

MOCVD 生长 GaAsP/GaInP 量子阱材料的发光特性

苑汇帛¹ 李 林¹ 乔忠良¹ 孔令沂² 谷 雷¹ 刘 洋¹ 戴 银¹
李 特¹ 张 晶¹ 曲 轶¹

(¹ 长春理工大学, 吉林 长春 130022; ² 艾强(上海)贸易有限公司, 上海 200052)

摘要 通过利用低压金属有机物化学气相沉积技术,在不同偏向角的 GaAs 衬底上生长了 GaAsP/GaInP 量子阱外延层结构。通过对样品室温光致发光测试结果的分析,讨论了势垒层生长温度、势阱层 V/Ⅲ 比以及衬底偏向角对外延片发光波长、发光强度及半峰全宽的影响。发现在相同生长条件下,势垒层低温生长的量子阱发光更强;降低势阱层 V/Ⅲ 比可以增加样品的发光强度,同时发光的峰值波长会出现红移。相同生长条件下,样品的发光强度会随其衬底偏向角的增加而增强,半峰全宽随其衬底偏向角的增大而减小。

关键词 金属有机物化学气相沉积; GaAsP/GaInP 量子阱; 偏向角; 发光强度

中图分类号 TM304.054 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0506002

Optical Characteristics of GaAsP/GaInP Quantum Well Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Yuan Huibo¹ Li Lin¹ Qiao Zhongliang¹ Kong Lingyi² Gu Lei¹
Liu Yang¹ Dai Yin¹ Li Te¹ Zhang Jing¹ Qu Yi¹

¹ National Key Lab of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China
² AIXTRON China Limited, Shanghai 200052, China

Abstract GaAsP/GaInP quantum wells are grown on different misoriented substrates by low pressure metal-organic chemical vapor deposition (LP-MOCVD) technique. The samples are characterized via photo luminescence (PL) spectroscopy at room temperature. The effect of the growing temperature of barrier layer, V/Ⅲ ratio of quantum well layer and offcut substrate to emitting wavelength, PL intensity and full-width at half-maximum (FWHM) is discussed. Samples with lower barrier growing temperature shows higher PL intensity. The PL intensity will increase when the V/Ⅲ ratio of quantum well layer decreases, and the PL peak exhibits a red shift at the same time. Samples grown on substrate (100) oriented 15° off towards <111> exhibit the highest PL intensity and narrowest FWHM.

Key words metal organic chemical vapor deposition; GaAsP/GaInP quantum well; offcut substrate; photo luminescence intensity

OCIS codes 250.5590; 260.1180; 300.6470; 350.3390

1 引 言

GaAsP 通常被用作量子阱势垒层来改善外延结构的发光特性。Miyamoto 等^[1]利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长了 1.3 μm 的

InGaAsN/GaAsP/GaAs 应变补偿量子阱,发现通过增加 GaAsP 势垒层的 P 的组分,可以增加 InGaAsN 单量子阱的光致发光(PL)强度,同时也会减小发光波长。Asano 等^[2-3]分别发现在

收稿日期: 2013-09-18; 收到修改稿日期: 2013-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(60976038,61107054)、吉林省科技发展计划项目(20100419)和高功率半导体激光国家重点实验室基金

作者简介: 苑汇帛(1988—),男,硕士研究生,主要从事半导体材料外研方面的研究。E-mail: 25y8h2b@gmail.com

导师简介: 李 林(1972—),男,博士,研究员,主要从事光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: licust@126.com(通信联系人)

InGaAs 量子阱外生长一层 GaAsP 张应变势垒层可以增强 0.98 μm 和 1.06 μm 波长的量子阱对载流子的限制能力。Tansu 等^[4]利用低温 MOCVD(LP_MOCVD)生长了 InGaAs/GaAsP/GaAs 应变补偿量子阱,发现与无应变结构相比,GaAsP 张应变势垒层可以提高量子阱俘获载流子的能力,从而降低阈值电流密度并提高内量子效率。GaAsP 还可用作势垒层来提高器件功率和温度特性。长春光机所宁永强等^[5]分别生长了 GaAsP、GaAs 和 AlGaAs 三种势垒的高应变 InGaAs 量子阱,发现使用 GaAsP 势垒层的器件在高温下具有更高的功率和更好的温度稳定性。

