

# 基于 InP 衬底的晶格失配 $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ 的 MOCVD 生长及其特性研究

朱亚旗<sup>1,2</sup>, 陈治明<sup>1</sup>, 陆书龙<sup>2</sup>, 季莲<sup>2</sup>, 赵勇明<sup>2</sup>, 谭明<sup>1,2</sup>

(1. 西安理工大学 自动化与信息工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米器件重点实验室, 江苏 苏州 215125)

**摘要:**采用 MOCVD 生长技术在 InP 衬底上成功实现了晶格失配的  $3\ \mu\text{m}\ \text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  薄膜生长. 通过 As 组分的改变, 利用张应变和压应变交替补偿的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  应变缓冲层结构来释放由于晶格失配所产生的应力, 在 InP 衬底上得到了与  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  晶格匹配的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  “虚拟”衬底, 通过对缓冲层厚度的优化, 使应力能够在“虚拟”衬底上完全豫弛. 通过原子力显微镜 (AFM)、高分辨 XRD、透射电镜 (TEM) 和光致发光 (PL) 等测试分析表明, 这种释放应力的方法能够有效提高  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层的晶体质量.

**关键词:**  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ ; 应力释放;  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$

中图分类号: G316 文献标识码: A

## Characterization of the lattice mismatched $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ Material Grown on InP substrate by MOCVD

ZHU Ya-Qi<sup>1,2</sup>, CHEN Zhi-Ming<sup>1</sup>, LU Shu-Long<sup>2</sup>, JI Lian<sup>2</sup>, ZHAO Yong-Ming<sup>2</sup>, TAN Ming<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an university of technology, Automation and information engineering institute, Xi'an 710054;

2. Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, Nano devices FLOTU, Suzhou 215125)

**Abstract:** The lattice mismatched  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  materials were grown on InP substrate by MOCVD technology.  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  metamorphic buffer layer structures with various As compositions were grown on InP substrates, which forms an alternative tension and strain offset buffer structure. In this way, we got a strain relaxed  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  "virtual" substrate, which is lattice matched to  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ . With an optimized thickness of the buffer layer, the strain was completely relaxed in the "virtual" substrate. The analysis of AFM, HRXRD, TEM and photoluminescence (PL) indicated that this method can effectively improve the quality of the  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  material.

**Key words:**  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ ; strain relaxation;  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$

PACS: 81.05. Ea

### 引言

热光伏电池是将高温的热发射体的辐射能量通过半导体 p-n 结电池直接转换成电能, 根据黑体辐射光谱, 当温度为  $1000^\circ\text{C}$  时, 构成 PN 结的半导体材料的带隙为  $0.6\ \text{eV}$ , 热光伏电池将获得最大功率密度和最高的工作效率. 但是与 InP 衬底匹配的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  材料的禁带宽度为  $0.74\ \text{eV}$ , 要想得到禁

带宽度为  $0.6\ \text{eV}$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  材料就需要在 InP 衬底上生长晶格失配的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  外延层,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  禁带宽度在  $0.5 \sim 0.6\ \text{eV}$  时对应材料中 In 的组分在  $0.65 \sim 0.81$  之间, 与 InP 衬底的晶格失配介于  $1.0 \sim 1.4\%$  [1-10]. 晶格失配为  $1.0\%$  时, 如果要生长厚度在几个微米并且晶体质量完好的材料, 是非常困难的, 为了降低晶格失配带来的缺陷采用应力缓冲的方法 [11-13], 可以有效降低外延层中的失配位错

收稿日期: 2012-04-25, 修回日期: 2012-10-27

Received date: 2012-04-25, revised date: 2012-10-27

基金项目: 国家自然科学基金 (61176128); 苏州市工业支撑计划 (Y1SAQ31001)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (NO. 61176128), and Industrial Support Plan of Suzhou (Y1SAQ31001)

作者简介 (Biography): 朱亚旗 (1985-), 男, 陕西周至人, 硕士研究生, 主要研究领域为 InGaAs 近红外材料生长. E-mail: zhuyaqi781@163.com.

