

LPMOVPE 生长 GaAs : C 薄膜*

吴惠桢

(杭州大学物理系 杭州 310028)

J. Antoszkiewicz

(Microelectronic Centre, UMIST, Manchester M60 1QD, UK)

摘要 本文用低压金属有机气相外延技术和四溴化碳作为掺杂源生长重掺碳 GaAs : C. 由于采用了较高衬底温度, GaAs : C 的空穴迁移率比相同空穴浓度条件下, 用铍、锌等常用 p 型掺杂原子生长的 GaAs 高; 文中还分析了由于重掺碳引起的晶格收缩.

PACC: 6855, 7360F; 6110

1 引言

快速异质结双极晶体管(HBT)要求外延生长极薄的少子渡越层, 基区高浓度掺杂, 以减小基区电阻. 另一方面 HBT 是一种对任何缺陷都很敏感的少子器件, 这要求基区与发射区之间具有理想的界面. 但是常用的 p 型掺杂原子, 如锌(Zn)、铍(Be)和镁(Mg)等, 由于在 GaAs 中热扩散系数较大, 会导致在生长过程中或器件在加上正向偏压条件下, 基区的 p 型杂质会向发射区扩散, 从而影响发射极注入效率^[1,2].

碳(C)在 GaAs 中具有高溶解性和低扩散率的特点^[3], 低的热扩散率使生长极薄的 HBT 的基区和陡的界面成为可能; 高的固态溶解性, 使生长低基区电阻, 也即具有良好高频特性的 HBT 得以实现. 因此, 重掺碳 GaAs 的研究成为近年来半导体材料研究的热点之一^[4~8]. 近年来, 采用金属有机气相外延(MOVPE)技术和四氯化碳(CCl₄)作掺杂源, 成功地生长出空穴浓度超过 10^{20}cm^{-3} 的 GaAs : C 薄膜^[5,9].

采用四溴化碳(CBr₄)作掺杂源生长 p 型 GaAs : C 是 1991 年由 Buchan 首先提出^[10], 他当时是采用气源分子束外延(GSMBE)方法生长低掺杂浓度的 p 型薄膜. 虽然国际上有少量采用 GSMBE 和 CBr₄ 作掺杂源方法生长重掺碳 p 型 GaAs : C^[2,11], 但用 MOVPE 方法和 CBr₄ 作掺杂源尚属少见. 本文采用低压金属有机气相外延(LPMOVPE)技术, 并用 CBr₄ 作为掺杂源, 生长出了高质量的重掺碳 GaAs 薄膜, 采用霍耳效应和 X-射线双晶衍射等实验技术分析了生长的结果.

* 本工作受到国家教委留学回国人员启动基金的资助

吴惠桢 男, 1959 年生, 副教授, 1995 年在英国曼彻斯特大学理工学院获得博士学位, 主要从事半导体光电子材料及器件的研究

1996 年 5 月 16 日收到初稿, 1996 年 9 月 23 日收到修改稿

2 实验和结果讨论

本实验采用低压卧式 MOVPE 装置生长重掺碳 GaAs, 反应室气压 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 液态的 CBr_4 置于具有温控装置的气泡室中, CBr_4 气体由氢气作载体输送到反应室, CBr_4 气体的流速可根据不同掺杂浓度的要求而改变, V 族材料采用砷烷 (AsH_3), III 族材料为三甲基镓 (TMG). 砷烷的流量为 10ml/min , V / III 流量比为 12; 外延生长是在半绝缘 GaAs 衬底上生长, 生长方向为 (001) 方向, 衬底温度为 650°C .

外延结构为 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 双异质结, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 层的厚度为 50nm , 不掺杂; 阱层为重掺碳 GaAs, 厚度为 500nm , p 型掺杂源为 CBr_4 .