但是对于用 GaAsP 做量子阱并研究其发光特性的报道较少。Kamimoto 等^[6]在 (411) 和 (100) GaAs 衬底上分别生长 GaAsP/GaAs 量子阱,发现 (411) GaAs 衬底上的样品 PL 发光强度是比 (100) 衬底的样品高一个数量级,半峰全宽则只有 (100) 衬底的样品的 66%。半导体所马骁宇等^[7]利用 MOCVD 技术生长了发光波长 808 nm 的 GaAsP/GaInP 单量子阱代替传统 AlGaAs/GaAs 结构,利用 AsH₃ 和 TBP 做 GaAsP 量子阱层的 V 族源,提高了 PL 发光强度。本文通过利用 LP_MOCVD 技术,在不同偏向角的衬底上生长了 GaAsP/GaInP 量子阱外延结构代替传统 AlGaAs/GaAs 结构,藉由改变 GaInP 层生长温度和更改 GaAsP 阱层材料生长的 V/III 比值来提升发光性能。同时利用常温 PL 技术测试样品发光特性,对不同的衬底偏向角对外延片样品发光的影响进行了讨论。

2 外延结构与生长

实验选择 GaAsP/GaInP 的单量子阱结构,为了同时研究衬底偏向角对量子阱材料发光特性的影响,选取 GaAs 衬底 (100) 偏 $\langle 111 \rangle$ 4°、10° 及 15° 进行对比实验。从衬底开始向上如图 1 所示,依次为

20 nm	GaAs	cap layer
510 nm	Ga _{0.34} In _{0.66} P	barrier layer
10 nm	GaAsP _{1-x}	well layer
510 nm	Ga _{0.34} In _{0.66} P	barrier layer
270 nm	GaAs	buffer

图 1 外延层结构

Fig. 1 Epilayers structure

270 nm 的 GaAsBuffer,510 nm 的 Ga_{0.4}In_{0.6}P 势垒层,10 nm 的 GaAs_xP_{1-x} 量子阱,510 nm 的 Ga_{0.4}In_{0.6}P 势垒层及 20 nm 的 GaAs 盖层。

实验以 TMGa、TMIn 和 AsH₃、PH₃ 为 III 族源和 V 族源,反应压力 100 mbar。其中 GaAs 层、Ga_{0.4}In_{0.6}P 层和 GaAs_xP_{1-x} 层生长速率分别为 1.4、2.2、0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。选择 M1、M2、M3、M4 四组样品进行对比测试。其中 M1 样品的 GaInP 层生长温度为 680 °C, GaAsP 阱层生长温度为 720 °C。M2、M3 和 M4 号样品所有外延层生长温度均为 720 °C。M1、M2 样品的阱层 V/III 比值为 105, M3 V/III 比值为 80, M4 为 75。

发光(PL)测试仪器采用美国 QUATEK 快速图谱仪(RPM2000),选择狭缝宽度 0.005 mm。

3 结果与讨论

3.1 GaInP 生长温度对不同衬底偏向角样品发光的影响

Ishikawa 等^[8]的研究结果表明了 GaInP 的生长温度会影响其有序结构的形成,进而导致 GaInP 带隙的变化,影响样品发光性质。实验中,通过比较不同组别的样品,发现在其他生长条件完全相同的情况下,GaInP 生长温度较低的样品发光强度更高。图 2 是 M1、M2 两组实验中在不同偏向角衬底上外延生长样品的荧光光谱图。其中 M1 号样品中 GaInP 生长温度为 680 °C, M2 号样品中生长温度为 720 °C。M1 号样品的发光强度明显高于对应衬底偏向角的 M2 样品。同时随着其偏向角的增大,相同偏向角的样品之间的发光强度差距减小。

以 4°、15° 衬底上生长的外延片为例,图 2 中 M1 样品 4° 衬底外延片发光峰值是 0.6 mV, M2 样品的

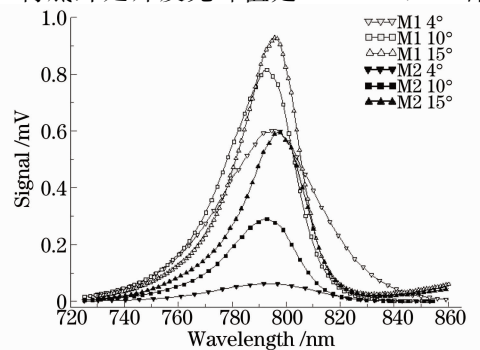


图 2 M1、M2 样品在 GaInP 生长温度比不同情况下的发光分布对比图

Fig. 2 Photo luminescence (PL) spectra of M1 and M2 samples with different GaInP growing temperatures

