

砷化镓掺硫气相外延

吴赛娟 仇兰华 陆大成 于清 王瑞林

(中国科学院半导体研究所)

1981年1月26日收到

为了重复可靠地获得研制肖特基混频器的优质外延材料($n \sim 1-3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$; $d \sim 1\mu\text{m}$)，对 Ga-AsCl₃(S₂Cl₂)H₂系统中硫的掺杂规律作了研究，获得一些有用数据。从而较好地控制了外延层的电学性质及表面形貌。

一、实验方法

氢经分子筛及401-B脱氧剂净化后载带掺S₂Cl₂的AsCl₃进入反应管，反应管出口处氢中含氧量小于1ppm、露点为-78℃。在此系统中，把腐蚀好的衬底在氢气氛中外延温度下热处理半小时，可观察到片子表面不发生任何变化。

采用7N纯镓，6N纯AsCl₃，衬底用水平或直拉掺砷化镓，AsCl₃中S₂Cl₂~4.4×10⁻⁵克分子分数。所有试验均在 $T_{\text{Ga}} \sim 830^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} \sim 300$ 毫升/分, $T_{\text{AsCl}_3} \sim 0-20^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} \sim 690-780^\circ\text{C}$ 范围内进行。测量热偶在衬底下方约3mm，衬底处温度梯度~10°C/cm。不同衬底取向及取向偏离度试验在同一温度下进行，每次沿气流方向平行放三片。外延生长前对镓进行预饱和，使其均匀覆盖GaAs壳以保证试验稳定。

C-V法测外延层浓度，C-V结合阳极氧化剥离法测外延层纵向浓度分布，红外干涉及解理染色测外延层厚度，用相衬显微镜观察外延层表面形貌。

二、结果和讨论

1. 衬底取向对外延层电学性质及生长速率有明显影响，在淀积温度750°C，不同取向衬底的外延膜的厚度及浓度列于下页表。

生长速率的递减顺序为：

$$[111]\text{A} > [211]\text{A} > [211]\text{B} > [100] > [110] > [111]\text{B}.$$

外延层中载流子浓度的递减顺序为：

$$[111]\text{B} > [100] > [110] > [211]\text{B} \sim [211]\text{A}.$$

[211]A与[111]B的浓度相差一个半数量级。

2. [100]取向衬底通常向[110]偏离一定角度，此偏离度对生长速率及电学性质有明显影响，如图1。当偏离度小于1°时，随着偏离减小浓度升高，生长速率下降。偏离2—6°时浓度及生长速率变化不大。此结果表明硫的进入与表面结构有关，由于硫进入砷位，假

样 品 号	晶 向	厚 度 (μm)	生 长 速 率 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	载 流 子 浓 度 (cm^{-3})
141	[100]*	10	0.17	1.08×10^{17}
	[110]	3	0.06	7.4×10^{16}
	[211]A	26	0.43	5.2×10^{16}
142	[100]	11	0.27	1.0×10^{17}
	[111]B	3	0.05	1.9×10^{16}
	[111]A	30	0.52	—
143	[100]	9	0.15	1.08×10^{17}
	[110]	2.5	0.04	5.1×10^{16}
	[211]B	20	0.33	3.2×10^{16}

* 向 [110] 偏离 3° .

