

MOCVD GaInP 材料生长过程 热力学及其特性

余庆选 励翠云 彭瑞伍

(中国科学院上海冶金所 上海 200050)

摘要 本文通过 MOCVD GaInP 的生长速率,组分 In 的气相分配比与生长温度的关系,较详细地对 GaInP 生长过程中的热力学进行了研究,并研究了低温 GaInP 缓冲层对高温 GaInP 外延生长的影响,根据 GaInP 的组分随生长温度的变化关系,生长出质量较好的短波长 $Ga_{0.65}In_{0.35}P$ 材料。

PACC: 7280E, 8115H, 8260

1 引言

可见光半导体激光器和二极管作为光源用于光纤通讯领域受到人们的广泛重视,近年来发展迅速并稳步地向实用化推进。目前,缩短波长是人们追求的一个重要目标,因为这不但能提高信息存储密度,而且在提高它的可见度方面也至关重要。

向短波长方向发展的一种基本方法是使用 GaInP 和 AlGaInP 体系材料。这一体系与 GaAs 衬底匹配时的成分组成为 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$,其室温波长为 $649\sim674nm^{[1]}$ 。加入 Al 原子使之成为 $(Al_xGa_{1-x})_{0.51}In_{0.49}$ 四元系化合物,可使波长缩短到 $540nm^{[2\sim4]}$ 。为了缩短波长,合金中的 Al 含量尽可能的高。然而,由于 Al 极易与气氛中的氧发生化学反应,从而限制了高 Al 化合物的发展。另一方面,对于 $Ga_xIn_{1-x}P (x=0.74)$ 三元系化合物,其直接禁带宽在 300K 时可达 $2.25eV$ 。近来,采用新一代的 MBE, GS-MBE 超薄层材料生长技术,引入量子阱应变层超晶格等来设计器件所需的材料结构,在 GaAs 衬底上实现了 GaInP 短波长器件的生长^[5~7]。另外,由于 GaInP 和 AlGaInP 体系材料本身表现出有序等现象,使得人们对该材料的研究一直很重视^[8~11]。本文通过对 MOCVD GaInP 材料生长过程的热力学研究,探讨其生长机理。在此基础上,根据 GaInP 生长特性,用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法在 GaAs 衬底上生长短波长的 GaInP 材料。

2 实验方法

实验材料的外延生长是在自制的常压水平 MOCVD 装置上进行的^[12]。金属有机源为南

余庆选 男,1963 年生,1994 年于中国科学院上海冶金所获博士学位,现在中国科学技术大学物理系任教(合肥 230026)

彭瑞伍 男,研究员,博士导师,现从事半导体材料生长及其物理化学的研究
1996 年 3 月 30 日收到初稿,1996 年 9 月 20 日收到修改稿

京大学制备的三甲基钾(TMGa),三甲基铟(TMIn),其纯度达到5.8N. PH₃和AsH₃为国外进口. 外延衬底为GaAs单晶,其晶向为(100)向(110)偏2~3°. 衬底在外延生长前,分别用异丙醇,丙酮和乙醇超声清洗,用去离子水冲洗后,再用H₂SO₄:H₂O₂:H₂O(3:1:1)溶液在50℃下腐蚀1~2分钟,最后用去离子水冲洗,用N₂吹干. 经过上述清洗的GaAs衬底装炉后,通氮气反复抽真空15次,再通入高纯氢气30分钟,随后加热至外延生长温度开始外延生长. 用扫描电镜测量外延层厚度,根据生长时间计算出外延层生长速度. 外延层的组分由电子显微分析得出. 光致发光PL谱的测量采用氩离子激光器为光源,在样品上聚焦成约0.1mm²的点进行测量. 典型的生长条件为: 生长温度为550~750℃, V/I=100, 生长速率为1.4μm/h.

3 结果与讨论

3.1 GaInP中In的气固相分配

在MOCVD GaInP生长过程中,其组分的控制,特别是In的组分控制是一个比较重要的问题. 因为这对GaInP性能的影响较大^[13]. 影响GaInP中In的组分主要分为两个方面,

