

MOCVD 和 GSMBE 生长 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层中有序结构的研究

董建荣 李晓兵 孙殿照 陆大成 李建平 孔梅影 王占国

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室 北京 100083)

摘要 用 MOCVD 在(100)、GSMBE 在(100)和(111)B GaAs 上生长了 GaInP 外延层. PL 测试表明, (100)衬底上 GaInP PL 峰的能量比计算的带隙分别小 43(GSMBE 生长)和 104meV (MOCVD 生长). 用 Kurtz 等人的模型对 MOCVD 和 GSMBE 生长的 GaInP 中有序度的不同进行了解释. 并讨论了衬底晶向对 GaInP 中有序程度的影响.

PACC: 6855, 7340L, 7855

1 引言

与 GaAs 衬底晶格匹配的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ (以下用 GaInP 表示)材料在光电器件中具有广泛的用途. 近些年的研究发现用 MOCVD (金属有机物化学汽相淀积)生长的 GaInP 外延层的带隙有时比用 LPE 生长的相同组分的 GaInP 的带隙小 50~100meV. GaInP 中的有序结构是 Ga、In 原子分别分布在 III 族子格子中交替的(111)面上^[1], 即在 GaInP 中出现沿<111>方向的 GaP/InP 单分子层超晶格. GaInP 中有序结构的形成与生长条件如生长温度^[2]和衬底取向^[3]等有关. 理论计算表明当在 GaInP 中形成完美的有序结构时, GaInP 的禁带宽度比完全无序 GaInP (即 Ga, In 原子在 III 族子格子上随机分布)的带隙小 260meV^[4], 而至今所报道的实验上得到的有序 GaInP 的最小带隙比无序 GaInP 的带隙小 160meV^[5]. 这可能是由于 GaInP 外延层中没有形成完美的有序结构. GaInP 中有序结构的形成不利于 AlGaInP 红光激光器波长的缩短, 但人们也可以利用这种带隙的缩小. 已经有人用有序 GaInP 和无序 GaInP 同质结制作了红光 LED 器件^[6]和有序 GaInP/无序 GaInP 量子阱结构^[7]. 故有必要对 GaInP 中有序结构进行研究.

本文用 GSMBE 在(100)和(111)B、用 MOCVD 在(100)GaAs 衬底上生长了 GaInP 外延层. 光致发光(PL)结果显示, 在(100)衬底上生长的 GaInP 中都存在有序结构, 且 MOCVD 样品中的有序度比 GSMBE 样品中的有序度强, 而(111)B 上生长的 GaInP 是无

序的. 对此结果进行了分析, 并讨论了衬底晶向对 GaInP 中有序程度的影响.

2 实验

MOCVD 生长 GaInP 是用常压水平 MOCVD 设备在(100)SI-GaAs 上生长(样品 A). III 族源为 TMGa 和 TMIIn, V 族源为 PH₃ 和 AsH₃, 生长温度为 610°C, V/III 比为 70. GSMBE 生长 GaInP 是在(100)(样品 B)和(111)B(样品 C) GaAs 两种衬底上生长. 衬底温度为 500°C. 为了保证两种衬底上外延层的生长条件完全相同, 两个样品同一批生长. 在生长 GaInP 之前, 都生长一层厚度约为 200nm 的 GaAs 缓冲层. GSMBE 生长 GaAs 缓冲层时的温度为 580°C. 两者的生长速率分别为 2μm/h(MOCVD)和 1μm/h(GSMBE). GaInP 外延层厚度分别为 1.6μm(A), 1μm(B 和 C). 在 PL 测试之前, 对样品先进行 X 光双晶衍射(DCXD)测试. PL 谱在 10K 下测试, 激发源为 Ar⁺激光器的 488nm 谱线, 激发功率为 5mW, 荧光用低温下的 GaAs 光电倍增管探测, 测试波长范围为 600~900nm.

