

GaInAsP/InP 双异质结液相外延片的 $p-n$ 结偏位*

鄢祥生 杨 易 陈沛然 徐少华 李允平 胡道珊

(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

用扫描电镜电子束感生电流法研究了 GaInAsP/InP 双异质结液相外延片的 $p-n$ 结偏位问题。认为 Zn 沾污是偏位的主要原因之一。用控制 Zn 的掺入量或用 Mg 作 p 型掺杂剂均可制得正常的 $p-n$ 结。用电化学 $c-v$ 法测试了部分样品,并与制管后发射光谱进行比较,结果相同。

一、 引 言

当前,国内外对 GaInAsP/InP 双异质结材料和器件的研究工作发展很快。它不仅是光通信用的光源器件和长波长探测器件的材料,而且在集成光学等方面亦有发展前途^[1-3]。

通常用 Zn 作为该异质结的 p 型掺杂剂。但是,在液相外延生长温度下,Zn 的蒸气压较高,容易造成系统的 Zn 沾污,而且 Zn 在 InP 和 GaInAsP 材料中又是快扩散的杂质。因此往往会使 GaInAsP/InP 异质结材料的 $p-n$ 结偏位,偏离狭禁带的有源层。这将使器件性能变坏,出现双峰光谱,增大激光器阈值电流密度^[4,5]。

本文介绍用扫描电镜电子束感生电流法 (EBIC) 对 GaInAsP/InP 双异质结材料的 $p-n$ 结位置进行研究和检测的初步结果。

二、实验和结果

(一) 实验

用二相法液相外延生长 GaInAsP/InP 双异质结^[6],结构如图 1 (扫描电镜 SEM 照片) 所示。外延衬底为 InP 单晶; 在 100 晶向, 掺 $\text{Sn} 5 \times 10^{17} - 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$; 液相外延在 $670 - 610^\circ\text{C}$ 进行。衬底先经纯 In 或未饱和的 InP-In 合金熔液回熔,然后依次逐层生长 $n\text{-InP}$ (掺 Sn 或 Te), 未掺杂的 GaInAsP, $p\text{-InP}$ (掺 Zn 或 Mg)^[7,8]。所用掺杂剂的物理化学性质见表 1。外延片解理面用 KOH 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合液染色腐蚀显结,用光学显微

* 1981 年 4 月 11 日收到。

表 1 几种掺杂剂的物理、化学性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of the dopants

元 素	InP 中的掺杂类型	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸汽压 $P \sim 600^{\circ}\text{C}(\text{mmHg})$	InP/In 中分配系数
Zn	p	419	11.0	1.14 ^[8]
Mg	p	651	~ 0.76	0.25 ^[6]
Sn	n	232	$\ll 1$	0.0019 ^[8]
Te	n	450	3.3	0.27 ^[8]

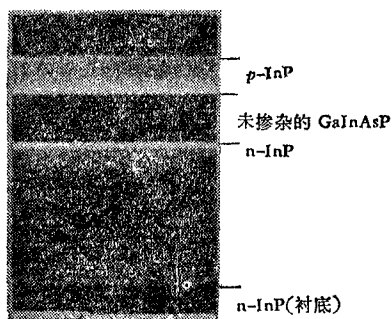
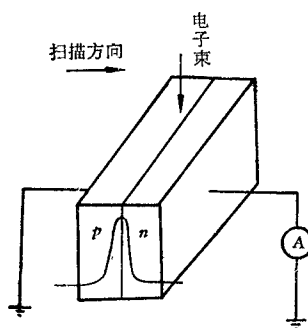
图 1 InP/GaInAsP/InP 解理面的扫描电镜照片 (3000 $\times$)Fig. 1 SEM photograph of the cleaved facet of InP/GaInAsP/InP (3000 $\times$)图 2 扫描电镜 EBIC 法测试 $p-n$ 结位置示意图

Fig. 2 Schematic diagram measured by SEM with EBIC

镜或扫描电镜检测。宽接触器件用常规方式制备,用扫描电镜 EBIC 法检测 $p-n$ 结位置。

(二) 电子束感生电流法 (EBIC)

