

掺碳 p 型 GaAs 和 InGaAs 的金属有机物分子束外延生长

齐 鸣^{1),3)} 白桦淳一¹⁾ 德光永辅²⁾ 野崎真次¹⁾

小长井诚²⁾ 高桥清¹⁾ 罗晋生³⁾

1) 东京工业大学电子物理工学科, 东京 152, 日本

2) 东京工业大学电气电子工学科, 东京 152, 日本

3) 西安交通大学电子工程系, 西安 710049

1993 年 3 月 10 日收到

较为系统地研究了掺碳 p 型 GaAs 和 InGaAs 的金属有机物分子束外延(MOMBE)生长特性和电学特性. 结果表明, 衬底温度和分子束强度等生长条件对于样品的生长速率、空穴浓度及 In 组分含量等具有较大的影响, 在 InGaAs 的生长中这种影响更为强烈. 根据对实验结果的分析, 可以认为, 作为分子束源之一的 TMG $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, trimethylgallium, 三甲基镓的分解状态与生长条件的相关性, 是引起生长速率和空穴浓度等变化的主要因素.

PACC: 6170T; 6855; 7360F; 8115G

一、引 言

异质结双极晶体管[heterojunction bipolar transistor(缩写为 HBT)]是近几年发展起来的一种超高速电子器件, 它在未来的超高速数字和模拟集成电路中具有重要的应用前景. 制作高质量 HBT 的关键之一, 是获得性能优良的高浓度掺杂 p 型基区材料. 在目前已进行了较深入研究的 AlGaAs/GaAs HBT 中, 通常采用 Be 或 Zn 作为 GaAs 基区的 p 型杂质, 但由于它们具有较高的热不稳定性(900 °C 时扩散系数约为 $(0.5-1) \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[1]和较低的掺杂浓度极限(空穴浓度为 $\rho < 5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$)^[2,3], 这就不能满足器件高性能化的要求. 近年来的研究发现^[4-8], 碳作为 p 型杂质在 GaAs 中具有很好的掺杂特性, 如扩散系数小(900 °C 时约为 $(0.1-6) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[5,6], 因而热稳定性好; 激活能低(约为 20 meV), 所以电激活率高(可达近 100%)^[6]. 尤其是用 TMG ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, trimethylgallium, 三甲基镓)作为分子束源之一的 MOMBE 法^[6,9,10], 可以容易地使掺碳 p 型 GaAs 的空穴浓度达到 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上, 甚至可达 $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ^[6], 远远高于 Be 等的掺杂极限. 然而, 目前对于掺碳 p 型 GaAs 的 MOMBE 生长特性、掺碳机理等还了解得很不充分, 有必要作进一步的分析研究. 另一方面, InGaAs 具有比 GaAs 更小的禁带宽度和更高的电子迁移率及电子饱和浓度, 是作为 HBT 基区的合适材料. 因此, 开展关于掺碳 p 型 InGaAs 的生长方法、电学特性及掺碳机理的探讨与研究也是很有意义的.

本文采用以 TMG、固体 As 和固体 In 作为分子束源的 MOMBE 法, 在不同条件下生长了掺碳 p 型 GaAs 和 InGaAs, 较系统地研究了它们的生长特性和电学特性, 并根据实

验结果分析探讨了掺碳机理及其对载流子浓度的影响.

二、实 验

外延衬底采用(001)SI-GaAs 单晶片,对于部分 In 组分含量较大的 InGaAs 样品,则采用(001)SI-InP 单晶片作为衬底.经清洗干燥后送入 V80-H 型 MBE 系统的生长室.分子束源分别为 TMG、固体 As 和固体 In,其中 TMG 保持在 0 °C 并由流量为 4sccm 的 He 带入生长室.采用 He 作为携带气体的原因是有实验表明,它比采用 H₂ 作为携带气体可以获得更高的掺碳浓度^[11].在生长过程中分子束强度比保持在 $V/III < 1$,以得到良好的表面形貌^[12],这与 MBE 中对分子束强度比的要求恰好相反,原因在于二种生长方法不同的表面过程和生长机理.