掺碳 GaAs 外延层的空穴迁移率和空穴浓度由霍耳效应测得, 霍耳效应测量采用 Van der Pauw 图形. 解理成 1cm^2 的样品在四个角上作成钎合金, 与 AlGaAs 层形成 p-型欧姆接触, 这样钎合金与被测量的 GaAs : C 层也为 p-型欧姆接触. 另一方面空穴浓度的测量也由电容-电压法 (C-V) 测得. 由霍耳效应和 C-V 测得的空穴浓度结果相符. 图 1 是具有不同空穴浓度的 GaAs : C 样品在室温下测得的空穴迁移率的结果. 随着空穴浓度的增加, 室温下空穴迁移率单调下降. 在重掺杂的条件下, 空穴迁移率主要受到两个因素的影响. 一是电离受主的散射作用, 随着受主杂质浓度的增大, 这一因素在 GaAs 导电性中占主导的作用. 另一因素是室温下热声子的散射作用, 对 p 型重掺杂的 GaAs, 这一分量约为 $250 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[12]. 为了作比较, 图 1 给出了由 MBE 生长掺铍 GaAs : Be^[13] 和 MOCVD 生长掺锌 GaAs : Ze^[14] 的空穴迁移率的结果. 可见在掺杂浓度不太高的情况下, 本文 LPMOVPE 生长的 GaAs : C 的空穴迁移率与 MBE 生长的 GaAs : Be 的空穴迁移率基本相同; 在高掺杂浓度的情况下, GaAs : C 的空穴迁移率明显要比 GaAs : Be 和 GaAs : Ze 的空穴迁移率高. 即使在空穴浓度达到 $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 情况下, GaAs : C 的空穴迁移率仍大于 $110 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 测得的高空穴迁移率说明 GaAs : C 样品具有低的杂质补偿度. 其原因是本实验采用了相对较高的生长温度, 获得了高质量的重掺碳 GaAs : C 薄膜.

前面我们提到 HBT 是一种对任何缺陷都很敏感的少子器件, 如果 GaAs 由于重掺碳引起晶格常数较大变化的话, 那么 p⁺型 GaAs : C 基区与 n 型 AlGaAs 发射区之间的界面就会产生较大的晶格失配, 容易引起位错等缺陷, 其结果将是降低发射极电流注入的效率. X-射线双晶衍射是分析晶体晶格失配和应变的有效方法之一, 我们应用它来测量 GaAs : C 层的晶格常数的变化, 实验采用 004 方向样品反射.

图 2 给出了四个具有不同碳掺杂浓度样品的测量结果. 曲线 (a) 对应于低掺杂水平 (空

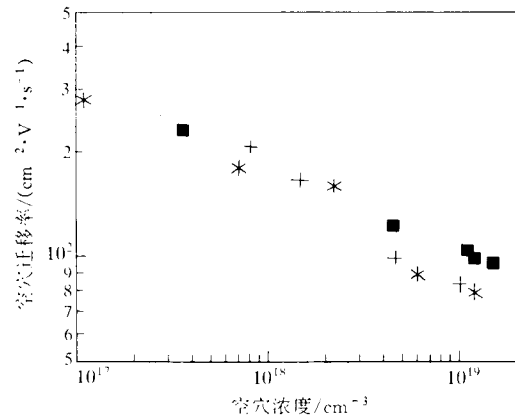


图 1 不同掺杂 GaAs 在室温下空穴迁移率与空穴浓度的关系

■ GaAs : C (本文实验结果), * GaAs : Be (Saito 等^[13]),
+ GaAs : Ze (Glew 等^[14]).

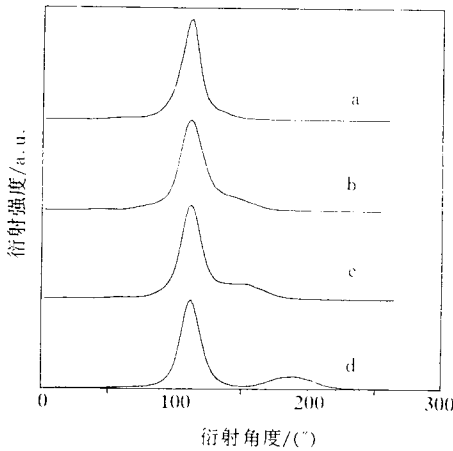


图 2 GaAs : C X-射线双晶衍射曲线 (a)、(b)、(c)和(d)分别对应于空穴浓度为 $4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $4.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 和 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。

穴浓度为 $4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), 图中只能观察到一个很强的 GaAs 衬底衍射峰; 曲线(b)对应于样品的空穴浓度为 $4.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 可见除了衬底主峰外, 在衬底峰的右边出现了一个肩; 曲线(c)和(d)对应的样品空穴浓度分别为 $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 和 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. 可见随着 GaAs 中碳浓度的增加肩峰离衬底峰越远, 同时峰的强度也提高. 这四个样品结构厚度相同, 唯一的区别是掺碳浓度不同, 可见这肩峰是由 GaAs : C 外延层衍射所致, GaAs : C 的晶格常数与 GaAs 衬底相比发生了变化. 因为肩峰的位置位于衬底峰的右边, 即 GaAs : C 的衍射角比 GaAs 衬底的衍射角大, 这说明 GaAs : C 的晶格常数比 GaAs 衬底的晶格常数小, 即 GaAs 由于重掺碳产生了晶格常数的收缩. 掺杂浓度越高, 晶格收缩越明显. GaAs : C 层的垂直晶格常数的改变量 Δa^* , 可以从两个峰值间的角度差来计算得

到^[15].

$$\frac{\Delta a^*}{a_{\text{GaAs}}} = - \Delta \theta \text{ctg} \theta_B$$

这里 a_{GaAs} 是无应变时的 GaAs 的晶格常数; θ_B 是衬底在 004 方向反射对应的布拉格角; $\Delta \theta$ 是两峰之间的角度差. 负号说明 GaAs 由于碳的掺合引起晶格的收缩.

