陷将不可避免地影响器件的性能。在 N^+ -GaAs 中,现在最广泛应用的是 GaAs:Si 和 GaAs:Te。这些衬底材料中的位错能延伸至外延有源层,对器件造成损害。然而,现已容易获得低位错密度或无位错单晶,人们发现在这些低位错无位错晶体中,微缺陷却增多了。微缺陷能影响扩散的 Zn 在 GaAs 中的分布,降低光致发光效率^[1]。GaP 衬底的微缺陷能引起外延层的位错^[2]。因而引起了研究微缺陷的兴趣。对于 GaAs:Te^[3]、GaAs:Se^[4] 和 GaAs:S^[5] 晶体的微缺陷已作了很多研究。然而,研究 GaAs:Si 的微缺陷还比较少^[6,7]。本文采用 TEM 和阳极腐蚀法、化学腐蚀法,研究了水平 Bridgman 法制备的原生 GaAs:Si 单晶中的微缺陷及其分布规律,微缺陷与位错的分布关系和微缺陷的性质。

二、实验及结果

实验所用样品为水平 Bridgman 法制备的原生 GaAs:Si 单晶片, Van der Pauw 法测得样品电子浓度在 $1-7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 样品位错密度约为 10^2cm^{-2} , 取向为 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 。

1. 阳极腐蚀和化学腐蚀

在腐蚀法显示 N^+ -GaAs 微缺陷的研究中,一般以具有特征分布的碟形坑(即 S 坑)来表征微缺陷。本文应用了一种阳极腐蚀法^[8]和两种常用的化学腐蚀法(AB 腐蚀剂和 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$), 这些方法能有效地显示 GaAs:Te 的微缺陷^[9-11]。对于 GaAs:Si 晶体微缺陷的显示,目前仅见到 AB 腐蚀剂被应用^[11,12]。通常样品先经研磨或机

机械抛光,再经化学抛光,然后作腐蚀显示。缺陷显示后,用干涉相衬显微镜观察照相。图 1(a)(b)(c) 分别表示以上三种方法显示的结果(见图版 I)。实验结果表明,当 GaAs:Si 样品的电子浓度 $n \sim 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,三种方法均能显示样品的 S 坑,阳极腐蚀法显示效果较好,能清晰地显示位错周围的无坑剥蚀区及此区域外分布着的高密度 S 坑,同时,阳极腐蚀法的显示作用与样品取向无关。而 3:1:1 法仅对 Ga{111} 面有效。实验表明,阳极腐蚀法是显示 GaAs:Si 微缺陷的较好腐蚀方法。

2. 透射电子显微镜

用电子显微镜 EM400(120kV) 和 JEM-1000(1000kV) 对 GaAs:Si 样品进行了观察和分析。电镜观察样品用氯甲醇溶液和多种酸混合液腐蚀减薄^[13]。

2-1. 微缺陷及其分布

TEM 实验表明,在 GaAs:Si 中,主要微缺陷有双弧衬度缺陷(直径约几百埃),层错环和堆垛层错(约几千埃—几微米),以及大位错环(直径约 0.5—1 微米),如图 2, 3 所示(见图版 II)。大量观察说明,这些微缺陷的出现和变化与掺杂剂 Si 浓度有密切关系。电子浓度 $n \approx 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($[\text{Si}] \approx 3 \times 10^{18}$ 原子 cm^{-3}) 是 GaAs:Si 晶体出现微缺陷的临界值。在小于此值的样品中,几乎没有发现微缺陷。当样品的电子浓度大于此临界值而且不断提高时,先出现双弧衬度缺陷,然后依次出现层错环和堆垛层错,以及大位错环。同时,这些双弧衬度缺陷的直径和密度逐步增大。微缺陷与电子浓度的关系如表 1 所列。在 GaAs:Si 中,围绕位错的周围存在一个无缺陷区域,一般直径为 1—2 微米,在此区域以外分布着密度为 10^{12} — 10^{14}cm^{-3} 的微缺陷。通常在位错近邻不存在微缺陷。如图 2 和图 7 所示(见图版 II, 图版 IV)。以上结果有时不同晶锭不尽相同。

