

量子阱中的激子跃迁能量,我们必须考虑以下几个方面因素的影响:

① 合金组份变化的影响。由于合金组份偏离晶格匹配点,因此,根据第二章对合金半导体材料性质的讨论可知,禁带宽度、晶格常数,有效质量以及形变势常数等性能参数均会发生变化。这些性能参数的变化均会对激子跃迁能量产生影响。

② 量子尺寸效应的影响。这一点,我们在前面计算 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱中的激子跃迁能量时已作了较为仔细的讨论。

③ 平面双轴应变的影响。对共格生长的 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 应变量子阱,平面双轴应变的大小与合金组份的大小是相互依赖的。根据前面我们讨论的结果可知,平面双轴应变不仅可以改变材料的禁带宽度,使轻、重空穴带简并消除,而且还可以改变材料的能带结构(有效质量)。这些变化均会引起应变量子阱中的激子跃迁能量发生变化。

④ 能带的非抛物性效应的影响。

⑤ 应变量子阱中的激子束缚能的影响。由于合金组份的变化以及平面双轴应变所导致的能带结构的变化,均会使应变量子阱中的激子束缚能发生变化。

因此,与计算匹配 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱中的激子跃迁能量相比,计算应变 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 量子阱中的激子跃迁能量要复杂得多。

对应变量子阱,计算匹配量子阱中激子跃迁能量的公式(3-6-2)及(3-6-3)仍然成立,只要计算出有应变时公式中各项的数值,即可得到应变量子阱中激子的跃迁能量。由该公式可知,应变量子阱中的激子跃迁能量由三项决定:

① $In_xGa_{1-x}As/InP$ 阱材料的禁带宽度 $E_g(x)$,其中 x 表示 In 组份。 $E_g(x)$ 取决于合金组份和平面双轴应变的大小。② 量子化能级 E_n 和 $E_{nH}(E_{nL})$ 。该项与阱宽的大小、势垒材料及阱材料能带的非抛物性、量子尺寸效应及平面双轴应变效应所引起的 z 方向上有效质量的变化、平面双轴应变及合金组份变化所引起的能带排列的变化等因素相关。③ 量子阱中激子束缚能项 $E_{exH}(E_{exL})$ 。量子尺寸效应、合金组份效应以及平面双轴应变所导致的 xy (阱层)平面内有效质量的变化均会对此项产生影响。

计算应变量子阱中的轻空穴量子化能级时,应使用有平面双轴应变时轻空穴在生长方向上(即 z 方向上)的有效质量,该有效质量由式(3-13-10b)给出。值得注意的是在式(3-13-10b)中, γ_1, γ_2 以及描写应变大小的量 Z (见式(3-13-8c))均依赖于 In 组份 x 。我们可以用无应变时轻、重空穴在 z 方向上

的有效质量
来。利用式
的表达式:

$$\frac{1}{m_{eH}^*(z)}$$

下面

激子和二空

式(3-5

·们可以把

$$E_n =$$

其中 μ 为

响激子的

维激子,0

$$E_B =$$

对匹配量

$$E_B^{LM}$$

对应变量

$$E_B^{SQ}$$

其中 x 为

度。忽略

由(3-1

$$E_B^{SQ}$$

利用(3

激子束缚

如不

式(3-1

示出来:

的有效质量 $m_{nh}(z)$ 和 $m_{lh}(z)$ 把有应变时轻空穴在 z 方向上的有效质量表示出来。利用式(3-5-24a)、(3-13-10b)以及式(3-13-8c)可以得到 $m_{lh}^0(z)$ 的表达式:

$$\frac{1}{m_{lh}^0(z)} = \frac{1}{m_{lh}(z)} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{m_{lh}(z)} - \frac{1}{m_{nh}(z)} \right) \left[\frac{1-9X}{(1-2X+9X^2)^{1/2}} - 1 \right] \quad (3-14-1)$$

下面我们考虑对激子束缚能的修正。量子阱中的激子是准二维激子,三维激子和二维激是准二维激子的二种极端情况。根据体材料中三维激子的能级公式(3-5-8)及(3-5-9)式以及二维激子的能级公式(3-5-20)式,我们可以把准二维激子的能级公式表示为:

$$E_n = \frac{\mu}{(n-n^*)^2} \cdot \frac{E_0}{\epsilon_r^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3-14-2)$$

其中 μ 为激子的折合质量, E_0 为常数。 n^* 依赖于激子的维度(阱宽和垒高均会影响激子的维度), 对体材料中的三维激子, $n^* = 0$; 对二维激子, $n^* = \frac{1}{2}$; 对准二维激子, $0 < n^* < \frac{1}{2}$ 。根据(3-14-2)式, 可以求出激子的束缚能为:

$$E_B = \frac{\mu}{(1-n^*)^2} \cdot \frac{E_0}{\epsilon_r^2} \quad (3-14-3)$$

对匹配量子阱,

$$E_B^{LM} = \frac{\mu^{LM}}{(1-n^*)^2} \cdot \frac{E_0}{[\epsilon_r^{LM}]^2} \quad (3-14-4)$$

对应变量子阱,

$$E_B^{SQ}(x) = \frac{\mu^{SQ}(x)}{[1-n^*(x)]^2} \cdot \frac{E_0}{[\epsilon_r^{SQ}(x)]^2} \quad (3-14-5)$$

其中 x 为 In 组份。平面双轴应变的引入将会影响激子的折合质量和激子的维度。忽略平面双轴应变对激子维度的影响, 则对相同阱宽的匹配及应变量子阱, 由(3-14-4)及(3-14-5)可得:

$$E_B^{SQ}(x) = \frac{\mu^{SQ}(x)}{\mu^{LM}} \cdot \frac{[\epsilon_r^{LM}]^2}{[\epsilon_r^{SQ}(x)]^2} \cdot E_B^{LM} \quad (3-14-6)$$

利用(3-14-6), 即可根据匹配量子阱中的激子束缚能求出应变量子阱中的激子束缚能。

如不考虑平面双轴应变对激子折合质量的影响, 则根据式(3-5-24a)及式(3-5-24b)可以把 $\mu_{\pm}^{SQ}(x)$ 用无应变时轻重空穴在 z 方向上的有效质量表示出来:

$$\mu_4^{\text{SQ}}(x) = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{4} \frac{1}{m_{\text{hh}}(x)} + \frac{3}{4} \frac{1}{m_{\text{hh}}(x)} \quad (3-4-7a)$$

$$\mu_4^{\text{SQ}}(x) = \frac{1}{m_c} + \frac{3}{4} \frac{1}{m_{\text{hh}}(x)} + \frac{1}{4} \frac{1}{m_{\text{hh}}(x)} \quad (3-14-7b)$$

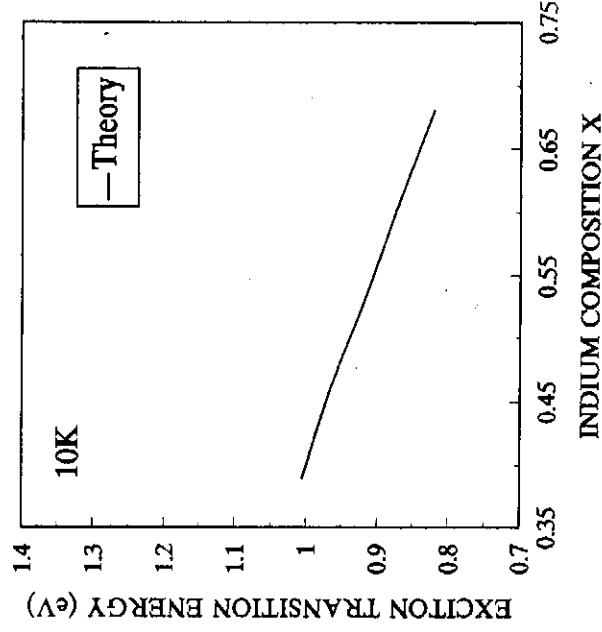
考虑到平面双轴应变对 xy 平面内有效质量的影响, 应该用 (3-13-10a) 来求轻空穴激子在 xy 平面内运动的折合质量 $\mu_4^{\text{SQ}}(x)$, 此时有:

$$\frac{1}{\mu_4^{\text{SQ}}(x)} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_0} (\gamma_1 - Z\gamma_2) \quad (3-13-11)$$

其中 γ_1 和 γ_2 是与 In 组份 x 相应的无应变 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 *Luttinger* 参数, Z 反映了平面双轴应变对 xy 平面内有效质量的影响。

考虑到合金组份效应、量子尺寸效应以及平面双轴应变效应, 我们对阱宽为 $50\text{\AA}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 阱层具有不同 In 组份 (因而具有不同的平面双轴应变) 的平面双轴应变 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 量子阱中的激子跃迁能量进行了计算。所用参数仍为表 3.6.1 中给出的参数, 所用的方法与计算 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 匹配量子阱中激子跃迁能量时所用的方法相同, 但必须考虑合金组份变化及平面双轴应变所产生影响。计算结果示于图 3.14.1 中。图中所给出的是与 $n=1$ 量子化能级相应的重空穴激子的跃迁能量。由图可见, 由于合金组份变化以及平面双轴应变的影响, 阱宽为 $50\text{\AA}$ 的量子阱中的与 $n=1$ 相应的重空穴激子跃迁能量不再是常数, 而是随着 In 组份的增大而减小。

由于时间关系, 未能来得及对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 应变量子阱中的激子跃迁能量进行全面系统的理论计算。在此, 我们重点给出了计算思路以及由于平面双轴应变的引入导致的应该考虑的因素。



3.14.1 阱宽为 $50\text{\AA}$ 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 平面双轴应变量子阱中与 $n=1$ 量子化能级相应的重空穴激子的跃迁能量随阱层 In 组份 x 的变化。

§ 3.15

在本

平面双轴

一的参数

子跃迁能

构的影响

材料的带

系列的计

带工程

 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$

价值的参

[1]

[2]

[3]

[4]

[5]

[6]

[7]

[8]

[9]

[10]

[11]

[12]

[13]

[14]

§ 3.15 本章小结

在本章中,我们从理论上全面系统地研究了量子尺寸效应,合金组份效应及平面双轴应变效应三者对晶体能带结构及量子阱中激子跃迁能量的影响。用统一的参数对匹配 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱及应变 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 量子阱中的激子跃迁能量进行了理论计算。详细地研究了平面双轴应变对半导体材料能带结构的影响。系统地计算了平面双轴应变对共格生长在 InP 衬底上的 $In_xGa_{1-x}As$ 材料的带隙的影响以及对 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 异质结构能带排列的影响,获得了一系列的计算结果。讨论了平面双轴应变对有效质量的影响。所用的方法对应用能带工程进行了器件设计具有重要的指导意义,所获得的计算结果为 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 匹配及应变量子阱器件的设计及分析理解实验现象提供了很有价值的参考依据。

参考文献

- [1] R. L. Anderson, *solid State Electron.*, 5, 341 (1962).
- [2] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 1017 (1977).
- [3] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 465 (1984); *Phys. Rev. B*, 32, 3968 (1985).
- [4] Y. C. Ruan and W. Y. Ching, *J. Appl. Phys.*, 62, 2885 (1987).
- [5] M. Hybersten, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 555 (1990).
- [6] M. Hybersten, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 8, 773 (1990).
- [7] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 82 — 99 (1956).
- [8] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 249 — 261 (1957).
- [9] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 38 — 44 (1959).
- [10] E. O. Kane, *Handbook on Semiconductor*, ed. by T. S. Moss, Vol. 1, 1982.
- [11] 方俊鑫, 陆栋, 《固体物理学》, 上册, 第六章, 上海科技出版社, 1985.
- [12] P. Loundin, *J. Chem. Phys.*, 19, 1396 (1951).
- [13] G. Bastard, *Phys. Rev. B*, 24(10), 5693 — 5697 (1981).
- [14] G. Bastard, *Phys. Rev. B*, 25(2), 7584 — 7597 (1982).

- [15] G. Bastard and J. A. Brum, *IEEE J. Quantum Electron.*, QE - 22(9), 1625 - 1644 (1986).
- [16] J. M. Luttinger, *Phys. Review*, 102, 1030 (1956).
- [17] J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 97, 869 (1955).
- [18] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. B*, 26(4), 1974 - 1979 (1982).
- [19] R. Greene, K. K. Baia, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1(2), 391 - 397 (1983).
- [20] M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys. Rev. B*, 38(18), 13486 - 13489 (1988).
- [21] M. A. Herman, D. Bimberg, and J. Christen, *J. Appl. Phys.*, 70(2), R1 - R51 (1991).
- [22] J. C. Hensel and G. Feher, *Phys. Rev.*, 129, 1041 (1963).
- [23] W. H. Kleiner, L. M. Roth, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 334 (1959).
- [24] F. H. Pollak, *Surface Science*, 37, 863 (1973).
- [25] G. L. Bir, and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain - Induced Effects in Semiconductors*, John Wiley, New York, 1974.
- [26] K. Suzuki and J. C. Hensel, *Phys. Rev.*, B9, 4184 (1974).
- [27] F. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.*, 172, 816 (1968).
- [28] E. O. Kane, *Semiconductors and Semimetals* (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds), Vol. 1, Academic Press, New York, 1966.
- [29] P. Lawaetz, *Phys. Rev.*, B4, 3460 (1971).
- [30] R. People and S. K. Sputz, *Phys. Rev. B*, 41(12), 8431 - 8439 (1990).
- [31] O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, *Semiconductors*, Landolt - Bornstein, New Series, Group 3, Vol. 17a (Springer - Verlag, Berlin, 1982).
- [32] T. P. Pearsall, *GaInAsP Alloy Semiconductors* (Wiley, New York, 1982).
- [33] We use $m_{LH}^*(z) = 1/(\gamma_1 + 2\gamma_2)$, $m_{HH}^*(z) = 1/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$, and Luttinger parameters γ_1, γ_2 form reference.
- [34] D. F. Nelson, R. C. Miller, and D. A. Kleinman, *Phys. Rev. B*, 35, 1770 (1987).
- [35] R. S. Bauer and G. Margaritondo, *Phys. Today*, 40(1), 27 (1987).
- [36] D. L. Camphausen, G. A. Nevill Connel, and W. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 184 (1971).
- [37] D. Gershoni, H. Temkin, and M. B. Panish, *Phys. Rev. B*, 38, 7870 (1988).
- [38] D. Gershoni, H. Temkin, M. B. Panish, and R. A. Hamm, *Phys. Rev. B*, 39(8), 5531 (1989).

第四章 GSMBE 及材料性能表征技术

目 录

§ 4.1 V 族氢化物气态源分子束外延(GSMBE)技术	(77)
4.1.1 概述	(77)
4.1.2 气态源分子束外延技术的优点	(80)
4.1.3 国产第一台 CBE 系统	(82)
4.1.4 气态源分子束外延生长机理	(87)
§ 4.2 反射高能电子衍射(RHEED)	(88)
§ 4.3 材料测试分析技术简介	(91)
4.3.1 光致发光(PL)测试技术	(91)
4.3.2 光伏谱(PV)测试技术	(93)
4.3.3 双晶 x 射线衍射(DCXRD)测试技术	(93)
4.3.4 本章小结	(95)
参考文献	(96)

§ 4.1 V 族氢化物气态源分子束外延(GSMBE)技术

4.1.1 概述

固态源分子束外延技术(SSMBE)是在超高真空条件下,组成化合物的元素被源炉加热,蒸发或升华形成分子束,喷射到被加热至某一合适温度的单晶衬底上,进行外延生长的技术(图 4.1.1(a))。在所有分子束外延生长技术中,固态源分子束外延生长技术发明最早,其它分子束外延生长技术都是它的基础上发展起来的。

固态源分子束外延技术的发展可以追溯至 1958 年 Günther 的工作^[1], Günther 首先用分立的蒸发源,分别蒸发 III 族和 V 族元素,供给过量的蒸气压高的 V 族元素,并保持衬底在适当的温度,生长获得了符合化学计量比的 III—V 族化合物多晶薄膜。这种将蒸发源和衬底保持在三个不同温度,蒸发生长化合物薄膜的方法,被称为“三温度法”。1968 年, Davey 和 Ponkay^[2]采用改进了的 Günther 方法,在清洁的单晶衬底上生长得到 GaAs 单晶薄膜,从而宣告了固态源分子束外延技术的诞生。分子束外延是“三温度法”的进一步发展,它们的主要不同点在于真空度,固态源分子束外延技术是在超高真空(通常 $<10^{-10}$ 托)条件下进行。差不多在 1968 年, Arthur^[3,4]首先进行了 Ga 和 As₂ 在 GaAs 表面的反应动力学的研究,使得对 SSMBE 的生长机理有了一定的了解,奠定了 MBE 的理论基础。此后,在 1969—1975 年之间, Cho 等^[5-17]对 SSMBE 技术进行了进一步的改进并先后用 SSMBE 技术生长出了高质量的 GaAs 单晶薄膜^[5]、Al_xGa_{1-x}As/GaAs 异质结构材料^[8]、GaAs/AlGaAs 超晶格材料^[9]、微波器件及异质结构激光器^[15-18]。由于 SSMBE 技术在制备 GaAs/AlGaAs 材料系统及相关器件方面所取得的巨大成功,引起了人们对此技术的极大兴趣和重视,从而使得 SSMBE 设备在 70 年代中期就已发展成为产品,80 年代又取得更进一步的发展。SSMBE 技术的突出优点在于高的真空环境、可以精确地控制束流、原位监控及较低的生长温度和生长速率等。由于 SSMBE 技术可以在原子尺度上控制外延层的厚度和掺杂分布,从而使人们可以利用它获得性能优异的器件结构,给半导体器件设计注入了全新的思想和概念。目前,SSMBE 技术已成为半导体超薄层异质结构材料外延的主流技术之一^[19,20]。

InGaAs(P)/InP 是重要的含 P III

— V 族化合物半导体材料系统,它在长波长光纤通信中具有重要应用。在 70 年代末,制备该材料及相关器件的技术有液相外延 (LPE) 及氯化物运输化学气相淀积技术 (Cl—CVD)^[21,22] 以及金属有机源化学气相淀积技术 (MOCVD)^[23]。在当时,这三种技术在界面处组份的陡变性、层厚的精确控制以及掺杂图形的控制方面均赶不上 SSMBE 技术。LPE 不适合生长超薄及组份突变异质结构^[24]; CVD 技术的生长温度和速率高于 SSMBE, 气流切换慢, 杂质具有记忆效应; MOCVD 技术难以实现原位监控。这些不利因素及 SSMBE 技术的突出优点导致了人们企图用 SSMBE 技术生长含 P III—V 族化合物半导体材料。

用 SSMBE 技术生长含 P III—V 族化合物半导体材料, 首先要解决固态 P 源问题。人们曾用高纯固态红磷和高纯多晶 InP 为固态 P 源。以固态红磷为 P 源, 产生的分子束的主要成份为 P_4 ^[25], 由于 P_4 的饱和蒸气压较高 (图 4.1.2)^[26,27], 凝结后形成极易挥发的白磷 (图 4.1.2), 因此, 使得磷源不

能充分除气, 且使真空泵的负载增大; 由于红磷是包含有各种同素异形体的混合物, 而这些同素异形体的蒸气压又各不相同, 因此从磷炉喷射出的总的磷的流量会随着源的处理方法和使用寿命而不断改变; 由于 P_4 的粘附系数小, 因此磷源消耗快, 这就要求磷束源炉有较大的容积以便能装填较多的磷源, 这就导致了束源炉热惯性大, 温度难以控制的缺点。用高纯多晶 InP 为源, 从束源炉出射的分

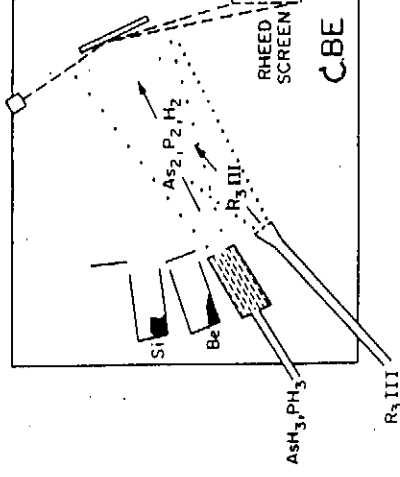
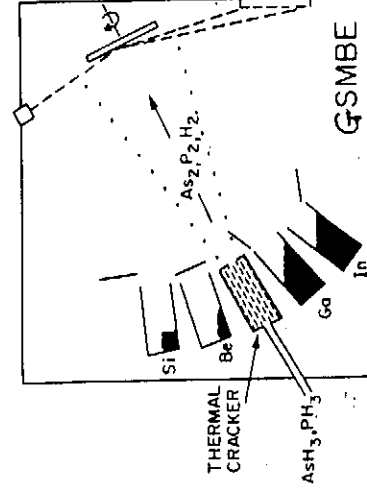
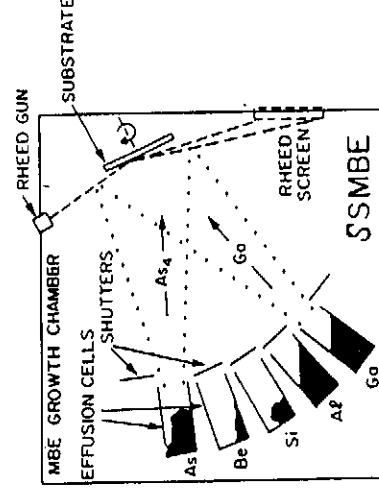


图 4.1.1 SSMBE、GSMBE 及 CBE 技术

子束中的主要成份为 P_2 , 另外还有少量的 In 和 P_4 。用多晶 InP 作磷源虽然解决了用固态红磷作为磷源的一些问题, 但由于 P_2 束流强度随时间而变且分子束流中含有少量的 In , 因此, 也使重复、稳定地控制磷束流强度难以实现。以固态红磷和多晶 InP 为源, 用 SSMBE 技术制备含 P III - V 族化合物半导体材料的尝试证明, SSMBE 技术难以制备高质量的含 P III - V 族化合物半导体材料和器件。

为了能够制备 $GaAs/AlGaAs$ 材料及器件那样, 用分子束外延技术制备 $InGaAs/InP$ 及 $InGaAsP/InP$ 材料和器件, 在 70 年代末 80 年代初产生了气态源分子束外延技术^[28-31]。Morris 和 Fukui^[28]首先在 1974 年把 V 族氢化物气态源 (AsH_3 和 PH_3) 引入了 MBE 过程, 随后 Calawa^[29]和 Panish^[30]用氢化物气态源分子束外延技术 (GSMBE) 生长了 $GaAs$ 及 $GaInAsP$ 材料。1984 年, W. T. Tsang^[31]又把 MOCVD 技术^[23]中用的金属有机源引入 MBE, 从而产生了全气态源分子束外延生长技术, 即 CBE 技术。生长 III - V 族化合物半导体材料的气态源分子束外延技术可以分为氢化物气态源分子束外延 (GSMBE) 技术 (图 4.1.1(b))、金属有机分子束外延 (MOMBE) 技术及化学束 (CBE) 外延技术 (图 4.1.1(c))。GSMBE 主要是用气态的 V 族氢化物 (如 AsH_3 、 PH_3 等) 取代 SSMBE 使用的固态 As 、 P 作源; MOMBE 则是用 III 族金属有机化合物 (TEGa TMAI 和 TMIn 等) 取代 SSMBE 中的 III 族固态源 Al 、 Ga 、 In 等; CBE 则是 V 族和 III 族源均采用上述的气(液)态源。掺杂源可用固态, 也可用气态或液态。现在, 气态源分子束外延技术已成为生长新型 III - V 族化合物半导体材料和器件, 尤其是生长含 P 或即含 As 又含 P 的新型 III - V 族化合物半导体材料和器件的极其重要的方法。

