

高质量 GaAs-AlGaAs 材料 MBE 生长研究及其应用

杨国文 肖建伟 徐遵图 郑婉华
曾一平 徐俊英 张敬明 陈良惠

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 通过对分子束外延(MBE)中影响 GaAs、AlGaAs 材料生长的一些关键因素的分析、实验与研究,得到了具有很好晶格完整性和高质量电学、光学特性的 GaAs、AlGaAs 单晶材料,实现了 75mm 大面积范围内的厚度、组分和掺杂等的很好均匀性。研制了高质量的 GaAs/AlGaAs 量子阱超晶格材料,并应用于量子阱激光器材料的研制,获得了具有极低阈值电流密度、低内损耗、高量子效率的高质量量子阱激光器外延材料。

PACC: 6855, 7360F, 7865, 8115N

1 引言

无论是电学器件还是光学器件,随着其实验应用的需要均对器件提出了越来越高的要求,而高质量的材料生长则是器件的基础,也是提高器件性能的关键所在。我们对 GaAs/AlGaAs 材料系量子阱激光器的研制也正是以材料的外延生长研究作为突破口,并通过后序工艺制备的优化、改进与完善得以完成的。

分子束外延(MBE)^[1]是生长半导体激光器结构,尤其是量子阱激光器结构,发展较为成熟也最为优越的手段。与 MOCVD 相比,分子束外延还具有更好的均匀性和重复性,同时也避免了 MOCVD 较强的毒性,因而又是生产的强有力手段。

我们利用 RIBER MBE 32P 系统,通过对 GaAs、AlGaAs 化合物单晶材料、超晶格量子阱材料以及在此基础上的量子阱激光器材料的深入细致的研究,获得了具有极低阈值电流密度、低内损耗、高量子效率的高质量激光器外延材料,使器件的研制取得了突破性的进展。本文就外延生长的主要研究成果及影响材料质量的一些重要因素作一阐述。

2 实验研究

2.1 清洁稳定的外延系统和高纯源材料是高质量材料生长的关键因素

杨国文 男,1966 年生,助理研究员。目前主要从事于分子束外延(MBE)材料生长、量子阱激光器的结构设计与器件的研究与开发工作

1994 年 9 月 1 日收到初稿,1995 年 2 月 16 日收到修改稿

分子束外延是要求非常苛刻的超高真空系统,除了系统本身应具有很小的放气和很好的密封性外,还应对其系统本身进行必要的和细致的维护.如进入生长室的样品或其它零部件应在装入系统之前经过严格处理,系统经暴露大气之后要充分烘烤除气,使系统内有害残余气体如 H_2O 、 CO 、 CO_2 等降到最低程度,减小污染.对于所用源材料也应尽可能提高纯度,因低纯度的源材料、或不适当的装源均可能导致材料质量下降.

2.2 衬底制备与选取

分子束外延是指组成化合物的各元素通过加热方式,以原子束或分子束形式喷射在加热的衬底表面经表面扩散及物理化学反应,形成化合物晶体薄膜的过程.它不象液相外延那样在生长之前可以通过回熔清洁表面,因此对分子束外延来说,衬底的制备和选取显得非常重要.

A 高质量抛光表面 抛光质量直接影响衬底表面的平整度和光洁度,进而影响生长质量,一般应在 $1000\times$ 相衬显微镜下观察不到划痕和其它特征表面方可使用,否则应重新进行磨抛处理.

B 低位错密度 对于 GaAs/AlGaAs 材料系激光器件,其可靠性强烈地依赖于材料中缺陷或其它非辐射复合中心的密度,而衬底上的缺陷是外延材料中缺陷的重要来源之一,因为它可以在生长过程中直接传播到外延材料中,采用适当的超晶格缓冲层虽然可以从某种程度上阻挡缺陷的传播^[2],但并不是完全有效,生长不适当还可能产生新的或更多的缺陷,因此尽可能选用较低位错密度的衬底片是十分必要的.

