

GaAs 气相双层外延层中有源层与缓冲层过渡区宽度的研究*

王 永 凌

(天津电子材料研究所)

提 要

本文采用漂移扩散与扩散模型,对双层 VPE GaAs 浓度分布进行了数学模拟,找出了有源层杂质初始分布和最终分布,从而找到了浓度过渡区宽度的解析解。与实验结果取得了好的一致。

文中还给出了实验测定的杂质 Sn 在 VPE GaAs 气-固相间的分配系数。给出了浓度分布的理论计算公式。

一、引 言

GaAs 外延材料已广泛地应用在发光、激光、微波等器件上。外延材料质量的优劣直接影响器件的性能。外延层中载流子沿深度的分布状况直接关系器件的使用。关于浓度在两层界面的分布及其产生的原因已有很多的报道和研究^[1,2,3]。

在 n^+n 结构中,界面处常形成高阻区域。并且认为是由以下原因产生:

1. 衬底中两性杂质向外延层自掺杂和外扩散。
2. 生长开始的瞬间,瞬态效应引起的缺陷。
3. 生长前表面处理时,由水或是其它过程引入的铜对衬底的沾污。
4. 高温下生长时由于砷的损耗引起 Ga/As 比的改变。
5. 在界面处,由石英反应室引入的硅污染。
6. 表面态引起的表面电场与杂质向外延层扩散,引起界面处薄的 P 型区和高阻层。

在掺 Cr 高阻衬底生长薄 n 型层 (< 0.5 微米) 结构中,常常观察到界面处存在一个型变层。这一层的起因^[2]:

(1) 生长前衬底加热过程中引起表面砷耗尽。

(2) 生长中,由于晶体中存在着一个温度梯度 ΔT , 这个热应力与机械应力作用在上述耗尽层的结果。

有人认为这界面型变层是引起迁移率在界面处降低的主要原因,为解决这一问题,人们提出了采用缓冲层的办法^[3]。

在提供 GaAs MESFET 使用的多层气相外延材料中,要求有源层与高阻缓冲层浓度

* 1980年5月27日收到,1980年11月15日收到修改稿。

分布要陡,即过渡区宽度要窄. 这就迫使我们在工艺中寻找过渡区减短的办法.

二、气固有效分配系数 ($k_{\text{有效}}$) 的实验测定及 双层外延层的过渡区分析

1. 双层 GaAs 气相外延工艺

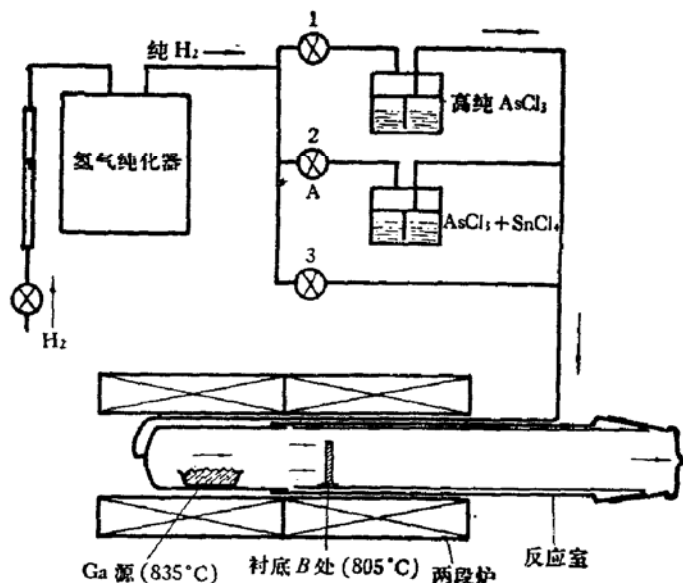


图 1 双层 GaAs 气相外延生长装置示意图

其外延生长装置如图 1, 工艺为:

Ga 源饱和 关闭阀 2、3, H_2 以 300 (或 360) ml/min 流量经阀 1 流经 Ga 源 (835°C) 使液 Ga 满足饱和吸砷状态. Ga 源外表形成 GaAs 壳层包裹.

高阻缓冲层生长 将掺 Cr GaAs 衬底置于 B 处 (805°C), 关闭阀 2、3, H_2 以 300 (或 360) ml/min 流经纯度 $AsCl_3$ 料瓶 (室温), 经过 Ga 源, 在衬底 B 处外延生长一层厚 3—5 微米, 载流子浓度 $n < 10^{14}/cm^3$ 的外延层. 生长时间 900 秒左右.