密度,同时将位错控制在缓冲层中而不会延伸到有源区中去; $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  由于其较大的禁带宽度调谐范围(0.36 ~ 1.35 eV),而且 InAsP 材料为闪锌矿立方结构,所以  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  的晶格常数  $a$  随组分的变化关系也遵循 Vegard 定律,近似线性表达式为:

$$a(x) = xa_{\text{InAs}} + (1-x)\alpha_{\text{InP}}, \quad (1)$$

可知  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  的晶格常数由 InP 的 0.586875 nm 可以增加到 InAs 的 0.60583 nm,式(1)同样可以得出  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ (0.6 eV) 的晶格常数为 0.592 87 nm,用  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  做缓冲层可得到与  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  (0.6 eV) 热光伏电池晶格匹配的“虚拟”衬底;同时, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  和 InGaAs 间小的界面复合速率又让其成为合适的材料。

本文采用 MOCVD 方法生长了不同厚度的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层,并在缓冲层上获得了带隙为 0.6 eV 的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层,通过高分辨 X 射线衍射(XRD)、透射电镜以及 AFM 等测试对生长的样品进行表征研究. 研究发现不同的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层结构对晶格失配产生的应力有着不同的弛豫程度,对  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层晶体质量的影响也不同。

## 1 实验

InP 衬底上生长晶格失配的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  材料是利用 AIXTRON 的 200/4 型的 MOCVD 生长,以三甲基铟(TMIn)为 In 源、三甲基镓(TMGa)为 Ga 源、 $\text{AsH}_3$  和  $\text{PH}_3$  分别为 As、P 源,以(001) InP 作为衬底,温度为 680 °C 进行生长. 样品的生长过程为:首先,在(001) InP 衬底上生长 InP 的缓冲层约 60 nm 厚;接着生长  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  渐变缓冲层,控制生长速率在 0.25 nm/s 左右,As 的组分在  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  中为 7.6% ~ 32.5%,与 InP 失配度在 1.0 ~ 1.4% 之间,在生长中通过调控组分、厚度,生长了结构不同的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  渐变缓冲层,得到了跟  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  晶格匹配的“虚拟”衬底;最后生长  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层,生长速率为 0.49 nm/s. 图 1(a) 展示的是当生长温度和 In 源流量固定时,As 源与 P 源流量比同  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  中 As 的组分之间的关系,由于采用  $\text{AsH}_3$  和  $\text{PH}_3$  作为 As 源与 P 源,而  $\text{AsH}_3$  解率相对  $\text{PH}_3$  来说比较高,所以 As 源与 P 源流量比就较小,实验结果表明 As 源与 P 源流量比同  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  中 As 的组分近正比关系,因此在材料生长时只要调控 As/P 的流量比, $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  中各组分就可以很方便地得到控制。

前期工作经证实,在缓冲层中采用应力补偿方式比 As 组分直接线性变化能更有效控制应力的释

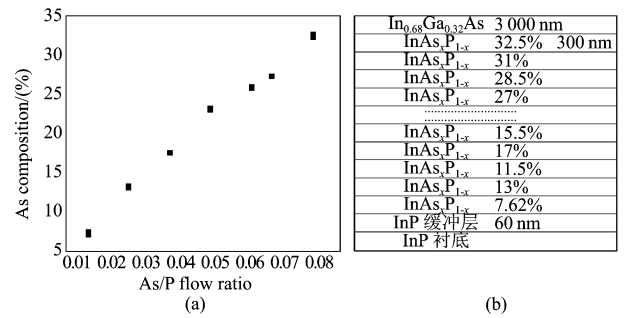


图 1 (a)  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  中 As 的组分同 As/P 源流量比的关系, (b)  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}/\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  的外延生长结构

Fig. 1 (a) As composition in  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  as a function of As/P flow ratio, (b) The cross section of a  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}/\text{InP}$  epitaxial structure

