

分子束外延 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 材料的傅里叶变换红外光谱*

毕文刚 李爱珍 郑燕兰 王建新 李存才

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

摘要: 报道了(100)半绝缘 GaAs 衬底和(100)掺 Te GaSb 衬底上分子束外延法生长的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 材料的傅里叶变换红外光谱特性, 分析解释了引起两种衬底上 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 外延材料红外光谱差异的原因. 实验确定了这种材料的带隙和相应波长, 与内插法计算的结果进行了比较, 发现所有样品的实验值均偏大于理论值, 对此进行了理论探讨.

关键词: 傅里叶变换红外光谱, 分子束外延, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 外延膜.

引言

近几年来, 对 GaInAsSb 四元系合金材料的研究十分活跃. 因为该材料体系通过调节固态组份和带隙可以覆盖相当宽的波长范围, 并且可以在不同的波段范围内实现与 GaSb、InAs 和 InP 衬底相匹配. 晶格匹配于 InP 衬底时, 其波长基本不变 ($1.6\sim 1.7\mu\text{m}$); 匹配于 InAs 衬底, 波长可从 $1.8\mu\text{m}$ 变到 $3.4\mu\text{m}$; 匹配于 GaSb 衬底, 波长从 $1.7\mu\text{m}$ 变至 $4.1\mu\text{m}$ ^[6]. 这恰好覆盖了 $2\sim 4\mu\text{m}$ 波段, 因此成为研制该波段固态光源和探测器最有前途的基础材料之一, 可望在实际应用中占有重要地位.

早期人们采用液相外延 (LPE) 进行 GaInAsSb 材料的外延生长, 并且成功地制备了光电探测器和双异质结激光器^[7,8]. 但是由于不互溶区的存在, 极大地限制了受热力学平衡控制的 LPE 法生长材料的组份范围, 其波长一般小于 $2.2\sim 2.3\mu\text{m}$ ^[1,2]. 近几年来, 分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 等外延技术的不断发展和完善, 为 GaInAsSb 材料的制备开辟了一条新路. 由于 MBE 和 MOCVD 是靠动力学控制的外延生长技术, 因而不断突破不互溶区对组份的限制, 实现了 x, y 从 0 至 1 全组份范围内三元、四元系合金材料的外延生长, 并已成功地研制了激光器和探测器^[1~4]. 但到目前为止, 对该材料系的研究远不如 AlGaAs/GaAs、InGaAsP/InP 深入, 对与器件参数设计起重要作用的材料基本物理特性的研究还很少, 大部分工作仍然依赖于半

本文 1991 年 6 月 24 日收到, 修改稿 1991 年 11 月 22 日收到.

* 国家高技术资助项目.

经验的理论计算.

本文报道 MBE 生长的 GaInAsSb 材料的傅里叶变换 (FTIR) 光谱特性, 分析解释了两种衬底材料 GaSb 和 GaAs 对外延层光谱性质的影响, 根据吸收边的位置确定了 GaInAsSb 材料的带隙, 并对双轴应力引起的带隙移动进行了探讨.

1 实验方法

实验样品是用 MBE 方法生长的非故意掺杂的 GaInAsSb. 衬底选用 (100) 取向的半绝缘 GaAs (以 OEIC 为应用目的) 和掺 Te GaSb (以探测器和激光器分立器件为应用目的) 单晶片. 经化学处理后, 一组 GaAs 和 GaSb 衬底被放在同一钼块上进行 GaInAsSb 外延生长. 具体生长工艺过程见参考文献 [5].

FTIR 实验是在 NIC-7199C 傅里叶变换光谱仪上进行的. 为获得理想的透射谱, 样品背面先要经过研磨及抛光, 以消除漫反射的影响. 样品组份及失配分别由电子探针和 X 射线双晶衍射确定.