2-2. 微缺陷性质的分析

表 1 GaAs:Si 中微缺陷与电子浓度的关系

样 品	电子浓度 ($\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)	双弧衬度缺陷 最大直径(\AA)	双弧衬度缺陷 密度 (cm^{-3})	样品在晶锭 的位置	出现微缺陷的类型
S80-2-A	2.50	0	0	头部	未见微缺陷
S80-2-B	3.38	450	1.0×10^{12}	中部	双弧衬度缺陷
S80-2-C	4.20	1000	4.2×10^{13}	中部	双弧衬度缺陷
S80-2-D	6.16	2000	1.1×10^{14}	尾部	双弧衬度缺陷,堆垛层错
S80-2-E	7.58	2700	2.4×10^{14}	尾部	双弧衬度缺陷,堆垛层错, 大位错环
S80-3-B	4.15	—	4.3×10^{12}	中部	双弧衬度缺陷
S80-3-C	5.76	600	3.2×10^{13}	尾部	双弧衬度缺陷,层错环
S81-2-A	2.61	0	0	头部	未见微缺陷
S81-2-B	4.04	—	4.1×10^{12}	中部	双弧衬度缺陷
S81-2-C	4.32	1900	1.7×10^{13}	中部	双弧衬度缺陷
S81-2-D	5.58	2100	3.4×10^{13}	尾部	双弧衬度缺陷,堆垛层错, 大位错环
S81-2-E	6.88	2300	7.5×10^{13}	尾部	双弧衬度缺陷,堆垛层错, 大位错环

实验结果表明,在 GaAs:Si 中,主要存在三类微缺陷即双弧衬度缺陷,层错和大位错环。其性质简述如下:

(A) 双弧衬度缺陷: 此类缺陷的像特征是在一条无衬度线两侧对称地分布两个半圆弧。具有这类像特征的缺陷有小全位错环,小 Frank 环,小片状沉淀物和直立螺位错等多种缺陷。我们曾利用衍射衬度分析法鉴定了这种双弧衬度缺陷为 $b = \frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ 非本征型 Frank 位错环。详见另文^[14]。

(B) 层错: 按常规中心暗场法确定层错为非本征型。

(C) 大位错环: 这种缺陷的像特征为一半由 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 和 $[11\bar{1}]$ 构成的 L 形,另一半接近半圆形,对称轴是 $[02\bar{2}]$ 。经各方向大角度倾转,只当电子束沿着 $[011]$ 方向入射时,位错环的像最大,因此位错环位于 (011) 平面上。如图 3 所示。图 4(a)(b)(见图版 III) 分别为 $g_1 = [02\bar{2}]$ 和 $g_2 = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 时环的明场像,由图 4 可见,位错环都处于消像状态。根据 $g_1 \wedge g_2 = b$, 可求出 $b = \pm \frac{1}{2} [011]$ 。图 5(a)(b) 为 $S > 0$ 时,在 $\pm g$ 操作下位错环所显示的衬度变化(见图版 III)。比较 AB 与 A'B', 当操作矢量 g 反号时,该位错段有位移,经测量可得 $CD > C'D'$ 。当 $g = [\bar{2}02]$ 时,位错环的像满足 $(g \cdot b)S > 0$ 条件,于是即可唯一确定 $b = \frac{1}{2} [011]$ 。以上迹线分析已确定位错环位于 (011) 平面,其向上法线为 $N = [011]$, 所以 $N \cdot b > 0$, 此缺陷是 $b = \frac{1}{2} [011]$ 非本征型棱柱位错环。

三、讨论及结论

如前所述, GaAs:Si 的微缺陷主要是小 Frank 环、层错环和堆垛层错,以及棱柱位错环,其性质为非本征型; 这些缺陷的出现和变化与掺杂剂 Si 浓度有密切关系。这些特点和其他 N^+ -GaAs 如 GaAs:Te^[13,9]、GaAs:Se^[4] 和 GaAs:S^[9] 晶体的微缺陷是类似的。然而, GaAs:Si 的微缺陷有其特点,只有 $n \geq 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 GaAs:Si 才发现微缺陷,但在其他几种 N^+ -GaAs 中,当 $n \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,一般微缺陷已经相当严重。在我们对 GaAs:Te 微缺陷的研究中^[9],发现 $n \sim 6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 GaAs:Te 晶体就存在微缺陷。当 $n \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,主要微缺陷是层错环。当 $n \geq 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,层错环就以几十或百个一起成团出现。如图 6(a) 中 B 所示(见图版 IV)。然而,从图 2 和 7 可见, $n = 5.50 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 GaAs:Si 中,双弧衬度缺陷仍以单个形式出现。从实验结果容易看出,在 GaAs:Si 的位错周围有一个无缺陷的区域。这与其他 N^+ -GaAs 也是类似的,不过此区域直径仅仅 1—2 微米,而且在位错近邻通常没有微缺陷。如图 2 和 7 所示(见图版 II, 和图版 IV)。在 GaAs:Te 中,位错周围的无缺陷区域明显地随杂质 Te 浓度提高而增大,此区域直径可从几微米到几十微米,而且在位错近邻存在高密度的微缺陷。如图 6 所示(见图版 IV)。在 GaAs:Te 中,当 $n \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,就见到堆垛层错,而且微沉淀物已明显出现^[9]。在 $n \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 GaAs:Se 中,也已观察到沉淀颗粒^[4], 然而在 GaAs:Si 中, $n \geq 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时,堆垛层错才出现,并且在整个实验观察中,几乎没有见到沉淀颗粒。

