

AlGaP 固溶体的电反射光谱

江德生 涂相征 刘继光

(中国科学院半导体研究所)

1983年12月10日收到

研究了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 液相外延层 ($x \leq 0.58$) 在 2.0eV 到 5.5eV 范围内的电反射调制光谱, 对测量的光谱结构进行了分析, 得到了 AlGaP 中 E_0 、 E_1 、 E'_0 、 E_2 各临界点随组分 x 的变化、有关结构的加宽参数和相对强度。从 GaP 和 AlP 的能带出发, 对 AlGaP 固溶体各临界点处的能隙随 x 的变化按虚晶近似进行了讨论。

一、引言

AlGaP 固溶体是一种宽禁带半导体材料, 它在制作紫外光探测器、发光二极管、电光调制器及冷阴极等方面具有应用上的前景^[1-4]。GaP 和 AlP 的晶格常数和热胀系数都十分接近, 用液相外延方法能在 GaP 衬底上制备高质量的 AlGaP 固溶体薄层。

本文首次报道了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x \leq 0.58$) 的电反射调制光谱。电反射光谱已成功地用于研究 GaInP、GaAsP 等固溶体能带结构^[5,6]。当在电反射光谱的测量中使用的调制电场满足低场条件时, 所测量到的反射率的相对变化正比于介电函数的三阶微商。因此, 通过对电反射光谱的分析, 能得到材料中布里渊区某些临界点的能量位置以及其它有关能带的参量值。

二、实验

AlGaP 外延层是用稳定自然对流下的温度梯度液相外延方法生长的^[7]。衬底为掺碲的 GaP, 取向为 $\langle 111 \rangle$, 载流子浓度为 $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 位错密度为 $10^3 - 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。外延层掺碲, 载流子浓度为 $(1-2) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 表面光亮, 与衬底交界面平坦。外延层的组份用电探针测定, 组份 x 值沿生长方向分布比较均匀。样品进行电反射测量前, 先进行机械抛光, 然后在盐酸:硝酸:水 = 1:1:1 的溶液中腐蚀。为了得到好的电反射光谱, 样品的表面处理十分重要。

在本实验中采用了电解液电反射光谱的测量方法, 装置的示意图如图 1 所示。电解液为 0.1N 浓度的 KCl 水溶液。在样品池中, 铂电极与样品之间加

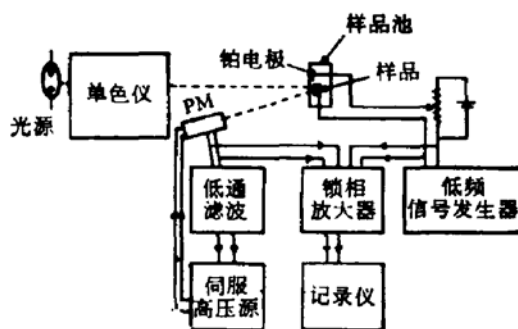


图1 电解液电反射光谱的测量装置

上直流偏压 V_{dc} 和交流调制电压 V_{ac} (230Hz)。在进行反射测量时, 样品与电解池之间必须形成阻挡层接触, 并在样品表面势垒区上加上很强的调制电场。我们发现, 在 GaP 和 AlGaP 样品上加正、负或零偏压时, 都可测到样品的电反射讯号, 但电反射讯号的极性与直流偏压有关。为了测量电场调制所引起的反射的相对变化 $\frac{\Delta R}{R}$, 我们用伺服电源控制光电倍增管负高压的方法, 使测量过程中光电倍增管的直流输出保持不变, 交变讯号则用锁相放大器进行同步检测。

测量装置的光学系统由高压氙灯 (75W)、H-20 全息光栅单色仪和 RCA 1P28 光电倍增管组成。当入射和出射狭缝为 50 微米时, 光谱分辨率优于 $10 \text{ \AA}$ 。

