

SI-GaAs 材料的电学补偿*

赖占平 齐德格 高瑞良 杜庚娜 刘晏凤 刘建宁

(电子工业部第四十六研究所 天津 300220)

摘要 研究了 HPLEC 工艺生长半绝缘砷化镓单晶过程中, 熔体的化学剂量比对晶体深施主缺陷能级、浅受主碳的浓度以及晶体电学性能的影响。由 N 型半绝缘晶体的补偿机理对实验现象进行了解释, 给出了既能保证晶体电学性能又可以使缺陷浓度较低的最佳熔体剂量比, 并将近本征半导体的物理模型推广至半绝缘砷化镓单晶, 得到了较理想的电阻率范围。

PACC: 7220, 6150C, 6855, 8110, 8115, 7280

1 引言

SI-GaAs 材料是制作超高速数字电路和微波功率器件的理想衬底。材料的半绝缘性能是通过缺陷能级的补偿来实现的。随着 LEC GaAs 单晶生长工艺的不断发 展, 材料的补偿机理亦在不断变化。在 PBN 坩埚取代石英坩埚后, 硅沾污大量减少, 因此已可以非掺杂即获得稳定的半绝缘性能。实验发现, 非掺 LEC GaAs 单晶的半绝缘性能主要来自于深施主能级 EL_2 和浅受主碳的补偿^[1-3]。对于 EL_2 能级的本质, 尚没有完全弄清, 但通常认为, 其和反位缺陷 A_{SGa} 有关。本文主要探讨了熔体的化学剂量比对晶体中 EL_2 浓度、碳含量以及材料电学性能的影响。

2 实验

晶体生长在 Melbourne 高压单晶炉中进行, 采用常规的原位合成直拉 GaAs 单晶工艺。装料量为: As, 1700g; Ga, 1555g; 过量砷 $\Delta As = As - Ga \times As \text{ 分子量} / Ga \text{ 分子量} = 29g$; B_2O_3 , 500g。使用 $\phi 52cm$ 的 PBN 坩埚。晶体生长结束后, 称取总产出量, 计算生长过程中砷的损失, 进而计算晶体各部分的化学剂量比。分别从晶体(图 1)头部 A 处(固化系数 0.06)、中后部 B 处(固化系数 0.58)和尾部 C 处(固化系数 0.71)切横断片进行分析, 在 B 和 C 之间沿直径, 再分别切 0.5mm 和 3mm 厚的剖面片, 0.5mm 的剖面片沿轴向分割成 $5 \times 5mm^2$

* 本研究为“九五”攻关“光纤通讯电路用半绝缘砷化镓材料研究”(97-768-01-01)的部分研究内容。

赖占平 男, 1964 年出生, 高级工程师, 现从事化合物半导体材料特别是砷化镓晶体生长的研究工作。

齐德格 男, 1943 年出生, 高级工程师, 长期从事砷化镓晶体生长的研究工作。

高瑞良 男, 1971 年出生, 工程师, 1995 年起从事半绝缘砷化镓晶体生长的研究工作。

1998-05-09 收到, 1999-03-25 定稿

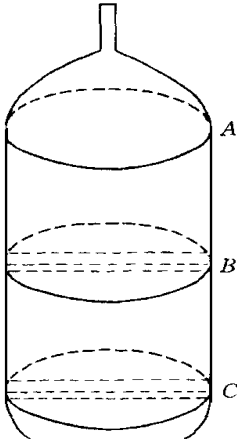


图 1 晶体测试
取样示意图

的小片进行电参数测量, 3mm 厚片抛光后进行红外分布测量

使用标准霍尔-范德宝法测量材料的电参数, 使用薄片红外吸收技术测量 A、B、C 处的 EL₂ 浓度和碳浓度, 使用标准红外吸收方法测量剖片上的 EL₂ 和碳的分布