一般认为,这些微缺陷的产生是由于 GaAs 晶体中,掺杂剂超过其溶解度极限,掺杂剂本身或掺杂剂与其他物质的化合物或络合物沉淀所造成。GaAs:Si 的微缺陷具有以上特点,可能是在 GaAs 中, Si 为双性杂质, Si 占据 Ga 格点为施主, 占据 As 格点为受主。因而 Si 有较高的溶解度,约为 0.5 原子%或 2×10^{20} 原子 cm^{-3} [13]。实验结果表明,随着掺杂剂 Si 浓度的增大,微缺陷才出现和发展的,微缺陷应与某种形式的 Si 有关。R. T. Chen^[7] 等曾提出重掺 GaAs:Si 样品退火后的非本征环是由 Si 沉淀物引起。由于分析仪器灵敏度所限,目前我们尚未能对微缺陷的本质作出明确判断。

从以上研究可以得到如下结论:

1. 在原生 GaAs:Si 单晶中,主要存在小 Frank 环 ($b = \frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ 、非本征型),层错环和堆垛层错,以及棱柱位错环 ($b = \frac{1}{2} [011]$ 、非本征型)等微缺陷。

2. 通常在位错近邻不存在微缺陷,位错的周围有一个无缺陷区域(直径约 1—2 微米),在此区域以外分布密度为 10^{12} — 10^{14}cm^{-3} 的微缺陷。

3. 微缺陷与掺杂剂 Si 浓度有关,只当晶体电子浓度 $n \geq 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 时,才出现微缺陷,而且存在微缺陷的严重性轻于其他 N^+ -GaAs。从微观完整性言, Si 是 GaAs 的 N 型掺杂剂中较好的一种。

4. 文中所用的阳极腐蚀法和 3:1:1 腐蚀剂如 AB 腐蚀剂一样均能以 S 坑形式显示 GaAs:Si 的微缺陷,阳极腐蚀法还能较清晰地显示位错周围的无坑剥蚀区,是一种较好的腐蚀法。

本工作曾得到李瑞云、李韞言和刘冬琴等同志的热情帮助,特表感谢。

参 考 文 献

- [1] D. B. Darby, P. D. Augustus, G. R. Booker and D. J. Stirland, *Journal of Microscopy*, **118**, 348 (1980).
- [2] D. B. Darby and G. R. Booker, *Gallium Arsenide and Related Compounds*, 1980, (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 56) P. 595.
- [3] D. J. Stirland, P. D. Augustus and B. W. Straughan, *J. Mater. Sci.*, **13**, 657(1978).
- [4] M. S. Abrahams, C. J. Buiochi and J. J. Tietjen, *J. Appl. Phys.*, **38**, 760(1967).
- [5] Taibun Kamejima, Junji Matsui, Yasuo Seki and Hisao Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3312 (1979).
- [6] G. H. Narayanan and A. H. Kachare, *Phys. Status. Solidi*, (a) **26**, 657(1974).
- [7] R. T. Chen and W. G. Spitzer, *J. Electron. Mater.*, **10**, 1085(1981).
- [8] 曹福年,半导体学报, **1**, 37(1980).
- [9] 何宏家、曹福年、范缙文、白玉珂、费雪英、王凤莲,半导体学报, **2**, 1(1981).
- [10] D. J. Stirland, *Gallium Arsenide and Related Compounds*, 1976, (Inst. Phys. Conf. Ser. no. 33a) p. 150.
- [11] Takashi Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 490(1968).
- [12] P. D. Greene, *J. Crystal Growth*, **50**, 612(1980).
- [13] 范缙文、何宏家、白玉珂、费雪英,半导体学报, **1**, 274(1980).
- [14] Fan Tiwen, He Hongjia, Cao Funian, Bai Yuke, Fei Xueying and Wang Fenglian, *Proceedings of the First Chinese-Japanese Electron Microscopy Seminar*, Ed. H. Hashimoto, Guo Kexin and Ke Jun. (即将出版)
- [15] C. Kolm, S. A. Kulin and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **108**, 965(1957).

Investigation of Microdefects in As-Grown Si-Doped GaAs Single Crystals

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

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Microdefects and their behavior in as-grown Si-doped GaAs single crystals have been investigated using TEM together with anodic and chemical etching methods, and the nature of these defects have been determined. Results show that microdefects in Si-doped GaAs crystals only occur when the electron concentration is higher than $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In respect of microperfection, Si is better than other N-type dopants.