

MOCVD 法生长 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层的 近红外光致发光与温度的依赖关系*

高 瑛 赵家龙 刘学彦 苏锡安

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

梁 家 昌

(中国民航学院, 天津 300300)

李 景 关兴国 章其麟

(河北半导体研究所, 石家庄 050051)

提 要

测量了用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法在 GaAs 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层的近红外光致发光光谱, 观察到三个与深能级有关的发光带, 其峰值能量分别为 1.17, 0.99 和 0.85 eV. 研究了这些发光带的发光强度, 峰值位置和半宽度随温度的变化关系, 并初步分析其来源.

关键词 近红外光致发光, 深能级, 金属有机物化学气相沉积, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.

1 引 言

GaInP 作为一种宽带隙的 III-V 族半导体材料, 其晶格可与 GaAs 相匹配, 它将成为继 GaAlAs 后又一种具有应用前景的光电子材料^[1~6], 因此, 人们利用各种技术, 如金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[1], 有机金属气相外延(OMVPE)^[7], 液相外延(LPE)^[3] 和分子束外延(MBE)^[4] 等方法在 GaAs 衬底上生长出高质量的 GaInP 外延层, 并广泛地研究它们的各种性质. Amor 等^[5] 研究了在 GaAs 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.51}\text{P}$ 外延层的光电导; Takanohishi 和 Nakajima 测量了 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}:\text{Fe}$ 的光电容. 但是, 有关 GaInP 外延层中的深能级研究很少. 本文测量了在 GaAs 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 中与深能级有关的近红外光致发光, 研究其发光强度、峰值位置和半宽度随温度的变化关系, 求得其热激活能和 Huang-Rhys 因子, 证实其电子和声子间存在着较强的耦合, 初步探讨了近红外辐射的起因.

2 实验样品及装置

实验所用样品是利用 MOCVD 法在半绝缘 GaAs 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层, 其晶向是(100)向(110)偏 $3\sim 5^\circ$, 生长温度 T_g 为 700°C , V/III 比为 30, 外延层厚度约为 $2\ \mu\text{m}$. 研究表明 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层几乎完全与 GaAs 衬底晶格匹配, 失配小于 $\pm 0.1\%$.

近红外光致发光变温光谱的测量以氦氛激光器产生的 20 mW、632.8 nm 作光源, 激发

收稿日期: 1991年11月25日; 收到修改稿日期: 1992年2月17日

* 国家自然科学基金和中国科学院长春物理研究所激发态物理开放实验室基金资助课题.

光通过透镜聚焦在控温(温控误差为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)支架的样品上, 样品上的光致发光通过与仪器配套的近红外滤光片和中性减光板, 由 MDP-2 型单色仪(300 条/mm 光栅)分光*, 采用液氮冷却的 EO-817 型 Ge 探测器, 由 EG&G 锁相放大器增强讯号后, 用 X-Y 记录仪记录. 探测器的光谱响应曲线用两个真空热电偶修正, 为补偿环境温度的微小起伏, 使用对称连接.

3 实验结果和讨论

图 1 为在不同温度下测量的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层的近红外光致发光光谱, 激发强度为 0.1 W/cm^2 , 为了分峰及观察方便, 在计算机上对峰值的高度进行了归一化(计算强度仍照原图谱峰所覆盖的面积考虑), 且避免在高激发强度下出现发光强度饱和, 本文是在较低的激发强度下测量了样品变温光谱的. 从图 1 中可以看出, 在 77 K 温度下, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层的近红外光致发光谱存在两个明显的宽带发光 A 和 B, 及一个很弱的肩峰, 按照高斯线型分布, 对其光谱进行分峰拟合, 得到发光带 A、B 和 C 的峰值位置分别为 1.17, 0.99 和 0.85 eV. 随着温度升高, 发光带 A 的强度相对减弱, 当温度上升到 200 K 左右时, A 峰基本消失, B 峰成为 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.4}\text{P}$ 外延层主要的近红外发光.

