

InP 系列多薄层异质结构材料光致发光 谱温度特性的实验研究

丁 国 庆

(武汉电信器件公司 武汉 430074)

摘要 本文报告了 InP 系列多薄层异质结构材料变温光致发光(PL)谱的正常及异常温度特性;观测到 InGaAsP 单层单量子阱室温下光致发光峰能却比 10K 下光致发光峰能高的实验事实.提出了外延层分为岛状、短程有序起始生长区、过渡区、多元均匀混晶区模型来解释 PL 谱低温下局部温度特性异常问题;认为 PL 谱反常温度特性与晶格弛豫有关.

PACC: 6855, 7340L, 7855

1 引言

长波长光纤通信用的高性能光电子器件都是用 InP 系列多薄层异质结构材料制备的;尤其是低阈值、窄线宽、长寿命的动态单纵模激光器,现在几乎都是用量子阱结构材料制备的.然而,实际制备的异质外延材料,因组分、掺杂、厚度、生长条件不同,其光电特性常常有所差异.因此必须通过 X 射线双晶衍射、光致发光、电化学 C-V 等检测手段对外延异质材料的质量和光电特性进行测试和判断,为器件设计和工艺参数改进提供可靠的依据.应该说,光致发光测试对多薄层异质结构材料的评价和改进有着十分重要的意义.

不同温度下的光致发光谱,包含了有关材料带隙、激子态、掺杂、缺陷、应力、异质界面有序度等许多物理信息.本文拟介绍采用 MOCVD 技术生长的 InP 系列多薄层异质结构材料(包括量子阱材料)光致发光谱的温度特性;讨论了光致发光谱局部温度特性异常及反常温度特性的可能原因.

2 材料制备及测试设备

InP 系列多薄层材料由 LP-MOCVD 设备 AIX-200RD 来制备.衬底为(100)晶向偏

(110)0.5°至2°的双面抛光、浓度为 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的n型InP材料.经洁净处理并由高纯 N_2 吹干后放入石英反应管的气动石墨舟中.6个加热用红外灯均匀放置.生长温度为 630°C 至 645°C ,生长状态下反应管中总气压约 $(2.7 \sim 10) \times 10^3 \text{Pa}$.生长源材料为 TmIn 、 TmGa 、 PH_3 和 AsH_3 ,掺杂剂为 DEZn 和 SiH_4 , $(p_{\text{PH}_3} + p_{\text{AsH}_3}) / (p_{\text{TmIn}} + p_{\text{TmGa}}) = 80 \sim 500$, $p_{\text{PH}_3} / p_{\text{AsH}_3}$ 随组分不同而变化, $p_{\text{TmIn}} / p_{\text{TmGa}} = (1-x)/x \approx (3 \sim 5)$,平均生长速率为 $0.3 \sim 0.5 \text{nm/s}$.

对无失配的 $1.3 \mu\text{m}$ 异质结构LD,光限制层为InP,有源层为InGaAsP.实际生长组分由器件设计及双晶衍射、光致发光测试结果进行调整后确定.其有源层厚度为 $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$.对无应变 $1.3 \mu\text{m}$ 量子阱结构材料和应变量子阱材料,光限制层及量子阱,势垒层均为 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 材料,但 x 、 y 值不同.通常,量子阱宽度为 $5 \sim 6 \text{nm}$,势垒层厚 $10 \sim 15 \text{nm}$,量子阱数为4至6.

光致发光谱测试设备为PL6120快速傅里叶变换光致发光谱仪(PL6120 Fourier Transform Photoluminescence Spectrometer).它主要由 488 、 514nm Ar^+ 激光器、 633nm HeNe 参考激光器,Michelson干涉仪,样品室,Ge探测器,数据站,密闭氦气循环低温恒温槽组成.该设备最大入射激光功率为 40mW ,Ge探测器光谱响应范围为 0.6 至 $1.9 \mu\text{m}$.

