

780°C下液相外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长和掺杂特性

余 金 中

(中国科学院半导体研究所)

岩井莊八 青柳克信

(日本国理化学研究所)

1984年6月8日收到

我们研究了780°C下液相外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长特性和掺杂特性。本文给出了各种不同 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长溶液组分的经验公式，测定了不同 x 值时的生长速率及掺Mg、Ge、Te、Sn样品的载流子浓度同 x 值的依赖关系。

一、引言

液相外延生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 广泛用于光电器件，诸如双异质结激光器和太阳能电池等。近年来单模激光器和可见光激光器发展迅速^[1,2]。这就要求生长各种不同 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层并精确控制外延层厚度、载流子浓度和Al含量。因此，有必要研究具有不同 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层的生长特性和掺杂特性。

我们着重研究780°C下生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层的特性，因为这一温度十分适于制作各种结构的光电器件。本文给出了800°C和780°C下生长不同 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层所需溶液组分的经验公式，测定了生长溶液中杂质含量一定时掺Mg、Ge、Te、Sn的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 样品的载流子浓度与 x 值的关系。这些结果为液相外延生长各种 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层和制造各种光电器件提供了十分有用的数据。

二、实验

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层是采用通常的滑动石墨舟系统液相外延生长而成的。将文献[3]所示石墨舟作了一些改进，使得烘烤Ga源和外延生长在同一流程中完成。由于Al是在高纯的氢气氛中加进母液的，使得 Al_2O_3 的形成和其它沾污降至最低，因而有益于获得平坦光亮的表面形貌。衬底为掺Cr的半绝缘(100) GaAs 。采用平衡冷却式液相外延生长，过冷度为0。冷却速率为0.5°C/分钟。生长溶液厚度为2mm，在本研究条件下，生长层的厚度不会受溶液厚度的影响，主要由生长温度、生长时间间隔决定^[4]。采用光学显微镜、霍耳测量、光荧光测量和电子探针分析等方法来研究外延片，测定外延层厚度、载流子浓度和 x 值等参数，从而确定它们之间的关系。

三、结果与讨论

1. 溶液组分与 x 值的关系

众所周知, Al-Ga-As 系相图是液相外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的基础。相图通常以克分子浓度的方式来表示^[3], 不大便于应用。

根据大量液相外延生长的实验数据, 并借助计算机, 我们推算出了相图的重量表达式。在 $x = 0$ — 0.85 范围内, 生长溶液组分遵循下列经验公式, 生长温度为 800°C 时:

$$W_1 = 48.1 - 43.1x - 2.5x^2, \quad (1)$$

$$W_2 = 1.5x + 3.5x^2 + 3.7 \times 10^{-4}x e^{11x}. \quad (2)$$

生长温度为 780°C 时:

$$W_1 = 38.6 - 34.6x - 2.0x^2, \quad (3)$$

$$W_2 = 1.6x + 2.46x^2 + 4.2 \times 10^{-4}x e^{11x}. \quad (4)$$

式中 W_1 和 W_2 分别为配制生长溶液时往 1 克 Ga 中加入的 GaAs 和 Al 的重量, 单位为毫克。 x 为用该溶液生长出的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 固相中 AlAs 的克分子浓度。

2. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率

我们测定了 850、830、800^[6] 和 780°C 下平衡冷却式生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率同 x 值的关系, 实验结果如图 1、图 2 所示。由图中可以看出, 生长速率不但依赖于生长温度, 还依赖于 x 值。生长速率随着 x 值的增加而下降, 特别是在 $x = 0$ — 0.3 范围内, 生长速率的变化十分迅速, 但在其它范围内, 生长速率的变化比较缓慢。还可以看出, 采用低的生长温度能够降低生长速率, 利用这一性质控制生长层的厚度, 可以生长出很薄的

