第 21 卷第 1 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 21, No. 1
2000 年 1 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Jan., 2000

MOCVD 生长的高质量掺碳 GaAs/AlGaAs 材料的特性研究*

廉 鹏　邹德恕　高 国　殷 涛　陈昌华　徐遵图　陈建新　沈光地

(北京工业大学电子工程系和北京市光电子技术实验室　北京　100022)

曹 青　马骁宇　陈良惠

(中国科学院半导体研究所　北京　100083)

摘要　利用低压金属有机化合物汽相淀积方法,以液态 CCl_4 为掺杂源生长了高质量的碳掺杂 GaAs/AlGaAs 外延材料,研究了 CCl_4 流量、生长温度和Ⅴ/Ⅲ比等因素对外延材料中的碳掺杂水平的影响. 采用电化学 CV 方法、范德堡霍耳方法、低温光致发光谱和 X 射线双晶衍射回摆曲线测量等方法对碳掺杂外延材料的电学、光学特性进行了研究. 实验制备了空穴浓度高达 $1.9\times10^{20}cm^{-3}$ 的碳掺杂 GaAs 外延材料和低温光致发光谱半宽小于 5nm 的高质量碳掺杂 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 外延层. 在材料研究的基础上,我们以碳为 P 型掺杂剂生长了 GaAs/AlGaAs/InGaAs 应变量子阱 980nm 大功率半导体激光器结构,并获得了室温连续工作 1W 以上的光功率输出.

关键词: GaAs/AlGaAs, MOCVD, 碳掺杂
EEACC: 2520, 2550B, 4320J
文章编号: 0253-4177(2000)01-0044-07

Property of High Quality Carbon Doped GaAs/AlGaAs Materials Grown by MOCVD*

LIAN Peng, ZOU De-shu, GAO Guo, YIN Tao, CHEN Chang-hua, XU Zun-tu, CHEN Jian-xin and SHEN Guang-di

(*Department of Electronic Engineering, Beijing Polytechnic University and Beijing Optoelectronic Laboratory, Beijing* 100022, *China*)

* 国家自然科学基金(No. 69776033)和北京市自然科学基金(No: 4961001)资助项目,北京市科委高技术重点课题
(Project Supported by National Natural Science Foundation of China and by Natural Sciences Foundation of Beijing. It is a High Technology Subject of Beijing Committee of Science and Technology).

廉　鹏　男,1971 年出生,博士研究生,现从事 MOCVD 材料生长及半导体激光器研究工作.
邹德恕　男,1940 年出生,研究员,长期从事微电子及光电子器件的研究工作.

1998-09-08 收到,1999-01-26 定稿

CAO Qing, MA Xiao-yu and CHEN Liang-hui

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100083, *China*)

Received 8 September 1998, revised manuscript received 26 January 1999

Abstract High quality carbon doped GaAs/AlGaAs materials are grown by low pressure-Metalorganic Chemical Vapor Phase Deposition method, using liquid carbon tetrachloride as dopant. The dependency of doping level on growth parameters such as CCl_4 molecular flow, growth temperature and Ⅴ/Ⅲ ratio is investigated. The electrical and optical properties are studied by electrochemistrical capacity voltage (CV), Hall effect, low temperature photoluminescence spectral and X-ray double crystal diffraction methods. Highly carbon doped GaAs epitaxial layers with hole concentration up to $1.9\times10^{20}cm^{-3}$ and high optical quality (PL FWHM less than 5nm) are obtained. GaAs/AlGaAs/InGaAs strained quantum well 980nm high power semiconductor laser structure are also grown, and the output light power of continuous wave laser is more than 1W at room temperature.