一是系统造成的误差,这包括反应源之间容易发生的聚合反应,TMIn在管路中的凝固等. 只有消除这类因素的影响,才能使MOCVD GaInP生长过程的热力学和动力学研究更加准确. 通过使用TMIn源和对管路进行保温等措施将这类误差消除到最小. 另一方面,是MOCVD GaInP生长过程中物理化学因素的影响,这主要表现为GaInP中In的气固相分配比(其定义为k=(x_{In}^v/x_{Ga}^s)(x_{In}^v/x_{Ga}^v),其中,x_{In}^s,x_{Ga}^s为固相中In,Ga的组分,x_{In}^v,x_{Ga}^v为气相中摩尔分数,即x_{In}^v=1-x_{Ga}^v,x_{Ga}^v=[TMGa]/([TMGa]+[TMIn]). 图1所示为不同生长温度下,Ga_xIn_{1-x}P固相中In的组分与气相中TMIn的摩尔分数之间的关系. 从图中可以看出,当温度低于650℃时,GaInP中In的气固相分配比k>1,而当温度大于650℃时,k<1. 这就是说,随着生长温度的升高,In原子进入到GaInP固相中变得困难起来. 上述实验

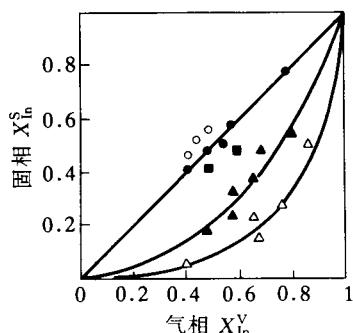


图1 不同条件下,GaInP中
In组分的气固相分配
(○)代表生长温度为600;
(●)为650℃;(■)为680℃;
(▲)为700℃;(△)为720℃.

结果说明,MOCVD GaInP生长过程是一个复杂的热力学和动力学过程. 为此,我们对GaInP的生长速率与温度的关系进行了研究. 其结果如图2所示. 在550~650℃温度范围内,生长速率R_s随着生长温度的升高而加快,且满足Arrhenius关系. 外延生长是表面的反应控制的,反应的表观活化能为56kJ/mol. 而在650~720℃范围内,外延生长为扩散控制. 为了更清楚地研究Ga和In原子在生长过程中的行为,我们在GaAs衬底上生长InP外延层,发现在600~680℃范围内,其生长速率几乎不随温度而变化. C. C. Hsu^[14]在研究GaAs上生长InP时,也得到,在550℃以下,InP生长受表面化学反应控制,而在550~700℃时,InP生长受质量传输控制. 图2中同时还标出不同温度时GaInP的组分. 随着温度的增加,GaInP固相中Ga的组分增大,而In的组分减小. 上述实验结果和分析表明,生长温度对GaInP的气固相分配比的影响,其主要原因是由于Ga和In原子在生长温度范围内,表现

出不同的热力学行为.

3.2 GaInP 生长过程中热力学分析

MOCVD GaInP 在 600~650℃ 范围内生长时, 受表面化学反应控制, 其控制步骤有: 有机源在衬底表面受热分解; 金属原子结合成外延层晶体分子. 一般地, 在 MOCVD GaInP 生长温度下, III 族金属有机源的分解反应都迅速完全. 若把 GaInP 的生长过程看成是由 GaP 和 InP 生长过程的叠加, 那么, 在 600~650℃, InP 生长受质量传输控制, 其生长速率为常数, 因此, GaInP 生长过程由 GaP 生长过程所决定. GaP 的生长过程可以用 Langmuir 吸附模型来描述. 当衬底表面达到吸附平衡时, 吸附浓度为:

$$C_i = \frac{C_{Mi} b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i} \quad (1)$$

式中 C_{Mi} 为饱和吸附时的浓度; b_i 为吸附常数,

$$b_i = \frac{N_A \sigma^0 \tau^0}{2\pi M_i RT} \exp(Q_i/RT) = b_0 \exp(Q_i/RT)$$

其中 N_A 为阿佛伽德罗常数; σ^0 为一个吸附位置的面积; τ^0 为吸附时间常数; Q_i 为吸附能.

若吸附金属有机源在表面的反应为一级, 则 GaInP 的生长速率为:

$$\begin{aligned} R_g &= R_{gGaP} + R_{gInP} \\ &= k C_{TMGa} C_{PH_3} + R_{gInP} \end{aligned} \quad (2)$$

其中 k 满足 Arrhenius 关系式:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

在 III、V 族反应源的气相浓度不变时,

$$R_g = A' \exp(-E_a/RT) + R_{gInP} \quad (4)$$

根据(4)式, 随着生长温度增加, R_{gGaP} 增加, 而 R_{gInP} 不变, 所以 GaInP 固相中 Ga 的组分增加.

