(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 材料的 MOCVD 生长 温度窗口研究^{*}

孙沛 李建军" 邓军 韩军 马凌云 刘涛

(北京工业大学电子信息与控制工程控学院,光电子技术省部共建教育部重点实验室,北京 100124)

(2012年7月11日收到; 2012年7月24日收到修改稿)

用来制作光电子器件的 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 为直接带隙的四元合金材料, 对应的发光波长为 630 nm, 在其 LP-MOCVD (low press-metalorganic chemical vapor deposition) 外延生长过程中温度的高低成为影响其质量的关键, 找到合适的生长温度窗口很有必要.实验中分别在 700 °C, 680 °C, 670 °C 和 660 °C 的条件下生长出作为发光二极 管有源区的 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 多量子阱结构, 通过 PL 谱的测试对比分析, 找出最佳生长温度在 670 °C 附近. 之后 对比各外延片的 PL 谱、表面形貌,并对反应室的气流场进行了模拟,对各温度下生长状况的原因作出了深入分析. 分析得到, 高温下 In 组分的再蒸发会引起晶格失配并导致位错; 低温下 O 杂质的并入会形成大量非辐射复合中心 影响晶体质量, 因此导致了 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 生长温度窗口较窄, 文章最后提出 In 源有效浓度的提高是解决高温 生长的一条有效途径.

关键词: AlGaInP, 温度, MOCVD PACS: 68.55.ag, 72.80.Ey, 81.15.-z

1引言

与 GaAs 衬底匹配的 Ga_{0.5}In_{0.5}P, (Al_xGa_{1-x})_{0.5} In_{0.5}P 填补了直接带隙半导体材料在可见光红黄波 段的空白^[1]. 在制造半导体光电子器件中, 窄禁带 的 (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 常用来作为有源区, 而宽禁带 的 (Al_yGa_{1-y})_{0.5}In_{0.5}P 常作为势垒层 (y > x). 通常, (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 常作为势垒层 (y > x). 通常, (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 材料由 MOCVD 进行外延生长, 外延过程中温度是其重要的生长参数. 由于材料中 含 Al, 生长时需要提高温度用于拟制 O 和 C 杂质 的并入^[2], 但过高的温度会引起 In 的再蒸发^[3,4], 因此 (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 材料生长的温度窗口很窄.

目前国内外已报道的关于温度对 (Al_xGa_{1-x})_{0.5} In_{0.5}P 生长影响的研究, 主要集中在高 Al 组分的 情形, 如 (Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P. Kondo 等发现当温度 小于 690 °C 时, O 杂质的并入效率会非常高 ^[5], 本实验室的研究也得到 (Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}P 的最 **DOI:** 10.7498/aps.62.026801

佳生长温度在 700—750 °C^[6], 而对低 Al 组分的 (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 生长研究较少.

当 0 ≤ *x* < 0.53 时 (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 为直接 带隙材料^[7], 禁带宽度从 1.9 eV 到 2.23 eV, 对 应的发光波长从 650 nm 到 555 nm, 可用其作为 LED 和 LD 的有源区, 其质量的优劣直接影响着 器件的内量子效率.为此本文针对低 Al 组分的 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 材料的外延温度窗口进行了研 究, 其对应于典型红光 LED 的辐射波长 630 nm.

2 实验方法

利用 Emcore D125 型 LP-MOCVD 系统进行 了材料的外延生长, 生长条件为: 压强 80 mbar (1 bar = 10⁵ Pa), 衬底托盘转速 1000 r/s, 以钯管 纯化后的 H₂ 为载气, 流量为 30 slm, 生长中 V / Ⅲ比大于 250. 所使用的 V 族源为高纯的 AsH₃ 和 PH₃, Ⅲ族源为 TMAI, TMGa 和 TMIn. 如图 1 所

^{*}北京市教委项目(批准号: PXM2011_014204_09_000065)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: lijianjun@bjut.edu.cn

^{© 2013} 中国物理学会 Chinese Physical Society

示在 [100] 晶面向 〈111〉 晶向偏 15° 的 n⁺ 型 GaAs 衬底上生长用作发光二极管有源区的多量子阱结 构量子阱和量子垒分别采用 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 和 (Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P 材料, 对应的禁带宽度分别为 1.97 eV 和 2.2 eV, 每层厚度分别为 6 nm 和 4 nm, 每 两层组成一对, 共生长 40 对. 采用大偏向衬底是为 了防止 AlGaInP 外延生长过程中出现有序结构^[8,9] 并有效抑制 C 杂质的并入^[10].

分别以 700 °C, 680 °C, 670 °C 以及 660 °C 进行了以上结构的外延生长, 外延结束后用 Philips PLM100 型 PL 测试系统对外延片进行了室温 PL 测试, 并用 VK-9700K 激光共聚焦显微镜对其进行

了表面形貌的三维扫描.