Key Words: GaAs/AlGaAs, MOCVD, Carbon Doping
EEACC: 2520, 2550B, 4320J
Article ID: 0253-4177(2000)01-0044-07

1　引言

近几年碳作为一种 GaAs/AlGaAs/InGaAs 化合物半导体材料中的受主杂质受到了广泛的重视和研究[1~3],而且已经成为 GaAs 基异质结双极晶体管(HBT)等重要的微电子器件结构中的首选 P 型掺杂剂.这是因为在 GaAs/AlGaAs 外延材料中的碳杂质与其它传统受主杂质如 Zn、Mg 和 Be 等相比具有很多独特的优点.第一,碳杂质的扩散系数极低.在 800℃温度下碳在 GaAs 材料中的扩散系数仅为 $10^{-16}cm^2/s$[4],这比 Zn 杂质低 4 个数量级.这种特性使碳杂质非常适用于一些需要陡峭的掺杂分布的场合,如 HEMT、HBT 和隧道二极管结构等.第二,碳掺杂 GaAs/AlGaAs 外延材料(尤其是高 Al 组分 AlGaAs)中可以得到很高的空穴载流子浓度,而且在相同的空穴浓度下比掺 Zn 材料具有更高的空穴迁移率[3].在面发射半导体激光器(VESEL)中如采用碳取代 Zn 作为 P 型 DBR 结构的掺杂剂可以明显地降低器件串联电阻和器件工作电压.因此,在 NPN 异质结双极晶体管中基区重掺杂也有利于减小器件的基区电阻.另外,碳杂质还具有活化率高[1]、无记忆效应[5]等优点.

目前,人们对碳掺杂 GaAs/AlGaAs 材料的生长技术已经进行了比较广泛的研究.在几种重要的外延生长技术,如 MBE[6],CBE[7]和 MOCVD[1]中已经制备出了碳掺杂 GaAs 材料和相应的器件.本文研究用低压金属有机化合物汽相淀积(LP-MOCVD)系统生长的高质量碳掺杂 GaAs/AlGaAs 外延材料.通过改变影响碳掺杂水平的几个生长参数,如生长温度,Ⅴ/Ⅲ比和 CCl_4 流量等,得到了空穴浓度从 $1\times10^{17}cm^{-3}$ 到 $1.9\times10^{20}cm^{-3}$ 的 GaAs/AlGaAs 材料,研究了它们对外延材料中掺杂水平的关系.我们通过电化学 CV、霍耳测量以及低温光致发光谱测量等手段对碳掺杂 GaAs/AlGaAs 材料的电学和光学特性进行了分析,此外还研究了碳掺杂剂 CCl_4 的在位腐蚀作用对生长速率的影响,和通过测量掺碳 GaAs 样品的 X 射线双晶衍射曲线研究了碳掺杂水平与外延层晶格常数的关系.在材料研究的基础上,还采用碳掺杂材料制备了 980nm GaAs/AlGaAs 大功率半导体激光器,并在室温连续工作的条件下获得了 1W 以上的光功率输出.

2　实验结果与分析

我们采用具有水平反应室和气悬浮旋转石墨衬底托的 AIXTRON 200 低压金属有机化合物汽相外延

系统,生长所有碳掺杂 GaAs/AlGaAs 样品,并制备了半导体激光器. 生长 GaAs/AlGaAs 材料时以高纯氢气作为运载气体,以 AsH_3、TMGa 和 TMAl 为反应前体. 碳掺杂源采用液态 CCl_4,其鼓泡器温度保持为 -10℃,压力为 1000mbar. 样品生长时反应室的压力保持在 20~ 50mbar.

2.1 掺杂水平与生长参数的关系

在研究Ⅲ/Ⅴ族化合物半导体材料的 MOCVD 生长的早期,碳的掺入问题就引起了人们广泛的关注. 由于 MOCVD 生长中采用的Ⅲ族源是金属有机化合物,本身含有碳元素,所以当时碳是 MOCVD 生长的外延材料中的主要残余杂质之一. 出于制备高纯外延材料和具有高迁移率外延层的微电子器件的需要,研究碳掺入行为的目的主要是降低碳玷污水平. 通过研究发现,碳的玷污水平可以通过提高反应温度和Ⅴ/Ⅲ比得到明显的降低.