$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}$ 外延层中发光带 A 和 B 的发光强度随温度变化关系曲线如图 2 所示, 根据下式可确定它们的热激活能 ΔE

$$I = K \exp(\Delta E/kT), \quad (1)$$

式中 I 为发光强度, K 为常数. 对于发光带 A, 当温度高于 200 K, 其发光强度迅速地减弱, 最后完全猝灭. 由(1)式, 可获得发光带 A 的热激活能 ΔE_1 为 0.17 eV, 此值与 GaAs 样品中^[7] 峰值能量为 1.22 eV 发光带的热激活能很相近. 同样, 可确定发光带 B 的热激活能 ΔE_2 为 0.13 eV.

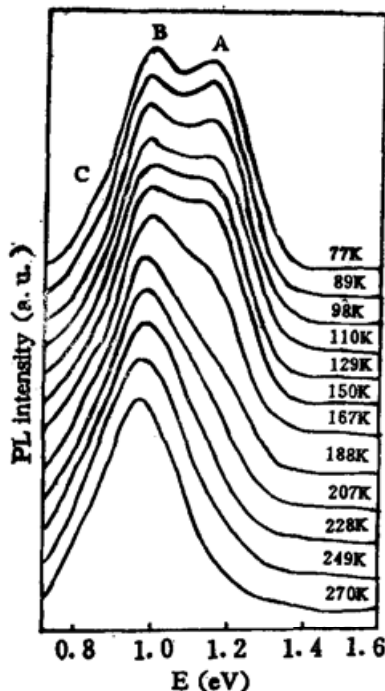


Fig. 1 Near-infrared photoluminescence spectroscopies of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ epilayer at various temperatures

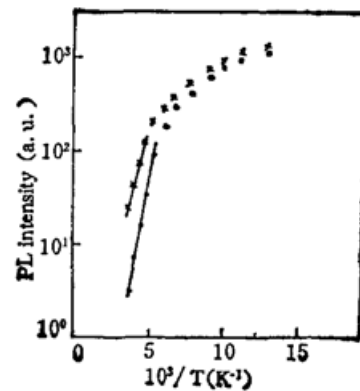


Fig. 2 Temperature dependence of photoluminescence intensity for the bands A (•) and B (x)

* 经验正波长的误差 $\leq \pm 1\text{ nm}$.

图 3 中(a)和(b)分别给出了发光带 A 和 B 的峰值能量对温度的依赖关系. 从图中可以看到, 当温度从 77K 升高到 270K 时, 发光带 A 和 B 的峰值能量没有明显的变化. 通常空位-杂质带的能量随着温度的升高移向高能方向, 与半导体的带隙随着温度的变化相反. 但在 GaAs^[7] 中观察到的 1.22 eV 发光带的峰值在很大的温度范围内的移动只有 3 m eV, InP^[8] 中 1.08 eV 发光带的峰值移动小于 3 m eV, 这两个发光带来源于施主受主对复合产生的发光.

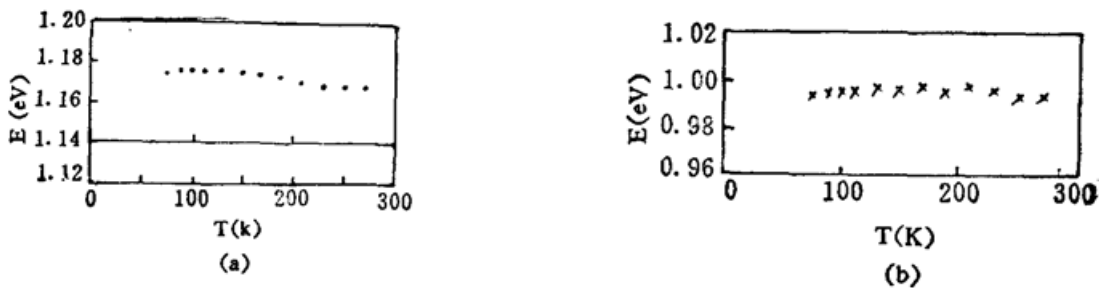


Fig. 3 Peak energy of the bands A(a) and B(b) vs T relationship

图 4 为 Ga_{0.5}In_{0.5}P 外延层中发光带 A 和 B 的半宽度随温度 $T^{1/2}$ 的变化关系曲线. 在 77K 温度下, A 和 B 带的半宽度分别为 0.17 eV 和 0.18 eV, 与 GaAs 中 1.22 eV 发光带的半宽度 0.16 eV~0.18 eV 相近^[7]. 随着温度的升高, 发光带半宽度明显地增加.

