

# GaP/Si 异质结的制备及特性

王 兢 邓希敏 苗忠礼 刘国范 杨树人

(吉林大学电子科学系 长春 130023)

**摘要** 用低压预处理液相外延方法在 Si 衬底上生长了 GaP 外延层. 解决了由于硅衬底极易氧化而造成的局部生长问题. 从外延层中 Si 的含量、固相组分的化学计量比、表面形貌等方面来比较, 以 Sn 为生长熔体好于 Ga 或 In. 外延片表面的小平台和台阶状结构是由于晶格失配的应力场分布不均匀造成的. 位错腐蚀结果证明了这种分析. LPE 生长的 GaP/Si 片光致发光峰值波长为 540 nm.

EEACC: 0510D, 0520, 2520D

## 1 引言

GaP/Si 材料和其他 III-V/Si 材料一样, 越来越受到人们广泛的重视. 这是由于这种体系在光电器件领域有着潜在的应用, 该体系可以把成熟的硅集成电路工艺与 GaP 光电器件技术结合起来, 实现光电集成<sup>[1]</sup>. 如在同一晶片上制作字母数字或其它显示器以及集成电路, 或在衬底两侧分别制作硅光探测器和 GaP 发光二极管即光转换器<sup>[2]</sup>. 另外, 以硅为衬底材料可以发挥硅位错密度低, 热导率高, 机械强度高, 成本低等优点. 当然, 这种体系也存在一些问题, 如晶格失配, 热失配, 反相畴, 极性与非极性材料结合等. GaP/Si 材料的制备方法有多种, 如电化学法<sup>[3]</sup>, GaP 蒸发法<sup>[4]</sup>, HCl 输运法<sup>[5]</sup>, MOCVD 法<sup>[6,7]</sup>, MBE 法<sup>[8]</sup>以及 LPE 法<sup>[2,9]</sup>. 在用液相外延法制备 GaP/Si 材料时, 除了具有该体系的固有问题外, 还存在由于硅衬底表面的部分氧化(发生在生长开始前的通氢过程中)而造成的局部生长问题<sup>[2,9]</sup>. 针对这个现象我们采用一种低压预处理技术 LPE 法, 在生长开始前去掉硅表面氧化层, 使得整个 Si 衬底上都生长了 GaP 外延层. 同时, 比较了不同熔体生长 GaP/Si 的结果; 对外延片表面做了位错腐蚀, 分析了其应力; 测量了 GaP/Si 异质结的晶格失配以及外延片的光致发光特性.

王 兢 女, 1955 年生, 副教授, 现从事的专业: III-V 族化合物半导体材料制备及性能研究; 氧化物纳米晶材料及器件的研制

苗忠礼 男, 1936 年生, 副教授, 现从事专业: III-V 族化合物半导体材料外延生长及器件制作

邓希敏 女, 1935 年生, 副教授, 现从事专业: 敏感材料及器件的研制

1993 年 5 月 4 日收到初稿, 1993 年 8 月 26 日收到修改稿

## 2 实验

分别以 Ga、In、Sn 为母液溶体, 在硅衬底上用 LPE 法生长 GaP 薄膜. 采用水平滑动石墨舟, 过冷法或两相溶液法生长. 以 Ga 和 In 为熔剂时生长温度为 900—800℃, 以 Sn 为熔剂时生长温度为 850—700℃.

图 1 为 Sn-Si-GaP 相图的富 Sn 角<sup>[2]</sup>, Si 与 GaP 在 Sn 中溶解度之间的关系. 从 850℃ 等温液相线看出, 向 GaP-Sn 熔体中加入 Si 时, Si 的溶解度从 0 变到 1%, 在这个范围内 GaP 溶解度的变化很小, 保持在 3.3% 附近. 从这个相图出发, 再考虑低压预处理时 GaP 的挥发, 实验中采用 Sn 与 GaP 的重量比约为 100:1 来配源.