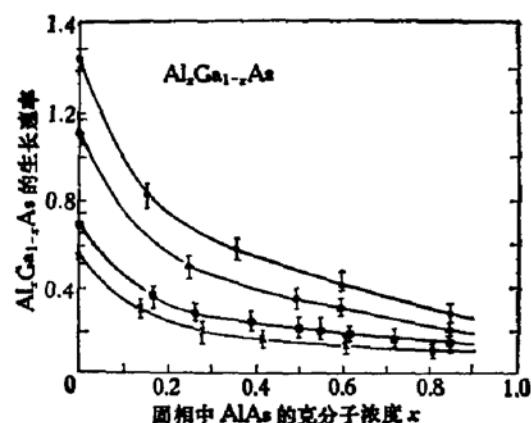


图 1 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率同 x 值的关系
生长温度

● 850°C ▲ 830°C ■ 800°C × 780°C

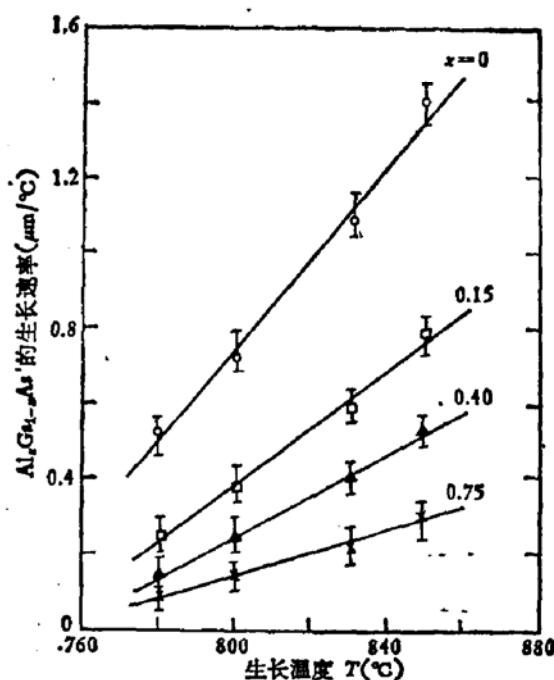


图 2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率与生长温度的关系

外延层。

3. 掺杂特性

众所周知, Te、Sn 和 Ge、Si、Zn、Mg 分别为液相外延生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 n 型和 p 型掺杂剂^[7-9]。Zn 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的分凝系数大, 受主能级的电离能与 x 值无关^[10], 即使 x 值很高时, 仍能获得高的载流子浓度。然而 Zn 的蒸气压高, 扩散系数大, x 值高时更为严重, 因而难于控制掺杂浓度, 外延的重复性差。为此, 有必要研究别的掺杂剂。Mg 是一种很有希望的 p 型掺杂剂, 它十分活泼, 易于氧化, 能吸收外延系统氢气氛中的氧, 从而改进外延片的表面形貌, 降低外延层的缺陷密度, 还能改善双异质结激光二极管的寿命^[11]。

图 3 示出了掺 Mg 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的室温空穴浓度同 x 值的关系, 同时还示出了掺 Ge 样品的实验结果。所有样品都是在 780℃下制备的。溶液中 Mg 和 Ge 的克分子浓度分别为 $x_{\text{Mg}}^1 = 1.30 \times 10^{-3}$ 和 $x_{\text{Ge}}^1 = 2.15 \times 10^{-2}$ 。尽管每种杂质在溶液中的克分子浓度是固定的, 但所生长出的固体中室温下的载流子浓度随着 x 值的增加而指数地下降。还可看出, Ge 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的分凝系数比 Mg 的分凝系数小得多。掺 Ge 样品的空穴浓度随 x 值的变化也要快得多。

图 4 示出了一些文献^[2,12-14] 和本研究测得的 GaAs 中 Mg 的分凝系数同生长温度的关系, 可以看出, Mg 的分凝系数具有随生长温度的升高而下降的趋势。这些研究结果表明, Mg 是 GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中一种十分合适的 p 型掺杂剂, 特别是较低温度下生长高 x 值样品时更是如此。

掺 Te 和 Sn 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层的电子浓度随 x 值的变化如图 5 所示。应当着重指出, 掺 Te 样品的室温电子浓度随 x 值的变化有两种方式: 在 $x = 0-0.45$ 范围内, 电子

