

# 液相外延生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$ 及其性质研究\*

刘学锋 龚秀英 王占国

(中国科学院半导体研究所,北京)

1989年10月13日收到

本文利用液相外延方法,在较大组分范围内 ( $0 \leq x \leq 0.17, 0 \leq y \leq 0.12$ ),成功地生长出了晶格匹配于(100) GaSb 衬底的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  四元材料,并对其性质进行了实验观察和研究. 结果表明,这种表面光亮、层厚均匀、异质结界面平直以及纯度较高、完整性好的外延薄膜是制作超长波长光电器件的理想材料.

**主题词** 液相外延,晶格匹配,阴极荧光

## 一、引 言

随着新型光纤材料(如重金属氟化物玻璃)的出现<sup>[1]</sup>, III-V 族四元固溶体材料引起了人们广泛的重视. 由于该新型光纤材料的传输损耗在  $2-4\mu\text{m}$  之间,较二氧化硅玻璃材料的传输损耗要小 2—3 个数量级,而其工作波长可随着组分不同从  $1.75\mu\text{m}$  变化到  $4.4\mu\text{m}$ ,恰好覆盖了新型光纤材料的损耗极小范围,且能够实现在不同的波长范围内分别与  $\text{InP}$ <sup>[2]</sup>、 $\text{GaSb}$ <sup>[3-5]</sup> 和  $\text{InAs}$ <sup>[6,7]</sup> 衬底晶格匹配,因此,四元锑化物合金如  $\text{InGaAsSb}$ 、 $\text{AlGaAsSb}$  等是很有希望的新一代半导体超长波长光电器件基础材料.

在 GaSb 衬底上液相外延生长  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ,是目前国际上一个非常活跃的领域. A. Joullie<sup>[4]</sup> 等和 J. Dewinter<sup>[5]</sup> 等应用液相外延的方法分别生长出了晶格匹配于 (111) GaSb 和 (100) GaSb 的  $\text{InGaAsSb}$ ,其波长范围在  $1.72-2.33\mu\text{m}$  之间,由于四元固溶体组分在很大范围内存在着混溶隙,使得该材料的液相外延生长组分受到很大的限制. 其中某些组分是液相外延无法实现的. 我们采用液相外延的方法在国内首先生长成功与 (100) GaSb 衬底晶格匹配的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ <sup>[8]</sup>,其室温下最长波长为  $2.18\mu\text{m}$ ,并对该材料的性质进行了测量和分析,获得了某些有益的结果.

## 二、实验过程

液相外延生长是在水平滑动石墨舟生长系统中进行的,钨扩散的氢气用作保护气氛.

\* 本工作得到国家高技术基金的资助.

外延衬底为(100)取向的P型GaSb,其面积为 $12 \times 14\text{mm}^2$ ,厚度约 $500\mu\text{m}$ ,单面抛光.由于GaSb材料在空气中极易氧化,因此外延生长前须经严密的化学处理.生长源采用6N Ga、6N In、6N Sb,未掺杂的GaAs及GaSb.

外延生长分二步进行.首先,将称量好的生长源放置在石墨舟生长槽内,升温至 $650^\circ\text{C}$ ,使生长源充分地溶解混合;2小时以后,降温使溶液冷却,即配制好饱和溶液.然后,待系统冷至室温后将衬底放入石墨舟衬底槽内,将炉温升至生长溶液的临界饱和温度,起始过冷度为 $2^\circ\text{C}$ .本实验采用的不同组分溶液的临界饱和温度在 $520^\circ\text{C}$ — $530^\circ\text{C}$ 之间,采用降温速率为 $0.4^\circ\text{C}/\text{分}$ ,待温度降低到低于起始温度 $5$ — $10^\circ\text{C}$ 后,将生长溶液推走,外延生长过程结束.

