

GaInAsP/InP 异质结液相外延层 晶格匹配的研究*

杨 易 邬祥生 李润身 谭儒环 李允平 水海龙

(中国科学院上海冶金研究所)

(一) 引言

$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 四元合金材料在很宽的组分变化范围内 ($0 < x \leq 0.475, 0 < y \leq 1$) 都能与 InP 材料晶格匹配^[1]。其相应的带隙发射波长为 $0.92-1.65\mu m$ ，可用于制作长波长激光、发光器件、光电探测器和新型光阴极等^[2-4]。为了得到带隙波长确定和晶格与 InP 匹配的 $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 合金材料，文献 [5] 进行了全面研究，但他们没有报道用二相法研究的详细情况。文献 [6] 虽报道了用二相等温生长法能得到无组分梯度的外延层，但没有给出实验结果。本文较系统地研究了二相法生长对晶格失配、组分梯度的影响；并计算了生长界面应力和生长温度下的晶格失配。

(二) 实验

1. 样品制备 样品 GaInAsP/InP 单层或多层结构是在 YW-1 型液相外延炉中，用水平滑动的多孔石墨舟，钨管纯化氢的保护下，采用二相法，温度从 $670-610^\circ C$ ，在 (100) 晶向 InP 衬底上生长成的^[7]。图 1 是多层结构外延片的 (110) 解理面扫描电子显微镜照片。

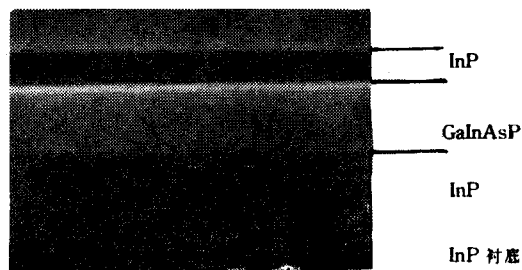


图 1 解理面扫描电镜照片 5000 \times

* 1983年7月25日收到，1984年8月20日修改定稿。

2. 晶格失配测量 晶格失配是用 X 射线双晶衍射仪测量的。入射 X 射线束为 $\text{CuK}\alpha$ ，第一、第二晶体均以(004)为反射面， $[n, -n]$ 平行放置。根据测得的回摆曲线，由公式 $\frac{\Delta a}{a} = -\Delta\theta \cot\theta_b^{[8]}$ 即可算出晶格失配。该法可同时测量多层外延片各层的失配。

测量外延层的总厚度视入射 X 射线束的强弱而定，一般可达 $10\mu\text{m}$ 左右。

3. 带隙波长测量 用双光束分光光度计测量外延片的透射曲线。以透射率从零逐渐增加到最大的一半所对应的波长作为四元层的本征吸收边，即为带隙波长 λ_g ，由 $E_g = \frac{hc}{\lambda_g}$ 可算得带隙能量^[9]。

(三) 结果和讨论

1. 生长工艺对晶格失配的影响

(1) 降温速率对晶格失配的影响 用二相法液相外延时，降温速率小于 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，直至不降温生长的四元层，用双晶衍射仪测得的回摆曲线的外延峰都陡峭。如图 2(a) 最下一条曲线所示。这说明晶格常数单一，四元层组分无明显梯度。图 2(a) 是以 $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率生成四元层的回摆曲线。若以 $0.9^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率生长四元层，其回摆曲线则呈马鞍形，那是多个衍射峰的迭加，如图 2(b) 最下一条曲线所示。这说明四元外延层组分有梯度。图 2(b) 是以 $0.91^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率生长的四元层的回摆曲线。把上述四元外延层样品逐次腐蚀减薄便得到如图 2 所示的一系列回摆曲线。图 2(a) 表示把样品从原厚 $1.75\mu\text{m}$ 腐蚀减薄到 $0.3\mu\text{m}$ 时峰位和峰形基本不变。而图 2(b) 则表示把样品从原厚 $2.45\mu\text{m}$ 腐蚀减薄到 $0.6\mu\text{m}$ 时，Q 峰峰形随着外延层的减薄自右向左逐渐变窄，而外延层衍

