

In_{1-x}Ga_xAs 液相外延片组分一致性的控制方法

彭少近 卢文宏 郑国光

(中国科学院半导体研究所)

1984年7月12日收到

用电子探针微区分析和阴极荧光研究了 LPE 生长 In_{1-x}Ga_xAs($x \sim 0.47$) 时用逐次降低生长起始温度 T_s 的方法生长的外延片。结果表明, 采用这种方法可以多次使用生长溶液, 得到组分一致性比较好的 In_{1-x}Ga_xAs($x \sim 0.47$) 外延片。

一、引言

自 Sankaram 等人^[1]首次报道用 LPE 方法在 InP 衬底上成功地生长出晶格匹配的 In_{0.53}Ga_{0.47}As 固溶体以后, 已有很多工作者竞相研究 In_{1-x}Ga_xAs/InP($x \sim 0.47$) 异质结^[2-4], 并在长波光通讯、光阴极、微波器件等领域展现了很好的前景。但是, 用 LPE 方法生长 In_{1-x}Ga_xAs 时, 只要生长溶液中组分 (x_{Ga}^l 、 x_{As}^l) 稍有偏离: 如 1% 的变化, 对 x 值及与 InP 衬底晶格匹配就有很大影响。 x 值变化 2%—2.5%, 晶格失配率从 10^{-4} 数量级变至 10^{-3} 数量级^[5]。当然, 配一次生长溶液只生长一次外延片, 只要精确称量各元素, 各片的组分一致性是较好的。但是每生长一次称一次溶液配料, 既繁杂又浪费高纯的源材料。为此, 我们提出了采用逐次降低生长起始温度 T_s 的方法。在水平炉石墨滑动舟 LPE 系统上, 配一次生长溶液, 多次重复使用, 得到了组分一致性好的 In_{0.53}Ga_{0.47}As 外延片。这对生长较厚层样品如光阴极、光电探测器、物理测量样品和高纯外延片都很有意义。

二、实验方法

系统 石墨滑动舟全硬接的 LPE 系统。外延炉是三端控制的水平炉, 恒温区为 20 cm(±0.5°C) In-Ga-As 溶液量为 3 克。液线温度 T_c ≈ 650°C^[6] 近平衡降温速率 ≈ 0.16°C/ 分^[7]。

实验设想 我们提出的逐次降低生长起始温度 T_s 生长方法是基于如下事实: 随着生长次数增加, In-Ga-As 溶液中的 Ga、As 元素显著减少, 这相当于 In-Ga-As 生长溶液的液线温度 T_c 在不断下降。如果相应地逐次降低生长起始温度 T_s, 保证 T_s-T_c ≈ 常数, 就能实现在每次与衬底接触时溶液中与生长交界面处建立的浓度梯度每次都接近常数, 这样逐次生长出来的外延片组分值 x (~0.47) 一致性好。具体生长方法是, 通过测量前一次生长的外延层的厚度, 推算出溶液中 Ga、As 元素的损失量(生长溶液中 In 的

损失是微乎其微的)。这里有一个前提,就是在生长期或生长溶液在一定温度(一般700℃—720℃)和H₂气氛下处理期间, Ga、As元素是否存在严重挥发的问题。我们的以及其他工作者^[8]的工作都表明,在上述温区内H₂气氛下处理几十小时,生长溶液的组分不存在产生对生长外延片组分有影响的挥发。这就保证了Ga、As元素的损失完全是进入外延层形成In_{1-x}Ga_xAs所造成的损失。有了Ga、As的损失量(仅用简单的重量百分比计算)就可以根据图1所示的生长溶液组分x_{Ga}^t、x_{As}^t与液线温度T_l的关系来确定下次生长外延片时的起始温度T_g,然后再按通常的生长过程生长。

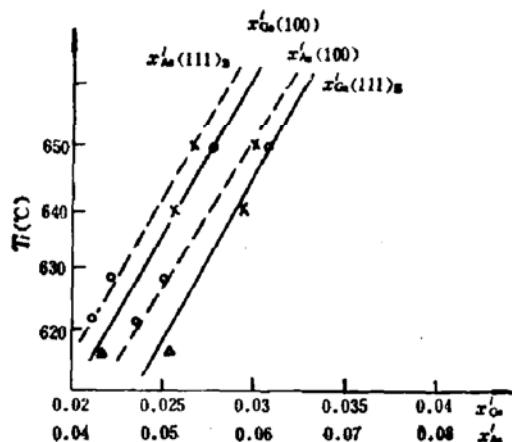


图1 In-Ga-As 溶液中溶液组分 x_{Ga}^t 、 x_{As}^t 与液线温度 T_l 的关系
 ▲ × ● InP(111)B Ref.[9][10][10]
 ○ □ + InP(100)Ref.[11][12][13]