3 PL 谱测试结果

图 2 分别给出了 700 °C, 680 °, 660 °C 和 670 °C 的条件下生长的 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 多量子阱 结构所对应的 PL 谱曲线, 为了便于比较, 我们选取 2 英寸外延片上的相同位置进行测试, 片上测试点 的位置如图 3 所示. 在 700 °C 的生长条件下, 在外 延片的所有区域都测不到 PL 谱信号, 没有光致发 光现象, 如图 2(a) 所示. 680 °C 生长的外延片, PL 谱显示外延片 in 和 mid 区域都没有光致发光信号,



图 2 不同温度下生长的 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 的 PL 谱 (a) 700 °C; (b) 680 °C; (c) 670 °C; (d) 660 °C

仅在 out 区域有比较弱的光致发光现象, 单点测 试如图 2(b) 所示, 光强为 431.2 AU. 而当温度降到 660°时, 整个外延片都有明显的光致发光现象, 单 点测试如图 2(d) 所示, 光强为 702.0 AU 较 680°C 的情形有所提高, 但依旧较弱. 当生长温度调整到 670°C时,外延片情况良好,单点 PL 谱如图 2(c) 所示,峰值约为 660°C 下的四倍,达到 2746.4 AU. 具体结果归纳在表 1中,由表可见,在 670°C 下生长的外延片,不但 PL 峰值强度高,且光谱的半宽也明显降低.



图 3 外延片区域分布图及测试点 (a) 衬底托盘; (b) 外延片

表1 各温度	下外延片	PL	谱详情
--------	------	----	-----

NO.	温度 /°	发光区域	光强 /AU	峰值波长 /nm	半高宽 /nm
а	700	无	0	无	无
b	680	Out 区域	431.2	627	16.6
С	670	全部	2746.4	623	15.4
d	660	全部	702.0	625	16.1

由以上实验结果得到 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 的最 佳生长温度为 670 °C 附近适宜的温度窗口很窄上 下不超过 10 °C.

4 讨论分析

4.1 在 700°C 下外延片无光致发光效应

将外延片置于 3000 倍的显微镜下再数码放大 45 倍对比 700 °C 和 670 °C 下外延片的表面形貌, 如图 4 所示. 很容易看到 700 °C 下生长的外延片 表面非常粗糙,有很多刺状物,很明显晶体生长过 程中出现了严重的位错与失配. 而造成这种现象 最大的可能性在于高温下晶体表面 In 组分的迁移 率比较大,使得 In 元素并入III族台阶点的概率减 小^[11],与此同时,高温使晶格内的 In 原子脱附比较 剧烈^[12],材料中的 In 组分减少导致晶格失配,当超 过一定的临界厚度便会形成位错.

4.2 在 680 °C 下外延片仅 outer 区域有光致 发光现象

因为只有 outer 区域有光致发光现象, 我们推测 In 组分在温度不是特别高的情况下将有一部分并入晶格, 为解决为什么只有外圈有 In 组分的并入, 我们利用 FLUNT 软件对反应室流场进行了模拟, 模拟条件设定与实验条件完全匹配, 在反应室压强为 80 mbar、转速 1000 r/min 和 30 slm 的进气口流量下设定衬底温度为 953 K, 模拟结果如图 5 所示.

图 5 为反应室内气体的二维流场图, 气体从最 上端的进气口均匀进入反应室, 途经高速旋转的 托盘并在衬底上进行了壁面反应, 沉积化合物后尾 气经反应室最下端的排气口流出, 由图可以看出托 盘上方的气流很均匀, 并且扩散方向为从内向外, 即从衬底的 in 区域扩散到 out 区域. 当温度很高 (700°C) 时, In 组分的再蒸发速度太快^[3], 导致整 个晶面因 In 组分的缺失而产生晶格失配; 而当温度 略有所降低时 (680 °C), In 组分的再蒸发速度也有 所降低, in 和 mid 区域由于 In 组分的缺失而造成 晶格失配, 而 out 区域虽然也有 In 组分的再蒸发现 象, 但总体再蒸发速率有所降低, in 区域蒸发过来 的 In 元素可以对 out 区域进行有效补充, 部分并入 晶格, 从而导致整个外延片只有 out 区域发光. 这有 效说明两点: 1) 进一步证实了 700 °C 时的缺陷是 由于 In 组分在高温下再蒸发引起的; 2) In 源再蒸 发效应可以通过浓度的提高得以部分解决, 为高温 下 AlGaInP 的高温生长提供了一个有效途径.



