

砷化镓气相掺硫外延和 亚微米薄层的制备*

彭瑞伍 孙裳珠 沈松华

(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

本文介绍了 Ga-AsCl₃-H₂ 体系,研究了气相外延时硫的掺杂行为,讨论了硫的掺杂机理和生长了亚微米薄层。制得的亚微米外延层的质量表明,表面形貌良好,缺陷少,重复性好。典型的电学性质为:当厚度 $\leq 0.4\mu\text{m}$ 和浓度为 $1-2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时,击穿电压 $V_B = 7-10\text{V}$ 。在单层和多层外延结构中,界面浓度基本是突变的,过渡区约 $0.1\mu\text{m}$ 。这些外延片已用于制备变容管和远红外探测器等。

一、引 言

随着微波、光电和远红外器件以及集成电路的发展,对 III-V 族化合物的掺杂薄层外延的研究日益重视。本文在系统研究微米级薄层的掺杂外延基础上^[1,2],进一步报道气相生长亚微米 ($< 0.5\mu\text{m}$) 砷化镓外延层的研究结果,同时讨论硫的掺杂行为和评价外延层质量。

二、实 验

外延装置如文献 [3] 所用的,但略有改进。进入反应管的氢分三路(主路,旁路,掺杂路)。掺杂源为固体硫,放在磁拉掺杂舟内。不掺杂时掺杂舟置于半导体致冷器处(温度为 $0-5^\circ\text{C}$),以减少硫的残留效应。

三路中气体流量:主路为 $270-300\text{cm}^3/\text{min}$;旁路为 $50\text{cm}^3/\text{min}$;掺杂路为 $300\text{cm}^3/\text{min}$ 。当固体硫的温度在 $20-100^\circ\text{C}$ 时,掺杂浓度可控制在 $10^{16}-10^{18}/\text{cm}^3$ 。外延层一般为厚度薄于 $0.4\mu\text{m}$ 的亚微米薄层。用霍尔(Hall)法测定迁移率和浓度。用 C-V 法测定纵向浓度分布和击穿电压。曾用电化学法校正纵向浓度分布、亚微米薄层的厚度和显示缺陷。

三、实验结果和讨论

1. 系统的本底浓度 在每系列正式实验前,首先测定系统的本底杂质浓度和迁

* 1981年4月28日收到。

移率关系,以观察系统的正常性和硫的残留效应.结果表明,高温($T_{Ga} = 830^{\circ}C$; $T_{GaAs} = 730^{\circ}C$)外延时,本底浓度基本上在 $1 \times 10^{15}/cm^3$ 左右;利用克分子分数效应正常可降至 $1 \times 10^{14}/cm^3$,相应的迁移率分别为 $\mu_{300K} = 6.94 \times 10^3$ 和 $7.75 \times 10^3 cm^2/v.s.$ 因此可认为系统基本正常和没有硫的残留效应.

2. 硫的掺杂

(1) 载流子浓度 (n) 与硫源温度 (T_s) 的关系 图1为 n 与 T_s 的关系. 图中三条直线分别表示三种生长温度,即 D-20 系列的 $640^{\circ}C$; D-27 系列的 $710^{\circ}C$; D-22 系列的 $730^{\circ}C$. 图中 \times 为文献 [4] 中 $750^{\circ}C$ 的数据,均落在 $710^{\circ}C$ 的直线上,这可能是掺杂制度和稀释情况不同所致.从图可见: (a) 在同一生长(衬底)温度下, n 随 T_s 的增加而增加;到 $n = 1 \times 10^{18}/cm^3$ 时,二者仍保持线性关系,这与其它掺杂剂的行为相似^[5-7]. (b) 不同生长(衬底)温度下的 $n-T_s$ 直线基本平行.但在相同的 T_s 下,生长温度较低($640^{\circ}C$)的 n 比生长温度较高 ($730^{\circ}C$) 的 n 为高,这与文献 [8] 的有关数据一致.

(2) 载流子浓度 (n) 与硫蒸汽压 (P_s) 的关系 图2中直线 1, 2, 3 为 D-20, D-27, D-22 三系列的 n 与 P_s 的关系. 图中还画出了不同作者用 H_2S 和 SCl_2 掺杂剂得出的较为完整的数据,以资比较.从图可见,本文的直线 1, 2, 3 与直线 4, 5 (文献 [8]) 基本近似,但与直线 6, 7 相差较远.