3 结果及讨论

三个样品的 X 光双晶衍射曲线如图 1 所示, 图中给出的是 GaInP 峰相对于 GaAs 衬底的位置. GaInP 外延层和 GaAs 衬底的晶格失配都小于 ±1×10⁻³. 三个样品的厚度均未超过按能量平衡模型计算的临界厚度^[8], 因而在 GaInP 中存在弹性应变. 根据 Vegard 定律计算的样品 A、B 和 C 的组分分别为 0.508, 0.52 和 0.514. 在不考虑 GaInP 中的应变时, Ga_xIn_{1-x}P 10K 下的带隙宽度为^[9]:

$$E_g(x) = 1.421 + 0.73x + 0.7x^2 \quad (\text{eV}) \quad (x \leq 0.73)$$

当 GaInP 中存在应变时, 需要对此式子进行修正. 经修正后的样品 A, B 和 C 在 10K 下的带隙分别为 1.979eV, 1.988eV 和 1.983eV.

图 2 为 GaInP 外延层的 PL 谱. 每个样品在 600~900nm 范围内除去来自 GaAs 的 1.516eV 和 1.493eV 的峰外, 只有一个峰. 样品 A, B 和 C 的 PL 峰能分别为 1.875eV, 1.945eV 和 1.989eV(此值比计算的带隙能量大 6meV, 可能是由于计算带隙的公式为一经验公式). 样品 A 在变温(10~200K)PL 测试中未发现其它的峰, 其 PL 峰能和带隙随温度的变化趋势相同, PL 峰是近带边峰.

样品 C 的 PL 峰能和计算的带隙能量相同, 这是一近带边发光峰. 样品 B 和样品 C 同批生长, 其 PL 峰也是近带边峰. 故这三个样品的 PL 峰都来自近带边发光. 因为我们这里只比较三个样品的 PL 峰能的相对大小, 可以将 PL 峰能看作是带隙宽度. 由于样品 A 和 B 的带隙比计算的带隙小 104meV 和 43meV, 因而样品 A 和 B 中存在有序结构. 如果以带隙缩小量的大小作为有序度的量度, 则样品 A 的有序程度比样品 B 的强. 在我们用 MOCVD

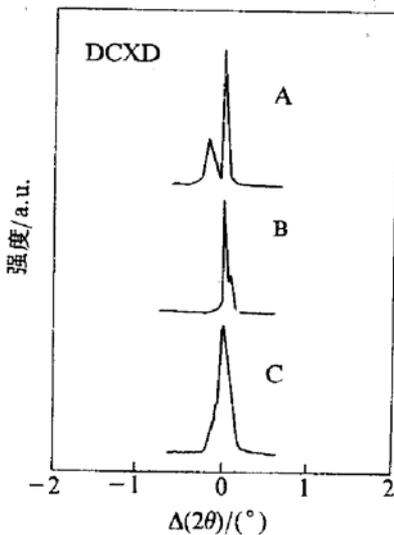


图 1 GaInP/GaAs 的 X 光双晶衍射曲线

图中 A、B 和 C 分别表示用 MOCVD 在(100)、用 GSMBE 在(100)和(111)B GaAs 上生长的样品.

在 $610\sim 680^\circ\text{C}$ 生长的 GaInP 样品中,发现所有样品的 PL 峰能比计算的带隙小 $80\sim 100\text{meV}$,这说明用 MOCVD 生长的 GaInP 样品中有序度较强,而 GSMBE 生长的 GaInP 样品中有序程度较弱.这可能是报道的有序 GaInP 绝大多数是用 MOCVD 生长,而只有少数是用 GSMBE 生长的原因所在,且 GSMBE 方法得到的有序 GaInP 的有序度较弱.