### 三、实验结果与讨论

#### 1) $\text{InGaAsSb}/\text{GaSb}$ 的表面形貌与异质结界面

我们在不同的组分条件下生长了与GaSb衬底晶格匹配的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ 四元合金.所得外延片表面光亮、外延层厚度均匀,层厚一般控制在 $2$ — $8\mu\text{m}$ 之间.用Normarski干涉相衬显微镜观察了外延层的表面形貌和异质结界面,见图1<sup>1)</sup>,样品Sb-705(图a)表面光亮平整,是比较理想的外延材料,Sb-905(图b)表面光亮,但有明显的波纹线.图(c)是晶格失配的外延层表面,我们可以看到明显的失配条纹,图(d)是样品Sb-705的外延层与衬底交界面照片,可见交界线平直,外延层厚度均匀.

#### 2) 固体组分与晶格失配度

样品的电子探针显微分析给出了不同样品的外延层组分,见表1.表中还给出了样品的X-射线双晶衍射测量的晶格失配度和80K下阴极荧光的峰值波长与半高宽.

表1 LPE  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$  的固体组分与晶格失配度及80K下样品的阴极荧光峰值波长和半高宽

样品号	x	y	$\Delta a/a(10^{-3})^*$	$\Delta a/a(10^{-3})^{**}$	$\lambda_{EL}^{80K}(\mu\text{m})$	FWHM(meV)
Sb-705	0.06	0.07	-1.2	-1.4	1.69	16.2
Sb-407	0.07	0.05	+0.5	+0.7	1.73	12.0
Sb-708	0.11	0.07	+1.2	+1.7	1.80	14.2
Sb-421	0.12	0.11	-0.2	-0.6	1.88	18.6
Sb-905	0.17	0.12	+1.6	+1.8	1.95	17.2

\*  $\Delta a/a$  为X射线双晶衍射分析值.

\*\*  $\Delta a/a$  为计算值.

从表中可见,晶格匹配的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$ 材料是在富GaSb组分下得到的,我们得到的材料晶格匹配的组分范围是 $0 \leq x \leq 0.17$ ,  $0 \leq y \leq 0.12$ .液相外延生长异质结材料的晶格失配度定义为

$$\epsilon = \frac{a_L - a_S}{a_S}$$

1) 图1见图版I.

$a_L$  为外延层晶格常数,  $a_s$  为衬底材料的晶格常数.

对于  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  四元合金, 我们用插值法得出了晶格常数与组分  $x, y$  之间的变化关系

$$a_L = 6.094 + 0.385x - 0.452y + 0.0312xy$$

将固体组分  $x, y$  值代入上式, 可得到相应样品的晶格失配度计算值(见表 1), 其结果

与 X 射线双晶衍射获得的值基本一致. 由上式可知, 改变  $x, y$  值, 将影响异质结材料的晶格失配度, 由样品 Sb-705 和 Sb-708 可见, 固相组分  $y$  没有改变, 而当  $x$  值由 0.06 变化到 0.11 时, 相应的晶格失配度则由  $-1.2 \times 10^{-3}$  变化到  $+1.2 \times 10^{-3}$ , 由此可见, 只要仔细调整  $x$  值, 便可获得晶格失配度更小的外延材料(如 Sb-407, 其  $\epsilon = 5 \times 10^{-4}$ ).

图 2 给出了  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  异质结材料的 X 射线双晶衍射迴摆曲线. 实验采用 Si(422) 为单色器, 辐射线为 Cu  $K\alpha_1$ , 衍射面为(004)以 GaSb 衬底衍射为标准峰. 由图可见, 对于晶格正失配材料, 外延层衍射峰为许多子