发光峰值是 0.06 mV。实验结果表明,在 M1 生长温度比 M2 低 40 °C 的情况下,在 4° 衬底上生长的外延片中,M1 号样品的发光峰值可以达到 M2 号样品的 10 倍。M1 号样品在 15° 衬底上生长的外延片发光峰值是 0.9 mV,M2 样品在相同角度衬底上生长的外延片发光峰值是 0.6 mV。实验结果表明在 15° 衬底上生长的外延片中,M1 号样品发光峰值只比 M2 号样品强 1/2。

造成此现象的原因是生长温度对 GaInP 的有序度产生了影响,进而影响其带隙宽度和样品发光。与 720 °C 相比,相对较低的 680 °C 生长温度使得 Ga、In 原子在生长表面的迁移时间 t_s 与从随机位置到有序位置的迁移时间 τ_s 的比值 t_s/τ_s 减小,GaInP 表面无序化程度更高^[9],导致 GaInP 的带隙加宽,增强了对阱层载流子的限制作用,故样品发光强度更高。

3.2 V/Ⅲ 比值对样品发光的影响

通常在外延生长过程中,当 V/Ⅲ 较低会使反应室中 As 气氛过低,导致 GaAsP 分解,晶体中出现 As 空位,从而破坏结晶完整性^[10],进而影响样品的发光特性。图 3 是实验中 M2、M3 号样品仅在 V/Ⅲ 比值不同情况下的发光特性分布图。由图可知,两组实验相同衬底偏向角的样品中,M3 样品的发光强度普遍高于 M2,同时 M3 样品的发光峰值波长相较于 M2 样品普遍增大。以 10° 偏向角衬底上生长的样品为例,M2 号样品的 V/Ⅲ 比值是 110,M3 号样品的 V/Ⅲ 值是 80,其 As/(As+P) 比值分别为 50% 和 55%。图中 M2、M3 号样品发光峰值分别是 0.3、0.7 mV,峰值波长分别是 793、801 nm。结果显示在 10° 偏向角衬底上生长的样品中,M3 样品的发光强度可以达到 M2 样品强度的 2 倍以上。

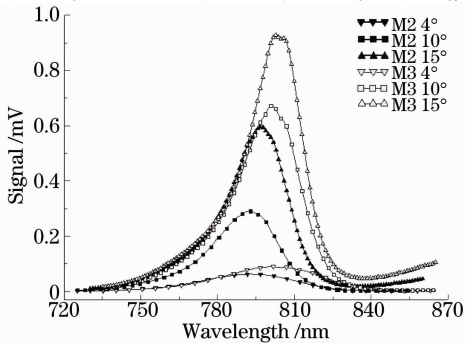


图 3 M2、M3 样品在 V/Ⅲ 比不同情况下的发光分布对比图

Fig. 3 Photo luminescence (PL) spectra of M2 and M3 with different V/Ⅲ ratios

由实验结果可见,V/Ⅲ 比值较低的样品发光强度更高,同时发光峰值波长较长。

在 M2 和 M3 基础上,在其他条件不变的前提下,通过第 M4 组实验,继续减小生长过程中阱层材料 V/Ⅲ 比值,进一步验证上述结论,样品发光特性得到进一步提高。以 10° 衬底样品为例,图 4 是 M2、M3 和 M4 三组样品 10° 衬底外延片的发光特性分布图,其中 M4 样品比值为 75,As/(As+P) 比值为 65%。由图可知,在进一步减小阱层 V/Ⅲ 比之后,样品的发光性能有大幅度提高。图 4 中 M2、M3、M4 样品的发光半峰全宽分别是 29.9、28.8 和 30.6 nm,其发光强度分别是 0.29、0.67 和 1.6 mV,M4 样品的发光强度是 M3 的 2 倍,是 M2 的 5 倍。

