第4卷 第4期 半 导 体 学 报 Vol. 4, No. 4
1983 年 7 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS July, 1983

LPE-GaAs 表面形成弯月线原因的探讨

周伯骏 吴让元
(中国科学院半导体研究所)

1982 年 7 月 2 日收到

提 要

本文介绍了在 LPE-GaAs 表面出现的弯月线受片子脱离生长液的速度、方向、温度、气氛中的砷分压以及衬底和液槽框底之间的间隙的影响. 根据这些现象，提出了形成弯月线的原因——"半周线瞬时局部回溶"的设想. 用它能解释有关的实验现象.

一、引 言

在液相外延砷化镓表面上有时会出现弯月线，它会影响外延层的质量，故而引起了很多学者的注意. I. Crossley 等人[1]认为弯月线是在衬底从溶液缩回时溶液的弯月面不均匀移动所留下的痕迹. M. B. Small 等人[2]认为它与溶液的边缘在表面移动时的"粘附-滑动"有关，每条线都与沿线的瞬时腐蚀和沉积有关. 但是他们在结论中认为对这些线的起因还不完全理解. J. J. Hsieh[3] 观察到了弯月线的曲率和弯曲方向与溶液的尾沿一致，但是对弯月线产生的原因没有深入讨论. 为此，本文对弯月线作了研究.

二、实 验 条 件

衬底取自水平掺铬高阻单晶，$\rho \sim 10^8 \Omega \cdot cm$，生长面法线与〈100〉晶向偏离小于 30′，生长前用 $H_2SO_4:H_2O_2 = 5:2$ 的溶液抛光，接触生长液前表面平整光亮. 生长液在接触衬底时过冷 5—6℃，降温速率 30—60℃/小时，外延层厚度 2000 Å—25μm. 提供 As 气氛的源片或溶液在生长液上游 4 厘米处，其温度与生长液温度相同.

三、实 验 结 果

(1) 所有弯月线的曲率和弯曲方向都与衬底脱离生长液方向的半个液槽的边框相似. 若推离片子方向改变，或者液槽框由圆形改成方形，弯月线皆随之而变.

(2) 片子脱离生长液的速度快，弯月线不明显，甚至消失. 速度慢，就明显. 在有表面阶梯的外延层上，不太明显的弯月线往往由阶梯发生的"曲折"排列而成，如图 1(a)(见图版 I) 所示. 明显的弯月线由沟道组成，如图 1(b)(见图版 I) 所示. 有时我们还发现，

在同一个样品上先离开镓液部分弯月线为沟道，随后逐渐变成“曲折”排列，前者相对于推片起动时速度慢的部分.

(3) 当终止温度在 400—650℃ 之间变化时，温度低弯月线就粗，温度高弯月线就细. 弯月线宽度达 20μm 左右的样品都是在 400℃ 附近得到的，当终止温度超过 500℃ 时，宽的弯月线也仅 10μm 左右. 在 600℃ 以上时，弯月线就很细了. 图 1(c)(见图版 I) 所示的弯月线仅 0.2μm 宽，其终止温度为 622℃.

(4) H_2 气流中的砷分压高，弯月线不明显. 相反，砷分压低，弯月线就明显.

我们将终止温度都在 400—410℃ 范围的两批样品作了比较. 其中一批共 10 片，是用 7—8 克镓中含有 70—100 毫克砷化镓的溶液作为供砷气氛源的，它有 9 片出现弯月线. 另一批 42 片，是用三块砷化镓片作为供砷气氛源的，蒸发砷的面积约 7cm²，只有 8 片有弯月线.

(5) 如果外延层表面与液槽框底之间的缝隙大，弯月线之间的间隔就宽，弯月线也明显. 若缝隙小，则相反. 我们用厚、薄明显不同的两片衬底在同一次实验中作比较. 观察到缝隙接近 200μm 的样品上平均间隔为 91μm. 缝隙为 20μm 多的样品，间隔约 50μm，而且弯月线不如前者明显.

(6) 我们所有的弯月线都是凹的. 从图 2(a)(见图版 I) 的右侧经过染色的对应的解理面上明显看到弯月线是凹的，并且衬底和外延层的交界面是平整的. 有时弯月线不连续，如图 2(b)(见图版 I) 所示，弯月线外的整个外延层表面是平整光亮的. 有时弯月线还同时出现在溶液尾沿扫过的外延层和未外延的衬底面上，如图 2(c)(见图版 I) 所示. 照片左上部为未外延的衬底面，不仅从观察，而且从测量该区域仍为高阻区也进一步肯定了弯月线是凹的. 该片子是从左往右推离生长液的.