七十年代中期, 中国科学院物理所、半导体所分别与航天部兰州物理所和中

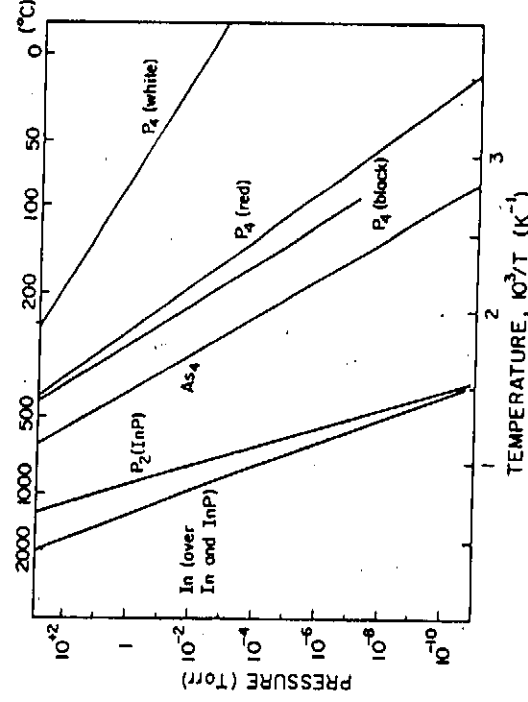


图 4.1.2 In 和 P 的蒸气压与温度之间的关系

中国科学院沈阳科仪厂、北京科仪厂等单位研制成功我国第一代的 MBE 设备 (I 型、II 型), 开拓了我国的 MBE 技术。80 年代中期, 沈阳科仪厂, 物理所、半导体所和上海冶金所四单位联合成立了我国 MBE 技术开发基地, 研制成功我国第一代 MBE 设备。“七·五”期间半导体所和沈阳科仪厂还研制成功我国第一台 CBE 设备。本论文所用样品就是在该台国产 CBE 设备上用 GSMBE 方法生长的。

4.1.2 气态源分子束外延技术的优点

气态源分子束外延技术保持了 SSMBE 的优点, 如清洁的超高真空生长环境; 到达衬底表面的源具有分子 (原子) 束流特性; 组份和掺杂可以陡变; 生长过程可原位观测; 多层结构的厚度和界面平整度可达原子级精度控制等。同时又吸取了 MOCVD 的气态源、流量可通过质量流量计精确地控制等特点, 弥补了 SSMBE 的某些不足。

与 SSMBE 相比, 气态源分子束外延主要有以下优点:

(1) 源是以气体状态源源不断地输送进入生长室提供使用, 而不必象 SSMBE 那样, 每当要补充已消耗完了的固态源材料时, 就不得不将生长室暴露大气重新添料。CBE 使生长室可长期保持在真空和持续工作, 避免大气污染, 十分有利于稳定提高材料质量, 并且易于实现批量化生产。

(2) SSMBE 是靠控制喷射炉的温度来控制束流流量, 随着固态源的消耗, 固态源的表面积会不断变化, 使蒸发的源流量随着变化。而气态源的流量可通过质量流量计精确、稳定和重复地控制, 从而有利于精确地控制外延层的厚度和组份。

(3) 在 SSMBE 中, 每种固态源都是从各自的喷射炉中蒸发 (或升华) 射出, 以不同的角度到达衬底表面。为了达到外延层厚度和组份的均匀, 要求衬底能够旋转。在气态源 MBE 中, 例如 CBE 中, 不论 V 族源或 III 族源的气流, 都是先经混合再送入生长室, 掺杂剂气体也可以同时先混合在 III 族或 V 族主气流中。这样, 到达衬底的 III 族和 V 族束流已十分均匀, 容易实现大面积均匀生长, 这对改善束流的均匀性及多片同时处延的批量生产特别有利。

(4) 在 SSMBE 中, 束源流量的调节变化是通过改变喷射炉的温度, 由于喷射炉容积大, 有一定的热惯性, 因此热响应不能很快。在气态源 MBE 中, 用质量流量计可以实现快速的流量响应。

(5) CBE 特有的“稀薄”原因: CBE 中, 由于成化很有利 (6) 与 V 族源相比, 气态源分子束外延技术的优点

10⁻⁴托, 技术在材料厚度和衬底气流成与反衬底

(2)

设备(1) 半导体 我国第 第一台 法生长

生长环 生长过 时又吸 弥补了

不必象 室暴露 污染,十

毛,固态 通过质 度和组

)射出, 底能够 先经混 这样, 改善束

由于喷 用质量

(5)CBE 外延层表面缺陷低。SSMBE 生长的 GaAs 外延层表面往往有一种特有的“椭圆缺陷”,其直径从 $1\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ 不等,密度有时高达 10^4cm^{-2} ,其形成的原因与金属 Ga 源的氧化物和 Ga 微粒在 Ga 坩埚中的滴落溅射有关。而在 CBE 中,由于采用 III 族气态源,这种缺陷可基本上消除,这对器件的阵列化和集成化很有必要。

(6)气态源 MBE 特别适于生长 SSMBE 难以生长的含 P 或即含 As 又含 P 的 III-V 族化合物半导体材料,因此,扩大了可生长材料的范围。

与 MOCVD 相比,气态源分子束外延的主要特点是生长时的工作真空 $\leq$

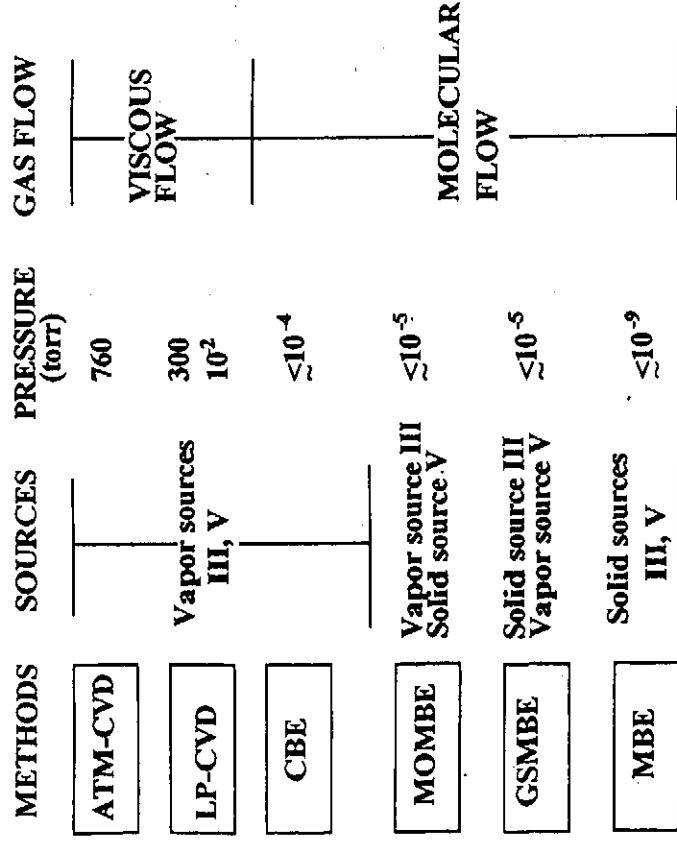


图 4.1.3 不同超薄层材料外延技术的对比

10^{-4} 托,因而保持了 SSMBE 的分子束流特性。图 4.1.3 给出了几种外延生长技术在材料生长时生长室的真空度对比。CBE 源的分子束特性带来了以下好处:

(1)由于 CBE 源的束特性,因而不会发生 MOCVD 反应室中存在的、会引起厚度和组份不均匀的“气流图形问题”。虽然 MOCVD 更适合于多片生长,但这种气流图形和湍流的存在仍然是一个很复杂的问题,各种不同的气流图形的形成与反应室的几何结构、气流、温度和衬底支座 旋转速度等都有关。

(2)由于 CBE 的束特性,分离的 III 族和 V 族气流中的分子在到达衬底表面

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

之前相互间没有化学反应,而 MOCVD 基本上是一个汽相过程(图 4.1.3)。

(3)CBE 的束特性使得它能原子级地精确控制外延层的厚度和异质界面的陡变度, MOCVD 虽在这方面可以得到好的结果,但要有好的重复性则不如 MBE 那样容易实现。

另外,与 MOCVD 相比, CBE 还有其它一些重要的优点,如明显地减少了掺杂的记忆效应;消耗的 AsH_3 和 PH_3 等有毒气体的量比 MOCVD 少得多,并且它们先经高温炉裂解,进入生长室后基本上已完全分解成 As_2 和 P_2 , 因此对排出尾气的处理简单,而且比 MOCVD 安全。

4.1.3 国产第一台 CBE 系统

本文中的所有样品都是在国产第一台 CBE 系统上用 GSMBE 方法制备的。下面对该系统作一简要介绍。

CBE 系统由图 4.1.4 所示的几个主要部分组成。

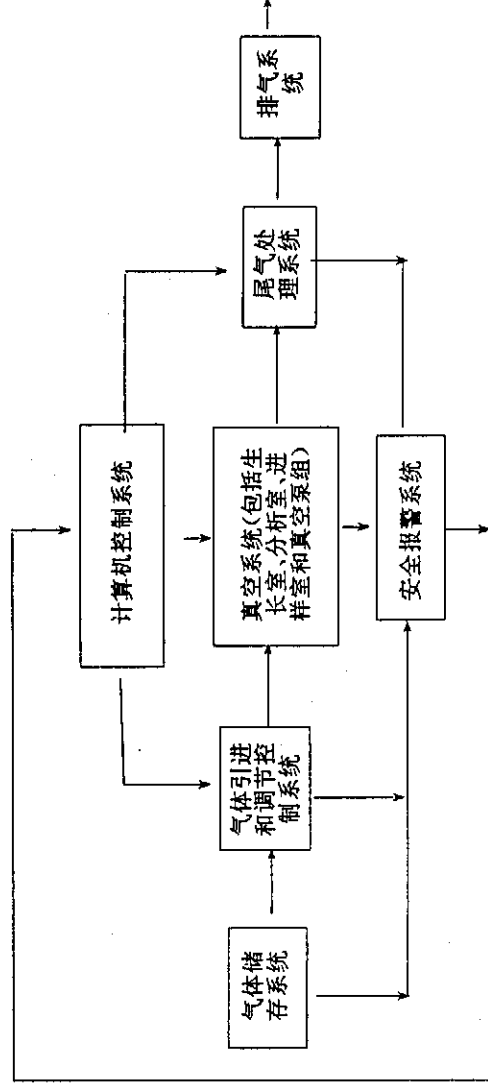


图 4.1.4 CBE 系统的主要组成部分

(1)真空系统

真空系统主要由真空室和真空泵组组成。真空室由进样室、分析室和生长室三者串接组成。每个真空室都有自己的真空抽气机组,室与室之间用真空阀隔离,这样即使某一个室和大气相通,其他室仍可保持真空状态,因此可以保证生长室不会因换取样品而受大气污染。在分析室可对送入的衬底进行除气处理,在分析室还装配有四极质谱计(QMS),用作超高真空系统检漏和残余气体分析的手段。生长室和分析室的本底真空可达好的 10^{-10} 托。生长室的工作压强比

3)。

界面的
则不如

缺少了掺
，并且它
；对排出

制备的。

SSMBE 高,通常为 10^{-4} — 10^{-5} 托。进样室配有一个机械泵(8 升/秒)和一个分子泵(450 升/秒);分析室配有一个 400 升/秒的离子溅射泵;生长室配有一个抽速为 8 升/秒的机械泵、一个抽速为 1200 升/秒的涡轮分子泵和抽速为几千升/秒的钛升华泵。生长室内装有液氮冷却屏,使生长室中的水蒸气,残余气体,挥发出的砷、磷及非有意掺杂物质在外延过程中“冻结”在该屏上,以提高生长室真空度,减少它们对外延层的污染。整个真空室由不锈钢壳体组成。

生长室是 CBE 系统上最重要的一个真空工作室。生长室内可装 8 个分子束源炉,每个源炉口上,都有一个可自动控制的(快门)挡板,可很快打开或关上,以控制外延层晶体成份及掺杂浓度等。只要稍作改变,该系统既可用作 SSMBE 系统、GSMBE 系统,又可用作 CBE 系统。由于本文中所用样品是用氯化物气态源 MBE、即 GSMBE 方法制备的。故主要介绍 CBE 系统中与 GSMBE 技术相关的部分。

在生长室中配有以下监控和测试仪器:①电离规,用于监测生长室中的真空度。②束流计,用于测量每个源炉在特定温度下当挡板打开时对应的分子束流。③反射高能电子衍射仪,是用来对生长前和生长过程进行原位测量和分析的一个重要仪器。它能给出有关生长速率、表面再构、生长模式等信息。当用作 GSMBE 系统时,生长室的结构如图 4.1.5 所示。

(2) 固态束源炉及分子

束的产生

当用 GSMBE 技术进行生长时,Ⅲ族源及掺杂剂源均为固态源,它们盛放在固态束源炉内(4.1.6(a))。固态束源炉即 Knudsen 源炉,有柱体和锥体形两种,如图 4.1.6(b)所示。源炉用高纯热解氮化硼(PBN)制成。源炉的加热丝用 Ta 制成,热电偶用 W—

生长室
空阀隔
保证生
处理,在
分析的
玉强比

Re 合金制成,源炉温度由 PID 控制。

当源炉温度升高时,分子的热能随温度升高而增加,在一定的温度下

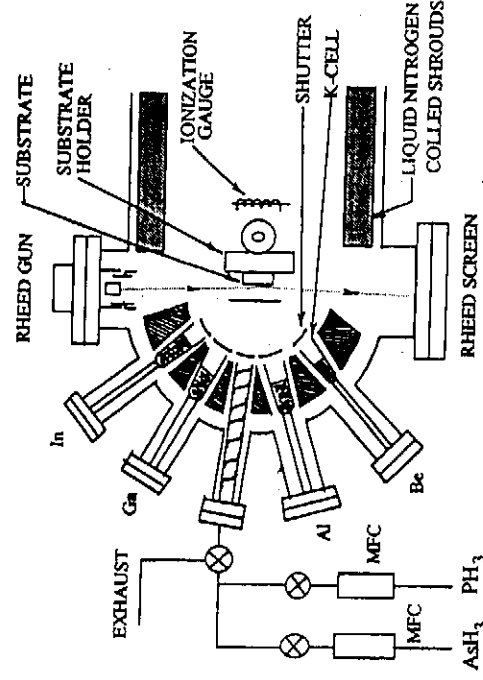


图 4.1.5 GSMBE 系统生长室结构示意图

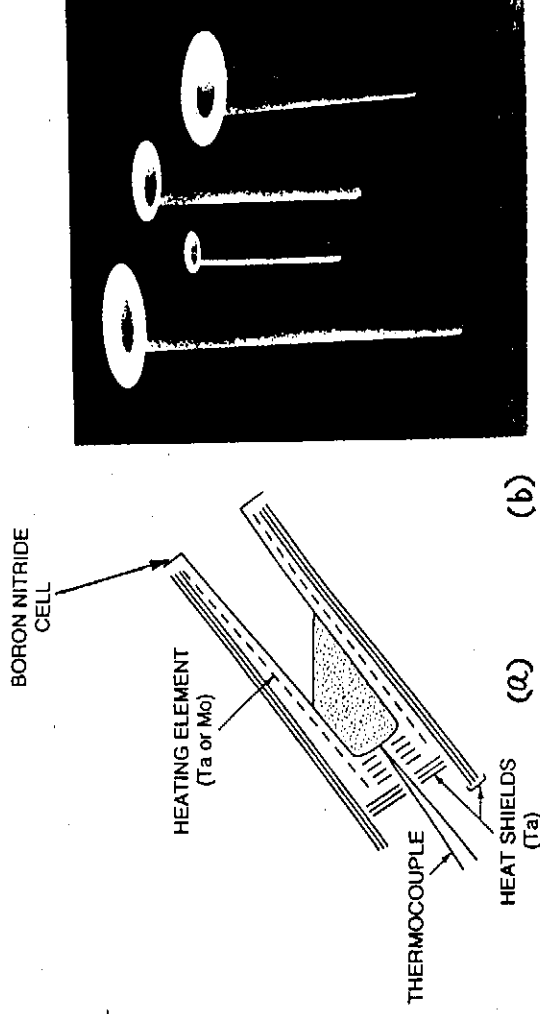


图 4.1.6 (a) 固态源炉结构示意图; 两种形状的固态 Knudsen 束源炉照片

由固态转化成弱束缚的液态。在高温下, 分子会首先脱离固体或液体而成为单独运动的分子从源炉口中喷射出来形成分子束。从源炉口中出来的分子束, 其速度具有一定的分布, 分子束的强度在空间上也有一定的分布。设 F_i 表示入射到衬底表面的分子束的通量, 则

$$F_i = \frac{a \cdot P_i}{\pi \cdot d^2 \sqrt{2\pi m_i K T}} \cdot \cos\theta \quad \left[\frac{\text{分子}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (4-1-1)$$

其中 a 为源炉口的面积 (以 cm^2 为单位), P_i 是第 i 种元素在绝对温度 T 时的平衡气压 (在源炉内的气压, 以 Torr 为单位), θ 是入射角, d 是从炉口到衬底的距离 (cm), m_i 是第 i 种元素分子的质量。

分子束的分布与空间位置密切相关[32], 下式表示分子束密度的角分布 (即单位立体角中的分子束):

$$\frac{d^2 N}{d\Omega d\omega} = 1.11 \cdot 10^{22} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{P(T)}{(mT)^{1/2}} \cdot A(\theta) \quad (4-1-2)$$

其中 N 为分子束源炉口的空间分布 (3) 气态源炉的影响外延生长速率。V 表示我们所使用的高压

图 4.1.8 温区, 炉温 900°C , 近物通过各高温区, 开一个微孔, 为 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 内分解为分子束, 炉子这 Ta 和 B 和增加室的气压完全由压力决定, 需压力低的气体 HPGS

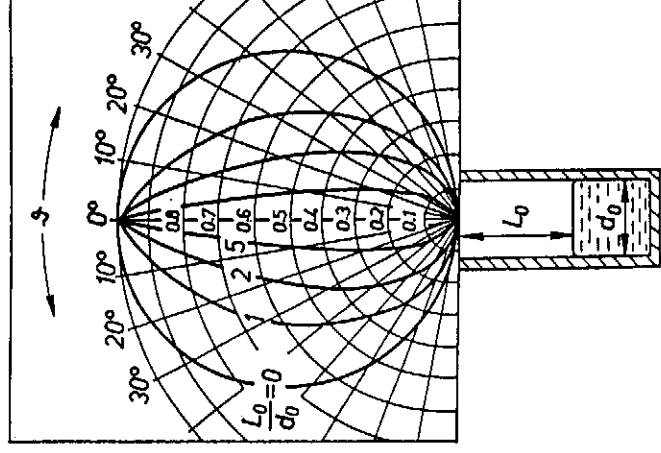


图 4.1.7 分子束的空间分布

其中 N 为分子个数, t 为时间, ω 为立体角, r 为束源炉的内半径(在图 4.1.7 中用 d_0 表示束源炉的内直径), θ 是与束源炉轴的夹角, $A(\theta)$ 为角因子, l_0 是液面与束源炉口的距离, m 为分子质量, T 为源炉温度, $P(T)$ 为源炉内的气压。分子束的空间分布如图 4.1.7 所示。

(3) 气态源炉及分子束的产生

气态源炉是气态源分子束外延系统不同于 SSMBE 系统的关键部件,也是影响外延材料性能的重要部件。GSMBE 用 V 族氢化物(如 AsH_3 、 PH_3 等)作为气态源。V 族气态源炉有两种类型,即高压气态炉(HPGS)和低压气态炉(LPGS)。我们所使用的 CBE 系统中的 V 族气态源炉为低压气态源炉。

高压气态源炉结构如

图 4.1.8 所示。该炉有两个温区,炉中部温度约 900°C ,近炉口更高些,氢化物通过各自的陶瓷管进入高温区,管端近于封闭,只开一个微细孔,管内压力约为 $200\sim 2000$ 托。气体在管内分解为 H_2 和 As_4 、 P_4 ,它们从小孔散射出来后,在炉中低压高温区再进一步分解为双原子分子(As_2 、 P_2),炉子这部分还填充了一些 Ta 和 BN 裂片以匀化气体和增加裂解效果。进入生长室的气体流量及分子束流完全由小孔径及气管内压力决定。因此,这种源炉需压力控制器配合工作。

低压气态源炉(LPGS)结构示意图如图 4.1.9 所示。在这种气态源炉中引入的气体在 10^{-2} 托或更低的压力下分解,热解产物主要为 As_2 和 P_2 以及 H_2 ,与 HP GS 相比,热解产物中单原子成份(As 、 P)含量有所增加。

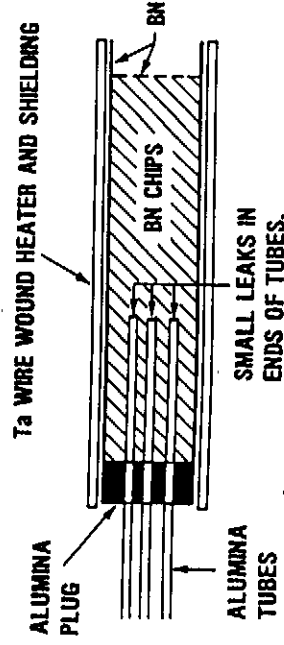


图 4.1.8 高压气态源炉结构示意图

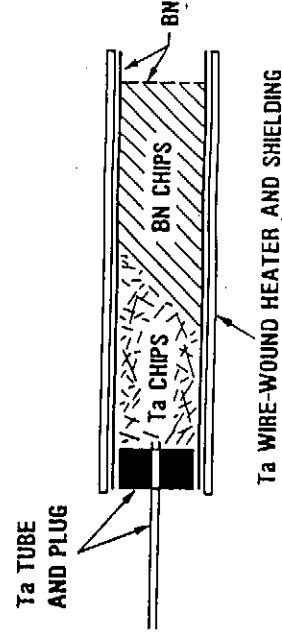


图 4.1.9 低压气态源炉结构示意图

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

无论 HPGS 还是 LPGS, 在适当的温度 ($\sim 950^{\circ}\text{C}$) 下, 热解效率均可接近 100%。

(4) V 族氢化物气路系统

它包括气体的储存、运输、调节和控制, 主要由气柜、管道、接头、阀门、质量流量计 (MFC) 和压力控制器等组成, 气体源瓶都放入气柜内, 为了防止有毒气体的外泄, 整套气路要有良好的气密性, 气柜应保持负压状态。图 4.1.10 是 V 族氢化物物源

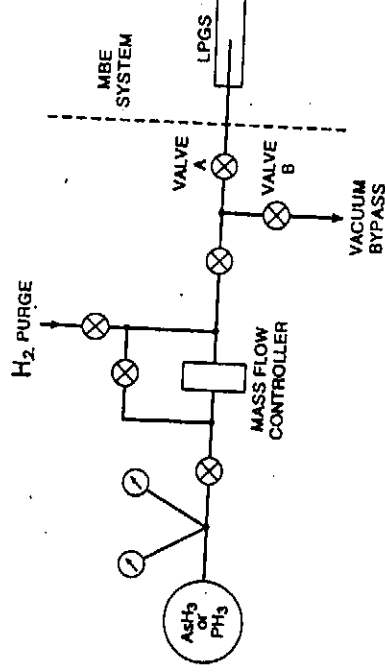


图 4.1.10 V 族氢化物源的气体传输原理图

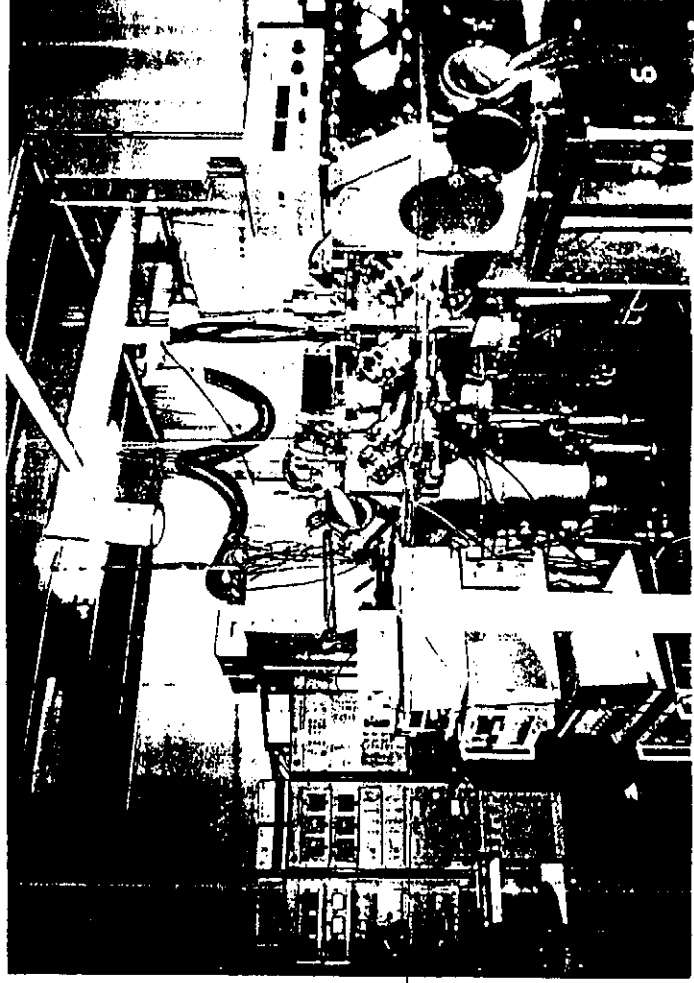


图 4.1.11 国产第一台 CBE 系统实物照片
的气体传输原理图。通过手动阀、单向常开阀、常闭阀、质量流量计和双向阀等的

可接近

调节控制,将 AsH_3 或 $(\text{H})\text{PH}_3$ 送入外延生长室的气态炉中。阀门和质量流量计的工作程序可采用计算机控制以满足不同结构的生长工艺要求。

