

MOCVD GaInP 材料本底浓度 及其掺 Zn 时组分的控制

余庆选 彭瑞伍 励翠云

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

摘要 本文用 MOCVD 法研究了 GaInP 及其掺 Zn 材料的生长和特性, 并进行了生长速率对生长动力学、Zn 的掺杂效率、In 的组分、表面形貌、电学性质的影响研究.

PACC: 8115H, 7280E, 6630 Q

1 引言

$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 材料室温直接禁带宽为 1.9 eV, 是高效发光材料^[1]. 近年来, 随着 MOCVD GaInP 材料的生长克服了金属有机源及其相互间的聚合反应, 使得该材料系统迅速发展^[2,3]. $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 材料折 p 型掺杂剂常用 Zn. M. Ikeda 等进行了 Zn 对 MOCVD GaInP 材料的掺杂的电学性质的影响的研究^[4]; Y. Nishikawa 等在 GaInP 材料掺 Zn 时发现固相中 Zn 的含量和衬底温度对 In 的掺入有显著的影响, 掺 Zn 的 GaInP 晶格常数随生长温度的升高而减小, 掺 Zn 的 GaInP 材料生长速率与不掺 Zn 时的相比, 在大于 700℃ 时生长速率减小, 而小于 700℃ 时增大, 从而推出掺 Zn 对 GaInP 中 In 的含量的影响^[5,6]. 但是他们的结果是在生长速率为 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的低生长速率得到的. 对于比较高的生长速时, 上述结论如何还没有见文献报道. 本文主要研究非掺杂 GaInP 材料的本底浓度的控制, MOCVD 掺 Zn GaInP 生长速率的影响因素以及生长速率对 MOCVD 掺 Zn 的 GaInP 材料表面形态、电学性质、组分控制的影响, 以改善 p 型 GaInP 的性质.

2 实验条件

我们所用的设备是自制的常压水平式 MOCVD 装置, 采用高频感应式加热, 有机源为三甲基镓(TMGa), 三甲基铟(TMIn)和磷烷(PH_3), p 型掺杂源为二乙基锌(DEZn), 衬底为 GaAs 单晶, 其晶向为(100)偏(110)2—5°. 典型的生长条件是 V / III 为 100, 生长温度为 600—700℃, 生长速率为 1.4—6 $\mu\text{m}/\text{h}$.

固相成分由电子显微分析测量, 用范德堡法测量外延层的载流子浓度和迁移率.

3 结果与讨论

3.1 非掺杂 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$

在 GaInP 材料的生长过程中, 反应源之间的聚合反应, 对材料的本底浓度和组分控制及其性能的影响都比较大. 这主要表现在 In 的气固分配比($X_{\text{In}}^{\text{V}}/X_{\text{In}}^{\text{S}}$). 在我们的生长

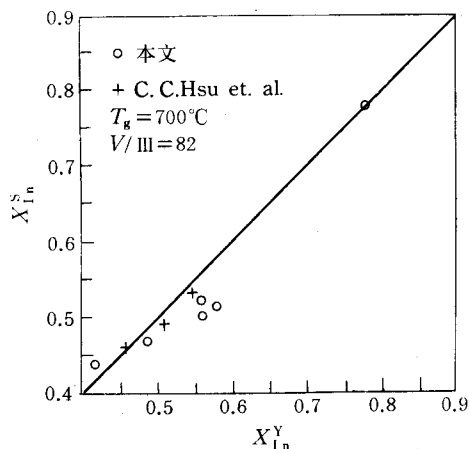


图 1 700°C 生长 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ 材料时 In 的气固相分配比

Zn 的影响, 我们首先进行生长速率与生长浓度之间的关系的研究, 如图 2 所示, 未掺杂 GaInP 材料的生长速率与生长温度间符合正常的关系, 即在 $<650^\circ\text{C}$ 的低温区, GaInP 的生长为动力学控制, 其化学反应活化能为 56 kJ/mol. 在 $650\sim700^\circ\text{C}$ 的温度范围为质量传输控制区. 对于掺 Zn 的 GaInP 外延层, 在 $550\sim730^\circ\text{C}$ 范围, 其生长速率随着温度的降低而升高, 当温度低于 550°C 时, 生长速率又开始降低. 高温区的结果与 Y. Nishikawa 等一致^[5]. 一般认为高温时固相中的 In 降低导致生长速率降低, 随着温度逐渐降低, 固相中的 In 也逐渐升高, 从而生长速率升高. 我们在低于 550°C 得出, 生长速率随温度的降低而降低, 出现这种相反的结果是由于 Ga、In 在低温时沉积到固相中变得困难造成的.

上面的实验结果说明生长速率与 GaInP 中的 In 含量有比较密切的关系, 为此我们

条件下, 生长温度在 700°C 时 GaInP 材料的气固相分配比接近于 1 (如图 1 所示), 符合热力学计算结果. 这说明在我们的实验条件下, GaInP 生长过程中 In 的耗损反应较轻, 有可能得到较高质量的 GaInP 外延层. 实验证明, 在我们的生长条件下已得到 GaInP 外延层与 GaAs 衬底的失配度 $<1\times10^{-3}$, 外延层的本底浓度为 $n=5.34\times10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 室温迁移率为 $\mu=2.27\times10^3\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 这与国外有关报道相近^[7], 说明 In 的分配比的控制可能是降低本底浓度和改善材料性能的条件之一.

3.2 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ p 型掺杂

为了研究生长速率对 GaInP 材料掺

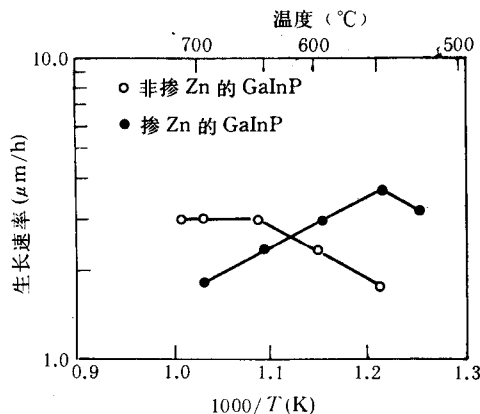


图 2 GaInP 材料非掺 Zn 和掺 Zn 时的生长速率与生长温度的关系

改变Ⅲ族金属有机源的流量以增大 GaInP 的生长速率, 在生长速率分别为 $1.75 \mu\text{m/h}$ 和 $6 \mu\text{m/h}$ 时进行 GaInP 掺 Zn 的研究. 实验发现, 在 $1.7 \mu\text{m/h}$ 掺 Zn 时, 外延层的表面光亮, 而在 $6 \mu\text{m/h}$ 掺 Zn 时, 外延层的表面较差. 通过范德堡法测出 p-GaInP 材料的空穴浓度 p 与 $[\text{DEZn}]$ 的摩尔浓度之间的关系如图 3 所示. 从图中看出, GaInP 生长速率不同, 其 Zn 的掺杂效率是不一样的.

700°C 低生长速率 P 与 $[\text{DEZn}]$ 之间的关系: $P \propto [\text{DEZn}]^{0.73}$; 高生长速率时, $P \propto [\text{DEZn}]^{0.84}$. Y. Nishikawa 在 730°C , 生长速率为 $3 \mu\text{m/h}$ 时得到的幂指数为 0.76, M. Ikeda 在 680°C , $1.4 \mu\text{m/h}$ 时得到的幂指数为 0.81^[4], 与我们的结果相近.

Zn 的分配系数, k_{Zn} 被定义为 $X_{\text{Zn}}^{\text{S}}/X_{\text{Zn}}^{\text{V}}$, 其中 $X_{\text{Zn}}^{\text{V}} = [\text{DEZn}]/[\text{TMG}] + [\text{TMZn}]$, X_{Zn}^{S} 为 (Zn 的空穴浓度)/(固相中Ⅲ族元素的浓度), 在 700°C , 低生长速率时, $k_{\text{Zn}} = 1.2 \times 10^{-3}$ 高生长速率时, $k_{\text{Zn}} = 6 \times 10^{-3}$, 两者相差约 5 倍. 实验结果说明 Zn 的掺杂效率是生长动力学的复杂函数. S. R. Kurtz 等借助 Asai 的表面原子小台阶生长模型^[6,7]得到有关 Zn 的空穴浓度 $[\text{Zn}]$ 公式:

$$[\text{Zn}] = k_{\text{eq}} P_{\text{Zn}} \theta_{\text{V}} \frac{110GR}{110GR + 110GR_0/3} \quad (1)$$

式中 k_{eq} 为平衡常数, P_{Zn} 为 Zn 的分压, θ_{V} 为 V 族源覆盖生长表面的分数, $110GR$ 为 $[110]$ 台阶的生长速率, $110GR_0$ 为一常数^[7]. 当高速生长时, 生长表面的 V 族分压增加, 这样使得 θ_{V} 增大, 由 (1) 式看出 Zn 的掺杂效率增大.

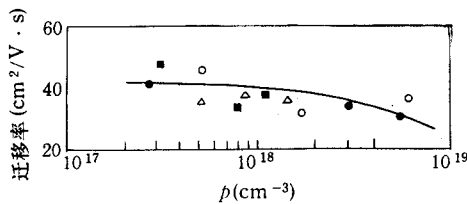


图 4 掺 Zn $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的室温空穴迁移率与载流子浓度的关系

- $T_{\text{g}} = 700^\circ\text{C}$, 生长速率 $1.7 \mu\text{m/h}$
- $T_{\text{g}} = 700^\circ\text{C}$, 生长速率 $6 \mu\text{m/h}$
- △ M. Ikeda, $T_{\text{g}} = 680^\circ\text{C}$
- M. Ikeda, $T_{\text{g}} = 600^\circ\text{C}$

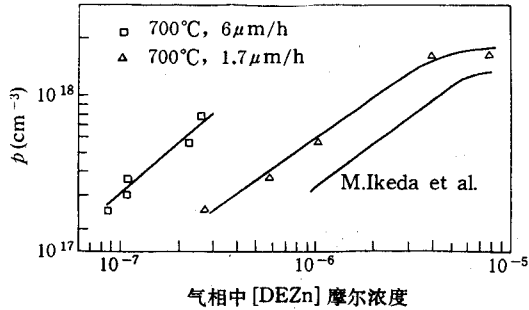


图 3 掺 Zn GaInP 的载流子浓度与气相中 $[\text{DEZn}]$ 的摩尔浓度之间的关系

图 4 示出室温迁移率和载流子浓度的关系, 从图中看出, 生长速率对掺 Zn 的 GaInP 的电学性质没有什么影响.

图 5 表示不同生长速率时, GaInP 材料中 In 的成分与生长温度之间的关系, 从图中清楚地看出, 低速生长时, 固相中 In 的成分随温度升高迅速地降低; 随着生长速率的增大, 固相中的 In 的成分变化逐渐地变小, 当生长速率达到 $6 \mu\text{m/h}$ 左右时, 固相中的 In 的含量几乎不发生变化.

Asai 的台阶生长模型可用来解释 GaInP 材料掺 Zn 时固相中 In 的含量随温

度的变化. 由于 Ga—P 键强度大于 In—P 键强度, 因此 In 原子的迁移率比 Ga 原子的迁移率大得多^[8], 这样, 在 $[110]$ 台阶生长时, Ga 原子将优先占据Ⅲ族晶格点的位置. 由

S. R. Kurtz 的 Zn 掺入模型, 掺入固相中的 Zn 将与 Ga、In 原子发生交互作用, 阻碍 Ga、In 原子在台阶表面的运动. GaP 的晶格常数为 $5.45 \text{ \AA}$, InP 为 $5.869 \text{ \AA}$, 显然, Zn 的掺入, 降低 Ga、In 原子的迁移率, 且对 In 的迁移率降低更加显著. 由扩散系数公式:

$$D = D_0 \exp(-E_m/kT) \quad (2)$$

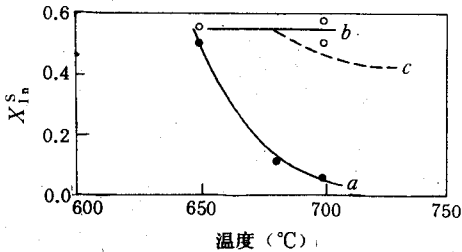


图5 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ 掺 Zn 时固相成分 X_{In}^S 与衬底温度的关系