扫描电镜电子束感生电流法可用来显示半导体材料中的 $p-n$ 结^[9],示意于图 2。当电子束轰击被检测的半导体材料时,在半导体中激发出电子一空穴对。这些额外的载流子要向半导体中的 $p-n$ 结扩散,一部分未被复合的少数载流子可以到达 $p-n$ 结的耗尽层,并被其内建电场分离,因而在外电路上得到电子束感生电流 $I_{sc} = qG_0 \exp(1 - X_s/L)$; 其中, G_0 为电子束激发出的载流子总数, X_s 为电子束轰击点到 $p-n$ 空间电荷区边缘的距离, L 为少子扩散长度。

当采用线扫描时(线扫描方向垂直于 $p-n$ 结),可得电子束感生电流曲线,如图 3(a)。曲线有一峰顶,即为 $p-n$ 结位置。峰顶两侧分别为 p 区和 n 区中少子(p 区中电子, n 区中空穴)的束感生电流的指数衰减曲线(随离 $p-n$ 结距离 x_s 的增大而指数衰减)。配上二次电子图象测试各层厚度,即可形象地观察材料的 $p-n$ 结位置。

(三) 实验结果

1. Zn 掺杂对 $p-n$ 结位置的影响 用 Zn 作为 p -InP 层掺杂剂时,要特别注意严格控制液相中 Zn 的掺入量。如样品 A,液相中 Zn 掺入量为 0.16at.%,从 EBIC 检测结果(图 3(a))可知,生成的结为偏位 $p-n$ 结,位于 InP 缓冲层与掺 Sn-InP 衬底的界面附近

(GaInAsP/InP 界面下 $\sim 3\mu\text{m}$)。该片还用化学 $c-v$ 法测试^[40], 结果如图 3(b)。二者结果相符。还测得 $p\text{-InP}$ 的载流子浓度为 $1.6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 而 $n\text{-InP}$ 的载流子浓度为 $\sim 1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。当用这种偏位结的外延片制管时, 得到的发光管发射光谱出现双峰, 如图 3(c) 所示。图中 $0.95\mu\text{m}$ 的 InP 发射峰的发光强度达到了与 GaInAsP 发射峰的同数量级。

但是, 在得到相同 $p\text{-InP}$ 的载流子浓度 $\sim 1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 的情况下, 尽量减少液相中 Zn 的掺入量, 如样品 B, 把 Zn 掺入量减为 0.02at.%, 或用 10% Zn-In 合金的形式掺入(以降低 Zn 蒸气压), 并适当控制 $n\text{-InP}$ 的载流子浓度 ($1-3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$), 使可得到正常的 $p-n$ 结(表 2 中样品 B、C)。用表中的样品 B 制管, 得到大于 1.5mW 的功率输出(100mA 的工作电流)。

