

研究简报

分子束外延 GaAs 掺 Se

孔 梅 影

D. A. Andrews G. J. Davies

(中国科学院半导体研究所)

(英国电信研究所)

1983 年 3 月 4 日收到, 1984 年 4 月 16 日收到修改稿

利用 Se 电化学喷射炉产生的 Se 分子束, 对分子束外延 (MBE) GaAs 掺杂, 获得了载流子浓度为 10^{15} — 10^{18}cm^{-3} 的 N 型 GaAs。载流子浓度 8.0×10^{15} — $5.76 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 范围相应的室温迁移率为 6350 — $5200\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。还研究了各种生长参数对载流子浓度的影响。对实验结果给予了定性的解释。

一、引 言

用分子束外延技术研制半导体器件, 掺杂问题十分重要, 至今虽已有许多研究, 但对大多数掺杂剂来说, MBE 的掺杂机构仍很不清楚。MBE 用的 N 型掺杂剂, 目前一般多采用 IV 族元素 Sn、Ge 和 Si 等, 虽然它们都取得了不同程度的成功, 但也都还存在一些问题。Sn 在高浓度时有明显的表面分凝效应^[1,2], 难以获得陡的掺杂分布。Ge 在 MBE GaAs 中是两性杂质^[1,3], 自补偿度高。Si 需要高温, 如需要 1300K 的炉温才能获得 10^{17}cm^{-3} 的载流子浓度。这样高温喷射炉就成了严重的杂质污染源^[1,4]。此外 Si 还不能获得高的掺杂浓度。因此如何能将 VI 族元素用作 MBEGaAs 的 N 型掺杂剂是目前人们很感兴趣的问题。在 MBE 中由于 VI 族元素蒸气压高而不能被直接用作掺杂剂。近几年来, 有人采用 PbS、PbSe、SnTe 和 Ag₂S 等化合物作分子束源掺杂, 取得了一定的成功^[5-7]。我们用 Ag₂Se 作成电化学喷射炉, 用它产生的 Se 分子束对 MBE GaAs 进行掺杂, 取得了比较满意的结果。本文主要介绍此实验研究工作, 并对结果进行了讨论。本实验工作是在英国电信研究所进行的。

二、实 验

1. MBE 设备

实验使用的是 VGMBE-288 型分子束外延设备。此设备共有三个真空室-空气锁、样品预备室和外延生长室。外延生长室和样品预备室的真空度一般为 10^{-10} — 10^{-11} 托, 生长时外延生长室的真空度为 2×10^{-8} — 6×10^{-9} 托。

2. Se 电化学喷射炉

其结构原理如图 1 所示,将高纯(4个9)的 Ag_2Se 和 AgI 等压结成小圆柱,组成 $\text{Pt}/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{AgI}/\text{Pt}$ 固态电化学电池,与 Knudsen 炉结合构成一个 Se 分子束流量可控的分子束源喷射炉。在一定的温度下,当外加一电压于此固态化学电池上,如图所示, Ag_2Se 将分解, Ag^+ 通过 AgI 流向 Ag 并淀积下来。 Se^- 放出电子成为气态从 Knudsen 炉的小孔中喷出。

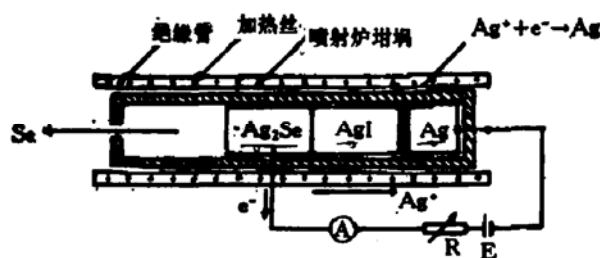


图 1 Se 中化学喷射炉的结构原理图

我们知道 Knudsen 的流量方程为^[10]

$$J = 1.118 \times 10^{22} \frac{pA}{L^2(MT)^{1/2}} \text{ 分子/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (1)$$

其中 A 为喷口面积 (cm^2), L 是喷口到衬底的距离 (cm), p 为喷射炉内分子的平衡蒸汽压强, M 为分子量。

由于出来的 Se 分子中含有多种不同质量数的 Se_x 分子,故 Se 分子束流应为

$$J_{\text{Se}} = \sum_x J_{\text{Se}_x} = \sum_x 1.118 \times 10^{22} \frac{p_{\text{Se}_x} A}{L^2(M_x T)^{1/2}} \quad (x = 2, 3, \dots, 8) \quad (2)$$

p_{Se_x} 是 Se_x 分子在 Knudsen 炉内的平衡分压强。也即是固态化学电池 Ag_2Se 上方的平衡 Se_x 分压强,它应为^[11]

$$p_{\text{Se}_x} = p_{\text{Se}_x}^0 \exp\left(\frac{2(E - E^*)}{RT} F\right) \quad (3)$$

其中 $p_{\text{Se}_x}^0$ 为 Se_x 分子在液态 Se 上方的平衡分压强。

E^* 为电池和液态 Se 平衡时的电池电动势, E 为电池电动势,在这里等于外加电压, R 为气体常数, F 为法拉第常数, T 为绝对温度。

在我们的实验中,公式(2)中的 A 和 L 是常数。温度一定时, $p_{\text{Se}_x}^0$ 和 E^* 也是常数,它们可以通过实验测定^[11,12]。所以从公式(2)(3)得知 T 一定时, p_{Se_x} 只随外加电压 E 改变,也即是 Se 的分子流量 J_{Se} 只随 E 变。因此改变外加电压就可以控制改变 Se 的掺杂浓度。

这样的电化学喷射炉的优点是:

(1) 不加外电场时,系统即使处于烘烤温度 ($150-200^\circ\text{C}$), Ag_2Se 上方的各种 Se_x 蒸汽压仅为 $10^{-13}-10^{-11}$ 托,因此可以很好地保证系统的真空度。

(2) 电化学喷射炉的工作温度低 ($\sim 300^\circ\text{C}$),减少了对生长环境的污染。

(3) 分子束流量是通过改变电压调节,响应快,适于陡掺杂的要求。

3. 外延生长和掺杂

衬底材料是半绝缘的(或掺 Cr 的)和 N 型低阻 ($\sim 10^{10}\text{cm}^{-3}$) 的 (100)GaAs. 机械抛光好的衬底片, 使用前再用蒸馏的热丙酮、三氯乙烯和异丙醇先后各冲洗数遍, 然后用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 15:2:2$ 腐蚀, 去离子水冲净, N_2 气吹干, 用 In 粘到钼加热块上, 立即通过空气锁送入样品预备室, 加热到 $450-500^\circ\text{C}$ 去除表面吸附的 H_2O 、 CO 、 CO_2 等. 再送入生长室在 As_4 气氛下加热到 $650-670^\circ\text{C}$ 去除表面氧化层, 在 $620-650^\circ\text{C}$ 范围内生长 GaAs 和掺 Se. 生长开始前后可用 RHEED 原位观察氧化层的去除情况和选择合适的生长条件.

采用高纯(7个9)元素 Ga 和 As 作源, 生长前先用生长室内的离子计校好 Ga 和 As 的分子束流量以控制 As_4/Ga 流量比和生长速率. 一般控制 As_4/Ga 流量比为 3 左右, 实验中 Ga 炉温度为 $1050-1120^\circ\text{C}$, As 炉温度为 $325-355^\circ\text{C}$, 对应 $1-2\mu\text{m/hr}$ 的生长速率.

三、实验结果和讨论

1. 载流子浓度和外加电压的关系

Se 分子束流强度随外加电压变化的测量结果如图 2 所示. 在外加电压 $150-250\text{mV}$ 范围内, 用离子计测得炉温 300°C 下的 Se 分子束流为 $5.6 \times 10^{-11}-10 \times 10^{-12}\text{A}$. 图中 $I_{\text{Se}}-E$ 关系基本上是一直线, 这表明 Se 分子束流强度基本上是按指数规律随外加电压改变. 同时图中也给出了掺 Se 的 MBE GaAs 的载流子浓度 n 随外加电压变化的实验

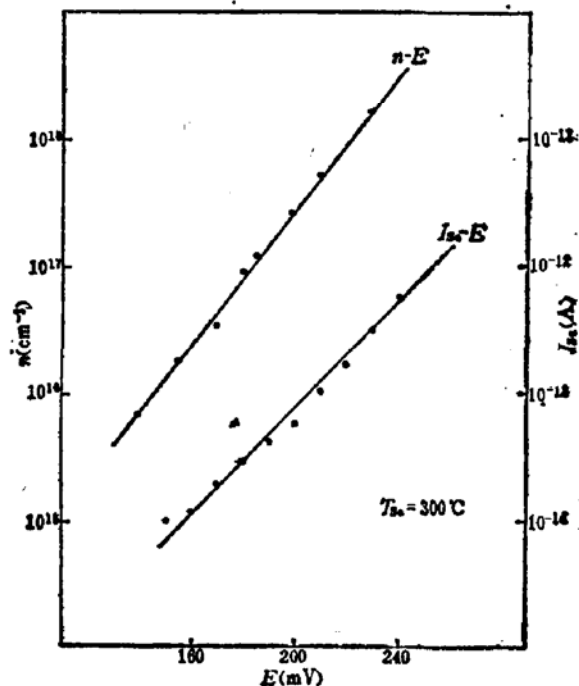


图 2 Se 分子束流强度、载流子浓度和 Se 炉外加电压的关系

结果,基本上也是直线关系. 不同样品的斜率稍有不同,这是因为载流子浓度还和其他生长条件有关. 由于 Se_x 分子中有七种 Se_x 分子,它们在 Se 分子束中的比例随温度和外加电压改变. Se_x 分子到达 GaAs 表面后,与表面的反应结合又和各种生长参数有关,因此对 Se 掺杂浓度进行计算比较复杂和困难. 但由于从实验得到 n - E 和 I_{sc} - E 基本上都是指数关系,这样在实验上控制 Se 的掺杂浓度就比较简单了.

2. 外延层的电学性质

在这系统中得到的 N 型 MBE GaAs 的本底载流子浓度为 $4 \times 10^{14} - 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 掺 Se 的载流子浓度为 $10^{15} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$. 在 300°C 的 Se 炉温度下,阶梯地改变其外加电压进行 MBE GaAs 掺 Se . 用 Post Office C-V Plotter 测得其外延层中的载流子浓度随深度的变化如图 3 所示. 可看出在电压一定时,载流子浓度也基本恒定. 电压改变时,载流子

