

GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 异质结晶格匹配研究

郑 广 富

(永川光电研究所)

摘要: 本文报告 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结激光器制造中,用两种液相外延方法把三元系 Ga_{1-x}Al_xAs 变成四元系 Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y。用 X 射线衍射仪测试结果表明:最佳的 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 异质结晶格失配可减至 1×10^{-5} , 相应的失配应力为 1.4×10^7 达因/厘米²。用扫描电子显微镜显示结界面很平整。此法大大改善了异质结的制造质量,可望获得高效率长寿命的双异质结激光器。

Researches on GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y heterostructure lattice matching

Zheng Guangfu

(Yongchuan Opto-electronics Research Institute)

Abstract: Ternary Ga_{1-x}Al_xAs is changed into quaternary Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y compounds by two liquid phase epitaxial techniques in making GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs double-heterostructure lasers. The results measured by x-ray diffractometer show optimal GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y heterostructure lattice mismatching is decreased down to 1×10^{-5} , the relative mismatch stress is 1.4×10^7 dynes/cm². Observation with scanning electron microscope shows that the heterostructure interface is very flat. This method can significantly improve the heterostructure quality. Double heterostructure semiconductor lasers with efficient, long lifetime can be expected.

一、引言

半导体激光器的特性不仅依赖于异质结的禁带宽度差 ΔE_g 和折射率差 Δn , 而且跟异质结材料的晶格失配及生长质量密切相关。因为室温下 AlAs 和 GaAs 的晶格常数失配 $\frac{\Delta a}{a_0} = 1.6 \times 10^{-3}$ ^[1], 这个失配会在异质结界面产生大量缺陷和失配应力, 注入载流子有相当大部分在界面被复合, 这种复合不发光反而发热, 使辐射复合效率很低, 激光器的工

作寿命很短。对于波长为 1.3~1.4 微米的 InP-In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y 双异质结激光器系统, 界面晶格那怕失配很小, 也导致激光振荡难以实现。

为了获得晶格匹配的异质结, 我们研究了 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 系统, 用控制蒸气压温差法和均匀降温生长法液相外延了一系列样品, 晶格失配可降到 1×10^{-5} 。此法除了有应力补偿作用外, 还能降低激光阈值电流密度 J_{th} , 在 $y = 0.003 \sim 0.015$ 范围内,

收稿日期: 1981年1月20日。

J_{th} 约降低 25%。用 X 射线形貌照相观察四元系外延层，比三元系外延层的质量好得多，能明显地提高激光效率，并获得了长寿命的双异质结半导体激光器^[2]。

二、原 理

如图 1(a) 所示，构成 GaAs-GaAlAs 双异质结激光器的 GaAlAs 晶格常数 a_1 比 GaAs 的 a_0 要大。由于 a_1 和 a_0 不同，就出现不匹配的键，叫“悬浮键”，它形成刃型位错。这种失配位错在外延层中产生了内应力，如图 1(b) 中 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 层受压缩应力，GaAs 层及衬底受拉伸应力。如果外延片的长度为 L ，宽为 W ，如图 1(c) 所示， WL 结平面上层 GaAs 的格点数目为 WL/a_0^2 ，下层 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 则为 WL/a_1^2 ，这两种材料格点数目之差就是悬浮键数。每单位结面积悬浮键的数目是：

$$N_{ss} = \frac{1}{WL} \left[\frac{WL}{a_0^2} - \frac{WL}{a_1^2} \right] = \frac{a_1^2 - a_0^2}{a_0^2 a_1^2} \quad (1)$$

对于实际的 GaAs- $Ga_{1-x}Al_xAs$ 这种闪锌矿结构来说，由于取的原胞和布拉伐格子不同，计算(100)面时，则

$$N_{ss} = 4 \times \frac{a_1^2 - a_0^2}{a_1^2 a_0^2} \approx \frac{8\Delta a}{a^3} \quad (2)$$

式中 $\bar{a} = \frac{a_1 + a_0}{2}$ ， $\bar{a}^4 \approx a_1^2 a_0^2$ ， $\Delta a = a_1 - a_0$ 。计算(111)面时，则

$$N_{ss} \approx \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{\Delta a}{a^3} \quad (3)$$