(3) 硫的分配系数 变相平衡时硫在两相中的分布用分配数 $K \approx \frac{X_s}{X_g}$ 表示,式中

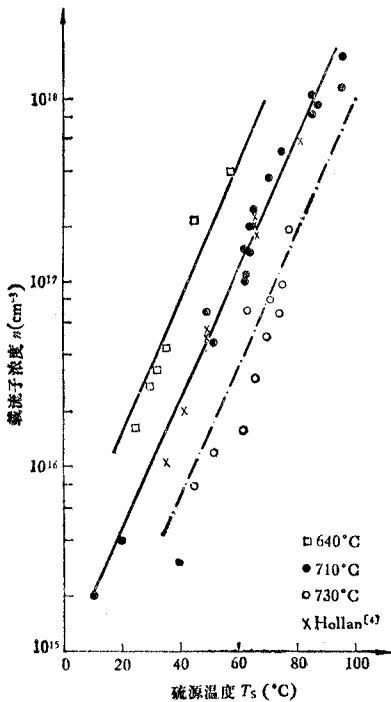


图1 载流子浓度 (n) 与硫源温度 (T_s) 的关系
Fig. 1 The carrier concentration as a function of the temperature of sulphur source

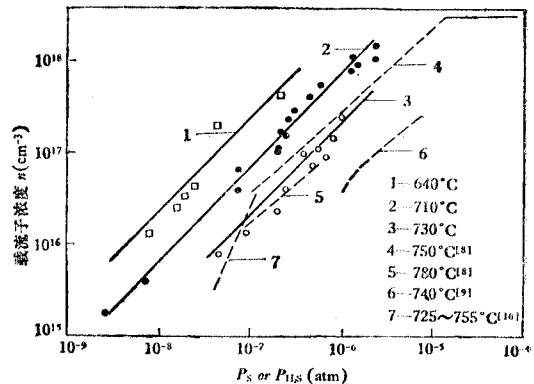


图2 载流子浓度与硫蒸汽压的关系
Fig. 2 The dependence of carrier concentration on vapor pressure of sulphur

X_s 为 GaAs 中硫的克分子分数; X_g 为气相中硫的克分子分数或分压. 根据图 2 和不同作者的实验结果, 可算出分配系数 (K), 见表 1.

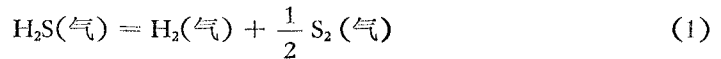
表 1 硫的分配系数

Tab. 1 Distribution coefficient of sulfur

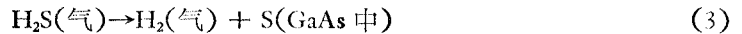
文 献	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	本 文	
条 件	$P_{H_2S}(\text{atm})$	$\frac{0.01}{1 \times 10^{-7}}$	9.9×10^{-7}	1×10^{-9}	—	4.2×10^{-6}	$\frac{2.7 \times 10^{-9}}{6 \times 10^{-8}}$	4×10^{-7}
	N_{AsCl_3}	6.2×10^{-3}	2.3×10^{-6}	5.6×10^{-3}	—	—	5×10^{-3}	5×10^{-3}
	N_S	—	—	6.05×10^{-7}	—	8.96×10^{-6}	—	2.23×10^{-7}
	生长温度 (°C)	750	740	—	725—755	—	725	730
K	12—26	1	6×10^3	15—16	2—5.33	144	8.3—3.7	56

表中所示不同作者的硫的分配系数相差极为悬殊, 但忽略文献 [10] 和 [13] 的数据, 则分配系数大致在 10 左右. 文献中认为 K 值小是实验的反应没有达到平衡^[9], K 值大则是 Ga/As 比值低的结果^[11].

3. 硫的掺杂机理 关于掺杂机理一般可从热力学和动力学两方面来考虑. 按经典热力学, 杂质在气相和固相间的平衡可用下列各式表示:



总的掺杂反应为:



$$K_3 = \frac{X_s}{P_{H_2S}} \quad (4)$$

假定气体为理想气体, 即 $a_{H_2S} = P_{H_2S}$ 和固体为无限稀溶液, 即 $a_s = X_s$, 则在恒定的 P_{H_2S} 时, 式 (3) 的热焓变化为:

$$-\frac{\Delta H_3}{R} = \frac{\partial \ln K_3}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\partial \ln X_s}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{\partial \ln P_{H_2S}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (5)$$

式 (2) 的自由能和热焓为:

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 - \Delta G_1^0 \quad (6)$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 \quad (7)$$

因此从 P_S 恒定时的实验值 $\ln X_s - \frac{1}{T}$ 的关系, 按式 (5) 可算得 ΔH_3^0 ; 从而按式 (7) 算出式 (2) 的溶解热 ΔH_2^0 .