此后,有人利用这种现象制备了有意碳掺杂 GaAs 材料[8],并在较低生长温度(450℃)和Ⅴ/Ⅲ比(~ 1)的生长条件下实现了 GaAs 外延层的 P 型重掺杂($> 10^{20}cm^{-3}$). 这种碳掺杂方式通常被称为自掺杂方法. 由于这种生长条件不利于得到高质量的外延层,甚至会使外延片的表面形貌明显变差. 所以,通过这种掺碳方式也不适用于生长高质量的器件结构.

与自掺杂方法相比,有源掺杂方法具有掺杂水平控制准确、生长条件灵活、外延层质量高等优点. 在 MOCVD 中几种较经常采用的碳源包括 CCl_4[2]、TMAs[9]、CBr_4[1]、CH_2I_2[10]等. 其中 CCl_4 是在 MOCVD 生长中最常用的碳掺杂源. CCl_4 的优点在于能在基本不改变生长条件的情况下独立地控制掺杂水平. 目前,有关在 MOCVD 中应用碳作为 P 型掺杂源制备 HBT、调制掺杂器件和半导体激光器的报道中绝大多数是以 CCl_4 为碳源的.

为制备高质量的碳掺杂 GaAs/AlGaAs 外延材料和准确控制外延材料的掺杂水平,我们首先研究了生长条件对碳掺杂水平的影响. 在不同的生长温度和 CCl_4 流量生长了不同掺杂浓度的 GaAs 和 $Al_xGa_{1-x}As$ (x: 0.2~ 0.9)外延材料,并利用电化学 CV 方法和霍耳效应方法测量了外延层的空穴浓度. 图 1、图 2 和图 3 分别为 GaAs/AlGaAs 的碳掺杂水平与生长温度、CCl_4 流量及Ⅴ/Ⅲ比的典型实验关系曲线. 从图中可以看到生长温度、CCl_4 流量对 GaAs、AlGaAs 的碳掺杂水平的影响.

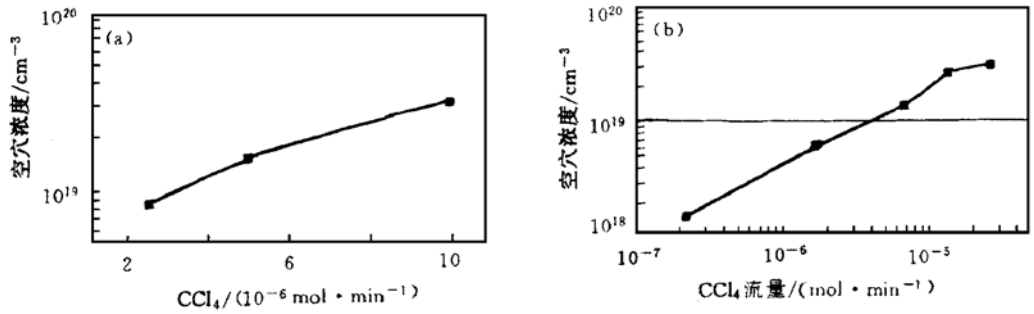

图 1 GaAs 材料中碳掺杂水平与 CCl_4 流量的关系曲线

(a) GaAs 生长温度为 600℃,Ⅴ/Ⅲ比大约为 50; (b) $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 生长温度为 700℃,Ⅴ/Ⅲ比大约为 100.

FIG. 1 C-Doping Level versus CCl_4 Flow

从图中所示的实验结果中可以看出: ① 在较大范围内碳掺杂水平与 CCl_4 流量基本呈线性关系; ② 碳掺杂水平与生长温度比较敏感,生长温度越高掺杂水平越低; ③ 在其他生长条件不变的条件下,Ⅴ/Ⅲ比增加会使碳掺入水平下降.