这些悬浮键的数目就是最小界面缺陷数。生长时由于表面沾污，杂质沉积等，会引进更多的缺陷。单由这些晶格失配会使界面产生 10^9 达因/厘米² 以上的应力。

为了减少异质界面的这些缺陷，我们采用共价半径比砷(As)小得多的磷(P)加入 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 中，获得如图 1(d) 所示的晶格

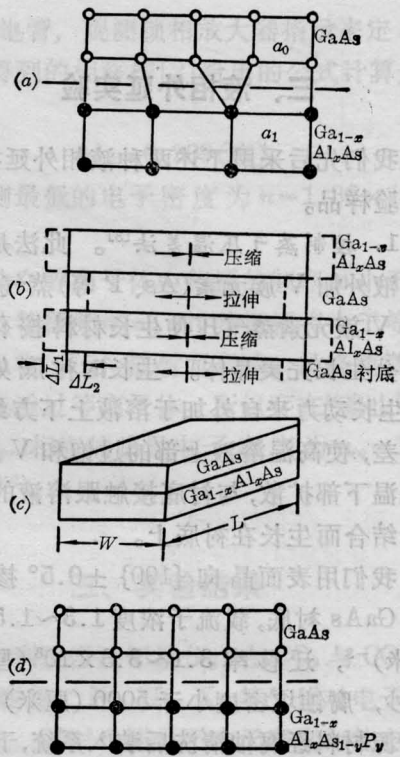


图 1 异质结构示意图

补偿，外延生长出晶格完全匹配的 GaAs- $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ 异质结，使异质界面的失配位错和失配应力大大减少。因为 P 和 As 是等电子性的，少量 P 替代 As 的位置，对电和光学特性都没有明显影响。这些异质结晶格失配与匹配的过程是：本来 GaAs-GaAlAs 的晶格常数在生长 GaAlAs 的温度 (825°C) 下跟 GaAs 几乎是完全匹配的，即 $\frac{\Delta a}{a_0} \approx 5 \times 10^{-5}$ ，但生长后冷却过程中，由于两种材料的热膨胀系数不同，结果晶格失配增大，材料产生形变。室温下 GaAlAs 外延层的晶格发生了弹性形变，片子被弯曲，显出曲率半径为 5~15 米的凸面。而 $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ 与 GaAs 在生长温度时晶格常数是不匹配的，也正是由于这两种材料的热膨胀系数不同，生长后冷却过程到达室温时，它们之间的晶格匹配却很好，这正是我们的目的。

三、液相外延实验

我们先后采用下述两种液相外延技术制作试验样品。

1. 控制蒸气压温差法^[3]。此法是给生长溶液外加 V 族元素(As、P 等)蒸气源, 由控制 V 族元素蒸气压使生长材料按化学计量组分生长完美晶体。生长时衬底处于恒温, 生长动力来自外加于溶液上下方约 10°C 的温差, 使高温溶液上部的过饱和 V 族元素向低温下部扩散, 与衬底接触跟溶液的 III 族元素结合而生长在衬底上。

我们用表面晶向 $\{100\} \pm 0.5^\circ$ 掺 Te 的 n 型 GaAs 衬底, 载流子浓度 $1.3 \sim 1.5 \times 10^{18}$ (厘米)⁻³, 迁移率 $3.1 \sim 3.3 \times 10^3$ (厘米)²/伏·秒, 腐蚀坑密度小于 5000 (厘米)⁻²。所有的源材料经腐蚀清洗后装入系统, 于 900°C 下熔混 4 小时后推出炉子冷却至 200°C 以下。GaAs 衬底及晶片经三次腐蚀清洗后用双蒸馏的甲醇脱水并浸泡保存。系统在流动的纯 H₂ 气氛保护下, 在充 N₂ 操作箱内把衬底和晶片装入舟内。密封系统抽空至 10⁻³ 托后通 H₂。石墨舟带有 $\phi 1$ 毫米的钨丝线圈, 如图 2 所示。当炉子升温到低于生长温度约 10°C 时, 钨丝加上 4.5 安的电流后, 源溶液上下方就有一个提供生长的动力。

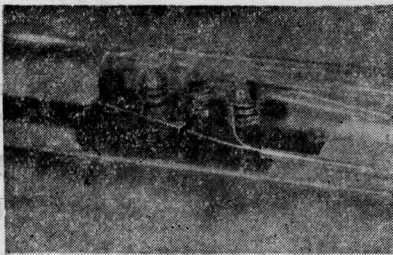


图 2 带钨丝加热线圈的石墨舟

2. 均匀冷却法。这是一种普遍使用的液相外延法。我们用表面晶向 $\{100\} \pm 5'$ 掺 Si 的 n 型 GaAs 衬底, 载流子浓度 $1.81 \sim$