图 3 为一定硫分压时的 $\ln X_s - \frac{1}{T}$ 的关系. 图中直线 1, 2 分别取自图 2 中 $P_{H_2S} = 9.3 \times 10^{-7} \text{atm}$ 和 $P_{H_2S} = 1.3 \times 10^{-8} \text{atm}$ 时直线 1, 2, 3 上的数据; 而 \times 点为图 2 中直线 4,

5 上相应的实验值^[8]。从图可见,在一定硫分压时, $\ln X_s - \frac{1}{T}$ 基本成直线关系。从斜率

可算得 $\Delta H_3 = 20.580\text{kcal}$, 而 $\Delta H_2 = -16.700\text{kcal}$, 因此硫溶入 GaAs 中的过程是放热反应; 这与 GaPAs 中硫的行为不同^[4], 而与 GaAs 中许多杂质的溶解反应是近似的^[5]。这说明温度愈高, 掺杂浓度愈低, 反应速率反而愈慢, 因此, 上述掺硫过程不太可能被化学反应动力学控制。

另外, 从图 1 和图 2 中载流子浓度与硫蒸汽压的关系, 说明掺杂机理一般都考虑杂质硫与缺陷的相互作用。但是如果认为 GaAs 中缺陷决定于气相中 Ga/As 比, 则 (a) 按文献 [15], 当生长温度降低时, Ga/As 比应该降低, 但这与图 1 和图 2 的实验结果不符; (b) 增加旁路 AsCl_3 量, 应该降低 $[V_{\text{As}}]$, 也应该降低掺杂浓度, 但我们的实验证明 n 几乎无显著影响, 甚至有所增加; (c) 仿照准化学模型^[16]计算得 $P_{\text{As}} = 5 \times 10^{-3}\text{atm}$ 时的 X_s 值为 8×10^{-11} , 该值远比实验值为低。这些事实似乎初步说明缺陷模型尚不能完全解释掺杂机理。因此, GaAs 外延中的掺杂机理似乎应该像 Si 外延一样^[17], 注意到表面吸附作用。这方面的工作正在进一步研究。

最近 Hollan 等^[18]发表的关于 GaAs 气相外延中掺硫的机理, 与本文观点有相似之处。

4. 亚微米外延层质量的评价

根据上述掺杂机理的讨论, 我们注意了热力学和动力学的因素, 从而选定了合理的外延条件。所得的外延层质量如下:

(1) 表面形貌和缺陷 在注意外延系统的清洁、密封和选择一定晶向及其偏离度

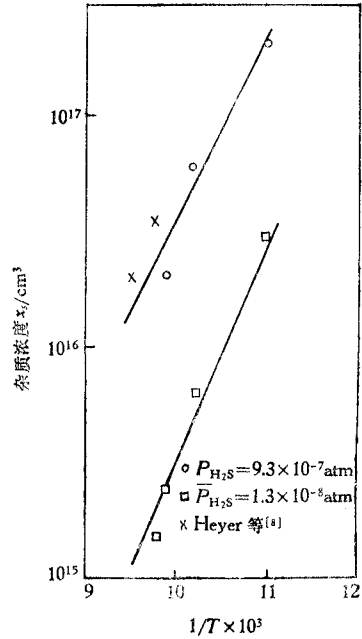


图 3 杂质浓度 (X_s) 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

Fig. 3 The dependence of the impurity concentration (X_s) on reciprocal growth temperature

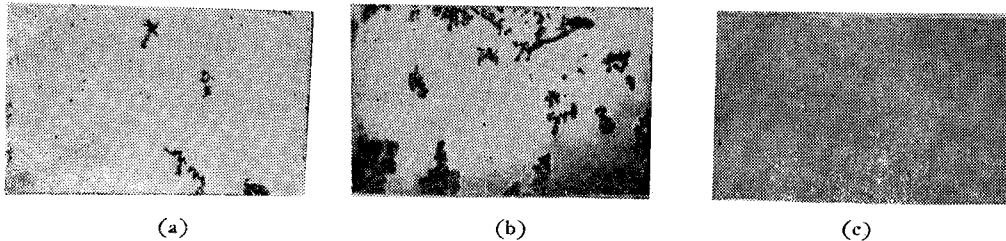


图 4 电化学法显示的掺 S-GaAs 外延层的缺陷^[19] × 64

- (a) 样品 D-22-24, (110) 取向, 掺杂浓度 $n = 1.2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $V_B = 34\text{V}$;
- (b) 样品 D-22-28, (110) 取向, 掺杂浓度 $n = 1.2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $V_B = 17\text{V}$;
- (c) 样品 D-27-25, (100) 取向, 掺杂浓度 $n = 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $V_B = 14\text{V}$