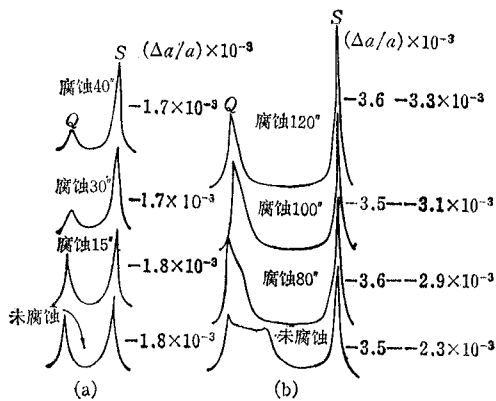


图 2 样品逐次腐蚀后的回摆曲线

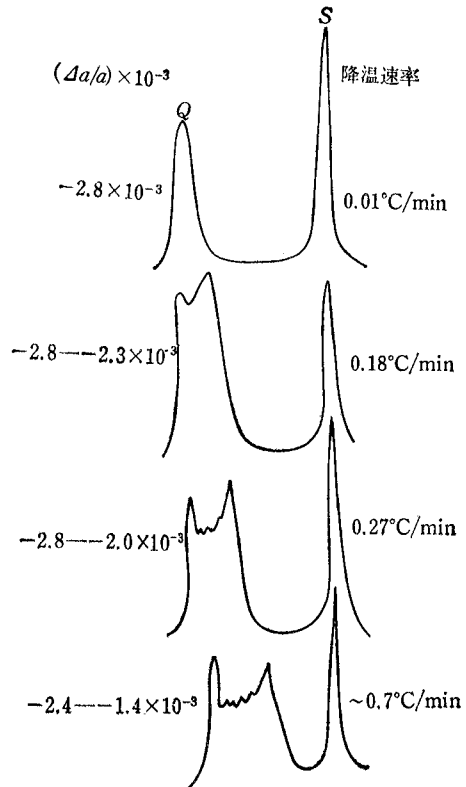


图 3 不同降温速率的回摆曲线
($x_{\text{Ga}}^{\text{I}} = 1.03\%$ $x_{\text{As}}^{\text{I}} = 4.61\%$)

射峰的左侧不变,这说明左侧对应于靠近界面的外延层,是降温一开始就生长的,生长时温度较高;而外延层衍射峰的右侧对应于表面附近的外延层,是最后生长的,生长时温度较低。所以,在腐蚀减薄时,右侧首先被去除,以致最后成为锐峰,这说明外延层的宽衍射峰是由不同层次的、晶格常数不同的材料的衍射峰迭加而成的,表明外延层的组分沿生长方向是逐渐变化的。

为了进一步说明以上规律,用相同液相组分,不同降温速率生长一组样品,测得回摆曲线如图 3 所示。从图可见,随着降温速率的增大,外延层的衍射峰自左向右逐渐变宽。左侧不变,因为左侧是起始生长部分。这与上述规律是一致的。快速降温法生长造成的组分梯度,使晶格失配也产生梯度。当失配量为负值时,接近外延层表面部分的失配量(绝对值)将逐渐减少。所以,我们得到波长在 $1.3\mu\text{m}$ 附近,即使失配量大到 -0.4% ,也能得到良好的表面形貌,不存在表面严重沾 In 问题。文献[10]报道了当 $\frac{\Delta a}{a}=0.09\%$ 时,生长的表面粗糙,存在严重沾 In 问题。这说明室温下有一定负失配(视组分梯度大小而定)对获得良好的外延表面是有利的。

用二相慢降温(降温速率小于 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$) 生长,可以认为相当于二相法和步冷法的结合。因为溶液上盖以 InP 小片相当二相法,但生长时,几乎保持温度恒定,控制 $5-10^\circ\text{C}$ 的过冷度,故又有步冷法的特点。此法生长的外延层不像一般的二相法那样组分有较大梯度,而像步冷法那样组分比较单一^[5]。但是它又不如步冷法那样容易生长厚层,而像二相法那样有利于控制薄层的生长。

(2) 生长温度对晶格失配的影响 用步冷法生长的外延层,晶格常数和带隙波长几乎与过冷度无关,但是依赖于实际生长温度^[5]。我们用二相降温法也得到类似结果。用相同组分,不同起始生长温度生长样品,得到如图 4 所示的结果。由图可见,随着起始生长温度的提高,四元层晶格常数逐渐减小的规律与上节所述是一致的。

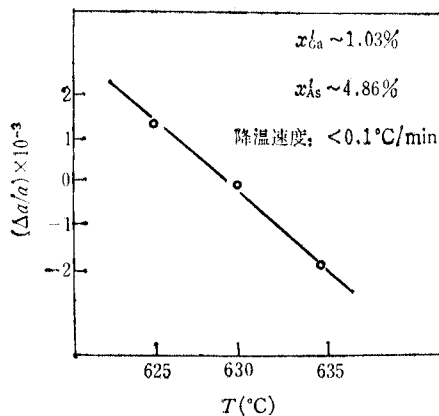


图 4 生长温度对晶格失配的影响

(3) 溶液组分对晶格失配的影响 改变四元溶液中的 Ga 组分(或 As 组分)生长不同的样品。对样品作 X 光双衍射测量,并画出图 5、图 6。由图可以看出,晶格失配度和带隙能量随生长溶液中 Ga 组分(或 As 组分)变化的关系与其他一些作者用其他方法