我们通常所用的晶格常数指的是无应变存在时的晶格常数, 但在这里的样品中 GaAs : C 层是应变层, 这一点可由 Matthews 和 Blakeslee^[16]的应变层临界厚度计算公式获得证明: 实验观察到的晶格常数变化的最大值是 0.06% (样品 d), 它所对应的临界厚度为 $1 \mu\text{m}$, 远大于 GaAs : C 层的实际厚度 $0.5 \mu\text{m}$. 这一结论, 也可以由荧光衰减寿命和内量子效率的实验测量结果所证实^[17].

由于 GaAs : C 层与衬底相关的应变的存在; 实验观察到的 GaAs : C 层的晶格失配 Δa^* 并非实际的晶格失配^[15]. 实际的晶格失配 Δa 应是无应变条件下的 GaAs : C 的晶格常数变化. 它与实验观察值 Δa^* 之间通过 Poisson 系数相联系^[15]:

$$\Delta a^* = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \Delta a$$

这里 ν 是 Poisson's 比, 对 GaAs, 其值为 0.31^[18]. 这样 GaAs : C 层与 GaAs 衬底的实际晶格失配只有实验观察值的一半左右. 图 3 给

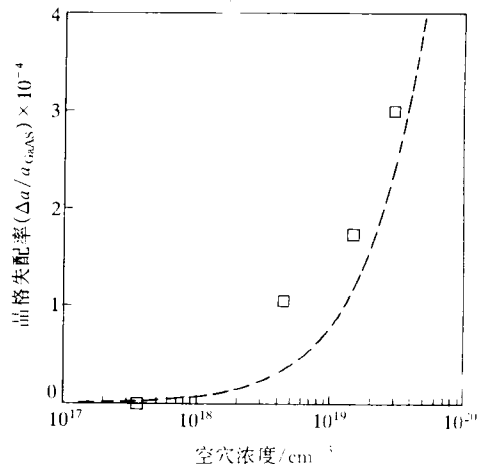


图 3 GaAs : C 相对晶格常数收缩与空穴浓度的关系
方块: 实验值; 虚线: 理论值.

出了实际晶格失配的实验值与空穴浓度的关系,随着空穴浓度的增大,GaAs : C 外延层的晶格常数几乎线性地缩小.

下面我们来分析 GaAs : C 外延层晶格收缩的物理起因. 由前面霍尔效应实验知道 GaAs : C 层为 p 型导电性,可以推断 GaAs : C 中 C 取代了部分 As 的位置. C 取代 Ga 的位置和 C 为填隙原子的可能,只是在非常高的 C 掺杂浓度下($>10^{20}\text{cm}^{-3}$ 和在高温下退火后才能观察到^[19,20]. 在 C 掺杂浓度 $<10^{20}\text{cm}^{-3}$ 范围内,定域振动模式谱(LVM)的分析证实 C 在 GaAs 中确实取代了部分 As 的位置^[19]. 由于 GaAs : C 中 C 取代了部分 As 的位置, C 原子的半径为 $7.7 \times 10^2 \text{nm}$. 比 As 原子的半径(0.12nm)小得多,所以可以预期重掺碳后 GaAs : C 的晶格常数会比本征 GaAs 晶格常数小. 这是实验观察到 GaAs : C 外延层晶格收缩的物理原因. 基于上述晶格收缩的机理的考虑,我们可以应用 Vegard 定律来计算由于 C 取代了部分 As 引起 GaAs : C 晶格常数的变化^[18]:

$$\Delta a = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{\Delta r_{\text{As}} C_{\text{As}}}{2.22 \times 10^{22}}$$

这里假设所有 C 原子均占据了 As 的位置, $\Delta r_{\text{As}} = -4.3 \times 10^{-2} \text{nm}$ 是 C 原子和 As 原子的价电子轨道半径之差; C_{As} 是 C 原子占据 As 原子的浓度. 图 3 中的虚线是由上式计算得到的理论值. 可见实验值与理论值符合较好. 但是测量得到 GaAs : C 层的晶格常数收缩要比计算值略高,其原因可能是由于霍尔效应测得的空穴浓度比 GaAs : C 中 C 原子的浓度略小,因为在室温下可能有小部分 C 原子没有电离.

