

# 掺Te-GaAs 单晶中微缺陷的透射电镜研究\*

范缙文 何宏家 白玉珂 费雪英  
(中国科学院半导体研究所)

## 提 要

本文主要是利用透射电子显微镜对重掺 Te GaAs 的微缺陷作了观察,已发现此材料中有五类结构缺陷。用衬度分析技术鉴别层错缺陷属于非本征型的。

## 一、引 言

为了提高激光材料的性能,开展了用透射电镜观察分析重掺 Te-GaAs 中微缺陷和微沉淀物的工作。其目的在于探索这些结构缺陷的晶体学特性、化学成分、分布规律,从而为消除它们,改进材料性能提供一定的资料。

已观察到单层错、双层错、小层错环、黑-黑瓣缺陷、黑-白瓣缺陷等五类缺陷。本文侧重说明利用透射电子显微镜对层错缺陷性质进行鉴别的过程,分析结果认为层错缺陷是非本征型的。

## 二、样品制备

采用两种方法制备供电镜观察的薄晶样品。第一种是  $\phi 3\text{mm}$  样品减薄法:将样品研磨到约  $200\mu\text{m}$  厚,放在图 1 的样品架上,再放入图 3 的磨口瓶中用浓氯甲醇溶液旋转单面减薄。氯甲醇溶液用图 2 的装置制备。待减薄到约  $30\mu\text{m}$  时,再放入图 4 的装置用

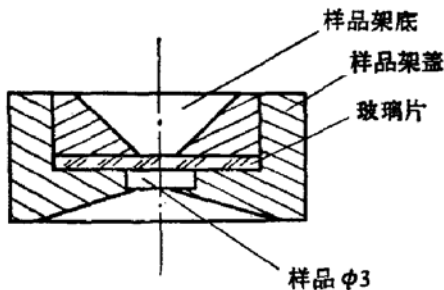


图1 样品架

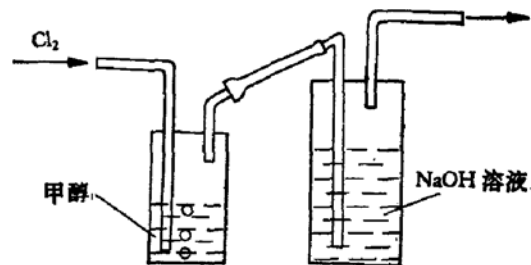


图2 氯甲醇制备示意图

淡氯甲醇溶液进行静止减薄,减到样品透红黄光时,立即取出放在甲醇溶液中待用。

\* 1980年2月8日收到。

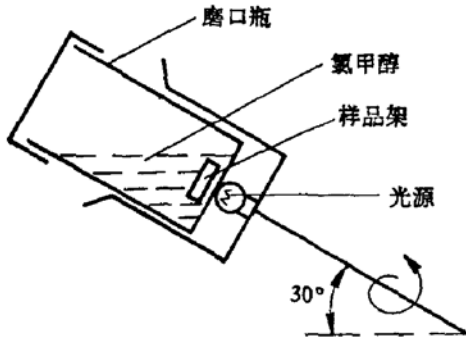


图3 旋转减薄示意图

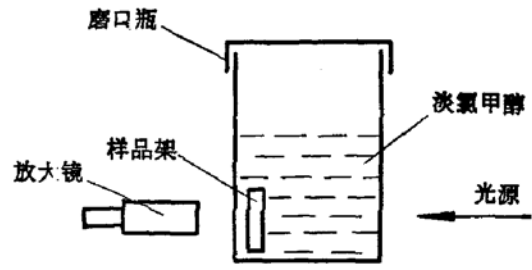


图4 静止减薄示意图

第二种是  $\phi 1.5\text{mm}$  样品减薄法: 将样品研磨到约  $100\mu\text{m}$  厚, 先经化学抛光, 再放入图 5 的装置中, 用  $2\text{HF}:6\text{HNO}_3:1\text{HCl}:5\text{H}_2\text{O}$  混合溶液减薄<sup>[1]</sup>, 待样品透红光时, 立即将塑料瓶投入水中, 停止减薄, 将样品清洗, 去水, 贴于铜网上待用。