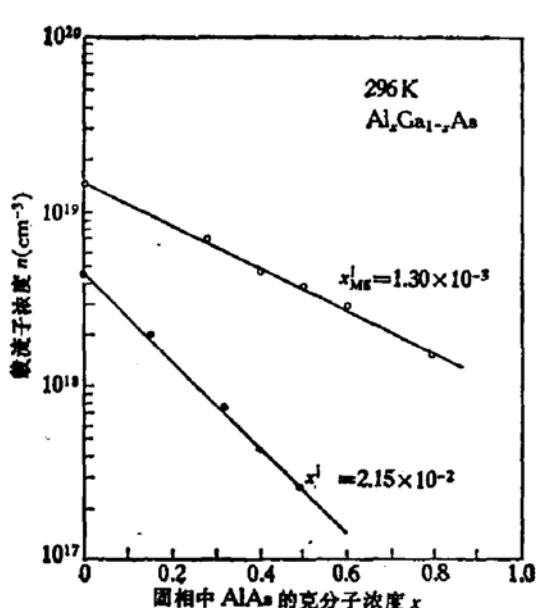


图 3 室温下掺 Mg 和掺 Ge 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的载流子浓度同 x 值的关系

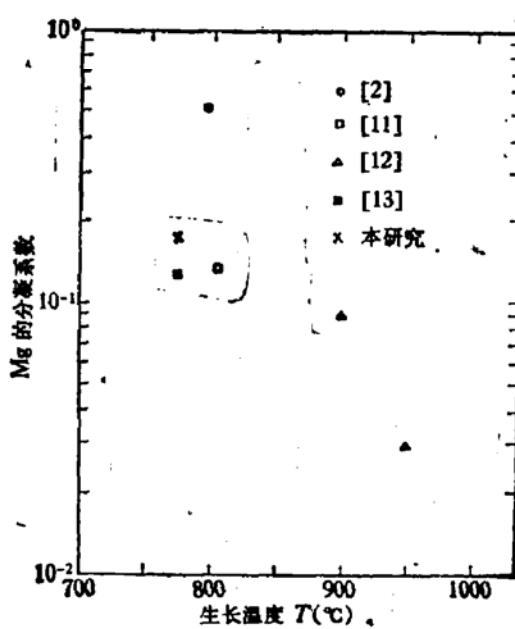


图 4 Mg 在 GaAs 中的分凝系数同生长温度的关系

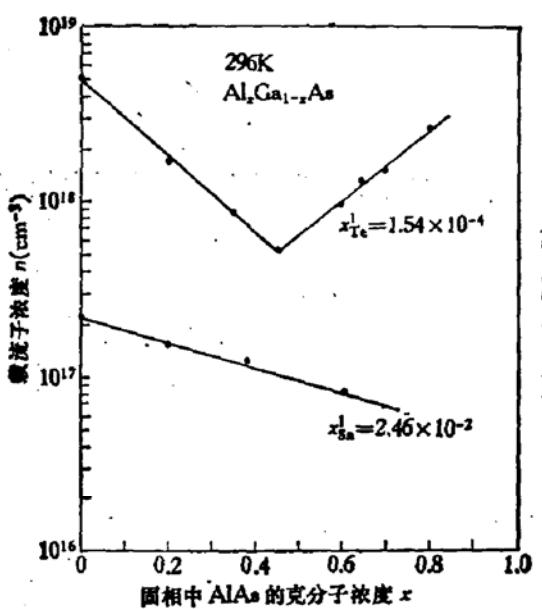


图5 室温下掺 Te 和掺 Sn 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的载流子浓度同 x 值的关系

浓度随 x 值增加而下降,而在其它范围内,电子浓度随 x 而增加。室温下 Te 在 GaAs 中的电离能为 $5.8\text{meV}^{[15]}$,而在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中,其电离能与 x 值有关, x 值较小的直接带材料中,Te 的电离能较小;而在发生直接带-间接带转变的组分附近,电离能突然变大^[7]。Te 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的电离能还依赖于样品中的杂质浓度。当生长溶液中 Te 的克分子浓度一定时(这里 $x_{\text{Te}}^1 = 1.54 \times 10^{-4}$),其电子浓度在直接带-间接带的转换点附近有一最小值。这表明 Te 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的掺杂特性与电学行为比别的杂质复杂得多。

图5中还示出了掺 Sn 样品的结果,尽管生长溶液中 Sn 的克分子浓度很高($x_{\text{Sn}}^1 = 2.46 \times 10^{-2}$),仍然难于获得高的掺杂浓度。要想获得高的载流子浓度,必须加大 x_{Sn}^1 ,以至 Sn 变成 Al-Ga-As-Sn 四元溶液中的主要成分了。因此,对于可见光激光器的高 x 值 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 限制层来说,不宜用 Sn 作 n 型掺杂剂。相比之下,Te 的分凝系数大,能获得高的掺杂浓度。

