

重碳掺杂 p 型 GaAsSb 的 GSMBE 生长及其特性^{*}

孙 浩^{1,2} 齐 鸣^{1,†} 徐安怀¹ 艾立鹏¹ 朱福英¹

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以四溴化碳(CBr₄)作为碳掺杂源,采用气态源分子束外延(GSMBE)技术生长了 InP 衬底上晶格匹配的重碳掺杂 p 型 GaAsSb 材料.通过改变 CBr₄ 压力,研究了掺杂浓度在(1~20)×10¹⁹ cm⁻³范围内的掺杂特性,得到的最大掺杂浓度为 2.025×10²⁰ cm⁻³,相应的空穴迁移率为 20.4cm²/(V·s).研究了不同生长温度对掺碳 GaAsSb 外延层组分、晶格质量和表面粗糙度的影响,结果表明 480℃ 是生长优良晶格质量的最优温度.

关键词: 异质结双极晶体管; InP; GaAsSb; 碳掺杂; 气态源分子束外延

PACC: 6855; 7340L; 7360L

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)11-1765-04

1 引言

InP 基异质结双极晶体管(HBT)在毫米波电路中有着广阔的应用前景.以 GaAsSb 作为基区的 InP/GaAsSb/InP 双异质结 HBT(DHBT)由于具有 II 型(交错型)能带连接结构,克服了常规 InP/InGaAs/InP DHBT 集电结存在的电流阻挡效应,成为高速器件应用中替代 InP/InGaAs 材料体系的首选^[1~4].已有报道 InP/GaAsSb/InP DHBT 器件的 f_T 和 f_{max} 分别达到了 500 和 300GHz^[5,6],表现出卓越的高频特性.DHBT 器件中 p 型 GaAsSb 基区材料的晶体质量和掺杂特性对器件性能的影响非常关键.由于铍(Be)在 GaAsSb 中的掺杂浓度极限较低,并且扩散严重,因此国内外鲜有采用 Be 作为 GaAsSb 的 p 型掺杂剂.而碳(C)具有较低的扩散系数且不存在记忆效应,作为掺杂剂在材料晶格中能形成非常好的载流子浓度面^[7],被广泛用于 GaAsSb 材料的 p 型掺杂中.然而,由于 As 原子和 Sb 原子尺寸相差很大,GaAs 和 GaSb 原子之间键合强度不同,使 GaAsSb 材料在外延生长过程中极易出现相分离以及 V 族原子的表面偏析,导致 GaAsSb 外延材料中 Sb 组分的变化以及表面形貌的恶化,因此生长与 InP 晶格匹配并具有较高晶体质量和良好表面形貌的单相 GaAs_{0.51}Sb_{0.49} 材料非常困难.同时,由于重碳掺杂基区中存在的合金散射

等原因致使载流子迁移率较低,也影响了器件性能的进一步提高^[8].因此,有必要对 InP 衬底上重碳掺杂 p 型 GaAsSb 的外延生长及其特性优化做进一步的深入研究.

本工作采用气态分子束外延(GSMBE)技术,以四溴化碳(CBr₄)作为碳掺杂源,研究了与 InP 衬底晶格匹配的重碳掺杂 p 型 GaAsSb 的生长及其掺杂特性,优化了高晶体质量的异质结构材料外延生长工艺,获得了掺杂浓度高达 2.025×10²⁰ cm⁻³、室温空穴迁移率为 20.4cm²/(V·s)的高质量重碳掺杂 p 型 GaAsSb 材料.研究了不同生长温度对材料的外延层组分、晶体质量和表面粗糙度的影响,结果表明生长温度为 480℃ 时得到的材料质量最优.