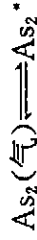
图 4.1.11 给出了国产第一台 CBE 系统的实物照片。

4.1.4 气态源分子束外延生长机理

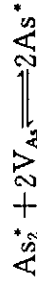
一般说来,分子束入射到衬底表面后,要产生吸附、脱附、表面迁移、分解、成核生长等现象(图 4.1.12),在衬底表面所发生的表面过程是一个十分复杂的过程。

通常认为 GSMBE 的生长机理与 SSMBE 相同。Arther 最早对 GaAs 的 SSMBE 外延生长机理进行了研究,它们用调制束技术测量了 Ga 和 As 在 $(001)\text{GaAs}$ 表面上的寿命和粘附系数。其实验结果表明,在不太高的生长温度下, Ga 在 GaAs 表面的粘附系数 $S_{\text{Ga}} = 1$, 而 As_2 在没有吸附 Ga 原子的 GaAs 表

面上的粘附系数 $S_{\text{As}_2} = 0$, 其粘附系数随表面上 Ga 的覆盖度的增加而增加, 对于被 Ga 全覆盖的表面或 Ga 原子到达表面的束流密度 J_{Ga} 是 J_{As_2} 的二倍以上时, $S_{\text{As}_2} \approx 1$, 对此, Joyce 等人提出了如图 4.1.13 所示的生长模型。对于 Ga 和 As_2 在表面的反应结合, As_2 分子到达表面, 先是物理吸附, 处于一种可动的、弱键合的预备状态。当这种处于分解吸附预备状态的 As_2 分子在表面上迁移遇到成对的处于 Ga 位置上的 Ga 原子时, 便会分解为 As 原子进行化学吸附。当表面没有 Ga 时, As_2 在 GaAs 表面上也会有一定的寿命, 但不会形成长时间的沉淀。在温度升高时, 已分解的 As 原子也可能结合成 As_2 分子并脱附离开 GaAs 表面。所以 As_2 粘附系数 S_{As_2} 是原子束流密度的函数。这种生长模型可用下列方式表示:



(4-1-3a)



(4-1-3b)

1 阀等的

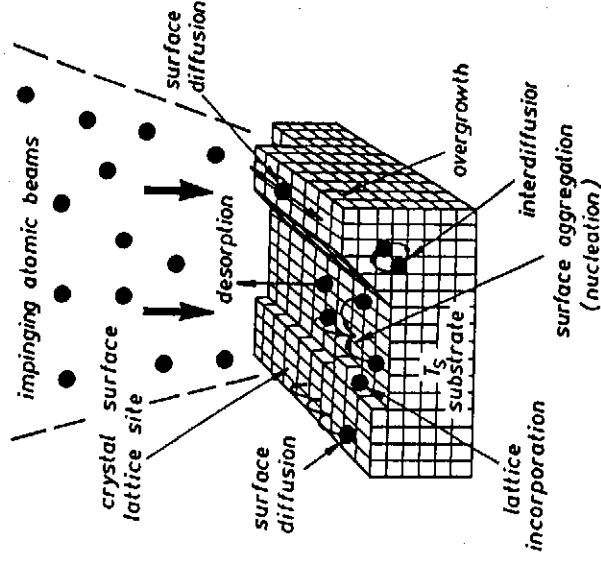


图 4.1.12 用 MBE 生长时,在生长表面所发生的各种过程

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究



* 代表表面上的物质, V_{As} 为 As 空位。对应这样的反应, As_2 的粘附系数为

$$S_{As_2} = \frac{K\tau(1-\theta)^2}{1 + K\tau(1-\theta)^2} \quad (4-1-4)$$

式中 τ 是 As_2^* 的表面寿命, K 是分解速率常数, θ 是离解 As 的覆盖度。与实验结果对比, 发现 $\theta < 0.1$ 时, 得到 Ga 稳态的表面结构; $0.5 < \theta < 0.6$ 时, 是 As 稳态的表面结构。

图 4.1.13(b) 是 Ga 和 As_4 分子在 GaAs 表面的相互作用模型。 As_4 入射后, 先也是物理吸附, 处于一种可转动、弱键合的预备状态, 一双这样的 As_4 分子与 Ga 反应, 一部分分解为 As 原子参与生长, 而另一部分结合成 As_4 分子脱附, 因此 As_4 的粘附系数 $S_{As_4} \leq 0.5$ 。

CBE 的生长机理与 SSMBE、GSMBE 及 MOCVD 都不相同。图 4.1.14 给出了几种外延生长方法生长 III-V 族化合物半导体材料的生长机理的比较。

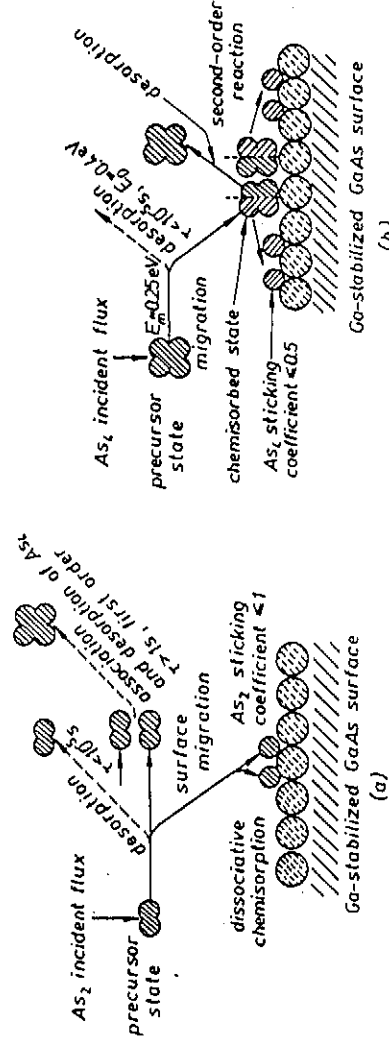


图 4.1.13 (a) 由 Ga 和 As_2 分子束生长 GaAs 的模型 (b) 由 Ga 和 As_4 分子束生长 GaAs 的模型

§ 4.2 反射高能电子衍射(RHEED)

RHEED 是 MBE 系统中最重要原位测量分析仪器之一^[33], 其主要功能

是:

(1) 观测衬底脱氧化层温度;

(2) 通过 RHEED 振荡, 确定外延层生长速率及组份;

-1-3c)

为

1-4)

实验结

As 稳态

入射后,

分子与

脱附,因

14 给出

ξ。

option

d-order
action

束生长

要功能

(3) 研究样品生长表面的表面再构及生长机理。

RHEED 主要由电子枪、荧光屏、信号接收器、光电倍增管、高压电源及 $y-t$ 记录仪组成。电子枪所产生的电子能量及束流强度在一定范围内 (10—30KeV) 是连续可调的, 测量时电子束能量一般为 10KeV 左右, 且电子束以 $1^\circ-5^\circ$ 的掠射角射向样品。

RHEED 简单工作原理如下:

当一束能量约为 10KeV (或更高) 的电子束以小于 5° 的掠射角入射到单晶表面上时, 由于表面原子是有序排列的, 因而对入射的电子波起着衍射光栅的作用。在满足三维 Laue 方程的条件下, 出现衍射强度的极大值, 因此在荧光屏上就产生了光强的分布, 这就是高能电子衍射图样。

由于掠射角小, 垂直于表面的电子动量小, 又受库仑场的散射, 所以, 反射高能电子衍射实际上只反映了近表面几层范围内原子排列的信息。在

样品表面十分平整的情况下, 电子束主要是与一个二维的原子网格相互作用。由于二维晶格平面的倒易点阵是垂直于二维晶格平面方向的无限长的倒易杆, 因此, 我们可以用图 4.2.1 所示的 Ewald 球和晶体表面的倒易杆来说明二维晶格对电子束的衍射。图中 $\vec{CO}$ 为入射的方向, C 为 Ewald 球的球心。倒易杆与 Ewald 球相交在一些点上, 由 C 点到这些交点作连线, 则沿连线的方向, Laue 方程可以满足, 因而是衍射亮斑出现的方向。在沿入射电子束相对表面镜向反射的方向放置 RHEED 荧光屏, 即可显示出衍射图样。由于只有 Ewald 球的上半部与倒易杆相交, 而 Ewald 球的下半部不产生衍射束, 所以在 RHEED 荧光屏下部是阴影区 (图 4.2.2(a)), 上半部显示出半圆形的衍射图样 (图 4.2.2(b))。但有时也会在

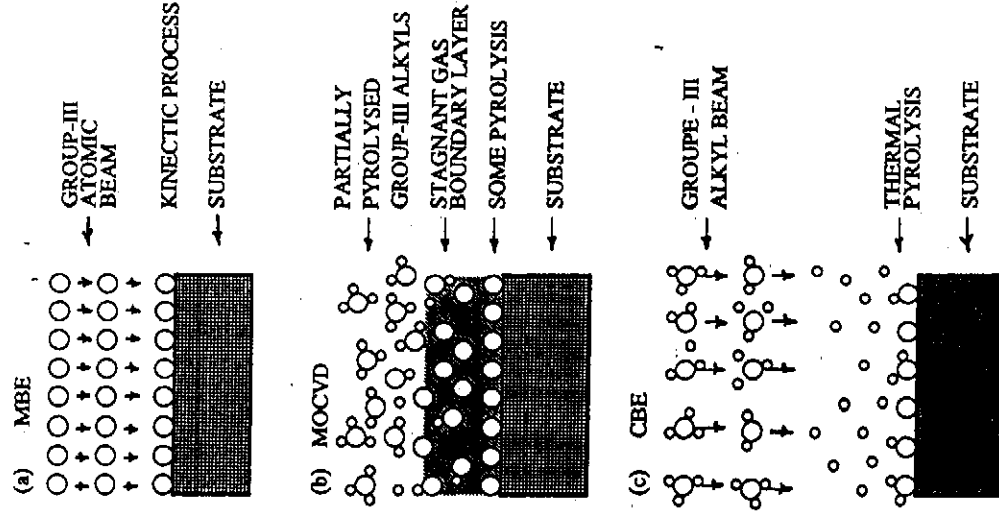


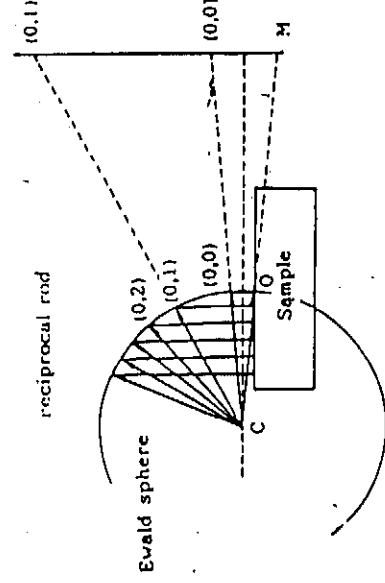
图 4.1.14 几种生长方法的生长机理对比

阴影(衍射图样的下方)多出一个亮点,即 M 点(见图 4.2.1),它是(0,0)镜像点,这个斑点是入射电子束未经衍射直接到达荧光屏产生的。

根据理论分析,Ewald 球与倒易杆相交的是一些点,衍射图样应该是许多斑点,呈同心圆环式分布。但实际上,理想晶体表面是不存在的。当晶体表面存在一些尺寸为 L 的有序区域或台阶,将导致倒易杆成为具有一

定直径的圆柱(反比于 L),经与半径很大(由于高能电子束的波长很短)且有一定厚度(由于电子束的非单色性)的 Ewald 球相交以后使衍射点变成线。如果外延层表面很不平整,如存在三维岛,小丘等,即使尺寸在 10nm 左右,高能电子束也可以透射而产生三维衍射效应,这时倒易杆就变成倒格点,衍射斑点就由那些落在 Ewald 球上的倒格点而产生,故 RHEED 图样就成点状而不是线条状结构。而当外延层表面变得粗糙(或存在小平面结构)时,则相应的倒易杆还会偏离角度,在衍射图样中产生“↑”状衍射斑点。因

此,我们在 GSMBE 生长过程中,可以通过 RHEED 衍射图样的这些特征变化来



4.2.1 二维晶格的 RHEED 衍射图样的 Ewald 球图解示意

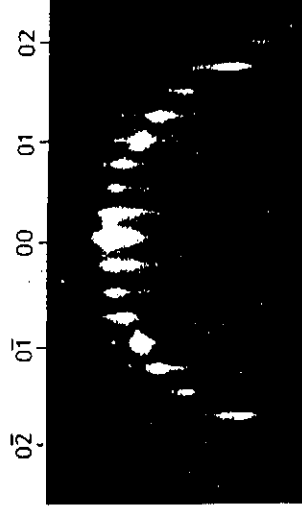
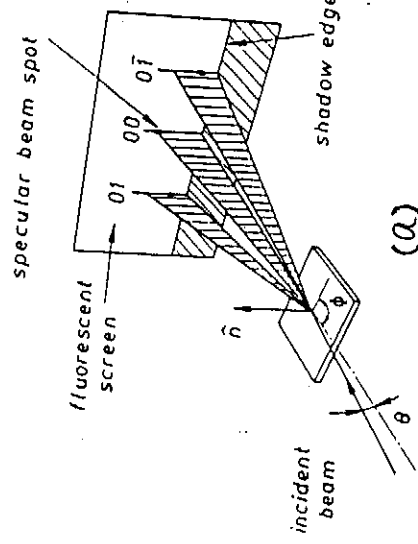


图 4.2.2 衍射图样下部阴影区的产生及半圆形衍射图样

判断生长表面的平整度情况。

在分子束外延过程中, RHEED 图样中的 $(0,0)$ 束斑点强度会随着外延生长的厚度的变化而发生周期性的变化^[34,35], 这一现象称为 RHEED 强度振荡。RHEED 强度振荡的每个周期准确地对应于一个完整的分子层的生长。RHEED 强度的大小反映了表面原子台阶密度的高低, 即表面的平整度。因此, 利用 RHEED 强度振荡技术不仅可以精确地监控外延层的厚度或合金层的组份, 而且可以研究外延生长的动力学过程。目前这种方法在 MBE 生长过程中得到了广泛的应用^[36]

§ 4.3 材料测试分析技术简介

本文中用到的测试方法有霍尔(Hall)测量、Auger 谱测量、双晶 x 射线衍射测量、光致发光谱测量、阴极荧光谱(CL)测量、光伏谱(PV)、吸收谱测量以及电化学 C—V 测量等技术。下面对光致发光谱(PL)测试技术、光伏谱测试技术以及双晶 x 射线衍射技术作一简要介绍。所有测试工作, 都是由中国科学院半导体研究所完成的。

4.3.1 光致发光(PL)测试技术

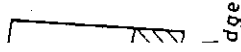
光谱技术是探测材料内部物理过程和其它信息的有效手段。其中光致发光技术是一种灵敏度度高、样品制备简单、非破坏性检测的光谱技术。在光致发光实验中, 通过外加光照激发样品, 使样品中电子吸收光子能量跃迁到较高的能态, 产生非平衡的电子—空穴对。同时, 非平衡的载流子又会通过各种复合进程而复合。复合进程可分辐射复合和非辐射复合两大类, 这是两类相互竞争的物理过程。一般来说, 辐射复合寿命越小, 辐射复合的几率也越大, 单位时间、单位体积内参与辐射复合的载流子浓度也越高, 样品的发光强度也越大。在稳定激发下, 非平衡的载流子的产生与复合达到了一种准平衡的状态。由于实验样品中非平衡载流子浓度、辐射复合过程、杂质能级的状态、缺陷以及能带结构与材料、激发强度、外界条件的变化(温度、电场、压力等)、掺杂水平等因素密切相关, 所以通过记录光谱光强度按能量的分布以及它与实验条件的关系, 可以了解样品的能带结构、发光过程等内部信息。

光致发光测量系统如图 4.3.1, 整个系统可分为下面三个部分。

(1) 光源



b Ewald



园形衍

变化来

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

通常要求激发光源有较好的稳定性,足够的激发强度,激发光的能量大于所要探测的辐射复合的能量。本实验中采用 Spectra Physics 公司的 Ar⁺激光器和国产的 1mW He-Ne 激光器,激光波长分别为 4880 Å 和 6328 Å。

(2) 变温系统

外界温度对样品的光致发光谱有较大影响。在室温下,非辐射复合过程较强,而辐射复合进程相对较弱,许多辐射的发光进程难以探测。而在低温下,辐射复合进程相对增强,从而有利于检测到某些辐射的复合发光。同时,通过变温测试,有利于判断复合的过程,了解发光机理。因此,变温系统是重要的 PL 光谱设备。在本实验中,10K 以上的变温测量采用 Air Product 公司的 CS-202 低温制冷和金属杜瓦容器。

(3) 光探测系统

包括分光单色仪、光探测器、放大器和记录仪。为了解光强度按能量的分布,要用单色仪将样品的 PL 信号分光,并通过光探测器将光信号转变为电信号。由于一般 PL 信号较弱,所以要求光探测器有较高的灵敏度,并通过锁相技术处理信号,最后通过 X-Y 记录仪或计算机记录光谱。

实验中采用 Spectra Physics 公司的 SPEX1403-0.85m 双光栅单色仪和国产 WDG-30 单光栅单色仪。前者有较高的光谱分辨率,但灵敏度相对低一些;后者灵敏度较高,但光谱分辨率相对较低。光探测器采用液氮冷却的 Ge 探测器。锁相放大器用 EG & G 公司的 5206 双锁相放大器。

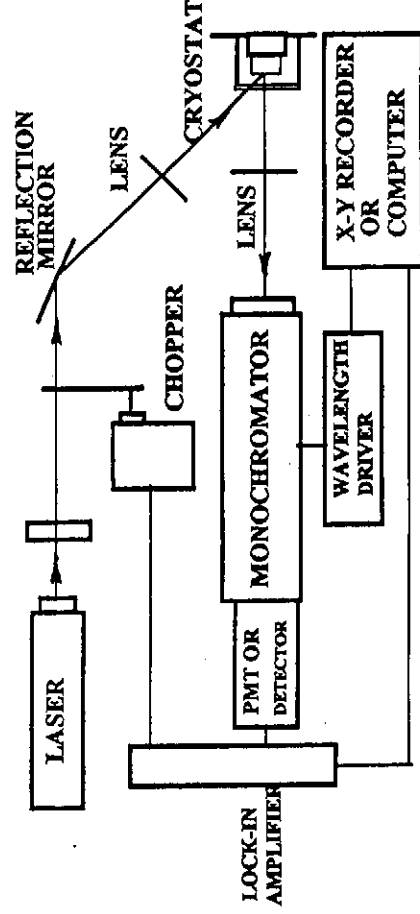


图 4.3.1 光致发光测量系统示意图

大于所
光器和

过程较
下,辐射
比变温测
光谱设
低温制

的分布,
号。由
术处理

仪和国
氏一些;
3e探测

4.3.2 光伏谱(PV)测试技术

光谱测试的原理是光生伏特效应。当在光照射的半导体区域内存在电场时,光生载流子被电场分离,若势垒两端开路时,则在势垒边界两边形成光生载流子积累,从而产生光生电压。光生电压

$$V_{op}(\lambda) \sim \frac{P(\lambda)}{h\nu} (1-R) \eta \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)W]\} \quad (4-3-1(a))$$

式中 $V_{op}(\lambda)$ 为光生电压, $P(\lambda)$ 为波长为 λ 的光的入射光强度, R 为样品前表面的表面反射率, η 为样品的量子效率(即每吸收一个光子后能收集的电子—空穴对的个数), $\alpha(\lambda)$ 为吸收区的吸收系数, W 为光子透入样品的深度。在实验中,一般都保证 $P(\lambda)/h\nu$ 为常数。一般认为 R 和 η 是 λ 的缓变函数,特别当电场较高时,可取 η 恒为 1。这样光生电压

$$V_{op}(\lambda) \sim \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)W]\} \quad (4-3-1(b))$$

若 W 较小,则 $\exp[-\alpha(\lambda)W] = [1 - \alpha(\lambda)W]$, 故有

$$V_{op} \propto \alpha(\lambda) \quad (4-3-2)$$

可见光伏电压与吸收系数成正比,也就是说,在一定的条件下,光伏信号随波长的变化与吸收系数随波长的变化具有相同的线型。

与透射吸收方法相比,光伏谱方法不需要腐蚀掉衬底。一方面比较方便,另一方面可以避免去除衬底后引起处延层中应变状态的改变以及外延层很薄时样品制作上的困难。该方法的另一些特点是无需制作样品的电极,对样品无破坏性,经光伏特性测量后的样品对其它特性的测试没有任何影响,而且这种方法对样品的规格和形状没有特殊的要求。不需要探测器,直接测量光伏电压,因此灵敏度较高。

实验装置如图 4.3.2 所示,样品装在 Air Product 低温机的样品架上,由卤钨灯(400W)发出的光通过斩波器形成矩形脉冲进入单色仪(WDG-30),从单色仪出来的具有一定频率的单色光照射到样品上,产生光生电压。光生电压以电容耦合的方式引出,通过静电计管放大后由 EG & G 5206 锁相放大器测出。静电计管控制栅极所接的电阻 $R \geq 10^{12} \Omega$, 耦合电容与输入电阻构成的 RC 时间常数大于斩波器的周期,所以信号的波形是完好的方形波,这样可以保证锁相放大器测到的是定态光伏值。

4.3.3 双晶 x 射线衍射(DCXRD)测试技术

x 射线衍射技术是以 Bragg 反射为基础的。由于对一定波长的 x 射线,只有

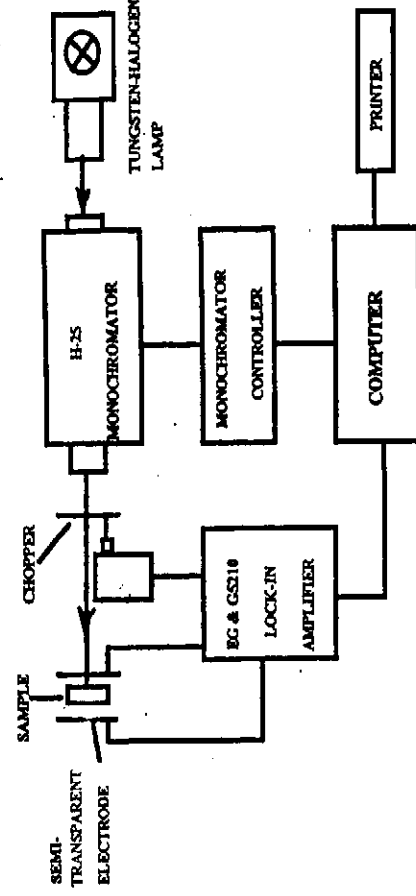


图 4.3.2 光伏谱测试装置示意图

满足 Bragg 定律 $2d \sin\theta = K\lambda$ 的辐射才能被反射, 因此通过 λ 和衍射角 θ , 可以了解晶体结构的信息。它是一种对样品无损的探测技术。

普通 x 射线衍射技术, 由于入射束的单色性和平行性不好, 限制了它对点阵失配分辨率 ($>500\text{ppm}$), 使它不能满足对外延层精细结构和应力了解的要求。随着处延技术的发展, 结构的复杂化及应变的引入, 双晶 x 射线衍射技术在最近得到了越来越广泛的应用。虽然这种技术早在二十年代已有报导, 但是在近十几年由于量子半导体异质结构的出现, 为了研究和表征这些材料的结构和完整性, 显示其中缺陷与材料(器件)性能之间的关系, 双晶衍射技术才又重新得到人们的重视。