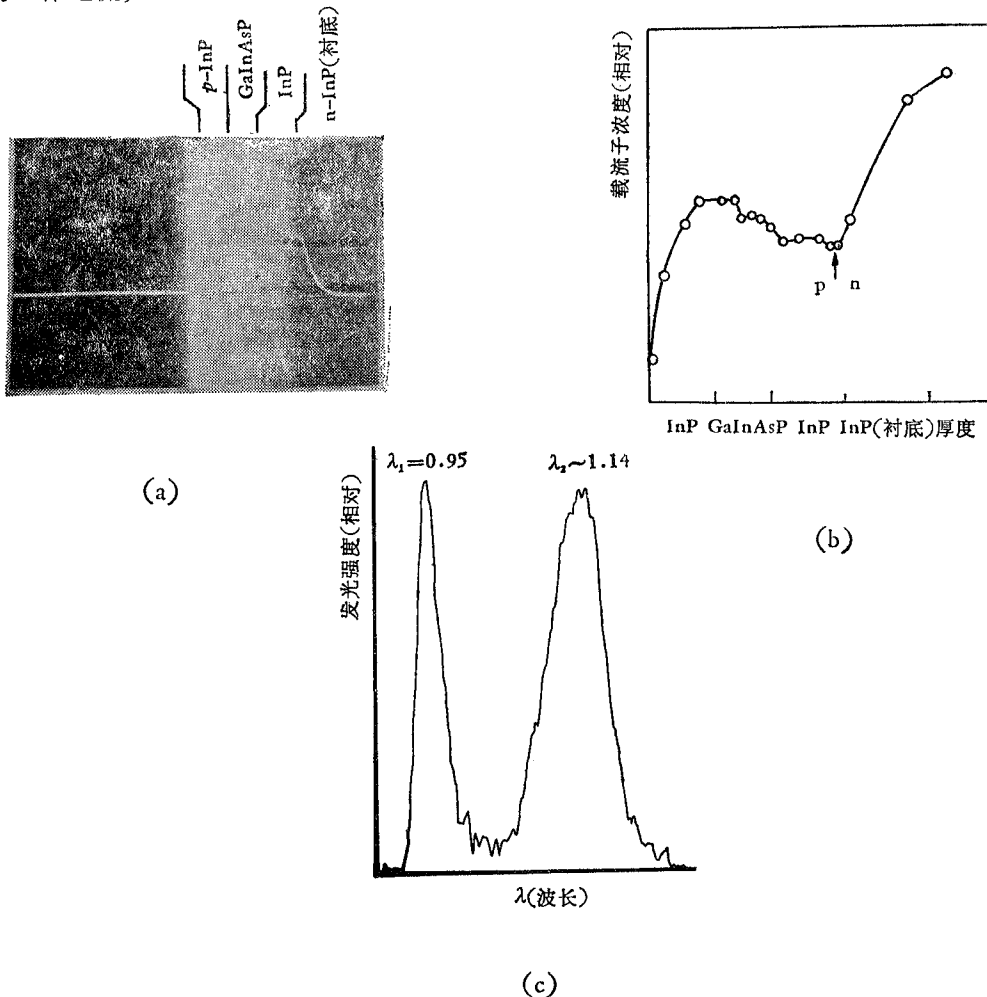
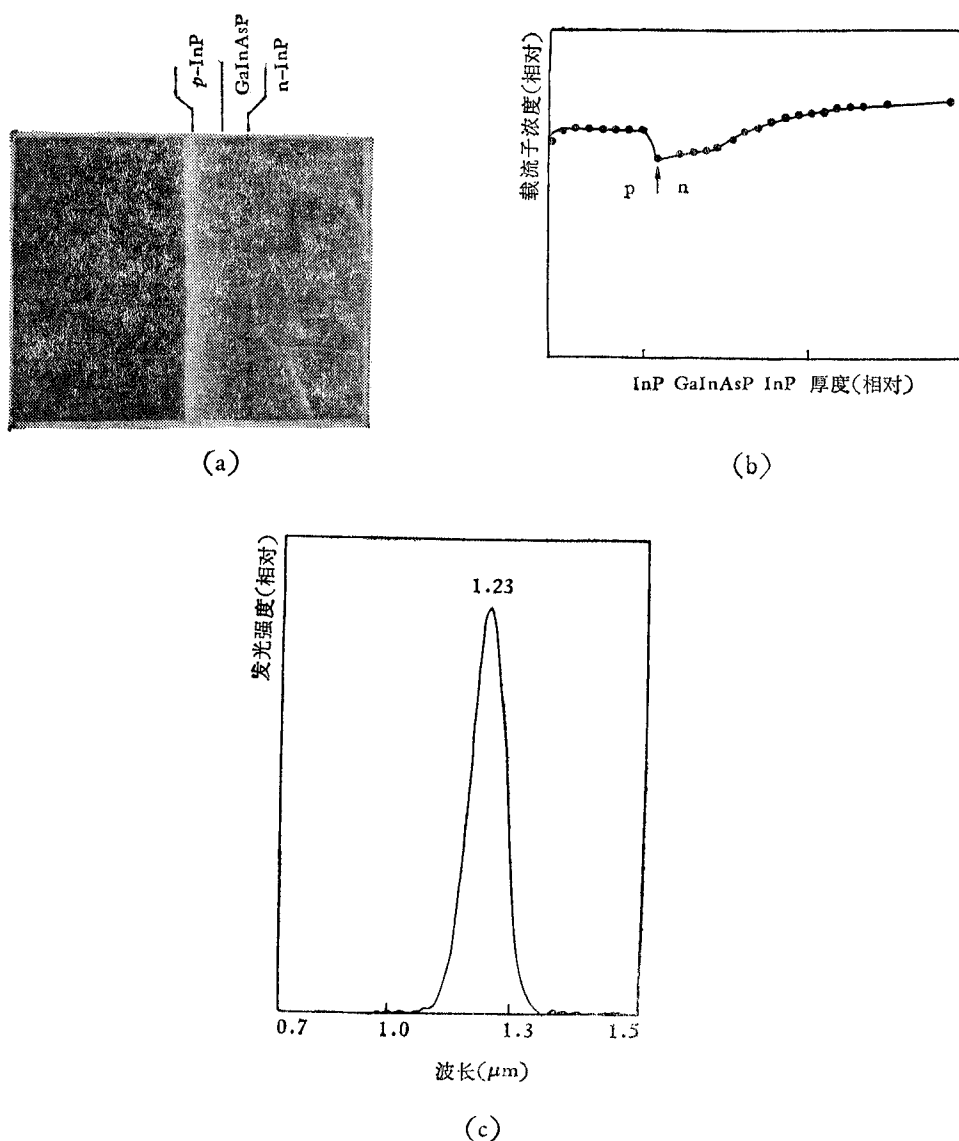