2 实验

实验中的 GaAs_{0.51}Sb_{0.49} 材料采用 VG 公司生产的 V90 型 GSMBE 系统生长在掺铁(Fe)的 InP(001)半绝缘衬底上.该系统采用高纯金属 Ga 和 In 作为 III 族束源,由管道压力控制束流强度的高纯砷烷(AsH₃)和磷烷(PH₃)高温裂解后得到的 As₂, P₂ 分别用作 As 源和 P 源,铟(Sb)源由可精确控制阀门大小的固态 Sb 裂解炉提供.在 GaAsSb 外延层的生长过程中,通过分别控制 AsH₃ 压力和 Sb 炉束流来调节 As 和 Sb 的组分,使之达到与 InP 晶格匹配.同时,该系统还配备了压力精确可调的 CBr₄ 分

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB311902)和国家自然科学基金(批准号:60676062)资助项目

[†] 通信作者.Email:mqi@mail.sim.ac.cn

2007-04-20 收到,2007-05-17 定稿

解炉来提供碳掺杂源,源炉温度控制在 50°C , 这样既可以使气化后的 CBr_4 束流均匀到达样品表面分解得到高纯 C, 也不致于温度太高而使 CBr_4 在管道中提前分解而堵塞管道. 生长时采用高能电子衍射仪(RHEED)来监控衬底表面氧化物的解析温度(T_d), 并以此作为基点来调节生长温度和优化生长条件, 以得到质量最优的外延材料. 在本文的材料生长实验中, 采用的生长温度(T_g)为 T_d 上 20°C 变化到 T_d 下 130°C , 这里的 T_d 为 580°C . GaAsSb 外延层的晶体质量由高分辨率 X 射线衍射(XRD)及原子力显微镜(AFM)来表征, 重碳掺杂 p 型 GaAsSb 的载流子浓度和迁移率由霍尔(Hall)测试和电化学 C-V 测试(EC-V)来表征.

3 结果与分析

实验发现, 在 GaAsSb 材料的外延生长中, Sb 组分对于生长温度非常敏感. 当固定 As 和 Sb 的束流强度大小时, GaAsSb 外延层的 Sb 组分将随生长温度的升高而降低^[9], 因此生长高质量晶格匹配的 GaAsSb 材料难度较大. 图 1 所示为在 Sb 和 As 束流强度不变的情况下, 不同生长温度时得到的 GaAsSb 材料的 XRD 衍射曲线, 生长温度分别为 $T_d - 30^{\circ}\text{C}$ 和 $T_d - 100^{\circ}\text{C}$. 可以很清楚地看出, 生长温度升高时 GaAsSb 外延层的 Sb 组分明显下降, 并且在较高的生长温度时外延材料呈现出多个晶相, 说明已经出现了相分离, 晶体质量明显下降.

图 2 给出了 As 和 Sb 束流强度不变时 GaAsSb 外延层 Sb 组分随生长温度的变化. 可以看到, 随着生长温度从 $T_d - 130^{\circ}\text{C}$ 升高到 $T_d + 20^{\circ}\text{C}$, GaAsSb 外延层中的 Sb 组分降低明显. 其中在 $T_d + 20^{\circ}\text{C}$ 时, 由于生长温度过高导致 Sb 组分非常小, GaAsSb 外延层与 InP 衬底已经晶格失配. 而当生长温度为 T_d

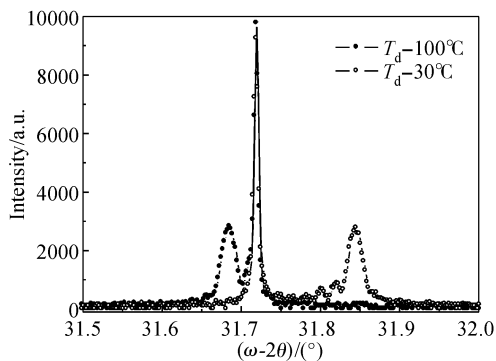


图1 InP 衬底上 GaAsSb 外延层的 XRD 衍射图. 生长温度分别为 $T_d - 100^{\circ}\text{C}$ 和 $T_d - 30^{\circ}\text{C}$.

Fig. 1 XRD pattern of GaAsSb grown on InP. Growth temperature was $T_d - 100^{\circ}\text{C}$ and $T_d - 30^{\circ}\text{C}$.