双晶 x 射线衍射技术的工作原理示于图 4.3.3。从 x 射线管出射的 x 射线首先射在一块近完整晶体(称第一晶体, 起单色器作用)上, 由于只有满足 Bragg 条件的 x 射线才能得到衍射, 因而衍射线束的单色性好, 发散度小, 用它作为样品(第二晶体)的入射束, 可以得到接近理论值的衍射谱线宽度。衍射谱线对微小应变非常敏感, 灵敏度可达 50ppm , 比普通衍射仪提高了十多倍。

在实验中, 第一晶体和第二晶体都可以以其法线为轴自转。第二晶体还可平动、仰俯和倾动, 以保证可调整样品至最佳衍射状态。在 Bragg 角附近转动第二晶体, 记录衍射强度随角度的变化, 就得到 DCXRD 衍射曲线, 即通常称之为“摇摆曲线”。数据的采集和晶体的转动都可采用计算机控制, 因而可以有很高的精度和角度分辨率。

使用仪器为日本理学(Rigaku)SLX-1AL型超晶格测定装置。取CuK α 1辐射,射线波长 $\lambda=1.5406\text{ \AA}$,单色器第一晶体为Ge(004)对称衍射, $\beta=0.08$,FWHM $=2.3''$ 。入射狭缝宽度 0.1 mm ,出射狭缝宽度 0.5 mm 。取衍射矢量 $\vec{g}=(004)$,因为(00h)衍射具有分析的直观性,而(004)衍射是(00h)衍射中最强的衍射。在测量过程中,采用 $\theta\sim 2\theta$ 联动方式,即当样品转过 θ 角时,计数器转动 2θ 角,这种配置方式保证了x射线相对于样品平面的入射角和反射角始终相等,使样品的x射线能进入计数器中。

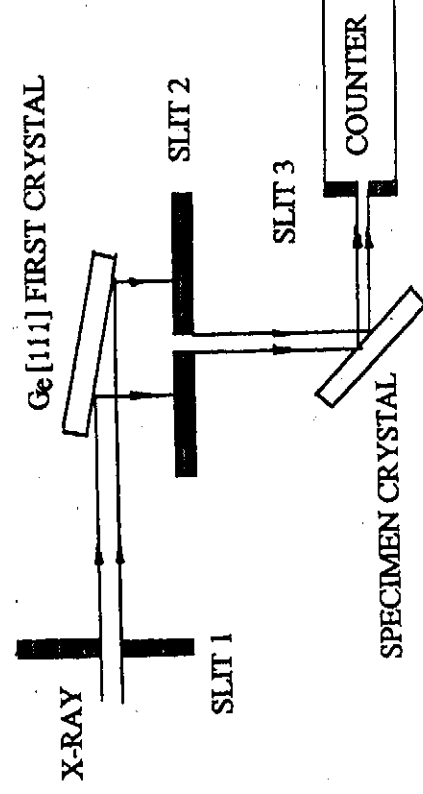


图 4.3.3 双晶 x 射线衍射技术原理示意图

§ 4.4 本章小结

在本章中,我们对 GSMBE 技术及材料性能表征技术进行了介绍。主要内容如下:

(1)超薄异质结构材料及器件的生长方法主要有固态源分子束外延技术(SSMBE)、V族氯化物气态源分子束外延技术(GSMBE)及化学束外延技术(CBE)以及金属有机源化学气相沉积技术(MOCVD)。与SSMBE和MOCVD相比,气态源分子束外延生长技术(包括GSMBE及CBE)是较新的外延生长技术,由于它具有很多SSMBE和MOCVD所不具备的优点,因此深受各国重视。

(2)含PⅢ-V族化合物半导体材料在微电子器件、光电子器件方面具有重要应用,GSMBE及CBE技术特别适合于该种材料的生长。

(3) 气态源分子束外延技术在我国的发展尚处于起步探索阶段。本文中所有样品都是在国产第一台 CBE 系统上制备的。本章对该系统作了简要介绍。

(4) 本文中用到的材料性能测试分析技术有反射高能电子衍射 (RHEED), 霍尔 (Hall) 测量, 俄歇 (Auger) 谱测量、双晶 x 射线衍射测量、光致发光谱 (PL) 测量、阴极荧光光谱 (CL) 测量、光伏谱 (PV)、吸收谱测量以及电化学 C-V 测量等技术。本章对 PL 谱测试技术、光伏谱 (PV) 测试技术及双晶 x 射线衍射测试技术作了简要介绍。

参考文献

- [1] K. G. Günther, *Z. Naturforsch.*, 13a, 1081 (1958).
- [2] J. E. Davey, T. Pankey, *J. Appl. Phys.*, 39, 1941 (1968).
- [3] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.*, 39, 4032 (1968).
- [4] J. R. Arthur, J. J. Lepore, *J. Vac. Sci. Tech.*, 6, 545 (1969).
- [5] A. Y. Cho, *J. Vac. Sci. Technol.*, 8, S31 (1971).
- [6] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 41, 2780 (1970).
- [7] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 42, 2074 (1971).
- [8] A. Y. Cho, M. B. Panish, I. Hayashi, *Proc. Third Int. Sympo. on GaAs and Related Compounds* (1970), (Inst. of Phys., London 1971) P. 18.
- [9] A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 19, 467 (1971).
- [10] A. Y. Cho, I. Hayashi, *Solid State Electron.*, 14, 125 (1971).
- [11] A. Y. Cho, M. B. Panish, I. Hayashi, *Proc. 1970 Sympo. on Gallium Arsenide and Related Compounds* (Inst. of Phys., London, 1971), P. 18.
- [12] A. Y. Cho, I. Hayashi, *J. Appl. Phys.*, 42, 4422 (1971).
- [13] A. Y. Cho, M. B. Panish, *J. Appl. Phys.*, 43, 5118 (1972).
- [14] A. Y. Cho, H. C. Casey, Jr., *J. Appl. Phys.*, 45, 1258 (1974).
- [15] A. Y. Cho, C. N. Dunn, R. L. Kuvas, W. E. Schroeder, *Appl. Phys. Lett.*, 25, 224 (1974).
- [16] A. Y. Cho, H. C. Casey, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, 25, 288 (1974).
- [17] H. C. Casey, Jr., A. Y. Cho, P. A. Barnes, *IEEE J. QE-11*, 467 (1975).

中所有
绍。
子衍射
、光致发
化学 C
射线衍

- [18] M. Ilegems, H. C. Casey, Jr., S. Somekh, M. B. Panish, *J. Cryst. Growth*, 31, 158 (1975).
- [19] M. A. Herman and H. sitter, *Molecular Beam Epitaxy* (Springer—verlag), 1989.
- [20] E. H. C. Parker, *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy* (Plenum Press, New York and London), 1985.
- [21] D. W. Shaw, *J. Crystal Growth*, 12, 249 (1972).
- [22] V. S. Ban, *J. Phys Chem. Solids*, 34, 1119 (1973).
- [23] R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, R. D. Yingling, L. A. Moudy, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 201 (1977).
- [24] P. Kordos, G. L. Pearson, M. B. Panish, *J. Appl. Phys.*, 50, 6902 (1979).
- [25] J. S. Kane and J. H. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, 25(2), 342 (1956).
- [26] R. F. C. Farrow, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7, 2436 (1974).
- [27] S. L. Wright and H. Kroemer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(2), 143 (1982).
- [28] F. J. Morris and H. Fukui, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 11, 506 (1974).
- [29] A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 701 (1981).
- [30] M. B. Panish, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2729 (1980).
- [31] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 1234 (1984).
- [32] *Molecular Beam Epitaxy*, Edited by B. R. Pamplin, Pergamon Press, 1980.
- [33] *Molecular Beam Epitaxy*, (日) 榎田俊一著, 1978.
- [34] A. Marti, *J. Crystal. Growth.*, 114, 693 (1991).
- [35] G. J. Whaley, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 144 (1990).
- [36] T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, 74, 7257 (1993).

d Related

enide and

, 25, 224

第五章 InP/InP、InGaAs/InP、InGaAsP/InP 的 GSMBE 生长及特性

目 录

§ 5.1 引言	(99)
§ 5.2 影响外延层生长质量的各种因素	(99)
§ 5.3 GSMBE 生长方法及源材料	(108)
§ 5.4 衬底的清洁处理	(110)
§ 5.5 异质结构外延的三种生长模式	(112)
§ 5.6 GSMBE 生长速率	(113)
§ 5.7 合金组份的控制方法	(116)
§ 5.8 GSMBE 生长 InP/InP 及 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 特性	(118)
§ 5.9 V / III 比对 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 性质的影响	(122)
§ 5.10 生长温度对 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 性质的影响	(125)
§ 5.11 GSMBE 生长 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ 的初步研究	(127)
§ 5.12 本章小结	(133)
参考文献	(134)

§ 5.1 引言

由于生长在 InP 衬底上的 InGaAs(P) 异质结构材料在长波光通信用光电子器件和微电子器件方面具有重要应用^[1,2], 因此, 在本世纪七十年代该种材料体系就受到了人们极大的重视^[3]。最初制备此种材料及其相关器件所用的方法是液相外延 (LPE)^[3] 和气相外延 (VPE)^[3], 后来用 MOCVD^[3-6], 从本世纪八十年代开始又发展了 GSMBE^[7-9] 和 CEB^[10] 技术。与 MOCVD 相比, GSMBE 和 CEB 具有很多优点^[11]。

自从 1980 年 GSMBE 技术诞生以来, 国外就用 GSMBE 技术制备了一系列 InGaAs(P)/InP 材料及相关器件^[12]。现在, GSMBE 技术已经发展成为制备 P 或既含 As 又含 P 的化合物半导体材料及器件的一种非常重要的技术^[13-15]。

从对其它材料体系^[16,17] 的生长研究及用其它方法^[18] 进行材料生长知道, 生长条件 (V/III 比、生长温度) 对材料的性能影响很大。但是, 从我们掌握的资料来看, 尚未见到对 GSMBE InGaAs/InP 生长条件的系统研究的报导。

我们在国产第一台 CBE 系统上, 首次在国内用 GSMBE 方法生长了 InP/InP、InGaAs/InP 以及 InGaAsP/InP 材料。所生长的 InGaAs/InP 材料的质量达到国际水平。首次系统地研究了 GSMBE 生长条件对 InGaAs/InP 性能的影响。所得到的结果对进一步生长 InGaAs/InP 量子阱材料及相关器件具有重要意义。

§ 5.2 影响外延层生长质量的各种因素

5.2.1 概述

所生长材料质量的优劣, 由多种因素决定, 这些因素包括: (1) 初底质量的好坏。衬底是外延生长的基础, 衬底质量不好, 就外延不出好的材料。因为衬底表面的杂质, 衬底中的位错、缺陷、表面的机械划伤等会对外延层的质量起决定性的影响。对衬底的要求是完整性好、位错缺陷少、表面平整、清洁等。(2) 生长温度的高低。选取合适的生长温度, 对外延生长高质量的外延膜非常重要。外延生长总是在一定的温度下进行的, 生长温度对材料的晶体结构、表面形貌、生长速率、电学光学特性等均有重要影响。一般来说, 最佳生长温度依赖于多种因素如外延生长的材料种类, 生长方法、源材料、 V/III 比等。温度过低, 表面原子得不到足够的能量在表面迁移, 因而生长不出高质量的单晶; 温度过高, 会出现非共同

蒸发现象,也得不到好的外延膜。(3) V/III 比的大小。对 $III-V$ 族化合物半导体材料的生长, V/III 比是一个非常重要的参数,它对 $III-V$ 族化合物半导体材料及其合金的化学计量比,表面形貌及材料的其它性能参数均有很大的影响。(4) 背景气氛。生长是在背景气氛中进行的,背景气氛是生长的环境。在生长过程中,背景气氛中一些化学活性较高的元素会进入外延层从而影响外延层的结构性能及光电性能。因此,应尽可能提高真空度,降低生长室中有有害气体 (H_2O 、 CO 、 CO_2 等) 的含量,这对提高外延层的质量至关重要。(5) 源材料纯度。如源材料不纯,其含有的杂质就会进入外延层,从而影响材料的光电性能。因此,源材料的纯度是影响外延层质量的一个重要的因素。

除了要求生长系统设计合理、性能好以及源材料纯度高外,对影响生长质量的其它各种因素综合考虑,进行优化,是获得高质量外延膜的基础。

5.2.2 共同蒸发温度

对 $III-V$ 族化合物半导体材料的生长,共同蒸发温度是一个非常重要的物理概念,它的大小对除气温度及生长温度的选取至关重要,因此,我们首先对共同蒸发温度作一介绍。

我们首先介绍 InP 单晶的共同蒸发温度。在超高真空系统 UHV 中对 InP 单晶进行加热,加热温度在 $330^\circ\sim 420^\circ\text{C}$ 之间。用调制束质谱仪 MBMS(modulated beam mass spectrometer)对从 InP 表面蒸发的束流进行观测^[19],结果发现:①蒸发物中只有 In 和 P_2 ;②蒸发束流中 P_2 束流强度与 In 束流强度之比 P_2^+/In^+ 是 InP 单晶温度的函数,如图 5.2.1 所示;③当温度低于 365°C 时,蒸发束流中 P_2 的束流强度与 In 的束流强度比 $P_2^+/In^+=$ 常数 $=1.5$;当温度高于 365°C 时,随着温度

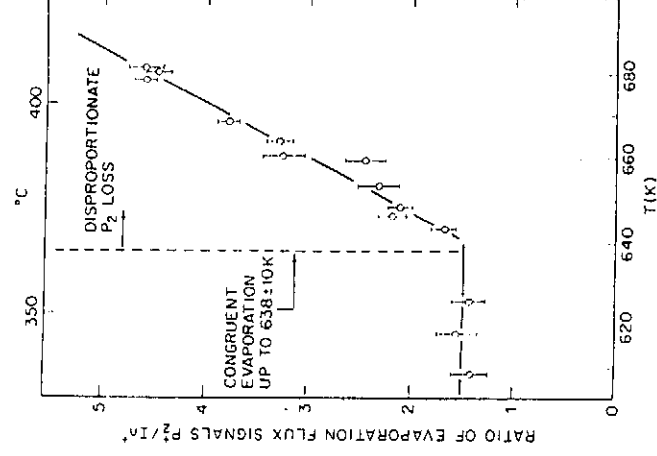


图 5.2.1 在自由蒸发条件下,从 (001)InP 单晶表面蒸发的 P_2 束流强度与 In 束流强度之比 P_2^+/In^+ 与加热温度的关系

的升高,比
三倍,因此
度之比为
使其自由
内蒸发走
果加热温
多于 In 原
由共同蒸
此对 InP
当对 InP
子就多于
层金属 In
生长时,应
GaAs
(365°C) 时
长比 GaAs
难的原因
Pan
单晶表面
晶表面在
的共同蒸
护情况下
右。这说
面具有热
有人
进行加热
间为 1 小
表面有微
些方块
同蒸发所

半导体
材料
响。(4)
过程中,
构性能
CO、CO₂
料不纯,
的纯度

生长质量

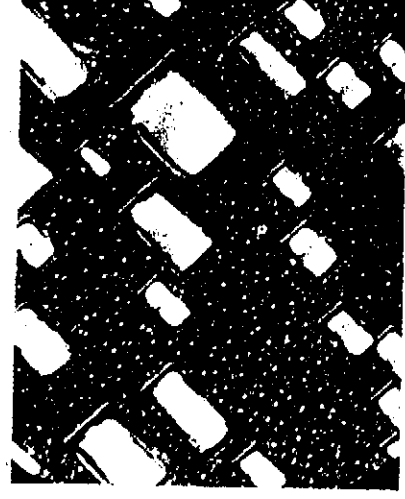
的升高,比值 P_2^+ / In^+ 增加。由于所用调制束质谱计对 P_2 的灵敏度因子是 In 的三倍,因此, $P_2^+ / In^+ = 1.5$ 表明实际上蒸发束流中 P_2 的束流强度与 In 的束流强度之比为 0.5,因此,图 5.2.1 表明:①在超高真空中对 (001)InP 单晶进行加热使其自由蒸发时,如果加热温度小于 365°C,则从 (001)InP 单晶表面上相同时间内蒸发走的 In 原子数和 P 原子数相等,我们把这样的蒸发称为共同蒸发;②如果加热温度大于 365°C,则相同时间内从 (001)InP 单晶表面蒸发走的 P 原子数多于 In 原子数,我们把这样的蒸发称为非共同蒸发。365°C 是 (001)InP 单晶自由共同蒸发和非共同蒸发的临界温度,我们称之为共同蒸发温度,用 T_a 表示。因此对 InP 单晶, $T_a = 365^\circ\text{C}$ 。

当对 InP 单晶的加热温度大于共同蒸发温度时,从 InP 表面蒸发而损失的 P 原子就多于 In 原子,这样 InP 表面多余的 In 原子就会很快在 InP 单晶表面形成一层金属 In 滴,使表面形貌变得很差,且使表面层具有 N 型导电性。因此,在外延生长时,应想方设法避免这种情况的发生,否则外延不出高质量的单晶膜。

GaAs 单晶的共同蒸发温度为 657°C ^[20],可见 InP 单晶的共同蒸发温度 (365°C) 远小于 GaAs 单晶的共同蒸发温度,这也是 InP 衬底的处理及 InP 的生长比 GaAs 衬底的处理及其生长较困难的原因之一。

Panish 的研究结果表明^[21],GaAs 单晶表面在 As 束流的保护下,InP 单晶表面在 P_2 束流的保护下,生长表面的共同蒸发温度可比没有 V 族元素保护情况下的共同蒸发温度高 150°C 左右。这说明 V 族元素对相应的生长表面具有热稳定作用。

有人^[22]在 H_2 气氛下对 InP 单晶进行加热,加热温度为 670°C 加热时间为 1 小时,发现加热后的 InP 单晶表面有很多“方块”缺陷(图 5.2.2),这些方块缺陷是由于 V 族元素 P 的非共同蒸发所产生的。



100 μm

图 5.2.2 在 H_2 气氛下对 InP 单晶加热,当加热温度为 670°C ,加热时间为 1 小时时,InP 单晶的表面形貌。

下,从
流强度
加热温

图 5.2.3 给出了在超高真空中对 InP 衬底进行加热, 加热温度为 450°C , 加热时间为 1h 时, 表面有 V 族元素束流保护(图 5.2.3(b))和无 V 族元素束流保护(图 5.2.3(a))两种情况下的表面形貌图^[23]。当表面无 V 族元素束流保护时, 表面有 In 滴形成, 其直径约 $1\mu\text{m}$; 高度约 $0.05\mu\text{m}$, 当表面有 V 族元素束流保护时, 表面光亮, 无 In 滴形成。该图清楚地说明了 V 族元素对相应二元化合物半导体材料表面的热稳定作用。

当加热温度大于 InP 的共同蒸发温度 T_{cs} 时, 用 P_2 或 P_4 束流射向 InP 表面, 对 InP 表面具有保护作用。其原因如下: 加热使 InP 材料表面的 P 原子蒸发, 由于 $T > T_{\text{cs}}$, 因此相同时间内从表面蒸发的 P 原子数多于 In 原子数。这样一来, 表面就有 P 原子空位出现, 射向表面的 P_2 或 P_4 束流中的 P 原子就会占据表面出现的 P 原子空位, 在一定的加热温度下, 如果射向 InP 表面的 P_2 或 P_4 束流强度的大小合适, 表面因非共同蒸发而产生的 P 原子空位就会与入射束流中的 P 原子对表面 P 空位的填充之间达到动态平衡, 从而使 InP 材料表面无多余的 In 原子出现, 从而稳定了 InP 表面。

由于当加热温度 T 大于共同蒸发温度 T_{cs} 时, 射向 III-V 族化合物半导体材料表面的 V 族元素对相应材料的表面具有保护作用, 因此, 如果该材料的生长温度或加热去除氧化膜温度高于其共同蒸发温度时, 我们在生长间断期间以及去除氧化膜期间应通以相应的 V 族元素束流对生长表面进行保护, 以免表面因非共同蒸发形成 III

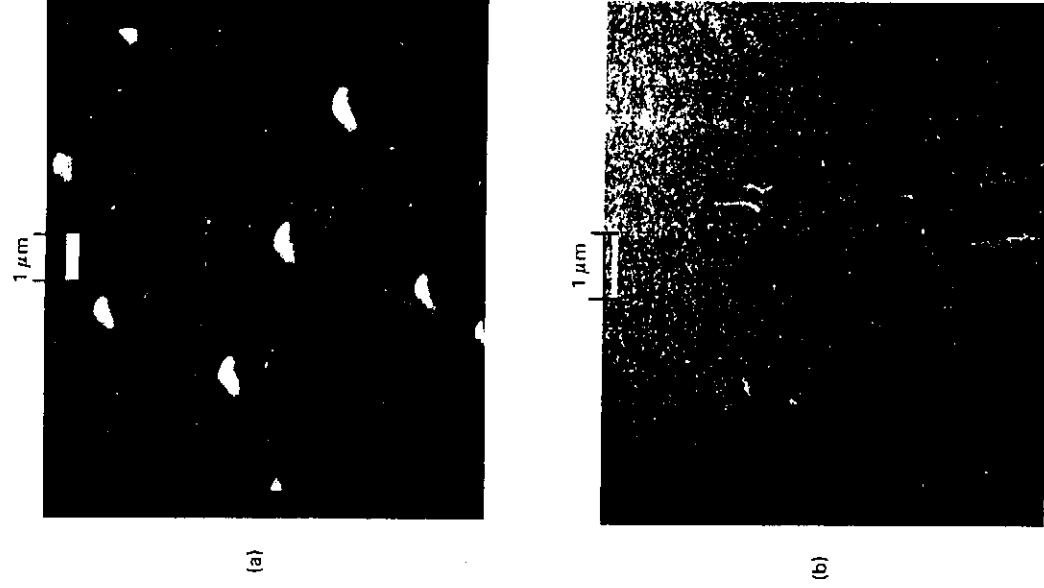


图 5.2.3 V 族元素对表面的稳定作用

温度为
V族元
素束流
元素束
元化合

族元素液滴而使表面劣化。可见,知道共同蒸发温度的数值,对衬底表面的热清洁处理及生长参数的选取具有重要意义。

如果我们知道了二元化合物半导体材料共同蒸发温度,我们就可以用 Vegard 定律通过线性内插近似求出二元化合物半导体材料组成的合金半导体材料的共同蒸发温度。图 5.2.4 给出了一些二元及三元合金半导体材料的共同蒸发温度^[24]。

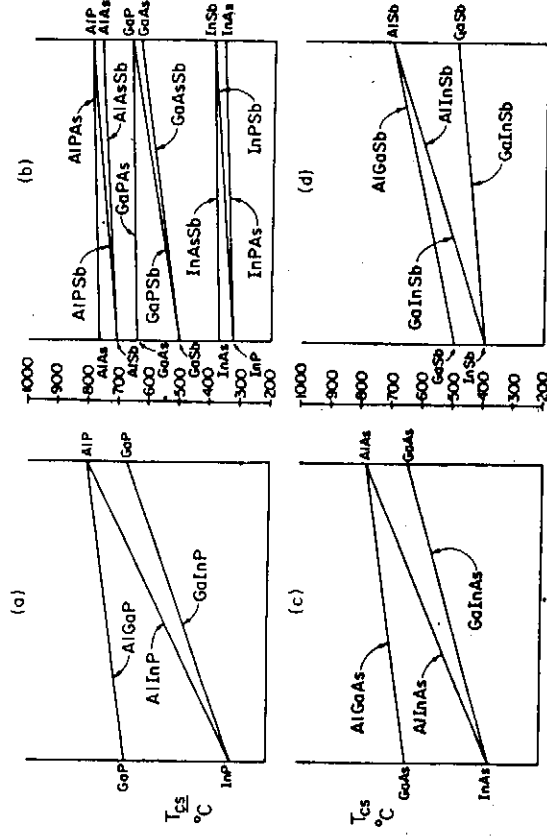


图 5.2.4 二元化合物半导体材料及由 Vegard 定律确定的三元合金半导体材料的共同蒸发温度

5.2.3 生长温度

对大多数二元化合物半导体材料,当生长温度远低于其共同蒸发温度 T_{cs} 时,所得到的材料的质量都很差,这一点,从对低温生长的材料的 Hall 测量结果、深能级瞬态谱测量结果及光致发光谱测量结果得到了证实^[25,26]。例如,当生长的 GaAs 温度低于 480℃ 时,所得到的 GaAs 材料是高阻的^[25],深能级中心多,补偿度高^[27],其光致发光谱即使有近带边发射峰,其强度也非常小,通常在光致发光谱上所能看到的发光峰是一个宽而强度小的峰,且其峰值能量远小于带隙^[28]。这说明低温生长的 GaAs 材料中非辐射复合中心(深能级)的浓度很高。因此,在生长二元化合物半导体材料时,生长温度应在共同蒸发温度的附近或高于共同蒸发温度。