以上两种方法均能制得适用的样品。前者能选区减薄, 后者较简单易行。

### 三、观察结果概况

Te 浓度为  $0.75-5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ , 法向  $z$  为  $\langle 100 \rangle$  的水平生长的 GaAs 单晶薄膜, 分别用 EM400 型及 JEM-1000 型透射电镜, 在加速电压 120kV 及 1000kV 下作了观察。其中的微沉淀物、微缺陷的形态、密度、分布规律的特征综述如下:

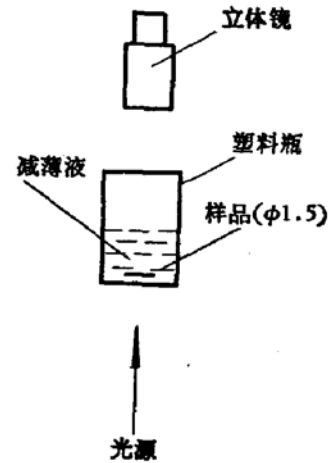


图5 减薄示意图

(1) 共有五类缺陷:  $0.25\mu\text{m}-0.75\mu\text{m}$  的层错、 $\sim 1000\text{\AA}$  的双层错环、 $\sim 500\text{\AA}$  的小层错环、 $200\text{\AA}-500\text{\AA}$  的黑-黑瓣缺陷、 $\sim 200\text{\AA}$  的黑-白瓣缺陷(见图版 I, 图 6)。

(2) 存在一个以位错为中心的管状层错富集区, 密度高达  $10^3/\text{cm}^2$  (见图版 I, 图 7), 而位错附近却有十几个  $\mu\text{m}$  范围的, 基本未发现缺陷的“清洁区”。在“清洁区”外的本底区内有密度为  $10^5-10^6/\text{cm}^2$  的缺陷群, 每群由一些层错和层错环组成, “群”与“群”之间比较“清洁”, 没有发现微缺陷。

(3) 随着载流子浓度的变化, 缺陷的密度和形态也随之变化。当载流子浓度由  $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  降到  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  时, 本底区中的每一个“群”中的缺陷数目下降; 当载流子浓度低于  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  时缺陷成“群”的现象消失, 而且缺陷大小和形态也有变化, 这时较大的层错及层错环消失, 代之出现的是尺寸较小的黑-黑瓣和黑-白瓣缺陷。

(4) 在一定的衍射条件下, 可以使单层错, 双层错和小层错环消像。这时, 在一些层错上清晰看到上面附着的球形沉淀粒子。

印制本文中所用的全部照片时, 都使其保持与荧光屏上实际观察到的取向相同。

### 四、层错性质的分析

立方晶体的层错分为本征型和非本征型(或称抽出型和插入型)两类,本征型层错是抽出一层 {111} 平面而形成的,位移矢量  $R_i$  相对层错平面的不动晶体部分向内垂直. 非本征型层错是插入一层 {111} 平面而成,位移矢量  $R_i$  相对层错平面的不动晶体部分向外垂直. 所以两类层错的  $R$  大小相等,方向相反. 由于  $R$  的存在,衍射束在层错面上产生位相差  $\alpha = 2\pi g \cdot R$ , 因而出现衬度,在透射电镜中层错衬度显现为黑白相间的平行于层错面与晶膜面截线  $[u, v, w]$  的条纹(图 8),对于一定取向的层错平面,当  $g$  一定时,可以由  $\alpha$  的符号唯一确定层错性质,这正是透射电镜用来研究层错性质的基础.

透射电镜分析层错性质时,主要的根据是动力学双光束衍射理论的两个结论:

(1) 对于一个倾斜平面内的层错,在  $+g$  下拍摄的明场像和  $-g$  下拍摄的中心暗场像,有这样的性质:膜的上表面第一条条纹的强度在明、暗场下互补,而下表面第一条条纹的强度在明、暗场下相同(当明、暗场下所使用的  $g$  矢量相同时,结论相反). 所以在明场像和暗场像的对比中利用此性质确定层错平面的倾斜方向,即用来区分层错的上、下表面.

(2) 明场像中,上表面第一条条纹的性质取决于  $\alpha$  的符号,当  $\alpha > 0$ , 条纹为亮线.  $\alpha < 0$  时,条纹为暗线.