3 结果和讨论

3.1 化学剂量的计算

晶体生长结束后, 称取总产出量, 减去总装入量, 得到整个生长过程中, 砷的损失量为 120g 据此在以下几点基本考虑的基础上计算晶体各部分生长时的熔体剂量比:

a)、由于晶体生长结束后, 砷的损失量远大于装料时的过剩量, 因此晶体是从富镓熔体中生长出来的 根据以前的实验结果, 这种情况下的砷损失基本是氧化硼软化前挥发掉的, 因此首先假设晶体凝固后的分解可以忽略不计(关于原位合成直拉 GaAs 工艺过程中砷损失的解析, 将在另文讨论).

b)、认为生长过程中, 覆盖剂 B₂O₃ 中溶解或反应掉的 Ga 和 As 可以忽略

c)、尽管熔体是非化学剂量的, 但 Ga、As 原子是按着 1 : 1 凝固的, 因此熔体中多余的镓数量从晶体头部至尾部是保持一致的

d)、在二元系熔体法生长晶体时, 有优先凝固低熔点元素的趋势, 但这一趋势不会对宏观的剂量比产生影响

根据以上考虑, 计算得 A、B、C 各点生长时熔体的剂量比 ($A_{Smol}/G_{amol} + A_{Smol}$) 分别是 0.4849、0.4665、0.4521, 并可以计算出 B、C 之间剖片上各点的剂量比

3.2 EL₂ 浓度和熔体化学剂量的关系

熔体化学剂量比对晶体中 EL₂ 浓度的影响如图 2 所示

3.3 晶体中碳含量对熔体剂量的依赖关系

熔体化学剂量比对晶体中碳含量的影响如图 3 所示

3.4 熔体剂量比对 LEC-GaAs 单晶电性能的影响

见图 4

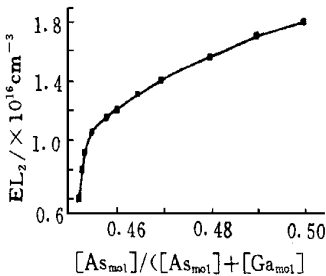


图 2 化学剂量比对 GaAs 晶体 EL₂ 浓度的影响

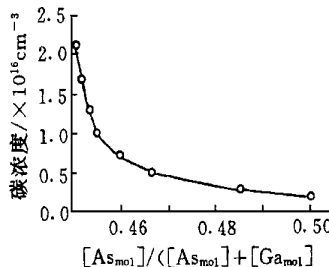


图 3 化学剂量比对 GaAs 晶体碳浓度的影响

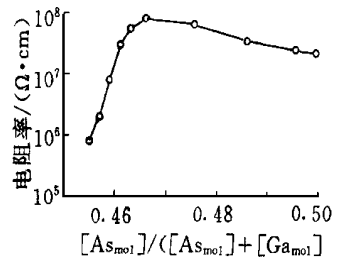


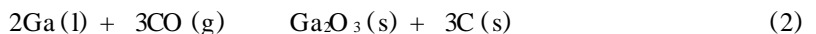
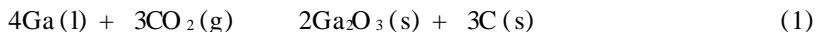
图 4 化学剂量比对 GaAs 晶体电性能的影响

3.5 讨论

我们知道, 做为二元化合物, GaAs 晶体中的基本点结构缺陷有 6 种, V_{Ga} , V_{As} , A_{Si} , Ga_i , A_{SGa} , Ga_{As} , 而其中最主要的是 V_{As} 和 A_{Si} ^[4]. 这些缺陷的密度显然和生长工艺以及工艺过程中的参数控制密切相关