在 650~720℃ 温度范围, GaInP 的生长过程表现为扩散控制, 此时, 固相 GaInP 中的 In 的气固相分配比变化不大, 然而, 从图 2 中可以看出, 在此生长温度范围, In 很难进入到固相中, In 的气固相分配比小于 1. 而在 800℃ 以下, GaP 生产过程受表面化学反应控制^[15,16]. 因此, 在分析高温生长 GaInP 生长过程热力学时, 必须考虑 Ga、In 原子在生长表面的相互影响.

Stringfellow 等^[9]使用原子力显微镜(AFM), 观察 GaAs 衬底上生长的 GaInP, 发现生长表面上存在着由(11n)原子级小平面组成的台阶. 其中 n 值和台阶的高度都取决于衬底的晶向由(001)偏(110)的偏角. 因此, GaInP 的表面生长可以用 H. Asai 的表面台阶生长模型来描述^[17]. 即 Ga 原子和 In 原子在(11n)原子级小平面上, 按照自由能最小原理, 进行交替排列.

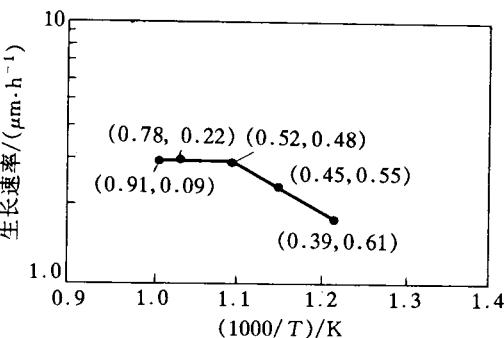


图 2 GaInP 外延层的生长速率与

生长温度之间的关系 ($V/M = 80$)

括号中的数字分别表示 GaInP 固相中 Ga 和 In 的组分.

由于 GaP 的生成自由焓比 InP 的大^[18], 也就是说 Ga—P 间化学键比 In—P 键强. 所以 In 原子的迁移率大于 Ga 原子迁移率, 并且, 随着温度的升高, 这种差别将更加显著. 因此, Ga 原子将优先与(11n)B 平面上的 P 原子结合, 相反, In 原子因其活性大, 则易从表面解吸. 此外, TMIn 易在反应室壁上裂解, 而沉积于壁上. 这样, GaP 的生长速率随温度增加, 而 InP 的生长速率随生长温度下降. 总的结果是, GaInP 的生长速率虽保持不变, 而其固相组成却发生很大变化.

3.3 $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x > 0.5$) 材料的生长

在 MOCVD GaInP 生长过程中, 由于温度对其组分的影响很大, 从而使得温度大于 700℃ 时生长与 GaAs 衬底匹配的 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 材料异常困难. 然而由于器件的特殊要求, 高温生长往往给器件制作带来方便^[2,3]. 根据上述分析的 GaInP 热力学特性, 如果在高温生长 GaInP 材料之前, 先在 650℃ 以下生长一层低温 GaInP 缓冲层, 则低温对高温(>700℃)生长的 GaInP 组分将产生影响. 例如, 我们选择 620℃ 生长低温缓冲层(缓冲层组分为 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$), 得到的高温生长 GaInP 的组分情况如图 3 所示. 从图中可以看出低温缓冲层使得 In 原子容易进入到固相中去. 在低温生长 GaInP 时, 如上节所述, Ga、In 原子的扩散系数都比较低, 使得 Ga、In 原子有足够的空间在(11n)B 小平面上按能量最小原理进行交替排列, 其组分容易控制. 在 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 缓冲层上高温生长 GaInP 时, Ga、In 原子在缓冲层表面上排列生长所克服的势垒比在 GaAs 衬底上的要小, 因此, In 原子在高温解吸之前进入到 GaInP 固相中的几率增大, 从而使得 In 原子损耗降低.

在上述研究基础上, 我们可以利用 GaInP 生长过程中 In 的组分随温度的变化这一特性, 生长短波长 $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x > 0.5$) 材料. 在 650~720℃ 温度范围内, 按每间隔 5℃ 生长 2 分钟的升温方式升温, 可生长出 $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x = 0.5 \sim 0.65$) 材料. 我们长出的短波长 GaInP 材料及其 300K 时的 PL 谱如表 1 所示. 这种方法生长的 GaInP 外延层质量比直接在 GaAs 衬底上生长的 GaInP, 其质量要大大改善. G. B. Stringfellow 等在 GaAs 衬底上直接长出的 $Ga_{0.65}In_{0.35}P$ 外延层, 其 PL 半峰宽达 132meV^[19] 而我们用直接法长出的 $Ga_{0.65}In_{0.35}P$ 其 PL 半峰宽也达 127meV.