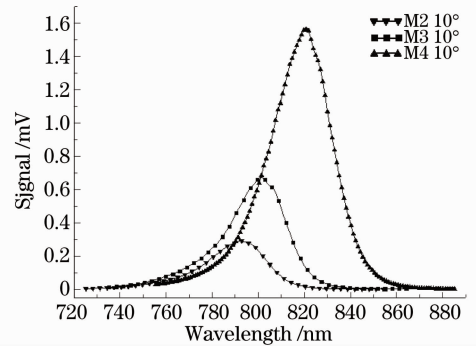


图 4 M2、M3、M4 样品中 10° 衬底外延片在 V/Ⅲ 比不同情况下的发光分布对比图

Fig. 4 Photo luminescence (PL) spectra of M2, M3 and M4 grown on 10° off misoriented substrate with different V/Ⅲ ratios

同时 M2 号样品的发光峰值是 793 nm,M3 样品的发光峰值是 801 nm,M4 的发光峰值是 821 nm,样品的发光峰随着 V/Ⅲ 比值减小而红移。这是因为 GaAs_xP_{1-x} 量子阱中 As 的组分 x_{As} 会影响到材料的能带宽度进而影响材料发光波长,根据公式^[11]

$$E_g(x) = 0.21x^2 - 1.56x + 2.77. \quad (1)$$

当 x 取值在 $[0,1]$ 之间时, $E_{g_{GaAsP}}$ 随 x 的取值增大而减小,故材料的发光波长随着 x 的取值增大而增加。M2、M3 和 M4 的 x_{As} 值分别为 50%、55% 和 65%,且发光波长逐渐增大,与理论分析结果相符。

3.3 偏向角对样品发光性质的影响

台湾国立成功大学 Yankuin 等^[12] 研究了金属有机物气相外延 (MOVPE) 在 GaAs (100) 偏向 $\langle 111 \rangle$ 0°、2°、6° 和 15° 衬底上外延生长 GaAsSb/GaAs 量子阱样品的发光特性。研究结果表明 15° 衬底的 GaAsSb 与 GaAs 的界面比其他角度衬底的

更加陡峭,导致随着 Ga 流量的增加,15°衬底样品的晶体质量改善得最快,从而改善样品的发光特性。

实验测试结果显示,同组样品中,在相同生长及测试条件下,在 GaAs(100)偏<111> 4°、10°和 15°的衬底上生长的外延片发光峰值分别依次增加,半峰全宽依次减小。以 M3 号样品为例,图 5 为 M3 号样品的 PL 发光谱分布图。该组样品中,在 4°、10°和 15°的衬底上生长的外延片发光强度分别依次增强。其中 4°衬底上生长的外延片,其发光峰值是 0.09 mV,半峰全宽是 46.3 nm;10°衬底上生长的外延片发光峰值是 0.67 mV,半峰全宽是 28.8 nm;15°衬底上生长的外延片发光峰值是 0.93 mV,半峰全宽是 25.4 nm。实验结果表明,在相同生长条件及测试条件下,15°衬底上生长的外延片发光峰值强度是 4°衬底外延片的 10 倍,半峰全宽则降低至 4°衬底外延片的 50%左右。测试结果表明文献[12]中关于衬底偏向角对 GaAsSb/GaAs 量子阱样品结晶质量和发光性质影响的结论同样适用于 GaAsP/GaAs 量子阱结构。

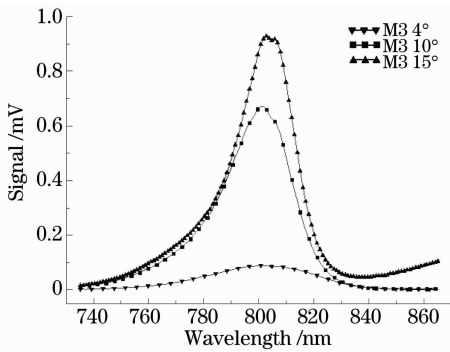


图 5 M3 号样品的 PL 发光分布图

Fig. 5 Photo luminescence (PL) spectra of M3

4 结 论

利用 LP_MOCVD 技术在不同偏向角衬底上同时外延生长了无铝 GaAsP/GaInP 量子阱结构。通过常温 PL 系统测试分析,讨论了势垒生长温度和不同偏向角衬底对外延片发光特性的影响。结果表明降低 GaInP 势垒层生长温度可以增加发光强度,减小半峰全宽。减小 GaAsP 势阱层 V/Ⅲ比也可以增强样品荧光光谱的发光强度,减小半峰全宽,同时样品发光的峰值波长会出现红移。样品的发光强度会随其 GaAs 衬底 (100)偏<111>角度的增加而增强,半峰全宽随其衬底偏向角度的增大而减小。