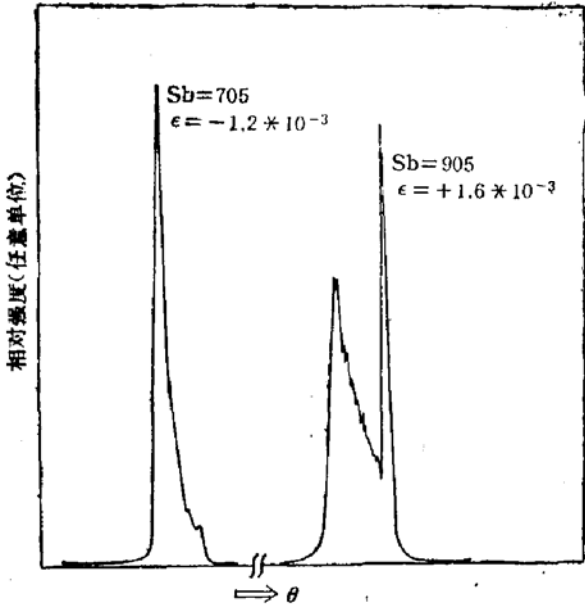


图 2  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb(100)$  样品 Sb-705 和 Sb-905 的 X 射线双晶衍射迴摆曲线

峰的迭加, 该现象表明外延层组分沿厚度方向存在一组分梯度, 外延层与衬底界面处的

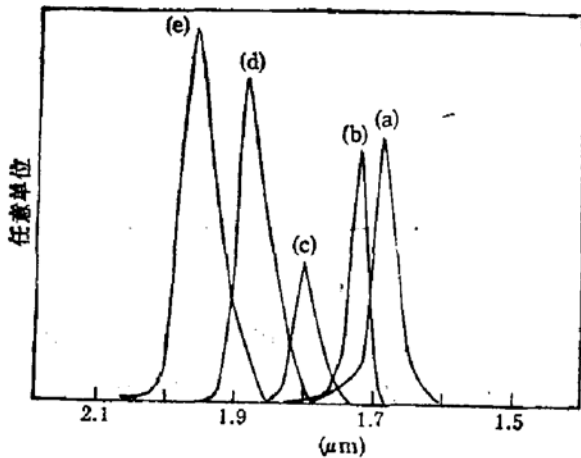


图 3  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb(100)$  样品的 80K 带边阴极荧光谱线, 其中 (a) Sb-705; (b) Sb-407 (c) Sb-708 (d) Sb-421 (e) Sb-905

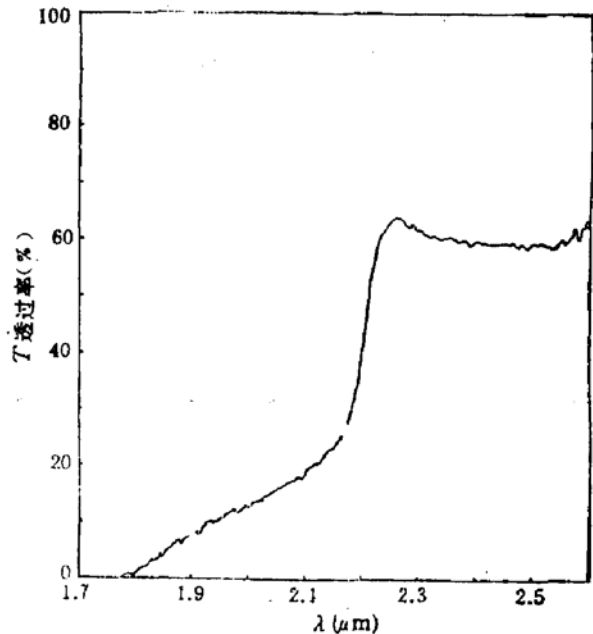


图 4  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb(100)$  样品 Sb-905 室温下的红外吸收谱线

晶格失配度较小, 远离界面处晶格失配逐渐增大; 对于负失配材料没有观察到上述现

象。我们认为这是  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  四元合金中的 As 的分凝系数随着温度降低显著增大所致。在正失配情况下, As 的耗尽占主导地位, 因而导致在远离异质结交界面处 As 的含量相应减少, Sb 含量相应增大, 使得正失配材料的远离交界面处的失配度较异质结处要大。而在负失配情况下, Ga 和 Sb 的分凝占主导地位, 使得整个外延层的组分较为均匀。