在立方晶体中,层错可以显示条纹衬度的  $\alpha$  值只能取  $\pm 2/3\pi$ , 因此  $\alpha$  的符号还与  $g$  的指数  $h, k, l$  有关. 这样,可将  $g$  矢量分为 A 类及 B 类.  $\{111\}, \{220\}, \{400\}$  属于 B 类,  $\{200\}, \{440\}, \{222\}$  为 A 类.

Gevors 等<sup>[2]</sup>根据上面的性质将各类层错在明、暗场下,上、下表面条纹性质归纳为一个图表. 我们在观察中为了提高暗场像的质量,使用了束偏转设备摄取中心暗场像. 明、暗场像使用的  $g$  符号相反,因而对 Gevors 的图、表作了修改得到图 9. 图中实线表示上表面条纹,虚线表示下表面条纹. B 为亮线, D 为暗线. (a) — (d) 中所标示的为明场下的  $g$  矢量.

以下分别采用明、暗场对比法和暗场法对同一层错作分析.

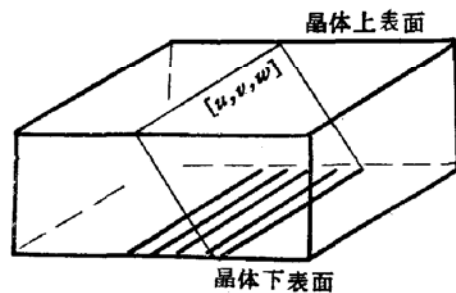


图 8 倾斜平面内的层错产生的条纹衬度

	明场像		暗场像	
	A 类	B 类	A 类	B 类
本征型	(a)	B B	D D	B D
	(b)	D D	B B	D B
非本征型	(c)	D D	B B	D B
	(d)	B B	D D	D B

图 9 两类层错的边条纹的相互关系

B: 亮线 D: 暗线

### (1) 明、暗场对比法

(a)  $s \approx 0$  时,使电子束满足双光束条件,分别拍下  $+g$  的明场像和  $-g$  的中心暗场像: 图 10 及图 11 (见图版 I).

(b) 拍摄衍射像,确定  $g = [220]$ ;  $-g = [\bar{2}\bar{2}0]$ ;  $z$  接近  $[001]$ .

(c) 考虑了显微像与衍射像之间的所有转角后,分别在明场及中心暗场像上标定相应  $g$  的位置.

(d) 比较明、暗场像,确定  $aa'$  为层错上表面,  $bb'$  为下表面,该倾斜的层错将晶体分为左、右两部分. 图 10 的明场像中  $g$  指向层错的右方,此层错属于图 9 中的(a)或(c).

(e) 因为层错的明场像中,最外层条纹为亮线,  $g = [220]$  为 B 类  $g$  矢量,查图 9 可知: 层错只可能是(c)的情形而不可能是(a),图 9 (c)表明层错为非本征型的.

### (2) 暗场法

当仅对层错性质有兴趣时,往往使用暗场法,十分简单. 但是要注意鉴别  $g$  矢量是 A 类还是 B 类. 对于 B 类  $g$  矢量有这样的结论: 将  $g$  矢量的原点放置于层错暗场像的中心,当  $g$  指向亮线时,层错为非本征型,  $g$  背离亮线为本征型. 因此,由图 11 直接可判断层错为非本征型的.

## 五、小层错环的性质分析

在 Te-GaAs 中常看到  $500 \text{ \AA}$  左右的位错环,由于它们的尺度较小,不易由衬度特征直接判断是完全位错环还是层错环,所以首先由下面三方面的观察分析判断环的类别:

(1) 衬度的特征——当电子束取某些  $B$  值时环中间无衬度, 类似一个完全位错环,但是经过双倾台两个自由度的倾转,有一部分环显现条纹衬度 (见图版 I, 图 12(a)、(b)).

(2) 位错环长轴的取向——位错环总位于与膜面斜交的平面内,所以在萤光屏上常以椭圆形出现. 当晶体倾动时,环的投影宽度随之发生变化,即椭圆的长轴/短轴值在变化. 而椭圆的长轴正是膜面与环所在晶面的截线,所以也正是膜平面与环平面的晶带轴. 经测量,所有环的长轴取向均为  $\langle 110 \rangle$ , 膜面法线为  $\langle 001 \rangle$ , 因而位错环很可能位于  $\{111\}$  平面上.

