

低温分子束外延 GaAs 薄膜的研究

邓航军 范熨文 王占国 梁基本 朱战萍 李瑞钢

(中国科学院半导体研究所 中国科学院半导体材料科学开放实验室 北京 100083)

摘要 我们利用分子束外延方法生长了低温 GaAs 薄膜,并应用 X 射线双晶衍射、TEM 等手段对其进行了初步研究。发现原生样品和衬底之间存在晶格失配。随着退火温度的上升,晶格失配逐渐消失。TEM 观察到 600, 700, 850°C 退火后的样品中存在大量的砷沉淀物。沉淀物大致呈球形。砷沉淀物的直径随着退火温度的上升而线性地增大,而密度却随退火温度的上升指数地下降。

PACC: 6855, 6110, 8280

1 前言

分子束外延 GaAs 一般是在 580—600°C 范围内生长的。1983 年美国 Lincoln 实验室的 G. M. Metzger 和 A. R. Calawa^[1] 在低温(380—450°C)下,用分子束外延方法生长 GaAs 获得成功,并引起了人们的广泛兴趣。退火后的 LT-MBE GaAs 有一些独特的性质^[2]: 它的表面形貌和晶格完整性良好;电阻率极高且热稳定性良好;材料中存在大量的非平衡砷和高浓度的反位缺陷 As_G ; 对光不敏感, PL 信号极弱,少子寿命极短;光吸收系数比较大 ($10^4 \text{cm}^{-1}, \lambda = 1 \mu\text{m}$)。

以上优良特性使得 LT-MBE GaAs 有着广泛的应用前景。用在 MESFET 器件上可以消除背栅、旁栅效应^[3]。在它上面生长的调制掺杂材料的二维电子气在 4.2 K 下迁移率高达 $2 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[4]。LT-MBE GaAs 的少数载流子寿命极短^[5], 可用在高速光电开关上。另外,由于它具有良好的光、电绝缘性^[6]、使它在 OEIC 上也有重要的应用。

经过近几年的研究,人们已经对 LT-MBE GaAs 的基本性质有了较深入的了解。然而对它的导电机制等实质问题还远未解决。原生材料的电阻率只有十几个 Ωcm , 600°C 退火后材料的电阻率上升 5 个数量级,高达 $10^6 \Omega\text{cm}$ ^[7]。就其导电机制而言,目前存在两种截然不同的观点。一种是 D.C. Look^[8] 提出的缺陷补偿模型,原生 LT-MBE GaAs 的低阻归因于高浓度的 As_G^+ 。退火后,费米能级上升, As_G^+ 消失,因此材料变为高阻。另一种模型是 A. C. Warren 等人提出的 As 沉淀 Schottky 耗尽模型,他认为 600°C 退火后, LT-MBE GaAs 中的非平衡砷原子聚集形成 As 的沉淀物。这些金属化的 As 沉淀物和周围的 GaAs 形成 Schottky 势垒,在 As 沉淀物周围构成一耗尽区,由于 As 沉淀物的密度较大,这些耗尽区相互重叠而导致材料的高阻性。这两种模型都不能完满地

解释 LT-MBE GaAs 的性质,研究工作还有待于进一步深入。

2 材料生长

本工作所用的 LT-MBE GaAs 样品均是在国产 MBE IV 型上生长的。衬底采用 (100)晶向的 LEC SI-GaAs。具体的生长过程为: 首先将 SI-GaAs 放在 60°C 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}(5:1:1)$ 溶液中腐蚀 1 分钟; 然后送入 MBE 进样室除气半小时; 再送入传递室 $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ 除气 1 小时; 最后送入生长室, 在生长前, 先将衬底温度上升到 650°C 除去氧化层, 然后将衬底温度下降到 200°C 生长 GaAs。生长速率为 $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。在生长过程中始终用反射高能电子衍射仪 (RHEED) 进行监测。

3 样品测试、结果及分析

样品 DI036 是在 200°C 生长的, 600°C 原位退火 10 分钟, 厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 。DI043 是在 200°C 生长的, 没有退火, 厚 $2\ \mu\text{m}$ 。