### 3) 发光性质

阴极荧光测量是在 JXA-3A 电子探针 X-射线显微分析仪上进行的, 分光系统是 H-25 光栅单色仪, 用干冰冷却的 PbS 探测器接受讯号, 电子束能量为 25keV, 束流为  $1.5 \times 10^{-7}\text{A}$ 。样品的 80K 下的阴极荧光谱线如图 3 所示, 不同样品带边发光的峰值波长与谱线半高宽见表 1, 显然随着固体组分值  $x$ 、 $y$  的增大, 带边发光峰波长向长波长方向移动, 而谱线半高宽则保持在 12—20meV 之间。较窄的半高宽反映了外延样品具有较高的纯度。对应于最大固体组分  $x = 0.17$ ,  $y = 0.12$ , 80K 下的阴极荧光带边发光峰值波长为  $1.95\mu\text{m}$ , 该样品的红外吸收谱表明, 室温下波长达  $2.18\mu\text{m}$ , 见图 4, 这是目前国内用 LPE 法获得的晶格匹配于 GaSb 衬底的最长波长的四元锑化物材料。

## 四、结 论

应用液相外延的方法在  $0 \leq x \leq 0.17$ ,  $0 \leq y \leq 0.12$  组分范围内生长出了晶格匹配于 (100) GaSb 的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  四元合金, X 射线双晶衍射结果表明, 外延层与衬底的晶格最小失配度可优于  $+2 \times 10^{-4}$ , X 射线阴极荧光测量获得了 80K 下外延样品的带边发光光谱, 对应组分  $x = 0.17$ ,  $y = 0.12$  样品的发光谱线半高宽为 19meV, 峰值波长为  $\lambda_{CL} = 1.95\mu\text{m}$ , 红外吸收谱线表明该样品的室温波长达  $2.18\mu\text{m}$ , 这是目前国内所获得的超长波长范围纯度较好的四元锑化物材料。

作者感谢李成基、王玉田、杨保华、韩文蕾、卢文宏、赵海洋等同志给予的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Dank C. Tran, George H. Sigel, Jr., and Bernard Bendow, *J. of Lightwave Technology* (Special Issue on Low-Loss Fibers), **LT-2**, 566(1984).
- [2] X. Y. Gong, K. S. Lochner, P. Zwichnagl, E. Bauser, *Chinese J. of Luminescence*, **8**, 206(1987).
- [3] M. Astles, H. Hill, A. J. Williams, P. J. Wright and M. L. Young, *J. of Electr. Mater.*, **15**, 1(1986).
- [4] A. Joullie, F. JiaHua, F. Karouta and H. Mani, *J. of Crystal Growth*, **75**, 309(1986).
- [5] J. C. Dewinter, M. A. Pollack, A. K. Srivastava and J. L. Zyskind, *J. of Electr. Mater.*, **14**(6), 729(1985).
- [6] R. Sankaran and G. A. Antypas, *J. of Crystal Growth*, **36**, 198(1976).
- [7] K. Nakajima, K. Osamura and K. Yasuda, *J. of Crystal Growth*, **41**, 87(1977).
- [8] 刘学峰、龚秀英, 第五届全国半导体化合物材料、微波器件、光电器件学术会议文集摘要, **A-21**, 江西庐山, 1988.

## LPE Growth and Properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ Lattice-Matched to (100) GaSb

Liu Xuefeng, Gong Xuiying and Wang Zhangou

*(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)*

### Abstract

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  epitaxial layers lattice matched to (100) GaSb substrates have been successfully grown in a composition range ( $0 < x < 0.17$ ,  $0 < y < 0.12$ ) by LPE technique. Double crystal X-ray diffraction measurements show that the minimum lattice mismatch,  $< 2 \times 10^{-4}$ , can be reached if the liquid compositions are carefully designed. The 80 K cathode-luminescence spectra on these epitaxial layers indicate that the bandgap energy range is from 0.733 eV to 0.635 eV, and the longest peak wavelength of 1.95  $\mu\text{m}$  has been reached with the maximum solid composition  $x=0.17$ ,  $y=0.12$ . Infrared absorption spectrum of this epilayer shows an emission wavelength of 2.18  $\mu\text{m}$  at room temperature.

**Key words** Liquid phase epitaxy, Lattice-match, Cathode-luminescence