

LP-MOVPE $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱 结构材料

段树坤 熊飞克 李学斌 李 晶

王玉田 江德生 徐俊英 万寿科 钱家骏

(中国科学院半导体研究所, 北京, 100083)

1991年1月28日收到, 1991年4月9日修改定稿.

本文报道用低压金属有机化合物汽相外延 (LP-MOVPE) 的方法生长了晶格匹配的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构材料。X光双晶衍射和透射电子显微镜测量表明多量子阱结构的周期性和界面质量较好。光致发光和光吸收谱的测量都观测到因量子尺寸效应导致的带间跃迁向高能方向的移动。

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 是一种重要的三元半导体材料。与 InP 晶格相匹配的 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 已应用于光电器件和高速器件, 长波长光纤通讯用的光探测器就是一例。近年来, 利用量子尺寸效应开展“能带工程设计”, 可以把 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱材料的发射和接收波长从 $1.6 \mu\text{m}$ 一直改变到 $1.1 \mu\text{m}$, 覆盖了长波长光纤通讯的 $1.3 \mu\text{m}$ 和 $1.55 \mu\text{m}$ 两个窗口。与普通的双异质结构相比, 量子阱激光器具有低阈值、可调谐、弱的温度依赖性、窄谱宽和很高的张弛振荡频率等一系列的优越特性。

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构可用低压 MOVPE^[1-3], 常压 MOVPE^[4-7], 氢化物 VPE^[8], 氯化物 VPE^[9], 气相悬浮外延^[10], MBE^[11], MOMBE^[12,13], GSMBE^[14] 和 CBE^[15] 方法生长。我们用 LP-MOVPE 生长此种结构是因为与其他方法相比, 此法既有生长超薄层、陡峭异质结构的能力, 也有适于今后大规模生产的潜力。Seifert 已报道 LP-MOVPE 的单层 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构的生长^[3]。

生长 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构材料要比生长 $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 量子阱结构材料困难得多, 这是因为 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱材料不仅需要精确控制势阱 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 层的组分 x , 以减少因固溶体组分变化可能引起的严重晶格失配与应力, 而且在生长过程中要不断快速切换进入反应室的 III 族和 V 族源, 否则得不到陡峭的异质界面。 GaInAs/InP 量子阱结构材料的生长是在矩形截面的水平低压 MOVPE 设备中进行, 反应室的压力为 50 mbar 。采用无死空间的 Vent-run 开关集成阀混合器, 以快速切换进入反应室的反应剂。用经过 Pd 扩散提纯的 H_2 为载气, 总气体流速为 10 l/min , 反应室内气体线速度约为 400 cm/s (室温)。III 族源三甲基镓 (TMG) 和三甲基铟 (TMI) 鼓泡瓶的温度分别固定在 -10°C 和 17°C , 压力分别限定在 1050 mbar 和 300 mbar 。V 族源采用纯 PH_3 和纯 AsH_3 。衬底为掺 S 或掺 Fe 的 (100) InP 单晶。

共生长了三类 GaInAs/InP 量子阱结构材料: 1) 单量子阱, 2) 多个不同阱宽的单量子阱, 3) 多量子阱材料。以生长多个单量子阱结构为例, 其生长程序如下:

外延生长前 InP 衬底在含 PH_3 的 H_2 气氛中加热处理, 并于 700°C 退火 10 分钟, 然后在 600°C 进行外延生长。首先生长一层 250nm 的 InP 缓冲层, 然后生长一个 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 参考层, 接着生长 10nm 的 InP 层作为势阱间的势垒, 然后生长 5 个 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 势阱, 生长时间分别为 20 秒、10 秒、5 秒、3 秒和 1 秒。其生长条件与参考层相同。垒和阱之间的切换有 2 秒钟的生长间断, 以使反应室内气相成分能彻底改换。在开始生长势阱时, 关断 TMG 和 PH_3 , 1 秒后通入 AsH_3 , 再过 1 秒后通入 TMG 和 TMI , 开始生长势阱。当势阱生长完开始生长势垒时, 采取相反的步骤, 即也有 2 秒钟的生长间断。全部量子阱结构生长完成后, 淀积 250nm 的 InP 层作为盖层。生长多量子阱时, 其生长程序与上述大致相同, 只是不生长 GaInAs 参考层, 而且阱的个数与生长时间不同。全部外延生长结束后, 在含 PH_3 的 H_2 气氛下冷却, 将生长的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构材料进行 X 光双晶衍射、透射电子显微镜 (TEM)、光荧光谱 (PL) 和吸收光谱的测量。

X 光双晶衍射测量以 $\text{CuK}\alpha_1$ 为辐射源, 第一晶体(单色器)采用高纯硅(422)衍射。第一狭缝为 0.05mm , 第二狭缝为 0.02mm 。