样品的生长速率用 ET-10 型段差膜厚计测量,电学特性采用室温下的 Van der Pauw 法测量,InGaAs 样品中的 In 组分含量则由(004)晶面的 X 射线衍射(XRD)测得.

三、结果与讨论

1. 掺碳 p 型 GaAs 的 MOMBE 生长与特性

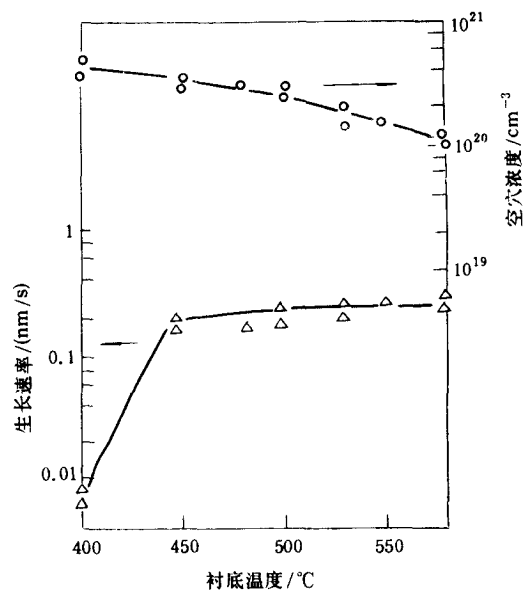


图1 p-GaAs 生长速率、空穴浓度与衬底温度的关系

图1给出在 TMG 和 As₄ 分子束强度分别为 1.8 和 7×10^{-6} mPa 的情况下,生长速率与衬底温度 T_{sub} 的关系.可见在较低的生长温度($T_{\text{sub}} < 450$ °C)下,生长速率随衬底温度的降低而迅速减小,而当衬底温度高于 450 °C 后,生长速率则逐渐趋近于一常数.这种生长速率随衬底温度的变化关系,与 Larsen 等人^[13]得到的用 He 作为携带气体时 TMG 分解率与温度的关系非常一致.这说明在较低温度下生长过程是由 TMG 的分解所限制

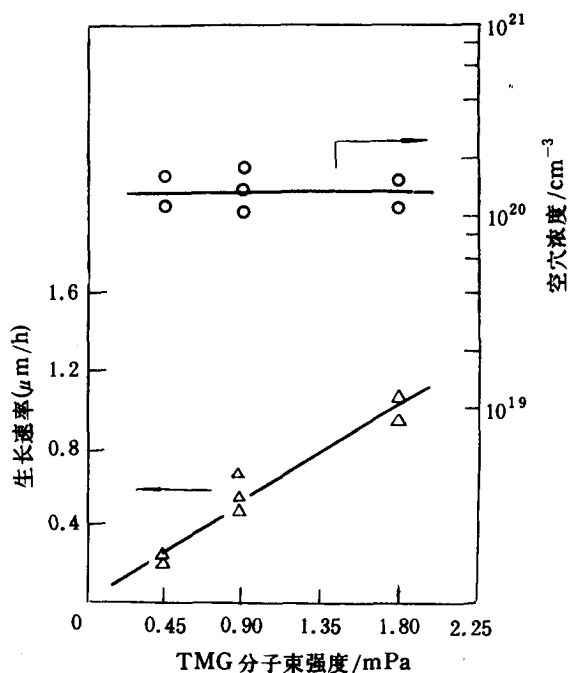


图2 p-GaAs 生长速率、空穴浓度与 TMG 分子束强度的关系
($T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$)

的,即这时样品的生长过程属于化学反应限制机理.由图2所示的衬底温度为 580°C 时生长速率随 TMG 分子束强度的变化可见,在较高的衬底温度下,生长速率随 TMG 分子束强度的增加而增大,这表明此时 TMG 在衬底表面已基本上完全分解,因而生长速率由到达生长表面的分子量决定,即这时的生长过程为质量运输限制机理.一些研究者在采用不同分子束源组合的 MOMBE 中,也得到了类似的生长特性^[14-16].而对于通常的 MBE 的研究表明^[17],在低于 650°C 的衬底温度范围内,生长速率仅取决于 Ga 分子束强度,而与衬底温度无关,只是当温度高于 650°C 时,才由于 Ga 原子在生长表面的蒸发而使生长速率降低.与 MBE 法相比,MOMBE 法的生长速度对于衬底温度具有更强的依赖性.这一差异反映了二者生长机理的不同,它不仅对样品的生长特性,而且对样品的电学特性也带来很大的影响.