相同生长条件下,GaAs (100)偏<111>15°衬底上生长的样品发光强度最大,半峰全宽最窄。

参 考 文 献

- 1 M Kawaguchi, T Miyamoto, S Kawakami, *et al.*. Photoluminescence and Lasing Characteristics of 1.3 μm GaInNAs/GaAsP/GaAs Strain-Compensated Quantum Wells [R]. IEEE International Symposium on Compound Semiconductors, 2003. 72–73.
- 2 M Sagawa, T Toyonaka, K Hiramoto, *et al.*. High-power highly-reliable operation of 0.98-μm InGaAs-InGaP strain-compensated single-quantum-well lasers with tensile-strained InGaAsP barriers[J]. IEEE J Select Topics Quantum Electron, 1995, 1(2): 189–195.
- 3 H Asano, M Wada, T Fukunaga, *et al.*. Temperature-insensitive operation of real index guided 1.06 μm InGaAs/GaAsP strain-compensated single-quantum-well laser diodes [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(21): 3090–3092.
- 4 Nelson Tansu, Student Member, Luke J Mawst, *et al.*. High-performance strain-compensated InGaAs-GaAsP-GaAs (λ=1.17 μm) quantum-well diode lasers[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2001, 13(3): 179–181.
- 5 Zhang Lisen, Ning Yongqiang, Zeng Yugang, *et al.*. Design of active region for watt-level VCSEL at 1060 nm [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2012, 33(7): 774–779. 张立森, 宁永强, 曾玉刚, 等. 1060 nm 高功率垂直腔面发射激光器的有源区设计[J]. 发光学报, 2012, 33(7): 774–779.
- 6 Yasuaki Tatsuoka, Hitoshi Kamimoto, Yoshiaki Kitano, *et al.*. GaAs/GaAs_{0.8}P_{0.2} quantum wells grown on (n11) A GaAs substrates by molecular beam epitaxy [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1999, 17(3): 1155–1157.
- 7 Zhong Li, Ma Xiaoyu, Wang Shutang, *et al.*. 808 nm GaAsP/GaInP Laser Diode Arrays Grown by MOCVD Using AsH₃ and TBP [R]. International Nano-Optoelectronics Workshop, 2008. 237–238.
- 8 Y Ohba, M Ishikawa, H Sugawara, *et al.*. Growth of high-quality InGaAlP epilayers by MOCVD using methyl metalorganics and their application to visible semiconductor lasers [J]. J Crystal Growth, 1986, 77(1–3): 374–379.
- 9 Dong Jianrong, Li Xiaobing, Sun Dianzhao, *et al.*. Ordered structure in Ga_{0.5}In_{0.5}P grown by MOCVD and GSMBE [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1996, 17(9): 642–645. 董建荣, 李晓兵, 孙殿照, 等. MOCVD 和 GSMBE 生长 Ga_{0.5}In_{0.5}P 外延层中有序结构的研究 [J]. 半导体学报, 1996, 17(9): 642–645.
- 10 Fu Zhuxi, Influence of V/Ⅲ ratio on distribution of aluminum in the Al_xGa_{1-x}As epitaxy layers by MOCVD [J]. Chinese Journal of Luminescence, 1994, 15(1): 44–49. 傅竹西. 在 MOCVD 外延层中 V/Ⅲ 比对 Al_xGa_{1-x}As 外延层中 Al 组分分布的影响 [J]. 发光学报, 1994, 15(1): 44–49.
- 11 Jiang Jianping. Semiconductor Laser [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2000. 291–293. 江剑平. 半导体激光器 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2000. 291–293.
- 12 Wang Chengtien, Su Yankuin, Ricky W Chuang, *et al.*. Improving photoluminescence of highly strained 1.32 μm GaAsSb/GaAs multiple quantum wells grown on misorientation substrate [J]. J Crystal Growth, 2008, 310(23): 4854–4857.

栏目编辑:李志兰