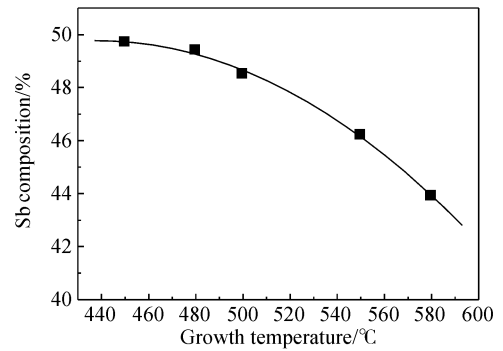


图2 GaAsSb 外延层中 Sb 组分随生长温度的变化. 生长温度为从 $T_d - 130^{\circ}\text{C}$ 到 T_d .

Fig. 2 Sb content in GaAsSb grown at different temperatures. Growth temperature was from $T_d - 130^{\circ}\text{C}$ to T_d .

- 100°C 时, 得到的外延材料与 InP 衬底之间的晶格失配仅为 524ppm, 接近完全匹配. 图 3 给出了生长温度分别为 $T_d - 30^{\circ}\text{C}$ 和 $T_d - 100^{\circ}\text{C}$ 时 GaAsSb 外延层表面的 AFM 形貌图, 可以很明显地看出高温下生长的样品表面有些凹凸起伏, 而 $T_d - 100^{\circ}\text{C}$ 时样品表面非常平整. 由于分子束外延的生长机理属于非平衡态反应动力学过程, 理论上可以生长受热

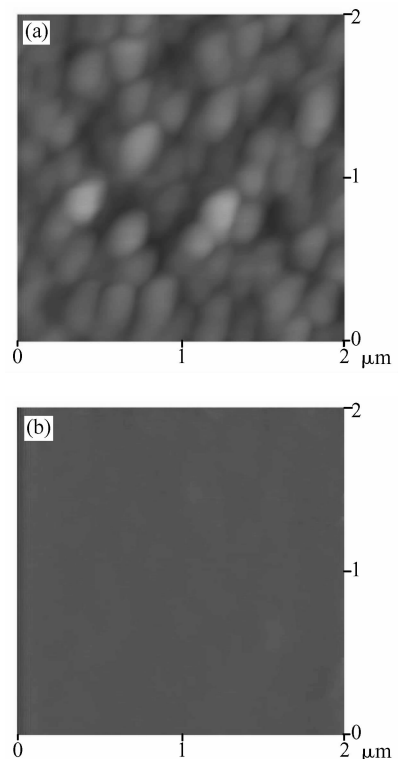


图3 重碳掺杂 GaAsSb 外延层表面的 AFM 形貌图. 生长温度: (a) $T_d - 30^{\circ}\text{C}$; (b) $T_d - 100^{\circ}\text{C}$.

Fig. 3 AFM images of carbon-doped GaAsSb surface. Growth temperature: (a) $T_d - 30^{\circ}\text{C}$; (b) $T_d - 100^{\circ}\text{C}$.

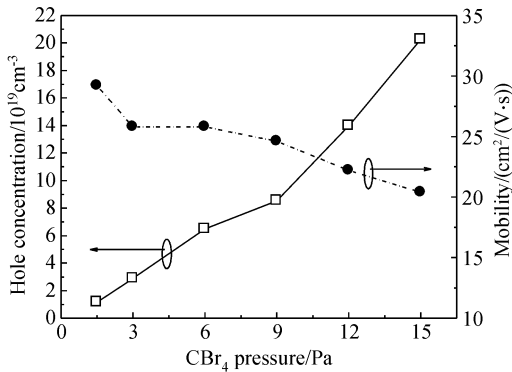


图 4 掺碳 p 型 GaAsSb 外延层空穴浓度和迁移率随 CBr₄ 压力的变化

Fig.4 Dependence of hole concentration and mobility of carbon-doped p-type GaAsSb on CBr₄ pressure

力学机理限制的处于不互融隙范围内的多元系材料,但由于在实际外延生长过程中,各元素原子到达衬底表面后与表面产生的吸附、表面迁移、分解、成核生长、脱附等相互作用受各分子束强度和生长温度的影响很大,使得不同材料体系的外延生长条件范围(或称生长条件窗口)也相差很大.研究表明,对于 GaAsSb 材料的外延生长,由于所含的 As 和 Sb 的性质及其与 Ga 的结合强度都相差比较大,所以能够获得较高晶体质量和良好表面形貌的生长条件范围是比较狭小的,必须通过大量的实验才能找到合适的生长条件窗口.在本文实验条件下,根据上面的实验结果,可以确定 $T_d = 100^\circ\text{C}$ (即 480°C) 为本文所用 GSMBE 系统在 InP 衬底上生长晶格匹配的高质量 GaAsSb 外延材料的最优生长温度.