X 射线双晶衍射曲线的半峰全宽可以很好地说明晶体完整性的好坏。图 1 为 DI 036 样品的 X 射线双晶衍射图。

从图上可以算出半峰全宽为 $21''$ 。MBE 在 600°C 生

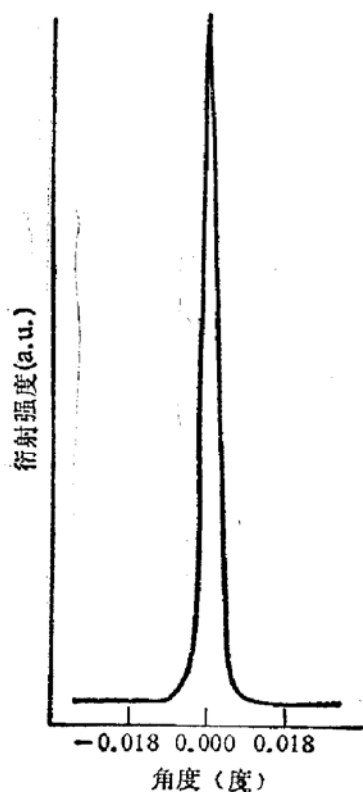


图 1 DI036 样品的 X 射线双晶衍射谱

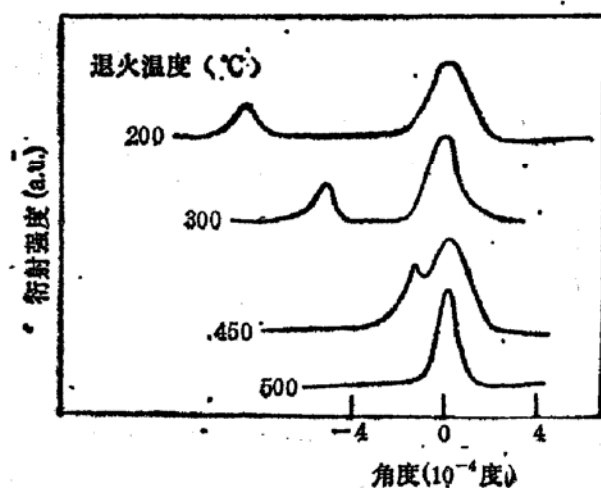


图 2 DI043 样品在各退火温度下的 X 射线双晶衍射图

长的 GaAs 的 X 射线双晶衍射曲线的半峰全宽一般为十几秒。与之相比,该样品的晶格完整性基本上良好的。

把 DI 043 样品切成几小块,分别在 $300, 400, 450, 500^{\circ}\text{C}$ 下退火 15 分钟。退火时样品上盖一块 SI-GaAs 以防止砷挥发。图 2 为 DI043 样品在各退火条件下的 X 射线双晶衍射图。

如图所示,原生样品存在两个峰,这是由于外延层和衬底的晶格常数不同而造成的。

从两个峰的间距算出的晶格失配为 0.14%, 随着退火温度的上升, 两峰的间距逐渐减小, 即晶格失配逐渐消失。到 500°C 退火时, 两个峰已合二为一, 至此晶格失配消失。

我们知道原生 LT-MBE GaAs 中存在大量的非平衡砷, 这些非平衡砷原子主要以 As_{Ga} , As 的间隙原子以及与砷有关的复合物等形式存在于晶体中。大量的砷间隙原子使得其晶格膨胀。随着退火温度的升高, 非平衡砷逐渐聚集在一起形成砷沉淀物。因此, 晶格失配逐渐消失。

透射电子显微镜 (TEM) 可以直观地研究材料中砷沉淀物的微观结构。所以对 600, 700, 850°C 退火 10 分钟的 DI 043 样品进行平面透射电子显微镜分析。用机械磨抛及离子减薄的方法从样品衬底方向进行减薄, 制得法向为 [001] 的电子透明薄膜。在日立 H-9000 型透射电子显微镜中用 300kV 的加速电压对样品进行 TEM 观察。图 3(a)、(b)、(c) 分别为在衍射矢量 $g = [220]$ 条件下所摄取的经 600, 700, 850°C 退火 10 分钟的样品的 TEM 明场像 (见图版 I) 从图 3 可以很明显地看到大量的 As 沉淀颗粒。这些沉淀颗粒大致呈球形, 大小不一, 分布也不很均匀, 表 1 列出在各退火条件下样品 As 沉淀颗粒的各种参数。

表 1 在各种退火条件下样品 As 沉淀参数

退火条件	沉淀颗粒平均直径(Å)	沉淀颗粒平均间距(Å)	沉淀颗粒密度 (cm^{-3})
600°C 10 min	50	100	1×10^{18}
700°C 10 min	100	400	2×10^{16}
850°C 10 min	300	800	2×10^{15}

LT-MBE GaAs 是在 As 压与 Ga 压之比为 20 左右下生长的, 样品中存在大量的非平衡砷。退火时, 这些非平衡砷聚集在一起形成砷的沉淀物。沉淀颗粒对退火温度比较敏感。沉淀颗粒的直径随着退火温度的上升而线性地增大, 而密度却随着退火温度的上升而指数地下降。