2 结果及讨论

2.1 GaInAsSb 材料的 FTIR 光谱特性

图 1 给出了所测 GaInAsSb 样品的典型红外透射谱. 从图中可以看出, 在近吸收边附近, GaInAsSb/GaSb 和 GaInAsSb/GaAs 样品具有类似的光谱特性, 即随着波长的增大, 透过率 T 迅速上升, 这表明 GaInAsSb 外延层的组份比较均匀. 在远离吸收边区域, GaInAsSb/GaAs 材料 FTIR 透射谱中出现明显的干涉振荡, 表明 GaInAsSb 外延层的两个表面比较平整. GaInAsSb/GaSb 相应的光谱中却无此现象发生. 一般来讲, 一束相干光通过一薄膜时产生干涉必须满足两个条件: 一是膜的厚度要与入射光的波长同数量级, 二是膜的两个表面要平整且平行. 因此, 干涉振荡的出现从一定程度上能够反映外延层界面的平整度及外延层厚度的均匀性. 考虑到每组 GaInAsSb/GaAs、GaInAsSb/GaSb 样品的外延层厚度基本相同, FTIR 实验结果似乎表明 GaAs 衬底 GaInAsSb 材料的质量优于 GaSb 衬底 GaInAsSb. 但 X 射线双晶衍射及表面形貌实验却给出相反的结果, 而且理论预计 GaSb 衬底也应比 GaAs 衬底更适合于生长 GaInAsSb 材料. 这些都表明 GaInAsSb/GaSb FTIR 光谱中干涉振荡的消失并不是由外延层界面不平整或厚度不均匀造成的. 考虑到每一样品都是由衬底和外延层组成的, 并且衬底的厚度很大 (一般 $400 \sim 500 \mu\text{m}$), 两者之间的折射率之差 Δn 便成为影响干涉振荡的一个重要因素. 也就是说, Δn 越大, 干涉效应越显著. 在我们的实验波段范围内, 取 GaAs、GaSb 以及 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ ($0.17 < x < 0.26$, $0.85 < y < 1$) 的折射率分别为 3.32、3.83 和 3.7^[6]. 可以看出 GaInAsSb/GaSb 的外延层-衬底界面间的折射率之差 Δn 很小, 界面反射很小, 透射很大. 从光传输观点来看, 外延层-衬底界面近于消失, 光通过 GaInAsSb/GaSb 样品时相当于通过厚度为 GaInAsSb 外延层和 GaSb 衬底厚度之和的介质. 因衬底的厚度一般为 $400 \sim 500 \mu\text{m}$, 故而干涉消失. 但对 GaInAsSb/

GaAs 样品, 由于 Δn 较大, 外延层和衬底之间形成一明显的界面, 因而透射谱中出现明显的干涉振荡。

从以上讨论可以看出, 对于由外延层和衬底所组成的样品, 其透射谱中干涉振荡的出现与否与外延层的质量及外延层和衬底间的折射率之差 Δn 密切相关, 因而能从一定程度上反映外延层质量的完整性。

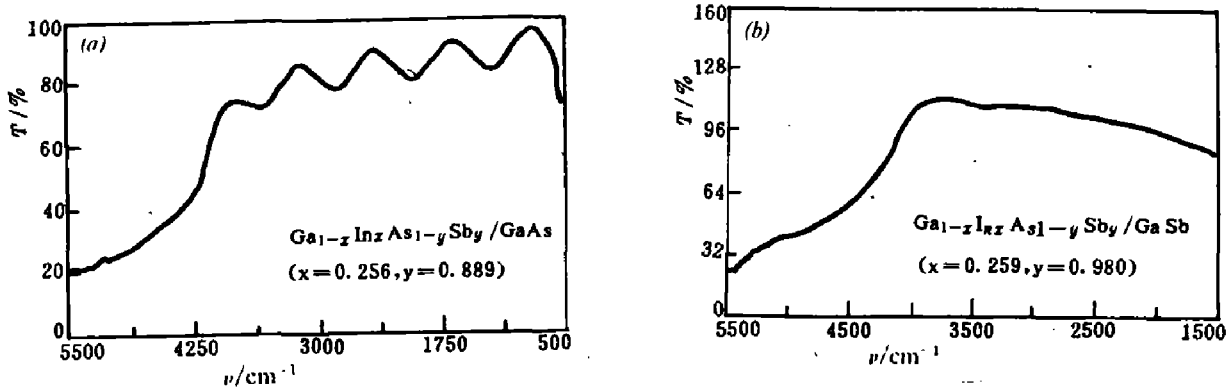


图 1 (a) GaInAsSb/GaAs 样品典型的 FTIR 透射谱,
(b) GaInAsSb/GaSb 样品典型的 FTIR 透射谱

Fig. 1 (a) Typical FTIR transmission spectrum GaInAsSb/GaAs,
(b) Typical FTIR transmission spectrum GaInAsSb/GaSb

2.2 GaInAsSb 材料的禁带宽度

目前有关 GaInAsSb 材料带隙研究的报道还很少, 大部分工作均基于半经验内插法来计算 E_g , 即对于形式为 $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ 的四元系材料, 其带隙为^[9]

$$E_g(x, y) = xE_{ACD}(y) + (1-x)E_{BCD}(y) - \Delta E, \quad (1)$$

式中 $\Delta E = x(1-x)[yC_{ABC} + (1-y)C_{ABD}] + y(1-y)[xC_{ACD} + (1-x)C_{BCD}]$, E_{ijk} 和 C_{ijk} 分别代表三元合金的带隙及弯曲参数。

我们根据样品红外透射谱中 GaInAsSb 材料吸收边的位置确定了材料的带隙, 结果示于表 1, 表 1 中还给出了式 (1) 的计算结果。

从表 1 可以看出计算值与实验值基本相符, 但实验值偏大. 这一方面是由于计算值和实验值本身均有一定的误差, 另一方面可能是由于失配应力对材料带隙的影响. 我们知道, 在双轴应力作用下, 半导体材料的能带结构发生改变, 单轴应力使价带 $K=0$ 处 $p_{3/2}$ 多重态的简并度消除, 而流体静应力使 $p_{3/2}$ 多重态的“重心”和 $p_{1/2}$ 多重态相应导带的位置相对移动. 其位移量可由下式给出:

$$\Delta E_{HH} = \left[2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) - b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon, \quad (2a)$$

$$\Delta E_{LH} = \left[2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) - b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon, \quad (2b)$$

$$\Delta E_{\Delta 0} = 2a \left[\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon. \quad (2c)$$

式 (2) 中 $\varepsilon = (a_e^{\parallel} - a_e^{\perp})/a_e^{\perp}$ 为外延层材料中的应变, a_e^{\perp} 和 a_e^{\parallel} 分别为外延层无应变及形

变后界面内的晶格常数.

对于张应力作用下的外延层, 有 $\varepsilon > 0$, 由式 (2) 可以看出 $\Delta E_{LH} < 0$, $\Delta E_{LH} < \Delta E_{HH}$ (一般半导体材料有 $a < 0$, $b < 0$, $C_{11} > C_{12} > 0$). 这表明此时外延层的带隙将发生收缩, 有效带隙由 $E_g + \Delta E_{LH}$ 决定 (E_g 为材料无应变时的带隙). 对于本实验使用的样品, GaInAsSb/GaSb 的失配度一般为 10^{-3} 量级, 且为正失配, 即 GaInAsSb 材料的晶格常数大于 GaSb 的晶格常数, 因此 GaInAsSb 将处于双轴压力的作用下, 即 $\varepsilon < 0$, 与上述情况正好相反. 即本文所测 GaInAsSb 外延层的带隙比无应力作用时要大, 且可由 $E_g + \Delta E_{HH}$ 决定. 取典型值 $a \approx -8 \text{ eV}$, $b \approx -2 \text{ eV}$, $C_{11} \approx 2C_{12}$, 可得 $\Delta E_{HH} = -4\varepsilon$. 若 $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$, 则材料带隙的修正项约为 0.02 eV . 由此可见, 如果计及此应力作用的影响, 将使 $\Delta E = E_g$ (实验值) - E_g (计算值) 变小, 实验值进一步趋于计算值.

GaInAsSb/GaAs 样品的失配度较大, 为 10^{-2} 量级, 外延层中会产生一定数量的位错来松弛一部分应力, 因而式 (2) 并不完全适用于 GaInAsSb/GaAs 材料. 定性分析, 由于 GaInAsSb 外延层中残余应力的存在, 仍将使其带隙发生改变, 从而使实验值与计算值产生偏差.

表 1 MBE $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 样品的固态组份、禁带宽度和响应波长

Table 1 The composition, bandgap and lasing wavelength for MBE-grown $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ samples

样品	衬底	x	y	E_g/eV	E_g/eV	$\lambda/\mu\text{m}$	$\lambda/\mu\text{m}$
				实验值	实验值	理论值	理论值
1	GaSb	0.240	0.904	0.483	2.57	0.476	2.61
2	GaSb	0.248	0.943	0.508	2.44	0.483	2.57
3	GaAs	0.247	0.907	0.509	2.44	0.471	2.63
4	GaSb	0.210	0.734	0.527	2.35	0.480	2.58
5	GaAs	0.197	0.673	0.499	2.48	0.499	2.48
6	GaSb	0.207	0.9	0.528	2.35	0.5	2.48
7	GaAs	0.178	0.859	0.54	2.28	0.514	2.41
8	GaSb	0.259	0.98	0.544	2.28	0.499	2.48
9	GaAs	0.256	0.889	0.52	2.38	0.47	2.64
10	GaSb	0.222	1	0.545	2.28	0.528	2.35
11	GaAs	0.193	0.876	0.55	2.24	0.506	2.46
12	GaSb	0.241	0.881	0.506	2.45	0.469	2.65
13	GaAs	0.222	0.812	0.496	2.5	0.471	2.63

3 结论

研究了 GaAsSb/GaAs 和 GaAsSb/GaSb 的室温傅里叶变换红外光谱特性, 发现不同的衬底材料对透射谱的影响不同, 指出衬底与外延层界面折射率之差是决定材料透射谱中产生干涉振荡与否的一个不可忽视的因素. 实验确定了 GaInAsSb 材料的禁带宽度, 并对失配应力产生的带隙移动进行了探讨, 指出它可能是引起带隙实验值与计算值

偏差的原因.

致谢: 在红外光谱测量中得到了蔡陪新同志的大力协助, 作者表示衷心感谢.

参考文献

- 1 Bochkarev A E et al. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1988, **18**:1362
- 2 Baranov A N et al. *SPIE*, 1989, **1048**:188
- 3 Chiu T H et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**:1051
- 4 Eglash S J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1292
- 5 Li A Z et al. *Proc. 16th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds*, 1989, **106**:159
- 6 Adachi S. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**:4869
- 7 Bowers E et al. *Electron. Lett.*, 1986, **22**:137
- 8 Kobayashi N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**:L30
- 9 Moon R L et al. *J. Electron. Mat.*, 1974, **3**:635
- 10 Pikus G E, Bir G L. *Sov. Phys. Solid State*, 1960, **1**:1502
- 11 Pollak F H, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1968, **172**:816

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF MBE-GROWN $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ *

Bi Wengang, Li Aizhen, Zheng Yanlan, Wang Jianxin

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Characterization of room temperature Fourier transform infrared spectroscopy for MBE-grown $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ on (100) semi-insulating GaAs and (100) Te-doped GaSb substrates has been studied and the causes for the difference between the resulting spectrum of GaInAsSb/GaAs and that of GaInAsSb/GaSb have been successfully interpreted. The band gap energies of GaInAsSb have been determined experimentally and compared with those obtained by an interpolation method. It is found that for all samples investigated, the experimental data are slightly larger than the theoretical ones, of which the origin is discussed in detail in this paper.

Key words: FTIR, MBE, GaInAsSb epitaxial film.

* The project supported by the National High-Technology Foundation of China.