(3)  $\pm g$  下环的像特征的变化——一个完全位错环在  $g$  反号时只有大小的变化,衬度没有变化. 但是,对于一个层错环,当  $g$  反号时,环内部的衬度有反转. 图 13 (a) (b) 分别为  $g = [13\bar{1}]$ ;  $g = [\bar{1}31]$  时环的显微像,可看到环内部衬度反转 (见图版 II).

由以上三方面的结果认为这类环为层错环. 对于 GaAs 中的层错环,已被证明是具有  $b = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$  的 Frank 环,而不是  $b = \frac{1}{6} \langle 112 \rangle$  的 Shockley 环<sup>[3]</sup>.

以下的工作是确定环的性质——是本征型,还是非本征型?

位于一个倾斜平面中的环相对于入射电子束的取向有以下四种构型: 图 14 中,  $n$ ——环平面向上法线,  $b$ ——环的 Burgers 矢量,从图 14 可看到无论环平面的倾斜方向

如何,对于一个本征型环总有:  $n \cdot b < 0$ , 如 (a), (d); 而对于非本征型环:  $n \cdot b > 0$ , 如 (b), (c). 所以要确定环的性质,必须分别求出  $n$  及  $b$  后,由二者的点乘积的符号去判断环的类型.

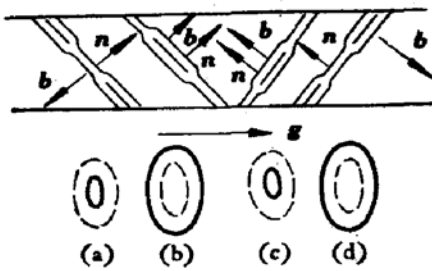


图 14 位错环的四种构型

断环的类型.

利用动力学双束近似理论去分析晶体缺陷性质时,通常用  $g \cdot b = 0$  的消像条件确定  $b$ . 但由上面已知环为位于  $\{111\}$  平面上的,  $b = \frac{a}{3}\langle 111 \rangle$  的 Frank

环,所以只需用迹线分析方法确定环所在的平面后,则就随即确定了  $b$ . 以下即按此简化程序分析.

(1) 利用菊池线确定薄膜法向  $FN$ ——对样品处于  $0^\circ$  时的衍射照片指标化,由菊池线消除衍射指标中的  $180^\circ$  不唯一性,经确定:  $FN$  接近  $[001]$ .

(2) 选取典型的环,在  $s > 0$  时,拍明场像及衍射像(见图版 II, 图 15), 测定环的长轴为  $[\bar{2}20]$ , 所以环可能在  $(111)$  或  $(\bar{1}\bar{1}1)$  上.

(3) 作环平面的迹线分析——目的在于决定此环所在平面是  $(111)$  或是  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . 使晶体以  $[\bar{2}20]$  为轴倾斜, 观察倾斜前、后环的投影宽度的变化. 由于晶体缺陷的显微像的特征和衍射条件密切相关,因而为了维持倾斜前、后显微像的细节不变,必须保证倾斜过程中有相同的  $g$  及  $s$ .

(a) 在  $B = [001]$ ;  $g = [\bar{2}20]$  时拍下衍射像及显微像,该环处于消像状态,但仍可看到环的痕迹及上面的沉淀粒子(见图版 II, 图 16(a)).

(b) 第一次倾斜——以  $g = [\bar{2}20]$  为轴,使样品顺时针倾斜,电子束取向  $B$  由  $[001] \rightarrow [\bar{1}\bar{1}4]$ , 保持  $g = [\bar{2}20]$  及  $s > 0$ , 拍下显微像(见图版 II, 图 16(b)).

(c) 第二次倾斜——以  $g = [\bar{2}20]$  为轴,使样品逆时针倾斜,电子束取向  $B$  由  $[001] \rightarrow [114]$ , 在  $g = [\bar{2}20]$  及  $s > 0$ , 拍下显微像(见图版 II, 图 16(c)).

比较图 16(b) 及 (c) 可以看到  $B = [\bar{1}\bar{1}4]$  比  $B = [114]$  的环要大,这说明环的法线接近  $[\bar{1}\bar{1}4]$ , 而远离  $[114]$ , 所以环在  $(\bar{1}\bar{1}1)$  上, 而不在  $(111)$  上, 所以确定环的向上法线  $n = [\bar{1}\bar{1}1]$ . 决定了环所在的晶面后,也就确定了环的 Burgers 矢量  $b = \pm \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$ .