去除氧
期间应
形成

三元或四元合金半导体材料, 可以看成由二元化合物半导体材料按一定比例组成。组成合金半导体材料的二元化合物半导体材料的热稳定性是不同的, 其中有一种二元化合物半导体材料的热稳定性最差, 其共同蒸发温度最低。这个热稳定性最差的二元化合物半导体材料的共同蒸发温度决定了合金材料生长温度的下限, 即合金半导体材料的生长温度一般在组成它的热稳定性最差的二元化合物半导体材料的共同蒸发温度附近或之上。

另外, 生长温度应足够高, 以使到达表面上的原子有充分的能量在生长表面上进行迁移, 直到寻找到合适的位置进入晶格。如果生长温度太低, 到达表面的原子不能在生长表面充分迁移, 则生长出来的材料的质量就会很差。因此, 使到达生长表面上的原子容易在生长表面上迁移, 也是决定生长温度下限的一个重要因素。

在生长 III - V 族化合物半导体材料的过程当中, 如果生长温度太高, III 族原子就会有明显数量的蒸发^[29], 这时生长速率就会下降, 生长过程也变得难以控制。因此, 生长温度不应使 III 族原子有明显数量的蒸发, 这决定了生长温度的上限。

5.2.4 V / III 比的影响

Farrow^[19]用调制束质谱技术对 P_2 在 (001) 表面的粘附系数进行了研究。研究结果表明: 当 (001)InP 衬底的温度在 $20^\circ\text{C} \sim 365^\circ\text{C}$ 之间时, 如果无 In 束流射向 (001)InP 衬底表面, 则 P_2 在 (001)衬底表面的粘附系数 < 0.01 ; 如果打开 In 源炉挡板, 让束流射向 (001)InP 衬底表面, 则 P_2 的粘附系数几乎同时迅速增加, 如图 5.2.5 所示。因此, 象生长 GaAs 一样^[30], 由于 In 的粘附系数为 1, 因此只要 V / III 比大于 1, 就可以生长出符合化学计量比的 InP 材料。由于对给定的生长温度, V 族元素容易蒸发, 考虑到这一点, 在实际生长时, V / III 比不但要大于 1 而且要足够大, 才能生长出符合化学计量比的化合物半导体材料。

前已述及, 如果生长温度远低于共同蒸发温度, 则所生长的材料的质量非常差, 因此, 通常避免低温生长, 倾向于高温生长。但在高温下, 由于 V 族元素的饱和蒸汽压高于 III 族元素的饱和蒸汽压, 因此 V 族元素会从表面蒸发出去, III 族元素会留在表面上形成 III 族元素的液滴, 出现非共同蒸发现象。非共同蒸发的出现, 对生长高质量的外延膜极为不利。为了阻止非共同蒸发在生长表面产生 III 族元素液滴, 必须对因非共同蒸发而损失掉的 V 族原子进行补充, 这就要求有相应

一定比
同的,其
这个热
长温度
二元化

长表面
表面的
七,使到
一个重

Ⅲ族原
难以控
度的上

研究。
束流射
丁开 In
迅速增
! ,因此
合定的
且要大

量非常
紧的饱
Ⅱ族元
之的出
Ⅲ族
有相应

的V族元素的束流射向生长表面。在生长时,如果生长温度高于共同蒸发温度,则V族元素的束流强度的大小必须既能满足生长的需要,又能满足补充因非共同蒸发而损失掉的V族原子的需要。因此,生长温度比共同蒸发温度高得越多,生长时所需要的V族元素的束流越强;生长速率越大,所需要的V

族元素的束流越强。所以,在给定的生长温度下,生长速率越大,要求V/Ⅲ比越大;对给定的生长速率,生长温度越高,要求V/Ⅲ比越大。

Ⅲ族原子到达表面后,要在表面上迁移,以寻找合适的晶格位置进入晶格。在一定的生长温度下,Ⅲ族原子在表面的迁移长度与表面吸附的V族原子的多少有关。如V/Ⅲ比很大,即表面吸附的V族原子很多,则V族原子会影响Ⅲ族原子在表面的迁移长度,从而影响结晶质量。另外,V/Ⅲ比太大,还可能形成Ⅲ族原子空位及V族原子占据Ⅲ族原子位置(即V,反相缺陷)等缺陷。而且V/Ⅲ比太大,会增加真空泵的负载,降低安全性,造成V族源的浪费;在生长既含As又含P的异质结构材料时(如InGaAs/InP)量子阱),还会使界面质量变差,影响材料和器件的性能,因此,V/Ⅲ比的大小应合适为宜。

5.2.5 MBE 表面相图

通常在GaAs衬底上或在InP衬底上生长Ⅲ—V族化合物半导体材料或合金,都是在(001)面上生长的。(001)面是极性面,理想情况下,衬底表面要么是一层Ⅲ族原子,要么是一层V族原子。如表面是一层Ⅲ族原子,称为Ⅲ族原子稳定表面(如对InP,称为In稳定表面),如表面是一层V族原子,称为V族原子表面(如对InP,称为P稳定表面)。

理想情况下,表面原子排列与体内原子排列相同。但实际上,由于表面原子的排列在[001]方向上突然中断,周期性被破坏,因此表面原子要重新排列,以使表面能量最小。这种由于表面原子重新排列而使表面原子的排列情况不同于体内原子排列情况的现象称为再构。由于Ga稳定表面和As稳定表面在不同方向

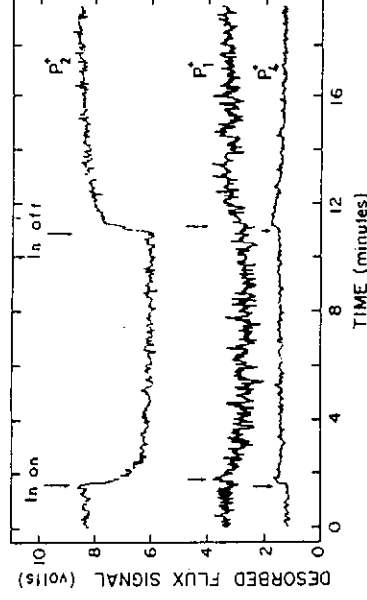


图 5.2.5 P₂ 在(001)InP 表面的粘附系数

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

上的再构情况不同,因此,可以用反射高能电子衍射 (RHEED) 图样区分两种稳定表面。As 稳定表面的衍射图样具有 $(001)-c(2 \times 8)$ 结构,而 Ga 稳定表面的衍射图样具有 $(001)-c(8 \times 2)$ 结构,这里使用了 Wood^[31] 的表示方法。

当生长温度或 V/III 比发生变化时,表面的稳定状态 (Ga 稳定或 As 稳定) 也会发生变化。图 5.2.6 给出了表面稳定状态发生变化时, V/III 比 (即 J_{As}/J_{Ga}) 与温度之间的关系,这一关系称为 GaAs 的 MBE 表面相图^[32],它对 MBE 生长 GaAs 材料具有指导作用。从 GaAs 的 MBE 相图我们可以看出:①表面是 Ga 稳定状态还是 As 稳定状态,由 V/III 比和生长温度共同决定;②相图分为三个区,即 Ga 稳定区,过渡区及 As 稳定区。

M. B. Panish^[33] 研究了 InP 的 GSMBE 表面相图,他发现 InP 的表面形貌由平滑变粗糙进行得非常迅速,通常观察不到 RHEED 衍射图样的明显变化。当衬底的温度突然上升到某个区域,以至 InP 表面出现液体 In 滴时,偶尔才能观察到与表面富 In 相对应的 $(001)-c(8 \times 2)$ 衍射图样。这对实际控制 InP 的生长条件造成了一定的难度。

由于在 V 族元素稳定的表面上生长 III-V 族化合物半导体材料,所得到的材料的表面形貌好,因此,我们在实际生长材料的过程中,务必使表面始终处于 V 族元素稳定的表面状态,这就要求我们根据 MBE 相图选择合适的 V/III 比和生长温度,以使 V/III 比和生长温度所确定的点落入 V 族元素稳定的表面区。如果没有现成的相图可供参考,我们就要仔细观察 RHEED 衍射图样,通过调节生长参数,使生长在 V 族元素稳定的表面上进行。

5.2.6 背景气氛的影响

背景气氛中的氧元素 (来自背景气氛中的 CO 、 H_2O 、 CO_2 等) 对材料的光电

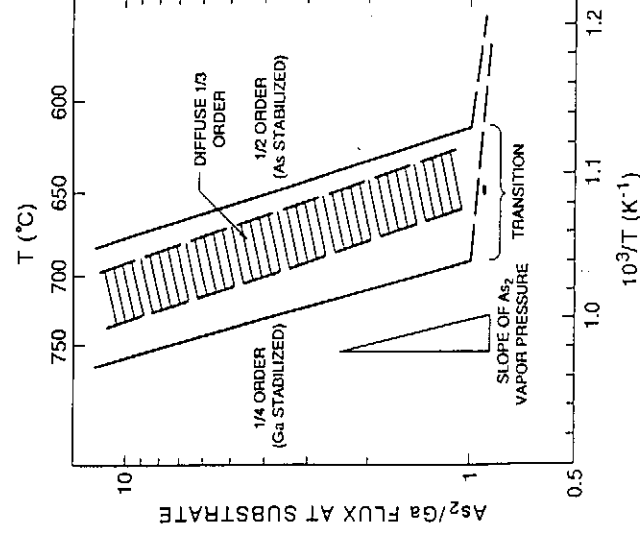


图 5.2.6 GaAs 的 MBE 表面相图

两种稳
面的衍

稳定)也
/ J_{Ga})与
E生长
Ga稳
三个区,

性质、尤其是电学性质有很大的影响。

在 MBE 外延 GaAs 的过程中, Ga 源中的 Ga_2O_3 可与 Ga 反应生成 Ga_2O , 即生成氧化亚镓:



吸附在衬底表面上的 CO(来自背景气氛)与吸附在衬底上的 Ga 原子也可
以反应生成氧化亚镓:



从(5-2-2)式可以很清楚地看出, 反应产物 C 会沉积在生长表面, 作为替
位式受主杂质^[34]进入晶格。

当生长温度高于 500℃ 时, 多数 Ga_2O 可从生长表面蒸发离开生长表面。但
是, 如果生长温度太低, 或表面 As 分子浓度太大, 则反应



会迅速向左移动, 结果使氧进入外延层。氧原子有可能作为替位式原子占据
As 原子的晶格位置。计算表明^[35], 当生长 GaAs 的温度为 480℃ 或低于 480℃
时, Ga_2O 在生长表面上的堆积将超过解吸。

对含 In 和含 Al 的化合物半导体材料, 生长过程中也可能会发生上面的一
系列反应。但是, 对于不同的金属原子, 反应的自由能极不相同^[36]。例如, In_2O_3
的热稳定性较差, 当温度高于约 500℃ 时, 它就变得不稳定了, 而 Al_2O_3 则是著名
的稳定、难挥发、高熔点的氧化物。一般而言, 氧原子最容易进入 AlAs 晶格, 其
次是 GaAs 晶格, 最不容易进入的是 InAs 晶格。因此, 生长含 Al 的 III-V 族化
合物半导体材料时, 如生长 AlGaAs、AlInP、AlGaInP 等材料时, 一定要降低背景
气氛中的含氧气体的分压, 提高真空度, 否则生长不出高质量的材料。

因此, 为了降低氧原子的影响, 同时为了减少 III 族原子空位及与 III 族原子空
位有关的复杂络合物的浓度, 二元化合物半导体材料及其合金的生长温度应高
于一定的温度, 这个温度由最稳定的 III 族元素的亚氧化物的挥发温度和 III 族原
子在生长表面上的迁移能力所决定。

5.2.7 选取生长参数的一般原则

从本节的讨论, 我们可以得到选取生长温度及 V/III 比的一般原则:

(1) 生长温度

① 生长温度应在共同蒸发温度的附近或高于共同蒸发温度。

光电

②最低生长温度应使到达生长表面上的Ⅲ族原子获得足够的能量在表面上迁移,以寻找合适的晶格位置进入晶格。

③生长温度的下限应尽可能高于二元化合物半导体材料相应的Ⅲ族元素的氧化亚物的挥发温度;合金半导体材料由二种或两种以上的二元化合物半导体材料按一定的比例组成,不同的二元化合物半导体材料,其Ⅲ族元素的氧化亚物的挥发温度不同,合金半导体材料的生长温度的参考下限由最难挥发的氧化亚物的挥发温度决定。

④生长温度和 $V/Ⅲ$ 比在 MBE 相图上所确定的点应落入 V 族元素稳定区域。

⑤生长温度不能超过Ⅲ族原子开始明显蒸发时的温度,所以生长温度的上限应在共同蒸发温度附近。

(2) $V/Ⅲ$ 比

① $V/Ⅲ$ 比应大于 1。

② $V/Ⅲ$ 比的大小应既能补充因非共同蒸发从表面损失掉的 V 族原子数量,又能满足生长的需要。

③ $V/Ⅲ$ 比应保证生长表面始终处于 V 族元素稳定的表面状态。

④ $V/Ⅲ$ 比应保证生长材料中不产生或产生极少的 V 族原子空位。

⑤ $V/Ⅲ$ 比不能太高, $V/Ⅲ$ 比太高,将会影响Ⅲ族原子在表面上的迁移,形成Ⅲ族原子空位, V 族原子占Ⅲ族原子格位反相缺陷,而且氧原子也容易进入晶格。

我们虽然能用现有的知识粗略地确定出某种化合物半导体材料(包括合金)的生长温度范围及 $V/Ⅲ$ 比的大小,但要得到最佳的生长条件,还需要通过具体实验,对生长过程进行优化,通过对材料结构参数及光电性能参数的测试分析才能达到。

§ 5.3 GSMBE 生长方法及源材料

5.3.1 GSMBE 生长方法

用 GSMBE 系统进行外延生长的全过程可用图 5.3.1 所示的流程图来表示。

假定装在生长室内的束源炉中的源材料已经用尽,我们要重新装源并进行外延生长,则整个过程中的流程图如图 5.3.1 所示。我们必须首先对系统进行

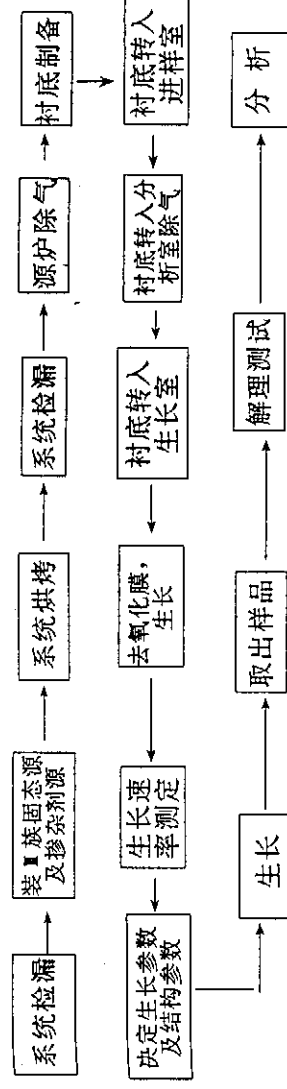


图 5.3.1 用 GSMBE 系统进行生长的全过程

He 质谱检漏。经检漏确认系统无漏后,给生长室中充入 N_2 ,取出束源炉,迅速装料后立即装入生长室并封闭生长室。对整个系统进行抽气烘烤。一般而言,不管是由于什么原因使空气或水气进入系统之后,都必须对系统进行彻底的烘烤,典型的烘烤温度为 $200^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$,烘烤时间为几天,我们对 GSMBE 设备的烘烤温度一般在 150°C 。对一个新的 GSMBE 系统,通常在真空条件下对其烘烤,并且在烘烤过程中不装束源炉。通常在一个专用的超高真空中对新束源炉(和裂解炉)进行单独的烘烤,烘烤温度高达 1200°C ,经烘烤后的新束源炉才能装入 GSMBE 系统。使用过的系统在暴露大气后,必须在真空条件下重新烘烤才能使用。如果有磷凝结在生长室的壁上,在生长室打开之前,也必须烘烤。烘烤完待系统冷却后,必须对系统检漏,看是否有因热胀冷缩引起的漏处。确认无漏后,通液氮对源炉除气,除气温度略高于生长时源炉的温度,除气时间约半小时。

将制备好的衬底用 In 粘在钼托上,加热温度约 200°C (In 的熔点为 160°C),然后将钼托装入钼托盒。钼托盒可以装 10 个钼托,因此,一次最多可以装入 10 个制备好的衬底片,将钼托盒放入进样室,待进样室抽成真空后,打开分析室与进样室之间的闸板阀,将进样室中粘有衬底片的钼托全部转入分析室的钼托盒中,样品予除气温度约 $250^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$,除气时间约半小时。将除气后的衬底片转入生长室,去除氧化膜后,即可进行生长,并用 RHEED 对生长速率进行测定。测出速率后,即可根据要求进行 GSMBE 生长,将生长好的样品取出解理,即可进行测试分析。

5.3.2 源材料

我们在进行 GSMBE 生长时,Ⅴ族源用高纯 AsH_3 和 PH_3 ;Ⅲ族源为高纯元素源 Al、Ga、In 掺杂源用固态 Be 和 Si。Ⅱ族源及掺杂源的纯度及形状如表

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

5.3.1 所示。

固态源及掺杂源的饱和蒸汽压与温度之间的关系曲线如图 5.3.2 所示。

表 5.3.1 ■ 族源及掺杂源的性质

源材料	纯度	形状	来源
Al	6N	棒状	进口
Ga	7N—8N	液状	国产
In	7N	棒状	国产
Be	3N—6N	颗粒	进口
Si	9N—10N	单晶, 不规则形	国产

§ 5.4 衬底的清洁处理

衬底的质量以及衬底表面的清洁状况对外延生长材料的性质具有直接的影响。对衬底的要求是结构完整, 位错等缺陷少, 表面平整、光亮如镜, 表面无机机械划伤、小坑等; 另外, 要求衬底清洁, 即表面无外来原子、分子的吸附, 表面也无氧化物等。但是,

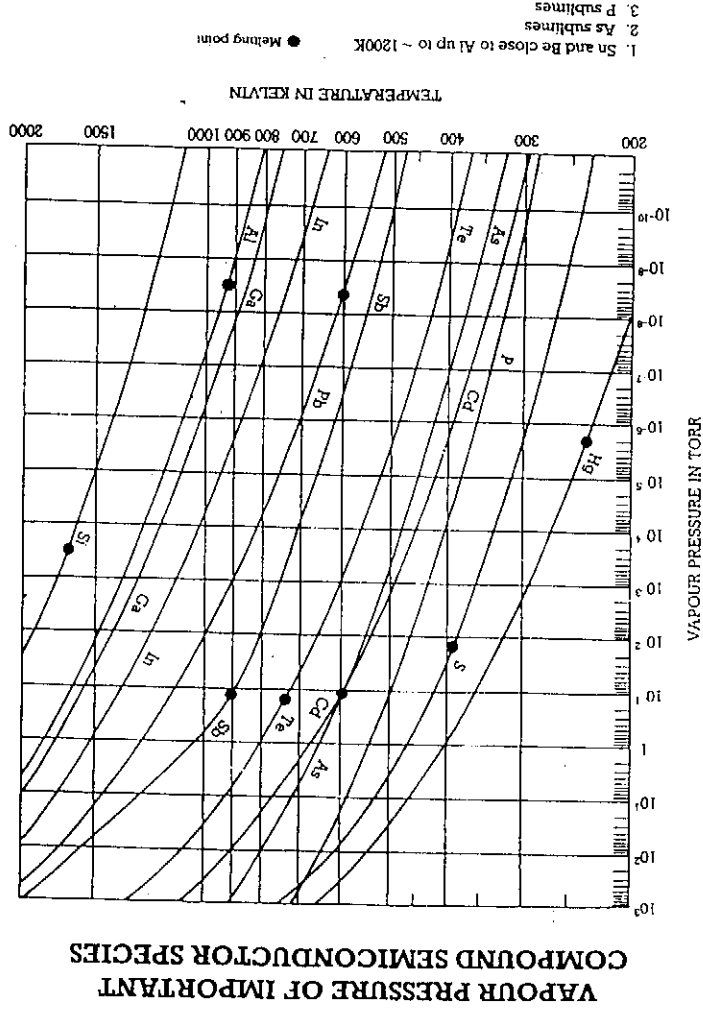


图 5.3.2 固态源及掺杂源的饱和蒸汽与温度之间的关系
实际的衬底中总是存在各种各样的缺陷, 这就要求我们根据实际情况尽量选用好的衬底。另外, 实际的衬底表面总是存在着各种各样的外来原子和分子。如有

示。

— — — — —

。但是，

机物(石蜡、油脂等)、无机物等,这些外来原子和分子主要来源于衬底材料的机械加工过程及在空气中的吸附和化学反应。对衬底进行清洁处理的主要目的为:

- (1) 去掉表面的机械损伤层,使表面平整如镜;
- (2) 去掉表面的各种有机物及无机物的沾污;
- (3) 去掉表面氧化物。

对衬底进行清洁处理的过程分为三步:①化学清洗及化学腐蚀处理;②在分析室中对衬底进行预热清洁处理;③在生长室中对衬底进行热清洁处理。

实验表明,由于碳的蒸汽压极低,表面碳原子污染很难用表面高温热清洁的方法去掉^[37]。把(001)InP衬底用0.5%的Br 甲醇溶液进行抛光处理,然后去油脂,将这样处理的衬底装入真空系统经300℃除气后,其Auger谱如图5.4.1(a)所示,由图可以看出,表面仍然有氧原子和碳原子沾污。在P₁束流的保护下,把热清洁处理温度升高到500℃,图5.4.1(b)给出了经这样处理的衬底表面的Auger谱。由图可见,表面氧原子污染已经消除,但C原子污染依然存在。由于碳原子污染很难用高温热清洁处理的方法消除,因此,我们必须在化学清洗及化学腐蚀过程中将碳原子污染降低到最低限度。具体方法如下:①用Br 甲醇溶液抛光;②用有机溶剂去油去腊;③18MΩcm 去离子水冲洗;④在H₂SO₄:H₂O₂:H₂O(5:1:1)腐蚀液中氧化约30S;⑤18MΩcm 去离子水充分冲洗,⑥将经化学清洗及化学腐蚀后的衬底片浸入18MΩcm 去离子水中,在去离子水中,衬底表面会生成一薄层新鲜的钝化氧化膜。

将经化学处理后的衬底甩干后用In 粘到钼托上(加热温度为200℃),然后转入分析室中保存。

在生长前,对衬底要进行预热清洁处理,其目的是去掉吸附在衬底表面的水汽及其它吸附气体,以免这些气体进入生长室,使生长室受到污染。预热清洁处理的温度一般在250℃—300℃之间。将经预热清洁处理的衬底片转入生长室中,进行生长前的热清洁处理,其目的主要是去掉衬底片表面的钝化氧化膜。InP 表面氧化膜的解吸温度为500℃~530℃,高于其

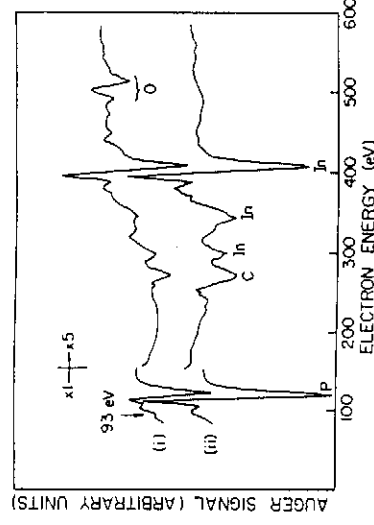


图 5.4.1 经热清洁处理的(001)InP 表面的 Auger 谱

共同蒸发温度 ($T_s = 365^\circ\text{C}$); GaAs 表面氧化膜的解吸温度为 $580^\circ\text{C} \sim 620^\circ\text{C}$, 低于其共同蒸发温度 ($T_s = 630^\circ\text{C}$)。因此, 在对 GaAs 进行热清洁处理时, 只要温度不高于其共同蒸发温度, 即使不用 As_2 束流对其表面进行保护, 表面也不会形成 Ga 液滴。然而, 对 InP 情况就不同了。对 InP, 由于其氧化膜解吸温度高于其共同蒸发温度, 我们必须用 V 族束流对 InP 表面进行保护。 As_1 ^[38,39]、 As_2 ^[40]、 P_1 ^[23] 和 P_2 ^[41] 在 InP 表面进行热清洁处理过程中, 对表面均有有效的保护作用。我们对 InP 表面进行热清洁处理时, 用足够强的 P_2 束流对其表面进行保护。

