

Ge 衬底上 GaInP₂ 材料的生长研究*

李晓婷^{1,2} 汪 韬¹ 赛小锋¹ 张志勇³

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所光电子学室, 西安 710068)

(2 长安大学理学院, 西安 710061)

(3 西北大学电子工程系, 西安 710069)

摘 要 采用自制的低压金属有机化学汽相淀积 LP-MOCVD 设备, 在(100)面偏(110)面 9° 的 Ge 单晶衬底上外延生长了 GaInP₂ 材料, 研究了生长温度、V/Ⅲ比、生长速率等生长参数对 GaInP₂ 材料的表面形貌和固相组分的影响. 结果表明, 当 GaInP₂ 材料的生长温度为 650~680℃, 生长速率为 25~35 nm/min, V/Ⅲ为 180~220 时, 获得了满足级联电池的 GaInP₂ 材料.

关键词 LP-MOCVD; GaInP₂; Ge; 材料

中图分类号 O484.1 文献标识码 A

0 引言

近几年, 由于 GaInP₂ 材料在光电子器件中的广泛应用以及材料生长技术的发展, 对 GaInP₂ 材料生长及其性质的研究已引起了人们的广泛关注^[1]. 1981 年 Yoshino 等人首次在 GaAs 衬底上生长出质量良好的 GaInP₂ 材料^[2], 以后, GaInP₂ 在器件方面的发展很快. GaInP₂ 和 GaAs 衬底匹配时, 有较高的直接跃迁型带隙, 在室温条件下的直接跃迁带隙为 1.9 eV, 可用于光电器件的制作, 如发光二极管、激光器和太阳能电池^[3]. 目前, GaInP₂ 材料可见光红外激光器已进入实用化阶段. 然而, 由于 GaAs 材料价格昂贵, 易碎, 重量大就又限制了它的普遍使用. 为了克服上述不足, 研究了以 Ge 为衬底来生长 GaInP₂ 材料. 利用 Ge 代替 GaAs 作衬底有如下优点: 首先, 单晶 Ge 的价格便宜, 同时和 GaAs 具有相近的晶格常数; 其次, Ge 的机械强度高, 可以使衬底做的很薄, 减轻了器件的重量; 另外, Ge 还易于获得大面积均匀的薄膜材料^[4]. Ge 衬底上外延 GaInP₂ 材料成为获得低成本光电材料的有效途径. 1999 年比利时的 P. Modak 等人^[5]在 Ge 衬底上外延出了质量良好的 GaInP₂ 材料, 用于制造多量子阱发光二极管等光电器件. 因此, 研究 Ge 衬底上 GaInP₂ 材料外延的特性具有重要意义.

本文采用自制的低压 MOCVD 设备, 以 Ge 单晶为衬底进行 GaInP₂ 材料的外延生长. 研究了生长温度、V/Ⅲ比、生长速率等参数对 GaInP₂ 材料生长的影响.

1 实验

外延系统为自制的低压 MOCVD 设备, 采用高频感应炉加热. 以 TMG, TMI 和 PH₃ 为源, 以通过钼管提纯的 H₂ 作为载气, 以晶向为(100)面偏(110)面 9° 的 Ge 单晶为衬底进行 GaInP₂ 材料的外延生长, 生长温度在 590℃~700℃之间, V/Ⅲ比在 20~220 之间, 反应室压力 60 托, 衬底托盘转速 80~120 转/min. 装炉前 Ge 单晶片先用有机溶剂超声清洗, 然后以 CH₃COOH : HNO₃ : HF 混合溶液腐蚀, 用去离子水冲洗干净, 甩干载入反应室准备进行生长.