3 测试结果

3.1 正常光致发光谱温度特性

我们把具有峰能位随温度下降而单调增加的温度特性称为正常光致发光谱温度特性.作为例子,实测No.215 InGaAs/InP外延片变温光致发光谱如图1所示:

3.2 局部异常的光致发光谱温度特性

3.2.1 InP系列薄层体材料变温光致发光谱

通常把无明显量子尺寸效应、薄层厚度大于 $0.15 \mu\text{m}$ 的材料称作体材料.对No.53体材料(InGaAs/InGaAsP/InP),当温度由8K上

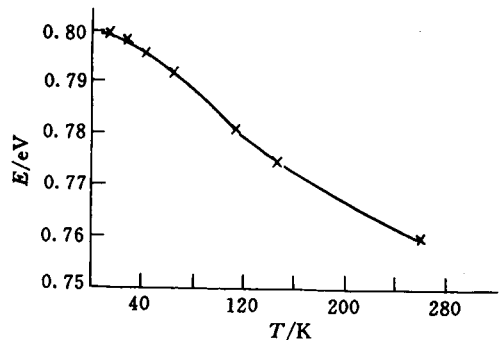


图1 No.215 InGaAs/InP 正常变温光致发光谱

升至 70K 时,光致发光峰能位不是呈现单调地下降.当 $T = 50 \text{K}$ 时,光致发光峰能位达最大值.当 $T > 90 \text{K}$ 时,光致发光峰能位随温度的升高而单调地下降.实测No.53 InGaAs/InGaAsP/InP体材料变温光致发光谱如图2所示.

3.2.2 多个单量子阱变温光致发光谱

压应变、多个单量子阱结构材料No.SL-587,阱宽约 6nm ,垒宽约 12nm ; $T = 10 \text{K}$ 时,

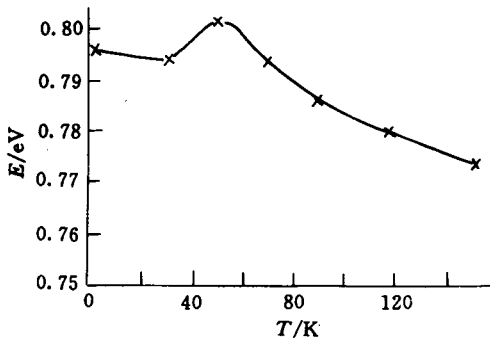


图2 No.53 InGaAs/InGaAsP/InP 材料变温PL谱

发致发光峰能位 $E=0.850\text{eV}$; $T=95\text{K}$ 时, $E=0.861\text{eV}$; $T=295\text{K}$ 时, $E=0.797\text{eV}$. 其变温光致发光谱如图 3 所示.

3.2.3 多量子阱结构材料变温光致发光谱.

具有阱宽分别为 1nm、2nm、4nm 和 8nm 的无应力多量子阱材料在温度为 20K、30K、40K 和 50K 下呈现不同的 PL 谱温度特性局部异常. 其 PL 谱如图 4 所示. 由图上可以看