透射电镜是利用 EM-420 和 JEM-200cx 两种类型, 分别在 120KV 和 200KV 下观察。在 $000,002$ 衍射下做双束衍射观察, 在透射束附近 17 束条件下做高分辨像 (HR-EM) 观察。所用的样品是沿 $\langle 110 \rangle$ 方向解理, 然后把样条按生长面对生长面粘接牢固。经过研磨和 $\text{Br}_2\text{CH}_3\text{OH}$ 机械化学抛光至 $30-40\mu\text{m}$, 再用 Ar^+ 束轰击, 束电压在 $3.5-4.0\text{kV}$ 之间, 直至电子透明厚度为止。

光致发光测量是以 Ar^+ 激光器 (5145\AA) 作为激励光源, 典型的激发功率为 20mW , 光致发光经光栅单色仪, 由液 N_2 冷却的 Ge 探测器接收。信号经锁相放大器放大后记录。样品先后放置在液 He 中, 制冷器冷指上或空气中, 分别进行 4.2K 、 10K 和室温下的测量。光吸收测量是在 10K 下进行的。光源为 50W 碘钨灯的斩波光源, 经单色仪分光后照射到样品上。透射光用 Ge 光电二极管接收, 并用锁相放大器放大, 整个测量是用计算机控制的。样品的透射率曲线用同一光学系统在未放样品时测量的光谱响应曲线相除, 进行归一化处理。

对上述三种 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构材料的 X 光双晶衍射测量结果表明, 沿生长方向的晶格失配应变均为 10^{-4} 量级。这与在相同生长条件下, 在 InP 衬底上生长 $1\mu\text{m}$ 厚的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 时测得的与 InP 衬底的晶格失配应变 $< 5 \times 10^{-4}$ 一致。在测量多个单量子阱样品时, 在 X 光双晶衍射回摆曲线上观察到 Pendellösung 现象^[16] 表明材料的晶体完整性好。这与 TEM 观察范围内 ($200\text{nm} \times 200\text{nm}$) 未发现明显的缺陷结构相一致。

图 1 示出 7 个阱宽相同的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构样品在 InP 的 (400) Bragg 衍射峰附近的 X 光双晶衍射图。除了衬底峰以外, 还可以看到一系列卫星峰, 证明超晶格存在, 根据这些卫星峰之间的角距离可以求出超晶格周期 D (即势阱层厚度 (D_z) 和势垒层厚度 (D_B) 之和):

$$D = \frac{\lambda}{2 \cos \theta_s} \cdot \frac{1}{\Delta\theta}, \quad (1)$$

式中 λ 为 X 光波长, $\Delta\theta$ 是两个相邻卫星峰的角距离, 由式(1)计算出该样品的超晶格周期为 23 nm。

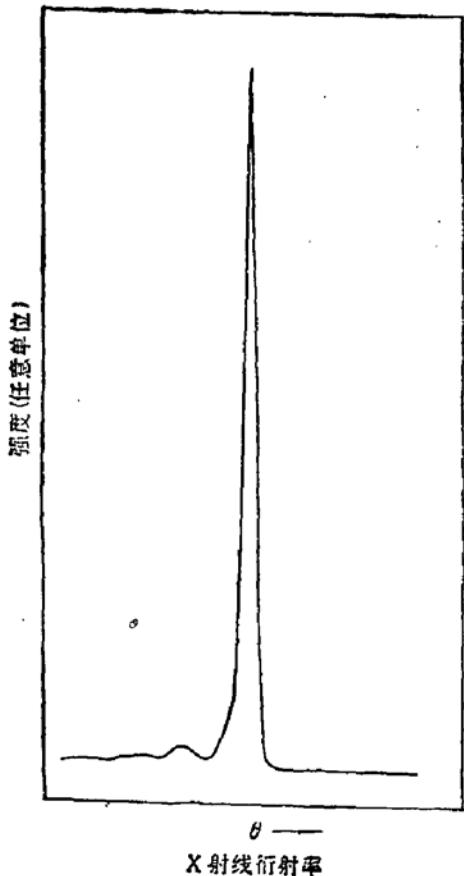


图 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}(100)$ 样品
MIP-0592 的 X 射线双晶衍射回摆曲线

光致发光测量分别在 4.2K、10K 和室温下进行, 在三种结构的量子阱样品中都观察到由于量子尺寸效应导致带间跃迁向高能方向移动。阱宽愈小, 向高能方向移动愈大。图 2 为 5 个不同阱宽的单量子阱结构的 4.2K PL 谱。其结构如插图所示。各势阱的宽度由 TEM 测得。5 个阱的厚度分别为: 1 号阱: 17ML($1\text{ML} = 2.93\text{\AA}$), 2 号