三、实验结果与讨论

为了比较,图2给出了生长起始温度T_g恒定时,配一次生长溶液(溶液量3克)多次

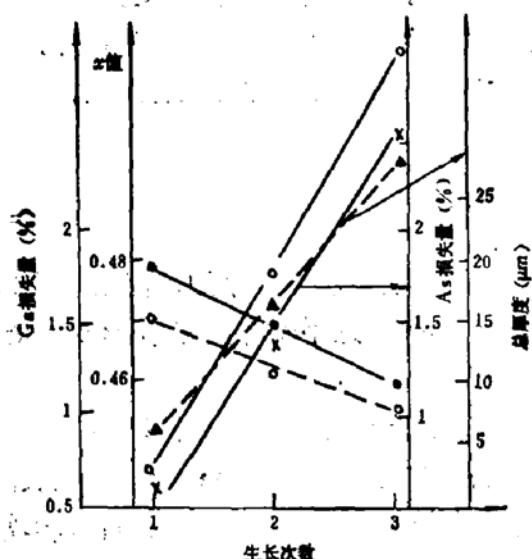


图2 T_g恒定时生长的In_{1-x}Ga_xAs外延层中x值及溶液中元素损失量与生长次数的关系
 ○、×、▲、● T_g648℃, 衬底 InP(100)
 □ T_g619℃, 衬底 InP(111)B

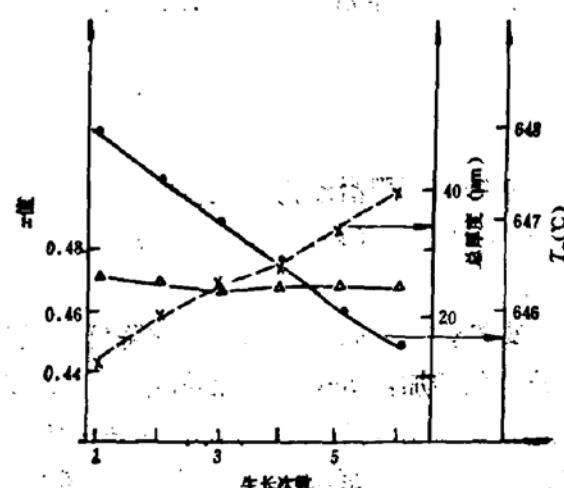


图3 逐次降T_g法, 外延层中x值和总厚度与生长次数的关系

生长 $In_{1-x}Ga_xAs$ 外延片的情况。从图 2 中看出, 仅外延生长三次, 总厚度约 $40\mu m$ 。生长溶液中 Ga、As 元素损失量是相当严重的。因此, 生长出的外延片组分 x 值的不一致性也是相当严重的。

如果用逐次降低 T_g 的方法, 同样也存在溶液中 Ga、As 元素随着外延层总厚度增加而严重损失的问题。但是组分一致性要好得多。图 3 是配一次生长溶液, 用逐次降低 T_g 的方法保持组分一致性, 以及 T_g 和总厚度随生长次数变化的结果。

由图 3 看出, 在六次外延生长中外延片总厚度约 $40\mu m$, T_g 降低了 5 次, 6 片 $In_{1-x}Ga_xAs$ 外延片 x 值一致性很好。

图 4 是配一次生长溶液用逐次降低 T_g 法生长了 15 片 $In_{1-x}Ga_xAs$ 外延片。图 3 三种不同掺杂, 不同型号的 InP(100) 衬底。总厚度 $> 70\mu m$, x 值变化约 2%。

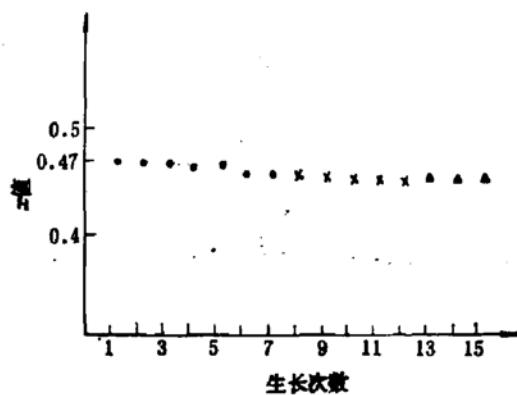


图 4 用逐次降低 T_g 法多次生长的外延片其组分 x 值与生长次数的关系

- 1—7 Fe-InP(100) 衬底
- × 8—12 Sn-InP(100) 衬底
- ▲ 13—15 Zn-InP(100) 衬底

为了证实逐次降低 T_g 法在 $In_{1-x}Ga_xAs$ ($x \approx 0.47$) LPE 中的可靠性, 用阴极荧光 (CL) 测量了这种方法生长的外延片。结果见表 1。