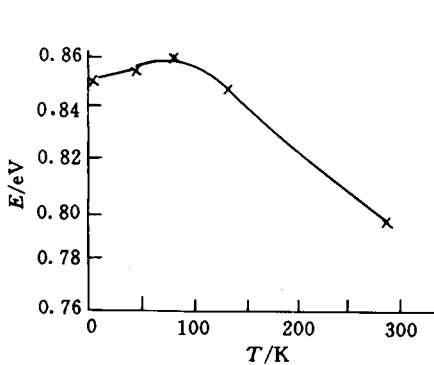


图 3 No. SL-587 材料局部异常光致发光谱

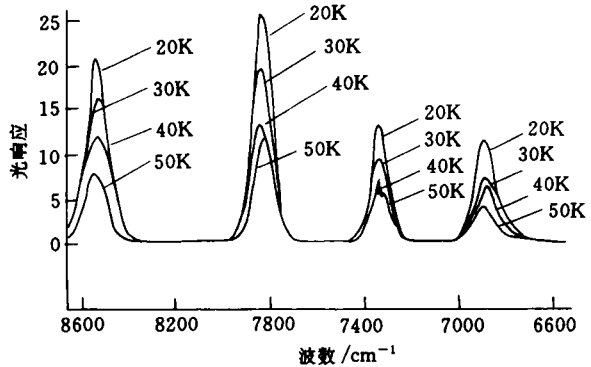


图 4 多量子阱材料低温 PL 谱

出, 1nm 量子阱随温度升高, 光致发光峰波数 $K(= \frac{2\pi}{\lambda} 10^4, \text{波长 } \lambda \text{ 以 } \mu\text{m} \text{ 计})$ 先逐渐减少最后又增加; 2nm 量子阱光致发光峰波数随温度变化方向和 1nm 量子阱正相反; 4nm 量子阱, 温度变化时, 峰值位置几乎不变, 但光致发光峰形状对称性较差; 8nm 量子阱, 当 T 为 20K、30K、50K 时, 光致发光峰位置几乎不变, 但当 T 为 40K 时, 峰值波数减少.

3.3 光致发光谱反常温度特性

与局部温度特性异常不同, 反常 PL 谱温度特性材料的室温光致发光峰能却大于 10K 下的光致发光峰能. 如 502[#] (和 516[#] 极相似) 材料 PL 谱如图 5 所示.

502[#] 材料结构为在掺 S 的 InP 衬底上用 MOCVD 技术生长一层厚约 20nm 至 30nm 的非故意掺杂的 InGaAsP 层. 为确定压应变失配率, 采用 X 射线双晶衍射仪 DCD-3, 测得其摇摆曲线如图 6 所示. 图 6 表明, 零级衍射峰在衬底主峰的左边, 它和主峰的角间距 $\Delta\theta \approx 3500''$. 按公式计算得失配率为:

$$\frac{\Delta a}{a} = - \text{Actg}\theta_B \Delta\theta$$

$$\approx 3.9 \times 10^{-6} \Delta\theta = 1.26 \times 10^{-2} \tag{1}$$

此外, 值得注意的是, 无论是室温还是 10K, 其光致发光峰均呈双峰结构.

4 分析与讨论

4.1 正常 PL 谱温度特性

由于晶格常数和晶格振动状态随温度而变化, 所以光致发光峰也随温度而变化. 对生长良好的异质材料而言, 与本征带隙 E_g 相对应的光致发光峰能 $E_g'(T)$ 和温度关系可写成下列普适函数:

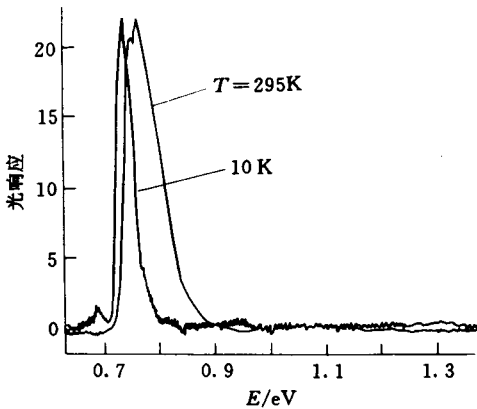


图 5 502# 压应变超薄材料反常 PL 谱温度特性

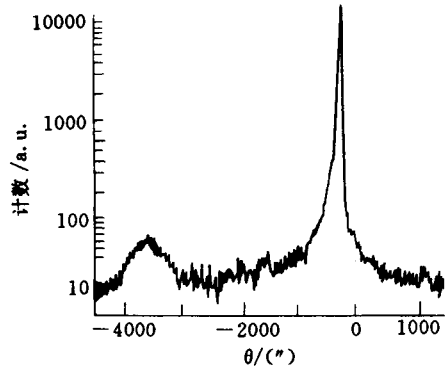


图 6 502# 材料 X 射线双晶衍射摇摆曲线

$$E'_g(T) = E'_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \tag{2}$$

这里 $E'_g(0)$ 为 0K 时的光致发光峰能; 由图 1, $\alpha \approx 3.6 \times 10^{-4} \text{eV/K}$, $\beta \approx 131\text{K}$

4.2 局部异常的 PL 谱温度特性

图 2、3、4 表明, 无论是薄层体材料, 还是多个单量子阱, 抑或是多量子阱材料, 都可能在 40K 至 100K 范围内出现 PL 谱温度特性局部异常. 图 2 中 No. 53 InGaAs/InGaAsP/InP 材料 PL 谱峰能 E 和温度 T 关系如表 1 所示. 由表 1 可以看出在 8K 至 70K 范围内, 光致发光峰能值不是随温度的增加而单调地减少, 而是在 $T=50\text{K}$ 时达最大值.