4.56×10^{18} (厘米)⁻³, 迁移率 1570~2270 厘米²/伏·秒, 腐蚀坑密度小于 1000 (厘米)⁻²。Ga 溶液在生长系统于 950°C 下通 H₂ 烘烤脱氧 2 小时后, 把源材料放入 Ga 溶液内于 910°C 熔混 40 分钟, 自然冷却至 840°C 恒温, 然后再开始降温生长。

四、X 射线衍射法测晶格常数失配的实验

我们用下述两种方法分别测试了一系列样品的晶格失配。

1. X 射线双晶衍射法。用来测定 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 异质结样品的 X 射线双晶衍射光路如图 3 所示。对于晶格常数的相对测量, 使用 [+,-] 配置法。因为晶格常数 a 与晶面间距 d 有关系式:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

式中 h, k, l 是晶面指数。若用 a_1 和 d_1 , a_0 和 d_0 分别表示 GaAlAsP、GaAs 的晶格常数和晶面间距, 则晶格常数的相对变化有关系式:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (5)$$

图 4 归纳了测量结果的类型: (a) 摇摆曲线是双峰值时, 则晶格常数的相对变化为:

$$\frac{\Delta d}{d_0} \approx \frac{\Delta \theta_B}{\text{tg } \theta_B} \quad (6)$$

式中 $\Delta \theta_B$ 为外延层和衬底相应的面间距之差 Δd 产生的布拉格角差, θ_B 是 (0, 0, 4) 晶面的特征布拉格角 $\theta_B \approx 33.1^\circ$ 。(b) 摇摆曲线是 1 个对称峰值时, 则

$$\frac{\Delta d}{d_0} \leq \frac{\Delta \theta_{B_1}}{2 \text{tg } \theta_B} \quad (7)$$

式中 $\Delta \theta_{B_1}$ 是外延层与衬底的重合衍射峰半宽角。(c) 摇摆曲线是 1 个非对称峰值时, 就把它分解成两个对称峰值, 用 (6) 式就可算出晶格失配。(d) 晶格匹配很好的异质结, 用上述相对测定法是很不够的, 因而我们采用绝

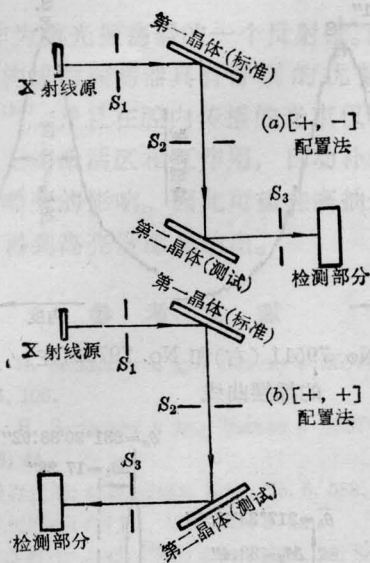


图3 X射线双晶衍射几何光路图

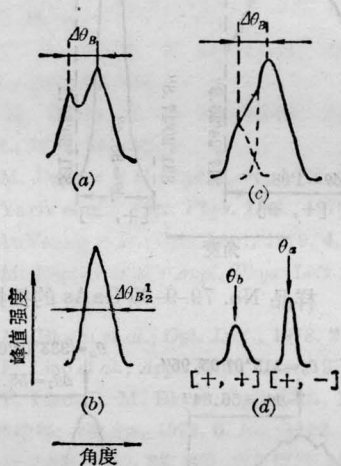


图4 X射线双晶衍射测试曲线类型

对测定法,即把图3(a)和(b)所示的[+, -]配置和[+, +]配置结合起来。由布拉格公式可知:

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (8)$$

式中 θ_B 为测出的布拉格角, n 通常取光谱峰值最强的第1次谐波。在我们的测试样品中,

$$\theta_B = \frac{1}{2} \{180^\circ - (\theta_a - \theta_b)\}.$$

λ 为X射线波长,而 $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.54051 \text{ \AA}$ 。选用(0, 0, 4)晶面,由(4)式得 $a = 4d$,再由(8)

式得:

$$a = \frac{2\lambda}{\sin \left\{ \frac{1}{2} [180 - (\theta_a - \theta_b)] \right\}} \quad (9)$$