(4) 利用  $(g \cdot b) s$  判据确定  $b$  的方向——在偏离布拉格条件下(即偏离常数  $s$  不为 0), 位错像不正在核心位置, 总在位错核的一侧. 当观察方向从电子枪向下时, 对于一个倾斜平面内的位错环, 无论是本征型还是非本征型, 凡满足  $(g \cdot b) s > 0$ , 像总位于核的外侧, 如图 14 中 (b), (d). 该图中, 实线为像的位置, 虚线为位错核的位置. 反之, 凡  $(g \cdot b) s < 0$ , 像位于核的内侧, 如图 14 中 (a), (c). 所以, 当保持  $s > 0$  时, 使  $+g \rightarrow -g$ , 则可使像由环的一侧变到另一侧. 这样, 通过  $\pm g$  下环尺寸的比较, 可以区分  $(g \cdot b) s > 0$  及  $(g \cdot b) s < 0$  的像, 再由已知的  $g$  判断  $b$  的符号.

(a) 保持  $s > 0$ , 在  $g = [\bar{2}20]$  及  $g = [220]$  下, 分别拍图 17(a) 及 (b) (见图版 II), 可比较出  $g = [\bar{2}20]$  的像比  $g = [220]$  的像要大, 即  $g = [\bar{2}20]$  的像满足条件  $(g \cdot b) s > 0$ ; 所以  $b = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$ .

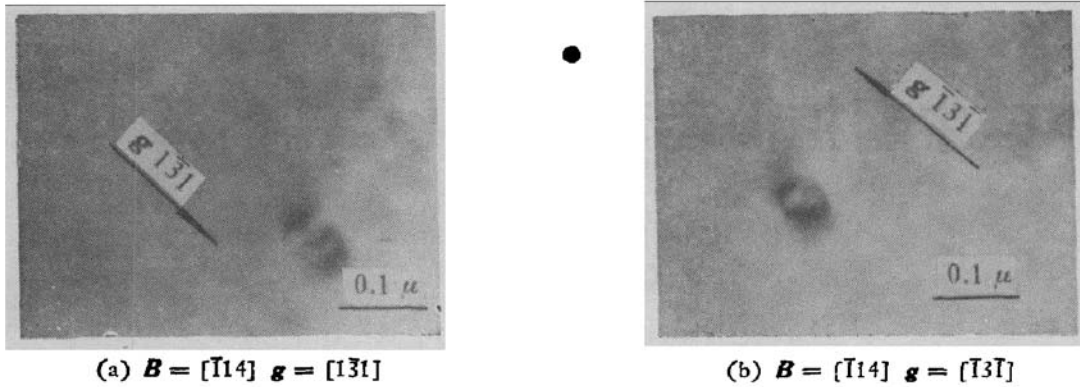


图 18

(b) 保持  $s > 0$ ; 在  $g = [1\bar{3}1]$  及  $g = [\bar{1}3\bar{1}]$  下, 分别拍图 18(a) 及 (b); 可以比较出  $g = [1\bar{3}1]$  时满足  $(g \cdot b) s > 0$ ; 所以  $b = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$ .

由 (a), (b) 得到一致结果  $b = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$ .

由上述(3),(4)可得到  $n \cdot b > 0$ ; 所以小位错环是非本征型的.

此项工作曾得到北京大学物理系梁静国同志, 冯孙齐同志; 中国科学院物理所杨大宇同志的指导. 中国科学器材公司王怡华等同志在技术上提供了帮助. 在此致以衷心感谢.

## 参 考 文 献

- [1] Buiocchi, J. *Appl. Phys.*, **38**, 1980 (1967).
- [2] Gevers, R., *Phys. Stat. Sol.*, **3**, 1563 (1963).
- [3] Laister, D., *Phil. Mag.*, **20**, 361 (1969).

## ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF MICRODEFECTS OF HEAVILY TELLURIUM-DOPED GALLIUM ARSENIDE

Fan Tiwen, He Hongjia, Bai Yuke and Fei Xueying  
(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

### Abstract

In the present investigation, transmission electron microscopy has been used to observe microdefects of heavily tellurium-doped gallium arsenide. Five kinds of defects have already been observed in the material. Contrast analysis shows stacking faults to be of extrinsic type.