从生长参数来考虑, GaInP 中有序结构的形成与生长速率和生长温度有关.MOCVD 和 GSMBE 在 $(100)\text{GaAs}$ 上生长的 GaInP 中有序度的不同可能是由于这两种方法生长时衬底温度不同所致. GaInP 生长过程中,当 Ga 、 In 原子吸附到生长表面上时, Ga 、 In 原子在表面上是随机分布的.因为 $\text{Ga}-\text{P}$ 和 $\text{In}-\text{P}$ 键长差别较大,当 Ga 、 In 原子在表面上有序排列时才能保证表面处于较低的能量状态.所以,在一定的衬底温度范围内, Ga 、 In 原子在表面上充分迁移的情况下,才有可能形成有序的 GaInP 外延层.Kurtz 等^[10]研究了 GaInP 中有序的形成过程.认为 GaInP 中有序的形成由两个方面决定.一是 Ga 、 In 原子在表面上形成有序排列,二是形成的有序结构随后由于退火而向无序的转变.前者取决于 Ga 、 In 原子在生长表面上的迁移时间 t_s .相对于 Ga 、 In 原子从随机位置到有序位置所需要的迁移时间 τ_s 的长短.当生长温度较高时, t_s/τ_s 较大, GaInP 为有序态.随着温度降低, t_s/τ_s 减小,有序程度开始减弱,直至变为完全无序.

在表面上形成的有序结构被随后的几层原子覆盖,形成所谓的过渡层.有序结构由于退火而向无序的转变过程取决于有序层在过渡层中的存在时间 t_t 和 GaInP 从有序态向无序态转变的弛豫时间 τ_t 的相对长短.当衬底温度太高时, t_t/τ_t 较大,由于退火效应使生长的 GaInP 变为无序态.

我们用 GSMBE 和 MOCVD 生长 GaInP 时的速率分别为 $1\mu\text{m/h}$ 和 $2\mu\text{m/h}$,二者相差一倍.而 Ga 、 In 的扩散系数和衬底温度的负倒数成指数关系.MOCVD 比 GSMBE 的生长温度高约 100°C ,前者的扩散系数可能比后者的高得多,但又不足以使 GaInP 从有序态变为无序态.因而 MOCVD 生长的 GaInP 中的有序程度比 GSMBE 生长的要强.Su 等人^[11]用 MOCVD 在 GaAs 衬底上从 $520\sim 720^\circ\text{C}$ 温度范围内生长了 GaInP ,发现在 620°C 处 GaInP 中有序度最强.而 720°C 有序度最弱,近乎完全无序.在 520°C 为弱有序,10K PL 峰能比其带隙小约 30meV .这说明 MOCVD 和 GSMBE 生长温度的不同确实可以导致 GaInP 中有序度的不同.

以上的讨论是对在 $(100)\text{GaAs}$ 衬底上生长的 GaInP 而言的.当在非 (100) 晶向衬底如 (311) , (111) 等上生长 GaInP 时,情况有所不同.以 $(111)\text{B}$ 面为例,在 GaInP 晶体中沿 $\langle 111 \rangle$ 生长方向 III 族和 V 族原子交替排列, Ga 和 In 原子吸附到生长表面上时, Ga 、 In 原子在表面上迁移过程中不会形成有序排列.因为 Ga 、 In 下面为一层 P 原子, Ga 、 In 原子和 P 原子成键时,每个 Ga 、 In 原子要和下面的一个 P 原子成键,键沿 $\langle 111 \rangle$ 方向.在这种情况下,

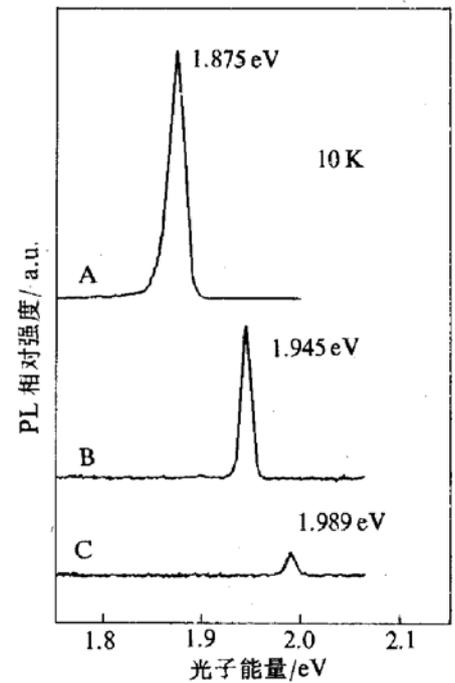


图 2 GaInP 外延层的 PL 谱
图中 A、B 和 C 分别表示用 MOCVD 在 (100) 、用 GSMBE 在 (100) 和 $(111)\text{B}$ GaAs 上生长的 GaInP 外延层.