对于采用 CCl_4 作为掺杂剂生长碳掺杂 GaAs 外延材料的掺杂水平与生长条件的关系可以通过一种被广泛接受的碳掺入过程理解: 首先,CCl_4 在反应室中分解形成 CCl_x ($x < 4$)原子团; 然后 CCl_x 原子团吸附在外延生长表面上,碳原子占据 As 位; 最后 C—Cl 键断裂,碳原子形成 P 型杂质. 这种掺杂机制可以解释掺

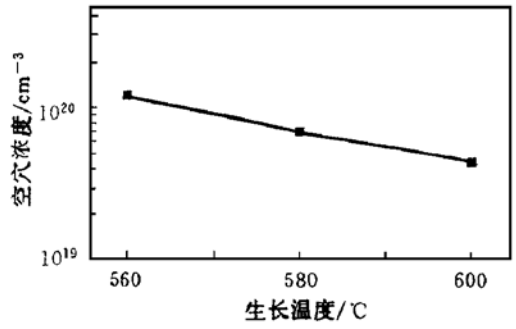

图 2　生长温度对 GaAs 材料碳掺杂水平的影响
CCl_4 流量为 3×10^{-5}mol/min, Ⅴ/Ⅲ比大约为 20.
FIG. 2　C-Doping Level versus Growth Temperature

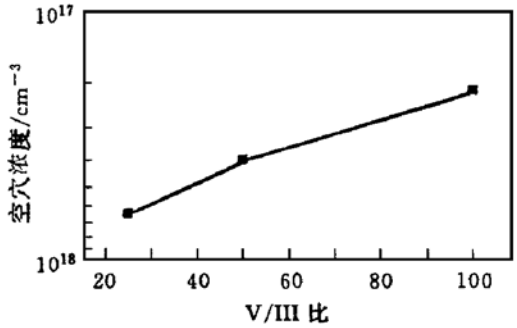

图 3　Ⅴ/Ⅲ比对 GaAs 材料碳掺杂水平的影响
CCl_4 流量为 1×10^{-5}mol/min, 生长温度为 700℃.
FIG. 3　C-Doping Level versus Ⅴ/Ⅲ Ratio

入水平与外延生长条件的关系. 当生长温度上升时 CCl_x 原子团在外延表面的脱附加强. 另一方面, 温度上升也会使 AsH_4 的裂解充分, 使反应气氛中的 H 原子浓度上升, 从而使一部分 CCl_x 原子团得到 H 原子形成 CCl_xH_{1-x} 而离开外延生长表面. 同样地, Ⅴ/Ⅲ比上升也会使反应气氛中的 H 原子浓度上升. 这些因素都会使碳掺杂水平降低.

AlGaAs 材料中的碳掺杂机理与 GaAs 材料类似, 而由于 Al—C 键的键能更大使碳原子能够更容易地掺入外延层中. 在相同的生长条件下 AlGaAs 中的 Al 组分越高碳掺入水平也越高. 然而, 在 Al 组分很高时作为深能级杂质的氧原子的掺入水平也在上升. 这些深能级杂质会补偿一部分载流子. 使掺碳外延层中的空穴浓度下降.

2.2　CCl_4 流量对生长速率的影响

人们在尝试采用 CCl_4 作为掺杂剂生长 GaAs 材料时发现, 如果通入反应室的 CCl_4 流量很大时外延生长的速率就会下降, 如果 CCl_4 流量足够大并且 TMGa 流量不是很大时甚至会发生对外延材料的在位腐蚀现象. 这个现象通常被理解为 CCl_4 进入反应室后分解生成 Cl 原子. 这些 Cl 原子与外延材料表面上的 Ga 原子反应并产生可挥发的镓的氯化物, 从而对衬底产生一定的腐蚀作用. 为准确控制外延层的生长速率, 我们用光学显微镜直接观测外延层厚度, 并利用失配度较大的重掺杂 GaAs 材料的双晶衍射图中卫星峰位置计算外延层厚度, 研究了 CCl_4 流量对 GaAs 生长速率的影响, 实验结果如图 4 所示, 从图中可以看出只有 CCl_4 摩尔流量达到 TMGa 的 1/10 以上时, 生长速率才有比较明显的降低.