由图1和图2中空穴浓度随衬底温度或 TMG 分子束强度的变化关系可知,当 TMG 分子束强度一定时,空穴浓度随衬底温度的升高而降低,但在 $T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$ 时仍有 $p \geq 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.当固定衬底温度而改变 TMG 分子束强度时,虽然生长速率随之而增大,但空穴浓度却基本保持不变,与生长速率或 TMG 分子束强度无关.这一结果表明,用 MOMBE 法生长的掺碳 p 型 GaAs 的空穴浓度也与 TMG 的分解状态有着密切的联系.

2. 掺碳 p 型 InGaAs 的 MOMBE 生长与特性

图3给出在 TMG, As_4 和 In 分子束强度分别为 $1.8, 7 \times 10^{-1}$ 和 $2 \times 10^{-2} \text{mPa}$ 的情况下,掺碳 p 型 $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ 的生长速率、In 组分含量 x 和空穴浓度随衬底温度的变化.可以看到,当衬底温度高于 450°C 时,生长速率随温度的变化不大,In 组分含量 x 在此区域

中约为 0.3, 受衬底温度影响甚小, 空穴浓度则随温度的升高而降低. 与相同条件下生长的 GaAs 相比, InGaAs 的空穴浓度受衬底温度的影响要强烈得多, 变化幅度这二个数量级 (10^{17} — 10^{19}cm^{-3}). 在较低的生长温度 ($T_{\text{sub}} < 450^\circ\text{C}$) 下, 由于 TMG 分解不充分而导致 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Ga 组分含量随衬底温度的降低而减少, In 含量则相应增大, 载流子浓度也迅速下降, 但在 $x=0.78$ 时仍具有 $(2.3-5.9)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的空穴浓度.

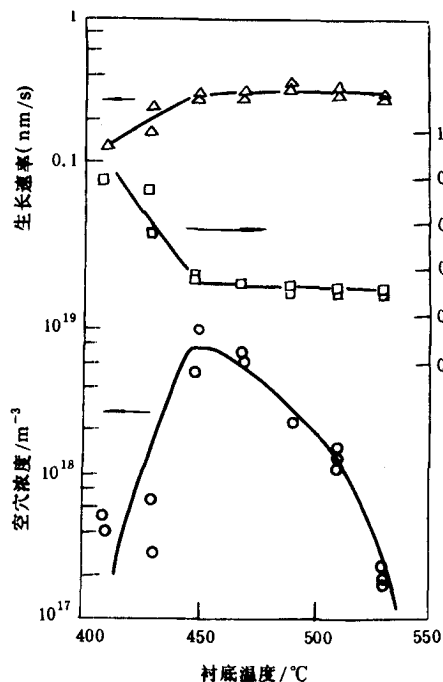


图 3 $\text{p-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 生长速率、In 组分含量 x 、空穴浓度与衬底温度的关系

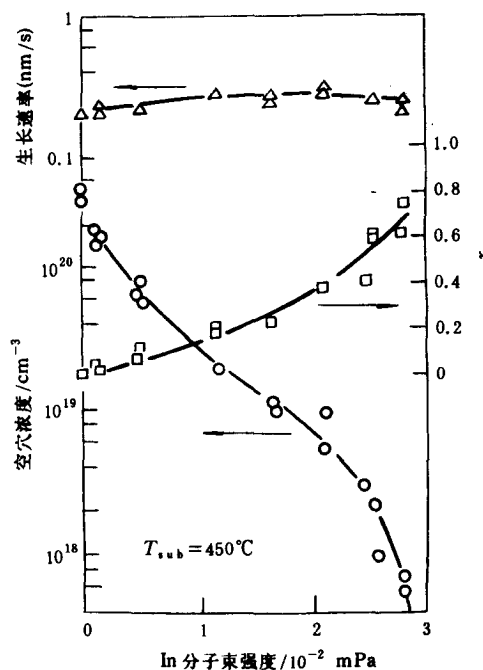


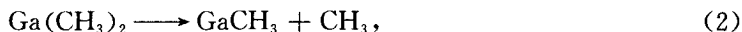
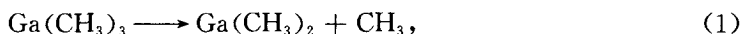
图 4 $\text{p-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 生长速率、In 组分含量 x 、空穴浓度与 In 分子束强度的关系