C 衬底处理 衬底处理是成功 MBE 生长的理要环节,其目的是得到一个没有金属和有机杂质污染的清洁表面,并形成一层薄的氧化物保护膜.对于非 MBE-ready 的衬底片,应首先用三氯乙烯、丙酮、甲醇依次清洗三遍,然后利用 $5H_2SO_4 : 1H_2O_2 : 1H_2O$ 室温腐蚀数分钟以去掉表面的微损伤层,并用流动的超纯水($18M\Omega \cdot cm$)冲洗十分钟以形成一层薄的氧化物保护膜,最后以过滤的氮气吹干后用高纯 In 将样品粘于钼托上,随即放入真空室中保存.样品在进入生长室之前应在除气室中 $400^\circ C$ 充分除气,以去除在空气中吸附的 H_2O 、 CO 、 CO_2 等杂质.

2.3 GaAs 单晶材料生长

GaAs 单晶材料的生长是最基础的前期材料.我们通过对不同生长温度和不同 V/III 族束流比条件下反射式高能电子衍射(RHEED)强度振荡的测量表明,其外延生长的最佳温度为 $600-620^\circ C$, V/III 族束流比选择在近临界的富 As 状态,此时 RHEED 的振荡数目较多,且平稳后强度不再衰减,停止生长后恢复也较快.如果生长温度过高和过低或 As 压过高和过低均可能导致振荡数目急剧减少,平稳后强度逐渐衰减,停止生长后恢复也比较缓慢.

在优化生长条件下生长得到的外延片,经 $1000\times$ 相衬显微镜观察可以发现,表面除较少量的椭圆缺陷外,平整光亮,无其它特征表面.双晶衍射测量的半峰宽(FEHM)仅 12 弧秒,与衬底所测的最佳峰宽(~ 9 弧秒)相当,说明了外延生长的 GaAs 材料具有非常好的晶格完整性.

轻掺 Si-GaAs 材料的迁移率是表征系统清洁度和材料纯度的重要参数,是获得高质量材料的基础,我们所测的室温和 77K 迁移率分别为 $8200cm^2/V \cdot s$ 和 $86000cm^2/V \cdot s$.

光致发光是材料光学特性的重要检测方法,尤其对光学器件来说,显得更为重要.图 1

为我们测量得到的典型 10K 光致发光谱图,其发光峰很强半峰宽很窄,仅 1.2meV,弱激发下的杂质峰也比较弱,表明了 GaAs 材料很好的发光特性.

2.4 AlGaAs 单晶材料的生长

AlGaAs 材料是 GaAs/AlGaAs 异质结构器件的关键材料,因为几乎在所有的 GaAs-AlGaAs 异质结构器件中,其性能均强烈地依赖于 AlGaAs 材料的质量,它将直接影响 GaAs-AlGaAs 的界面质量和 AlGaAs 上 GaAs 材料的质量,从而影响器件的性能.其生长质量与环境的洁净度、衬底的生长温度、V / III 族束流比、生长速度等因素都有很密切的关系.

杂质在外延衬底的表面具有一定的粘附系数,在生长过程中会掺入外延层中形成非辐射复合中心,降低其发光性能,这些残余气体一方面来自背景中的 CO、CO₂ 和 H₂O 等,另一方面则由于钼托每次装片过程都要暴露在气,在衬底升温时,会释放出一些杂质气体,因此提高并保持生长环境的洁净度是非常必要的.

杂质的粘附系数与衬底的温度有密切的关系,温度较低如 600℃ 左右时,杂质粘附每当较小,但此时由 Al 原子的迁移速度比较慢,容易出现岛状生长,导致材料质量下降.随着衬底温度的升高,杂质的粘附系数增大,但进一步升高衬底的生长温度到 700℃ 左右,不仅 Al 原子的迁移速度增大,而且杂质的脱附系数也变大,随着在 AlGaAs 表面的杂质在此温度下会脱附掉,从而可以获得高质量的 AlGaAs 材料.也正由于以上原因,在 630℃ 和 680℃ 之间

生长的 AlGaAs 材料质量一般比较差,不宜采用.我们从图 2 中不同生长温度下典型的 Al-GaAs(x~0.3)光致光光谱图可以清楚的发现,温度在 620℃ 左右时,虽未有明显杂质峰但半峰宽较宽,约 20meV;660℃ 左右时,半峰宽变窄,约 8meV 左右,但出现了较强的杂质峰;温度在 710℃ 左右,其本征发光很强,半峰宽也很窄,仅 4meV 左右,且未观察到任何杂质峰.