图 4 所示为固定生长温度时,随着 CBr₄ 压力从 1.33Pa 逐步升高到 13.33Pa 时掺碳 p 型 GaAsSb 外延材料空穴浓度和迁移率的变化.可以看出,随着 CBr₄ 压力的增加,空穴浓度从 $1.163 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 增加到 $2.025 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,迁移率随之减小,在空穴浓度最高时迁移率为 $20.4\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,

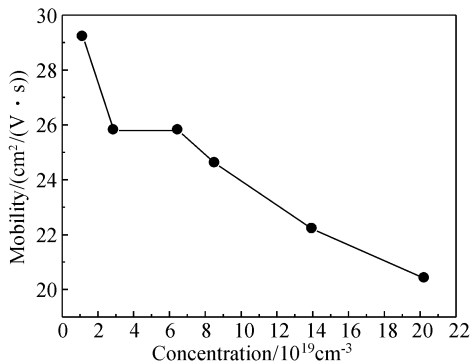


图 5 掺碳 p 型 GaAsSb 外延层空穴迁移率随空穴浓度的变化
Fig.5 Relationship of hole mobility and concentration of carbon-doped p-type GaAsSb

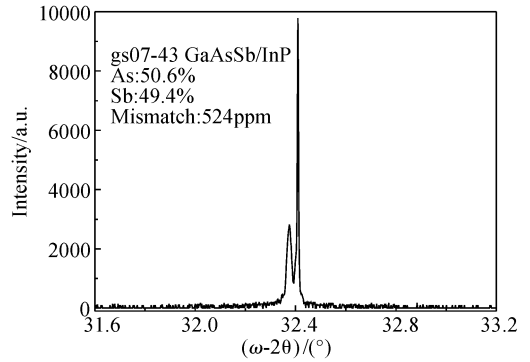


图 6 与 InP 晶格匹配的 GaAsSb 外延层的 XRD 衍射图
Fig.6 XRD spectra of GaAsSb epi-layer with lattice matched to InP

说明所得材料具有较好的电学特性^[8].图 5 给出了重碳掺杂 p 型 GaAsSb 外延材料空穴迁移率随空穴浓度的变化关系.由于应用在 HBT 中的 p 型掺杂 GaAsSb 基区材料一般掺杂水平为 $2 \sim 8 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$,所以本文未对更低和更高掺杂水平做进一步研究.

根据 InP/GaAsSb/InP DHBT 器件对基区材料性能的要求,通过上述实验对外延生长条件的优化,本文最终生长出适用于 HBT 基区的高质量重碳掺杂 p 型 GaAs_{0.51}Sb_{0.49} 外延材料,其与 InP 衬底的晶格失配小于 0.06%,空穴浓度为 $6.5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$,空穴迁移率接近 $30\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,方阻为 $126.7\Omega/\square$,外延层表面粗糙度 rms 小于 0.4nm.图 6 和图 7 分别给出了其 XRD 衍射曲线和 EC-V 测试曲线,表明其性能可以满足 InP/GaAsSb/InP DHBT 器件制作的要求.