采用量子力学位形坐标模型(QMCC)^[9], 光谱线型的分布为 $W_p[S, \langle m \rangle]$, 其中普朗克值 $\langle m \rangle = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$, 不同温度下半宽度为 $W(T) = W_0[S(2m+1)^{1/2}]h\nu$, 分峰时我们采用的线型是高斯分布, 即等于这些分布的二阶距, W_0 可表达为 $(8 \ln 2)^{1/2}$, $\langle 2m+1 \rangle = \coth(h\nu/2kT)$, 代入得出

$$W(T) = (8 \ln 2)^{1/2} h\nu [\coth(h\nu/2kT)]^{1/2}, \tag{2}$$

式中 $h\nu$ 是纵声子能量, S 为 Huang-Rhys 因子.

通过计算机将实验曲线(图 1)根据(2)式进行分峰拟合, 其结果如图 4 所示, 本文得到峰值能量为 1.17 eV 发射的 $h\nu = 31 \text{ meV}$, $S = 5.3$; 而峰值能量在 0.99 eV 的光致发光 $h\nu = 32 \text{ meV}$, $S = 5.7$, Huang-Rhys 因子大于 5 说明在 Ga_{0.5}In_{0.5}P 中与上述两种发射有关的深能级上的电子与晶格间存在着较强的耦合, 故形成宽带发光且没有观察到任何精细结构.

由于 Ga_{0.5}In_{0.5}P 晶体的原子结构非常复杂, 加之深能级和晶格间强的耦合, 不可能像浅能级那样用类氢模型来简化处理多体问题, 因此从理论上分析存在着很大困难, 国际上对 MOCVD 生长的 Ga_{0.5}In_{0.5}P 深能级研究也刚开始, 在本文实验中观测到的近红外光致发光, 其来源还不清楚, 我们研究了这些深能级产生的发光随激发强度的变化^[10], 随着激发强度的增加, 发光峰值能量都不同程度地向高能方向移动, 同时引起它们半宽度变窄, 这都是施主-受主对复合产生发光的特征.

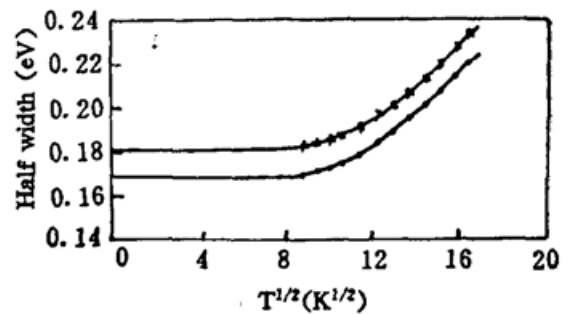


Fig. 4 Temperature dependence of the half width of the bands A(•) and B(x)

考虑到 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 三元化合物是 InP 和 GaP 的混晶, 发光带 A 的热激活能及半宽度又非常类似 GaAs 中峰值能量在 1.22eV 发光的结果, 借助于这些研究得较为成熟的二元化合物来探讨 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的深能级, 可能有助于分析它们的来源. 在 $\text{GaP}^{[11,12]}$ 中峰值位于 1.10eV 和 0.97eV 发光带来源于磷的反位缺陷及其复合体, 在 $\text{InP}^{[8]}$ 已发现三个深能级发光带, 其中 0.99eV 带是由于空位(V_{P})的施主能级到价带的跃迁, 1.21eV 带是由导带到 In 空位(V_{In})或 P 的间隙原子 Pi 引起受主能级的跃迁, 1.08eV 发光带来源于 In , P 空位($V_{\text{P}}, V_{\text{In}}$)引起的施主受主对之间的跃迁. 在 GaAs 中测量到的 1.22eV 或 1.17eV 发光带^[7,13] 被认为来源于 Si_{Ga} 和 Ga 空位形成的施主受主对复合产生的发射. 根据上面的分析和本文的实验结果, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层的近红外光致发光很可能来源于样品中存在的本征缺陷, 因为样品未故意掺杂, 且样品在高温生长过程中容易掺入 Si 或 O 这类杂质. A 可能是由一个未知施主(如碳和硅)和 Ga 空位所形成的施主-受主对之间的跃迁, 发光 B 和 C 可能是由于样品中的磷空位或磷的间隙原子以及磷的反位缺陷和它们的复合体引起的深能级有关的发射.