三、结果和讨论

1. 低场下电反射光谱的分析处理

按照 Aspnes 等对电反射光谱进行的微扰方法处理^[8], 低场下电反射光谱的线形可近似用下式表示:

$$\frac{\Delta R}{R} = R_c [C \cdot e^{i\theta} (E_d - \hbar\omega - i\Gamma)^{-n}]. \quad (1)$$

式中 E_d 为直接带隙的阈能, C 、 θ 和 Γ 分别为振幅、位相及加宽参量。 n 值取决于光学跃迁的联合态密度的临界点的维数, $n \geq 2$ 。在(1)式中, E_d 和 Γ 是表征材料本征性质的重要参量。 E_d 值由临界点的能隙决定。 Γ 数值的大小反映了电子能级的自然寿命加宽, Γ 数值变大说明晶体的完整性变坏。

电反射光谱在临界点能量处一般具有由正、负极值组成的结构。在满足低场条件时, 可用 Aspnes 提出的三点法, 从 $\frac{\Delta R}{R}$ 直接求出 E_d 和 Γ 之值。低场条件的表达式为:

$$\hbar\Omega = \left[\frac{e^2 \hbar^2 F^2}{8\mu_{\parallel}} \right]^{1/3} \leq \frac{\Gamma}{3}. \quad (2)$$

式中 $\hbar\Omega$ 为电场 F 引入的特征能量, $\mu_{\parallel}$ 为电场方向的折合有效质量。在 GaP 中如取 $\mu_{\parallel} = 0.35m_e$ (m_e 为电子质量), 可算出电场 $F = 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ 时, $\hbar\Omega = 13 \text{ meV}$ 。在这种情况下, 可以认为对 $\Gamma = 40 \text{ meV}$ 的结构, (2) 式的低场条件可基本得到满足。由于 Γ 值随能量增大而很快增大, 因此, 当外加电场 F 相同时, 电反射光谱中高能跃迁更容易满足低场条件。在实验上我们根据调制光谱的线形和振幅随电场的变化^[9], 来判别电反射光谱的低场条件是否得到满足。图 2 是 $V_{dc} = 0$, $V_{ac} = 0.75 \text{ V}$ 和 $V_{ac} = 1.50 \text{ V}$ 两种情况下 AlGaP 样品的电反射光谱。从图 2 可以看到, 在两个不同的调制电压 V_{ac} 下光谱线形不变。调制讯号 $\frac{\Delta R}{R}$ 的振幅基本与 V_{ac} 成正比。也就是说, 在样品表面满足耗尽层近似时, 振幅与势垒区电场 F 的平方成正比。(如样品表面存在氧化层, 但加在氧化层上的分压比恒定时, 上述关系仍成立)。这表明, 在图 2 所示的测量条件下, 电场的大小满足低场条件。

2. GaP 和 AlGaP 光谱的总特征

GaP 的电反射光谱和能带结构已为人们所熟知^[9],图 3(a)是用赝势法算出的 GaP 能带图,图中示出了与电反射光谱结构相应的跃迁。我们可用对 GaP 电反射光谱的测量作为对实验装置的分辨率和灵敏度的检验,并从 GaP 的电反射光谱出发来研究和指派 AlGaP 固溶体的光谱结构。