在热清洁处理过程中, 可用反射高能电子衍射对表面的状态进行监测。对 InP, 由于其热稳定性较差, 因此, 升温要慢, 并要仔细观察 RHEED 衍射图样的变化。当表面出现 (2×4) 或 $c(2 \times 8)$ 再构时, 表明 InP 表面的氧化膜已经去掉, 可以开始生长了。图 5.4.2 给出了掺 Fe 半绝缘 (001) InP 衬底在经 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 预热处理 (图 5.4.2(a)) 以及经 $T_s = 504^\circ\text{C}$ 热清洁处理 (5.4.2(b)) 后的 RHEED 衍射图样。图 5.4.2(c) 表明, 温度升高到 507°C 时, 表面再构转化为 $C(8 \times 2)$ 稳定表面。

§ 5.5 异质结构外延的三种生长模式

异质外延通常有三种生长模式: (1) 二维 (2D) 生长模式, 即 Frank—Van der Merwe (FM) 生长模式 ^[42]; (2) 三维 (3D) 岛状生长模式即 Vollmer—Weber (VW) 生长模式 ^[43]; (3) 混合生长模式, 即先二维生长, 逐层生长到一定厚度时出现三

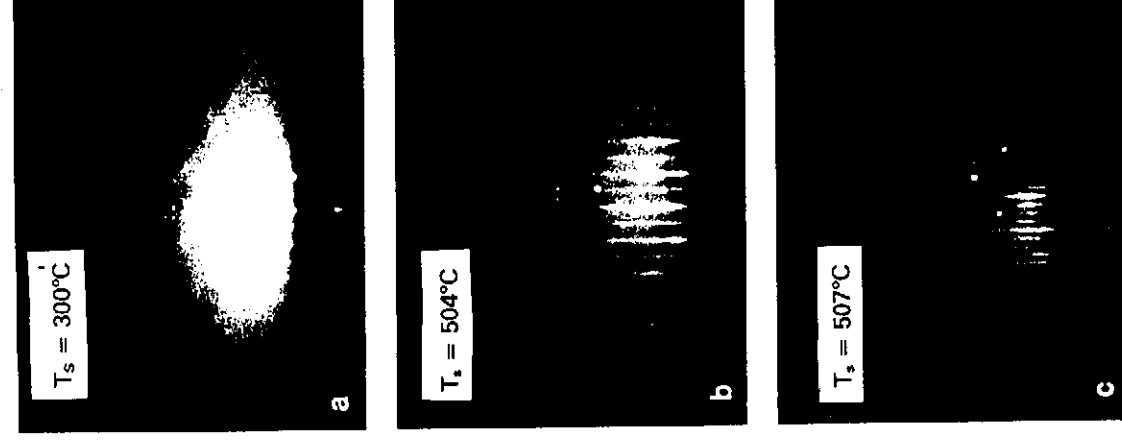


图 5.4.2 (a) 300°C 除气后的衍射图样; (b) 在 504°C 去掉表面氧化膜后的衍射图样; (c) 温度升高到 507°C , 表面转变为 In 稳定表面时的衍射图样。

维岛状生长模式, 即 Frank—Van der Merwe (FM) 生长模式; (2) 三维 (3D) 岛状生长模式, 即 Vollmer—Weber (VW) 生长模式; (3) 混合生长模式, 即先二维生长, 逐层生长到一定厚度时出现三维岛状生长模式, 即 Frank—Van der Merwe (FM) 生长模式。在异质外延生长过程中, 由于衬底和生长层的晶格常数不同, 导致生长层与衬底之间存在晶格失配, 从而产生应变。当应变达到一定程度时, 生长层会发生失配位错, 导致生长模式发生变化。因此, 在异质外延生长过程中, 需要根据衬底和生长层的晶格常数, 选择合适的生长模式和生长温度, 以获得高质量的异质结构。

§ 5.6

除

当生长

维岛状生长,混合生长模式也称为 Stranski-Krastanow(SK)^[44]生长模式。前两种生长模式是两种基本的生长模式。这三种生长模式的示意图如图 5.5.1 所示。

外延生长模式究竟是哪一种生

长模式,由衬底的表面自由能 σ_s 、外延层的表面自由能 σ_{ef} 和由外延层引入的界面能和弹性能 γ_{es} 决定。利用液滴模型,设外延层生长后体系的能量变化为:

$$\Delta\sigma = \sigma_{ef} + \gamma_{es} - \sigma_f \quad (5-5-1)$$

如果 $\Delta\sigma \leq 0$,即外延生长后体系的能量下降,则生长模式为二维生长模式;如果 $\Delta\sigma > 0$,即外延生长后体系

的能量升高,则生长模式为三维岛状生长模式。我们在用 GSMBE 生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ 、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ 、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 时,我们发现,如果晶格匹配不是很好,则起初为二维平面生长,RHEED 衍射图样为条形;随着外延层厚度的增加,RHEED 衍射图形逐步向点状过渡,说明生长模式逐步从二维生长模式向三维生长模式过渡。这是由于在生长的起初阶段, $\sigma_{ef} + \gamma_{es} < \sigma_s$,因而二维平面生长;随着处延层的厚度增加, γ_{es} 增大,当 γ_{es} 增大到一定程度时, $\sigma_{ef} + \gamma_{es} > \sigma_s$,因而转化为三维岛状生长。当 $\sigma_{ef} + \gamma_{es} = \sigma_s$ 时,外延层的厚度即为临界厚度。因此,三维岛状生长时,必然对应着应变状态的变化,弛豫的发生以及位错的产生。

在理想衬底上进行同质外延,由于式(5.5.1)中的 $\gamma_{es} = 0$,因此 $\sigma_{ef} = \sigma_s$,说明同质外延的生长模式应始终为二维平面生长模式。但是,如果衬底偏离理想情况,如表面氧化膜没有去除干净,也会出现三维岛状生长。另外,生长模式还与生长参数,如生长温度,生长速率以及 V/Γ 比的选取有关。我们在生长过程中用反射高能电子衍射(RHEED)对生长表面进行监测,并选取正确的生长参数,使生长模式为二维平面生长模式。

§ 5.6 GSMBE 生长速率

除非生长温度很高,否则,MBE 和 GSMBE 的生长速率由质量输运所控制。当生长温度不是很高时,到达生长表面的 III 族原子的粘附系数为 1,因此,生长

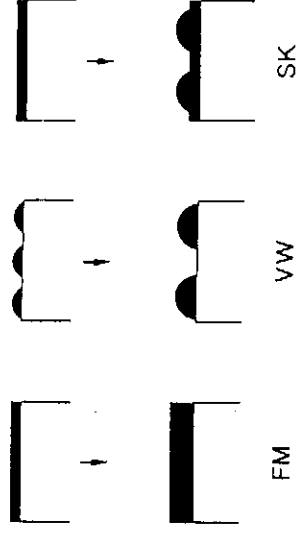


图 5.5.1 (a) FM 生长模式 (b) VW 生长模式 (c) SK 生长模式

速率由Ⅲ族原子到达生长表面的速率决定。由于Ⅴ族元素容易挥发,因此通常使Ⅴ族元素过量,这样,除了保持化学计量比所需的Ⅴ族元素外,多余的Ⅴ族元素将挥发离开生长表面。我们在进行 GSMBE 生长时,生长温度选择在Ⅲ族元素不明显蒸发离开生长表面的区间内,因此,生长速率完全由Ⅲ族元素的到达率所决定,而与生长温度无关。

生长速率是外延生长过程中一个非常重要的物理量,它决定了合金半导体材料的成份,并且与生长时间一起决定了外延层的厚度。因此,要准确控制合金成份和外延层的厚度,必须在生长前对生长速率进行准确的测定。

由于在外延层的生长过程中,反射高能电子衍射 RHEED 的强度会出现周期性的振荡(图 5.6.1),且振荡周期等于外延层生长一个分子单层(厚度为 $\frac{a_0}{2}$, 其中 a_0 为外延层的晶格常数)所需的时间^[45],因此,我们可以用反射高能电子衍射的强度振荡来测定外延层的生长速率。

我们用反射高能电子衍射强度振荡测量生长速率的装置示意图如图 5.6.2 所示。测量装置由信号选取筒、光电倍增器和记录

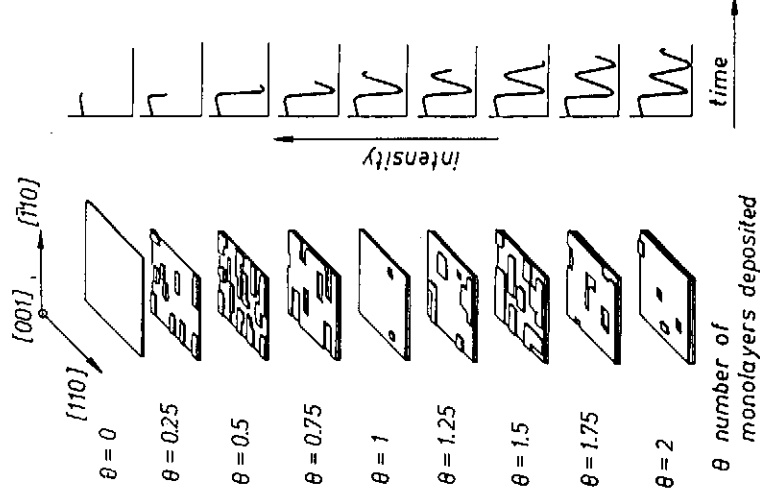


图 5.6.1 RHEED 强度振荡周期等于外延生长一个分子单层所需要的时间

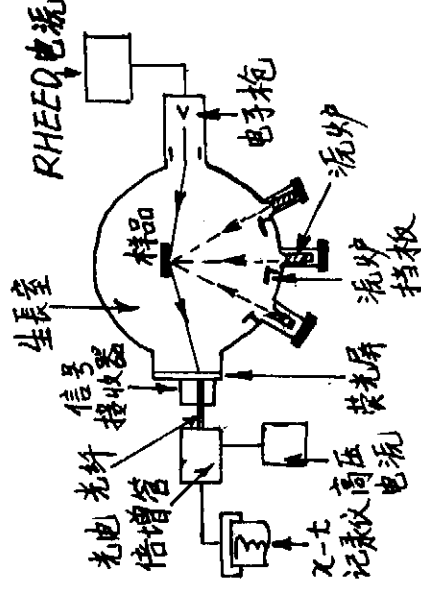


图 5.6.2 生长速率测量装置原理图

仪三部分组成。

InP 的生长速率用在衬底上生长 InP 来测量, GaAs 的生长速率用在 GaAs 衬底上生长 GaAs 来测量, AlAs 的生长速率用在 GaAs 衬底上生长 AlAs 或 Al-

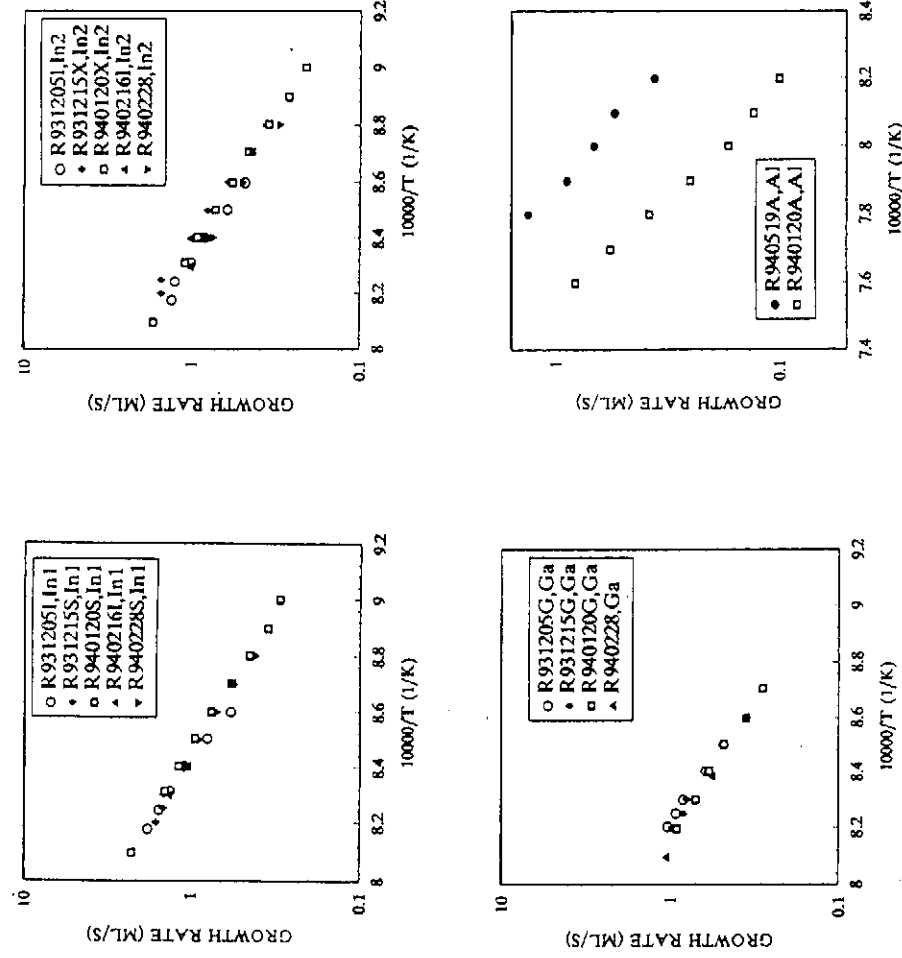


图 5.6.3 用 RHEED 测出的生长速率随束源炉温度变化的曲线
GaAs 来测量。图 5.6.3(a)、(b)、(c)、(d)分别给出了与各个束源炉相应的生长速率随束源炉温度的变化曲线。由这四个图可以看出,在半对数坐标系中,生长速率与束源炉温度倒数之间的关系基本上为一直线。图 5.6.4 给出了束源炉生长速率随使用时间的变化,由图可见,Al 束源炉的生长速率随着使用时间的增加而减少,但直线的斜率基本上保持不变。其它束源炉的生长速率随使用时间的变化规律与 Al 束源炉相同,因此,必须定期对各束源炉的生长速率进行校对。

束源炉重新充料后,必须对生长速率进行重新测量。一般而言,只要束源炉不更换,或者更换的新束源炉与原束源炉相同,则 $\lg R \sim \frac{10^4}{T}$ 曲线的斜率相同,其

中 R 为生长速率, T 为绝对温度。

§ 5.7 合金成份的控制方法

合金半导体材料的性质由合金成份决定, 因此, 我们生长合金半导体材料, 必须能够较准确地控制合金成份。合金 III-V 族化合物半导体材料可以分为两类, 一类只含有一种 V 族元素。另一类含有两种或两种以上的 V 族元素, 由于 III 族元素的粘附系数为 1, 因此, 只含有一种 V 族元素的合金成份较易控制。含有两种或两种以上 V 族元素的合金成份则较难控制, 原因是 V 族元素容易挥发, 粘附系数与温度有关, 且相互依赖。下面我们以 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 GSMBE 生长为例, 说明只含一种 V 族元素的化合物半导体材料的合金成份的控制方法。假设我们要求 $x=0.53$, 即要求 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 与 InP 衬底匹配。

组份 x 由 In 束流的到达率 $R(\text{In})$ 及 Ga 束流的到达率 $R(\text{Ga})$ 决定:

$$x = \frac{R(\text{In})}{R(\text{Ga}) + R(\text{In})} \quad (5-7-1)$$

假定我们要求 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率 $R(\text{In} + \text{Ga}) = \text{IML}/\text{S}$, 则根据 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 与 InP 的匹配条件及 (5-7-1) 式可得:

$$R(\text{In}) = 0.53 \text{ML}/\text{S}$$

$$R(\text{Ga}) = 0.47 \text{ML}/\text{S} \quad (5-7-2)$$

根据 (5-7-2) 式及用 RHEED 测得的生长速率随束源炉温度的变化曲线, 我们可以求出与 $R(\text{In}) = 0.53 \text{ML}/\text{S}$ 相对应的 In 束源炉的温度和与 $R(\text{Ga}) = 0.47 \text{ML}/\text{S}$ 对应的 Ga 束源炉的温度, 用此温度时行生长, 如果生长速率曲线准确, 且求得的束源炉温度准确, 我们就可以得到与 InP 衬底基本匹配的处延层。是否匹配可用双晶 X 射线衍射测量来验证。

如果经双晶 X 射线衍射测量, 用上述方法得到的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 处延层与 InP 衬底匹配得不够好, 我们就要根据测得的失配度重新对生长参数进行调节。一般只对一个束源炉的温度进行调节, 另一个束源炉的温度则保持不变。假设我们只

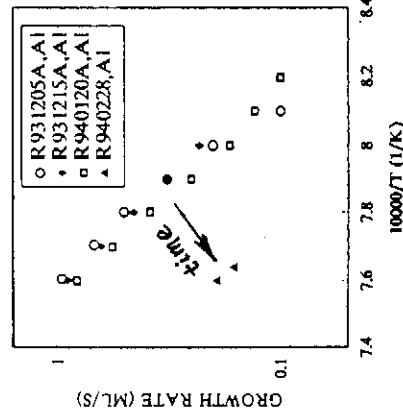


图 5.6.4 Al 束源炉生长速率随使用时间的变化

对 In 束源炉的温度进行调节。为了做到胸中有数,我们必须建立起失配度与束源炉温度变化之间的关系式。下面我们简单地给出该关系式的建立方法:

① 组份变化 Δx 与失配度 $\frac{\Delta a}{a_0}$ 之间的关系

定义, $\Delta a = a - a_0$, 其中 a 是外延层 $In_xGa_{1-x}As$ 的晶格常数, a_0 是 InP 衬底的晶格常数; 定义 $\Delta x = x - x_0$, 其中 $x_0 = 0.53$, 是 $In_xGa_{1-x}As$ 的晶格常数与 InP 衬底的晶格常数相等时的 In 组份。根据 *Vegard* 定律, $\frac{\Delta a}{a_0}$ 与 Δx 之间的关系为

$$\frac{\Delta a}{a_0} = 6.9 \Delta x \% \quad (5-7-3)$$

由 (5-7-3) 式可知当 $\Delta x = 0.1$ 时, $\frac{\Delta a}{a_0} = 6.9 \times 10^{-3}$; 当 $\Delta x = 0.01$ 时, $\frac{\Delta a}{a_0} = 6.9 \times 10^{-4}$; 当 $\Delta x = 0.001$ 时, $\frac{\Delta a}{a_0} = 6.9 \times 10^{-5}$ 。可见, 欲把 $\frac{\Delta a}{a_0}$ 控制在 10^{-4} 量级, Δx 不应超过 0.014 (当 $\Delta x = 0.014$ 时, $\frac{\Delta a}{a_0} = 1 \times 10^{-3}$)。

② 组份变化 Δx 与 In 的速率变化 $\Delta R(In)$ 之间的关系

In 组份的变化 Δx 是由 In 的速率的变化 $\Delta R(In)$ 决定的。根据 (5-7-1) 式, 我们有

$$\Delta x = \frac{R(Ga)\Delta R(In)}{[R(Ga) + R(In)]^2} \quad (5-7-4)$$

当 $R(Ga) = 0.47ML/S$, $R(In) = 0.53ML/S$ 时, 由 (5-7-4) 式得:

$$\Delta x = 0.47 \Delta R(In) \quad (5-7-5)$$

③ 速率变化 $\Delta R(In)$ 与 In 束源炉温度变化 ΔT 之间的关系

In 速率 $R(In)$ 的变化是由 In 束源炉的温度 T 的变化引起的。一般而言, 生长速率 $R(In)$ 与 T 之间的关系为:

$$\lg R(In) = k \cdot \frac{10^4}{T} + b \quad (5-7-6)$$

根据实验测得的速率曲线 (图 5.6.3) 可得 $k = -1.1094$, $b = 9.245$, 代入 (5-7-6) 可得

$$\lg R(In) = -1.1094 \times \frac{10^4}{T} + 9.245 \quad (5-7-7)$$

由 (5-7-6) 可得

$$\Delta R(In) = R(In) \left[-\frac{k \cdot 10^4}{T^2} \right] \cdot \Delta T \ln 10 \quad (5-7-8)$$

④ 温度变化 ΔT 所引起的失配度 $\frac{\Delta a}{a_0}$

由 (5-7-3)、(5-7-4)、(5-7-8) 三式可得:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = 6.9 \frac{R(Ga)}{[R(Ga) + R(In)]^2} \cdot R(In) \left[-\frac{k \cdot 10^4}{T^2} \right] \ln 10 \cdot \Delta T \% \quad (5-7-9)$$

(5-7-9) 式即为我们求得的失配度与束源炉温度变化之间的关系式。对图 5.