2 结果与分析

为了获得与 Ge 衬底相匹配的材料 GaInP₂, 必须控制 Ga、In 的固相组份^[6]. 为了研究生长温度对 GaInP₂ 组份的影响, 在保持其它生长参数不变的前提下, 我们在 590℃、600℃、630℃、650℃、680℃、700℃时分别生长 GaInP₂, 发现随着温度的提高, GaInP₂ 的 In 组份逐渐减小. 图 1 是用电子探针能谱仪测试的外延层组份随温度的变化曲线, 这说明

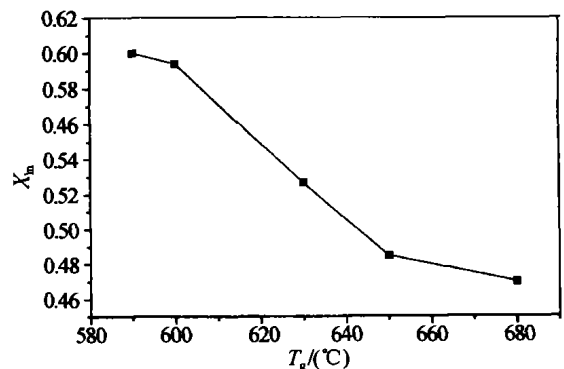


图 1 GaInP₂ 中 In 组份 X_{In} 与生长温度的关系
Fig. 1 Solid composition *x* of GaIn_{*x*}P_{1-*x*} versus growth temperature

*国家自然科学基金(编号为 60378020)资助项目

Tel: 029-88498712 Email: lxting626@sina.com

收稿日期: 2004-05-19

生长温度对 GaInP₂ 组份有显著的影响. 引起该现象的主要原因是随着温度的升高, In 原子脱离 GaInP₂ 的几率就变大, 故导致 In 组份的减小. 这与 GaAs 衬底生长情况相似. 为此, 在正常的 GaInP₂ 生长条件下, 需要适时调整 TMI 的流量, 以维持 GaInP₂ 组份的稳定.

在实验过程中, 还发现生长温度对 GaInP₂ 表

面形貌的影响也很显著. 图 2 是在几种不同温度下生长的 GaInP₂ 表面形貌照片, 表面形貌用光学显微镜和扫描电镜观察, 放大倍数为 2000. 可见, 从 590℃ 到 650℃, GaInP₂ 表面逐步光亮平整. 这主要是由于生长温度低时, PH₃ 分解量少, 容易产生磷空位或其它相关生长缺陷, 导致表面变得粗糙.

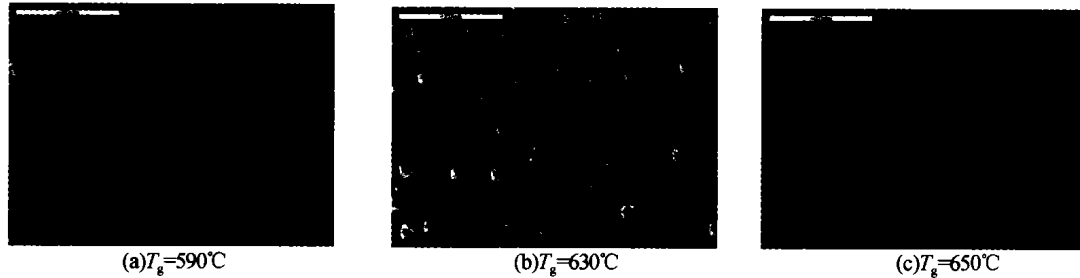


图 2 GaInP₂/Ge 外延片在不同温度下的表面形貌(扫描电镜, 2000 倍)

Fig. 2 Surface morphologies of InAsSb in different temperature (SEM2000)

为了研究 V/Ⅲ 对 GaInP₂ 的影响, 在一定的温度条件下, 改变 V/Ⅲ, 经过多次试验, 发现 V/Ⅲ 强烈影响 GaInP₂ 表面形貌与结晶质量, V/Ⅲ 较低时样品表面粗糙, 随着 V/Ⅲ 增加, 表面粗糙度降低直到镜面. 因此选用 V/Ⅲ 比在 180~220 之间, 此时 GaInP₂ 表面形貌和结晶质量明显改善.

用 MOCVD 技术外延 GaInP₂ 材料, 还发现较低的生长速率有利于改善 GaInP₂ 材料的质量^[7]. 生长速率在很宽的温度范围(600~700℃)内只是 [TMG]/([TMG]+[TMI]) 比的函数. 测得在生长温度 T_g = 650℃, V/Ⅲ = 200 时的 GaInP₂ 生长速率和 III 族源摩尔比之间的关系如图 3, 即生长速率随 TMG 和 TMI 摩尔数比率的增加而线性增大.

