

Mg 在 InGaAlP 及 GaP 材料中的掺杂行为

纪 刚¹ 李越生¹ 曹永明¹ 华 铭²

(1 复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2 上海华亿光电子有限公司, 上海 200137)

摘要: 利用 SIMS 分析技术, 研究了在 InGaAlP 和 GaP 材料中, MOCVD 工艺参数对 Mg 的掺杂行为的影响。实验结果表明, 在较高温度下, Mg 在生长表面的再蒸发决定了 Mg 的掺杂浓度随衬底温度增加呈指数下降; 而当载流子浓度饱和时, 杂质 Mg 在材料中的置换填隙机制使得 Mg 的激活率随 Cp_2Mg 流量的增加反而下降。同时通过计算得到 Mg 在 InGaAlP 及 GaP 中的再蒸发激活能分别约为 0.9eV 和 1.1eV。

关键词: InGaAlP; GaP; Mg; 掺杂

PACC: 6172V; 8105E; 8115G

中图分类号: TN 304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)06-0729-04

1 引言

近年来, 随着可见光发光管(LED)应用领域的扩大, 人们对提高超高亮度 LED 的性能越来越重视。超高亮度 LED 已在户外显示系统、信息显示系统和光通讯领域发挥重要作用。目前, InGaAlP 四元化合物作为发光材料的研究, 由于其能带结构为直接禁带、波长覆盖范围较宽、发光效率高及其与 GaAs 衬底良好的晶格匹配等优点已引起国内外广泛重视^[1-3]。在发光器件中, 采用高掺杂的 GaP 作为一种新的窗口层材料, 可提高电流扩展及其出光率并具有较好的欧姆接触^[1]。对于 P 型材料的掺杂元素选择, 主要以 Mg、Zn 为主。而 Mg 作为掺杂剂在 InGaAlP 等材料中的掺杂浓度及载流子浓度比 Zn 高 1~2 数量级并具有扩散系数小等特点受到越来越多的青睐^[4,5]。

掺杂元素在材料中晶格位置的稳定性对器件的性能起着重要的作用, 并影响着载流子浓度、电阻率、电激活率等电学参数。本文主要研究在 III-V 族半导体材料中生长工艺条件对 Mg 掺杂行为的影响。目前, 国外文献报道主要针对在 GaAs、AlInP 等

III-V 族材料中 Mg、Zn 的行为进行了研究。但是, 对于 Mg 在 InGaAlP 及 GaP 材料中掺杂机制研究以及掺杂元素 Mg 在各种工艺条件下的运动状态及其对 LED 性能的影响的报道并不多。我们应用二次离子质谱(SIMS), 从衬底温度、掺杂气体流量等方面对 Mg 的掺杂浓度的影响进行了一些研究, 并通过计算获得了 Mg 在 InGaAlP 及 GaP 中的再蒸发激活能。

2 实验过程

采用 LP-MOCVD 技术在 GaAs 衬底上开展了 Mg 掺杂 InGaAlP 及 GaP 材料的外延生长研究: 使用 TMGa(三甲基镓)、TMIn(三甲基铟)、TMAl(三甲基铝)作为 III 族有机金属源, PH₃(磷烷)作为 V 族氢化物, P 型掺杂源为 Cp₂Mg。各类化学物质的输运载气和掺杂源的稀释气体为高纯氢气。在垂直生长腔系统中, 采用 Turbo-Disc 技术, 能够保证 50mm 衬底上的外延层组分均匀性优于 1%, 厚度均匀性小于 1%, 并具有很好的重复性。外延生长的反应腔内压强约为 2000Pa。衬底温度变化范围为 600—700℃。V/III 比为 180。使用二次离子质谱(SIMS)

纪 刚 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 从事 III-V 族化合物半导体及高亮度 LED 研究。

李越生 男, 1955 年出生, 博士, 副教授, 从事材料和表面科学的研究。

2000-06-23 收到, 2000-10-18 定稿

©2001 中国电子学会

测量 Mg、Al、Ga、P、As 等元素的深度分布, 所用仪器为 CAMECA IMS 6f, 采用 O_2^+ 作为一次束离子源, 一次束电压为 15kV.

