

# 在 710°C 下 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 液相外延 短时间生长特性的研究

刘宏勋 王舒民 江晓松 章蓓 虞丽生

(北京大学物理系)

1986年6月4日收到

本文报道了在 710°C 下  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  过冷式液相外延的短时间生长特性。在 710°C 下, 降温速率为 0.45°C/分钟时“流动”机制被抑制。短时间生长以“表面反应”机制为主。产生了较大的等效过冷度, 它是薄层生长的主要障碍。测得在 710°C 下 As 在 Ga 溶液中的扩散系数为  $2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 并测得界面过渡层厚度为 170 Å。

## 一、引言

由于液外延技术特有的优点, 已被广泛应用于 III-V 族化合物及有关光电器件的制备。但是, 许多新型器件的出现, 例如超晶格, 量子阱, 二维电子气等, 要求能生长厚度在亚微米以下的突变异质结。这就为液相外延技术提出了新的研究课题。

解决薄层生长的关键是了解短时间生长的规律及特性。C. L. Reynolds 等<sup>[1,2]</sup> 对 GaAs,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  在 780°C 下近平衡冷却式液相外延短时间生长特性作了分析研究。首先提出了液相外延初始生长存在三种生长机制的理论, 为研究液相外延短时间生长特性奠定了基础。

P. Zwicknagl 等<sup>[3]</sup>用 550—630°C 的低温液相外延获得了近 150 Å 的 GaAs 薄层。

Yu. Yu. Abdurakhmanov 等<sup>[4]</sup>根据毛细原理产生的极薄的母液而获得了 30—70 Å 的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  外延薄层。

为了探索亚微米薄外延层的突变异质结的生长。我们对  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  在 710°C 下的过冷式液相外延短时间的生长特性进行了分析。

## 二、实验原理

实验发现由谢肇金等<sup>[5]</sup>根据溶质在溶剂中的扩散是液相外延唯一的生长机制得出的著名的生长厚度与时间关系的三方程已不适用于短时间液相外延。实际生长厚度比按方程预计的厚得多。

C. L. Reynolds 等指出, 对于近平衡冷却式液相外延, 在衬底与溶体接触的最初一瞬间衬底同溶体之间处于平衡状态和无限快的反应动力学的假定不是普遍成立的。初始生

长至少包含三个过程，即扩散、“流动”和表面反应三个生长机制。生长厚度与生长时间的关系由：

$$d(t) = d_F + d_{T,i}(t - t') + d_D(t - t'), \quad (1)$$

$$d(t) = \left( \frac{T_i}{C_i m} \right) \left[ 2 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} - \frac{D}{k} \right] \quad (2)$$

确定。其中  $d_F$  是与推舟速度有关的恒定厚度，

$$d_{T,i}(t - t') = \left( \frac{2 T_i}{C_i m} \right) \left[ \frac{D(t - t')}{\pi} \right]^{1/2},$$

是由于近平衡被破坏形成的有效过冷度对生长厚度的贡献。

$$d_D(t - t') = \frac{4}{3} \left( \frac{R}{C_i m} \right) \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} (t - t')^{3/2},$$

是溶质扩散对生长厚度的贡献。 $t'$  是流动中形成的湍流时间约 1—2 秒钟。 $T_i$  为等效过冷度，在过冷式生长中应包含给定过冷度  $\Delta T$ 。 $D$  是溶质在溶剂中的扩散系数。 $C_i$  是固相中溶质的原子比， $m$  为液相线在生长温度下的斜率， $R$  为降温速率， $t$  为生长时间， $k$  是表面反应系数。

在  $R$  小于某个数值时流动机制为主导，生长厚度与时间关系由(1)式确定。在  $R$  大于某个值时表面反应机制为主导，生长厚度与生长时间的关系由(2)式确定。

### 三、实验与结果

实验采用典型的水平滑动石墨舟。在 710℃ 下用过冷式生长了全部样品。过冷度为 10℃，降温速率为  $0.45 \pm 0.05^\circ\text{C}/\text{分}$ ，选用掺 Cr 的 GaAs(100) 衬底。用光致发光方法测定了外延层的 Al 组份为  $x = 0.38$ 。用扫描电子显微镜测定了全部外延层厚度。外延层厚度与生长时间的实验结果显示在图 1 中。

为了定量分析实验结果，测定了 710℃ 下 As 在 Ga 中的扩散系数  $D$ 。

用平衡冷却式生长了测量样品。在 765℃ 下配母液 50 分钟，然后降温至 720℃ 时令母液与陪片接触 30 分钟。在令母液与衬底片接触的同时用降温速率  $R$  为  $0.40^\circ\text{C}/\text{分钟}$  降温。当温度降至 700℃ 时推出片子，停止生长。在掺 Te (掺杂浓度为  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) GaAs 衬底上生长了一层厚的纯 GaAs。然后利用