图 3 偏位 $p-n$ 结 (a) 扫描电镜电子束感生电流检测 (b) 电化学 $c-v$ 曲线 (c) 制管后的发射光谱

Fig. 3 Misplaced junction

(a) SEM with EBIC, (b) Electrochemical $c-v$ curve, (c) Emission spectrum of LED

2. Mg 掺杂对 $p-n$ 结位置的影响 用 Mg 作为 $p\text{-InP}$ 层的液相外延掺杂剂, 在 $n\text{-InP}$ 的载流子浓度为 $1-3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 的情况下, Mg 掺入量为 0.02at.%—0.12at.% 时, 得

图4 正常 $p-n$ 结(a) 扫描电镜电子束感生电流检测 (b) 电化学 $c-v$ 曲线 (c) 制管后的发射光谱Fig. 4 Normal $p-n$ junction(a) SEM with EBIC, (b) Electrochemical $c-v$ curve, (c) Emission spectrum of LED

到的 p -InP 载流子浓度为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ — $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 样品 D 、 E 得到了不偏位的 $p-n$ 结, 见表 2 和图 4. 用样品 E 制成的 Burrus 型发光管, 得到了 1.3mW 的功率输出 (100mA 的工作电流).

3. Zn 扩散制备 $p-n$ 结 液相外延生长 n 型的 GaInAsP/InP 双异质结后, 再用闭管 Zn 扩散形成 $p-n$ 结. 正确控制扩散温度和时间 ($\sim 615^\circ\text{C}$, 3—5 分钟), 把表面 $\sim 2\mu\text{m}$ 的 n -InP 扩散成 p 型 ($\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 也可以得到不偏位的 $p-n$ 结, 见表 2.

表 2 $p-n$ 结的实验数据Tab. 2 Experimental data of the $p-n$ junction

样 品	P 型掺杂	液相中掺杂 剂量 at. %	EBIC 法	电化学 $c-v$ 法			发射光谱
				$p\text{-InP}(\text{cm})^{-3}$	$n\text{-InP}(\text{cm})^{-3}$	$p-n$ 结	
A	Zn	0.16	偏位	1.6×10^{18}	1×10^{18}	偏位	双峰
B	Zn	0.02	正常	$1-2 \times 10^{18}$	$\sim 2 \times 10^{18}$	正常	单峰
C	Zn-In	0.02	/	$\sim 1 \times 10^{18}$	$\sim 1 \times 10^{18}$	正常	单峰
D	Mg	0.12	正常	9×10^{18}	$1 \times 10^{18*}$	/	单峰
E	Mg	0.02	/	2×10^{18}	2×10^{18}	正常	单峰
F	Zn 扩散	/	正常		$1 \times 10^{18*}$	/	单峰
G	Zn 扩散	/	正常		$1 \times 10^{18*}$	/	单峰