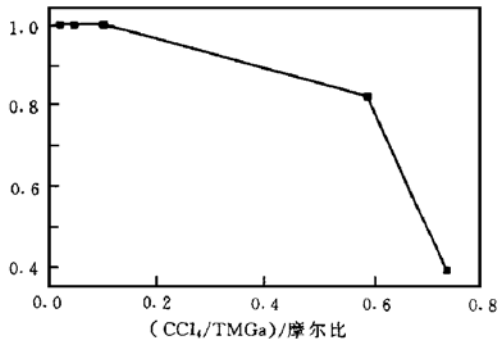

图 4　生长速率与反应气氛中 CCl_4 流量的关系
FIG. 4　Growth Rate versus CCl_4 Flow

2.3　碳掺杂对外延材料晶格常数的影响

碳作为Ⅳ族元素在 GaAs/AlGaAs 材料中取代了Ⅴ族元素 As 而成为受主掺杂剂. 由于碳原子的原子半径比砷原子小, 碳掺杂 GaAs 材料会产生一定的负失配, 而且失配度随碳掺杂水平的上升而增加. 为了研究碳掺入水平与外延层晶格常数的关系, 我们利用 X 射线双晶衍射回摆曲线测量了不同碳掺杂水平的 GaAs 外延材料的失配度.

图 5 为一个重碳掺杂外延材料典型的 X 射线双晶衍射图. 该样品为半绝缘 GaAs 衬底上生长的掺杂浓度高达 $1.9\times10^{20}cm^{-3}$的高质量 P 型 GaAs 外延层. 从图中可以看到明显的失配度为 -3×10^{-3}的外延峰

及外延层的 Pendellosung 条纹，说明外延层具有很好的晶体完整性和厚度均匀性. 失配外延层的 Pendellosung 条纹的出现，为精确测定外延层的厚度提供了可能. 由外延层失配峰两侧卫星峰的周期可以推算出外延层的准确厚度为 0.4μm. 而在未引入 CCl_4 作为碳掺杂剂时，根据生长该样品时的 TMGa 的流量所确定的生长速度和生长时间推算该外延层的厚度应该为 1μm，这说明此时生长速率已经降低到未掺杂时的 40%.

测量结果表明：该外延层与 GaAs 衬底有 3×10^{-3} 的负失配；外延层的厚度为 0.4μm

图 6 为碳掺杂 GaAs 材料的失配度与碳掺杂水平的关系曲线. 实验结果表明，当碳掺入水平超过 10^{19} cm^{-3} 时外延层就会显现出负失配，而且随碳掺入水平的上升失配度会显著上升. 当碳掺入水平达到 10^{20} cm^{-3} 时，外延层的失配度将超过 -10^{-3}.

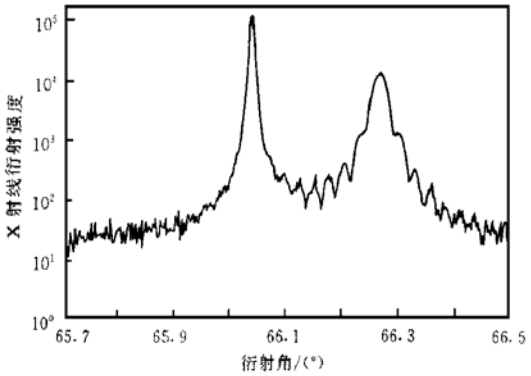

图 5 重碳掺杂外延层的 X 射线双晶回摆曲线

FIG. 5 XRD for High Doping Epitaxial Layer

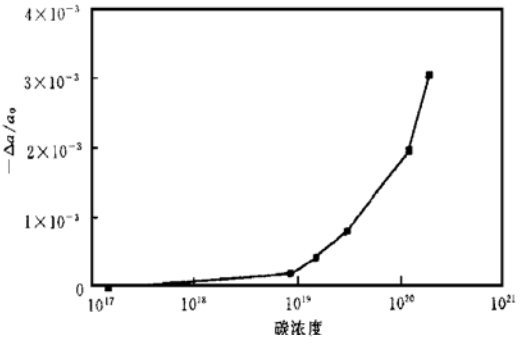

图 6 碳掺杂 GaAs 材料失配度与掺杂水平的关系曲线

FIG. 6 Mismatch Level versus C-Doping Density

2.4 碳掺杂大功率 980nm GaAs/AlGaAs/InGaAs 半导体激光器结构生长

980nm 大功率半导体激光器在光纤通信系统中，作为掺饵光纤放大器的理想泵浦光源有着重要的应用[11,12]. 目前，在 GaAs/AlGaAs/InGaAs 应变量子阱 980nm 激光器结构的 MOCVD 生长中，Zn 通常被用做 P 型掺杂剂. 我们认为采用碳作为 P 型掺杂剂比通常使用的 Zn 作为掺杂剂，有许多潜在优势.

第一，碳掺杂的 AlGaAs 是 GaAs/AlGaAs 半导体激光器 P 型光限制层理想的外延材料. 这不仅因为它具有很好的光学特性(见图 7). 且由于碳扩散系数很小，与采用 Zn 作为掺杂剂的半导体激光器相比，更有利于 PN 结位置的精确控制、降低非有意掺杂有源区的背景掺杂浓度，提高有源区材料光学质量.

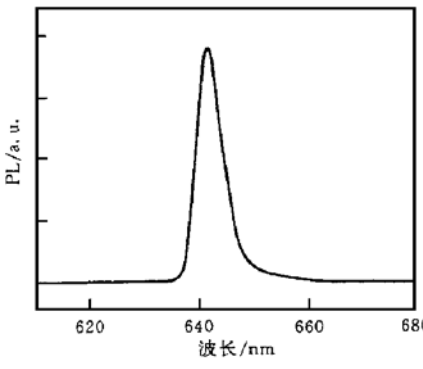

图 7 碳掺杂 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 材料的光致发光特性曲线 掺杂浓度为 $1\times10^{18}cm^{-3}$

FIG. 7 PL Spectrum of C-Doping $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$

第二，由于在 GaAs 中碳掺杂能够达到的掺杂浓度要高于掺 Zn 的结果. 而且碳扩散系数很小，所以重碳掺杂 GaAs 作为顶层欧姆接触层将有利于减小欧姆接触电阻. 我们对重掺碳和掺锌 GaAs 材料与 Au/Zn/Au 和 TiAu 的欧姆接触特性进行了研究[13]. 研究表明由于与锌掺杂 GaAs 相比碳掺杂材料可以获得更高的掺杂浓度，在相同的工艺条件下掺碳 GaAs 上可以获得更好的欧姆接触. 这有利于降低大功率半导体激光器的串联电阻.

我们采用较高生长温度和较大 V/III 的生长条件生长了高质量碳掺杂 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 外延材料，测量了该材料在 10K 温度下的光致发光特性. 测量结果如图 7 所示，从图中可以看到 $Al_{0.3}$

$Ga_{0.7}As$ 材料的光致发光峰半宽度只有 5nm. 说明材料具有很好的光学特性, 完全可以被应用于大功率激光二极管等半导体光电器件结构中.

在材料生长特性研究的基础上我们制备了 980nm GaAs/AlGaAs 大功率半导体激光器. 其基本层结构如表 1 所示:

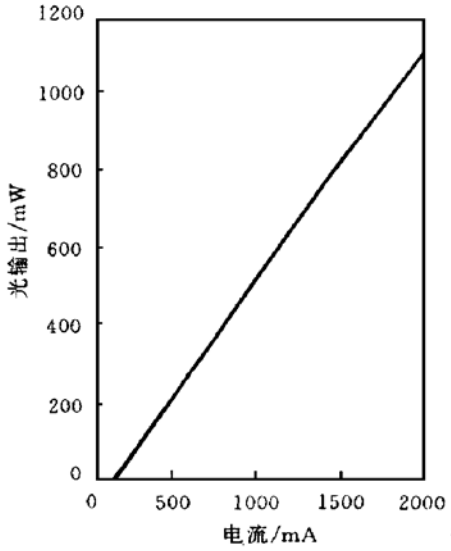

图 8　碳掺杂大功率半导体激光器光电特性曲线

FIG. 8　Light Output versus Current for C-Doping High Power Laser

表 1　980nm 大功率碳掺杂半导体激光器外延结构

Table 1　Epitaxial Layer Structure of High Power C-Doping Laser at Wave Length of 980nm