定这些空位分布在表面, 当晶轴稍有偏离, 在表面出现较多台阶, 降低了砷空位。因此正 [100] 取向对硫的进入有较高的反应速度。而生长速率则有相反的结果。

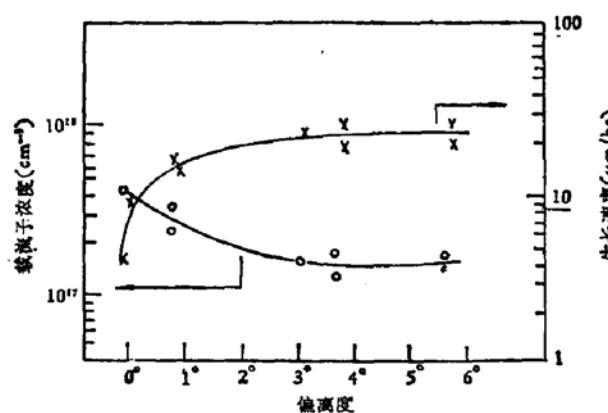


图 1 [100] 向 [110] 偏离度与生长速率及浓度的关系

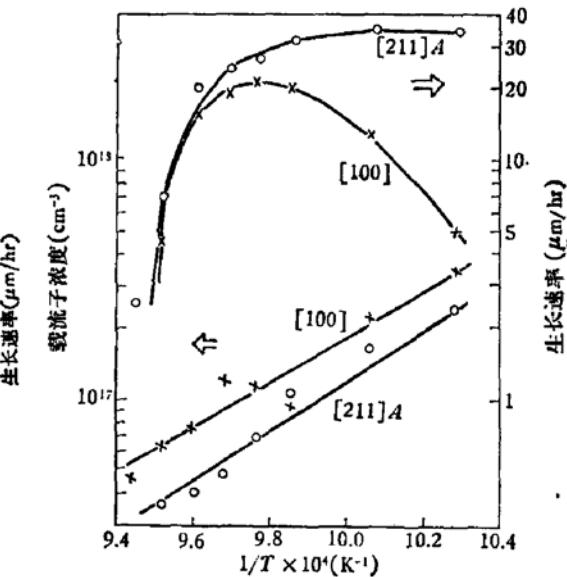


图 2 沉积温度与浓度和生长速率的关系

3. [100] 和 [211]A 的衬底, 在不同沉积温度下的载流子浓度及生长速率的关系如图 2。随着沉积温度下降, 浓度增加, 由于 $\log N$ 对 $\frac{1}{T}$ 的函数关系是直线。其斜率即是杂质硫进入的激活能。对 [100] 激活能 $E \sim -1.9 \text{ eV}$, [211]A $E \sim -2.2 \text{ eV}$, 表明硫进入 GaAs 是放热反应, 彭瑞伍等人在 [100] 取向衬底有类似结果。[100] 取向衬底在沉积温度 750°C 时, 生长速率最快, 大于或小于此温度, 生长速率均下降。可认为 750°C 以上外延反应是扩散运输控制, 低于 750°C 则主要与表面结构有关。此结果表明沉积温度对薄膜生长速率及浓度的关系循不同规律。Dilorenzo 得到生长速率与掺硫效率的线性关系, 即随着生长速率的增加硫进入薄膜的量相应增加, 其斜率为 1.6。此结果与我们试验中沉积温度大于 750°C 时的结果相似, 而与沉积温度低于 750°C 的结果正好相反。表明我们的试验结果比较全面地反映了薄膜沉积过程生长速率与浓度的实际情况。

4. 外延层沿生长方向浓度分布如图3, 表明在掺碲衬底上沿生长方向浓度是比较均匀的, 外延层-衬底界面过渡区是陡变的 $\sim 0.04\mu\text{m}$.

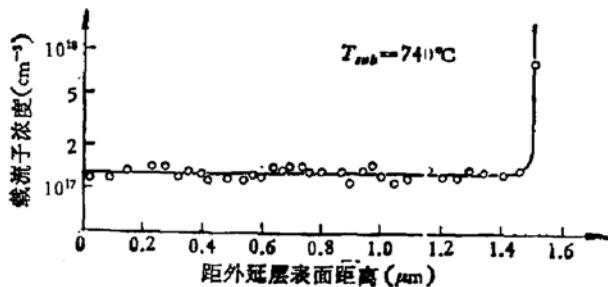


图3 外延层纵向浓度分布

三、结 论

1. 对毫米波肖特基混频器所需材料(在 $1-3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 衬底上生长浓度为 $1-3 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 厚度 $\sim 1\mu\text{m}$, 表面光亮平整.)作了研究。得到生长条件为: 源温 830°C , 衬底温度 $720-750^\circ\text{C}$, 氢气流速 $\sim 300\text{ml}/\text{min}$, 衬底取向[100]向[110]偏 $3-6^\circ$, AsCl_3 分压 $2.3 \times 10^{-3}\text{atm}$, 以及一个清洁的气密性良好的系统。我们能重复获得表面形貌(图4)及电学参数(图5)均能满足器件需要的外延材料, 成品率不低于90%。

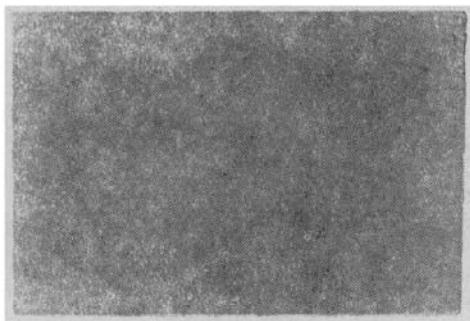


图4 外延层表面形貌 $\times 400$

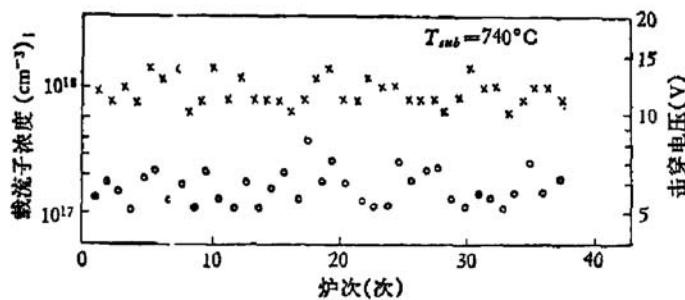


图5 外延层浓度及击穿电压再现性 (\times 击穿电压 \circ 浓度)

2. 认为对杂质硫进入, 取决定作用的可控因素(三氯化砷, 二氯化二硫分压一定时)为衬底取向, 取向偏离度及淀积温度。杂质硫进入GaAs 强烈依赖于衬底表面结构。
3. 此材料制成的4mm 肖特基混频器变频损耗为4.7 分贝。

参 考 文 献

- [1] K. H. Bachem and H. Bruch, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1000 (1975).
- [2] M. Heyen, H. Bruch, K. H. Bachem and P. Balk, *J. Crystal Growth*, 42, 127 (1977).
- [3] J. V. Dilorenzo, *J. Crystal Growth*, 17, 189 (1972).
- [4] L. Hollan and C. Schiller, *J. Crystal Growth*, 22, 175 (1975).
- [5] W. Shaw, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 405 (1968).
- [6] L. C. Luther and J. V. Dilorenzo, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 760 (1975).

Sulfur-Doped GaAs Vapor Phase Epitaxy

Wu Saijuan, Qiu Lanhua, Lu Dacheng, Yu Qing and Wang Ruilin
(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)