- a 生长速率为 $1.7 \mu\text{m/h}$, $[\text{DEZn}] = 2 \times 10^{-7}$
 b 生长速率为 $6 \mu\text{m/h}$, $[\text{DEZn}] = 2 \times 10^{-7}$
 c Y. Nishikawa, 生长速率为 $3 \mu\text{m/h}$

其中 E_m 为扩散激活能, 看出在低温时, Zn 的掺入量大, 使得 E_m 升高, D 迅速地降低, 从而使得 In 的扩散系数降低显著, 造成低温生长时, 其固相中的 In 含量比没掺时增大. 在高温生长时, 生长表面的原子的迁移率都加快, 此时, III 族原子的扩散长度远大于 $[110]$ 台阶的尺度, 造成 III 族原子难以占据台阶中的 III 族格点. Zn 的掺入使得 Ga、In 的扩散系数降低, 但 In 迁移率太大, Zn 对其影响效果甚微, 而对较小迁移率的 Ga 原子的影响, 使其在台阶中占据 III 族格点的几率增大, 因而高温生长时, 固相中的 In 含量比没掺时减少. 高速生长使 θ_v 增大, 从而使 III 族原子的迁移率显著地降低, Ga、In 原子与 V 族原子的结合几率大大增加, 这时, 迁移率已不是主要方面, 其主要限制过程是 Ga、In 原子通过边界层进入到生长表面的过程, 因此 In 的成分变化不大, 可以预计, 随着生长速率增大, θ_v 增大, 固相中 In 的成分也几乎不变.

4 结论

在 MOCVD GaInP 材料及其掺杂材料的生长过程中, 我们得到: 1. 高质量非掺杂 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 材料, 其本底浓度为 $n = 5.34 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 室温迁移率为 $\mu = 2.27 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; 2. 掺 Zn GaInP 的生长速率在 $550 \sim 730^\circ\text{C}$ 范围内, 其生长速率随温度的降低而升高, 当生长温度低于 550°C 时, 生长速率又开始降低; 3. Zn 的掺杂效率与生长速率有关, 700°C , $6 \mu\text{m/h}$ 生长时, Zn 的分配系数为 6×10^{-3} , $1.7 \mu\text{m/h}$ 生长时, $k_{\text{Zn}} = 1.2 \times 10^{-3}$; 4. 生长速率和生长温度对掺 Zn 的 GaInP 材料中 In 的含量有显著的影响. 当生长速率比较低时, 随着温度的升高, GaInP 中 In 的含量迅速地降低, 随着生长速率的增大, 生长温度对 GaInP 中的 In 的影响效果变小.

参 考 文 献

- [1] T. Iwamoto, K. Mori, M. Mizuta and H. Kukimoto, J. Crystal Growth, 1984, **68**: 27.
- [2] J. P. Noad and A. J. Spring Thrope, J. Electron. Mater., 1980, **9**: 601.
- [3] C. C. Hsu, R. M. Cohen and G. B. Stringfellow, J. Crystal Growth, 1983, **63**: 8.
- [4] M. Ikeda and K. Kaneko J. Appl. Phys., 1989, **66**: 5285.
- [5] Y. Nishikawa, M. Ishikawa, H. Sugawawa, G. Hatokoshi and Y. Kokubun, J. Crystal Growth, 1991, **112**: 628.

- [6] H. Asai, J. Crystal Growth, 1987, **80** : 425.
[7] S. R. Kurtz, J. M. Olson, A. E. Kibbler and K. A. Bertness, J. Crystal Growth, 1991, **124** : 463.
[8] T. Suzuki, A. Gomyo and S. Iijima, J. Crystal Growth, 1988, **93** : 396.

Control of Background Concentration in GaInP and Composition in Zn-Doped GaInP Grown by MOCVD

Yu Qingxuan, Peng Ruiwu and Li Cuiyun

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Received 2 May 1993, revised manuscript received 5 December 1993

Abstract The growth and characterization of undoped GaInP and Zn-doped GaInP are described, and the influence of growth rate on growth kinetics, Zn incorporation efficiency, In composition, surface morphology and electrical properties of Zn-doped GaInP grown by MOCVD are also presented.

PACC: 8115H, 7280E, 6630Q