有源层生长 关闭阀 1、3, H_2 以 300 (或 360) ml/min 流量, 流经掺杂料瓶 ($AsCl_3 + SnCl_4$) (室温), 经过 Ga 源, 在 B 处外延生长厚为 0.2—0.3 微米, 载流子浓度 $n = (1.0—1.5) \times 10^{17}/cm^3$ 的外延层. 生长时间 75—150 秒.

2. $k_{\text{有效}}$ 的实验测定

在掺杂外延动力学的研究中, 以及我们的实验结果都表明, 外延层的杂质浓度 N_s 比例于气相中杂质浓度 N_g [4]. 即 $N_s \propto kN_g$, 其中 k 为比例系数, 或称之为平衡分配系数.

根据 Thurmond 和 Struther 所给出的稀释溶液定义: $k = \frac{x_s}{x_g}$ 我们可转写为

$$k = \frac{x_s}{x_g} \quad (2.1)$$

这里 x_s 为固体外延层中杂质的原子分数, x_g 为气体中掺杂剂的分子分数. 假定有

源层载流子浓度全部是由掺入杂质电离时所贡献,则我们掺入 Sn 的原子分数:

$$x_s = \frac{[\text{Sn}^+]}{N_F} = \frac{[\text{Si}^+]}{A \cdot \frac{d}{F_w}} \quad (2.2)$$

这里 $[\text{Sn}^+]$ 是离化 Sn 的浓度(原子/厘米³) N_F 是 GaAs 有效晶格数目, A 是阿佛加德罗常数 (6.023×10^{23} 原子/克分子), d 是 GaAs 密度 (5.35 克/厘米³), F_w 是 GaAs 克分子量 (144 克/克分子).

对于气相中稀释杂质气体的分子分数可表示为:

$$x_g = \frac{P_{\text{SnCl}_4}}{P_{\text{H}_2}} \quad (2.3)$$

这里 P_{SnCl_4} 为 SnCl_4 分压, P_{H_2} 为 H_2 总压.

由于

$$P_i V = n_i R T \quad (2.4)$$

所以

$$P_{\text{SnCl}_4} = \frac{n_i}{V} R T = \frac{N_g}{A} \cdot R T \quad (2.5)$$

将式 (2.5) 代入式 (2.3) 得

$$x_g = \frac{N_g \cdot R T}{A \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (2.6)$$

将式 (2.6) (2.2) 代入式 (2.1) 得

$$N_s = [\text{Sn}^+] = k \cdot N_g \cdot \frac{d R T}{F_w P_{\text{H}_2}} \quad (2.7)$$

在生长温度下 (805°C) $T = 1078$ K, $P_{\text{H}_2} \approx 1$ atm, $R = 0.08205$ 升·大气压/度·克分子, 代入具体数值层

$$N_s = 3.3 \times 10^3 \cdot k \cdot N_g(b, t). \quad (2.8)$$

式 (2.8) 代表了气体中杂质浓度与吸入到外延层中杂质浓度的定量关系. $N_g(b, t)$ 表示在衬底 B 处其坐标为 b , 在 t 时刻的气相杂质密度.

根据式 (2.8) $k_{\text{平衡}} = \frac{1}{3.3 \times 10^3} \cdot \frac{N_s}{N_g(b, t)}$, 这是气固界面处的 N_s 值与 N_g 值之比. 在生长中, 界面处的 N_s , N_g 很难从实验测定. 我们仅能测量其有效值. 我们将液体掺杂剂 SnCl_4 以不同克分子分数加入, 即能求出在平衡条件下的 N_g , 而 N_s 也可由常规容压方法测量其平衡值. 考虑在气相外延生长条件下, 滞流层对杂质的影响可通过 $k_{\text{平衡}}$ 表现出来,

表 1 掺 Cr GaAs 衬底 $\langle 100 \rangle$ 晶向在 4.6×10^{-7} cm/sec 生长速率下, 实验测定的有效分配系数 $k_{\text{有效}}$ 值

SnCl_4 克分子分数 ($\times 10^{-5}$)	平衡下气体杂质浓度 $N_g (\times 10^{13}/\text{cm}^3)$	外延层中载流子浓度 $N_s (\times 10^{17}/\text{cm}^3)$	分配系数 k ($N_s / 3.3 \times 10^3 \cdot N_g$)
12.2	11.8	3.5~4.5	0.9~1.12
5.7	5.5	1.7~2.4	0.93~1.31
3.6	3.5	1.4~1.5	1.21~1.30
2.4	2.3	0.8~1.0	1.05~1.24

当生长速率很慢 (10^{-6} — 10^{-7} cm/sec), 远小于质量流速时, $k_{\text{有效}} \approx k_{\text{平衡}}$. 这样我们就可以用 $k_{\text{有效}}$ 代替 $k_{\text{平衡}}$ 值了.

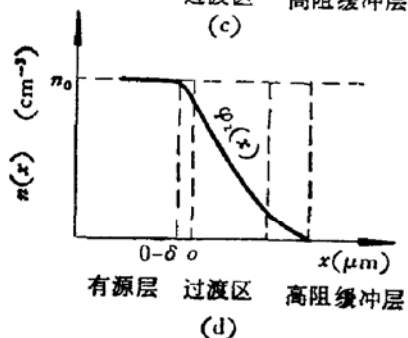
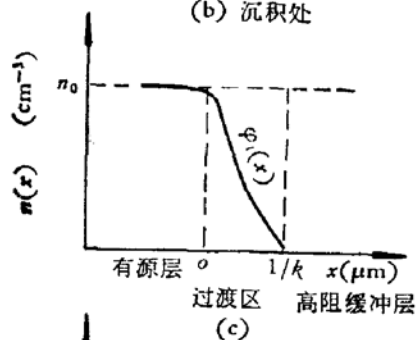
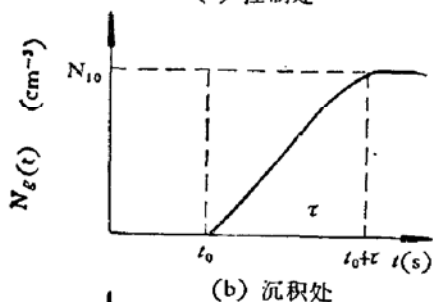
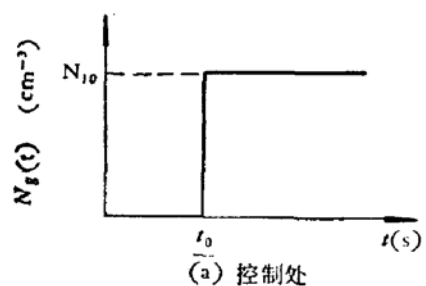


图2 浓度过渡区扩散模型的形成过程

考虑.

4. 漂移扩散和扩散模型

根据以上分析, 我们有理由假设:

- (1) 杂质从杂质源输运至衬底处, 是在粗细均匀的管道中, 以一维水平层流漂移扩散进行的.
- (2) 外延层对气体杂质的吸收服从 $N_s \propto kN_g$ 关系, 且起电贡献的主要是掺入杂质.
- (3) 杂质在气相输运中, 途经饱和好的 Ga 源时, Ga 源对杂质不扑集不吸收, 故 Ga 源不释放杂质. 这可由纯度层往返周期生长能够重复来证实.
- (4) 衬底中的 Cr 不能透过缓冲层而影响有源层.

根据表 1 当浓度在 $(0.8-1.0) \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 下, 选取 $k_{\text{有效}} = 1.15$ 则式 (2.8) 变为:

$$N_s = 3.795 \times 10^3 \times N_g(b, t). \quad (2.9)$$

3. 双层外延层浓度过渡区分析

由于高阻缓冲层与有源层是连续生长的, 因此就排除了外来沾污和生长过程中系统自身对过渡分布的影响. 有理由认为有源层与缓冲层浓度过渡分布是由于

(1) 杂质气体的漂移扩散, 引起了有源层的起始分布.

(2) 在高温下杂质在 GaAs 的体内扩散形成了浓度的最终分布.

不妨以图 2 来说明过渡区分布的形成过程:

(a) 为控制处 (A 处 300 K), 在 t_0 时刻引入恒定杂质源 N_{10} , 相当于纯度缓冲层停长后, 连续生长有源层.

(b) 在反应室衬底 (B 处), 气体杂质的一个缓变上升过程.

(c) 根据式 (2.9) 引起了有源层浓度的一个起始分布 $\varphi_1(x)$.

(d) 在淀积温度下 (805°C), 存在有源层高杂质浓度向缓冲层低杂质浓度的扩散, 形成了最终的浓度分布 $\varphi_2(x)$.

这浓度分布当然也存在着 As 空位, Ga 空位, 缺陷与杂质的络合物, 以及结构缺陷带来的电性能的影响. 但考虑这些作用远比起人为引进杂质所起的电贡献要小, 且机理也有争议, 不能定量描写, 可不

三、气相杂质上升平衡时间 τ

气相杂质在反应室中的输运,可用一组数学方程组来描写.