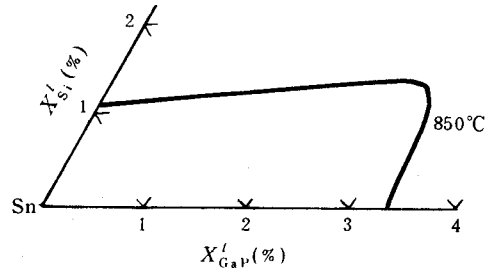


图 1 富 Sn 角 Si 与 GaP 溶解度的关系

Si 衬底经清洁处理后装入系统, 系统抽真空, 在真空度值低于  $1.33 \times 10^{-1}$  Pa 时保持 10 分钟. 接着将反应管加热到 850℃, 在保持  $1.33 \times 10^{-1}$  Pa 真空的情况下恒温 20 分钟, 对 Si 衬底表面进行低压高温预处理. 然后将生长熔体与 Si 衬底接触, 系统缓慢地通入氢气, 正常的液相外延生长开始, 降温速度为 2℃/min.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同熔体对 LPE 生长 GaP/Si 的影响

选择熔剂的依据是相图. 从 Ga-Si 二元相图可知<sup>[10]</sup>, 在一般 LPE 生长 GaP 的温度范围 800—1000℃, Si 在 Ga 中的溶解度高达 at20% (原子百分数). 因此, 当 GaP-Ga 熔体与 Si 衬底接触时, 出现了严重的吃片现象, 使熔体中含有大量的 Si. 降温结晶时, 沉积的 GaP 中 Si 的含量很大, 甚至超过 Ga 和 P 的含量. 图 2 为扫描电镜测量的不同熔体生长的 GaP/Si 异质结外延片 GaP 层中固相组分能谱图. 图中(a)是以 Ga 为熔体生长

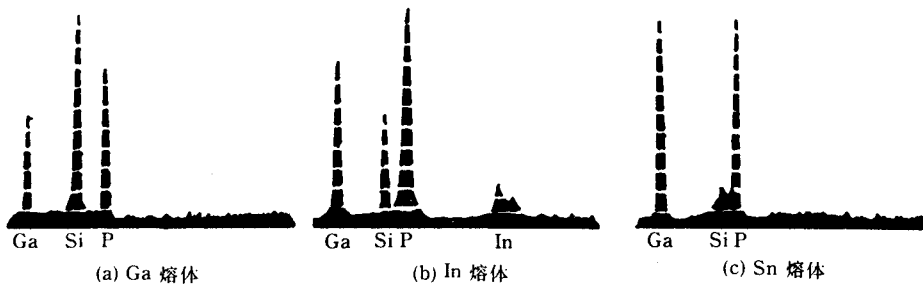


图 2 不同熔体生长 GaP/Si, GaP 外延层中固相组分能谱图

的结果. 可以看出 Si 的含量相当大. 另外, 由于 Si 不能与 Ga-P 形成稳定的三元化合物, 往往形成混晶析出. 因此, Ga 不适合做 GaP/Si 的生长熔剂.

用 In 做熔剂生长 GaP/Si 有下面的特点: 800—1000℃时 Si 在 In 中的溶解度为 at1% 量级<sup>[10]</sup>, 生长出的 GaP 外延层中 Si 的含量为 at10—12%, 如图 2 中(b), 远小于以 Ga 为熔剂的结果. 以 In 为母液结晶出的外延层常常是 InGaP 三元合金, 即 In 也参与了结晶, 其含量约为 at2—4%. 但是, In 的掺入并不是严格按照 III 族元素和 V 族元素的比为 1:1 的规则, 而是出现了化学计量比偏离的现象. 一般为 III 族元素的量略多于 V 族元素. 另外, InGaP 三元合金的晶格常数大于 GaP, 即 InGaP/Si 体系的晶格失配大于 GaP/Si 体系, 造成外延层的失配应力增大.

以 Sn 为熔剂生长 GaP/Si, 除了生长温度较低外, 还有几个优点: GaP 外延层中 Si 的含量为 at7—8%, 低于 Ga 和 In 熔剂, 如图 2 中(c). 做为熔剂的 IV 族元素 Sn 没有参与结晶过程, 测得的外延层中无 Sn 元素. GaP 外延层做到了严格的化学计量比, 即 Ga:P=1:1.

从外延片的表面形貌来看, Sn 为熔剂时的 GaP/Si 片好 In 为熔剂的生长结果, Ga 为熔剂时最差.

### 3.2 低压预处理技术

用液相外延法生长 GaP/Si 存在着一个较严重的问题: 局部生长. 不论用哪种熔剂生长出的外延层总是只有部分覆盖衬底. 国外报道的生长结果也类似<sup>[2]</sup>. 分析这种现象的原因是 Si 衬底表面极易氧化所致. LPE 生长时是以氢气为保护气氛, 而氢气的纯度很难达到非常高. 不论装炉前衬底处理得如何好, 在熔体与衬底接触之前即通氢过程中, Si 衬底总是会有部分氧化. 针对这个问题, 我们借鉴硅的气相外延时先在真空下高温处理硅衬底的方法, 将这种低压高温对 Si 衬底进行预处理的技术应用于 LPE 生长 GaP/Si 系统. 较好地解决了硅衬底氧化造成局部生长的问题, 使整个衬底上完全生长了 GaP/Si 外延层.

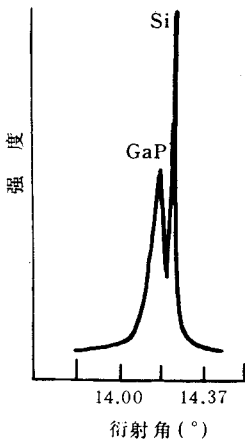


图 3 GaP/Si 双晶 X-射线衍射图

根据热力学计算<sup>[11]</sup>, 降低压力会促进  $\text{SiO}_2$  与 Si 反应生成 SiO. 当系统中氢气的露点约为  $-60^\circ\text{C}$  (相当于氧原子摩尔分数为  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ ), 系统压力为  $1.33 \times 10^{-1}$  Pa, 温度高于  $800^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiO}_2$  就可以分解掉, 使 Si 衬底露出清洁表面.

这种低压预处理技术首次应用于液相外延生长, 实验证明是成功的. 对于那些极易氧化的衬底, 如硅, 这一技术可以起到去除氧化膜的作用. 当然, 在低压高温预处理过程中, GaP-Sn 熔体中 P 的挥发较大, 为此我们采用两相溶液法生长, 确保有足够的 GaP 溶质用于结晶. 同时使石墨舟熔体上的石墨盖严密, 减小挥发.

### 3.3 表面形貌及应力分析

GaP 和 Si 的晶格常数分别为  $5.451 \text{ \AA}$  和  $5.431 \text{ \AA}$ , 二者之间的晶格失配为 0.37%.

与其他常见的 LPE 生长的材料体系相比, GaP/Si 的晶格失配是较大的. 图 3 为我们用 LPE 方法生长的 GaP/Si 材料的 X-射线双晶衍射图, GaP 和 Si 之间的晶格失配为 0.36%, 与理论值基本一致.

以 Sn 为熔剂生长的 GaP/Si 外延片的表面形貌为小平台和台阶结构. 分析这种结构表面的出现, 似乎存在着成核较快而侧向生长较慢的现象. 这与经典的台阶平衡理论(台阶生长快于台面上的成核)是不同的. 这种情况是由于局部应力过大造成的. 为了证实这个分析, 我们对这种 GaP/Si 外延片进行了位错腐蚀, 腐蚀剂为  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{HAc} = 5 : 3 : 3$ (体积比). 腐蚀结果如图 4. 可以看出, 在平台上几乎没有位错, 而在台阶部位位错密度极高, 约达  $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$  的数量级. 这说明在台阶部位的应力非常大. 在 GaP/Si 异质界面处, GaP 层处于压应力状态下, 而 Si 处于张应力状态中. 在晶体生长过程中, 这种失配应力的分布是不均匀的. 在某些部位会出现较强的应力场, 使体系局部自由能增高, 这样熔体中的原子就不容易进入这些区域, 使其生长速率减小, 出现台阶. 而那些应力场较弱的部位自由能低, 易于成核和生长, 相应形成了平台.

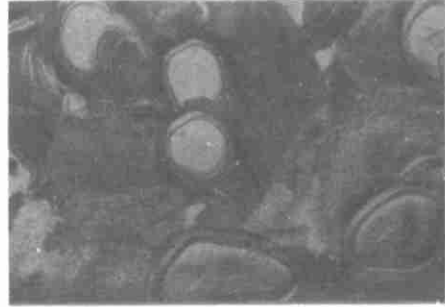


图 4 GaP/Si 外延片表面位错腐蚀照片

除了机械应力的因素外, 还要考虑 GaP/Si 体系的热应力. GaP 和 Si 的热膨胀系数分别为  $5.81 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  和  $2.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ <sup>[12]</sup>, 相差二倍多. 在生长结束后的降温冷却过程中必然会出现热失配造成的应力. 这种应力不仅会进一步造成位错, 还会使表面出现裂痕, 甚至使表面破碎. 实验表明, 当 GaP 外延层较厚时 ( $> 15 \mu\text{m}$ ), 表面常常出现裂痕. 针对这个问题我们采用了减慢冷却速度等方法, 以减小 GaP/Si 异质结中的热失配应力.

### 3.4 光致发光特性

图 5 为用 LPE 方法生长的 GaP/Si 异质结外延片 77 K 时的光致发光特性曲线, 峰值波长为 540 nm. 发光效率较低是由于 GaP 外延层中 Si 的含量较大造成的. 光致发光谱的谱线较宽, 说明此 GaP/Si 晶体的质量还较差. 大量的失配位错及大量的 Si 杂质浓度都是造成晶体质量差的原因. 因此, 降低晶格失配和热失配引起的应力和位错, 减少 GaP 外延层中 Si 及其他杂质的含量, 才能提高外延层的晶体质量.

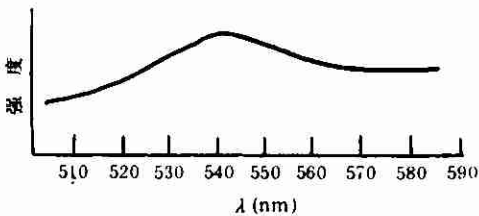


图 5 LPE GaP/Si 77 K 光致发光特性

## 4 结论

用低压预处理液相外延法在 Si 衬底上生长了 GaP 外延层, 解决了 Si 衬底氧化而出

现的局部生长问题. 比较了不同熔体 Ga、In 和 Sn 生长时 GaP/Si 的特性. 从固相组分的化学计量比, 外延层中硅含量以及表面形貌等方面看, 以 Sn 为熔体为最好. 分析了表面小平台和台阶状结构的原因. 晶格失配造成应力, 应力分布不均匀使得侧向生长慢而成核较快. 热应力会造成外延片出现裂痕, 减小外延层厚度、减慢冷却速率可以减小热失配造成的不良结果. GaP/Si 异质结外延片的光致发光谱峰值波长为 540 nm.

**致谢** 包泓宾, 崔杰, 杜冰, 邱凯, 黄燕参加了部分实验工作, 刘明登教授曾给予大力支持和帮助, 在此一并表示感谢.

### 参 考 文 献

- [1] Sugo M. *et al.*, J. Cryst. Growth, 1988, **88**: 229.
- [2] Beneking H. *et al.*, Inst. Phys. Conf. Ser., 1977, **33a**: 51.
- [3] Cuomo J. J. *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1968, **115**: 755.
- [4] Igarashi O., J. Appl. Phys., 1970, **41**: 3190.
- [5] Noack J., Phys. Stat. Solidi, 1970, **3(a)**: K229.
- [6] Andre J. P. *et al.*, J. Cryst. Growth, 1975, **31**: 14.
- [7] Soga T. *et al.*, J. Cryst. Growth, 1988, **93**: 499.
- [8] Wright S. L. *et al.*, J. Appl. Phys., 1984, **55**: 2916.
- [9] Rosztochy F. E. *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1972, **119**: 1118.
- [10] 虞觉奇等, 二元合金状态图, 上海科技出版社, 1977.
- [11] 徐宝琨, 固体电子学研究进展, 1985, **5**: 240.
- [12] Sharma B. L. *et al.*, Semiconductor Heterojunction, Pergamon Press, Oxford, 1974, 62.

## Preparation and Characterization of GaP/Si Heterojunction

Wang Jing, Deng Ximin, Miao Zhongli,  
Liu Guofan and Yang Shuren

(Department of Electronic Science, Jilin University, Changchun 130023)

Received 4 May 1993, revised manuscript received 26 August 1993.

**Abstract** GaP epilayers on Si were grown by low pressure pretreatment LPE method. The problem of partial growth of the epilayer due to oxidation of the silicon substrate has been solved. Sn-rich solution seems the best one for growing GaP/Si heterojunction structure by LPE compared with Ga- or In-rich solutions. The surface feature of the terraces and steps is caused by the strain field of the lattice mismatch which distributes nonhomogeneously. The feature of the dislocation of the GaP/Si epilayers of our experiment supports the above analysis. The photoluminescence peak wavelength of the epilayer is 540 nm.

**EEACC:** 0510D, 0520, 2520D