表 1 $E-T$ 关系测试数据

T/K	8	12	30	50	70	90	120	150	200
E/eV	0.796	0.797	0.794	0.802	0.795	0.787	0.781	0.776	0.766

S. F. Yoon 等人观测到低掺杂的 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 薄层材料在 $T < 120\text{K}$ 下呈倒 S 状的局部异常的变温 PL 谱特性^[1,2]. 在 $T=50\text{K}$ 左右, 光致发光能值呈局部极小值; 而在 $T=100\text{K}$ 左右时, 呈局部极大值. 他们认为, 这种局部异常的特性与外延生长温度有关, 其直接原因是异质界面附近区域生长非均匀性所导致的载流子局域化.

PL 谱出现局部温区异常, 不外乎三方面的可能原因: 1. 测试设备温度指示误差; 2. 材料结构差异; 3. 不同温度下光致发光峰辐射复合机理不同. 我们曾采用 InP 衬底和薄层异质材料在相同条件下作对比实验, 发现每次 InP 衬底变温 PL 谱都呈现正常特性. 这说明上述第 1 项可能性被排除了. 至于不同温度下存在不同的辐射复合机制占主导的情况, 例如激子辐射复合、带间或杂质-带辐射复合, 这是可能的. 但为什么 InP 衬底和某些超薄层异质材料变温 PL 谱又正常呢? 可见单独上述第 3 项可能性也不至于产生 PL 谱局部异常. 因此, 因材料结构不同产生 PL 谱局部异常就是最可能的了.

材料结构不同有多种可能的形式. 我们认为, 对每个外延层, 通常分为 3 个亚区: 起始生长区, 它呈现岛状和短程有序结构, 厚度在几个原子层尺度; 继之为过渡区; 最后为多元系均匀混晶区. 在起始区, 按晶体生长动力学理论, 外延生长将朝着系统总势能最小的方向发展.

而多元系均匀混和的系统熵不是最小,那种有序的结构,如 InP/GaP/InP/GaP/……,其系统熵可能是较小的.因此,在 MOCVD 各薄层起始生长阶段,极有可能存在岛状、短程有序化生长.岛状的大小和短程有序区的厚度因表面/界面质量、生长温度、生长速率和晶向有关.这种假定已为质子分析和 TEM 观察所证实^[2].

外延层不同生长区在低温 PL 谱中的贡献可能是不一样的.如图 2、3、4 中在 $T < 120\text{K}$ 范围,其 PL 谱局部异常特性各不相同.我们认为,各层起始区短程有序结构在 $T < 120\text{K}$ 下起主导作用.当温度升高时,由于热激发,有序区晶格的导带底和价带顶载流子减少,它在光致发光谱中的主导作用逐渐减弱,最终转化为均匀混晶区中的辐射复合占主导地位.

4.3 变温 PL 谱反常特性

应力和温度变化都将引起晶格常数和晶格振动状态的变化,从而使半导体能带结构和晶体轴向对称性发生变化,光致发光谱也就随之改变了.图 5 压应变 InGaAsP 单层量子阱变温光致发光谱清楚地表明,室温(295K)下 PL 谱主峰和次峰能值均比 10K 下对应的主峰和次峰能值高.