Fig. 4 The defects of S-doped GaAs epilayer shown by electrochemical method × 64

的衬底后,可获得肉眼观察重现的光亮和平整的表面. 掺硫外延薄层内的缺陷用电化学法观察,如图 4 所示. 从图可见,同一浓度的不同样品,虽然表面形貌相似,但外延层中的缺陷和击穿电压 (V_B) 有很大不同. 对宏观缺陷较多的样品 (D-22-28) 进行的离子微区分析表明,这些缺陷可能是微粒沉淀或夹杂. 改进生长条件,可以消除微粒沉淀,获得表面形貌良好的外延层,见图 4(c).

(2) 击穿电压 (V_B) 图 5 为不同结构的掺 S-GaAs 外延层的击穿电压与浓度的关系;图中(●)表示单层结构, (○)表示具有 n^{++} 缓冲层的双层结构, (◐)表示 $n^{++}-n-n^{++}$ 的三层结构. 图 5 表明有缓冲层的多层结构击穿电压较高,它们的典型数据为: 当厚度 $< 0.4 \mu\text{m}$, 浓度 $n = 1-2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时, 击穿电压 $V_B = 7-10\text{V}$.

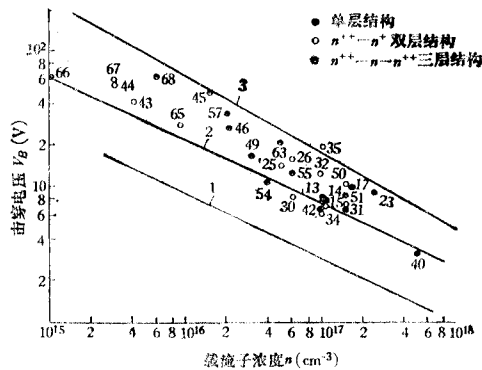


图 5 不同结构的掺 S-GaAs 外延层击穿电压与浓度关系

1. 实验最低值; 2. 本所 1974 年 C-V 法测得的平均值; 3. GaAs 雪崩击穿电压理论值.

Fig. 5 The dependence of the breakdown voltage on carrier concentration of S-GaAs epilayers for different structures

(3) 纵向浓度分布 用电化学法测定了掺 S-GaAs 亚微米单层和多层的纵向浓度分布. 图 6(a) 为低阻衬底上生长的单层掺 S-GaAs 外延层的纵向浓度分布. 外延层厚度为 $0.38 \mu\text{m}$; 载流子浓度为 $1.8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. 图 6(b) 为低阻衬底上生长的双层 (先生长 n^{++} 为 $9 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的缓冲层, 后生长亚微米有源层) 的纵向浓度分布; 缓冲层厚度为 $3.3 \mu\text{m}$, 有源层厚度为 $0.3 \mu\text{m}$; 有源层浓度为 $1.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 其过渡区宽度约为 $0.1 \mu\text{m}$. 图 6(c) 为 $n^{++}-n-n^{++}$ 多层结构的纵向浓度分布. 由此可见, 三者的纵向浓度分布均较好. 在外延层—衬底和外延层—缓冲层之间都具有突变界面.

(4) 迁移率 (μ) 由于 GaAs 外延层在掺杂浓度范围内的迁移率在正常情况下并不受方法、掺杂剂等因素的影响^[1], 因此掺 S-GaAs 亚微米薄层的室温 (300K) 和低温 (77K) 迁移率与浓度的关系均能很好地符合一般的规律, 见文献 [1] 图 5. 至于用作 FET 的掺 S-GaAs 亚微米薄层的 μ_{300} 及 μ_{77} 的纵向分布, 见文献 [21].

