

富 Sb 状态下 GaSb/ AlGaSb 异质结的液相外延生长*

张冰阳 何益民
朱李安 侯 洵

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 710068)

摘 要 本文分析了以往在制作 GaSb/ Al_{1-x}Ga_xSb 结构雪崩光电二极管 (APD) 中存在的问题, 提出了在富 Sb 状态下进行液相外延 (LPE) 生长 GaSb/ AlGaSb 异质结 APD 的方法。经过多次试验获得了在富 Sb 状态下 Al-Ga-Sb 三元系相图数据, 并且在富 Sb 状态下液相外延生长出了优良的 AlGaSb 外延层。

关键词 GaSb; APD; LPE; 相图

0 引 言

异质结雪崩光电二极管具有以下优点: (1) 通过改变固溶体的组分以调节禁带宽度, 可以改变器件的响应波长; (2) 大多数用于制作异质结雪崩光电二极管的化合物半导体材料, 其禁带宽度在一定范围内, 是直接带隙半导体, 其吸收系数很大, 因而可以得到高的量子效率; (3) 利用异质结的窗口效应可以提高器件的响应速度, 降低由表面复合造成的光生载流子的损失。基于以上原因, 使得它在红外波段的光纤通信系统中具有重要的实用价值。尤其是 GaSb/ Al_{1-x}Ga_xSb 结构的 APD 在 1980 年至 1983 年间由 C. Alibert、O. Hildebrand^[1] 等人对 Al_{1-x}Ga_xSb 外延层的大量研究后提出, 当 $x=0.02\sim0.065$ 时, 其载流子的电离率比值 $k'=\beta/\alpha$ 迅速上升可达 20 以上, 如图 1。这

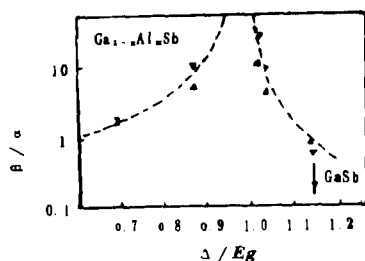


图 1. Ga_{1-x}Al_xSb 中空穴和电子电离率比值与 Δ/E_g 的关系。

Fig. 1. Hole and electron ionization coefficients ratio β/α in Ga_{1-x}Al_xSb as a function of Δ/E_g
(Δ : spin-orbit splitting energy)

使得这种材料的应用前景极为诱人。由于在以往的 GaSb/ AlGaSb 液相外延生长中, 是在富 Ga 状态下进行的, 并且 Sb 又极易挥发, 造成了生长的外延层中存在大量的 Sb 缺陷, 使得器件的暗电流比较大, 影响了其发展速度。为此, 我们经过分析提出了一种新

* 西安分院院长青年基金资助课题
收稿日期: 1992-05-21

的生长方法,即将在富 Ga 状态下的外延生长改为在富 Sb 状态下的外延生长。但是在富 Sb 状态下的 Al-Ga-Sb 三元体系相图数据还不完全,国际上关于这方面的报道亦很少⁵。为了能生长出优质的 AlGaSb 外延层,我们首先对其相图进行了研究,通过多次实验获得了在 615℃、625℃、635℃ 三个温度下,在富 Sb 状态 Al-Ga-Sb 三元体系的相图数据,并且生长出了表面光亮平整、界线清晰、平直、层厚均匀的 AlGaSb 外延层。

1 实 验

相图数据是通过溶源实验而获得的,溶源实验及外延生长都是在水平外延炉上进行的,实验中采用的是滑动式石墨舟,在通氢的情况下进行溶源和生长。所用的 GaSb 衬底是从北京有色院购买的正(100),掺 Te,浓度为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 3170 \text{ cm}^2/\text{vs}$, EPD < 5000。所用源材料 Sb、Al、Ga 纯度均为 6 个 9。衬底片和源材料在装炉前都要经过严格的处理,略有不慎就会导致实验的失败。经过多次摸索,我们的处理过程如下: GaSb 片子和 Al 先使用有机溶剂去油去污,然后分别用盐酸和磷酸腐蚀,要掌握好腐蚀时间。腐蚀后再用去离子水冲洗干净,最后在氮气下吹干。Sb 和 Ga 均用盐酸腐蚀,同样也需用去离子水冲洗,氮气吹干。衬底片及所有源材料处理好后,应立即装炉抽真空,充氢保护待生长。