表 1 300K 时 $Ga_xIn_{1-x}P$ 外延层的 PL 值

材料	$Ga_{0.5}In_{0.5}P$	$Ga_{0.55}In_{0.45}P$	$Ga_{0.6}In_{0.4}P$	$Ga_{0.65}In_{0.35}P$
PL 峰值位置/(eV)	1.862	1.893	1.951	2.01
PL 半峰宽/(meV)	50.8	56.5	64.8	68

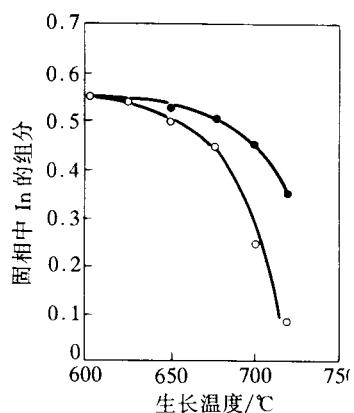


图 3 低温缓冲层对 GaInP

中 In 组分的影响

(○) 代表没有生长低温缓冲层;

(●) 代表生长了低温缓冲层.

4 结论

通过 MOCVD GaInP 材料生长过程中的物理化学的研究, 我们得到: 1. GaInP 的 In 的气固相分配比随生长温度的升高而降低, 因此温度大于 700℃ 时难以生长 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 材

料; 2. 从热力学角度对有关实验现象进行较详细的研究; 3. 低温 GaInP 缓冲层可使 In 原子易于进入 GaInP 固相中, 从而有利于高温 GaInP 生长; 4. 根据 GaInP 的组分随生长温度的变化关系, 可进行短波长 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x > 0.5$) 材料的生长。

参 考 文 献

- [1] T. Suzuki, A. Gomyo, S. Iijima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1988, **27**: 2098.
- [2] M. J. Hafich, H. Y. Lee, T. E. Crumbaker *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **B10**: 969.
- [3] H. Hamada, S. Honda, M. Shono *et al.*, Electronics Lett., 1992, **28**: 585.
- [4] T. Katsuyama, I. Yoshida, J. Hashimoto *et al.*, J. Cryst. Growth, 1992, **124**: 697.
- [5] W. T. Masselink and M. Zachau, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 58.
- [6] M. Zachau and W. T. Masselink, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 58.
- [7] L. J. Stinson, J. G. Yu, S. D. Lester *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**: 2012.
- [8] Sarah R. Kurtz, J. M. Olson, D. J. Friedman *et al.*, J. Electron. Mater., 1994, **23**: 431~435.
- [9] G. B. Stringfellow, L. C. Su, T. E. Strausser *et al.*, J. Electron. Mater., 1995, **24**: 1591.
- [10] P. Legay, F. Alexandre, M. Nunez *et al.*, J. Cryst. Growth, 1995, **148**: 211.
- [11] N. Takahashi, H. Ikeda, A. Koukitu *et al.*, J. Cryst. Growth, 1995, **155**: 27.
- [12] Yu Qingxuan, Peng Reiu and Li Cuiyun, J. Cryst. Growth, 1995, **148**: 13.
- [13] 余庆选, 彭瑞伍, 励翠云, 半导体学报, 1995, **16**: 31.
- [14] C. C. Hsu, R. N. Cohen and G. B. Strinfellow, J. Cryst. Growth, 1983, **63**: 8.
- [15] R. M. Biefeld, J. Cryst. Growth, 1982, **56**: 382.
- [16] J. Yoshino, T. Iwamoto and H. Kukimoto, J. Cryst. Growth, 1981, **55**: 74.
- [17] H. Asai, J. Cryst. Growth, 1987, **80**: 425.
- [18] T. Suzuki and A. Gomyo, J. Cryst. Growth, 1988, **93**: 396.
- [19] J. S. Yuan, M. T. Tsai, C. H. Chen *et al.*, J. Appl. Phys., 1986, **60**: 1346.

Thermodynamics and Characterization of GaInP by MOCVD

Yu Qingxuan, Li Cuiyun and Peng Ruiwu

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Received 30 March 1996, revised manuscript received 20 September 1996

Abstract Thermodynamics and characterization of GaInP grown by MOCVD have been studied in detail. The low-temperature-growth GaInP buffer layer is employed to help to control the composition of GaInP at higher temperature. On the above studies, the higher-quality $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{P}$ pitaxial layers are grown on GaAs substrates.

PACC: 7280E, 8115H, 8260