图 4(a)是掺 Te 的直拉 GaP 单晶样品($n = 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)在室温下的电反射光谱。从图中可以看到,在光子能量为 2.76eV, 2.86eV, 3.78eV (3.70eV 和 3.86eV 两个极值), 3.88eV, 4.79 eV 和 5.30eV 处有典型的 E_0 , $E_0 + \Delta_0$, $E_1(E_1(1)$ 和 $E_1(2)$ 两个极值), $E_1 + \Delta_1$, E'_0 和 E_2 能隙所引起的结构^[9], 其中 Δ_0 和 Δ_1 是自旋轨道分裂的能量值。图 4(a)中由布里渊区 $\langle 111 \rangle$ 方向 $\Delta_3^c - \Delta_1^v$ 跃迁所引起的 E_1 结构(参见图 3(a))是振幅最强的一个光谱结构,具有典型的正负极值,根据三点法算出 E_1 跃迁的加宽参量为 0.15eV。我们还测量了一些用不同方法制备的 GaP 单晶和液相外延层,发现当样品中杂质浓度或补偿度很高、以及材料完整性很差时,加宽参量 Γ 增大,并使自旋轨道分裂所引起的结构不能分辨。图 4(b)是与 AlGaP 样品同一系列液相外延生长的掺碲 GaP 样品的电反射光谱。样品的载流子浓度为 $(1-2) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 完整性较差,估计存在较大的内应力场。从图可以看出, E_0 , E_1 , E'_0 , E_2 等各主要光谱结构都出现了,但 E_1 峰的 Γ 值达到约 0.28eV, E_0 和 E_1 峰变

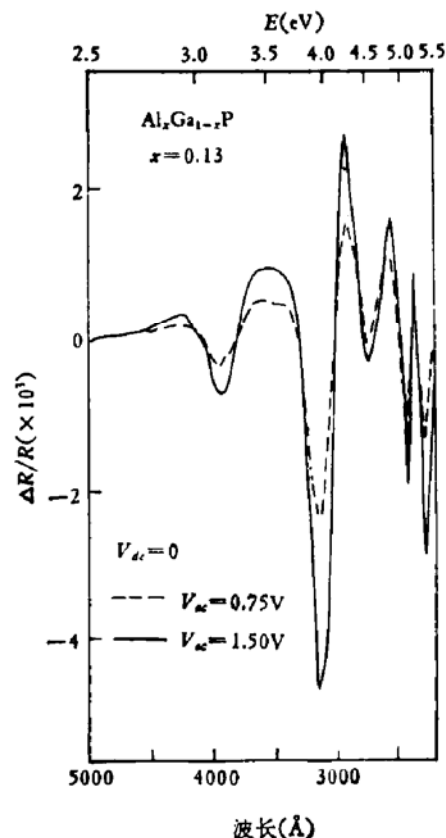


图 2 AlGaP 电反射光谱线形、振幅与调制电压 V_{ac} 的关系

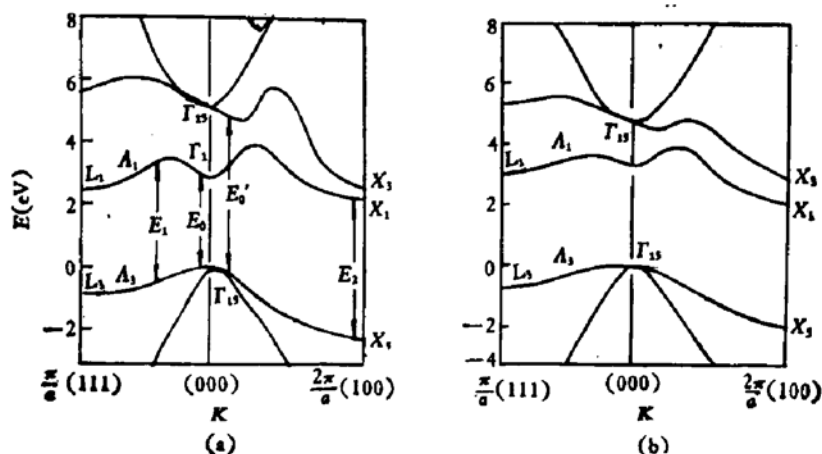


图 3 GaP(a) 和 AlP (b) 的能带图。(计算中未计及自旋轨道分裂)

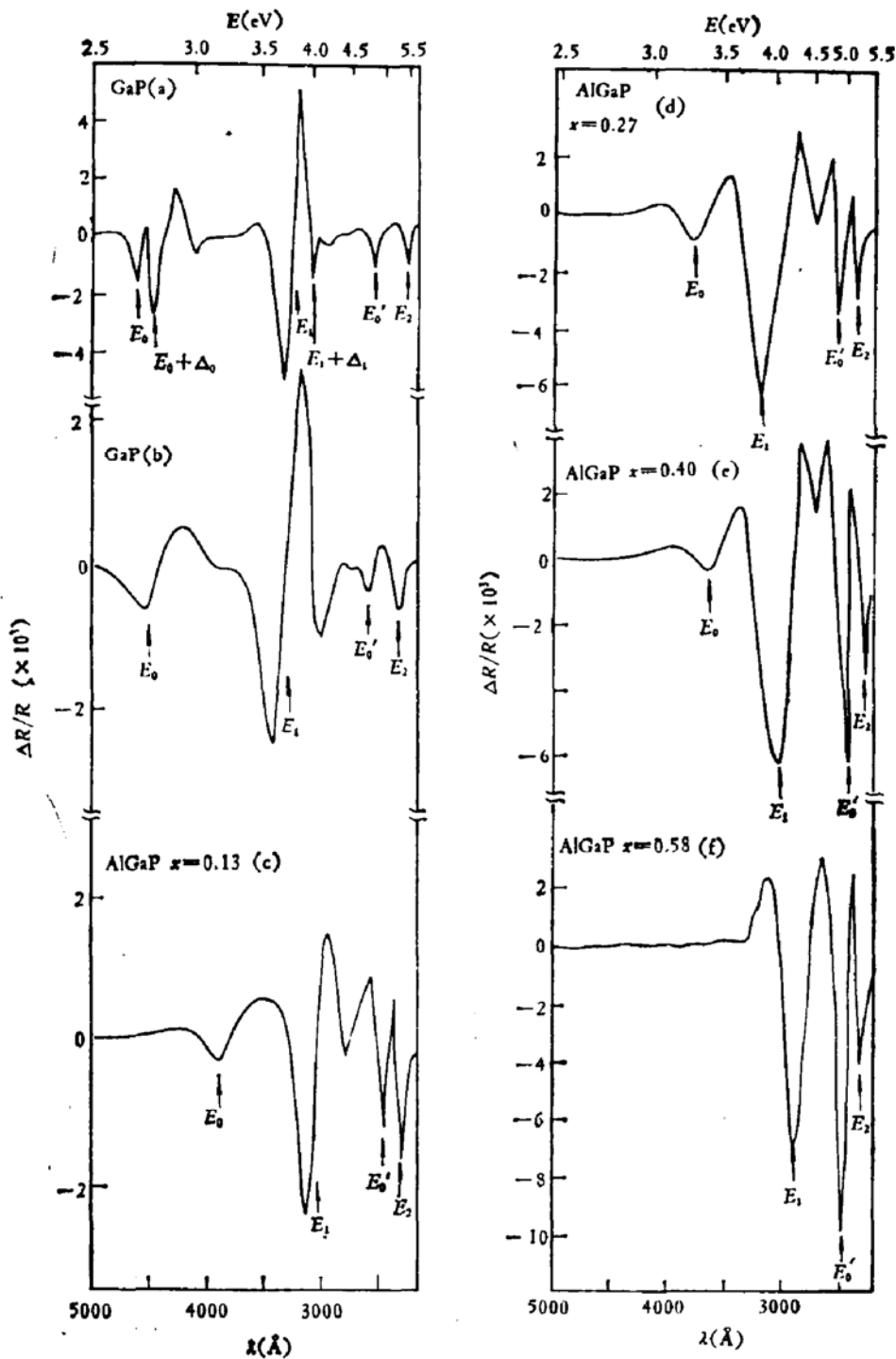


图4 GaP 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x \leq 0.58$) 的电反射光谱

宽,不能分辨出自旋轨道分裂所引起的结构。

图 4(c), (d), (e), (f) 是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 固溶体的样品中四个 x 值逐渐增大 ($x \leq 0.58$) 的外延层的电反射光谱。AlGaP 外延层的电反射光谱的结构形状与相应的 GaP 外延层十分相似,出现与 GaP 中 E_0 , E_1 , E_0' 和 E_2 四个竖直带间跃迁相对应的几个光谱特征,(其中 $x = 0.58$ 的样品中观察不到与 E_0 对应的结构,可能是由于该峰较弱,被相邻的结构所掩盖),各峰的位置随 x 值升高而发生系统的改变。特别是与 E_0 和 E_1 对应的

峰,随 x 值增大连续向高能方向移动.上述随组份连续变化的光谱特征表明,在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层 ($x \leq 0.58$) 中,AlP 和 GaP 已形成稳定的固溶体,以致能带参数随组分改变而发生连续的变化.

3. AlGaP 的低能跃迁带

在 GaP 的电反射谱中, E_0 和 E_1 结构是由价带和最低的导带之间的直接跃迁产生的. E_0 相应于布里渊区中心 $\Gamma_{15}^v - \Gamma_1^c$ 的跃迁,是 GaP 的直接吸收边.图 4 中, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ (当 x 值很小时)和 GaP 的低能跃迁带在结构上很相似,能量位置接近.因此,可以合理地认为,当能带结构相似的 AlP 和 GaP 组成 AlGaP 固溶体后,在相应的临界点处存在着 E_0 和 E_1 跃迁.在图 3(b) 中画出了用赝势法算出的 AlP 能带图^[10,11],其能量和动量标度和图 3(a) GaP 的能带图相同,以便于对比.由图可以看出,AlP 和 GaP 两种材料的导带极小值都在布里渊区 $\langle 100 \rangle$ 方向的边 (x 点)上,禁带宽只相差约 0.2 eV. 可以设想, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 的能带参量介于上述两种能带相应参量之间,在布里渊区中相应的位置也出现临界点.