溶源实验的过程如下: GaSb 衬底片在装炉前首先要称出其精确重量,然后和一定量的 Sb、Ga、Al 源材料一起装炉。炉子升温到溶源所需的温度并达到平衡后(温度偏差小于 $\pm 0.3^\circ\text{C}$),将 GaSb 衬底片推进至源孔下面进行溶源,溶源 1.5h 左右,将 GaSb 片子推离源孔。冷却后,取出片子称量,前后两次称量之差即为所溶去的 GaSb 重量。

外延生长是采用回熔方法进行的。因为, GaSb 衬底表面中的 Sb 在炉子升温、恒温过程中,极易挥发,造成外延层的缺陷,表面形貌变差。如果在生长前用一欠饱和的回熔源将衬底表面有缺陷的一层回熔掉,然后再在这上面进行外延生长,就会大大降低在生长层中引起的缺陷,提高外延层的表面质量。采用回熔法进行生长的过程是:根据所得的溶源实验数据,配制出一饱和源,在饱和源的前面再配制一略欠饱和的回熔源。等到炉子在生长温度下平衡以后,首先将需生长的衬底片推入回熔源下面,回熔 6~10 秒左右,然后再将衬底片推到生长源下面进行外延生长。采用这种方法我们已经生长出了表面光亮、平整,且生长缺陷又少的外延层。

2 实验结果及分析

采用溶源实验的方法,我们主要对 615℃、625℃ 和 635℃ 三个温度下的相图数据进行了实验测试。经过反复实验获得了在这三个温度下,富 Sb 状态中 Al-Ga-Sb 三元体系的相图数据,表 1 为经过测试计算获得的一组数据。

图 2 为在富 Sb 状态下, Al-Ga-Sb 三元体系的一组固相线的等温线。图中 $x_{\text{AlSb}}^{\text{固}}$ 是固相中 AlSb 的摩尔分数 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 中的 x), $x_{\text{Al}}^{\text{液}}$ 是饱和溶液中 Al 原子分数。图 3 为在富 Sb 状态下, Al-Ga-Sb 体系在 615℃、625℃ 和 635℃ 三个温度下的液相等温线。

表 1. 615℃、625℃ 及 635℃ 时, 富 Sb 状态下 AlGaSb LPE 中溶液配比

$T(^{\circ}\text{C})$	x_{Al}^{L} (at %)	x_{Ga}^{L} (at %)	x_{Sb}^{L} (at %)	x of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$
615	0.141	15.474	84.39	0.085
625	0.178	18.275	81.547	0.097
635	0.167	18.931	80.902	0.056

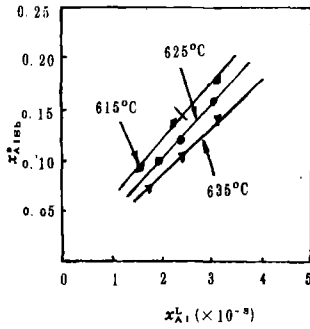


图 2. 富 Sb 状态下 Al-Ga-Sb 三元体系固液相等温线
Fig. 2. Solid-Liquidus isotherms in the Sb-rich region of the Al-Ga-Sb system.

利用获得的相图数据, 我们已生长了优良的 AlGaSb 外延层。生长好的外延片, 经在 800 倍显微镜下对其表面形貌的分析观察, 发现其表面光亮、平整, 无缺陷。另外, 我们又利用电子探针、扫描电镜对其表面形貌、组分以及界面情况进行了观察测试。图 4 为某一外延片的表面组分扫描电镜图, Al 组分值 0.056。

将外延片解理后, 用铁氰化钾腐蚀液: $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6(0.79\text{g}):\text{KOH}(13.7\text{g}):\text{H}_2\text{O}(100\text{cm}^3)]$ 对其进行显结腐蚀。在扫描电镜下对其界面进行观测照相, 发现其界面清晰、界线平直, 层厚均匀其照片示于如图 5 中。

图 5. GaSb/Al_{0.056}Ga_{0.944}Sb 截面扫描电镜照片

Fig. 5. Cross-section SEM image of the GaSb/Al_{0.056}Ga_{0.944}Sb structure.