(5) 重现性 图 7 为 D-27 系列的实验数据. 从图可见, 选择一定的晶向, 注意掺杂

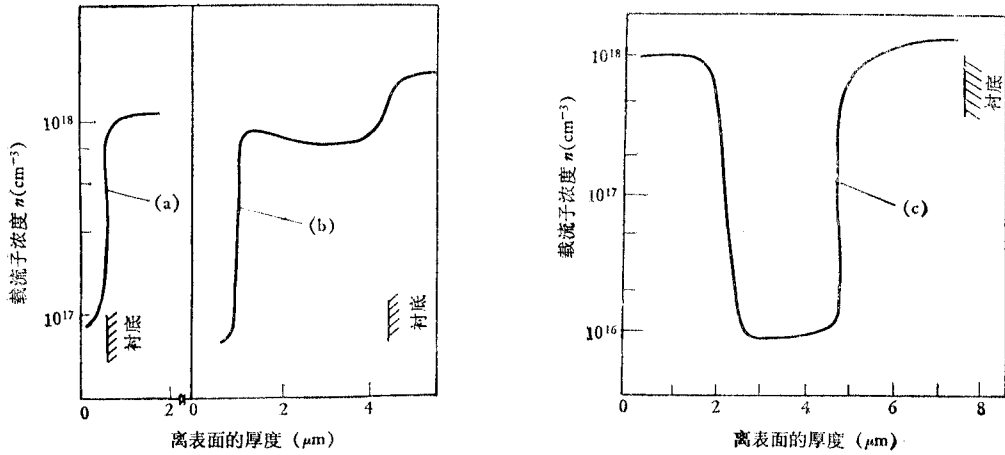


图6 电化学法显示的掺 S-GaAs 外延层的纵向浓度分布^[20]

(a) 单层 (b) 双层 (c) 高-低-高结构

Fig. 6 The carrier concentration profile of S-doped GaAs epilayer measured by electrochemical method

(a) simple layer (b) double layer (c) H-L-H structure

外延中热力学和动力学因素,在适当的外延条件下,能可控地、稳定地生长亚微米外延层。厚度可重现地控制在 0.35 μm 左右,合格率接近 100%。掺杂浓度在 5 × 10¹⁶—2 × 10¹⁷/cm³ 之间波动,其中浓度为 1 × 10¹⁷/cm³ 左右的样品较多,合格率约 90%。

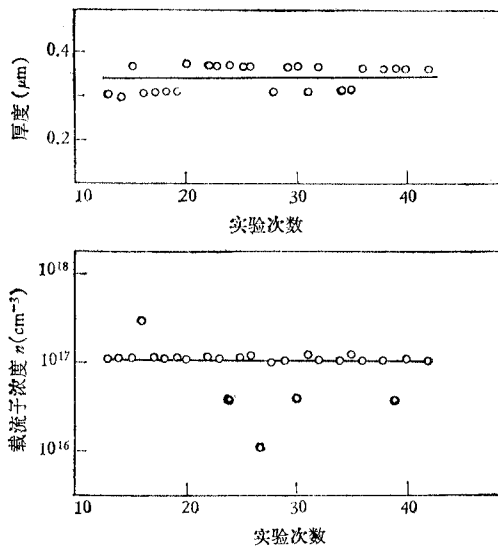


图7 外延层生长速率和掺杂浓度的重现性

Fig. 7 The reproducibility of growth rate and carrier

四、结 束 语

1. 在改进的设备上用固体掺 S 法气相外延生长亚微米外延层的质量表明, 表面形貌良好, 缺陷较少和重现性较好. 典型的电学性质为: 当厚度 $\leq 0.4\mu\text{m}$ 和浓度为 $1-2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时, 击穿电压 $V_B = 7-10\text{V}$. 在单层和多层外延结构中, 界面浓度基本是突变的, 过渡区为 $0.1\mu\text{m}$ 左右.

2. 实验证明, 掺杂剂硫在气相外延系统中没有明显残留效应. 根据掺硫的实验结果, 得到了载流子浓度和蒸汽压的关系, 计算了硫在 GaAs 中的溶解热和硫的分配系数. 在此基础上讨论了硫的掺杂行为. 可以认为, 在硫的掺杂过程中不能只考虑经典热力学和缺陷的平衡, 还应该注意到表面吸附在掺杂行为中的作用.

3. 本系统所制得的亚微米外延片已供制备变容管和远红外探测器之用. 例如浓度为 $1 \times 10^{17}/3 \times 10^{16}/1 \times 10^{18}$ 和厚度为 $0.5\mu\text{m}/0.5\mu\text{m}/4\mu\text{m}$ 的高-低-高变容材料已制得 C_{j_0} 为 $0.08-0.25\text{pF}$, $r \geq 0.17$ 和 $V_b = 5\text{V}$ 的变容管.