图 4 表面形貌图对比 (a) 700 °C 下生长外延片的表面; (b) 670 °C 下生长外延片的表面

4.3 在 660 °C 下外延片光强不大的原因

(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 的生长过程中由于含 Al, 会存在两个问题: 1) Al 的生长需要较高的温度; 2)

为了抑制 Al 源中 O 杂质的并入需要较高的生长 温度^[13].因此,当在较低温度下有可能存在 Al 组 分并入失败或引入深能级杂质 O. 将外延片在 3000 倍的显微镜下并未发现其表面有明显的缺陷和位 错,因此最大的可能性是深能级杂质 O 的并入导 致了 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 质量的下降,进而引起发 光强度的降低.另外一个不可忽视的原因是,作为 势垒层的 (Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P 由于 Al 组分较高,当 (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 的组分 $x \ge 0.4$ 时更易并入深能 级杂质 O^[14],这样势垒有效高度降低,并形成大量 非辐射复合中心,使得有效载流子浓度降低,进而 使得发光强度下降.



图 5 MOCVD 反应室流场模拟图

5 结 论

通过实验,找到了低 Al 组分的直接带隙材料 (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P 最佳生长温度在 670 °C 左右, 温度窗口非常窄,经分析是因为当温度过高时, In 的再蒸发使得并入晶格的概率减小,导致晶格失配 和位错;而温度较低时, Al 源中深能级 O 杂质的并 入会大大降低有效载流子浓度,使得发光强度降低. 同时实验过程和结果表明, In 组分的并入率不只与 温度有关,在温度不是特别高时,也与 In 源的有效 浓度有关,因此提高 In 源的浓度为高温下 AlGaInP 的生长提供了一条有效途径.

- [1] Streubel K, Linder N, Wirth R, Jaeger A 2002 Selected Topics in Quantum Elect ron 8 321
- [2] Kawata S, K0bayashi K, Gomyo A, Hino I, Suzuki T 1986 Electronics Letters 22 1265
- [3] Soubervielle-Montalvo C, Vital-Ochoa O, de Anda F, Vazquez-Cortes D, Rodriguez A G, Melendez-Lira M, Mendez-Garcia V H 2011*Thin* Solid Films 520 53
- [4] Lee Y J, Lee C J, Chen 2010 Journal of Quantum Electronics 46 1450
- [5] Kondo M, Okada N, Domen K, Sugiura K, Anayama C, Tanahashi T 1994 J. Elec. Mat. 23 355
- [6] Yu B, Li J J, Gai H X, Niu N H, Xing Y H, Deng J, Han J, Lian P, Shen G D 2005 Laser & Infrared 2005 181 (in Chinese) [俞波, 李建军, 盖 红星, 牛南辉, 邢艳辉, 邓军, 韩军, 廉鹏, 沈光地 2005 激光与红外 2005 181]
- [7] Jungthawan S, Kim K, Limpijumnong S 2010 Computational Materi-

als Science **491** 114

- [8] Jou M J, Lin J F, Chang C M, Lin C H, Wu M C, Lee B J 1993 Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 32 4460
- [9] Susaki W, Kakuda S, Inada T, Igawa T, Tomioka A 2009 Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics 6 1517
- [10] Soubervielle-Montalvo C, Vital-Ochoa O De Anda 2011 Thin Solid Films 520 53
- [11] Dong J R, Chua S J, Wang Y J, Yuan H R 2004 Journal of Crystal Growth 269 408
- [12] Zorn M, Trepk T, Schenk T, Zettler J T, Weyers M 2007 Journal of Crystal Growth 298(SI) 23
- [13] Lin T, Zheng K, Wang C L, Ma X Y 2007 Journal of Crystal Growth 309 140
- [14] Nishikawa Y, Suzuki M, Ishikawa M, Kokubun Y, Hatakoshi G 1992 Journal of Crystal Growth 123 181

Temperature window of the (Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P growth by MOCVD*

Sun Pei Li Jian-Jun[†] Deng Jun Han Jun Ma Ling-Yun Liu Tao

(Key Laboratory of Opto-electronics Technology of Education Ministry, College of Electronic Information & Control Engineering, Beijing University of

Technology, Beijing 100022, China)

(Received 11 July 2012; revised manuscript received 24 July 2012)

Abstract

The $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$, four-element alloy, whose band is direct, is used to make optoelectronic devices. The wavelength of the material is about 630nm. When it is epitaxially grown by low press-metalorganic chemical vapor deposition(LP-MOCVD), its quality will depend on temperature, one of the most important conditions. So it is essential to find out the best temperature of growth. The quantum wells of the $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_{0.5}In_{0.5}P$ are grown at 700 °C, 680 °C, 670 °C and 660 °C respectively. The best temperature, which is found out by the results of photoluminescence PL, is about 670 °C. The reasons are given by the results of PL, surfaces of wafers and the flow field simulation of MOCVD. The revaporization of In at high temperature and the incorporation of O at low temperature can lead to bad quality. An available path to solve growth at high temperature is to increase the effective density of In.

Keywords: AlGaInP, temperature, MOCVD

PACS: 68.55.ag, 72.80.Ey, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.62.026801

^{*} Project supported by the Project of Beijing Municipal Commision of Education (Grant No. PXM2011_014204_09_000065).

[†] Corresponding author. E-mail: lijianjun@bjut.edu.cn