放. 本次实验采用两种不同层厚的生长方式,用张应变和压应变交替补偿作为  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  应变缓冲层的结构. 样品分别为 A、B、C,样品 A 的生长方式是:采用步进法先生长一层 As 组分低的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ ,接着再生长一层 As 组分高的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ ,每一层的厚度为 100 nm,用这种方式依次生长,利用不同 As 组分的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层形成张应变、压应变的交替组合,构成应变补偿的过渡层,在层与层之间释放应力,获得晶格与  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ (0.6 eV) 匹配的“虚拟”衬底,再生长  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层. 样品 B 和 C 与样品 A 采用相同的生长方式,只是样品 B 的层厚为 150 nm,样品 C 的层厚为 180 nm;图 1(b) 为  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延生长的截面原理图。

表 1  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}/\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  的结构

样品	$\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 缓冲层 个数及厚度/nm	$\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 缓冲层 As 组分/%	$\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ 厚度/nm
A	14/ ~100 nm	7.62 ~ 32.5	3 000
B	14/ ~150 nm	7.62 ~ 32.5	3 000
C	14/ ~180 nm	7.62 ~ 32.5	3 000

## 2 结果与讨论

平整光亮的表面形貌是制备器件必须的要求,图 2 给出了样品 A、B、C 的表面形貌. 由于  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  与  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$ (0.6 eV) 晶格常数比 InP 的大,所以  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  与  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  相对衬底受压应变,当外延膜的晶胞发生压应变四方畸变时,  $a^+ > a^{\prime\prime}$ . 外延膜作用于衬底一个张应力,而衬底又给外延膜一个压应力,同时样品将出现凸向翘起,即表面积出现扩张的趋势,随着外延膜厚度  $h$  的增加,应力线性随之增加. 在双轴压应力的作用下,表面出现波浪状起伏,这种起伏的落差依赖于晶格失配  $f$ ,当外延膜受

到大的压应力作用时将会导致外延层表面粗糙度变大,从而形成纵横交错的突起与沟壑.由图 2 材料 A 的表面粗糙度很大,可能因为材料 A 中  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层是部分弛豫,晶格失配造成的应力未得到完全释放,没有将位错截止在缓冲层内部和界面处,使得位错延伸到  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层,导致了材料表面粗糙度增大;而材料 B 和 C 的表面都比较平整,可能是由于  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  的缓冲层是完全弛豫,位错在缓冲层中得到了有效的截止,最终得到了平整的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层,这表明缓冲层的厚度对应力的释放有非常重要的关系.

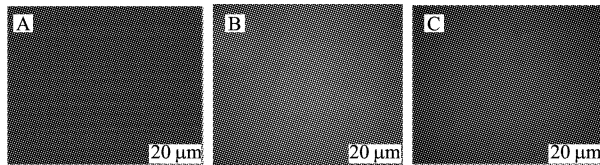


图 2 样品 A、B、C 在显微镜下表面形貌图  
Fig. 2 Nomarski micrographs of the buffer layers with thickness (A) 100 nm, (B) 150 nm, and (C) 180 nm respectively

通过缓冲层的层厚优化,晶格失配造成的应力得到有效释放,做了样品 A、B、C 的原子力显微镜,如图 3 所示,扫描面积为  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ ,它们的表面粗糙度分别为 14 nm、1.4 nm、1.8 nm;

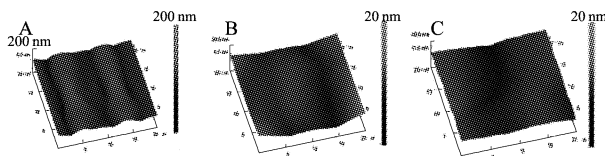


图 3 样品 A、B、C 的 AFM 形貌图  
Fig. 3 AFM scans showing crosshatched surface topographies of sample A, B and C

为了研究不同生长方式的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  渐变缓冲层效果,对样品 A 和 B (样品 C 和 B 的 RSM、TEM 测试结果基本相同,所以不再进行分析)进行了二维倒空间衍射测试,因为 X 射线的二维倒空间图 (RSM) 比摇摆曲线具有更加丰富的信息,它不仅可以定性分析外延层的弛豫程度,而且可以定性外延层的晶体质量.希望通过组分渐变的  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  过渡层完全弛豫掉晶格不匹配造成的应力,从而得到高质量的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层.对样品分别进行了高分辨 X 射线衍射 (XRD) 测试,波长为 0.154056 nm X 射线,和配有 Ge(440) 和 Ge(220) 单色限束器的 Bruker D8-discover 系统;样品 A 和 B 都采用 14