表 1 逐次降低 T_g 法生长 $In_{1-x}Ga_xAs$ 的 CL 特性

生长次数	x 值	荧光峰值波长 $\lambda_g(\mu m)$	半宽 FWHM (Å)	备注
1	0.472	1.530	420	x 值由 EPMA 测得
2	0.468	1.532	420	CL 特性测量条件:
3	0.467	1.520	454	探测器: PbS
4	0.47	1.529	439	单色仪: Hg, 狭缝 0.5mm
5	0.466—0.47	1.520	480	电子束加速电压: 15kV
6	0.47	1.520	454	样品冷却: LN ₂

由表 1 看出, x 值变化率 $\Delta x/x \approx 0.8\%$, 阴极荧光谱峰变化率 $\Delta \lambda_g/\lambda_g \approx 0.7\%$, 半宽变化率 $\Delta FWHM/FWHM \approx 10\%$ 。

表 2 是 T_g 恒定时生长的 $In_{1-x}Ga_xAs$ 外延片的光荧光 (PL) 及阴极荧光 (CL) 特性。从表 2 可看出 T_g 恒定时, 3 克生长溶液仅仅生长 3 次 (总外延层厚度 $40\mu m$), x 值的变化率 $\Delta x/x \approx 5\%$, 荧光峰值波长变化率 $\Delta \lambda_g/\lambda_g \approx 1.6\%$, 半宽变化率 $\Delta FWHM/FWHM$

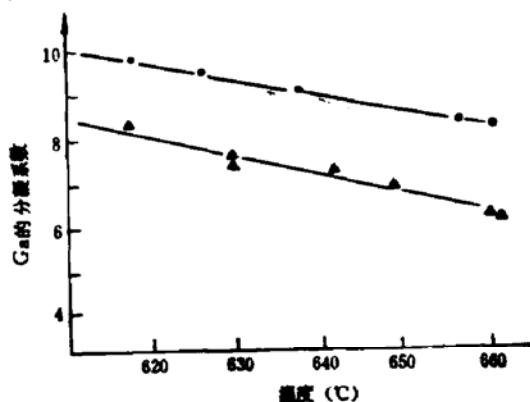
表 2 T_g 恒定时 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 外延片的 PL 及 CL 特性

生长次数	x 值	PL 特性 (77K)		CL 特性 (77K)		备注
		峰值波长 $\lambda_g(\mu\text{m})$	半宽 FWHM(Å)	峰值波长 $\lambda_g(\mu\text{m})$	半宽 FWHM(Å)	
1	0.48	1.537	390	1.542	424	组分值 x 由 EPMA 所测
2	0.47	1.521	508	1.526	545	
3	0.46	1.513	520	1.520	530	

$\approx 25\%$.

上述结果清楚表明,用逐次降低 T_g 法比不用此法生长的外延片组分值一致性及荧光特性都要好得多。半宽 FWHM 变化较小,也说明每次生长出的 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 外延片沿生长方向均匀性也比较好^[14]。

逐次降低 T_g 法之所以能实现配一次生长溶液多次重复使用,并得到组分一致性好的 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}(x \sim 0.47)$ 的外延片,可以解释为: In-Ga-As 溶液在生长一次外延片后,其液线温度 T_1 下降一次,亦即 In、Ga、As 各元素在溶液中的浓度 x_{In}^1 、 x_{Ga}^1 、 x_{As}^1 相应降低,而各元素的分配系数 k 随温度降低而升高。以 Ga 元素为例,要得到 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 外延层中 Ga 组分的浓度 x_{Ga}^* 基本不变,就要求 $x_{\text{Ga}}^* = k_{\text{Ga}} \cdot x_{\text{Ga}}^1 \approx \text{常数}$ 。这个条件用逐次降低 T_g 法是可以实现的。