3 实验结果与讨论

3.1 MOCVD 外延生长时衬底温度对 Mg 掺杂浓度的影响

为研究在 MOCVD 外延生长 InGaAlP 薄膜时, 衬底温度对 Mg 掺杂浓度的影响, 我们在保持 III-V 族源和 Mg 源流量不变的条件下, 先后以不同的衬底温度(649、674 和 699°C) 分别在 GaAs 衬底上制备了 InGaAlP : Mg 测试样品. 图 1 为 SIMS 测量 Ga、Al、P 和 Mg 在 InGaAlP : Mg 中的分布, 其中 InGaAlP 中 Al、In 和 Ga 原子的百分比含量分别为 0.175、0.25 和 0.075. 外延片表面生长有一层掺 Mg 的 GaP. 图 1 中 I 区、II 区、III 区表示样品衬底温度分别为 649、674、699°C. 发现在不同温度条件下, Ga、Al、P 的浓度没

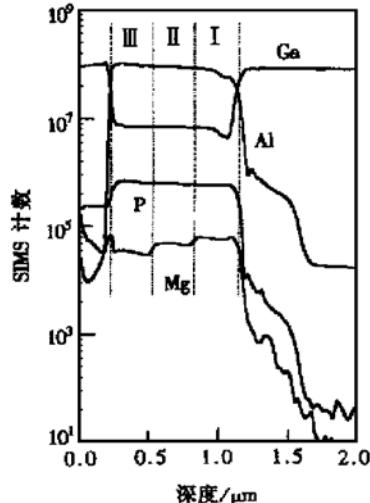


图 1 SIMS 测量 Ga、Al、P 和 Mg 在 InGaAlP 中的分布

FIG. 1 SIMS Depth Profiles of Ga, Al, P and Mg
in Mg Doped InGaAlP

有明显变化, 而 Mg 的掺杂浓度发生显著变化, 随温度升高, Mg 的浓度明显降低. Mg 在其它 III-V 族材料中, 如 InP、InGaP、AlInP 等也有此现象发生^[5-7]. 此外, 掺杂元素 Zn 在 III-V 族材料中也出现此现象^[4,8]. 造成该现象的原因是由于 Ga、Al、P 的蒸汽压较低, Mg 和 Zn 则具有高的蒸汽压从而使得掺杂

元素 Mg 和 Zn 从生长表面再蒸发. 因而使得在较高温度下, Mg 的浓度随衬底温度增加反而呈下降的趋势. 图 2 给出了 Mg 含量随衬底温度 T 变化的趋势, 表明 Mg 含量随温度增加呈指数下降.

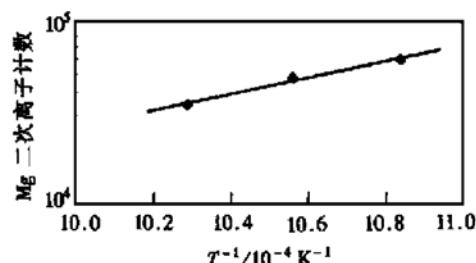


图 2 Mg 在 AlGaInP 中掺杂浓度随温度的变化

FIG. 2 Mg Concentration Dependence on Substrate Temperature in Mg Doped AlGaInP

由 KUECH 等人研究了 Mg 的扩散问题^[7], 在较高温度下掺杂效率按照 Arrhenius 类型指数衰减. 可得 Mg 的浓度与工艺参数的关系为:

$$p \propto [Mg] \propto \frac{X_0^2}{GR} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中 X_0 表示与工艺有关的因子; GR 代表生长速率; ϵ 为 Mg 在生长面处的再蒸发激活能; k_B 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$); T 为衬底温度.

在我们的样品制备中, 仅改变衬底温度, 其他生长条件保持不变. 因此 $[Mg]$ 与温度的关系可表示为:

$$[Mg] = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (A \text{ 为常数}) \quad (2)$$

根据(2)式, 可计算出 Mg 在 InGaAlP 中的 ϵ . 对(2)式, 两边同时取对数, 可得:

$$\epsilon = k_B T \ln \left| \frac{[Mg]}{A} \right|$$

所以由图 2 计算出斜率 $S = \frac{\epsilon}{k_B}$ 约为 1.03, 因为 $\epsilon = S k_B \times 10^4$, 可得:

$$\epsilon = 1.03 \times \frac{1.38066 \times 10^{-23}}{1.60218 \times 10^{-19}} \times 10^4 = 0.9 eV$$

即在较高温度下, Mg 在 InGaAlP 材料中的再蒸发激活能约为 0.9eV.