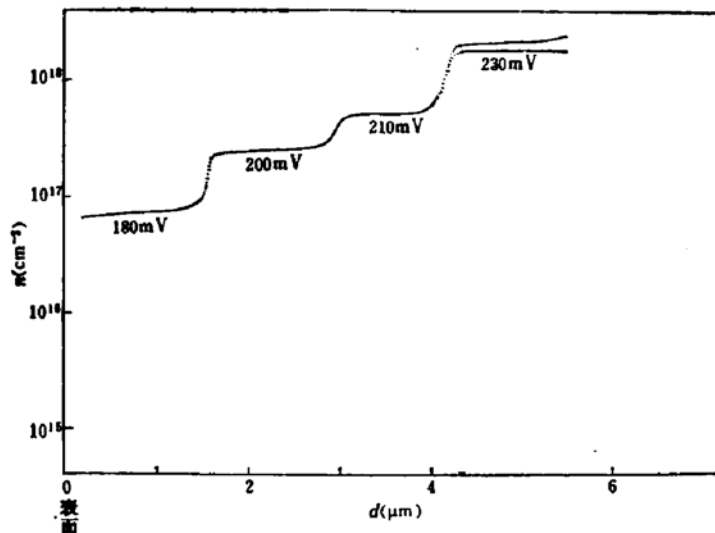


图 3 阶梯地改变 Se 炉电压,载流子浓度 n 在外延方向上相应的变化

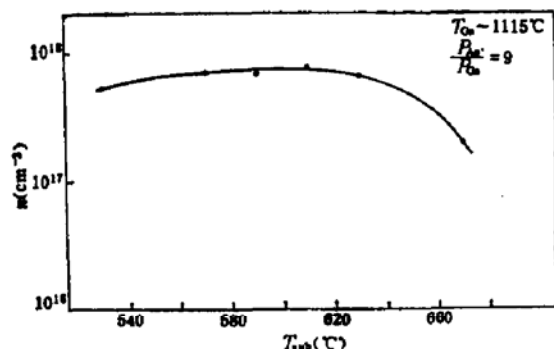
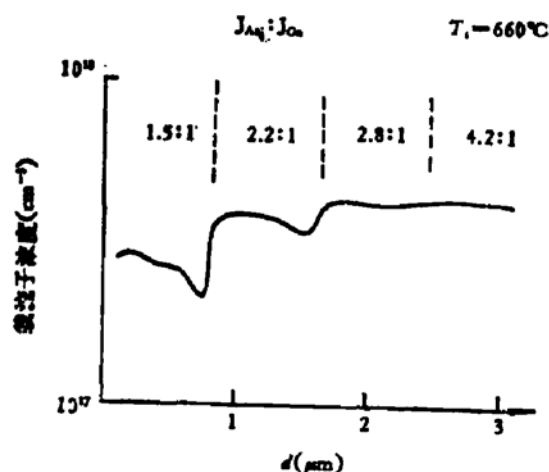
浓度相应地改变. 载流子浓度的纵向分布均匀,在界面处过渡区窄 ($0.1 - 0.2 \mu\text{m}$). 可见其掺杂浓度随外加电压的变化响应快,可获得陡的掺杂分布. 外加电压 230mV 下掺杂的 MBE GaAs 的载流子浓度为 $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $240 - 250 \text{mV}$ 下掺杂的外延层的载流子浓度估计达到了 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

载流子浓度 $8.0 \times 10^{15} - 5.75 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 范围样品相应的室温迁移率为 $6350 - 5300 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

3. 载流子浓度与生长参数的关系

(1) 生长温度的影响 在其他生长条件不变的情况下,阶梯地改变生长温度,外延层中载流子浓度的变化如图 4 所示. 可看出在衬底温度 T_{sub} 低于 570°C 时,载流子浓度 n 随 T_{sub} 上升而增大. 在 $570 - 640^\circ\text{C}$ 的温度范围内, n 基本上不随 T_{sub} 改变, T_{sub} 高于 640°C 以后, n 随 T_{sub} 的升高而减小.

对此的解释是: Se 在 MBE GaAs 中的掺杂过程是 Se_x 分子与 GaAs 表面相互作

图4 载流子浓度 n 与生长温度 T_{sub} 的关系图5 载流子浓度 n 和 $\frac{A_{\text{As}_2}}{A_{\text{Ga}}}$ 流量比的关系

用的复杂过程,涉及到 Se_x 分子在表面的吸附、分解、迁移和脱附等多种情况。 Se_x 分子到达表面后,开始是不稳定的物理吸附,通过和表面的相互作用和交换能量,若能获得足够的能量,则 Se_x 分子分解成 Se 原子并迁移到能量最低处(如 As 空位上),形成稳定的化学吸附,贡献出传导电子。但是在一定的生长温度条件下,它的逆过程也可能发生。即在一定的能量激活下,已化学结合的 Se 原子可能会分解和从表面脱附。这两个过程发生的机率都和生长温度有关。可以认为,在 $T_{\text{sub}} < 570^\circ\text{C}$ 时,是前一个过程起主导作用。 Se_x 分子分解成原子并形成化学吸附的机率随生长温度的上升而增加,所以载流子浓度 n 也相应地加大。在 $570^\circ\text{C} < T_{\text{sub}} < 640^\circ\text{C}$ 范围,这正反二个过程处于平衡状态,所以 n 基本上是一常数,而当 $T_{\text{sub}} > 640^\circ\text{C}$ 以后,逆过程发生的机率随 T_{sub} 上升而增大得很快,成为起主导作用的过程。对此用 SIMS 作过测量,证实了在 $T_{\text{sub}} > 640^\circ\text{C}$ 以后, GaAs 中 Se 原子的浓度减小了。