在 LEC 工艺生长 GaAs 单晶中, 这些缺陷的密度与熔体的化学剂量比密切相关

做为非掺杂直拉砷化镓晶体中最主要的深能级中心, EL_2 能级不论对材料的电性能还是热稳定性都有着至关重要的影响. 对于其实质, 目前仍是众说纷纭, 比较倾向性的观点有两种, 一种认为是 As 占 Ga 位但不在晶格中心, 另一种认为是 A_{SGa} 和 A_{Si} 的复合体, 显然不论那种观点成立, EL_2 能级都直接受化学剂量比的控制. 曾有一种观点认为, GaAs 晶体中的 EL_2 能级在长期退火后, 有一个稳定的值, 约为 $1.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 与晶体的化学剂量比无关, 这一说法还缺乏足够的证据. 所以通常的直拉砷化镓晶体生长时, 装料时加入相当的富砷量, 使晶体尽量从富砷熔体中生长, 以保证晶体中有足够的 EL_2 浓度, 保证材料的半绝缘性能, 但是富砷溶体生长的晶体, EL_2 浓度往往达到 $2.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以上, 同时伴有大量的砷沉淀及与之相关的缺陷^[5], 这些缺陷对材料的性能及器件应用有一定的害处. 另一方面, 从 GaAs 相图我们知道, 低缺陷密度、近完美晶体应是从富镓熔体中生长出来的, 因此, 如何综合二方面因素, 制备出既具有热稳定的半绝缘性能, 又具有低的其他缺陷浓度, 是实践中需解决的问题. 从图 2 中, 我们可以看出, 随着熔体中砷原子所占比例的下降, 材料中的 EL_2 浓度开始缓慢并近乎线性地下降, 而当砷分数小于 0.465 时, 这一下降趋势加速, 在砷分数等于 0.4521 的晶体尾部 C 处, 用红外吸收的方法已经测不出 EL_2 能级的存在. 从曲线上看, 单纯从半绝缘性能补偿要求出发, 若在满足 EL_2 浓度大于 $1.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以上, 应保持晶体即使在尾部, 熔体中的砷分数仍要大于 0.465. 问题的另一方面是, 随着熔体中剂量比的变化, 晶体里的碳含量明显地发生变化. 在富砷熔体中生长砷化镓单晶时, 系统稳定的情况下, 由于碳在砷化镓中的分凝系数大于 1, 因此晶体碳含量沿轴向的分布呈头高尾低趋势, 当然采取一定的工艺措施控制的话, 可以使这一变化控制在较窄的范围内, 而在富镓熔体中生长晶体, 情形完全不同, 从图 3 可以看出, 随着熔体中砷分数的降低, 晶体中碳含量呈明显增加趋势, 从测试数据看, 在晶体尾部 C 处 (砷分数为 0.4521) 的碳含量比头部 (砷分数 0.485) 高出近一个数量级, 这种碳含量随熔体化学计量比变化的机理可以解释为: 通常认为 LEC GaAs 晶体中碳含量是以碳氧化合物的形式掺入的. 其依赖于如下的二项反应^[6]:



CO_2 、 CO 来源于系统中的残余氧和水与石墨加热器及保温系统的反应, 由于系统中的残留氧较少, 而 CO_2 的形成自由能要比 CO 大得多, 因此反应 (2) 是主要的, 从式中可以看出, 随着熔体中砷分数的减少, 自由镓分子增加, 导致反应向右进行, 晶体中碳含量增加

这种晶体中深施主 EL_2 能级减少和浅受主碳增加的同时发生, 使得材料迅速由 N 型变为 P 型, 因此兼顾两方面因素, 要保证晶体的半绝缘性能, 熔体剂量比控制在砷分数 0.47~0.475 以上是可行的

至于化学剂量比对晶体电性能的影响, 则可以通过混合导电模型很好地解释. 我们知道, 在近本征半导体中, 有下式:

$$np = N_A N_V e^{-E_g/kT} = C \quad (3)$$

对于室温下的砷化镓材料, 可以计算得

$$C = 4.28 \times 10^{12} \quad (4)$$

由于随着熔体中砷分数的下降, 晶体中的 EL_2 浓度下降, 碳浓度增加, 将导致费米能级向价带移动, 造成 N 型载流子减少, P 型载流子增加, 又由于空穴迁移率远小于电子迁移率, 所以造成材料的迁移率急剧下降, 电阻率上升. 而当碳浓度大于一定值时, EL_2 浓度不足以补偿碳, 材料逐步转为 P 型, 同时电阻率亦由半绝缘降为中阻和低阻