3 结论

为了获得高的载流子浓度和比较均匀的杂质分布,常见的 MOVPE 生长重掺杂 GaAs 往往采用低温生长的方法. 由于 C 原子在 GaAs 中具有稳定性好和溶解度高的特点,本实验选择相对较高的衬底温度(650°C)的生长方法,获得了高质量、重掺杂($p > 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)和少子寿命长的 GaAs : C 薄膜. 另一方面 650°C 的衬底温度又能与生长高质量 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (作为 HBT 的发射层)的生长温度相符合. 在重掺碳情况下($p > 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)由霍尔效应测得的室温空穴迁移率大于 $110 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,高于相同载流子浓度条件下 MOVPE 和 MBE 生长、重掺锌、铍 GaAs 的空穴迁移率.

虽然由于重掺碳引起 GaAs : C 的晶格收缩,但 GaAs : C 层与本征 GaAs 的晶格失配仍很小,在空穴浓度 $\leq 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 范围内,晶格失配小于 0.03%. 这样尽管 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 的晶格常数要比 GaAs 略大些,但 GaAs : C 与 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 之间的晶格失配小于 0.07%,因此重掺碳 GaAs : C 用作 HBT 的少子渡越层可以与 AlGaAs 发射区晶格相匹配.

本文的实验工作是作者于 1995 年在英国曼彻斯特大学理工学院(UMIST)完成的. 作者感谢英国 UMIST 电子材料中心 Singer 教授的有益讨论.

参 考 文 献

- [1] M. C. Hanna, Z. H. Lu and A. Majerfeld, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**(2): 164.
 [2] Yu-Min Hong, S. D. Lester, D. E. Mars *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B, 1993, **11**: 915.

- [3] T. F. Kuech, M. A. Tischler, P. J. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**: 1317.
- [4] L. W. Yang, P. D. Wright, P. R. Brusenback *et al.*, Electronics Letters, 1991, **27**(13): 1145.
- [5] L. W. Yang, P. D. Wright, V. Eu *et al.*, J. Appl. Phys., 1992, **72**(5): 2063.
- [6] S. A. Stockman, G. E. Hofler, J. N. Baillargeon *et al.*, J. Appl. Phys., 1992, **72**(3): 981.
- [7] Y. M. Houg, S. D. Lester, D. E. Mars *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B, 1993, **11**(3): 915.
- [8] U. Strauss, A. P. Herberle, X. Q. Zhou *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: 495.
- [9] C. R. Abernathy, S. J. Pearnton, R. Caruso *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **55**: 1750.
- [10] N. J. Buchan, T. F. Keuch, S. Scilla *et al.*, J. Cryst. Growth, 1991, **110**: 405.
- [11] Kai Zhang, Wen-yen Hwang and D. L. Miller, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2399.
- [12] J. D. Wiley, in Semiconductors and Semimetals, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, New York, 1975), Vol. 10, p. 91.
- [13] Koki Saito, Eisuke Tokumitsu, Takeshi Akatsuka *et al.*, J. Appl. Phys., 1988, **64**: 3975.
- [14] R. W. Glew, J. Cryst. Growth, 1984, **68**: 44.
- [15] Paul F. Fewster, in Analysis of Microelectronic Materials and Devices, Edited by M. Grasserbauer and H. W. Werner (John Wiley & Sons, 1991), p. 581.
- [16] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth, 1974, **27**: 118.
- [17] H. Z. Wu *et al.*, Journal of Physics, Condensed Matter (in press).
- [18] T. J. de Lyon, J. M. Woodall, M. S. Goorsky *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**: 1040.
- [19] C. R. Abernathy, S. J. Pearnton, M. O. Manasrreh *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 294.
- [20] C. R. Abernathy, S. J. Pearnton, R. Caroso *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 1750.

LPMOVPE Grown GaAs : C Films

Wu Huizhen

(Department of Physics, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

J. Antoszkiewicz

(Microelectronic Centre, UMIST, Manchester M60 1QD, UK)

Received 16 May 1996, revised manuscript received 23 September 1996

Abstract Heavily carbon doped GaAs : C for heterojunction bipolar transistors (HBT) was grown by using low pressure metal organic vapor phase dopant source. In the growth of GaAs : C, relatively high substrate temperatures were used. The measured hole mobilities of GaAs : C are higher than that of GaAs doped with beryllium and zinc. The lattice contraction of GaAs : C is observed and the matching between GaAs : C and $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ alloy used as HBT emitter is analyzed.

PACC: 6855, 7360F, 6110