4 结论

本文以 CBr₄ 作为碳掺杂源,采用 GSMBE 技术对 InP 衬底上重碳掺杂 p 型 GaAsSb 外延材料的

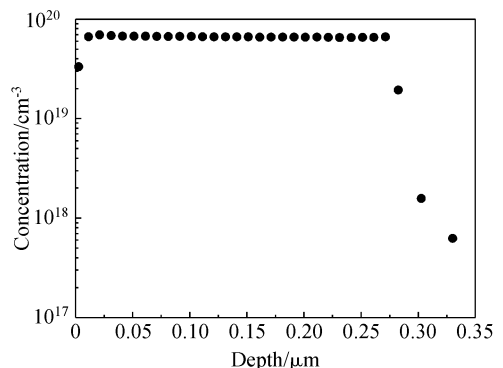


图 7 碳掺杂 GaAsSb 外延层的 EC-V 测量结果
Fig.7 EC-V curve of carbon-doped GaAsSb

生长及其特性进行了研究,优化了生长条件.实验结果表明,生长温度对 GaAsSb 材料的晶体质量和 Sb 组分的影响明显,并确定了本文所用 GSMBE 系统的最优生长温度为 480°C.针对在 InP 基 DHBT 器件中的应用,所得掺碳 p 型 GaAsSb 的掺杂浓度在 $(1\sim 20)\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 范围内可控,并生长出与 InP 晶格匹配、掺杂均匀、晶体质量良好的重碳掺杂 p 型 GaAsSb 外延材料,可以满足 InP/GaAsSb/InP DHBT 器件制作的要求.目前,器件研制正在进行中.

参考文献

- [1] Bolognesi C R, Matine N, Dvorak W, et al. InP/GaAsSb/InP double HBTs: a new alternative for InP-based DHBTs. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48(11): 2631
- [2] Bhat R, Hong W P, Caneau C, et al. InP/GaAsSb/InP and InP/GaAsSb/InGaAsP double heterojunction bipolar transistors with a carbon-doped base grown by organometallic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(7): 985
- [3] McDermott B T, Gertner E R, Pittman S, et al. Growth and doping of GaAsSb via metalorganic chemical vapor deposition for InP heterojunction bipolar transistors. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(10): 1386
- [4] Su Shubing, Liu Xunchun, Liu Xinyu, et al. Performance of a self-aligned InP/InGaAs SHBT with a novel T-shaped emitter. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(3): 434
- [5] Dvorak M W, Bolognesi C R, Pitts O J, et al. 300GHz InP/GaAsSb/InP double HBTs with high current capability and $BV_{CEO}>6\text{V}$. *IEEE Electron Device Lett*, 2001, 22(8): 361
- [6] Snodgrass W, Wu B R, Hafez W, et al. Performance enhancement of composition-graded-base type-II InP/GaAsSb double-heterojunction bipolar transistors with $f_T>500\text{GHz}$. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(22): 222101
- [7] Kobayashi N, Makimoto T, Horikoshi Y. Abrupt p-type doping profile of carbon atomic layer doped GaAs grown by flow-rate modulation epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1987, 50(20): 1435
- [8] Watkins S P, Pitts O J, Dale C, et al. Heavily carbon-doped GaAsSb grown on InP for HBT applications. *J Cryst Growth*, 2000, 221(1~4): 59
- [9] Chang C A, Ludeke R, Chang L L, et al. Molecular-beam epitaxy (MBE) of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ and $\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$. *Appl Phys Lett*, 1977, 31(11): 759

Heavily Carbon-Doped p-Type GaAsSb Grown by Gas Source Molecular Beam Epitaxy*

Sun Hao^{1,2}, Qi Ming^{1,†}, Xu Anhuai¹, Ai Likun¹, and Zhu Fuying¹

(1 State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heavily carbon doped p-type GaAsSb epi-layers with lattice matched to InP substrate are grown by gas source molecular beam epitaxy (GSMBE) using carbon tetrabromide (CBr_4) as the carbon source. The doping characteristics of carbon-doped GaAsSb with a hole concentration of $(1\sim 20)\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ are investigated. A maximal hole concentration of $2.025\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ is obtained with a corresponding mobility of $20.4\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. The effects of growth temperature on the epi-layer composition, crystalline quality, and surface roughness are also studied experimentally, and it is found that 480°C is the optimal growth temperature at which high quality carbon-doped p-type GaAsSb epi-layers can be obtained.

Key words: heterojunction bipolar transistor; InP; GaAsSb; carbon doping; gas source molecular beam epitaxy

PACC: 6855; 7340L; 7360L

Article ID: 0253-4177(2007)11-1765-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No.2002CB311902) and the National Natural Science Foundation of China (No.60676062)

† Corresponding author. Email: mqi@mail.sim.ac.cn

Received 20 April 2007, revised manuscript received 17 May 2007