由于杂质是在速度近似为常数的速度场内漂移扩散,显然,通过单位时间,单位面积的杂质粒子流是:

$$J = -D \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} + vN(x, t). \quad (3.1)$$

则输运方程^[5]:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \quad (3.2)$$

显然成立.

边界条件 在我们的工艺条件下,是采用纯 AsCl_3 加微量 SnCl_4 , 以恒 H_2 流携带的办法来掺杂的. 假定反应室进口处为坐标原点 (忽略了杂质料瓶至入口处的距离), 显然 0 边界是恒流条件.

即:

$$-D \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} + vN(0, t) = vN_{10} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}]. \quad (3.3)$$

其中 N_{10} 是 SnCl_4 的浓度, 为常量.

在衬底 B 处的边界条件, 可由吸收关系确定, 由于单位时间单位体积内吸收的杂质数

$$I_{\text{B}} = v \times N_s = \bar{g} \times S_{\text{GaAs}} \times N_s, \quad (3.4)$$

式中 v 为 GaAs 体增长率, $\bar{g}$ 平均生长速率, S_{GaAs} 为 GaAs 衬底的表面积.

在外延工艺中, $\bar{g} = (2.8 \sim 4.6) \times 10^{-7} \text{ cm/s}$, 将此值和式 (2.9) 代入式 (3.4), 则 GaAs 衬底单位时间单位面积吸收杂质量:

$$I'_{\text{B}} = (1.06 \sim 1.77) \times 10^{-3} N_g(b, t) [\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}], \quad (3.5)$$

从式 (3.5) 中可看出衬底对杂质的吸收很少. 衬底 B 处对杂质输运的影响可忽略, 可认为杂质在半无界区域中漂移扩散输运.

起始条件 可设纯度层停长时刻为 0, 杂质引入后为 t , 则在 0 时刻反应室区域中杂质数为 0.

根据上述, 归为一组定解问题:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \\ -D \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} + vN(0, t) &= vN_{10} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} x &\geq 0 \\ t &\geq 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$N(x, 0) = 0$$

式 (3.6) 为一维第三类边界条件的抛物型方程, 采用富里埃变换解, 过程从略^[2], 结果为:

[注] 读者有兴趣可与作者联系.

$$V(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\Phi \left(\frac{vt - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{v}{D} x \right) \left(1 + \frac{v}{D} (x + vt) \right) \Phi \left(\frac{vt + x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \sqrt{\frac{t}{D}} \cdot v \cdot \exp \left(-\frac{(vt - x)^2}{4Dt} \right) \right]$$

$$N(x, t) = N_{10}(1 - v(x, t)) \quad (3.7)$$

其中

$$\Phi(z) = \int_z^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

将 v, x 以不同数值代入, D 以 $3.72 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 代入, 则可以定量地描绘出 $N_g(x, t) \sim t$ 的关系, 如图 3 所示:

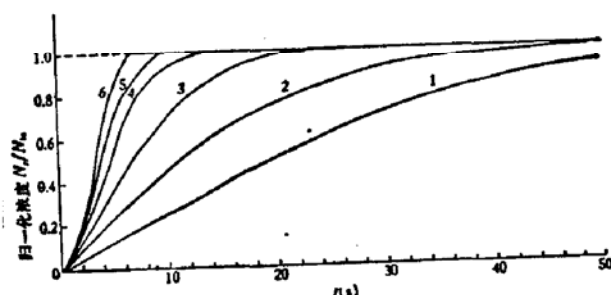


图 3 反应室衬底处气相杂质浓度上升曲线族

1. $x = 16 \text{ cm}$ $v = 0.8 \text{ cm/sec}$ 2. $x = 16 \text{ cm}$ $v = 1.5 \text{ cm/sec}$
 3. $x = 16 \text{ cm}$ $v = 2.5 \text{ cm/sec}$ 4. $x = 16 \text{ cm}$ $v = 3.5 \text{ cm/sec}$
 5. $x = 16 \text{ cm}$ $v = 4.5 \text{ cm/sec}$ 6. $x = 20 \text{ cm}$ $v = 6.0 \text{ cm/sec}$

从式 (3.7) 中可看出若 $N(x, t) = N_{10}$ (常数), 则 $v(x, t) = 0$, 而在式 (3.7) 右边三项中, 第二项与第三项随 t 的加大指数衰减, 且近于相等, 因之相消。故随着时间的加大, 仅需考虑起主要作用的第一项。从积分表中知道,

$$\sqrt{2} \cdot \frac{vt - x}{2\sqrt{Dt}} = 3 \text{ 则 } \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Phi(z) = 1.35 \times 10^{-3}, \text{ 即浓度相差三个数量级, 可认为}$$