由图 4 给出的衬底温度为 450°C 时不同 In 分子束强度下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率、In 组分含量 x 与载流子浓度的变化可知, 生长速率随 In 分子束强度的增大先是有所增加, 然后又略有降低, In 组分含量也不象在通常的 MBE 中那样基本是线性变化的, 而是随着 In 分子束强度的增大呈越来越快的增加趋势. 这种在固定的衬底温度下生长速率和 In 组分含量 x 随 In 分子束强度的非线性变化, 同样也反映出 MOMBE 生长中较为复杂的表面过程及其与 MBE 不同的生长机理和特点. 由图 4 还可看出, 与 In 组分含量的变化趋势相反, 空穴浓度先是随着 In 分子束强度的增加逐渐下降到 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 左右, 之后则迅速降低到 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以下. 这意味着 In 的存在, 对于 TMG 在生长表面的分解、吸附和脱附等过程具有很大的影响.

四、关于掺碳机理的分析

由以上的实验结果可知, 在掺碳 p 型 GaAs 的 MOMBE 生长中, 作为分子束源之一的 TMG 在衬底表面的分解对于生长过程起着决定性的作用. Vojdani 等人^[18]和 Putz 等

人^[19]分别用质谱仪对高真空中 TMG 的热分解反应所作的研究表明,在 TMG 热分解过程中 CH_3 基团的脱离是一个逐步发生的过程,其反应可表示为



根据这种反应过程,可以认为,一部分未完全分解的 TMG 将以 GaCH_3 的形式吸附在生长表面,这些未分解的 $\text{Ga}-\text{C}$ 键是决定碳掺入的主要因素, Ga 原子和 GaCH_3 原子团都对生长有贡献,但碳的含量则取决于二者的比例.由于碳是以 $\text{Ga}-\text{C}$ 键的形式进入 GaAs 中,故其主要占据了 As 的位置成为 C_{As} 而呈 p 型状态,并且由于在较低的生长温度下 $\text{Ga}-\text{C}$ 键的裂解率降低,所以会有较高的空穴浓度. Kozuch 等人^[20]在用红外吸收谱对 MOMBE 法生长的掺碳 p 型 GaAs 的研究中,也证实了碳主要是以 C_{As} 的形式存在的.按照这一模型可写出如下的关系^[6]:



$$[\text{Ga}] = K[\text{GaCH}_3], \quad (5)$$

$$K = A \exp(-E_a/kT), \quad (6)$$

$$[\text{C}] = [\text{GaCH}_3]/([\text{Ga}] + [\text{GaCH}_3]) \\ = \frac{1}{K + 1} \approx A' \exp(E_a/kT), \quad (7)$$

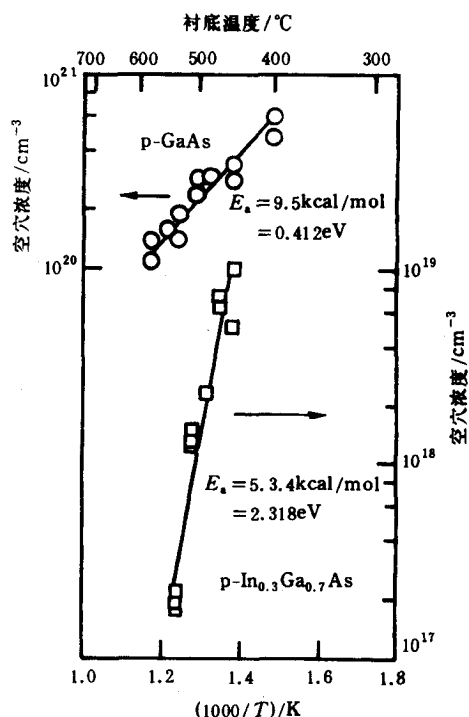


图5 空穴浓度与衬底温度的关系

其中 K 和 E_a 分别为(4)式的反应速率常数和激活能.用(7)式对本文图1实验结果的计算可求得 $E_a = 9.5 \text{ kcal/mol}$ (见图5),其不仅远小于对 TMG 气相状态时分解激活能的理论值(60 或 77.6 kcal/mol)^[21,22],而且小于 Konagai 等人的实验值((100)和(111)B晶面分别为 18.2 和 41.5 kcal/mol)^[6].这说明不仅由于吸附在生长表面而使 GaCH_3 的分解反应激活能大大降低,而且生长条件(如生长晶面,分子束强度以及 V/III 比等)的不同,也会使生长表面的催化作用发生变化而改变吸附在表面的 GaCH_3 分解激活能,从而使样品的掺碳浓度与生长条件具有很强的依赖性.

对于掺碳 p 型 InGaAs ,可以认为与 GaAs 中的情形类似,空穴浓度主要取决于由未分解的 $\text{Ga}-\text{C}$ 键所引入的位于 As 位置的碳浓度,因而随着衬底温度升高所导致的 GaCH_3 分解的加快,或 In 组分含量增大而引起的 $\text{Ga}-\text{CH}_3$ 结构在生长表面的减少,都将引起空穴浓度的降低.

按照这一观点, 当 In 组分含量 x 为一定值时, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的空穴浓度随衬底温度的变化也应满足(7)式的关系. 图 5 给出将图 3 中 In 组分含量 x 在 $x \approx 0.3$ 的温度范围内的空穴浓度 p 按 $\log p-1000/T$ 坐标重新画出的结果, 它确实呈一直线, 由此而求得的 $E_a = 53.4 \text{ kcal/mol}$, 可见它远大于在 GaAs 生长中的数值. 这表明 In 的存在对于 GaCH_3 在生长表面的分解起着某种触媒作用, 使分解激活能明显增大.

需要说明的是, 若将 In 也改用有机气态源 TMI(即 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$), 一些实验结果表明, 这样生长的 InGaAs 均为 n 型状态^[23,24]. 实际上, 用本文方法生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 当 $x > 0.8$ 时也将转变为 n 型状态^[25]. 这种导电类型的变化可能与 Ga, In 和 As 原子与 CH_3 基团间不同的结合强度有关^[26].

五、结 论

根据对掺碳 p 型 GaAs 和 InGaAs 的 MOMBE 生长及特性的实验结果与分析, 可得如下结论:

1. 对于掺碳 p 型 GaAs, 当分子束强度一定时, 生长速率在低于 450°C 的衬底温度下迅速减小, 当衬底温度高于 450°C 时则趋于常数; 空穴浓度随衬底温度的升高而降低. 当衬底温度一定时, 生长速率随 TMG 分子束强度的增加而增大, 但空穴浓度基本不变.

2. 对于掺碳 p 型 InGaAs, 当分子束强度一定时, 生长速率与衬底温度的关系与 GaAs 相近, 但空穴浓度受衬底温度的影响要强烈得多. 当固定衬底温度时, 生长速率和 In 组分含量与 In 分子束强度的关系并不是线性的, 反映出 MOMBE 生长中较为复杂的表面过程和生长机理; 空穴浓度随 In 组分含量的增大而降低.

3. 在生长过程中, 碳是以未分解的 Ga—C 键的形式进入外延层中, 因而它主要占据了 As 的位置成为 p 型杂质, 这也说明为何用 MOMBE 法可以获得较高的空穴浓度. 作为分子束源之一的 TMG 在生长表面的分解过程与生长条件的相关性, 是引起生长速率和空穴浓度等变化的主要因素.

- [1] W. V. McLevige, K. V. Vaidyanathan, B. G. Streetman, M. Ilegems, J. Comas and L. Plew, *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978), 127.
- [2] J. N. Miller, D. M. Collins and N. J. Moll, *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985), 960.
- [3] P. M. Enquist, *J. Cryst. Growth*, **93** (1988), 637.
- [4] R. J. Malik, R. N. Nottenberg, E. F. Walker and R. W. Ryan, *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988), 2661.
- [5] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. Caruso, F. Ren and J. Kovalchik, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), 1750.
- [6] M. Konagai, T. Yamada, T. Akatsuka, K. Saito, E. Tokumitsu and K. Takahashi, *J. Cryst. Growth*, **98** (1989), 167.
- [7] T. H. Chiu, J. E. Cunningham, J. A. Ditzenberger and W. Y. Jan, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990), 171.
- [8] T. J. de Lyon, N. I. Buchan, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, G. J. Scilla and F. Cardone, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991), 517.
- [9] K. Saito, E. Tokumitsu, T. Akatsuka, M. Miyauchi, T. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), 3975.
- [10] T. Yamada, E. Tokumitsu, K. Saito, T. Akatsuka, M. Miyauchi, M. Konagai and K. Takahashi, *J. Cryst. Growth*,

- 95(1989),145.
- [11] E. Tokumitsu, Y. Kudou, M. Konagai and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985),1189.
 - [12] H. Ishikawa, K. Kondo, S. Sasa, H. Tanaka and S. Hi Yamizu, *J. Cryst. Growth*, **76**(1986),521.
 - [13] C. A. Larsen, N. I. Buchan, S. H. Li and G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth*, **102**(1990),103.
 - [14] N. Kobayashi, J. L. Benchimol, F. Alexandre and Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987),1907.
 - [15] D. A. Andrews and G. J. Davies, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990),3187.
 - [16] M. Uneta, Y. Watanabe and Y. Ohmachi, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989),2327.
 - [17] R. Fisher, J. Klem, T. J. Drummond, R. E. Thorne, W. Kopp, H. Morkoc and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983),2508.
 - [18] N. Vojdani, A. Lemarch and H. Paradan, *J. de Phys.*, 86 Colloque **C5**(1982),C5—339.
 - [19] N. Putz, H. Heinecke, M. Heyen, P. Balk, M. Weyers and H. Luth, *J. Cryst. Growth*, **74**(1986),292.
 - [20] D. M. Kozuch, M. Stavola, S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. Lopata, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),2561.
 - [21] S. Oikawa, M. Tsuda, M. Morishita, M. Mashita and Y. Kuniya, *J. Cryst. Growth*, **91**(1988),471.
 - [22] H. Tanaka and J. Komeno, *J. Cryst. Growth*, **93**(1988),115.
 - [23] M. Kamp, R. Contini, K. Werner, H. Heinecke, M. Weyers, H. Luth and P. Balk, *J. Cryst. Growth*, **95**(1989),154.
 - [24] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren, W. S. Hobson, T. R. Fullowan, A. Katz, A. S. Jordan and J. Kovalchick, *J. Cryst. Growth*, **105**(1990),375.
 - [25] J. Shirakashi, T. Yamada, M. Qi, S. Nozaki, K. Takahashi, E. Tokumitsu and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991),L1609.
 - [26] H. Ito and T. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991),L944.

MOMBE GROWTH OF CARBON DOPED p-TYPE GaAs AND InGaAs

QI MING^{1,3)} J. SHIRAKASHI¹⁾ E. TOKUMITSU²⁾ S. NOZAKI¹⁾

M. KONAGAI²⁾ K. TAKAHASHI¹⁾ LUO JIN-SHENG³⁾

1)Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152, Japan

2)Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152, Japan

3)Department of Electronic Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

(Received 10 March 1993)

ABSTRACT

The growth and electrical properties of carbon doped p-type GaAs and InGaAs grown by metal-organic molecular beam epitaxy (MOMBE) using trimethylgallium (TMG), solid arsenic and solid indium as source materials have been studied systematically. The experimental results show that the growth rate and hole concentration of the samples are affected strongly by growth temperature and molecular beam fluxes, especially for InGaAs epilayers. The mechanism of carbon incorporation and its influence on the properties of the samples were also analysed based on the experimental results. It is shown that the changes in growth rate and hole concentration are mainly due to the dependence of TMG decomposition process on the growth condition.

PACC: 6170T; 6855; 7360F; 8115G