我们认为,PL 谱反常特性与晶格弛豫有关.由前面计算,图 6 中 No. 502 材料晶格失配率为 1.26×10^{-2} .按应变层材料临界条件,临界厚度 h_c 和临界失配率 ϵ_c 遵从下述关系^[3]:

$$h_c = \frac{h_c}{N_w L_w} \times \frac{b}{4\pi\epsilon_c} \times (1 - \nu \cos^2 \alpha) \times \frac{1}{(1 + \nu) \cos \lambda} \times (\ln \frac{h_c}{b} + 1) \quad (3)$$

式中 N_w 、 L_w 分别为量子阱数和单阱厚度; $b=0.4\text{nm}$ 为鲍格斯矢量; $\nu=\frac{1}{2}$,对阱宽 3nm 至 30nm 范围内的应变量子阱材料,上式临界条件可简化为:

$$\epsilon_c \approx 1.8 \times \frac{1}{N_w L_w} \quad (4)$$

若 $N_w=1$, $L_w=20\text{nm}$,则 $\epsilon_c \approx 0.9 \times 10^{-2}$.

由此可知,No. 502 单阱材料中应变变量超过临界失配率 ϵ_c ,这在力学上是不稳定的,将产生晶格弛豫.根据我们对应变材料在变温下双峰间隔变化实测结果推断,应变量子阱材料随着温度的下降,失配率不仅不会下降,还可能缓慢地增加.这样,No. 502 材料在降温测试 PL 谱过程中将产生激烈的晶格弛豫,变温 PL 谱就可能出现反常情况.晶格弛豫后,失配率将减小,由压应变产生的价带轻、重空穴子带的分离程度将减小,PL 谱中的双峰间距也随之减小.二个月后复测时,该片 PL 谱峰半宽度已超过 80meV.

5 结论

1. 实际测试的 No. 215 InGaAs/InP 异质材料表明,随着温度的下降,光致发光峰能值单调地上升.普适函数 $E'_g(T)$ 中的参数值为: $\alpha \approx 3.16 \times 10^{-4} \text{eV/K}$, $\beta \approx 131\text{K}$.

2. No. 53 InGaAs/InGaAsP/InP、No. SL-587,图 4 中多量子阱结构材料均呈现变温 PL 谱局部异常温度特性.在 10K 至 100K 范围内,光致发光峰能值随温度下降不出现单调地变化.这种局部异常,可能是由低温下异质界面起始区短程有序结构中的激子辐射复合转变为较高温度下均匀混晶区中带间辐射复合引起的.岛状、有序结构的大小与界面质量、外延生长条件、晶向等有关.

3. No. 502 压应变单量子阱 InGaAsP/InP 材料出现变温 PL 谱反常特性,可能是由于

材料在室温下失配率超过临界值,在变温 PL 谱测试过程中产生激烈的晶格弛豫引起的.复测时,PL 谱峰半宽度明显变宽,说明晶格弛豫后,晶层质量劣化了.

致谢 对于英国谢菲尔德大学 D·David 博士以及刘涛、金锦炎、刘自力、李平等提供的各种 InP 系列多薄层异质结构材料,表示感谢.

参 考 文 献

- [1] S. F. Yoon, Y. B. Miao, K. Radhakrishnan, J. Crys. Grow., 1995, **151**:243~248.
- [2] S. M. Olsthoorn, F. A. J. M. Driesen *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **73**:7796~7803.
- [3] Minoru Watanabe, Hatsumi Matsuura and Naohiro Shimada, J. Appl. Phys., 1994, **76**(12):7942~7946.

Experiment Study on the Temperature Characteristics of Photoluminescence Spectrum for InP Based Multilayer Heterostructure Materials

Ding Guoqing

(Wuhan Telecommunication Devices Co., Wuhan 430074)

Received 5 March 1996, revised manuscript received 18 March 1997

Abstract The normal and anormal temperature characteristic of photoluminescence spectrum for InP based multilayer heterostructure materials are reported in this paper. The experiment fact shows that energy gap corresponding to the photoluminescence peaks from InGaAsP single layer stress strain quantum well at the room temperature is larger than one at 10K. In order to explain the local anormal characteristics of PL spectrum at low temperature an model is presented in which each epitaxy layer will be divided into the island-like and short-distance ordered region, the transition region and the multi-element uniform mixed crystal region. And we consider that anormal temperature characteristic of PL spectrum would be related to lattice relaxation.

PACC: 6855, 7340L, 7855