$N_g(x, t)$ 已为常量, 则解出时间 t , 即是 τ 。令 $t = \tau$ 解上述代数方程

$$v\tau - x = 3 \cdot \sqrt{2D\tau} \text{ 则 } \tau = \frac{1}{v^2} [(vx + 9D) \pm \sqrt{81D^2 + 18vDx}].$$

因其中负号不合理除掉, 则

$$\tau = \frac{1}{v^2} [(vx + 9D) + \sqrt{81D^2 + 18vDx}]. \quad (3.8)$$

四、浓度分布过渡区宽度的解析表示式

1. 固体扩散方程组的确立及解

由于外延生长是在均匀速率下进行的动力学过程, 根据式 (3.7) 及式 (2.9) 就引起了外延层浓度有一个起始分布, 如图 4, 5 所示。随后由于气相中浓度的恒定, 即 $N_g(x, t) = N_{10}$ (常数) 即形成了外延层的均匀分布。此刻我们认为生长面 (即 $x = 0$ 面) 为一杂质平面源。我们定义, B 处 $N_g(b, t)$ 上升到平衡的时刻 t_r , 算作固体扩散的时间 0 点, 令其

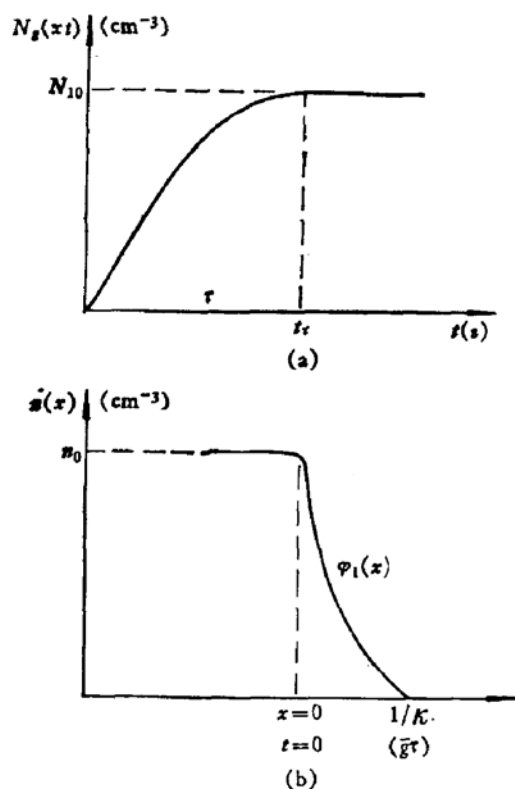


图 4

(a) 衬底处杂质浓度上升曲线 $x = x_t$ $D_g = a \text{ cm}^2/\text{sec}$
 $v = b \text{ cm/sec}$ (b) 外延层的起始分布

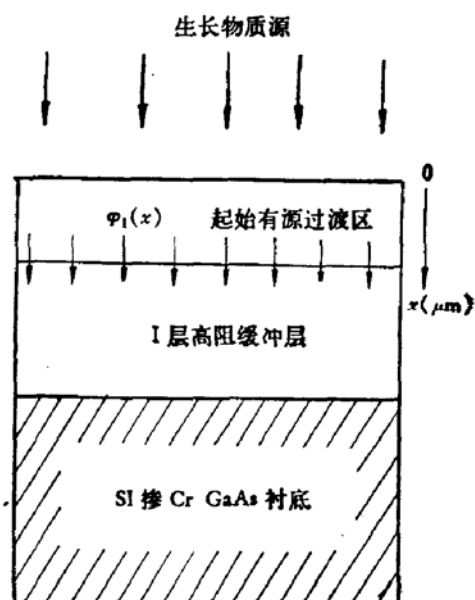


图 5 GaAs 外延的实际过程

$t = 0$, 在 t_r 时刻外延层的表面是 0 表面。则下述方程组近似成立,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= D_s \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} & x &\geq 0 \\ n(0, t) &= n_0 & t &\geq 0 \\ n(x, 0) &= \varphi_1(x) \propto N_g(x). \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

为求式 (4.1) 的解, 起始条件应当由式 (3.7) 和 (2.9) 式算出函数形式。但根据实际情况和数学处理方便, 可采用近似处理, 可设 $\varphi(x)$ 满足直线方程:

$$\varphi_1(x) = \begin{cases} n_0(1 - \kappa x) & 0 \leq x \leq \frac{1}{\kappa} \\ 0 & \frac{1}{\kappa} \leq x \leq \infty \end{cases}$$