层  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  作为缓冲层,所以样品 A 和 B 缓冲层中层与层之间的自由晶格失配度是相同的,但是样品 A 和样品 B 的层厚不一样,因此在每一层中应力的释放和对位错的抑制程度也不同;通过 RSM 测试结果 (图 4) 可以看到样品 A 虽然完全弛豫,但  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层倒易点向  $Q_x$  方向有较大的展宽,这是由于样品 A 每一层的厚度只有 100 nm,  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层只是部分弛豫,使得在  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层倒易点向  $Q_x$  方向展宽,导致了  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层质量变差影响器件性能.而通过样品 B 测试图可以看出  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层则是完全弛豫的,说明缓冲层的层厚增加到 150 nm 时,晶格失配产生的应力完全在缓冲层中得到释放,并且在  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层上生长的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  材料与  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  顶层材料共格,从而获得了高质量的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  有源区,与上面原子力显微镜结果一致.

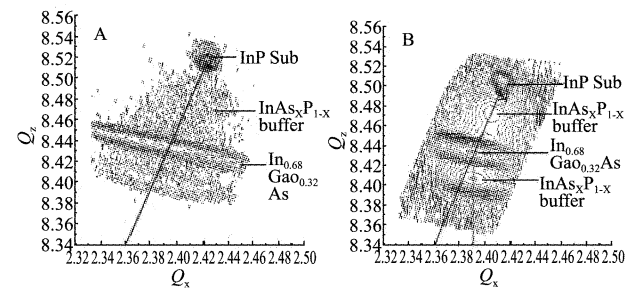


图 4 样品 A 和样品 B 的 RSM(115) 测试结果  
Fig. 4 Asymmetric (115) reciprocal space maps of structure A and structure B

对 A 和 B 两个样品进行了高分辨透射电镜 (TEM) 测试,透射电镜 (TEM) 采用的是美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-Twin,结果表明,位错主要产生在失配较大的界面,同时这些界面也起到了截止向上穿透位错的作用.从 (图 5) 样品 A 的 TEM 测试结果一些位错没有截止在  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  内部和界面处,而是穿过  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  延伸至  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层,因

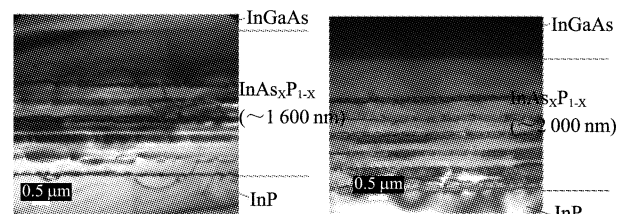


图 5 样品 A 和 B 的 TEM 测试结果  
Fig. 5 TEM cross-section images for showing structure A and B

此造成  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层倒易点向  $Q_x$  方向展宽; 而样品 B, 由于缓冲厚度的增加, 失配位错在缓冲层的分布的高度也随之增加, 这就为位错的运动提供了更大的自由度, 减小了位错相互钉扎的几率, 所以能有效降低缓冲层中的穿透位错密度, 位错被有效抑制在  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层中, 从而获得了质量完美的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  有源区。

样品 B 室温下的光致发光 (PL) 测试图见图 6, 顶层的  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  发光峰在  $2.05\mu\text{m}$  处, 其禁带宽度约为  $0.6\text{eV}$ , 完全符合热光伏材料的禁带宽度要求。