本项工作得到梁琦、谭文玲、蒋玉兰、陈自姚、邵永富、闵惠芳、沈宝良和周景龙等同志的大力协助, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 彭瑞伍、孙装珠、沈松华, 金属学报, **16** (1980), 308.
- [2] 彭瑞伍、孙装珠、沈松华, 1977 年全国砷化镓及其 III-V 族化合物半导体会议文集, 上海科学技术出版社, 第 254 页.
- [3] 彭瑞伍、孙装珠、沈松华, 电子学报, **1** (1978), 23.
- [4] L. Hollan and A. Mireea, 1973 *Gallium Arsenide and Related Compounds* 1972, (Inst. Phys. Conf. Series, N. 17), p. 217.
- [5] Y. G. Sidorov and L. F. Vasilova, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(1976), 698.
- [6] C. M. Wolfe and G. E. Stillman, *Solid-st. Communi*, **12**(1973), 283.
- [7] 彭瑞伍、孙装珠、沈松华, 电子与自动化, **6** (1977), 1.
- [8] M. Heyen, H. Bruch, K. H. Bachem and P. Balk, *J. Cryst. Growth*, **42**(1977), 127.
- [9] K. H. Bachem and H. Bruch, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(1975), 1000.
- [10] J. V. Dilorenzo and G. E. Moore, *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971), 1823.
- [11] L. C. Luther and J. V. Dilorenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(1975), 760.
- [12] Н. Х. Абрикосов, В. С. зепсков, *Легированные полупроводники*, Изд. Наука, Москва, 1975, стр. 170.
- [13] N. Goldsmith and W. Oshinsky, *RCA Rev.*, **24**(1963), 549.
- [14] P. Rai-Choudhury, *J. Cryst. Growth*, **11**(1971), 113.
- [15] A. Boucher and L. Hollan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**(1970), 932.
- [16] Ю. Г. Сидоров, А. В. Сидорова, С. А. Дворечкий, ж, Неор. Матер., **8**(1972), 1738.
- [17] M. Tabe and H. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979), 822.
- [18] L. Hollan, M. Boulou and J. P. Chane, *JEM*, **10**(1981), 193.
- [19] 丁永庆、彭瑞伍、陆凤贞, 科技通讯, **1** (1979), 11.
- [20] 陈自姚、邵永富、彭瑞伍, 科技通讯, **2** (1980), 20; 科学通报即将发表.
- [21] 彭瑞伍, 第五届国际气相生长和外延会议/第五届美国晶体生长会议特约报告, 1981. 7. 美国, 圣地亚哥.

THE SULPHUR INCORPORATION AND THE GROWTH OF SUBMICRON THIN FILM IN GaAs VAPOR PHASE EPITAXY SYSTEM

Peng Rui-wu, Sun Chang-zhu, Shen Song-hua
(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica*)

The doping behavior of sulphur in GaAs vapor phase epitaxy has been studied with the Ga-AsCl₃-H₂ system. The doping mechanism of sulphur has been discussed and submicron epilayers have been grown. It has been shown that the epitaxial layer obtained has high qualities and the reproducibility of epitaxial growth is good. The typical electrical properties of epitaxial layer obtained are that the breakdown voltage is about 7—10V and the carrier concentration is about $1-2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ when epilayer thickness is less than 0.4 μm . For the single layer and the multilayer structures, the concentration drop in interface between the active layer and the buffer layer or substrate are sharp and the width of interface region is about 0.1 μm .

The epilayers obtained have been used to fabricate the microwave devices such as varactor and far infrared detectors.

征 文 启 事

滤波器专题讨论会拟于1983年在上海召开。

- 一、**征文内容:** 1. 滤波器综合理论, 2. 开关电容滤波器 (SCF), 3. 有源滤波器, 4. 数字滤波器, 5. 其它滤波器, 如声表面波滤波器, 机械滤波器等, 6. 有关滤波器之器件和材料。
- 二、**征文方法:** 1983年2月底前将全文一式两份寄上海同济大学电气工程系陆明达同志。论文字数不超过五千字(包括图表), 已公开发表过的论文一般不录用, 来文请注明作者姓名、年龄、单位、职称及通信地址。

中国电子学会
线路与系统学会