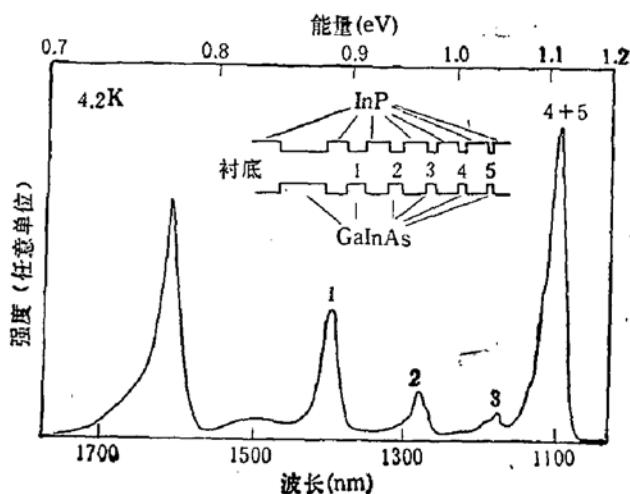


图 2 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 多个单量子阱的 PL 谱 (4.2K)

阱: 10ML, 3 号阱: 7ML, 4 号和 5 号阱都约为 6ML(尽管它们的生长时间不同, 分别为 3 秒和 1 秒)。图中示出各个阱宽不同的阱所对应的发光峰, 以及来自低能侧参考层 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 的谱线。可以明显看出 4 号和 5 号阱的发光均在 1.123 eV 附近。2、3、4 和 5 号这些窄阱所对应的发光峰多是由 2 个或 3 个峰组成, 这是由于势阱宽度的单层的起伏所致^[10]。阱宽越窄, 阵宽起伏的影响越容易观测得到。

图 3 示出了同一样品在室温下测得的 PL 谱。不仅测得了对应于不同势阱宽度的不同发光峰, 而且发光强度较强。1500 nm 附近的发光峰 I 成为最强的发光峰, 其半高宽(FWHM) 为 28 meV。图中示出了在 $5 \times 20\text{ mm}^2$ 样品上, 测量间隔为 4mm 的 4 个点的 PL 谱, 所得的峰值能量和强度彼此比较一致, 表明材料的均匀性较好。

在 10K 下进行了改变激发功率的 PL 测量, 当激发强度从 4mW 改变到 200mW 时, 随着激发强度增大, 发光强度增强。而且带间跃迁发光的峰值向高能方向移动, 可用光生载流子在子能带中的填充效应来加以解释。

图 4 示出 4.2K 下 7 个阱宽为 21ML 的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 多量子阱结构材料的 PL 谱, 图中观察到 $n=1$ 的重空穴的跃迁 (1hh)。此外可能由于阱宽的涨落或杂质态的存在,

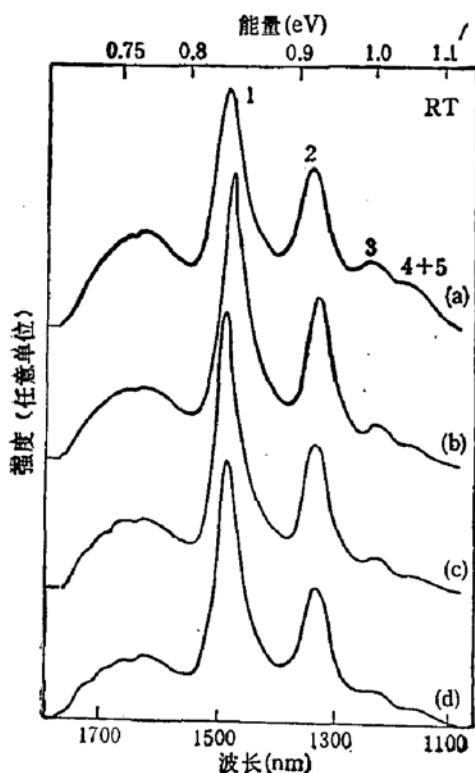


图3 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 多个单量子阱的 PL
光谱(室温)