在电反射光谱的低能区,AlGaP 和 GaP 掺杂外延层光谱结构的相似之处有: 在与 $\Gamma_{15}^v - X_1^c$ 跃迁相应的间接吸收边(禁带隙)处观察不到调制讯号; E_0 峰和 $E_1(1)$ 峰具有相同的极性; E_1 峰比 E_0 峰高得多,其加宽参数为 280 meV — 300 meV, 与组份 x 值没有关系.后者表明,微观无序对加宽参数 Γ 值的影响是有限的,这与 InGaP 固溶体中观察到的现象相似^[5].

图 5 画出了测量的 E_0 和 E_1 能量随 x 值变化的曲线.由图可以看出, $E_0(x)$ 之值基本落在一条直线上.在 $x = 0$ 的纵轴上,我们还列出了掺杂较低的 GaP 样品中 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 的点的位置. $E_0(x)$ 直线与纵轴相交于接近 $E_0 + \Delta_0$ 的位置,说明在上述掺杂的 AlGaP 样品中, E_0 结构内包含了自旋轨道分裂分量的贡献,因此比真实的 E_0 值偏高.由图 5 的实验值可以得到:

$$E_0 = 2.8 + 0.9x(\text{eV}). \quad (3)$$

此结果与用表面势垒光电流谱所测到的 E_0 值^[12]基本一致.如按此线性关系外推,可得 $x = 1$ 时,AlP 的 E_0 值约为 3.7 eV,此值与 Stukel 等理论计算的 E_0 值^[11]相近.在 AlGaP 固溶体中, E_0 随 x 线性增大可用虚晶近似加以描述.即:在 GaP 中 Al 的含量达到百分之几以上时,势场仍是周期性的,

$$\bar{V}_s = xV_{\text{Al}} + (1-x)V_{\text{Ga}}. \quad (4)$$

同时,原子间距取平均原子间距. Ga 原子和 Al 原子电负性相差不大 (Ga 和 Al 分别为 1.6 和 1.5). GaP 和 AlP 结构对称性相同,晶格常数几乎一样. E_0 能隙与 x 值的线性关系表明虚晶近似对 AlGaP 固溶体是一个很好的近似.