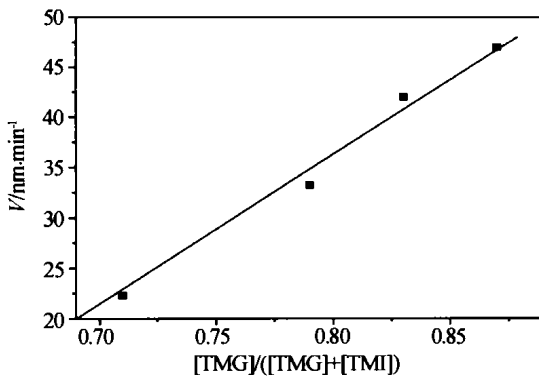


图 3 生长速率与 III 族源摩尔比的关系

Fig. 3 Growth speed versus mole ratio of group III

3 结论

采用自制的低压 MOCVD 设备, 经过对生长温度、V/Ⅲ 比、生长速率等参数的不断优化, 确定在 Ge 单晶衬底上外延 GaInP₂ 材料的生长温度 T_g 为 650~680℃, 生长速率 v 为 25~35 nm/min, V/Ⅲ 为 180~220 时测得 GaInP₂ 外延片的 X 射线衍射

半峰宽接近 100 弧秒, 基本满足了级联电池对材料结晶质量的要求. 同时, 还发现在 Ge 衬底上生长 GaInP₂ 材料与在 GaAs 上生长情况具有一定的相似性, 这与 P. Modak 等人^[5]的结果相一致.

参考文献

- 董建荣, 刘祥林, 陆大成, 等. GaInP 材料生长及其性质研究. 半导体学报, 1996, 17(2): 88~92
Dong J R, Liu X L, Lu D C, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1996, 17(2): 88~92
- Yoshino J, Iwamoto T, Kwkimoto H, et al. The study of GaInP on GaAs substrate. J Appl Phys, 1981, 20(4): 290~292
- Friedman D, Olson J M. Analysis of Ge junctions for GaInP/GaAs/Ge three-junction solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2001, 9(3): 179~189
- Ting S M, Fitzgerald E A, Sieg R M, et al. Range of Defect Morphologies on GaAs Grown on Offcut (001) Ge Substrates. Journal of Electronic Materials, 1998, 27(5): 451~461
- Modak P, Dhont M, Mijlemans D, et al. (Al) GaInP Multiquantum Well LEDs on GaAs and Ge. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(4): 80~84
- 李辉, 汪韬, 赛晓锋, 等. GaInP₂/GaAs/Ge 叠层太阳能电池材料的低压 MOCVD 外延生长. 光子学报, 2002, 31(2): 209~212
Li H, Wang T, Sai X F, et al. Acta Photonica Sinica, 2002, 31(2): 209~212
- 汪韬, 李宝霞. 生长速率对低压 MOCVD 外延生长 GaAs/Ge 异质结的影响. 光子学报, 2002, 31(12): 1479~1482
Wang T, Li B X. Acta Photonica Sinica, 2002, 31(12): 1479~1482

The Study of the Growth of GaInP₂ Materials on Ge Substrate

Li Xiaoting^{1,2}, Wang Tao¹, Sai Xiaofeng¹, Zhang Zhiyong³

¹ Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanism, the Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068

² Department of Elementary Courses, Chang'an University, Xi'an 710061

³ Department of Electronics Courses, Northwest University, Xi'an 710069

Received date: 2004-05-19

Abstract GaInP₂ materials had been obtained on Ge substrate (100) toward (110) miscut 9 degree by a home-made low pressure MOCVD system. Its growth condition was investigated, and the testing results show that growth temperature, V/III ratio and growth speed influence on surface morphology and solid composition of GaInP₂. The measurements indicate that growth temperature should be 650~680°C, V/III ratio should be 180~220, growth speed 25~35 nm/min. And the results shows that the nearly similar performance of GaInP₂ is obtained on both GaAs and Ge substrate.

Keywords LP-MOCVD; GaInP₂; Ge; Material



Li Xiaoting was born in Shaanxi Province in 1972. She got her B. S. degree from the Northwest University in 1997, and got her M. S. degree from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanism, the Chinese Academy of Sciences in 2002. At present, she is studying for Ph. D. degree at Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanism, the Chinese Academy of Sciences.