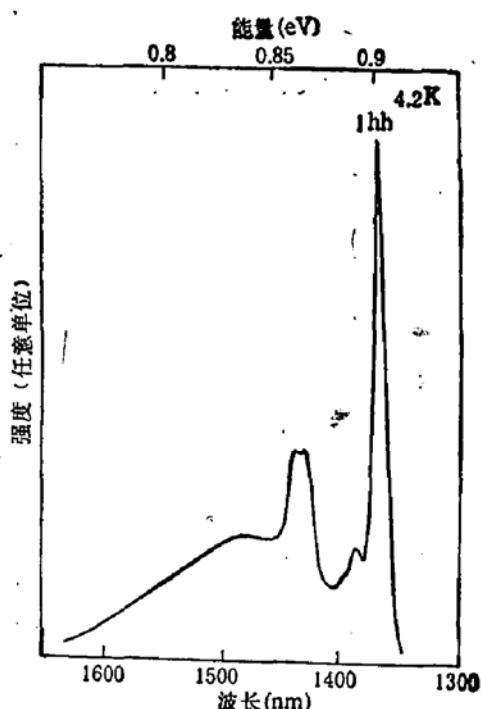


图4 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 多量子阱的 PL
光谱(4.2K)

在光谱中还观察到低能侧出现的弱峰和低能尾巴。此外，在室温下带间跃迁向低能方向移动，但其能量仍明显高于体 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 的带间跃迁能量。我们还测量了同一样品的透过率光谱(10K)，其中观察到较锐的激子峰，带间跃迁向高能方向移动到0.895eV，与PL谱的结果一致。可能由于该样品量子阱的个数较少，致使光谱的台阶线形特性不太明显。

我们也测试了4.2K、10K和室温下的单量子阱的PL谱，都观察到激子行为。

关于上述三种量子阱结构材料的结构表征和光学特性的详细分析正在进行中。

总之，我们利用LP-MOVPE技术在50mbar压力下生长了晶格匹配的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ 量子阱结构材料。从X光双晶衍射、TEM、光致发光和光吸收谱的测量表明量子阱结构的周期性和界面质量较好。光致发光和光吸收谱的测量都观测到因量子尺寸效应导致的带间跃迁向高能方向的移动。

作者感谢王启明教授对本工作的关心和鼓励，国家集成光电子联合实验室、半导体材料科学开放实验室和国家超晶格开放实验室的支持，并感谢王占国、孔梅影、吴荣汉和张敬明等与作者进行的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] M. Razeghi, J. P. Hirtz, U. O. Ziemelis, C. Delaland, B. Etienne and M. Voos, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 585(1983).
- [2] D. Grutzmacher, K. Wolter, H. Jurgensen, Balk, and C. W. T. Bulle Liewma, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 872(1988).
- [3] W. Seifert, J.-O. Fornell, and L. Ledebot, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1128(1990).
- [4] C. P. Kuo, K. L. Fry and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 855(1985).
- [5] B. I. Miller, E. F. Schubert, U. Koren, A. Ourmazd, A. H. Dayem, and R. J. Capik, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1384(1986).
- [6] M. S. Skolnick, P. R. Tapster, S. J. Bass, N. Apsley, A. D. Pitt, N. G. Chew, A. G. Cullis, S. P. Allred, and C. A. Warwick, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1455(1986).
- [7] K. W. Carey, R. Hull, J. E. Fouquet, F. G. Keilert, and G. R. Trott, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 910(1987).
- [8] M. A. DiGiuseppe, H. Temkin, L. Petricolas, and W. A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 906(1983).
- [9] K. Kodama, M. Ozeki, and J. Komeno, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 696(1983).
- [10] P. C. Morais, H. M. Cox, P. L. Bastos, D. M. Hwang, J. M. Worlock, E. Yablonovitch, and R. E. Nahory, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 442(1989).
- [11] J. H. Marsh, J. S. Roberts, and P. A. Claxton, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1161(1985).
- [12] Y. Kawagnchi and H. Asahi, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1243(1987).
- [13] Ph. Maurel, Ph. Bove, J. C. Garcia, and M. Razeghi, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 638(1990).
- [14] H. Temkin, M. B. Panish, P. M. Petroff, R. A. Hamm, J. M. Vandenberg, and S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 394(1985).
- [15] W. T. Tsang and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 220(1986).
- [16] W. T. Stacy, and M. M. Janssen, *J. Cryst. Growth*, **27**, 282(1974).

Ga_{1-x}In_xAs/InP Quantum Well Structure Grown by Low Pressure MOVPE

Duan Shukun, Xiong Feike, Li Xuebin, Li Jing

Wang Yutian, Jiang Desheng, Xu Junying, Wan Shouke and Qian Jiajun

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083)

Abstract

Lattice-matched Ga_{1-x}In_xAs/InP quantum well structures were grown by low pressure metalorganic vapor phase epitaxy (LP-MOVPE). Periodicity of the multi quantum well structures and high quality of interfaces have been shown by X-ray double crystal diffraction and transmission electron microscopy measurements. The shifts of the PL peaks to higher energies induced by quantum-size effect are observed. An exciton absorption peak is resolved in 10K absorption spectrum.