四、结语

我们较全面地研究了 $x = 0-0.85$ 范围内 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长特性和掺杂特性。给出了 800°C 和 780°C 下液相外延生长溶液组分的经验表达式。这为生长各种 x 值的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 外延层提供了十分方便的组分计算方法。我们测定了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率同生长温度、 x 值的依赖关系,这为光电器件的设计与制造提供了可靠的依据。尽管以前曾报道过一些杂质在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的掺杂特性,但有关 Mg 的掺杂特性的报道不多。有些只研究 x 值较小时的情形。我们研究了 $x = 0-0.85$ 这样大范围内 Mg、Ge 和 Te、Sn 的掺杂特性。当 x 值高时,采用 Ge 和 Sn 作掺杂剂,难于获得高的载流子浓度。而以 Mg 和 Te 分别作 p 型和 n 型掺杂剂时,即使 x 值高,仍能获得高的载流子浓度。对于制造具有高 x 值 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的可见光激光器或其它光电器件来说,这是非常重要的。还讨论了直接带-间接带转换点附近掺 Te 样品的电子浓度的行为,预计这一行为与 Te 在

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的杂质电离能的性质有关。

本研究曾得到難波進教授、豊田浩一主任的热情指导，实验中三原勝和増田聰先生曾给予帮助，鞠静丽、陈琼和潘贵生曾在液相外延和计算机程序设计方面大力协助，在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] T. Kajimura, T. Ohtoshi, T. Kawano, Y. Sasaki and N. Chinone, Fourth International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, p. 136, Tokyo, 1983.
- [2] T. Ineguchi, S. Yano, T. Hijikata and T. Wada, Fourth International Conference on Integrated Optics and Optical Communication, P. 134, Tokyo, 1983.
- [3] A. Doi, T. Asano and M. Migitaka, *J. Appl. Phys.*, **47**, 1589 (1976).
- [4] K. Saito and R. Ito, *IEEE J. Quant. Elect.*, **QE-16**, 205 (1980).
- [5] M. B. Panish and I. Hayashi, "Applied Solid State Science" (R. Wolfe ed.) **4**, 235, Academic Press, New York, 1974.
- [6] 余金中, 鞠静丽, 陈琼, 第二届全国半导体化合物材料、微波器件、光电器件学术会议论文集, p. 92—94, 1982.
- [7] J. A. Spring Thorpe, F. D. King and A. Jbecke, *J. Electron. Mat.*, **4**, 101 (1975).
- [8] S. Mukai, Y. Nakita and S. Gonda, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1304 (1979).
- [9] G. Vassilieff and B. Jsaint-Cring, *J. Appl. Phys.*, **54**, 4581 (1983).
- [10] Zh. Alferov, D. Z. Garbuzov, J. I. Kolyshkin, O. A. Ninua and V. G. Torfin, *Sov. Phys. Semicond.*, **5**, 1232 (1972).
- [11] K. Shima, K. Hunaitu, K. Wakao, N. Takagi, H. Tabuchi and M. Takusagawa, Proceeding of the 14 Conference (1982 International) on Solid State Devices, P. 321—324, Tokyo, 1982.
- [12] T. Fukui, K. Wakita, Y. Horikoshi and Y. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2005 (1976).
- [13] H. Kressel and F. E. Hawrylo, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1865 (1970).
- [14] D. J. Ashem, P. J. Deam, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin and A. M. White, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 1041 (1975).
- [15] H. C. Casey, Jr., and M. B. Panish, "Heterostructure Lasers," Part A, Academic Press, New York, 1978, p. 199.

Growth and Doping Characteristics of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Grown by LPE at 780°C

Yu Jinzhong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

S. Iwai and Y. Aoyagi

(Institute of Physical and Chemical Research, Japan)

Abstract

The growth and doping characteristics of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by liquid phase epitaxy (LPE) at 780°C are investigated. The empirical formulae of the growth melt components for various x values are given. The growth rate and the carrier concentration of Mg, Ge, Te, Sn doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ with different x values are presented.