同时, 在图 1 中发现 Mg 在约 $0.25 \mu m$ 处有一尖峰, 这是由于界面处晶格失配影响使得 Mg 在界面的富集所造成. 并且还可看出 Al、Mg 在 GaAs 中都有一定的扩散. 而 Al 在 GaP 中的扩散比在 GaAs

中明显降低。

我们还以同样的制备样品方法, 进行 Mg 在 GaP 中随衬底温度变化的研究, 如图 3 所示。结果显示 Mg 在 GaP 中的变化趋势同 Mg 在 InGaAlP 中相类似。在所研究的衬底温度范围内, Mg 的浓度随衬底温度增加反而呈下降的趋势。并通过计算得到其在生长面处的再蒸发激活能约为 1.1 eV。

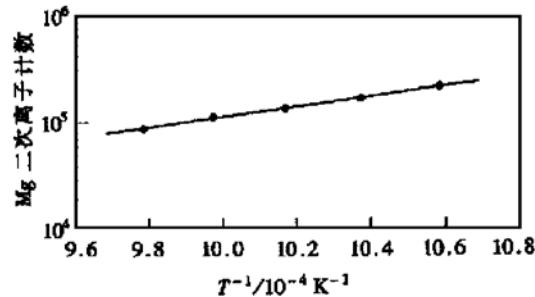


图 3 Mg 在 GaP 中掺杂浓度随温度的变化

FIG. 3 Dependence of Mg Concentration on Substrate Temperature in Mg Doped GaP

3.2 MOCVD 外延生长时 Cp_2Mg 流量变化对 Mg 的影响

Cp_2Mg 流量的变化对 Mg 的掺杂率也有重要的影响。图 4 为 SIMS 测量 GaP : Mg 样品中 Ga、As、Mg 随深度变化曲线, 样品生长时衬底温度为 690°C。生长过程中只改变 Cp_2Mg 流量, 其他生长参

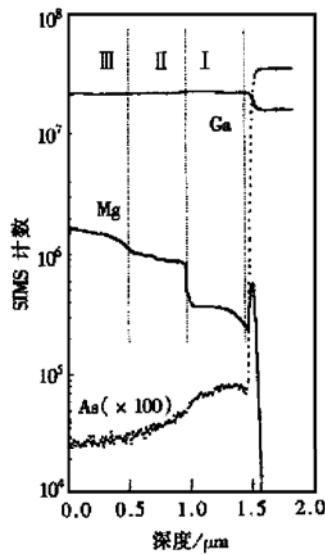


图 4 SIMS 测量 Ga、As 和 Mg 在 GaP 中的分布
FIG. 4 SIMS Depth Profiles of Ga, As and Mg in Mg Doped GaP

数保持不变。图中 I 区、II 区、III 区的 $[Cp_2Mg]/[III]$ 摩尔流之比分别为 1.6×10^{-3} 、 3.2×10^{-3} 、 4.9×10^{-3} 。图 5 显示了 Cp_2Mg 流量与 Mg 的 SIMS 计数的关系。由此可见, 随流量的增加 Mg 的浓度呈线性增加。

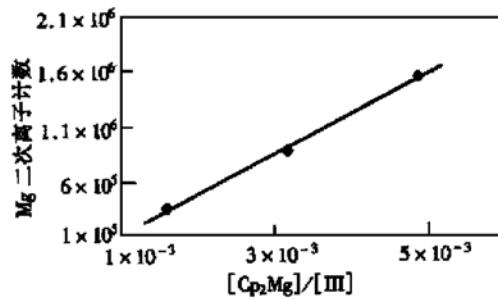


图 5 Mg 在 GaP 中随 Cp_2Mg 流量的变化

FIG. 5 Dependence of Mg Concentration on $[Cp_2Mg]/[III]$ in Mg Doped GaP

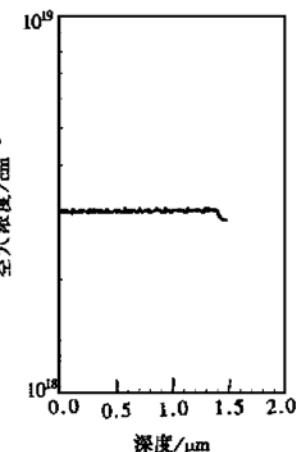


图 6 C-V 法测量空穴浓度随深度的分布

FIG. 6 Distribution of Hole Concentration by C-V Measurement

电化学 C-V 法测试表明, 当 Cp_2Mg 流量足够高时, 外延层内的载流子浓度并没有随流量改变而发生变化, 其结果如图 6 所示。这表明在 GaP 中由 Mg 产生的净载流子浓度已经达到饱和。继续增加流量, 仅引起 Mg 的掺杂浓度增加从而导致激活率(净载流子浓度与杂质浓度的比值)的降低。这是因为闪锌矿结构 GaP 中, Mg 属于置换填隙机制^[9], 一部分 Mg 杂质占据晶格位置, 另一部分 Mg 杂质位于填隙位置, 而只有占据晶格位置的 Mg 决定了载流子浓度。由图 6 可得, 当流量为 $[Cp_2Mg]/[III]$ 摩尔流比为 1.6×10^{-3} 时, 外延层内的空穴浓度已