其中 $\frac{1}{\kappa} = \bar{g} \cdot \tau$ $\bar{g}$ 平均生长速率, $n_0 = 3.795 \times 10^3 \times N_{10}$

数学过程略掉^[注], 其结果如下:

$$n_1(x, t) = n_0 \left\{ \sqrt{\frac{D_s t}{\pi}} \cdot \kappa \cdot \left[\exp\left(-\frac{(x - 1/\kappa)^2}{4D_s t}\right) - \exp\left(-\frac{(x + 1/\kappa)^2}{4D_s t}\right) \right] \right\}$$

[注] 如有兴趣, 可与作者联系。

$$-\frac{\kappa x}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-1/\kappa}{2\sqrt{D_s t}}}^{\frac{x+1/\kappa}{2\sqrt{D_s t}}} e^{-\eta^2} d\eta + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{\frac{x+1/\kappa}{2\sqrt{D_s t}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta - \int_{-\infty}^{\frac{x-1/\kappa}{2\sqrt{D_s t}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (4.2)$$

$$n(x, t) = n_0 + n_1(x, t) \quad (4.3)$$

2. 过渡区宽度的解析表示式

式(4.3)实际上给出了漂移扩散和扩散模型引起浓度过渡分布的理论计算公式。从式(4.3)可以求出浓度降低两个数量级或三个数量级时的宽度。

从式(4.2)看出 $n_1(x, t)$ 为负值。随 t 加大, 第四项起决定影响, 即:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x-1/\kappa}{2\sqrt{D_s t}}} e^{-\eta^2} d\eta$$

起贡献。

$$\text{当 } \sqrt{2} \cdot \frac{x-1/\kappa}{2\sqrt{D_s t}} = \begin{cases} 2.35 \\ 3 \end{cases} \text{ 时 } \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Phi = \begin{cases} 0.990163 \\ 0.998650 \end{cases},$$

即 $n \approx \begin{cases} 10^{-2}n_0 \\ 1.35 \times 10^{-3}n_0 \end{cases}$ 则浓度降低两个数量级时, 过渡区宽度

$$x = 2.35 \cdot \sqrt{2D_s t} + \frac{1}{\kappa}.$$

浓度降低三个数量级时, 过渡区宽度

$$x = 3 \times \sqrt{2D_s t} + \frac{1}{\kappa}.$$

这里 D_s 为杂质在 GaAs 中的扩散系数^[6]。若生长掺杂层总时间为 T , 上升平衡时间为 τ , 则上式中的 $t = T - \tau$ 。则两个数量级的过渡区宽度为:

$$x = 2.35 \times \sqrt{2D_s(T - \tau)} + \frac{1}{\kappa} \cdot \tau. \quad (4.4)$$

$$\tau = \frac{1}{v^2} \times [(vb + 9D_s) + \sqrt{81D_s^2 + 18vD_s b}]. \quad (4.5)$$

这里 b 是衬底距控制处的表观距离 (cm),

D_s 是杂质在反应室气体中, 800°C 的扩散系数 (cm²/sec),

v 是气体流速 (cm/sec)。

五、理论值与实测值之比较

1. 流速 v 因流量 $Q = 300$ ml/min, 反应室截面积 $s = 7.1$ cm² ($\phi 30$ mm 石英管)

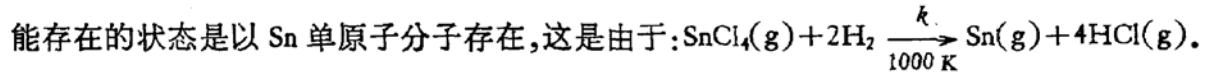
则 $v_{300K} = 0.7$ cm/sec. $v_{1073K} = v_{300K} \times \frac{T_2}{T_1} = 2.5$ cm/sec.

2. D_s 800°C 下 H₂S 在 AsCl₃/Ga/H₂ 系统中的 $D_s = 5$ cm²/sec^[1], 但缺少 Sn(g) 在该系统中的测试数据, 可按理论计算值作参考。

根据舍菲尔 (K. Schäfer) 和舒曼 (K. Schuhmann) 气体分子相互作用箱式模型, 扩散系数的理论计算公式^[7]:

$$D = \frac{\sqrt{8RT}}{3\pi \cdot \sqrt{\pi}(n_1 + n_2)d^2} \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} \quad (5.1)$$

式中 $n_1 n_2$ 为各组分的克分子浓度, $M_1 M_2$ 为分子质量, d 为碰撞平均有效直径, $d = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$, d_1, d_2 为分子的表观直径. 考虑 SnCl_4 在 $\text{AsCl}_3/\text{Ga}/\text{H}_2$ 系统中, 800°C 下可能存在的状态是以 Sn 单原子分子存在, 这是由于:



根据热力学平衡常数^[8]的计算: $k = \frac{P_{\text{Sn}} \cdot P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{SnCl}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^2} \approx 2.61 \times 10^{-8}$. 又根据 D. W. Shaw^[9]

对 $\text{AsCl}_3/\text{Ga}/\text{H}_2$ 系统的动力学研究, 其系统与我们所用系统相近, $P_{\text{HCl}} = 9.75 \times 10^{-4} \text{ atm} \approx$

$1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} \approx 1 \text{ atm}$, 则 $\frac{P_{\text{Sn}}}{P_{\text{SnCl}_4}} \approx 2.6 \times 10^4$, 热力学分析系统远不能达到平衡, 那么

我们可暂考虑杂质是以 Sn 单原子分子存在.

则根据式 (5.1)

$$\begin{aligned} \frac{D_{\text{H}_2\text{S}}}{D_{\text{Sn}}} &= \frac{(\bar{d}_{\text{Sn}+\text{H}_2})^2}{(\bar{d}_{\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2})^2} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2} + M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{Sn}}}{M_{\text{H}_2} + M_{\text{Sn}}}} \\ &\approx 1.344. \end{aligned}$$

这里 Sn 原子共价半径为 $1.412 \text{ \AA}$ ^[10], H_2 分子表观直径为 $3.6 \text{ \AA}$, H_2S 表观直径为 $1.948 \text{ \AA}$.

故

$$D_{\text{Sn}} = \frac{D_{\text{H}_2\text{S}}}{1.344} \approx 3.72 \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

3. 两个样品的比较

样品 8E_{06-80} 与 8E_{10-11} 的 $n(x)$ 均采用长栅晶体管测定^[11], 测量结果如图 6 所示. 反

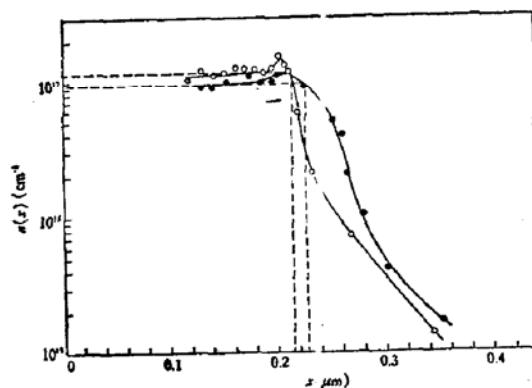


图 6 8E_{06-80} , 8E_{10-11} 有源层浓度沿外延层深度的分布

○ 8E_{06-80} : 缓冲层 $n < 10^{14}/\text{cm}^3$, 厚 $3.0 \mu\text{m}$, 有源层厚 $0.35 \mu\text{m}$, 生长条件: 气抛 7 分钟, 缓冲层生长 600 秒, 有源层生长 125 秒, 停 30 秒. $T_{\text{Ga}} 835^\circ\text{C}$, $T_{\text{H}} 805^\circ\text{C}$, H_2 流量 300 ml/min , 反应室几何形状 $\phi 30 \times 180 + \phi 45 \times 450 \text{ mm}$, 衬底距反应室入口处表观距离 16 cm .

● 8E_{10-11} : 缓冲层 $n < 10^{14}/\text{cm}^3$, 厚 $3 \sim 5 \mu\text{m}$, 有源层厚 $0.35 \mu\text{m}$, 生长条件: 气抛 10 分钟, 缓冲层生长 900 秒, 有源层生长 75 秒, 停 20 秒. $T_{\text{Ga}} 835^\circ\text{C}$, $T_{\text{H}} 805^\circ\text{C}$, H_2 流量 300 ml/min , 反应室几何形状同

8E_{06-80} .

应室几何尺寸相同,生长条件见图注. 则公式中, $b = 16 \text{ cm}$, $v = 2.5 \text{ cm/sec}$, $D_g = 3.72 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_r = 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}^{[6]}$.

$$8 \text{ E}_{06-80} \bar{g} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ cm/sec}, \quad T = 155 \text{ sec.}$$

将数据代入式 (4.5), (4.4) 后, 则

$$\tau = 21.6 \text{ sec}, \quad x_{1\text{理}} = 4.7 \times 10^{-6} + 6.05 \times 10^{-6} = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0.107 \mu\text{m}.$$

从图 6 中看出 $x_{1\text{实验}} = 0.35 - 0.215 = 0.135 \mu\text{m}$, 与理论值接近.

$$8 \text{ E}_{10-11} \bar{g} = 4.67 \times 10^{-7} \text{ cm/sec}, \quad T = 95 \text{ sec. 则}$$

$$\tau = 21.6 \text{ sec}, \quad x_{2\text{理}} = 3.5 \times 10^{-6} + 10.1 \times 10^{-6} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0.135 \mu\text{m}.$$

从图 6 中看出 $x_{2\text{实验}} = 0.37 - 0.225 = 0.145 \mu\text{m}$, 与理论值相符.