6.3 所示的速率曲线,在匹配点附近,我们有:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = (6.9) \cdot (0.47) \cdot (0.01) \Delta T \quad (5-7-10)$$

由 (5-7-10) 可知,当 $\Delta T = 1K$ 时, $\frac{\Delta a}{a_0} = 3.24 \times 10^{-4}$, 可见,在匹配点附近, In 束源炉的温度升高 $1^\circ C$, 失配度变化 3.24×10^{-4} 。因此,利用 (5-7-9) 式,根据双晶 X 射线衍射测得的失配度 $\frac{\Delta a}{a_0}$,即可对束源炉的温度进行微调,从而达到对失配度进行调整的目的。

§ 5.8 GSMBE 生长 InP/InP 及 In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP 特性

5.8.1 GSMBE InP 性质

我们用 GSMBE 方法,在掺 Fe 半绝缘 InP 衬底上生长了 $6\mu m$ 厚的 InP 外延层,用 In 在 $450^\circ C$ 下烧结 5 分钟作电极,用 Van der Pauw 法在室温 (300K) 和 77K 下对所生长的外延片进行了霍尔 (Hall) 测量。测量结果表明,非有意掺杂 InP 外延层显 N 型,77K 下背景载流子浓度为 $3.5 \times 10^{14} cm^{-3}$, 电子迁移率为 $6.1 \times 10^4 cm^2/V \cdot S$; 300K 时背景载流子浓度为 $8.4 \times 10^{14} cm^{-3}$, 电子迁移率为 $3.4 \times 10^3 cm^2/V \cdot S$ 。Hall 测量结果归纳在表 5.8.1 中。

表 5.8.1 GSMBE InP Hall 测量结果

材料	电子浓度 (cm^{-3})		电子迁移率 ($cm^2/V \cdot S$)		InP 外延层厚度 (μm)
	300K	77K	300K	77K	
InP	8.4×10^{14}	3.5×10^{14}	3,400	61,000	6

对所生长的 InP 外延片和所使用的半绝缘 (SI) InP 衬底分别进行了 DCXRD 测量,测量结果表明,外延层衍射峰相对于衬底衍射峰无明显展宽,说明外延层质量与衬底质量相当。

图 5.8.1 给出了 GSMBE InP 外延片在 10K 时的光致发光谱, 激发光源用 Ar^+ 激光器, 波长为 4880 Å, 激发功率为 5mW, 狭缝大小为 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 。由图 5.8.1 可以看到两个发光峰, 左边的主峰位于 1.416eV (8756 Å) 处, 它来源于束缚在中性施主 (用 D^0 表示) 上的激子 (用 X 表示) 发光, 即 D^0X 发光; 右边的发光强度很弱的峰位于 1.3836eV (8962 Å) 处, 其与主峰相距 32.6meV, 我们认为它来源于 DA 对发光, 即中性施主上的电子跃迁到中性受主上的空穴而产生的发光。主峰半高宽为 3.5meV。

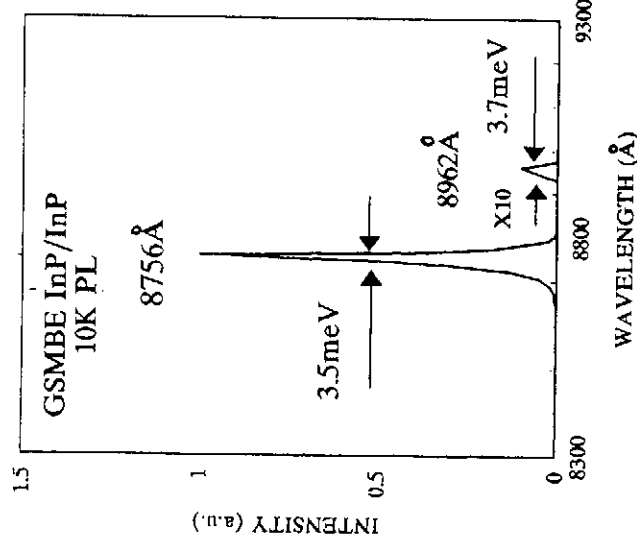


图 5.8.1 GSMBE InP 的 10K 光致发光谱

p 外延
10K) 和
意掺杂
浓度为 6.1
 $13.4 \times$

5.8.2 GSMBE $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 性质

取生长温度约为 500°C, 生长速率为 1ML/S ($2.93 \text{ Å}/\text{S}$), 生长了 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 样品 EL211。对 EL211 进行了 DCXRD、Hall 及 10K PL 测试。

图 5.8.2 给出了样品 EL211 的 (004) DCXRD 测试结果。由图可以看到两个很锐的衍射峰, 根据峰位及峰强度的相对大小可以判断出 SI InP 衬底衍射峰和 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 外延层衍射峰, 判断结果如图所示。所用 SI InP 衬底的 DCXRD 衍射峰的半高宽 (FWHM) 约为 20 弧秒。由图可得外

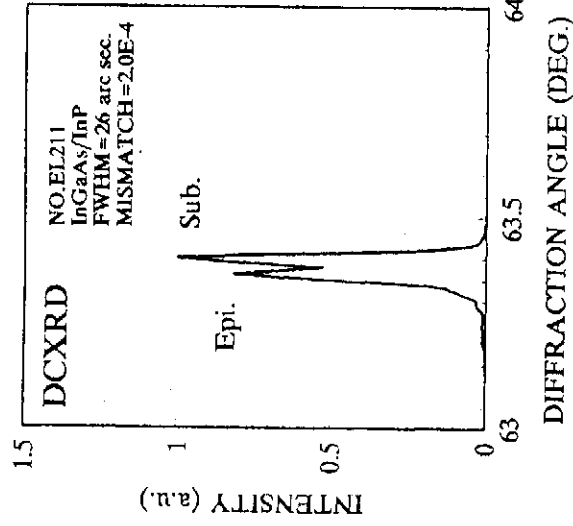


图 5.8.2 GSMBE $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 的 DCXRD 衍射图样

进行了
宽, 说

延层相对于衬底的垂直配度 $\frac{\Delta a_{\perp}}{a_s} = 2.0 \times 10^{-4}$, 外延层 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的 DCXRD 峰的 FWHM 为 26 弧秒。图

5.8.3 给出了样品 EL211 的 FWHM 及用其它方法生长的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的 FWHM^[46-54], 其中虚线表示 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的理论 FWHM^[55] 随 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 外延层厚度的变化关系。由图可见, EL211 样品的 FWHM 接近于相应厚度下的理论 FWHM 值, 这说明 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 具有很好的质量。

表 5.8.2 给出了用 Van der Pauw 法对样品 EL211 的 Hall 测量结果。在图 5.8.4 中, 给出了用各种方法生长的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 材料在 77K 时的迁移率^[56], 其中“×”表示

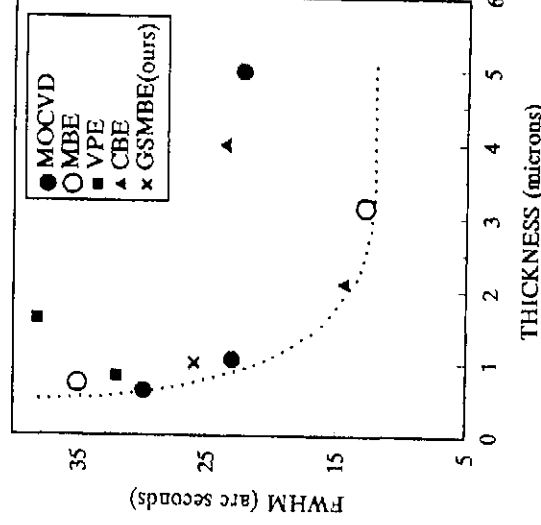


图 5.8.3 不同方法生长的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的 FWHM

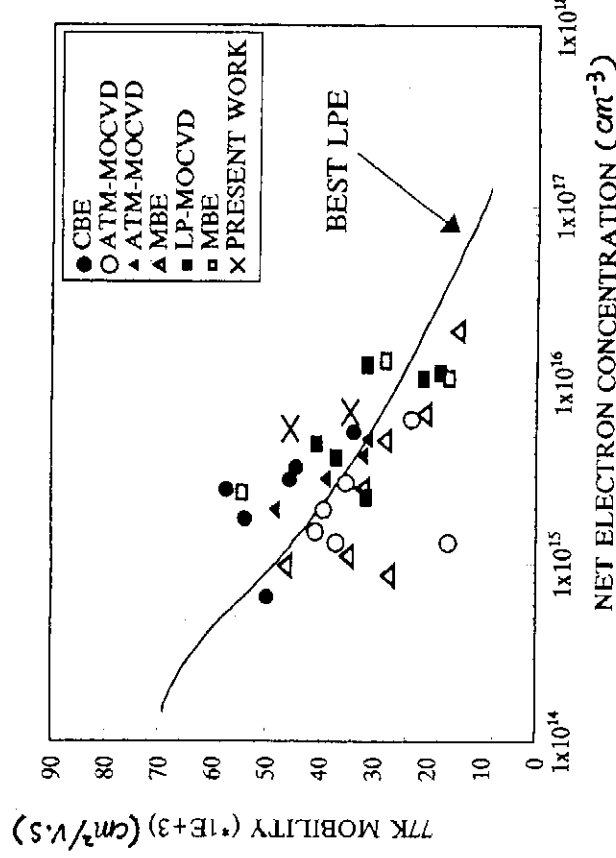


图 5.8.4 用各种方法生长的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 外延层的 77K Hall 测量结果比较。

我们 GSMBE 样品 EL211(表 5.8.2)和 EL156(见表 6.7.2)的测量结果。由图可见, 我们在国产 CBE 系统上用 GSMBE 方法生长的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 材料的

Hall 迁移率达到甚至超过了文献中所给出的别的作者的结果,表明材料的电学性能达到了国际水平。

表 5.8.2 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 样品 EL211 的 Hall 测量结果

No.	T(K)	Hall Factor	$n(\text{cm}^{-3})$	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
EL211	77	0.9431	5.5×10^{15}	45,613	2.49×10^{-2}
	300	0.9872	1.1×10^{16}	5,215	1.12×10^{-1}

图 5.8.5(a)和图 5.8.5(b)给出了样品 EL211 的变温光致发光谱(PL)测试结果,温度变化范围为 11K—90K,激发光源为 He—Ne(6328 Å)激光器。测量在样品上同一点进行,以消除样品上可能存在的不均匀性对测试结果的影响。在测量过程中,保持 He—Ne 激光器输出功率为 1mW 不变。由于所用 He—Ne 激光器的最大输出功率为 1mW,因此它不适合于对样品进行较高温度的 PL 谱测量。由图 5.8.5 可见,当温度升至 90K 时,样品的 PL 强度已经很弱。要对样品进行更高温度的测量,须用输出功率更大的激发光源。

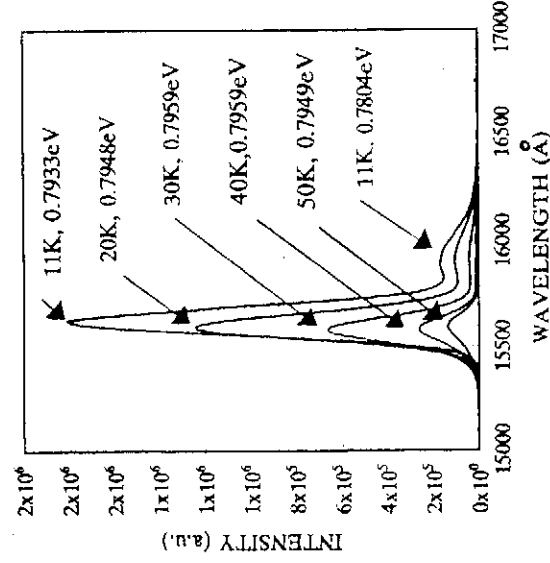
由图 5.8.5 可知:

(1)当温度在 11K 和 30K 之间

时,可以清楚地看到两个发光峰,一个在高能侧,一个在低能侧。当温度升高时,二峰强度均下降。当温度升至 50K 时,低能侧发光峰已非常弱。如进一步升高温度,低能侧峰消失。据此,可以指认低能侧峰为 DA 跃迁峰。由于在 11K 时,低能侧峰与高能侧峰相距 12.9meV,因此结合 GSMBE 系统特点及文献^[57],可指认该低能侧峰与碳(C)受主有关。

(2)当温度升高时,高能侧峰先

蓝移;当温度升至 40K 时,该峰开始红移。温度从 11K 升至 40K 时,高能侧峰蓝移量为 2.6meV。温度从 40K 升至



90K 时,高能侧峰红移量为 6.6meV。我们认为高能侧峰属 D^0X 发光峰,当温度从 11K 开始升高时,其谱峰蓝移与束缚激子的电离及背景施主杂质的电离有关。当温度从 40K 进一步升高时,高能侧峰开始红移的原因是由于材料的禁带宽度随着温度的升高而减小引起的。

(3) 温度升高,谱峰强度下降很快。这是由于随着温度的升高,非辐射复合速率增大的缘故。

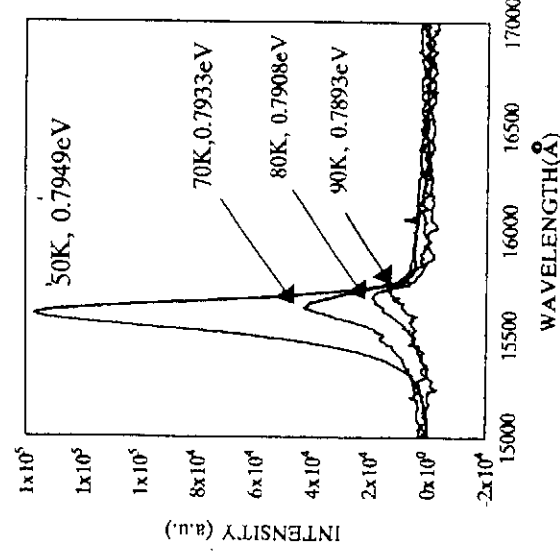
(4) 随着温度的升高,谱峰的位置和线型均发生变化。先是主峰右侧往左收缩,固定左侧不动;然后是主峰左侧向右收缩,右侧几乎固定不动。

(5) 随着温度的升高,谱峰的对称性变差,低温时,低能方向拖尾;高温时,高能方向拖尾。低能拖尾的原因是由于与杂质相关的跃迁;高能方向拖尾的原因是由于随着温度的升高,热电子数量增加的缘故。

§ 5.9 V / III 比对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 性质的影响

从我们掌握的资料来看,尚未见到系统研究 GSMBE 生长工艺条件对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 性质影响的报导。要生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱结构材料,必须首先生长好 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 异质结构材料。因此,我们首先系统地研究了 V / III 比和生长温度对 GSMBE $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 性质的影响。

为了研究 V / III 比对 GSMBE 生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 性能的影响,我们固定生长温度在约 500℃,并固定 In 束源炉及 Ga 束源炉温度不变,从而保证 (In+Ga) III 族源的束流强度不变,改变 AsH_3 流量以改变 V / III 比。V 族源 (AsH_3 、 PH_3) 裂解炉温度保持在 950℃。选取 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 的生长速率为 1ML/S, InP 的生长速率为 0.53ML/S, GaAs 的生长速率为 0.47ML/S, 这样可以使所有样品上的外延层 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 基本上与 InP 衬底匹配。首先生长 2000Å 的非有意掺杂 InP 缓冲层,然后在缓冲层上生长 1μm 厚的非有意掺杂 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 外延层。生长了五



(4) 随着温度的升高,谱峰的位置 EL211 的变温 (50K—90K) PL

置和线型均发生变化。先是主峰右

侧往左收缩,固定左侧不动;然后是主峰左侧向右收缩,右侧几乎固定不动。

(5) 随着温度的升高,谱峰的对称性变差,低温时,低能方向拖尾;高温时,高能方向拖尾。低能拖尾的原因是由于与杂质相关的跃迁;高能方向拖尾的原因是由于随着温度的升高,热电子数量增加的缘故。

§ 5.9 V / III 比对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 性质的影响

从我们掌握的资料来看,尚未见到系统研究 GSMBE 生长工艺条件对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 性质影响的报导。要生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱结构材料,必须首先生长好 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 异质结构材料。因此,我们首先系统地研究了 V / III 比和生长温度对 GSMBE $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 性质的影响。

为了研究 V / III 比对 GSMBE 生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 性能的影响,我们固定生长温度在约 500℃,并固定 In 束源炉及 Ga 束源炉温度不变,从而保证 (In+Ga) III 族源的束流强度不变,改变 AsH_3 流量以改变 V / III 比。V 族源 (AsH_3 、 PH_3) 裂解炉温度保持在 950℃。选取 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 的生长速率为 1ML/S, InP 的生长速率为 0.53ML/S, GaAs 的生长速率为 0.47ML/S, 这样可以使所有样品上的外延层 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 基本上与 InP 衬底匹配。首先生长 2000Å 的非有意掺杂 InP 缓冲层,然后在缓冲层上生长 1μm 厚的非有意掺杂 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 外延层。生长了五

个样品,其样品号及所用的 AsH_3 流量如表 5.9.1 所示。除了 AsH_3 流量不同因
而 V/III 比不同外,生长这五个样品时的其它条件均相同。

表 5.9.1 样品及相应的 AsH_3 流量

样品号	EL180	EL176	EL179	EL177	EL181
AsH_3 流量(sccm)	4	6	8	10	12

用低温(10K)光致发光谱研究了 V/III 比对所生长的五个样品的性能的影响,所用激发光源为 Ar^+ 激光器(4880 Å)。图 5.9.1(a)和图 5.9.1(b)给出了测试结果。由图可见,当 AsH_3 流量

为 4sccm(样品 EL180)和 6sccm(样品 EL176)时,所生长的样品的光致发光谱的半高宽的(FWHM)很大,而且其谱峰相应的能量远远低于 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的能量(约 0.80 eV),与 EL181 相比,EL180 的峰值能量低 59meV,EL176 的峰值能量低 50meV。根据文献^[57]中给出的与 As 空位 V_{AsH_3} 相关的发光峰位于 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 禁带宽度以下 55meV 处及 EL180、EL176 的谱峰特点,我们可以认为对 EL181 和 EL176 样品,与 As 空位 V_{AsH_3}

相关的发光起主导作用。这是由于生长 EL181 和 EL176 这两个样品时,所用的 AsH_3 流量太小,结果使样品中生成了很多 As 空位及与 As 空位有关的缺陷所致。

图 5.9.2 给出了由图 5.9.1 得到的光致发光谱的峰值能量随 AsH_3 流量的变化关系。由图可见,在其它条件不变的情况下,增大 AsH_3 流量,即增大 V/III 比,光致发光谱的峰值能量增大,越来越接近于 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 在 0K 时的禁带宽

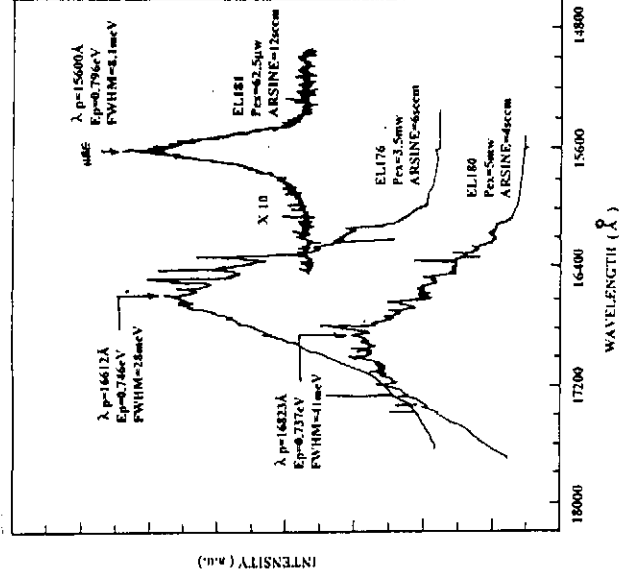


图 5.9.1(a) V/III 比对 10K 光致发光谱的影响

度($\sim 0.80\text{eV}$)数值。禁带宽度以下发光,一般由杂质和缺陷而引起,上述发光谱的峰值能量随着V/Ⅲ比的增大而增大的现象,表明增大V/Ⅲ比,有利于减少材料中的杂质和缺陷。

图 5.9.3 给出了不同样品光致发光谱的 FWHM 随 AsH_3 流量的变化。由图可见,随着 AsH_3 流量的增大,FWHM 很快减少;当 AsH_3 流量为 10sccm 时,FWHM 最小,为 7.4meV 。进一步增加 AsH_3 流量,FWHM 有升高的趋势。可见, AsH_3 流量不能太大,也不能太小,对给定的生长温度和生长速率,它有一个最佳范围。

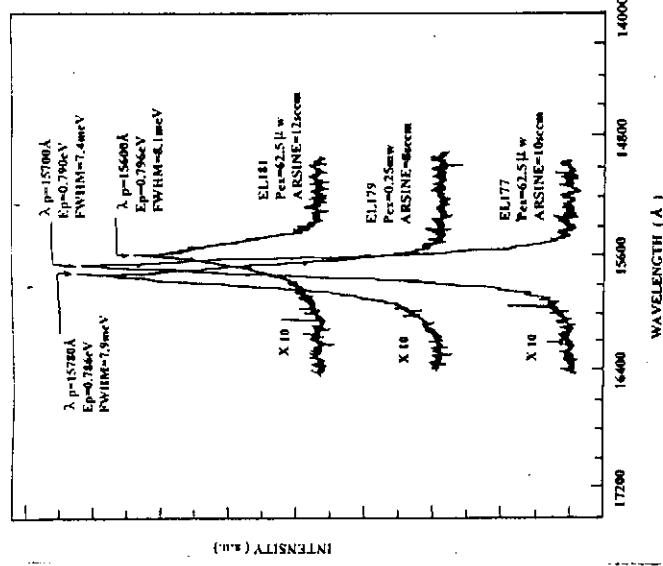


图 5.9.1(b) V / Ⅲ 比对 10K 光致发光谱的影响

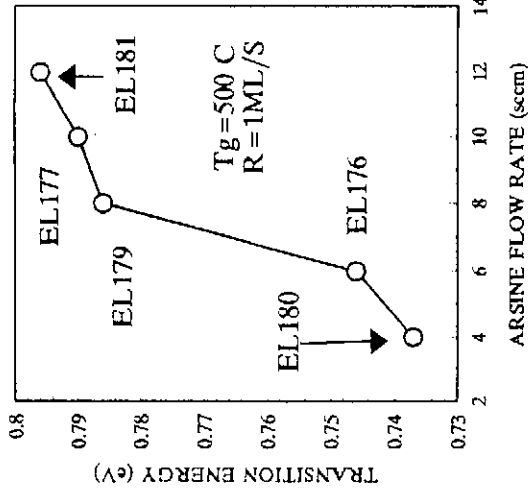


图 5.9.2 光致发光谱的峰值能量随 AsH_3 流量的变化

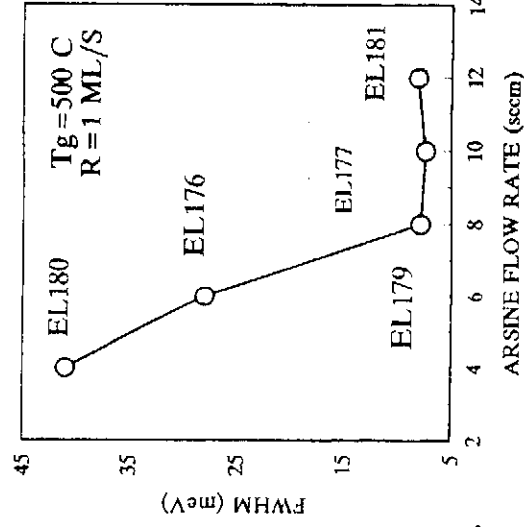


图 5.9.3 光致发光谱的 FWHM 随 AsH_3 流量的变化

AsH_3 流量太小将会在材料中引入 As 空位等缺陷; AsH_3 流量太大会影响Ⅲ族原

子在生长表面上迁移,生长室中真空度下降,这样也会在外延层中引入缺陷,根据图 5.9.3,我们可知 AsH_3 流量的最佳范围为 8—12sccm。

图 5.9.4 给出了五个不同样品的光致发光谱的峰值强度随 AsH_3 流量的变化关系。由图可见,随着 AsH_3 流量的增加,峰值强度先是增加,当流量增加到 10sccm 时,峰值强度达到最大值;进一步增加 AsH_3 流量,峰值强度开始下降。

根据 V/I 比系列实验,我们可以得到以下结论:当生长速度率为 1ML/S,生长温度为 500°C, V 族源裂解炉温度为 950°C 时, AsH_3 流量选择范围应为 8—12sccm,最佳 AsH_3 流量为 10sccm。

§ 5.10 生长温度对 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 性质的影响

为了研究生长温度对 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 性质的影响,我们保持除生长温度以外的其它生长条件相同,只改变生长温度。

在不同的生长温度下生长了五个样品,这五个样品的样品号及生长温度如表 5.10.1 所示。生长这五个样品时,所用的 AsH_3 流量均为 10sccm, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的生长速率为 1ML/S,选取 In 及 Ga 束源炉的温度,以使 InGaAs 与 InP 衬底匹配。

表 5.10.1 样品号及相应的生长温度

No.	EL189	EL190	EL211	EL191	EL212
T_c	449	481	497	515	536

图 5.10.1 给出了这五个样品的光谱。由图可见,每个样品的光致发光谱均有两个峰,一个在高能侧,强度较大(主峰);另一个在低能侧,强度较小。为了证实位于低能侧的发光峰是与杂质相关的发光峰,对样品 EL190 进行了变激发功率测试,图 5.10.2 给出了测试结果。由图 5.10.2 可见,随着激发功率的

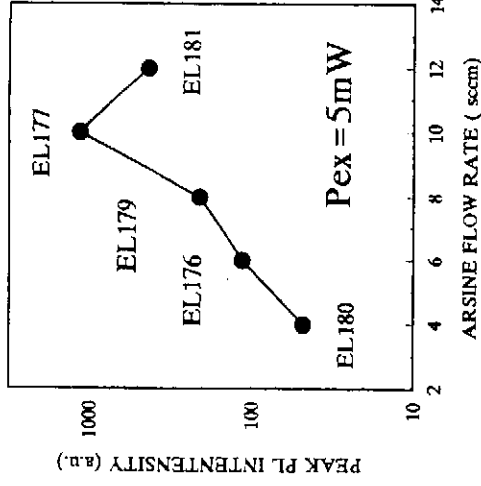


图 5.9.4 峰值强度随 AsH_3 流量的变化

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

增大,位于低能侧的发光峰的强度趋于饱和,据此可以推断出位于低能侧的发光峰是与杂质相关的非本征发光峰。当激发功率为 0.145mW 时,两峰分得较开,可以确定出两峰相距 12.5meV,这一结果与由样品 EL211 的 11K PL 谱所确定的值(图 5.8.5(a))基本一致,因此,我们可以认为位于低能侧的非本征峰与 C 污染有关。