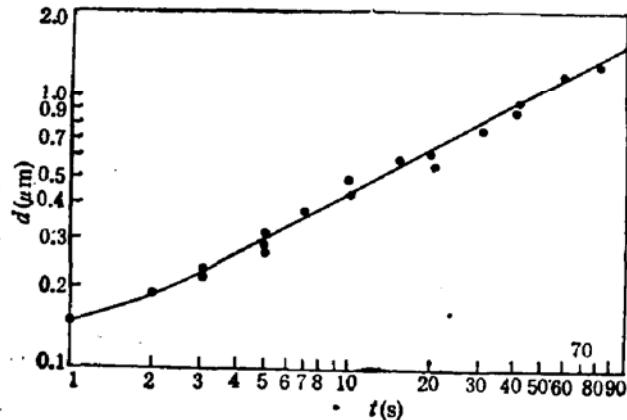


图 1 在 710℃ 下生长的  $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$  外延层厚度  $d$  与生长时间  $t$  关系的实验曲线

$$d_D = \frac{4}{3} \left( \frac{R}{C_i m} \right) \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{3/2} \quad (3)$$

算出扩散系数  $D = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

用俄歇谱仪, 对用  $\Delta T$ (过冷度) =  $20^\circ\text{C}$  过冷式生长的片子进行了测量, 测出 GaAs/ $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$  界面过渡层厚度为  $170 \text{ \AA}$ 。

#### 四、分析与讨论

图 2 是生长层厚度减去 As 扩散对生长层厚的贡献同生长时间的平方根的关系。

通过公式(3)的计算表明: As 扩散机制对生长层厚的贡献在全部外延片中小于 2.2%。图 2 显示, 实验曲线呈现小的负截距, 证明在本工作的具体条件下, 占主导的生长

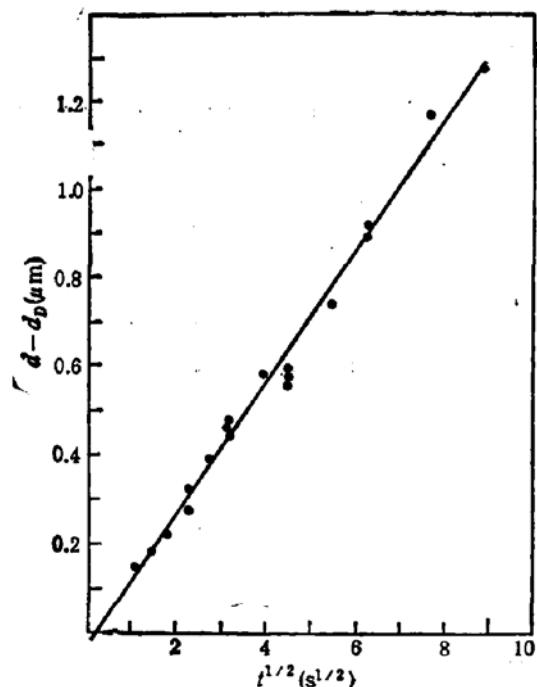


图 2 生长层厚度减去 As 扩散对生长层厚的贡献与生长时间的平方根的关系

图注:  $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$

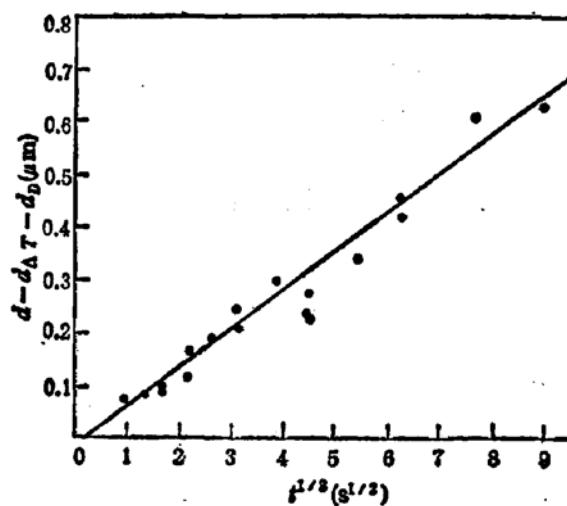


图 3 生长层厚度减去给定过冷度和扩散对生长层厚度的贡献与生长时间平方根的关系曲线

机制是表面反应机制。这样, 我们可以利用图 2 曲线的斜率和截距并通过公式(2)分别推算出实际过冷度  $T'$  和表面反应系数  $k$  为:  $T' = 20^\circ\text{C}$ ,  $k = 3.4 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 。

我们利用:

$$d_{ΔT} = 2\Delta T \left( \frac{1}{C_i m} \right) \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4)$$

和方程(3)分别计算出给定过冷度和 As 扩散对生长层厚的贡献。

图 3 显示的是  $d(t) - d_D - d_{ΔT}$  与生长时间的平方根  $t^{1/2}$  的关系曲线。可以看出, 曲线同样具有负截距。利用公式(6)和负截距计算出有效过冷度和表面反应系数为:

$$T' = 10.4^\circ\text{C}, k = 3.2 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