适当的 V / III 族束流比和生长速度也是提高 AlGaAs 材料质量的重要因素.生长速度太快会由于 Al 原子迁移不到位导致三维岛状生长,太慢会延长外延生长时间造成不必要浪费. V / III 族束流比太高,不仅会引入更多杂质,而且会阻碍 Al 原子的迁移;过低会形成富 Ga 状态导致 Ga 滴产生,这均可能使材料质量下降,因此一般选择在近临界的富 As 状态.优化条件下生长的 AlGaAs 材料的双晶衍射测量表明,其半高宽一般小于 20 弧秒,最好可达 15 弧秒,表明了材料较好的完整性.

2.5 大面积材料生长均匀性研究

大面积均匀生长是 MBE 技术应用于器件研究与生产的基础.我们对所用 RIBER MBE

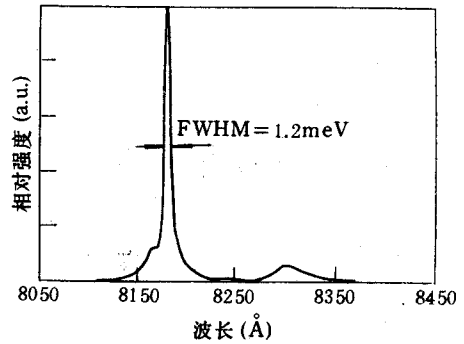


图 1 低激发下 10K 温度 GaAs 光致发光谱图

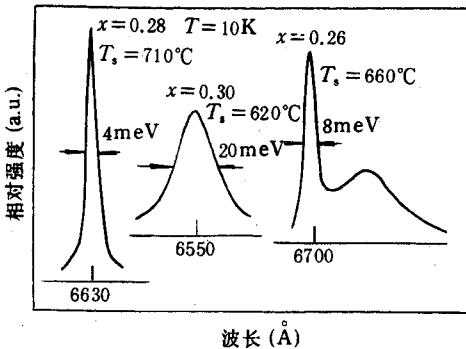


图 2 不同衬底温度下典型的 AlGaAs 光致发光谱图

32P 系统进行了大面积外延均匀性的研究,衬底在外延生长过程中不断旋转,通过调整样品与源炉的相对位置,找到了大面积均匀生长的最佳位置.厚度的偏差在 60mm 直径范围内小于 $\pm 1\%$,在 75mm 直径范围内小于 $\pm 3\%$.掺 Si-GaAs 外延层的掺杂浓度在 75mm 直径范围内偏差小于 $\pm 1.8\%$. x 值在 0.3 左右的 AlGaAs 的组分偏差 Δx 小于 ± 0.01 (75mm 直径范围).

3 量子阱超晶格及量子阱激光器材料研制

在 GaAs 和 AlGaAs 单晶材料的研究基础上,我们进行了量子阱超晶格材料的研制.图 3 为生长不同阱宽量子阱结构的光致发光谱图,六个发光峰分别对应六个量子阱的发光峰,GaAs 衬底的发光峰相对比较弱,很难看到.六个量子阱分别对应阱宽约为 20 Å、40 Å、60 Å、80 Å、120 Å 和 200 Å 左右,其本征发光很强且半峰宽也很窄,分别为 5.4、5.6、3.2、2.1、1.7 和 3.9meV.

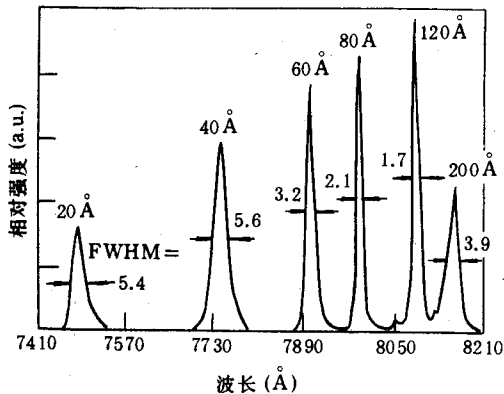


图 3 不同阱宽量子阱 10K 光致发光谱图

这对于 AlGaAs 作为量子阱的材料来讲是比较理想的结果.