应用 A.C. Warren 的模型可求出耗尽区的半径。由 Gauss 定理给出:

$$Q = 4\pi\epsilon r_0 \Delta V, \quad (1)$$

其中 r_0 为 As 沉淀物的半径, ΔV 为砷沉淀物和 GaAs 的势能差, Q 为 As 沉淀物上聚集的电荷。

另由电荷平衡条件可得到:

$$\frac{4}{3} \pi (r_i^3 - r_0^3) e N_{DD} = Q, \quad (2)$$

其中 r_i 为耗尽区的半径, N_{DD} 为深施主 As_{Ga} 的浓度。

对于 600°C 退火的样品, $N_{DD} \approx 3 \times 10^{18} cm^{-3}$, $N_A \approx 7 \times 10^{14} cm^{-3}$ ⁽⁸⁾。因此由 $n = [(N_{DD}/N_A^{net}) - 1] c_1 T^{3/2} e^{-E_{DD_0}/kT}$ ($N_A^{net} = N_A + N_{AA} - N_D$, $c_1 = 1.85 \times 10^{15} cm^{-3} k^{-3/2}$ ⁽⁸⁾, $E_{DD_0} = 0.748 eV$) 可求出 $n = 7.4 \times 10^9 cm^{-3}$, 或 $E_F = E_c - 0.45 eV$ 。对 n 型 LT-MBE GaAs, As 沉淀形成的 Schottky 势垒高度为 0.8 eV, 所以 $\Delta V = 0.35 eV$ 。把 $\Delta V = 0.35 eV$ 及 TEM 测得的粒子半径 $r_0 = 25 \text{Å}$ 代入(1)式得 $Q = 9e$ 。再把 $Q = 9e$ 代入

(2)式得到 $r_c = 90 \text{ \AA}$, 即耗尽区的半径为 90 \AA , 而我们由 TEM 求出的 As 沉淀物的间距仅为 100 \AA , 也就是说经 600°C 10 min 退火的材料内部已完全耗尽, 变成半绝缘材料。

为对 LT-MBE GaAs 的导电机制有一个清楚的认识, 下一步准备对材料作一些电学和光学方面的测试。

4 小结

我们在国内用 MBE 方法在低温(200°C)下生长了 GaAs 单晶, 且单晶质量较好。应用 X 射线双晶衍射对材料进行分析, 发现原生材料中存在 0.14% 的晶格失配, 晶格失配随着退火温度的上升而逐渐减小, 到 500°C 退火晶格失配基本消失。利用 TEM 对其结构进行分析, 观察到经 $600, 700, 850^\circ\text{C}$ 退火后的样品存在大量的砷沉淀物。沉淀物直径随退火温度的上升到线性地增大, 密度却指数地下降。样品经 600°C 10min 退火后, 内部的耗尽区完全重叠, 材料为高阻。

参 考 文 献

- [1] G. M. Metzger and A. R. Calawa, Appl. Phys. Lett., 1983, 42: 818.
- [2] F. W. Smith, A. R. Calawa, Chang-Lee Chen, M. J. Manfra, and L. J. Mahoney, IEEE Electron Devices Lett., 1988, 9: 71.
- [3] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, Z. R. Weber, T. George, J. B. Kortright, F. W. Smith, B. Y. Tsaur and A. R. Calawa, Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 1881.
- [4] M. R. Melloch, D. C. Miller and B. Das, Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 943.
- [5] J. D. Morse, R. P. Marilla and R. W. Dutton, IEEE IEDM Technical Digest Washington D. C., 721 (1989).
- [6] Y. Hwang, K. Y. Hsieh, J. H. Lee, T. Zhang, U. K. Mishra and R. M. Kolbas, Semi-insulating III-V Materials, 1990, 77.
- [7] M. O. Manasreh, D. C. Look, K. R. Evans and C. E. Stutz, Phys. Rev., 1990, B41: 10272.
- [8] D. C. Look, D. C. Walters, M. D. Manasreh, J. R. Sizelove, C. E. Stutz and K. R. Evans, Phys. Rev., 1990, B42: 3578.
- [9] A. C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeout, D. Grischkousky, M. R. Mellich and N. Ostuka, Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 1331.

Study of GaAs Layers Grown by MBE at Low Temperature

Deng Hangjun, Fan Tiwen, Wang Zhanguo, Liang Jiben,
Zhu Zhanping and Li Ruigang

*(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Laboratory of Semiconductor
Materials Science of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Abstract GaAs layers were grown by molecular beam epitaxy at low temperature (LT-MBE GaAs) and studied by X-ray double crystals diffraction and TEM. We have observed that as-grown LT-MBE GaAs layer has a 0.14% increase in lattice parameters, the lattice mismatch decreases with increasing annealing temperature. TEM showed there were arsenic precipitates in annealed samples. Average diameter of arsenic precipitates in LT-MBE GaAs increases linearly with increasing annealing temperature, and density decreases exponentially with increasing annealing temperature.

PACC: 6855, 6110, 8280