饱和, 约为 $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 表明在本实验条件下, Mg 占据晶格位置的杂质浓度已达到最大值。当继续增加 Cp_2Mg 流量时, 增加的 Mg 杂质只占据了填隙位置, 形成间隙原子或产生缺陷, 例如 Mg-Mg 对等, 并未提高净载流子浓度, 从而造成在 GaP 中 Mg 的激活率降低。同时, 由于 Mg 扩散主要由填隙位置的 Mg 决定, 所以这种过剩的 Mg 的存在会导致在材料中具有较严重的 Mg 扩散, 对以 GaP 为窗口层材料的 LED 器件性能产生不利影响。

4 结论

在 MOCVD 工艺中, 衬底温度和 Cp_2Mg 流量变化是重要的生长参数。我们通过研究在 GaAlInP 及 GaP 材料中 Mg 随衬底温度及 Cp_2Mg 流量变化的掺杂行为, 发现:

(1) 在 GaAlInP 及 GaP 材料中, 在较高温度下, 随衬底温度的增加掺杂元素 Mg 的浓度呈指数下降。这是由于 Mg 具有较高的蒸汽压从而使得掺杂元素 Mg 从生长表面再蒸发。

(2) 在 GaP 材料中随 Cp_2Mg 流量的增加, Mg 的浓度呈线性增加, 而载流子浓度保持不变, 即 Mg 的激活率下降。这是因为载流子浓度已经达到饱和, 多余的杂质 Mg 处于填隙位置并未提高净载流子浓

度, 从而造成 Mg 的激活率降低。

(3) 在衬底温度生长范围内, 通过计算得到 Mg 在 GaAlInP 中及 GaP 中的再蒸发激活能分别约为 0.9eV 和 1.1eV。

参考文献

- [1] Chong-Yi Lee, Meng-Chyi Wu and Wei Lin, *J. Cryst. Growth*, 1999, **200**: 382.
- [2] WANG Guohong, MA Xiaoyu, CAO Qing *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, **19** (9): 712—714 (in Chinese) [王国宏, 马晓宇, 曹青, 等, 半导体学报, 1998, **19** (9): 712—714].
- [3] R. Winterhoff, P. Raisch, V. Frey *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1998, **195**: 132.
- [4] Mariko SUZUKI, Kazuhiko ITAYA and Masaki OKAJIMA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**: 749.
- [5] Y. OHBA, Y. NISHIKAWA, C. NOZAKI *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1988, **93**: 613.
- [6] K. Tamamura, T. Ohhata, H. Kawai *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(10): 549.
- [7] T. F. KUECH, P.-J. WANG, M. A. TISCHLER *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1988, **93**: 624.
- [8] R. W. Glew, *J. Cryst. Growth*, 1984, **68**: 44.
- [9] Sun Jizhong and Song Yuanhong, *Journal of Dalian University of Technology*, 1997, **37**(2): 166—181 (in Chinese) [孙继忠, 宋远红, 大连理工大学学报, 1997, **37**(2): 166—181].

Doping Characteristics of Mg in InGaAlP and GaP

JI Gang¹, LI Yue-sheng¹, CAO Yong-ming¹ and HUA Ming²

(1 Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Shanghai Huayi Optoelectronic Corporation, Shanghai 200137, China)

Abstract: In InGaAlP and GaP, the doping characteristics of Mg in MOCVD have been studied by using SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) measurement. The experimental results show that the Mg incorporation is limited by the Mg revaporation from the growth surface at a higher temperature, and the Mg electrical activity decreases with the increasing Cp_2Mg flow rate. The activation energy of Mg in InGaAlP and GaP is also obtained, respectively.

Key words: InGaAlP; GaP; Mg; doping

PACC: 6172V; 8105E; 8115G

Article ID: 0253-4177(2001)06-0729-04

JI Gang male, was born in 1976. He is presently an MSc candidate. His research interests include III-V semiconductors and high bright LED devices.

LI Yue-sheng male, was born in 1955. Ph. D, associate professor. His research interests are in the areas of material and surface science.

Received 23 June 2000, revised manuscript received 18 October 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics