InGaAs/InGaAsP/InP 等异质结构体材料 最窄能带隙的实验确定

丁国庆

(武汉邮电科学研究院,武汉 430074) (1998年9月8日收到;1999年2月3日收到修改稿)

报道了几种典型的光压谱(PVS)和光荧光谱(PLS);比较了 PVS 中吸收边 E_{α} 和 PLS 中峰能值 E_{p} 的关系;分析指出 "最窄能带隙 $E_{g} = E_{p} - \frac{1}{2}KT = E_{\alpha}$ 理论分析和实验结果一致.讨论了异质材料多重结的 PVS 问题.

PACC: 7125T; 7820J; 7855

1 引 言

长波长光纤通信系统中采用的光电子器件大多 是 InP 系列多薄层异质结构材料制作的.这种多薄 层材料中最窄能量隙晶层通常作为有源层(或称作 用层、活性层).就其厚度来说,多薄层异质结构材料 可分为异质结构体材料和量子阱/超晶格材料.异质 结构体材料有源层的能带隙基本上决定了激射波长 (DFB-LD 除外).因此有源层带隙的精确控制是十 分重要的.然而,由于各种原因,外延生长的异质材 料实际能带隙常常偏离实验设计值或工艺参数计算 值.利用光荧光谱(PLS)和光压谱(PVS)进行理论 分析,可以非破坏性地获得被测材料实际最窄带隙 的信息.这对减少后工艺制作浪费,提高器件经济效 益是很有意义的.

本文将报告 PVS 和 PLS 的几种材料的典型测试结果,分析 PVS 中吸收边 E_{α} 和 PLS 中 E_{P} 与最 窄能隙 E_{g} 的数量关系;对照和比较它们的异同点. 最后讨论经常遇到的异质材料多重结的 PVS 问题.

2 PVS 测试原理和实验结果

2.1 测试原理和设备

PVS测试原理基于被测半导体异质材料/电化 学腐蚀液界面形成的类肖特基结光生电压特性.当 通入适当波长的光时,被测材料吸收光而产生非平 衡电子-空穴时.这些非平衡载流子通过扩散和漂移 而达到势垒区边界时,便会产生附加的光生电压.我 们假定只存在一个简单的半导体/腐蚀 液类肖特基结.当通入能量大于材料带隙的可见光后,在势垒两边产生的附加光生电压 V_{ph}为

$$V_{\rm ph} = \frac{KT}{e} \ln \left(1 + \frac{J_{\rm ph}}{J_{\rm s}} \right). \tag{1}$$

这里 *J*_s 为反向饱和电流密度 *,J*_{ph}为短路光生 电流 *,*且有^[1]

$$J_{\rm ph} = K \eta \phi_0 \left\{ \int_0^W \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} dx + \int_W^\infty (\lambda) e^{\left[\alpha(\lambda)x + \frac{x-W}{L} \right]} \right]$$
$$= K_1 \eta \phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\alpha(\lambda)W}}{1 + \alpha(\lambda)L} \right]. \tag{2}$$

这里 η , ϕ_0 , *L*, *W* 分别为光量子效率, 光通量 密度, 载流子扩散长度和耗尽区宽度, $a(\lambda)$ 为光吸 收系数. 假定 $J_{\rm ph}/J_{\rm S}\gg1$, $a(\lambda)x < 1$, 则(1) 武为

$$V_{\rm ph} \approx \frac{KT}{e} \ln \left\{ \frac{K_1 \eta \phi_0}{J_{\rm S}} \left[1 - \frac{e^{-a(\lambda) \cdot W}}{1 + a(\lambda)L} \right] \right\}$$
$$\approx \frac{KT}{e} \ln \left[\frac{K_1 \eta \phi_0}{J_{\rm S}} a(\lambda) (L + W) \right]$$
$$\propto \phi_0 a(\lambda) (L + W). \tag{3}$$

(3)式中 K_1 , η , T, L, W 与波长无关或是波长 λ 的缓变函数 ;而 α (λ)在材料吸收边附近,数量急 剧变化. 对直接带隙材料吸收边,当光能变化 50 meV 左右时 , α (λ)可变化 2—4 个数量级. 这就是光 电子材料低能吸收边的特点. PVS 中确定的低能吸 收边 E_a (λ)就是基于 α (λ)的阶跃变化. E_a (λ)定义 为 PVS 中曲线急剧变化部分的半高点处^[4].

PVS 测试设备 PN4350 为电化学 C-V 仪 PN4300 的附件. 它和 C-V 测试可交替进行. 该设备 主要由稳定化光源、单色器(包括球面镜、滤色片、斩 光器、耦合透镜、狭缝、凹面光栅等)传输光纤、样品 台和计算站等组成.

2.2 几个典型的 PVS

英国 EPI 公司的 InGaAs/InP 体材料的 PVS 如 图 1.



(b) *d* = 1960 nm 图 1 EPI 公司的 InGaAs/InP 材料的 PVS

图 1 被测材料结构为:InGaAs(200 nm)/InP (500 nm)/InGaAs(2000 nm)/InP缓冲层及衬底.在 图 1(a)中,腐蚀深度 d=0 吸收边 $\lambda_a = 1699$ nm, E_a =0.730 eV;图 1(b)中,当 d = 1960 nm 时, $\lambda_a = 1692$ nm, $E_a = 0.733$ eV.说明第一层 InGaAs(200 nm 厚)和第三层 InGaAs(2000 nm 厚)吸收边 E_a 仅 相差 3 meV.

武汉电信器件公司生产的 InGaAsP(1)/ InGaAsP(2)/InP 异质结构材料 其 PVS 如图 2.

图 χ a)表明,当 d = 0时,仅出现一吸收边 E_a =1.068 eV, $\lambda_a = 1160$ nm;图 2(b)中,d = 1340 nm 时,有两个吸收边,分别为 $\lambda_{a1} = 1280$ nm, $E_{a1} =$ 0.969 eV, $\lambda_{a2} = 1160$ nm, $E_{a2} = 1.068$ eV.这里要说 明的是,由于入射光谱范围为 1000 nm 至 2000 nm, 所以图中 $\lambda < 950$ nm 时,PV 强度突变为 0.如图 2 右边所示.

内部含深 p-n 结异质结构体材料的 PVS.采用 LPE 技术制作的 n-InGaAs(3500 nm Yn-InP/p-InP 缓冲层 $/_{p-InP}$ 衬底外延材料,在不同深度 d 处的 PVS 如图 3 所示.



(b) *d* = 3200 nm 图 3 含深 p-n 结 InGaAs/n-InP/p-InP的 PVS

图 3 表明,内含深 p-n 结的异质材料,其 PVS 呈大范围倾斜状.图 \mathfrak{X} a)在 $\lambda = 1685$ nm, E = 0.736eV 处有较明显的吸收边,它反映了 InGaAs 层的光 吸收情形,而在图 \mathfrak{X} b)中, PVS 无明显吸收边跃变, 这可能与内部深含 p-n 结影响有关.

3 PLS 测试设备与测试结果

PLS 也可提供异质结构材料中最窄能带隙的信息. 它的测试原理是基于光激发下被测材料的自发发射谱²¹.

PLS测试设备为快速傅里叶变换光荧光谱仪 PL6120. 它主要由 488 nm 或 514 nm 氩离子气体激 光器 .655 nm 氦氖参考激光器 ,迈克尔逊干涉仪 ,样 品室 ,Ge 探测器 ,计算站 ,密闭氦气循环低温恒温槽 组成.

3.1 高掺杂 n-InP 衬底材料和非故意掺杂 In-GaAsP 的 PLS

室温下 n-InP 衬底和 InGaAsP 的 PLS 如图 4.



图 4 (a)n-InP 衬底材料和(b)InGaAsP 材料的 PLS

图 4(a)表明,室温下 n-InP 衬底材料的 PLS 峰 能值 E_P为1.329 eV (b)中 InGaAsP 材料的峰能值 E_P为 0.951 eV. 图中几条曲线为同一外延片、相同 入射光功率下不同测试点的 PL 谱. 几条曲线在 E_P 位置、曲线形状和半高全宽度(FWHM) 曲线光滑 度几乎完全一致,说明波长均匀性好.

3.2 内含深 p-n 结异质结构材料的 PLS

为便于比较,把图 3 中被测的内含深 p-n 结的 异质结构体材料在室温,77 K,10 K 下的 PLS 如图 5 所示.室温下 *E*_P 为 0.749 eV,而 77 K 和 10 K 下 *E*_P 分别为 0.793 eV 和 0.804 eV.



图 5 内含深 p-n 结 InGaAs/n-InP/p-InP 材料的 PLS

4 分析与讨论

4.1 PVS 吸收边 E_{α} 与 PLS 峰能值 E_{p} 比较

如前所述,PVS 基于材料的光吸收特性,而 PLS 基于材料的激光吸收——荧光自发发射特性. 虽然它们都与能带隙 E_g 有关,但谱的形状及 E_a , E_p 值是有差别的.对相同材料和结构, E_a , E_p 比较 如表 1.

表 1 几种典型材料之 E_{α} , E_{p} 比较

| 被测材料 | E_{α}/eV | $E_{\rm p}/{\rm eV}$ | $(E_{\rm p}-E_{\alpha}){\rm meV}$ |
|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| EPI 9602015 | 0.733 | 0.745 | 13 |
| Eng-001 | 1.086 | 1.103 | 17 |
| MOCVD-593 | 0.810 | 0.822 | 12 |
| 内含深 p-n 结的 InGaAs /n-InP/p-InP | 0.736 | 0.749 | 13 |

表 1 说明,对相同组分结构的材料, E_p 比 E_a 均大 13 meV 左右.

4.2 E_{α} , E_{p} 与 E_{g} 之关系

(3) 武表明, PVS 中突变区主要取决于光吸收 系数 α(λ), α(λ), 可表示为^[2]

$$\alpha(\lambda) = \frac{2}{3\pi} \cdot \frac{(2m_{\rm r}^*)^{3/2}e^2}{\eta h^2 \epsilon_0 m_{\rm e}^*} f_{\rm vc}(h\nu - E_{\rm g})^{1/2}. (4)$$

这里 f_{ve} 为与光跃迁概率 M_{ev} 有关的振子强度, 它是光波长的缓变函数; m_{e}^{*} , m_{r}^{*} 分别为电子有效 质量及电子、空穴折合质量; ϵ_{0} 为真空电容率,h为 普朗克常数, ν 为光子频率.当刚开始光吸收时, $\alpha(\lambda) \geq 0$ 那末, 据(4)式有

$$E_{\alpha} = h\nu = E_{g}.$$
 (5)

这里需要指出的是 ,PVS 实际上和光吸收谱 $\alpha(\lambda) \sim \lambda$ 还是有差别的^[3,4]. 如(2)(3) 武所示 , $V_{\rm ph}$ 不仅与 $\alpha(\lambda)$ 有关 ,而且与 $J_{\rm s}$, ϕ_0 ,W ,*L* 等都有关. 对内含多重结 ,深 p-n 结或同型异质结材料 ,其光电 压 $V_{\rm ph}$ 表式是比较复杂的 ,它将包含各个结的光生 电压贡献. 当在两种异质材料界面附近显示 PVS 时 ,跨越两种材料势垒区中的总光生电压 ,与两种材 料的组分、浓度等有关 ,从而可能使吸收边跃变区不 明显或者畸变. 如图 3(b)所示.

 E_{a} 的精确度与吸收边阶跃陡度有关. 对非故意 掺杂的单一材料,阶跃变化陡而窄,如图 1 所示, E_{a} 比较精确;对结构复杂或掺杂浓度较高($>5 \times 10^{16}$ cm^{-3})的材料, PVS 中吸收边通常较宽缓, E_{a} 不确 定度,可能大于 30 meV 或者找不到突变区(如图 2 (a),图 3(b)所示).统计表明, E_{a} 的不确定一般在 5 至 35 meV 范围.

关于光荧光,有多种可能的复合辐射机制^{5]}. 但对室温下的体材料,认为其荧光峰为最窄能隙材 料带间本征辐射复合引起的.根据半导体带间复合 理论,其自发发射速率 R_s(hv)为

$$R_{\rm sp}(h\nu) = -npe(h\nu,T) \cdot \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \\ \cdot \left[\frac{(m_{\rm r,h}^*)^{3/2} + (m_{\rm r,L}^*)^{3/2}}{m_{\rm e}^{*3/2} \cdot (m_{\rm r,h}^*)^{3/2} + m_{\rm m,L}^{*3/2}} \right] \\ \cdot (h\nu - E_{\rm g})^{1/2} - \exp\left(\frac{E_{\rm g} - h\nu}{kT}\right) . (6)$$

这里

$$C(h\nu, T) = \frac{2e^2}{m_e^{*2} \cdot A} \cdot \left(\frac{2\pi h^2}{kT}\right)^{3/2} |M_{cv}|^2 \eta h\nu.$$
(6')

这里 *A* 为光速 *e* 为电子电荷 ,*M*_{ex}为量子跃迁 矩阵元 ,η 为光量子效率 ,*hν* 为光子能量 ,*m*^{*}_e , *m*^{*}_{r,h} ,*m*^{*}_{r,L}分别为电子、重空穴、轻空穴有效质量 , η ,*p* 为自由电子、空穴浓度 ,*k* 为玻尔兹曼常数 ,*T* 为绝对温标 ,*h* 为普朗克常数. 对(6)式求极值 ,即当

$$\frac{\mathrm{d}R_{\rm sp}(h\nu)}{\mathrm{d}(h\nu)} = 0 \tag{7}$$

有极值 E_p,且可得

$$E_{\rm p} = E_{\rm g} + \frac{1}{2}kT.$$
 (8)

当
$$T = 300$$
 K 时 $\frac{1}{2}kT \approx 13$ meV 因而

 $E_{\rm p} = E_{\rm g}$ (室温下)+13(meV). (19) 这一分析结果和表 1 中实验值相一致.

PLS中 E_p 的精确度远比 PVS 中 E_a 为高. 如 果不计探测噪声 , E_p 的不确定度可小于 2 meV ;如 果计及叠加在有用信号上的噪声 , E_p 的不确定度一 般也小于 5 meV.

4.3 关于异质结构材料中多重结问题

PVS测试中常遇到有多重结的材料.所谓多重 结,即除了固/液界面的类肖特基结外,其内部还存 在一个或多个同型异质结或同质异型结(即 p-n 结).这些结区电场或异质界面能带偏移将对光生非 平衡载流子的分布和输运产生影响.

对多重结进行 PVS 理论上分析是非常困难的. 不仅结区势垒分布复杂,而且尚需考虑异质界面能 带偏移、界面复合和界面应力,求解多个连续性方程 将变得非常复杂,而且对多个异质结,边界条件很难 确定.从而很难求得光生附加电压 V_{ph}的解析解.即 使有复杂的解析解,其物理意义也不清晰.因此,只 有简单材料结构的 PVS,对有清晰的物理意义.

对于实测 PVS,由于材料结构、层次顺序和结 位置的不同,PVS的强度、曲线形状、吸收边陡度是 不同的.对不含 p-n 结的多个异质结材料,除窄带隙 低能吸收边变化较陡峭外,其他较宽带隙的吸收边 一般都不明显;对含有深 p-n 结的多异质结材料,其 PVS 多呈大倾斜状;表面高掺杂的多异质结材料,其 PVS 多呈大倾斜状;表面高掺杂的多异质结材料, 将存在光生电压"死区",即 PVS 中无光压信号;当 固/液界肖特基结在两异质界面附近时,其光压信号 是两种材料光压信号的叠加,从而可能使吸收边突 变区不明显.这些都是大量 PVS 测试的经验性结 果.由于牵涉因素很多,如上所述,其理论分析目前 国内外尚未见报道.

5 结 论

1.PVS和 PLS都可提供异质材料中最窄能带隙的信息.理论分析表明, $E_{\alpha} = E_{g}$;而 $E_{p} = E_{g} + \frac{1}{2}kT$.理论分析和实验结果一致.

2. 实验表明 E_{α} 不确定度在 5 meV 至 35 meV 范围 而 E_{p} 的不确定度一般小于 5 meV 因而 PLS

3. 实验表明,对于不含 p-n 结、只含多重异质 结的材料,在光作用区和载流子扩散长度范围内,一 般在 PVS 和 PLS 中可以找到相应最窄能带隙的有 用信息,而对其较宽带隙材料层,由于跃迁概率相差 悬殊和相互竞争,PLS 中一般没有相应的荧光峰,而 在 PVS 中也难于确定较宽隙的吸收边.当进行 PVS 测试且肖特基结在两异界面附近时,PVS 所反映的 是两种材料光生电压的综合结果,一般难于精确确 定材料的吸收边.

- [1] 尹长松,半导体器件物理(武汉大学出版社,武汉,1984),172
 [Chang-shong Yin Semiconductor Device Physics (the press of Wuhan University, Wuhan,1984), p. 172(in Chinese)].
- [2] 沈学础,半导体光学性质(科学出版社,北京,1992),108
 [Xue-chu Shen, Optical properties of semiconductor(Science Press Beijing,1992)p.108(in Chinese)].
- [3] M. T. Furtado M. S. S. Lourai A. C. Sachs J. Appl. Phys. 62 (1987) 4926.
- [4] Instruction manual ,PN4300 semiconductor profile plotter BIO-RAD Microscience Division ,pp. 1-4, 1-7.
- [5] S. M. Olsthoorn , M. Driessen , L. J. Giling , J. Appl. Phys. ,77 (1993),7804.

THE TEST DETERMINATION FOR THE MOST NARROW BAND-GaP OF InGaAsP/InGaAs/InP HETEROSTRUCTURE BULK MATERIALS

DING GUO-QING

(Wuhan Research Institute of Posts and Telecommunications, the Ministry of Posts and Telecommunications, Wuhan 430074)
(Received 8 September 1998; revised manuscript received 3 February 1999)

ABSTRACT

Sevaral typical photovoltage and photoluminescence spectro-scopies are reported in this paper. The absorption edge E_a in photovoltage spectroscopy (PVS) and the peak energe value E_p in photoluminescence spectroscopy (PLS) are compared. It is indicated theoretically that $E_p = E_p + \frac{1}{2}kT$; the theoretical analysis is in good agreement with the measured results. The precision of E_a in PVS and E_p in PLS and the problem on the multijunction are discussed.

PACC:7125T;7820J;7855