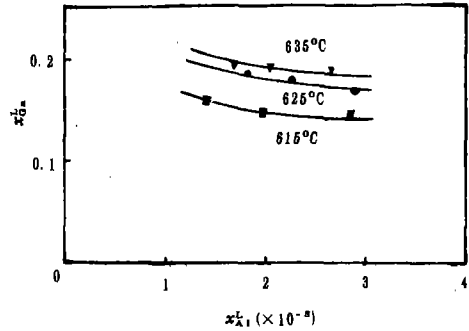


图 3. Al-Ga-Sb 系统在富 Sb 状态下的液相面等温线
Fig. 3. Liquidus isotherms in the Sb-rich region of the Al-Ga-Sb system.

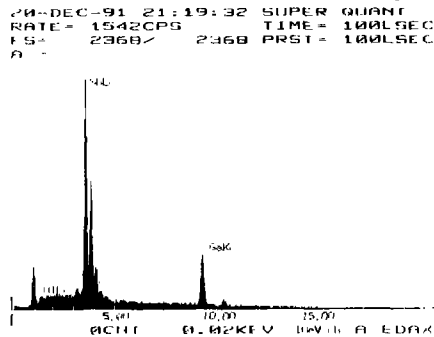


图 4. AlGaSb 外延层表面组分扫描电镜图
Fig. 4. Surface SEM image of AlGaSb layer.



3 结 论

在 GaSb/ Al_x Ga_{1-x} Sb 异质结雪崩光电二极管材料的液相外延生长中, 我们将在富 Ga 状态下的生长改为在富 Sb 状态下的外延生长, 获得了优良的 AlGaSb 外延层, 证明这种方法是可行的。下一步的工作将是在此基础上制作出 GaSb/ Al_x Ga_{1-x} Sb 异质结雪崩光电二极管。该项研究成功后无疑将会对 GaSb 雪崩光电二极管的发展起到很大的推动作用。

参考文献

- 1 张雨印. 半导体光电子学. 上海科学技术出版社, 1987: 112~121
- 2 Alibert C, Joulié A, Joulié A M, Ance C. Phys Rev (B), 1983, 27 (8): 4946
- 3 Hildebrand O, Kuebart W, Pilkuhu M H. Appl Phys Lett, 1980, 37 (9): 801
- 4 Hildebrand O, Kuebart W, Benz K W, Pilkuhn M H. IEEE J Quantum Electron, 1981, QE-17, (2): 284
- 5 Kuwatsuka H, et al. J of crystal Growth 1989, 94 (4): 923

LPE GROWTH OF GaSb/ Al_x Ga_{1-x} Sb HETEROJUNCTION STRUCTURE IN THE Sb-RICH REGION

Zhang Bingyang, He Yimin,
Zhu Li'an, Hou Xun

Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, 710068

Received date: 1992-05-21

Abstract The Problems in the early fabrication of GaSb/ AlGaSb heterojunction structure avalanche photodiodes are analysed. A way of LPE growth of GaSb/ AlGaSb heterojunction structure APD is proposed. The phase diagram data of Al-Ga-Sb ternary system in the Sb-rich region have been determined by the experiment. The AlGaSb epilayers with good surface morphology have been obtained from Sb-rich solutions with the way of liquid phase epitaxy.

Keywords GaSb; APD; LPE; Phase diagram



Zhang Bingyang was born in Kaifeng, Henan, China, in 1963. He received his B. E. degree from Xi'an Jiaotong University in 1985, and the M. Sc. degree from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, in 1989, where he presently a member of the scientific staff. His research interests include photoelectronic and semiconductor devices. He is a member of the Chinese Physical Society.