对于混合导电半导体, 其电阻率

$$\rho = 1 / (e\mu_{nn} + e\mu_{pp}) \quad (5)$$

将(3)式代入(5), 即为

$$\rho = (e\mu_{nn} + e\mu_p C/n)^{-1} \quad (6)$$

将(6)式的电阻率对电子浓度微分, 即可得到最大电阻率时的 N 型载流子浓度. 计算可知 $n_0 = 4.48 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, 此时, $\rho_{\max} = 8.22 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 而空穴浓度达 $p_0 = 9.55 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. 电阻率取得最大值的物理意义是空穴导电与电子导电正好相等, 因此, 此时材料是极不稳定的

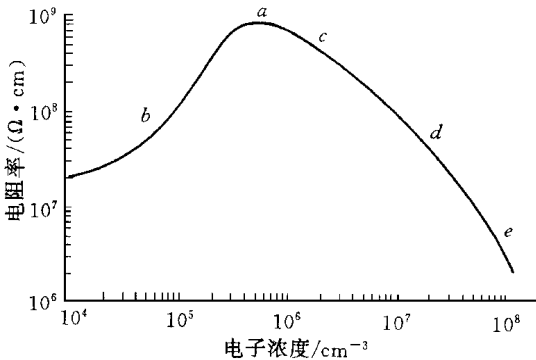


图 5 本征半导体中电阻率与电子浓度的关系

将(6)式用图表示, 可见图 5. 在图 5 中, a 点为电阻率具有最大值处, 从 a 至 b , 为 P 型由高阻逐渐变为中阻再至低阻. 从 a 到 c , N 型导电占优势, 但 N 型载流子仍少于空穴, c 到 d 段, 材料仍为半绝缘, 但电子的绝对值已超过空穴, d 到 e 段, 转为 N 型中阻至低阻. 我们认为, 理想的 N 型半绝缘应控制在 c 到 d 段. 计算可知, c 点的电阻率约为 ρ_{\max} 的 $1/4$.

对于实际的半绝缘砷化镓晶体, 其高电阻率是缺陷补偿的结果, 和本征半导体情况有所差别, 从实验数据统计来看, 整体电阻率比本征半导体的理想情况约低半个数量级. 不同的工艺条件包括原材料、热处理情况以及不同的测试条件等, 电阻率的情况也不完全相同. 但电阻率随载流子浓度的变化规律是一致的, 所以把如上分析的物理概念推广进来是可行的, 从这个意义上讲, 较好的半绝缘砷化镓材料, 电阻率应该控制在既保证半绝缘性能, 又不接近电阻率最大值的区域内, 按如上分析, 以 $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 为宜.

参 考 文 献

- [1] G. M. Martin *et al*, J. Appl Phys, 1980, **51**: 2840
- [2] D. E. Holmes *et al*, Appl Phys Lett, 1982, **40**: 46
- [3] L. B. Ta *et al*, J. Appl Phys, 1982, **53**: 5771
- [4] T. J. Hurle *et al*, Sem i-insulating III-V materials, 1998, 11.
- [5] Leonid *et al*, J. Cryst Growth, 1994, **135**: 302
- [6] T. Kikuta *et al*, J. Cryst Growth, 1986, **76**: 517.

Electricity Compensation of Semi-Insulating GaAs

Lai Zhanping, Qi Dege, Gao Ruiliang, Du Gengna, Liu Yanfeng, Liu Jianning

(The 46th Institute, The Ministry of Electronic Industry, Tianjin 300220)

Received 9 May 1998, revised manuscript received 25 March 1999

Abstract The effects of the stoichiometry of GaAs melt on E_{I} concentration, carbon content and electrical properties of semi-insulating GaAs crystal grown by HPLEC technology have been researched. The experimental results are explained by using the compensation mechanism of semi-insulating GaAs and the optimal melt stoichiometry is given which meets the needs of good electric parameters and low defect density. The physical model for near intrinsic semiconductor is also applied to semi-insulating GaAs crystal and the ideal resistivity range of SI-GaAs have been deduced.

PACC: 7220, 6150C, 6855, 8110, 8115, 7280