4 结 论

本文在 GaAs 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层中观察到三个近红外光致发光峰, $A(1.17\text{eV})$, $B(0.99\text{eV})$ 和 $C(0.85\text{eV})$, 并根据不同温度下的近红外发光光谱, 研究了这些发光带的发光强度、峰值能量和半宽度对温度的依赖关系, 得到了它们的热激活能和 Huang-Rhys 因子, 并初步讨论了它们的来源.

参 考 文 献

- [1] S. R. Kurtz, J. M. Olson, A. Kibble, Effect of growth rate on the band of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57** (18): 1923~1924
- [2] M. Kondow, S. Minagawa, Study on photoluminescence and Raman scattering of GaInP and AlInP grown by organometallic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64** (2): 793~796
- [3] T. Kato, T. Matsumoto, H. Ogura, Liquid phase epitaxy of InGaP on GaAs (100) substrates at low growth temperature down to 630°C . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29** (6): L856~859
- [4] J. H. Quigley, M. J. Hafich, H. Y. Lee, et al., Growth of InGaP on GaAs using gas-source molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. & Technol. (B)*, 1989, **7** (2): 358~360
- [5] S. B. Amor, L. Dmowski, J. C. Portal et al., Persistent photoconductivity in $\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.51}\text{P}/\text{GaAs}$ heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65** (7): 2756~2760
- [6] T. Takanohashi, K. Nakajima, Photoionization cross section of $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}:\text{Fe}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54** (6): 529~531
- [7] E. W. Williams, Evidence for self-activated luminescence in GaAs : The gallium Vacancy-donor center. *Phys. Rev.*, 1968, **168** (3): 923~928
- [8] H. Temkin, W. A. Bonner, Photoluminescence study of melt grown InP . *J. Appl. Phys.*, 1981, **52** (1): 397~401
- [9] W. H. Fonger, G. W. Struck, Relation of the Lauer-Fong formula to the SOC model: Application to $\text{Sm}^{+2}5d-5d$ crossovers. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69** (9): 4171~4184
- [10] 赵家龙, 高 瑛, 刘学彦等. GaAs 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 外延层中的近红外光致发光对激发强度的依赖关系. *半导体学报*, 1992, **13** (4): 236~241
- [11] K. P. O'Donnell, K. M. Lee, G. D. Watkins, ODMR studies of antisite-related luminescence in GaP . *Solid State Commun.*, 1982, **44** (7): 1015~1018
- [12] B. K. Meyer, T. Hangleiter, J. M. Spaeth et al., Optical and ODMR investigation of anti-site defects

in GaP. *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 1985, **18** (7): 1503~1512

- [13] J. E. Fouquet, R. R. Saxea, G. A. Paterson, Near-infrared photoluminescence of high-resistivity epitaxial GaAs and InP and of epitaxial GaAs on Si. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1989, **QE-25** (5):1025~1034

Temperature dependence of the near-infrared photoluminescence spectroscopies in $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ epilayer grown on GaAs substrate by MOCVD method

GAO YING ZHAO JIALONG LIU XUEYAN SU XIAN

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

LIANG JIACHANG

(Civil Aviation Institute of China, Tianjin 300300)

LI JING GUAN XINGGUO ZHANG QILIN

(Hebei Institute of Semiconductors, Shijiazhuang 050051)

(Received November 1991; revised 17 March 1992)

Abstract

The near-infrared photoluminescence spectroscopies of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ epilayer grown on GaAs substrate by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) are measured. Three photoluminescence peaks from deep levels are observed, and their peak energies are 1.17, 0.99 and 0.85 eV, respectively. We further investigate the temperature dependence of the intensity, peak position and half width of the photoluminescence bands and discuss their origins.

Key words near-infrared photoluminescence, deep level, metalorganic chemical vapor deposition, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.