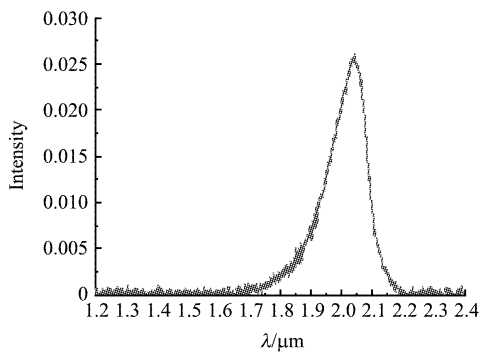


图 6 样品 B 的 PL 测试图  
Fig. 6 PL image for sample B

### 3 结论

采用 MOCVD 生长  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  渐变层来实现  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  的失配生长, 分析了在生长温度和 In 源固定时,  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  中 As 的组分同 As 源与 P 源流量比近正比关系; 通过 AFM、高分辨 XRD、透射电镜 (TEM) 和光致发光 (PL) 等测试手段对  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  缓冲层和  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  外延层进行表征研究. 测试结果表明,  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  过渡层的生长对  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$  的晶体质量有着重要的影响, 采用应力补偿的方式生长  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  过渡层可以有效控制应力的释放, 并且增加渐变层的层厚更有利于应力在渐变层中得到释放, 最终能够获得制备器件的高质量  $\text{In}_{0.68}\text{Ga}_{0.32}\text{As}$

外延晶体。

### REFERENCES

- [1] Hudait M K, Lin Y, Palmisiano M N, *et al.* 0.6-eV bandgap  $\text{In}_{0.69}\text{Ga}_{0.31}\text{As}$  thermophotovoltaic devices grown on  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  step-graded buffers by molecular beam epitaxy [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2003, **24**(9): 538 - 540.
- [2] Hudait M K, Brenner M, Ringel S A *et al.*, Effect of window layer on  $\text{In}_{0.69}\text{Ga}_{0.31}\text{As}$  thermophotovoltaic devices grown on  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  step-graded buffers by molecular beam epitaxy [J]. *Solid State Electronics*, 2009, **53**: 102 - 106.
- [3] Hudait M K, Lin Y, Ringel S A. Strain relaxation properties of  $\text{InAsP}$  metamorphic materials grown on  $\text{InP}$  substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **105**: 61643.
- [4] Coutts T J, A review of progress in thermophotovoltaic generation of electricity [J]. *Rewable and sustainable Energy Reviews*, 1999, **3**: 77 - 184.
- [5] Hudait M K, Andre C L, Kwon O, *et al.* High-performance  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  thermo-photovoltaic devices grown by solid source molecular beam epitaxy [J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2002, **12**(23): 697 - 699.
- [6] Fatemi N S, Wilt D M, Hoffman R W, *et al.* High-performance, lattice-mismatched  $\text{InGaAs}/\text{InP}$  monolithic interconnected modules (MIM's) [J]. *in Proc. NREL Conf. TPV Generation Electricity (AIP)*, 1999, 1460: 121 - 131.
- [7] Wanlass M W, Ward J S, Emery K A, *et al.*  $\text{GaInAs}$  thermophotovoltaic converters [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1996, **41**(42): 405 - 417.
- [8] Coutts T J, Wanlass M W, Ward J S, *et al.* A review on recent advances in thermophotovoltaics [C]. *in Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conf, New York*, 1996, **8**: 25 - 30.
- [9] Wanlass M W, Carapella J J, Duda A, K, *et al.* High-performance, 0.6eV  $\text{GaInAs}/\text{InAsP}$  thermophotovoltaic converters and monolithic interconnected modules [J]. *in Proc. NREL Conf. TPV Generation Electricity (AIP)*, 1999, **1460**: 132 - 141.
- [10] Fraas L M, Girard G R, Avery J E, *et al.*  $\text{GaSb}$  booster cells for over 30% efficient solar-cell stacks [J]. *JAP*, 1989, **66**(8): 3866 - 3870.
- [11] Fraas L M, Avery J E, Martin J, *et al.* Over 35-percent efficient  $\text{GaAs}/\text{GaSb}$  tandem solar cells [J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1990, **37**(2): 443 - 449.
- [12] Bhrer J, Krost A, Bimberg D,  $\text{InAsP}$  islands at the lower interface of  $\text{InGaAs}/\text{InP}$  quantumwells grown by MOCVD. *Appl Phys Lett*, 1992, **60**: 2258 - 2260.
- [13] He X G, Erdtmann M, Williams R, *et al.* Correlation between X-ray diffraction patterns and strain distribution inside  $\text{GaInP}/\text{GaAs}$  superlattices [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **65**(22): 2812 - 281.