式中 θ_a 和 θ_b 分别是一种材料在[+, -]配置和[+, +]配置时测得的峰值布拉格角,如图4(d)所示。通过这种绝对测定法用(9)式分别算出GaAs和 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 外延层的晶格常数 a_0 和 a_1 ,则异质结的晶格常数失配为:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \quad (10)$$

2. X射线单晶衍射法。用图5(a)所示的X射线光路系统。由相同密勒指数(h, k, l)晶面反射,以同一波长的X射线及相反入射方向(0° 和 180°)入射到外延层与衬底,测得的布拉格反射角差 $\Delta\omega$ 包括两个方面:(1)外延层与衬底对应的晶面间距之差 Δd 引起的布拉格角差

$$\Delta\theta_B = \frac{1}{2} (\Delta\omega^0 + \Delta\omega^{180}) \quad (11)$$

(2)外延层与衬底晶面的倾斜角

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2} (\Delta\omega^0 - \Delta\omega^{180}) \quad (12)$$

而由(8)式得:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \quad (\text{对 } n=1 \text{ 来说}),$$

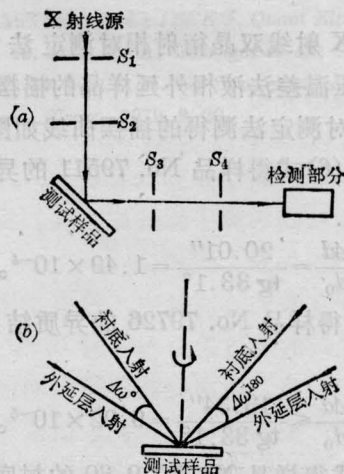


图5 X射线单晶衍射几何光路图

对此式两边微分,可导出:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = -\Delta\theta_B \cdot \text{ctg} \theta_B \quad (13)$$

由(11)和(13)式,得

$$\left| \frac{\Delta d}{d_0} \right| = \frac{1}{2} \frac{(\Delta\omega^0 + \Delta\omega^{180})}{\text{tg} \theta_B} \quad (14)$$

由(14)式便可知道晶面间距形变 $\frac{\Delta d}{d_0}$ 。

但用对称反射法只能测出垂直于生长表面的晶面位置之差,而只得 $\left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)_\perp$ 。

对于 GaAs-GaAlAs 或 GaAs-GaAlAsP 系统,实际的弛豫晶格常数需加以修正,即

$$\left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)_{\text{弛豫}} = \left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)_\perp \times \text{修正系数} \quad (15)$$

在(100)GaAs 衬底生长 GaAlAsP,由于磷的量极小,可近似看作 GaAlAs,因而修正系数取 0.525^[4]。

一般来说,外延层与衬底之间的形变可看作是弹性形变,其应力是弹性应力。则界面应力 σ 的大小为:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)_{\text{弛豫}} \quad (16)$$

式中杨氏模量 $E=1 \times 10^{12}$ 达因/厘米²,泊松比 $\nu=0.3$ 。单晶衍射测试法比双晶衍射法简单些,但测量精度只能达到 1×10^{-4} 。

五、实验结果与讨论

用 X 射线双晶衍射相对测定法测得控制蒸气压温差法液相外延样品的摇摆曲线如图 6,绝对测定法测得的摇摆曲线如图 7(a)、(b)。由(6)式得样品 No. 79511 的异质结晶格失配:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{20.01''}{\text{tg} 33.1^\circ} = 1.49 \times 10^{-4}$$

由(7)式得样品 No. 79726 的异质结晶格失配:

$$\frac{\Delta d}{d_0} \leq \frac{13.34''}{\text{tg} 33.1^\circ} = 9.92 \times 10^{-5}$$

由(9)式得样品 No. 79-9-30 的衬底晶格常数:

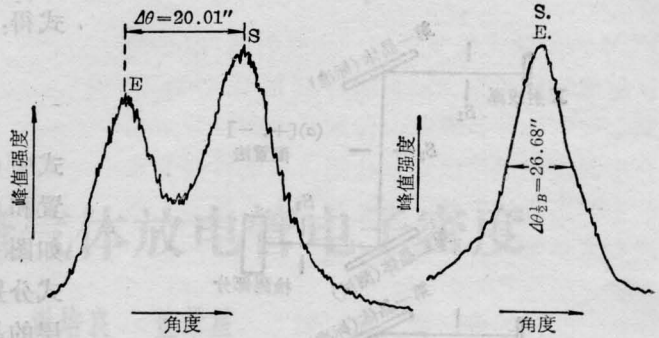


图 6 样品 No. 79511 (右)和 No. 79726(左)的摇摆曲线

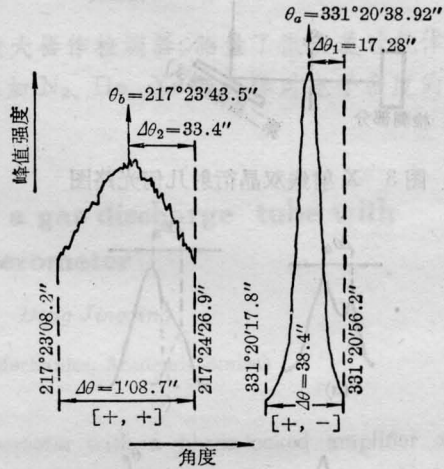


图 7(a) 样品 No. 79-9-30 GaAs 的摇摆曲线

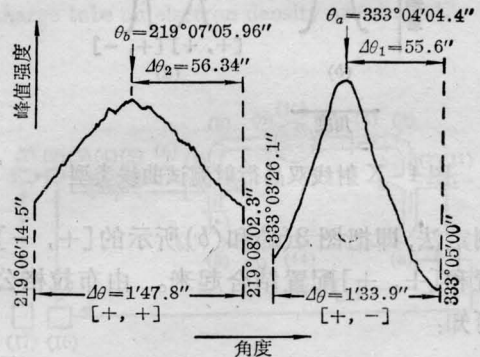


图 7(b) 样品 No. 79-9-30 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 外延层的摇摆曲线

$$a_0 = \frac{2 \times 1.54051}{\sin \left\{ \frac{1}{2} [180^\circ - (331^\circ 20' 38.92'' - 217^\circ 23' 43.5'')] \right\}} = 5.653100103 (\text{\AA})$$

由(9)式得样品 No. 79-9-30 的外延层

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 晶格常数:

$$a_1 = \frac{2 \times 1.54051}{\sin \left\{ \frac{1}{2} [180^\circ - (333^\circ 04' 04.4'' - 219^\circ 07' 05.96'')] \right\}} = 5.65316379 (\text{\AA})$$

所以由(10)式得样品 No. 79-9-30 异质结晶格失配为:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a_1 - a_0}{a_0} = 1.13 \times 10^{-5}$$

用 X 射线单晶衍射法测出均匀冷却法液相外延样品的摇摆曲线如图 8(a)、(b)、(c)。由(13)和(15)式得样品 No. 80-7-10II 异质结晶格失配为:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = 4.6 \times 10^{-4}$$

样品 No. 80-7-11III 异质结晶格失配为:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = 2.1 \times 10^{-4}$$

样品 No. 80-8-12 用我所现有的 Cr 和 Cu 靶测得的单晶衍射峰值 $S_{K\alpha}$ 和 $E_{K\alpha}$ 都重合在一起, 无法分辨与计算, 估计晶格失配低至 10^{-5} 数量级。

结果表明: 在 GaAlAs 系统中加入适量的磷, 可得到晶格失配低至 1.13×10^{-5} 的优异 GaAs-GaAlAsP 异质结构。由(16)式可算出这样的界面失配应力:

$$\sigma = \frac{1 \times 10^{12}}{1 - 0.3} \times 1.13 \times 10^{-5} = 1.4 \times 10^7 \text{ 达因/厘米}^2$$

表 1 给出了掺磷和不掺磷两种异质结构代表性的数据。由这些数据可知, 优异的 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 系统比 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 系统的晶格失配约减少 55 倍, 失配应力可减少约 64 倍。

要获得最好的晶格匹配, 外延实验时需摸索最佳的 P 量。我们知道, GaAlAs 的晶格常数比 GaAs 大, 而 P 的共价半径比 As 小得多。如果测出 $\Delta d = d_1 - d_0 > 0$ 时, 说明加入的 P 量还不足; 如果 $\Delta d < 0$ 时, 则 P 量过