Ga-P、In-P 键长的差别使 Ga、In 趋向有序排列的作用不复存在. 因而在(111)B 面上只能得到无序态的 GaInP. 因此, 尽管我们在相同的条件下在(100)和(111)B GaAs 衬底上生长了 GaInP 外延层, 前者为有序而后者为无序态. 当然, 在偏离(100)方向角度较小的衬底上, 当生长温度和生长速率适当时, 也可能形成有序的 GaInP 外延层. Kurtz 等人^[12]就报道了用 MOCVD 在(511)B GaAs 上在 575°C、以 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的生长速率生长出了有序的 GaInP 外延层.

4 总结

用 MOCVD 在(100), 用 GSMBE 在(100), (111)B GaAs 上生长了 GaInP 外延层. X 光双晶衍射结果显示组分都约为 0.51. 而 PL 测试显示, (100)衬底上 GaInP PL 发光峰的能量比计算的带隙小 43(GSMBE 生长)和 104meV(MOCVD 生长). 这是由于这两个样品中存在有序结构所致. 根据 Kurtz 等人的模型, 认为 MOCVD 和 GSMBE 生长的 GaInP 中的有序度的不同是由于二者的生长温度不同造成的. 对不同晶向衬底上 GaInP 中有序结构形成的可能性进行了讨论, 认为在(111)晶向衬底上只能得到无序态的 GaInP.

致谢 在 MOCVD 生长中的到刘祥林, 汪度, 王晓晖, 李灵霄和朱世荣同志的帮助, 在 X 光双晶衍射和 PL 测试中分别得到高维滨和张春辉同志的帮助, 作者在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] T. Suzuki, A. Gomyo and S. Ijima, *J. Crystal Growth*, 1988, **93**: 396~405.
- [2] Y. Ohba, M. Ishikawa, H. Sugawara *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1986, **77**: 374~379.
- [3] S. Minagawa, M. Kondow, *Electron. Lett.*, 1989, **25**(12): 758~759.
- [4] S.-H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(7): 662~664.
- [5] L. C. Su, I. H. Ho, N. Kobayashi *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1994, **145**: 140~146.
- [6] M. K. Lee, R. H. Horng and L. C. Huang, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(11): 5420~5422.
- [7] R. P. Schneider, Jr. E. D. Jones and D. M. Follstaedt, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(5): 587~589.
- [8] R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(3): 322~324.
- [9] T. Y. Wang, A. W. Kimball, G. S. Chen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(7): 3356~3363.
- [10] S. R. Kurtz, J. M. Olson, A. Kibbler, *Appl. Phys. Lett.* 1990, **57**(18): 1922~1924.
- [11] L. C. Su, I. H. Ho, G. B. Stringfellow, *J. Crystal Growth*, 1995, **146**: 558~563.
- [12] S. R. Kurtz, J. M. Olson, D. J. Arent *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(10): 5110~5113.

Ordered Structure in $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ Grown by MOCVD and GSMBE

Dong Jianrong, Li Xiaobing, Sun Dianzhao, Lu Dacheng,
Li Jianping, Kong Meiyong and Wang Zhanguo

(*Lab. of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 2 June 1995, revised manuscript received 15 March 1996

Abstract $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x \approx 0.51$) epilayers grown on (100)GaAs by MOCVD and on (100) and (111)B by GSMBE were characterized by X-ray diffraction and photoluminescence (PL). The 10K PL spectra show that PL peak energies of GaInP on (100) grown by MOCVD and GSMBE are smaller than the band gaps by 104 and 43 meV, respectively, indicating the ordering in the GaInP. This results are explained on the basis of the model proposed by Kurtz *et al.*. Finally, we also discuss the possibilities of ordering in GaInP on differently oriented GaAs substrates and arrive at the conclusion that the GaInP grown on (111) GaAs is always disordered.

PACC: 6855, 7340L, 7855