六、实现浓度准突变分布的几点考虑

从上面的分析,浓度过渡区宽度不可能为 0,理想的突变分布是不存在的. 若造成过渡区分布的主要影响来源于杂质扩散,则可采用下面办法减少宽度.

1. 在保证掺杂能够进行的情况下尽量减短输运距离 b , 这样可减少 τ .
2. 在流量一定的情况下,可适当变换反应室的几何尺寸,减少输运管路横截面积,增大气流速度 v , 但要适当,否则可能使反应不完全.
3. 薄有源层的生长,尽量选择适当的生长速率,以减短生长的起始分布和减短生长时间.
4. 尽量选择在 GaAs 中扩散系数较低的那些杂质. 从这种分析看 Se 比 Sn 好些 ($D_{\text{Se}} = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{\text{Sn}} = 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$).
5. 在纯度层生长完后,停顿一段时间,再以混合好的掺杂料由 H_2 气带人,可消除生长的起始分布.

七、讨 论

1. 计算中忽略了从杂质源 A 处 (300 K) 输运至反应管入口处这段漂移扩散影响,因这段管道很细,处于室温,扫过时间很短 (2—3 秒),漂移扩散影响很小. 在实际输运系统中,管径 d 并非均匀,且处于非恒温区中. 故扩散系数 $D = D(x)$, 流速 $v = v(x)$, 这就给方程的建立及解带来很大困难,以致无法解决. 但在所考虑的区域中近似等径,最大温差 100°C ($1123 \text{ K} \sim 1023 \text{ K}$), 故在高温下温度因子 $\alpha = \frac{1123}{1023} \approx 1.1$, 所以体积流速在

管径均匀时,近似等速. 扩散系数 $D \propto \sqrt{T}$, 故 $D_1(x_1) \propto \sqrt{1123}$ 与 $D_2(x_2) \propto \sqrt{1023}$ 近似相等,可作近似处理,对结果影响不大.

2. 在实际反应室中,管径 d 有一定的大小,气流在管径 d 中为抛物线分布,中心流速最大,可为平均流速的 2 倍. 但考虑衬底置于垂直于气流方向,且与管壁有一定的间隔,从材料测量结果看,中心与边缘横向浓度分布均匀 ($1.2 \times 10^{17} \sim 1.1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$), 厚度亦均匀. 故在考虑过渡区宽窄时,可作一维处理,对结果影响不大.

作者向郑世安、黄玉民先生,齐桂兰、李竞庆教授,彭瑞伍先生,华庆恒、张友渝、周永铨工程师表示谢意,特别对黄玉民先生的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. C. Luther and J. V. Diloranzo, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 760(1975).
- [2] Hiroguki and Kasano, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2882(1976).
- [3] C. M. Wolfe and K. H. Nichols, *Appl. Phys. Letters*, **31**, 356(1977).
- [4] Yu. G. Sidorov, L. F. Vasileva et al., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 698(1976).
- [5] W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, P46, Academic Press, (1952).
- [6] *Atomic Diffusion in semiconductors*, edited by D. Shaw (Plenum, London), P426 (1973).
- [7] B. B. 卡法罗夫, 传质原理(上册), 天津大学化工系化工原理译校, p229—239, 中国工业出版社 (1966).
- [8] G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, Second edition, P679—685.
- [9] D. W. Shaw, *J. Crystal Growth*, **31**, 130(1975).
- [10] 无机化学, P24, 上海人民出版社 (1974.2).
- [11] 张友渝, 半导体学报, **1**, 65(1980).

Study of the Width of the Transition Region between GaAs Active and Buffer Layers Grown by VPE

Wang Yongchen

(Tianjin Electronic Materials Research Institute)

Abstract

A mathematical drift-diffusion model is used for the graded doping of double-layered VPE GaAs, from which the initial and final profiles of the impurities in active layers have been calculated, and an analytical solution for the width of the transition region is obtained. The theoretical results are in good agreement with experimental results.

The distribution coefficient of Sn in the gas-solid phase of the VPE GaAs has been experimentally measured. The formula for the theoretical calculation of the concentration is finally given.