获得的结果是一致的。

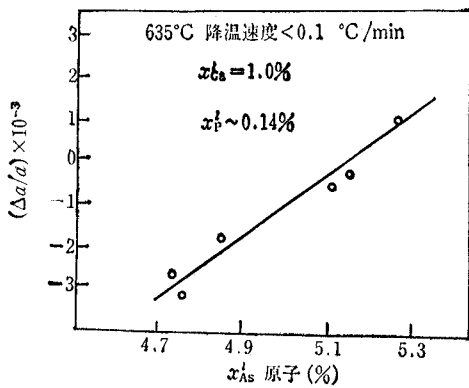


图5 溶液中 As 组分对晶格失配的影响

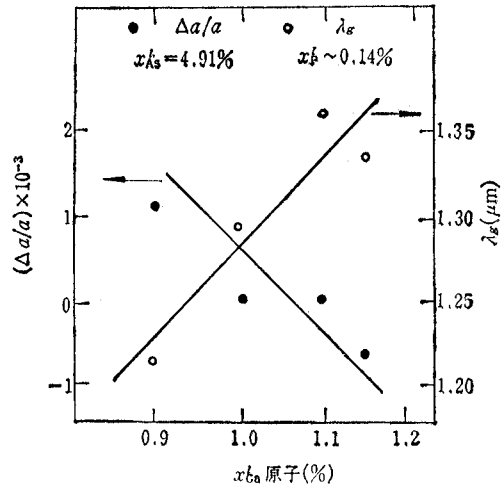


图6 溶液中 Ga 组分对晶格失配、带隙波长的影响

2. 生长界面应力

衬底与生长层之间组分不同,杂质类型或浓度不同都将造成一定的晶格失配,界面上将产生失配应力,使晶体发生形变,就有可能在界面产生失配位错。文献[11]报道了厚为 $0.4\mu\text{m}$ 、晶格失配在 $(-5-+5)\times 10^{-3}$ 之间的 GaInAsP 外延层样品,用 X 射线透射观察形貌,没有发现失配位错。但当晶格失配大于 5×10^{-3} 时,就发现有失配位错。若生长界面不产生失配位错,则可认为发生的形变为弹性形变,界面应力为弹性应力。弹性应力的大小可用公式 $\sigma = [E/(1-\nu)] \frac{\Delta a}{a}$ 计算^[12],其中 E 为杨氏模量, ν 为泊松比,并取 $E/(1-\nu) = 1\times 10^{12}\text{dyn/cm}^2$ 。若取不产生失配位错的失配量 5×10^{-3} 代入上式,得 $\sigma = 5\times 10^9\text{dyn/cm}^2$ 。一般来说,适合制作器件的四元外延层,必须是生长界面无失配位错的,故晶格失配都小于 5×10^{-3} ,因此,界面失配应力都小于 $5\times 10^9\text{dyn/cm}^2$ 。

3. 生长温度下的晶格失配

由于 InP 衬底和 GaInAsP 四元合金的热膨胀系数不同,所以在不同温度下,四元合金和 InP 衬底的晶格失配度是不同的。通常,在室温下测试材料的晶格失配,所得结果与生长温度下的失配是不同的。而实际生长界面的优劣,取决于生长时的情况,受生长温度下晶格失配的影响,因此,确知生长温度下的晶格失配是必要的。由于四元合金的热膨胀系数大于 InP 的热膨胀系数,所以晶格失配随温度增高而增大。为要确定合适的组分条件,可利用 Vegard 定律导出室温和生长温度下的四元合金晶格常数与组分 (x, y) 的关系,并得计算方程:

$$a(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}) = 5.8699 - 0.4191x + 0.1885y + 0.0141xy$$

(室温 20°C),

$$a(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}) = 5.8871 - 0.4163x + 0.1908y + 0.0151xy$$

(生长温度 640°C),

计算中所用的二元合金晶格常数和热膨胀系数来自文献[13]。而晶格失配方程为:

$$\frac{\Delta a}{a} = 0.0321y - 0.0714x + 0.0024xy \quad (\text{室温 } 20^\circ\text{C}),$$

$$\frac{\Delta a}{a} = 0.0324y - 0.0707x + 0.0025xy \quad (\text{生长温度 } 640^\circ\text{C}),$$

式中 a 为 InP 晶格常数, $\Delta a = a(\text{GaInAsP}) - a(\text{InP})$ 。若要室温和生长温度下的晶格失配都小, 则需使室温下为负失配, 生长温度下为正失配, 且二者绝对值相等, 即使上二式相等而符号相反。由此得 $x = \frac{y}{2.2031 - 0.0775y}$ 。图 7 为 x 与 y 的关系曲线。据此, 可算出对应于 x, y 的晶格失配。图 8 示出了晶格失配与 y 的关系, x, y 值满足以上关系时,