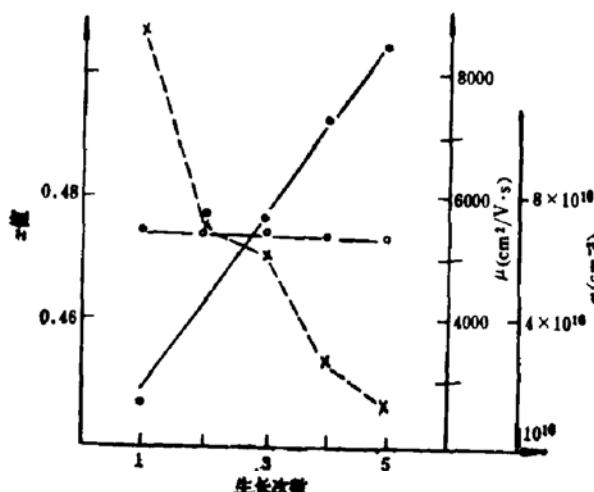
图 5 Ga 的分配系数与温度的关系^[15]

● InP(100) ▲ InP(111)B.

根据图 1 和图 5,可以计算出液线温度 T_1 降低 1℃, x_{Ga}^1 下降的百分比与 T_g 降低 1℃ 时 k_{Ga} 上升的百分比差不多。两者均在 0.6% 左右。用降低 T_g 法生长 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 的初始溶液, $k_{\text{Ga}}(T_{g_1}) \cdot x_{\text{Ga}}^1(T_1) \approx k_{\text{Ga}}(T_{g_2}) \cdot x_{\text{Ga}}^1(T_{g_1}) \approx \dots \text{常数} (T_{g_1} > T_{g_2} > T_{g_3} \dots, T_{g_1} > T_{g_2} \dots)$ 。这样生长出的 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 外延片的 x 值比较一致。

四、结 论

1. 从图 6 中可看出用逐次降低生长起始温度 T_g 的方法, LPE 生长出的 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 固溶体的组分 x 值一致性好,而其电子迁移率 μ 随着生长次数的增加而提高,电子浓度 n 随着生长次数的增加而降低。

图6 降 T_g 法生长 $In_{1-x}Ga_xAs$ 其特性与生长次数的关系

● μ × n ○ x 值

2. 用逐次降低 T_g 法可以实现配一次生长溶液多次重复使用, 节约了原材料, 减少了沾污, 简化了生长工艺。

本工作得到 102 组及许继宗等同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] R. Sankaran, R. L. Moon and G. A. Antypas, *J. Crystal Growth*, **33**, 271 (1976).
- [2] Ernesto H. Perea and Clifton G. Fonstad, *J. Appl. Phys.*, **51**, 331 (1980).
- [3] Shigehisa Arai, Yasuharu Suematsu and Yoshio Itaya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 709 (1979).
- [4] L. W. Cook, M. M. Tashima and G. E. Stillman, *J. Electronic Materials*, **10**, 119 (1981).
- [5] 彭少近, 卢文宏, 仪表材料, **14**, 8(1983).
- [6] Kazuo Nakajima, Satoshi Komiya, Kenzo Akita, Toyoshi Yamaoka and Osamu Ryuzan, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1568 (1980).
- [7] 彭少近, 卢文宏, 全国第三届发光会议文集, **2**, 16(1983).
- [8] L. W. Cook, M. M. Tashima, N. Tabatabaie, T. S. Low and G. E. Stillman, *J. Crystal. Growth*, **56**, 475 (1982).
- [9] T. P. Peasall and R. W. Hopson, *J. Appl. Phys.*, **48**, 440 (1977).
- [10] Kazuo Nakajima, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5944 (1978).
- [11] T. P. Peasall, R. Bisaro, R. Ansel and P. Merenda, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 497 (1978).
- [12] L. W. Cook, M. M. Tashima, N. Tabatabaie, T. S. Low and G. E. Stillman, *J. Crystal Growth*, **56**, 475 (1982).
- [13] K. Nakajima, T. Tanahashi, K. Akita and T. Yamaoka, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4975 (1979).
- [14] Akira Suzuki, Hakaru Kyuragi, Shigeo Matsumura and Hiroyuki Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L207(1980).
- [15] T. P. Peasall, Gallium Arsenide and Related Compounds, 1978 (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 43) p. 94.
- [16] G. G. Baumann, K. W. Benz and M. H. Pilkuhn, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1232(1976).

A Control Technology of Compositional Repeatability for the Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ Epilayers by LPE

Peng Shaojin, Lu Wenhung and Zheng Guoxian

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x \approx 0.47$) epilayers grown by LPE with gradual deduction in the starting growth temperature T_s , have been investigated by use of Electron Probe Micro Zone Analysis and Cathodoluminescence. The results show that with this method the growth solution can be used many a time repeatedly, and that epilayers with good repeatability can be obtained.