对不同腔长器件进行内损耗的测量结果表明,材料的内损耗 α_i 一般小于 10cm^{-1} ,最小仅为 3cm^{-1} ,内量子效率一般在 80%,最高可达 90%.这些测试数据表明,在上述条件下生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ 量子阱激光材料质量非常好.

表 1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ 量子阱激光器宽接触阈值电流密度

N_0	#034	#035	#038	#043	#044	#078	#079
J_{th}	500	400	400	450	320	380	310

另外我们还对 0.85 μm 波长的 GaAs/AlGaAs 量子阱激光器材料和 0.98 μm 的 InGaAs/GaAs/AlGaAs 量子阱激光器材料也进行了研究,分别获得了阈值电流密度低达 190—300A/cm² 和 140—280A/cm² 的高质量外延材料.详细结果可参考文献[3]、[4].

对 20 个周期的 GaAs/Al_{0.5}Ga_{0.5}As (~80 Å/100 Å) 多量子阱超晶格结构的 10K 光致发光测量表明,其半峰宽度仅 3.2meV. X 光双晶衍射测量可以清楚地看到 20 个周期的干涉条纹,卫星峰可达到正负七级.二者结果均表明材料非常好的周期重复性和界面平整度.

表 1 为我们生长的 808nm 波长左右激光器材料的宽接触 (80 μm × 600 μm) 检测结果,其阈值电流密度一般均在 400A/cm² 左右,表明了较好的稳定性.其中最低值可达 310A/cm²,腔长再增大阈值会进一步下降,

4 结论

我们通过对分子束外延生长过程中影响生长的重要因素诸如系统清洁度、衬底的制备与选取、生长温度、V/Ⅲ族束流比等的深入研究基础上,并通过对材料的双晶衍射、光致发光质量等的鉴定,获得了高理的 GaAs、AlGaAs 化合物单晶材料,并实现了大面积范围内的厚度、组分、掺杂等很好的均匀性,为器件的研究与生产奠定了基础,获得了具有很好晶格完整性、界面平整度和光学特性的量子阱超晶格材料,并应用于量子阱激光器材料的研制,获得了具有极低阈值电流密度、高量子效率的高质量激光器外延材料,其中包括具有很重要应用价值的 808nm 的 GaAs/AlGaAs 量子阱材料、850nm 的 GaAs/AlGaAs 量子阱材料和 980nm 的 InGaAs/GaAs/AlGaAs 应变量子阱材料等。

参 考 文 献

- [1] G. J. Davies and D. Williams, *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, edited by E. H. C. Parker, Plenum, New York, 1985.
- [2] M. Shinohara, T. Ito and Y. Imamura, *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(9):3449.
- [3] 杨国文,肖建伟等,半导体学报,1994, **15**(9):650.
- [4] Yang Guowen, Yu JunYing, Xiao Jianwei *et al.*, *Chinese J. of Semiconductors*, 1994, **15**(8):530.

Study of High Quality GaAs-AlGaAs Material Growth by MBE and Their Applications

Yang Guowen, Xiao Jianwei, Xu Zuntu, Zheng Wanhua,
Zeng Yiping, Xu Junying, Zhang Jingming and Chen Lianghui
(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 1 September 1994, revised manuscript received 16 February 1995

Abstract Through the analyses, experiments and study of the key factors which affect the growth of GaAs, AlGaAs material during molecular beam epitaxy (MBE), we obtained high quality GaAs, AlGaAs crystal material with good lattice integrity and high quality electric, optical properties, and also achieved very good uniformity for thickness, composition and doping in a 75mm diameter range. On above bases, we fabricated high quality GaAs/AlGaAs quantum well and super-lattice materials, and we also fabricated high quality quantum well laser materials with extremely low threshold current densities, low internal losses and high quantum efficiencies.

PACC: 6855, 7360F, 7865, 8115N