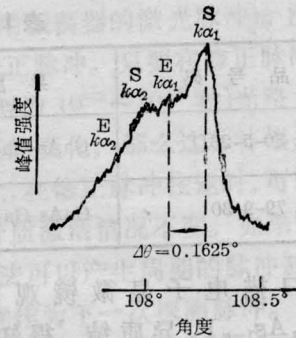


图 8(a) 样品 No. 80-7-10II 的摇摆曲线

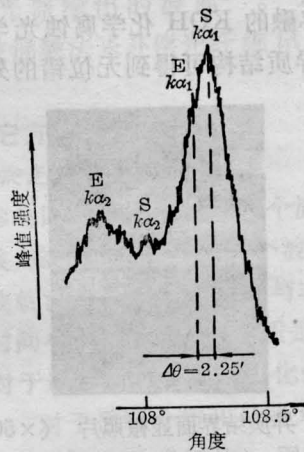


图 8(b) 样品 No. 80-7-11III 的摇摆曲线

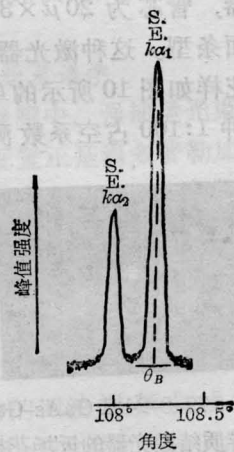


图 8(c) 样品 No. 80-8-12 的摇摆曲线

多了。对于 α 值为 0.35 时, P 量的 y 值为 0.015, 可得到最佳室温晶格匹配和近于无应力的外延层。 $y = 0.014$ 是由压缩应力变到拉张应力的转折点, 不同的 α 值要有相应的 y 值, 才能构成晶格匹配的异质结。

表 1 掺磷与不掺磷的异质结构结果比较

样品号码	异质结构	晶格失配 $\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}$	失配应力 σ (达因/厘米 ²)
No. 80-5-23II	GaAs-Ga _{1-x} Al _x As	6.2×10^{-4}	8.9×10^8
No. 79-9-30	GaAs-Ga _{1-x} Al _x As _{1-y} P _y	1.13×10^{-5}	1.4×10^7

用扫描电子显微镜观察 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 异质结, 得知其界面很平坦, 图 9 是放大 5000 倍摄得的异质结照片。用熔融的 KOH 化学腐蚀光学观察表明, 这种异质结构可得到无位错的外延层。

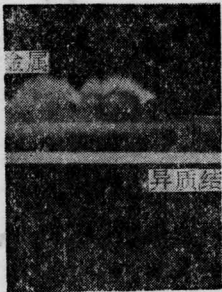


图 9 异质结界面显微照片 (×5000)

我们制作了 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y 双异质结激光器, 管芯为 $20 \mu \times 300 \mu \times 100 \mu$ 的浅扩散平面条形。这种激光器室温下直流工作的近场花样如图 10 所示的单横模。图 11 给出了脉冲 1:100 占空系数测得的光谱

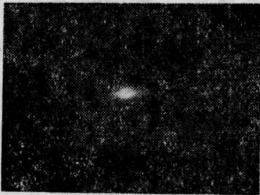


图 10 No. 79-8-24-I GaAs-GaAlAsP 双异质结激光器的近场花样

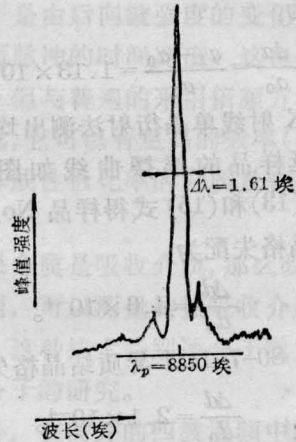


图 11 No. 79-8-24-V GaAs-GaAlAsP 双异质结激光器的光谱

特性, 是半宽 $\Delta\lambda = 1.61 \text{ \AA}$ 的单纵模。室温连续工作阈值电流密度 J_{th} 为 1 千安培/厘米² 左右, 内部量子效率通常在 60% 以上, 个别最高可达 90%。输出的激光功率为几毫瓦至几十毫瓦。

参 考 文 献

- [1] O. Nittono, S. Shimizu; *J. Crystal Growth*, 1978, **45**, 476.
- [2] G. A. Rozgonyi et al.; *J. Crystal Growth*, 1974, **27**, 106.
- [3] 郑广富; 《半导体光电》, 1980, **2**, 1~20.
- [4] J. Hornstra, W. J. Bartels; *J. Crystal Growth*, 1978, **44**, 512.