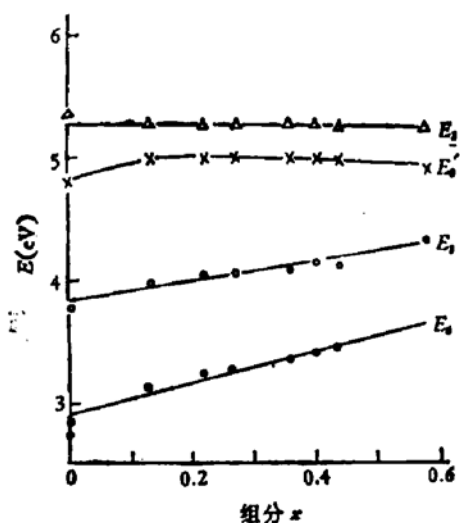


图 5 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 中各带间竖直跃迁能隙与组份 x 的关系

与 E_0 一样,图 5 中 E_1 随 x 的变化也出现线性关系:

$$E_1 = 3.78 + 0.76x. \quad (5)$$

E_1 临界点是一个二维临界点^[13],在 GaP 和 AlGaP 的电反射光谱中都表现为很强的结构,其自旋轨道分裂较弱,因此,根据 E_1 的能量位置来确定 AlGaP 固溶体的组分,所引入的误差较小。

4. AlGaP 的高能跃迁带

在 GaP 的电反射光谱中,在 4.79eV 和 5.30eV 处有两个峰,分别相应于 E'_0 跃迁和 E_2 跃迁^[9]. 对 E'_0 的贡献主要来自于 k 空间中 $\langle 100 \rangle$ 方向接近于 $k = 0$ 的区域的直接跃迁. 由于相应的导带和价带在此区域中沿 $\langle 100 \rangle$ 方向基本上是平行的,所以 E'_0 表示了 $\Gamma'_6 - \Gamma'_8$ 的能隙大小^[9]. E_2 峰则来自于 $x'_1 - x'_2$ 跃迁. 在 AlGaP 中,在与 GaP 中 E'_0 和 E_2 能量相近处也出现光谱峰,其能量位置随 x 值变化很小. 我们认为,这些结构是由布里渊区中与 GaP 中类似的 E'_0 和 E_2 跃迁所引起的. 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 中, E'_0 和 E_2 能隙随组份 x 值的变化很小,这与 InGaP 固溶体中所观察到的现象相似^[9]. 使人感兴趣的是, E_0 跃迁和 E'_0 跃迁一样,都和布里渊区中心处的能隙有关,但两者随组份 x 却具有不同的依赖关系. 对比图 3 所示的 GaP 和 AlP 的能带图可以看出,AlP 的 E_0 能隙比 GaP 大,但 AlP 最低的两个导带在布里渊区中心的能量间隔 $E'_0 - E_0 (\Gamma'_6 - \Gamma'_8)$ 值比 GaP 小,AlP 的 E'_0 值几乎与 GaP 的 E'_0 值相等. 可以认为,由于 Al 和 Ga 的电负性、原子半径相近,所以 AlP 和 GaP 中反对称势的大小相近. 在闪锌矿型的晶体中, E'_0 值 (Γ'_6 和 Γ'_8 之间的跃迁能量)的变化反映了晶体场中反对称势的变化^[14]. 因此,当 GaP 中 Al 的含量(组份 x 值)增加时, E'_0 能量基本不变是可以理解的.

在 AlGaP 固溶体的电反射光谱中,当组份 x 较大时, E'_0 峰的强度明显地增大. 当 $x > 0.40$ 时, E'_0 峰的振幅明显超过很强的 $E_1(1)$ 峰. 我们认为, E'_0 峰的增大是由于在布里渊区中心附近沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的能带平行区域增大,使 E'_0 跃迁的联合态密度增大所致.