四、讨 论

根据实验现象 (1) 和 (2)，可以判断弯月线是在外延层离开生长液时，在溶液尾沿的固、液、气交线处形成的. 由实验现象(4)和(6)可判断弯月线的产生与由砷的蒸发引起沿固、液、气交线的局部回溶有关. 基于上述考虑，我们提出“半周线瞬时局部回溶”的设想来定性说明产生弯月线的原因:

由于生长液中的 As 通过液槽框底下缝隙的蒸发以及往片子上的沉积作用，造成该处生长液表层有过饱和度很小的薄液层，如图 3 (a) 所示. 当推动片子时，由于粘附作用，交线附近的溶液就随片移动，交线处液体截面变尖锐. 同时，也是由于粘附作用，片子表面附近过饱和很少的薄液层往交线处涌，造成该处过饱和很少的液层变厚. 由此造成从溶液内部来的 As 一时不能满足补充交线处 As 的蒸发，形成了沿交线的局部不饱和区，从而产生了沿线的局部回溶，见图 3(b). 我们还考虑到在推片时镓液尾沿处衬底槽内的空间在人为的增加(外面气体要通过液槽和衬底槽之间的缝隙才能补充进来). 这就使溶液尾沿附近气氛压力降低，包括 As 分压降低，促进了该处溶液表面 As 的蒸发，从而也促进了回溶. 当片子移动到一定距离后，由于表面张力的作用，使溶液迅速缩回到原来的形状，如图 3(c) 所示. 此时既在片子上留下了弯月线，又在后面新的交线处重新开始上述过

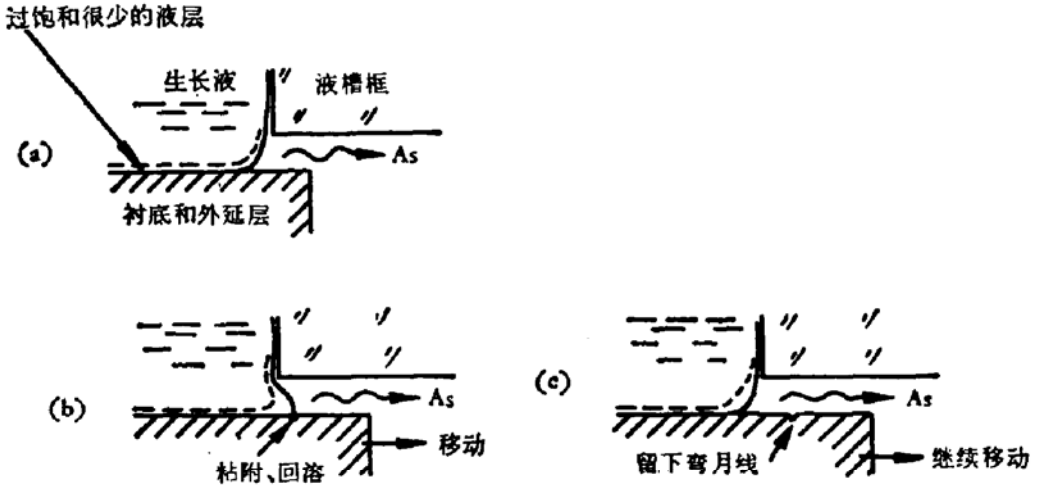

图 3　产生弯月线的示意图

(a) 推动片子前的情况. (b) 在推动片子时沿固、液、气交线发生瞬时局部回溶的情况. (c) 由于表面张力的原因，溶液快速缩回

程. 在溶液迅速缩回的过程中，已产生的局部不饱和区迅速反时针方向上升而离去，故而此时在交线扫过的外延层表面不发生回溶，从而出现了弯月线之间的间隔.

由于回溶只是瞬间发生在片子脱离生长液的半个周线的固、液、气交线处，故而称为"半周线瞬时局部回溶".

由上述设想，很容易解释各种实验现象. 如阶梯的"曲折"以液槽边框的曲率排列的现象，是薄薄的阶梯在沿线处被回溶掉一层所造成的. 又如减小液槽框底和外延层表面间的缝隙，使交线处溶液随片移动的距离和时间缩短，从而使弯月线不明显，并且间隔也小. 关于实验现象(3)，虽然在一般情况下溶液中 As 的蒸发会随温度下降而下降，但是由于我们提供 As 气氛的源片或溶液都处在与生长液相同的温度，故而在生长液温度下降时气氛中的 As 分压也下降，综合的效果使生长液中 As 的蒸发受温度的变化变得不明显. 与此同时，粘附系数随温度的变化却显得突出了. 我们估计在高温下镓液的粘附系数比温度低时要小得多，故而在推片时镓液尾沿的粘附"暂留"时间也很短，引起回溶也很少，线就很细. 相反，在 400℃ 多一些推出片子弯月线就粗. 其它现象都能解释，不多叙述.

我们认为提高气氛中的 As 分压、加快推片速度、提高终止温度以及缩小片子和液槽框底之间的缝隙都有利于限制弯月线.

五、致　　谢

本文曾先后得到叶式中、许振嘉、王启明和梁骏吾同志的指导帮助. 杨雄风和曹大年等人曾和作者进行过有益的讨论. 部分样品是 101 组共同制备的. 在此一并致谢.

参　考　文　献

[1] I. Crossley and M. B. Small, *J. Crystal Growth*, 19, 160(1973).
[2] M. B. Small, A. E. Blakeslee, K. K. Shih and R. M. Potemski, *J. Crystal Growth*, 30, 257 (1975).
[3] J. J. Hsieh, Handbook on Semiconductors, Vol. 3, P. 475, North-Holland (1980).

A Study of Meniscus Lines on the Surface of LPE-GaAs

Zhou Bojun and Wu Rangyuan

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

The meniscus lines on LPE-GaAs surface are affected by the speed, temperature and direction of the wafer leaving the growth liquid, by the As partial pressure of the gas flow and by the gap between the surface of the epitaxial layer and the frame bottom of the liquid bath. Based on these phenomena, the concept of "semi-circumferential line instant local meltingback" is postulated, which can interpret the cause of forming meniscus lines.