(2) $\frac{A_{\text{As}_2}}{A_{\text{Ga}}}$ 流量比的影响 在其他生长条件恒定的情况下,生长时阶梯地改变 As 炉温度,即改变 $\frac{A_{\text{As}_2}}{A_{\text{Ga}}}$ 的流量比,外延层中载流子浓度 n 随深度 d 的变化如图 5 所示。可以看到 n 随 $\frac{A_{\text{As}_2}}{A_{\text{Ga}}}$ 流量比的加大而增大。这是由于到达 GaAs 表面的 As_2 分子愈多, Se_x 愈不容易从 GaAs 表面再蒸发出来。

(3) 生长速率的影响 MBE 的生长速率主要取决于到达 GaAs 表面的 Ga 原子束的束流强度。在 Se_x 分子束流相同的条件下,生长时 Ga 炉温度高的样品载流子浓度 n 小。

四、结 论

利用 Se 电化学喷射炉产生的 Se 分子束对 MBE GaAs 进行了 Se 掺杂的研究,得到了载流子浓度 n 为 $10^{15} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 N 型 MBE GaAs, n 为 $8.0 \times 10^{15} \sim 5.76 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$

范围的样品相应的室温迁移率为 $6350-5200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 载流子浓度在界面处变化陡, 纵向分布均匀. 此方法成功地解决了 MBE GaAs 掺 Se 的困难, 获得了比较满意的结果, 研究了各种生长参数对载流子浓度的影响. 发现在 $570-640^\circ\text{C}$ 的生长温度范围内, n 基本上不随 T_{sub} 变化. 这是 Se 掺杂 MBE GaAs 所特有的现象, 对此用 Se 与表面反应的动力学过程给予了解释.

感谢英国电信研究所材料室电学测量组帮助对样品进行测试.

参 考 文 献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Prog. Solid. State Chem.*, **10**, 157 (1975).
- [2] C. E. C. Wood and B. A. Joyce, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4854 (1978).
- [3] (a) A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1733 (1975). (b) B. I. Miller *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 44 (1978).
- [4] T. Shimano *et al.*, *Surface Science*, **86**, 126 (1979).
- [5] C. M. Wolfe and G. E. Stillman, in «Characterization of Epitaxial Semiconductor Film», (H. Kresseled) p. 179. Elsevier, New York, (1976).
- [6] C. E. C. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 770 (1978).
- [7] D. M. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 67 (1979).
- [8] Jing Desheng, Y. Makita, K. Ploog, and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **52**, 999 (1982).
- [9] G. J. Davies *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7214 (1981).
- [10] N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford Univ. Press, London, 1956.
- [11] H. Rickert, *Physics of Electrolytes*, edited by J. Hladik, Academic, New York, 1972, Vol. 2, p. 519.
- [12] Nilo Valverde, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, **70**, 113 (1970).
- [13] T. Ambridge, T. L. Stevenson and R. H. Redstall, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 222 (1980).

Electrochemical Selenium Doping of GaAs Grown by MBE

Kong Meiyang

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

D. A. Andrews and G. J. Davies

(British Telecom. Research Labs.)

Abstract

The use of an electrochemical Knudsen cell as a molecular selenium source in the growth of n-type GaAs has been investigated. Net carrier concentration n between $10^{15}-10^{16}\text{cm}^{-3}$ has been obtained. Hall mobilities of $6350-5300\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at room temperature have been achieved for Se doped layers with $n=8.0\times 10^{15}-5.76\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. The influence of growth conditions on Se doped GaAs has been investigated and explained.