P^+	GaAs	100nm	1×10^{20}
P	$Al_{0.35}Ga_{0.65}As$	1.4μm	1×10^{18}
i	$Al_xGa_{1-x}As(x:0.08\sim0.3)$	70nm	
i	GaAs	20nm	
i	$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	75nm	
i	GaAs	20nm	
i	$Al_xGa_{1-x}As(x:0.3\sim0.08)$	70nm	
N	$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$	1.4μm	1×10^{18}
N	GaAs	0.3μm	1×10^{18}
	GaAs N^+ substrate		

利用该外延结构, 我们制备了宽条氧化物条形结构激光器, 器件条宽为 100μm, 腔长为 800μm. 为了避免由于注入电流在顶部重掺杂欧姆接触层内的扩展造成的影响, 对条形结构两侧的接触层进行了腐蚀. 一个典型器件在室温连续工作的条件下测量的结果为: 阈值电流为 130mA(折合阈值电流密度为 160A/cm^2), 斜率效率 0.6W/A, 器件垂直发散角为 30°左右, 器件串联电阻 0.17Ω, 在 2A 直流电流下的单面光功率为 1.1W. 图 8 为 980nm 大功率碳掺杂半导体激光器的典型光电特性测量曲线.

3　结论

我们利用 LP-MOCVD 方法生长了高质量的碳掺杂 GaAs/AlGaAs 外延材料, 研究了生长温度和 CCl_4 流量等生长参数对碳掺杂水平的影响. 通过对外延层厚度的测量, 分析了 CCl_4 进入反应气氛后对外延生长速率的影响; 通过对外延层晶格常数的测量, 研究了碳掺杂水平对外延层晶格常数的影响; 通过对外延材料的空穴迁移率和光致发光特性的测试, 分析了材料的光电特性. 在材料研究的基础上, 我们利用碳掺杂 GaAs/AlGaAs 材料制备了高质量的 980nm 大功率半导体激光器. 通过对器件光电特性的测量, 进一步验证了我们生长的碳掺杂 GaAs/AlGaAs 材料的具有很好的光电特性.

参　考　文　献

[1] E. Richter, P. Kurpas, D. Gutsche and W. Weyers, J. Electron Mater., 1995, **24**(11): 1719.

[2] P. M. Enquist, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**(22): 2348.

[3] M. C. Hanna, Z. H. Lu and A. Majerfeld, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**(2): 164.

[4] E. F. Schubert, "Doping in V/III Semiconductors", Press Syndicate of the University of Cambridge.

[5] B. T. Cunningham, M. A. Haase, M. J. McCollum *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**(19): 1905.

[6] C. Gianninim A. Fischer, K. H. Ploog and L. Taper, Proceedings of the Nineteenth International Symposium, 1992, 675~680.

[7] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A. Vac. Surf. Films, 1993, **12**(4), pt1: 1186~1190.

[8] Yasuo Ashizawa, Takao Noda, Kouhei Morizuka, Masayuki Asaka and Masao Obara, J. Cryst. Growth, 1991, **107**: 903.

[9] M. A. Tischler *et al.*, J. Cryst. Growth, 1991, **107**: 268.

[10] N. I. Buchan, T. F. Kuech, G. Scilla and F. Cardone, J. Cryst. Growth, 1991, **110**: 405.

[11] 徐遵图, 徐俊英, 等, 半导体学报, 1997, **18**(5): 321[Xu Zuntu, Xu Junying *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(5): 321~ 324(in Chinese)].

[12] 徐俊英, 杨国文, 高技术要览, "泵浦用的大功率量子阱激光器"[Xu Junying, Yang Guowen, "High Power Quantum Well Lasers for Pumping", See 《A Quide to High Technology》].

[13] Lian P. *et al.*, Proceeding of ICSICT'98, p681~ 684.