由图 2 和图 3 计算的结果说明

$$T' = \Delta T + T_s$$

$\Delta T$  是给定过冷度,  $T_s$  是外延过程中由于界面平衡条件的破坏和表面反应机制而产的

等效过冷度。从图 2 和图 3 推算出的等效过冷度  $T_e$  的微小差别是在误差之内。从而可以得出：给定过冷度与等效过冷度只是简单的算术迭加。所以对于“表面反应”机制的过冷式生长的层厚与生长时间的关系可以表示为：

$$d = (\Delta T + T_e) \left( \frac{1}{C_m} \right) \left[ 2 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} - \frac{D}{k} \right] \quad (5)$$

从(5)可以预计，采用平衡冷却式，只要选取适当的降温速率是可以得到更薄的突变异质结。

图 2 与图 3 得出了几乎相同的表面反应系数，说明表面反应系数只是温度的函数，与生长方式无关。在 710℃ 下的表面反应系数  $k$  值同文献[2]报道的 780℃ 下的  $k$  值几乎大 8 倍。说明较低的生长温度下有较大的表面反应速率。可以预料与  $k$  有关的临界降温速率将有相应的变化。另外，我们测到的等效过冷度  $T_e$  比 C. L. Reynolds 的结果  $T_e = 2.3^\circ\text{C}$  大得多，这是由于我们在实验中使用了更快的降温速率和更高的 Al 组分。 $T_e$  与生长温度是否有关？有待进一步证实。

图 4 是实验数据与公式(5)的理论值的对比。二者很好地一致。

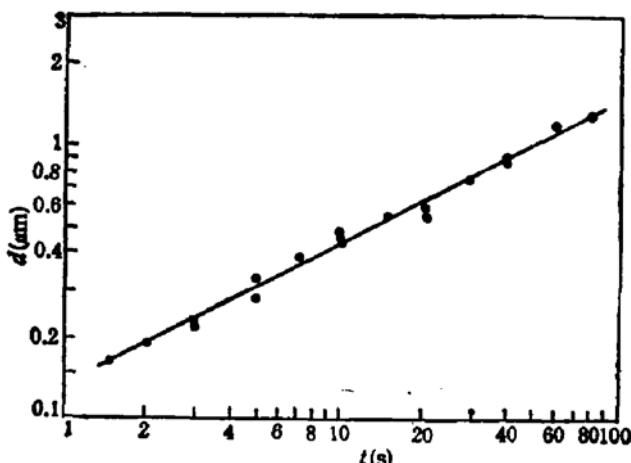


图 4 实验值与公式(5)计算值的比较  
圆点为实验数值，曲线是计算的结果。

## 五、结 论

1 在 710℃ 下，降温速率为 0.45℃/分钟时，短时间生长主导的是表面反应机制。“流动”效应被有效地抑制。较低的生长温度有较大的表面反应系数  $k$ 。由此可以推论，在同样的降温速率下，低温生长时表面反应机制将减弱。

2 在过冷式生长中，给定的过冷度与外延过程中产生的等效过冷度之间只是简单的算术迭加。 $T_e$  与  $\Delta T$  无关。

3 选择适当的降温速率，采用平衡冷却式液相外延是可以获得更薄的突变异质结。

本工作由丁健完成界面过渡区的俄歇谱测量，康林，贾丽敏、李兰等在工作中给予了帮助，在此深表谢意。

## 参 考 文 献

- [1] C. L. Reynolds, Jr. and M. C. Tamargo, P. J. Anthony and J. L. Zilko, *J. Crystal Growth*, **57**, 109 (1982).
- [2] C. L. Reynolds, Jr., M. C. Tamargo and C. A. Gao, *J. Crystal Growth*, **59**, 525 (1982).
- [3] P. Zwicknagl, *J. Appl. Phys.*, **55**, 1513 (1984).
- [4] Yu. Yu. Abdurakhmanov, S. E. Klimenko, V. E. Korsukov, and Yu. P. Yakovlev, *Sov. Tech. Phys. Letters*, **8**, 331 (1982).
- [5] J. J. Hsieh, *J. Crystal Growth*, **27**, 49 (1974).

## Growth Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ by Short-Time LPE with Supercooling Regime at $710^\circ\text{C}$

Liu Hongxun, Wang Shumin, Jiang Xiaosong, Zhang Pei, and Yu Lisheng  
(*Department of Physics, Peking University*)

### Abstract

Growth properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  by short-time LPE with supercooling regime at  $710^\circ\text{C}$  are reported. When cooling rates is  $0.45^\circ\text{C}/\text{min}$ , "flow" mechanism of growth is limited at  $710^\circ\text{C}$ . In the short-time regime "surface reaction" mechanism is dominant and larger effective super-cooling is obtained. The diffusion coefficient of  $2.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  of As in the Ga rich solution at  $710^\circ\text{C}$  is measured, and the width of transition layer of composition  $170 \text{ \AA}$  is obtained.