* 按文献 [6] 估算。

三、讨 论

(1) GaInAsP/InP 双异质结外延片的 $p-n$ 结如发生偏位, 偏离狭禁带的有源层, 而落入较宽禁带的 InP 层, 则发射光谱将出现双峰, 如图 3(c) 所示。图中一个是四元发射峰, 另一个是 InP 发射峰。这可用图 5^[4]作示意说明。偏位 $p-n$ 结的正向 $I-V$ 特性的起始电压常常高达 1.3V 左右, 与 InP 的禁带宽度有关; 而正常 $p-n$ 结 ($\lambda \approx 1.3\mu\text{m}$) 的正向起始电压则只有 0.8V 左右。从图 3(c) 还可以看到, 双峰光谱的发射强度几乎相等, 有时 InP 发射峰高于四元发射峰, 这就大大降低了四元的发光效率。众所周知, GaInAsP/InP 双异质结发光器件之所以在长波光纤通信中得到广泛应用, 就是由于石英光纤在 $1.3\mu\text{m}$ 和 $1.55\mu\text{m}$ 附近有低损耗窗口 (0.5dB/km 以下), 而在 $0.9\mu\text{m}$ 处的损耗要高达 2dB/km 左右。所以说 $p-n$ 结偏位应予避免。

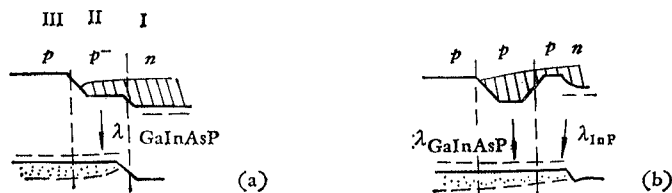


图 5

Fig. 5

(2) 实验表明, Zn 在液相外延中是较难控制的掺杂剂。它不仅在 InP 和 GaInAsP 中是快扩散杂质^[11], 而且蒸气压较高 (见表 1), 在液相外延过程中易造成系统沾污, 引起 $p-n$ 结偏位。但是, 只要注意外延舟的设计, 防止沾污, 并控制 Zn 的掺入量, 或用蒸气压较低的 Zn-In 合金, 是可以得到正常的 $p-n$ 结的。因此 Zn 仍不失为一种良好的 p 型掺杂剂。

(3) Mg 亦是一种可以选用的 p 型掺杂剂, 其优点是蒸气压较 Zn 为低, 而且在 InP 和 GaInAsP 中扩散较慢, 很易制得正常的 $p-n$ 结。但由于 Mg 容易氧化, 故需严格控制系统

的氧含量,否则会导致实验失败.

(4) EBIC 法是一种形象地检测 $p-n$ 结位置的方法. 部分样品还用电化学 $c-v$ 法检测,二者所得结果相符,并与制管后的发射光谱相对应,证明方法可靠.

本项工作得到我所有关室组和陈启均、陈莲勇、水海龙、张桂成等同志的协助,在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] M. A. Pollack, et al., Appl. Phys. Lett., **33**(1978), 314.
- [2] Y. Takanashi, et al., Jap. J. Appl. Phys., **18**(1979), 1615.
- [3] K. Iga, et al., IEEE J. on QE, **QE-15** (1979), 707.
- [4] Y. Itaya, et al., Jap. J. Appl. Phys., **18**(1979), 1795.
- [5] J. J. Coloman, et al., Electron Lett., **14**(1978), 558.
- [6] 邬祥生等, 液相外延生长 $1.3\ \mu\text{m}$ GaInAsP/InP 双异质结, 半导体学报, (待发表).
- [7] H. Grothe, et al., Electron Lett., **15**(1979), 702.
- [8] M. G. Astles, et al., J. Electrochemical Soc., **120**(1973), 1750.
- [9] W. H. Hackett, et al., J. Appl. Phys., **43**(1972), 2857.
- [10] 陈自姚等, 半导体光电, 1981 年, 第 2 期, 第 207 页.
- [11] H. D. Law, IEEE J. on QE, **QE-15** (1979), 549.

MISPLACED $p-n$ JUNCTION IN D. H. GaInAsP/InP WAFER GROWN BY LPE

Wu Xiang-sheng, Yang Yi, Chen Pei-ran, Xu Shao-hua,
Li Yun-ping, Hu Dao-shan

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Misplaced $p-n$ junction in the LPE D. H. GaInAsP/InP wafer is investigated by scanning electron microscope and electron beam-induced current method. It is shown that one of the reasons for the misplaced $p-n$ junction is Zn contamination. By controlling doping level of p-type dopant Zn, or using Mg as p-type dopant, the correctly located $p-n$ junction is obtained. The locations of the $p-n$ junction of some samples are measured by electrochemical $c-v$ method. The results obtained are consistent with the emission spectrum of the LED fabricated from the wafers.