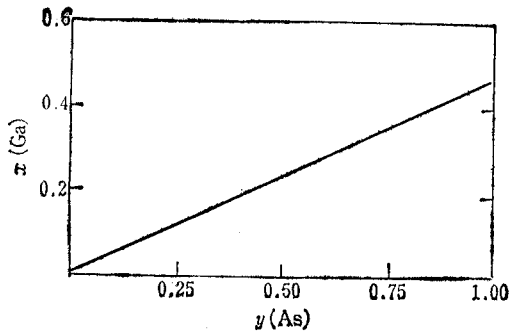


图 7 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 合金的组分 x, y 之间的关系

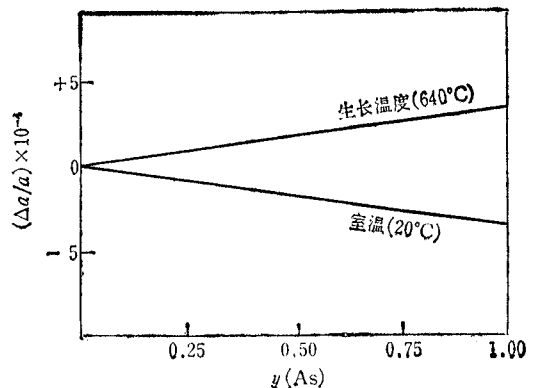


图 8 晶格失配与 y 的关系

最大晶格失配发生在 $y = 1$ 时的 GaInAs 三元合金; 室温下晶格失配为 -3.5×10^{-4} ; 生长温度下为 $+3.5 \times 10^{-4}$ 。在曲线上其他任意点, 晶格失配都小于上述值。

(四) 结束语

用 X 射线双晶衍射仪对液相外延片进行的测量表明, 可以通过调节组分, 变化生长温度和选择降温速率, 来得到晶格失配合适、组分均匀、界面失配应力小, 无失配位错的外延片。可以认为在室温下有一定负失配 ($> -7 \times 10^{-4}$) 的外延层, 有利于生长温度下的晶格匹配, 从而获得良好的生长表面。作者用根据上述研究结果生长的 GaInAsP/InP 双异质结外延片制得的 Burrus 型发光管, 发射波长为 $1.3 \mu\text{m}$, 在工作电流 100mA 下, 输出功率大于 1mW, 最大可达 2mW, 可望用于长波长光纤通信系统。

本项工作中杨林宝、江玲娣同志用光吸收法测试带隙波长, 唐圣明、林绥娟同志拍摄和提供样品的扫描电镜照片, 本室工艺组和测试组进行制管和测试, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. A. Pollack, R. E. Nahory, J. C. Dewinter and A. A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 314.
- [2] T. Yamamoto, K. Sakai and S. Akiba, *IEEE. J. of QE*, QE-15 (1979), 684.

- [3] K. Nishida, K. Taguchi and Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 251.
[4] W. A. Feibelman, *Appl. Opt.*, **16**(1977), 800.
[5] M. Feng, L. W. Cook, M. M. Tashima and G. E. Stillman, *J. Elect. Mater.*, **9**(1980), 241.
[6] V. G. Keramidis, S. Mahajan, H. Temkin and W. A. Bonner, Gallium Arsenide and Related Compounds, 1980 Inst. Phys. Conf. Ser. **56**, **2**, p. 95.
[7] 邬祥生, 杨 易, 李允平, 唐姝妹, 水海龙, 半导体学报, **3**(1982), 162.
[8] B. G. Cohen, *Solid-State Electronics*, **10**(1967), 33.
[9] 杨 易, 邬祥生, 杨林宝, 李允平, 科技通讯, **1**(1981), 26.
[10] M. Feng, M. M. Tashima, T. H. Windharn and G. E. Stillman, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 533.
[11] K. Oe, Y. Shinado and K. Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 962.
[12] J. Matsui, K. Onabe, T. Kamejima and I. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979), 664.
[13] Z. R. Zytkeiwicz, *Physica Status Solidi (A)*, **53**(1979), K165.

THE STUDY OF LATTICE MATCH IN GaInAsP/InP HETEROJUNCTION LPE LAYERS

Yang Yi, Wu Xiangsheng, Li Runshen, Tan Ruhuan, Li Yunping, Shui Hailong
(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

The effects of the growth conditions of two-phase solution liquid phase epitaxy (LPE) (i.e. growth temperature, cooling rates and solution composition) on lattice mismatch and bandgap wavelength in GaInAs/InP heterojunction LPE layers have been investigated by X-ray double-crystal diffractometry and double-beam spectrophotometer. The interface stress in the grown interface free of misfit dislocations and the lattice mismatch at growth temperature have been calculated.