四、结 论

对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P} (x \leq 0.58)$ 在 2.0eV—5.5eV 的电反射光谱进行了研究,确定了在 AlGaP 中 E_0 , E_1 , E'_0 , E_2 等临界点能量位置随组份 x 的变化. 我们发现 E_0 和 E_1 随 x 增大而线性增大; E'_0 和 E_2 随组份变化很小,但 E'_0 峰的相对强度随 x 增大而明显增大. 结果表明,在我们测量的 AlGaP 外延层中, AlP 和 GaP 已形成稳定而均匀的固溶体. 根据 AlP 和 GaP 的能带结构,可以按照虚晶近似,对各临界点处能隙随组份 x 的变化进行讨论.

电调制反射光谱作为一种非破坏性的测量方法,用来研究 GaP 衬底上 AlGaP 外延层的组份以及外延层材料的直接吸收边具有实用意义. 用其它方法,如阴极荧光方法,只能确定 AlGaP 的间接带隙;用光吸收方法,则由于 GaP 衬底的吸收很强,而使 AlGaP 的直接带隙测量十分困难. 用电调制反射光谱方法则不存在上述困难,并且能同时测定

两个以上临界点的能量,通过相互印证,使测量的可靠性较高。

本工作得到郑国宪同志和北京师范大学王若祯老师的帮助,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] A. E. Widmer, R. Fehlmann and H. P. Kleinknecht, *J. Crystal Growth*, **35**, 89 (1976).
- [2] H. Takakura, M. Yamamoto and Y. Hamakawa, *J. Crystal Growth*, **45**, 267 (1978).
- [3] H. Kan, T. Nakamura, H. Katsuno, M. Hagino and T. Sukegawa, *Appl. Phys. Letters*, **34**, 545 (1979).
- [4] A. R. Annaeva, A. Berkeliev, V. N. Bessolov, Yu. A. Gol'dberg, B. V. Tsarenkov and Yu. Yakovlev, *Sov. Phys. Semicond.*, **15**, 646 (1981).
- [5] C. Alibert and G. Bordure, *Phys. Rev.*, **B6**, 1301 (1972).
- [6] F. H. Pollak, C. E. Okeke, P. E. Vanier and M. Raccach, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4216 (1978).
- [7] 涂相征,物理学报, **31**, 78(1982).
- [8] D. E. Aspnes, *Surface Science*, **37**, 418 (1973).
- [9] M. Cardona, K. L. Shaklee and F. H. Pollak, *Phys. Rev.*, **154**, 696 (1967).
- [10] A. C. Poplavnoi, *Sov. Phys. Solid state* **8**, 1179 (1967).
- [11] D. J. Stukel and R. N. Euwema, *Phys. Rev.*, **186**, 3, 754 (1969).
- [12] V. N. Bessolov, E. S. Dobrynina, V. I. Petrov and Yu. P. Yakovlev, *Sov. Phys. Semicond.*, **15**, 395 (1981).
- [13] M. Cardona, in "Atomic Structure and Properties of Solids" Academic Press, New York, 514 (1972).
- [14] 张光寅、张存洲,物理学报, **22**, 982(1966).

Electroreflectance Spectra of AlGaP

Jiang Desheng, Tu Xiangzheng and Liu Jiguang

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The electroreflectance modulation spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x \leq 0.58$) liquid phase epilayers are investigated in the range from 2.0 eV to 5.5 eV. The spectral structures measured are analysed to obtain the dependence of critical points in energy bands (E_0 , E_1 , E'_0 , E_2) on the composition x , the broadening parameters and relative intensities of relating structures.

Based on the energy bands of GaP and AlP, the change of energy gaps in AlGaP solid solution at critical points with x is discussed according to the virtual crystal approximation.