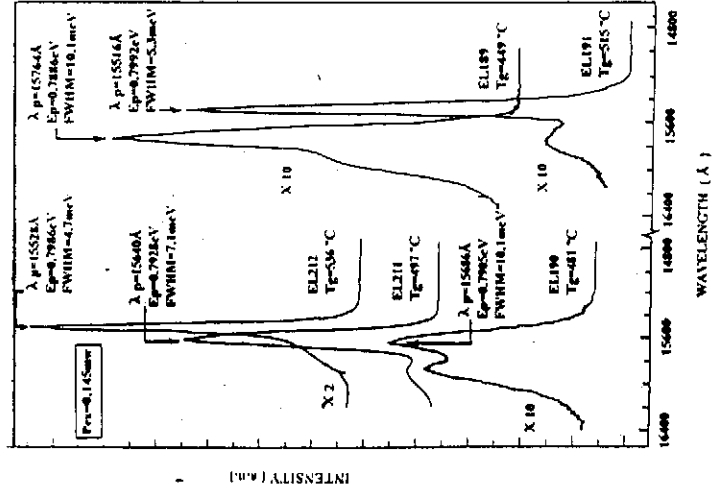


图 5.10.1 光致发光谱随生长温度的变化

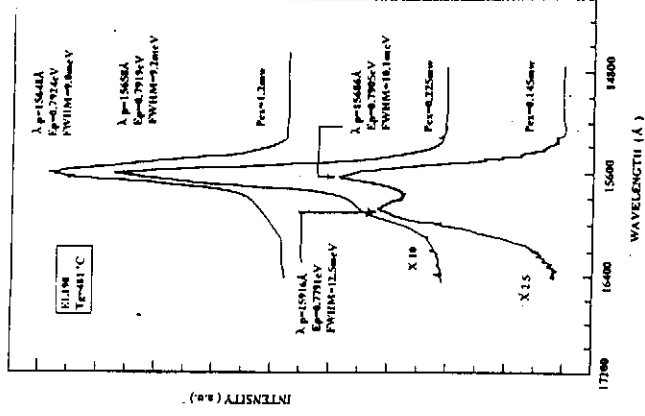


图 5.10.2 样品 EL190 的变激发功率光致发光谱

图 5.10.3 给出了所生长五个样品的光致发光光谱的主峰的峰值能量随生长温度的变化关系,由图可见,随着温度的升高,峰值能量增大,这表明高温生长有利于改善材料的性能。当生长温度为 515℃ 左右时,峰值能量最高。进一步升高生长温度,峰值能量有下降的趋势。

图 5.10.4 给出了五个样品的光致发光光谱的 FWHM 随生长温度的变化关系。由图可见,随着温度的升高,FWHM 减小。当生长温度升高到 536℃ (EL212) 时,FWHM 减小为 4.7meV。可见,高温生长有利于改善光致发光光谱的 FWHM。我们认为,高温生长之所以可以改善 FWHM,是由于高温下表面原子

的发光
粤较开,
所确定
:峰与 C

有充分的能量在表面迁移,从而改善了合金成份的均匀性,使得因合金成份不均匀所引起的光谱展宽变小。

图 5.10.5 给出了五个样品的光致发光光谱的峰值强度随生长温度的变化关系。由图可见,在所生长的五个样品中,497℃下所生长的样品(EL211)的光致发光光谱的峰值强度最大。

根据以上实验结果,我们可以得到以下结论:当生长速率为 1ML/S, V 族元素裂解炉温度为 950℃, AsH₃ 流量为 10sccm 时,生长温度选择范围应为 500℃左右,高温生长有利于改善光致发光光谱的半高宽。

考虑到生长室真空泵的抽取能力,生长室的真空度,两种 V 族元素(P 和 As)在 InGaAs/InP 界面切换快慢对界面的影响, InP 的生长温度等因素,我们在后面生长 InGaAs/InP 匹配及应变量子阱时,选取生长温度为 500℃, AsH₃ 流量为 8sccm,生长速率为 1ML/S。

功率

§ 5.11 GSMBE 生长 InGaAsP/InP 的初步研究

随生长
生长有
步升高

InGaAsP 四元化合物半导体材料是

光通信用长波长激光器及探测器的重要材料。其特点是晶格常数和禁带宽度可以独立地进行调节,因而给应用带来了很大的方便;由于外延层晶格常数的变化必然引起其应变状态的变化,因而外延层的应变和禁带宽度也可以独立地进行调节,这一优点是三元化合物半导体材料所没有的。但是 InGaAsP 材料的缺点是生长时成份难以控制。用 GSMBE 方法生长 InGaAsP 四元化合物半导体材料

变化关
536℃
光谱的
面原子

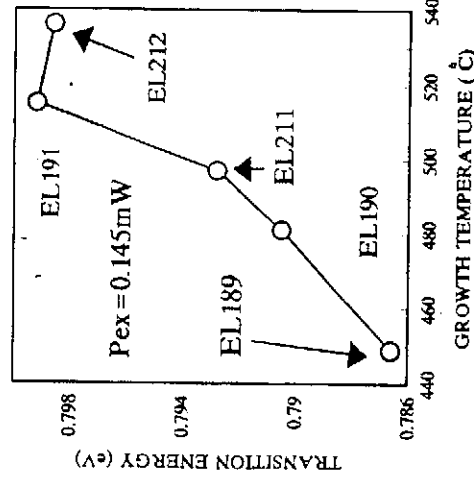


图 5.10.3 光致发光谱主峰的峰值能量随生长温度的变化

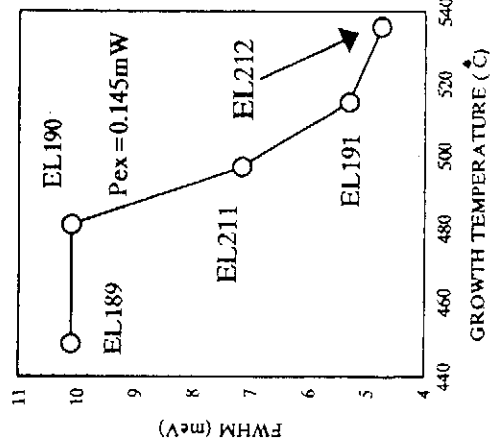


图 5.10.4 光致发光谱的 FWHM 随生长温度的变化

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

的主要难点在于控制化合物中的 P 组份。用 GSMBE 生长 InGaAsP, 在通常的生长温度下 (500°C 左右), In 和 Ga 的粘附系数近似为 1, 但 As 和 P 的粘附系数不但相差较大, 而且随生长温度, III 族元素情况等因素而变, 因而使得 P 的组份难以控制。

我们在不同的生长条件下, 生长了四个样品, 这四个样品的生长速率基本上均为 1ML/S, 厚度约为 6000 Å, 生长温度为 510°C, 气态源 AsH₃ 裂解炉温度为 1000°C。在生长这四个样品时, In 束源炉温度保持 911°C 不变。四个样品的生长条件示于表 5.11.1 中, 其中 F(AsH₃) 表示 AsH₃ 流量, F(PH₃) 表示 PH₃ 流量, T(Ga) 表示 Ga 束源炉的温度。

表 5.11.1 GSMBE InGaAsP 样品的生长条件及其 Auger 电子测试结果:

No.	F(AsH ₃) (sccm)	F(PH ₃) (sccm)	F(PH ₃ /AsH ₃)	T(Ga) (°C)	In	Ga	As	P
EL85	2.6	20.0	7.7	844	0.51	0.49	0.29	0.71
EL116	3.0	18.0	6.0	874	0.65	0.35	0.46	0.54
EL120	4.0	18.0	4.5	870	0.67	0.33	0.49	0.51
EL126	5.0	18.0	3.6	865	0.70	0.30	0.55	0.45

用 Ø550 型多功能俄歇谱仪对四个样品的组份进行了测试, 测试条件为: 电子枪电压为 5000V, 电子束流为 5μA。调制电压为 6V, 倍增器电压为 1250V, 剥蚀速率约为 200 Å/Min。

俄歇谱测出的结果列于表 5.11.1 中, 表中 In、Ga、As、P 分别代表用 Auger 谱仪测出的四个样品中的四种元素的固相组份。

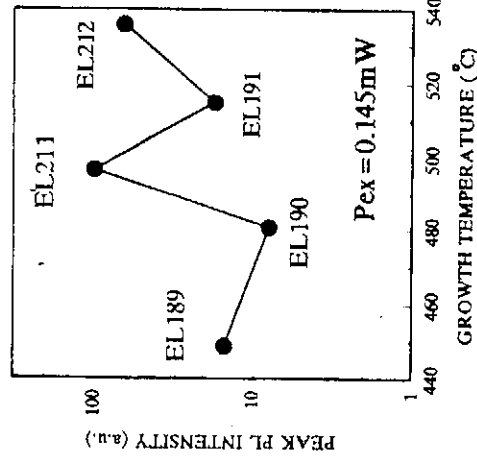


图 5.10.5 光致发光谱的峰值强度随生长温度的变化

图 5.11.1 层相对于为 129%。谱峰值波微弱的非图 5.11.1 少 As 多

图 5.11.1 EL120 In_{1-x}G 线。由同于 P 数较 A 的材料图可见



540

度随生

3 流量,

P
0.71
0.54
0.51
0.45

电子枪

剥蚀速

代表用

图 5.11.1 是样品 EL120 的 DCXRD 衍射图样,由该图可知 InGaAsP 外延层相对于 InP 衬底的垂直失配度为 $\Delta a_1/a_s = 1.3 \times 10^{-3}$,外延层衍射峰半高宽为 $129''$ 。图 5.11.2 是样品 EL120 的 10K 光致发光光谱,由该图可知,10K 时 PL 谱峰值波长为 $12280 \text{ \AA}$,半宽度为 11meV 。另外,在发光主峰的左侧(低能侧)有微弱的非本征发光峰存在。

图 5.11.3 是样品 EL120 的俄歇谱图,由图可见,样品的纵向均匀性较好。图 5.11.4 是 EL120 的 $dN/dE \sim E$ 曲线,由该图可知,与体内相比,样品表面 P 少 As 多,这与 P 的饱和蒸汽压较高相一致。图 5.11.5 是由表 5.11.1 得到的

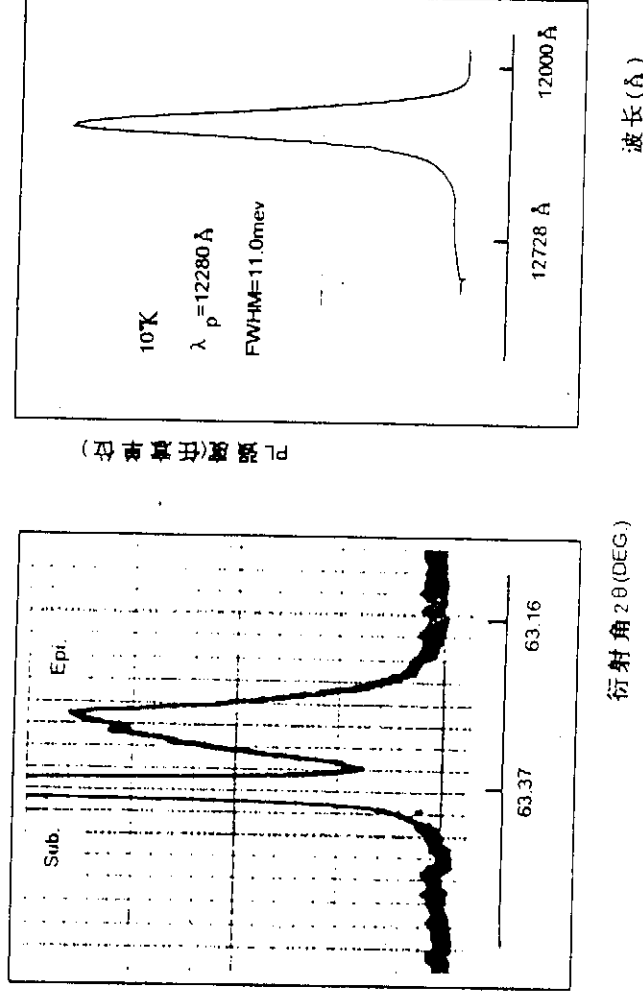


图 5.11.1 InGaAsP/InP 异质结构样品 EL120 的双晶 X 射线衍射摇摆曲线

图 5.11.2 InGaAsP 样品 EL120 在 10K 下的 PL 谱

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 中 P 的固相组份随气态源流量之比 $\text{F}(\text{PH}_3)/\text{F}(\text{AsH}_3)$ 的变化曲线。由表 5.11.1 及图 5.11.5 可知,在相同的生长温度下,P 的固相组份一般不同于 PH_3 在气相中的组份,这是因为 P 与 As 有不同的粘附系数且 P 的粘附系数较 As 小的缘故。在 MOCVD^[58] 及 MBE^[59]、GSMBE^[60] 生长的既含 As 又含 P 的材料中也观察到类似结果。

图 5.11.6 给出了我们得到的结果与其它研究者得到的结果^[61] 的比较,由图可见,我们得到的结果与 CGE 的 GSMBE 结果及 CENT 和 ATT 的 CBE 结果相近。

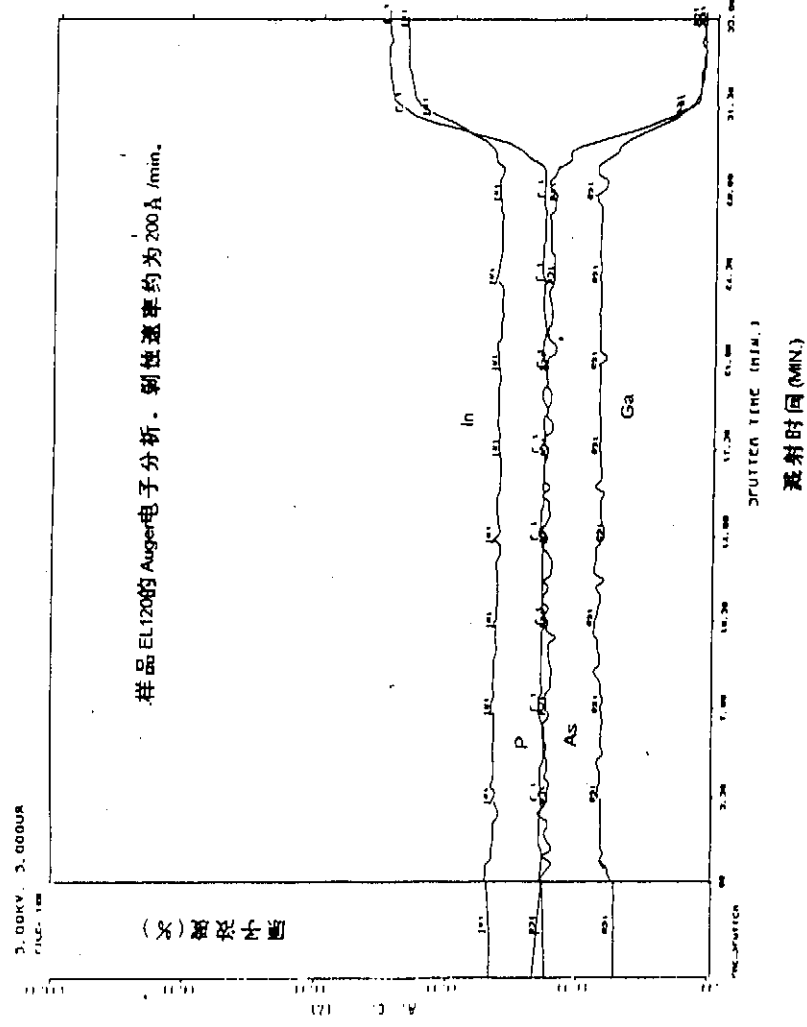


图 5.11.3 样品 EL120 的 Auger 电子分析

图 5.11.3
是溅射

图 5.11.3

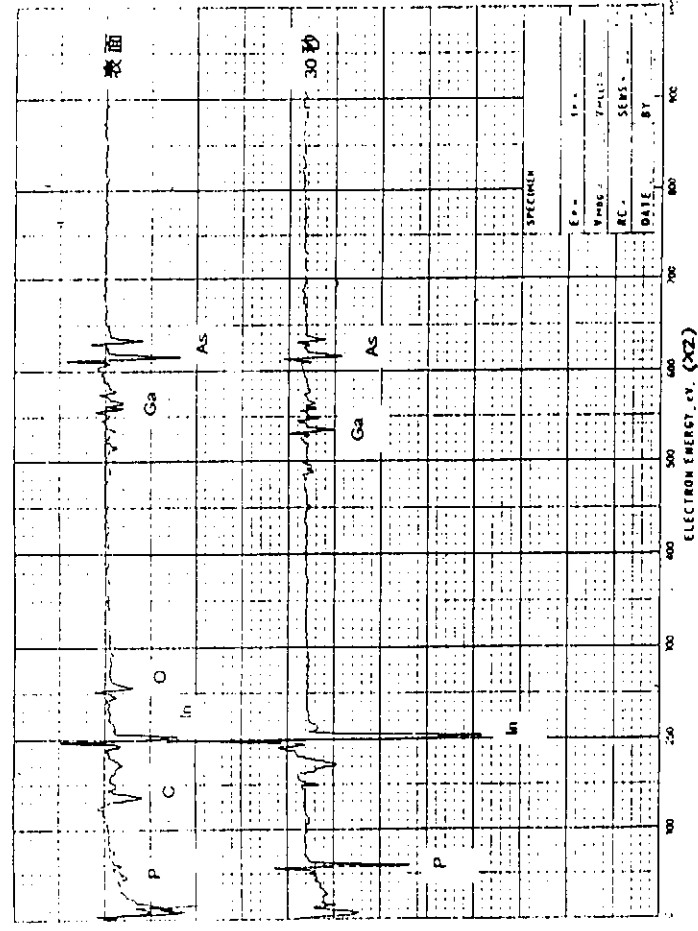


图 5.11.4 样品 EL120 的表面 Auger 电子分析。上图是表面的 Auger 电子能谱, 下图是溅射 30S 后的能谱

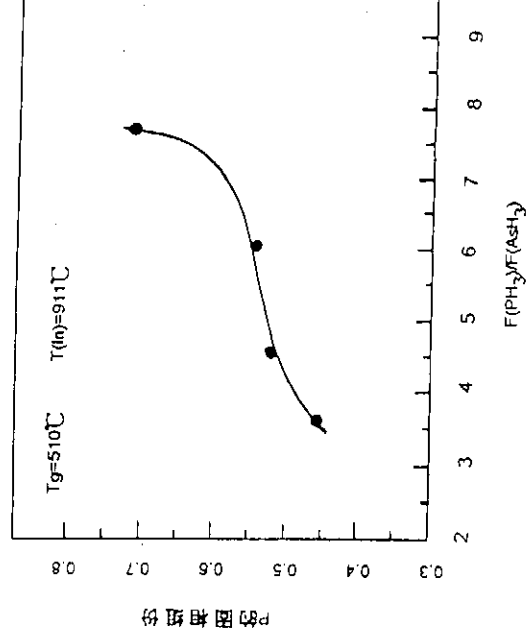


图 5.11.5 P 在 InGaAsP 中的固相组份随 PH_3 流量 $F(\text{PH}_3)$ 与 AsH_3 流量 $F(\text{AsH}_3)$ 之比的变化曲线

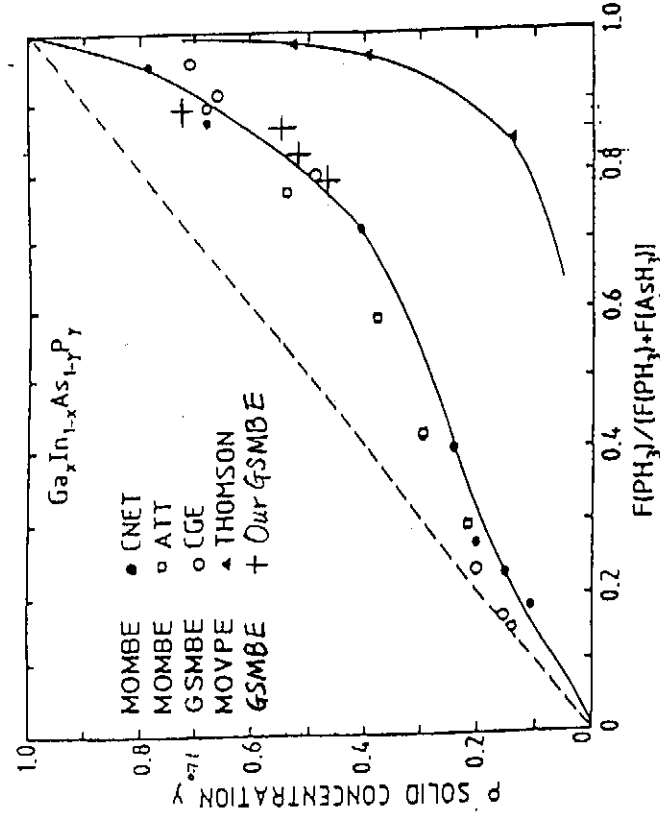


图 5.11.6 各种方法生长的 InGaAsP 中 P 的固相组份与 PH₃ 的气相组份之间的关系

§ 5.12 本章小结

本章研究了 InP/InP 、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{y_{1-y}}/\text{InP}$ 的 GSMBE 生长方法及影响生长质量的各种因素,给出了外延生长结果,并对结果进行了分析讨论。首次系统研究了生长温度及 V/III 比对 GSMBE 生长 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 质量的影响,生长出了达九十年代国际水平的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 异质结构材料。本章内容总结如下:

(1) 系统讨论了影响外延层生长质量的各种因素,这些因素包括生长温度, V/III 比,衬底的清洁处理等。给出了选取生长参数的一般原则,该原则对选取合适的生长参数以获得高质量的外延膜具有重要的指导意义。

(2) 给出了用 GSMBE 技术进行外延生长的一般方法,为 GSMBE 技术在我国的进一步发展提供了有价值的参考。

(3) 生长匹配 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 异质结构材料的难点之一是精确控制 In 组份。我们以 RHEED 测试的生长速率曲线为依据,首次从理论上建立了 In 束源炉温度变化与失配度变化之间的关系,以此关系为指导,生长出了失配度小于 10^{-3} 的异质结构材料。

(4) 首次系统地研究了生长温度对 GSMBE $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 性质的影响,得到以下结论:当生长速率为 $1\text{ML}/\text{S}$ 、 V 族氢化物物裂解炉温度为 950°C 、 AsH_3 流量为 10sccm 时,生长温度选择范围应为 500°C 左右;高温生长有利于改善光致发光谱的半高宽。

(5) 首次系统地研究了 V/III 比对 GSMBE $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 性质的影响,得到以下结论:当生长速率为 $1\text{ML}/\text{S}$,生长温度为 500°C 、 V 族氢化物物源裂解炉温度为 950°C 时, AsH_3 流量选择范围应为 $8\sim 12\text{sccm}$,最佳 AsH_3 流量为 10sccm 。

(6) 在国内首次用 GSMBE 方法生长出了高质量的达国际九十年代水平的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 异质结构材料,其垂直失配度为 2.0×10^{-4} ;当厚度为 $1\mu\text{m}$ 时双晶 x 射线衍射峰的半高宽为 26 弧秒,接近该厚度下的理论极限值; 77K 时非掺杂电子浓度为 $5.5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$,迁移率为 $45613\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$,该迁移率数值超过了文献中所给出的用各种方法生长的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 异质结构材料在相同非掺杂电子浓度下的迁移率。

(7) 用 GSMBE 方法生长的 InP/InP 材料的双晶 x 射线衍射峰相对于 InP 衬底衍射峰无明显展宽; 10K 光致发光谱峰值能量为 1.416eV ,谱峰半高宽为

3. 5meV。

(8)在国内首次用 GSMBE 方法对 InGaAsP/InP 四元化合物半导体材料的生长进行了研究,所得样品的垂直失配度为 1.3×10^{-3} , DCXRD 衍射峰半高宽为 129 弧秒; 10K PL 谱峰值波长为 12280 Å, 半高宽为 11. 0meV。用 Auger 谱测定了所生长的四个样品中 P 的固相组份与气相组份之间的关系,所得结果与文献中报导的结果基本一致。

参考文献

- [1] W. T. Tsang, *J. Cryst. Growth*, 105, 1—29(1990).
- [2] N. Carr, J. Thompson, A. K. Wood, R. M. Ash, D. J. Robbins, A. J. Moseley and T. Reid, *J. Cryst. Growth*, 124, 723—729(1992).
- [3] T. P. Pearsall, *GaInAsP Alloy Semiconductors* (John Wiley & Sons), 1982.
- [4] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.*, 12, 156(1968).
- [5] K. — H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A. V. Solomonov and G. F. Glinskii, M. Razeghi, *J. Appl. Phys.*, 54(8), 4543(1983).
- [6] H. Temkin, T. Tanbun — Ek, R. A. Logan, J. A. Lewis, and N. K. Dutta, *Appl. Phys. Lett.*, 56(13), 1222(1990).
- [7] F. J. Morris and H. Fukui, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 11, 506(1974).
- [8] A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 701(1981).
- [9] M. B. Panish, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2729(1980).
- [10] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 1234(1984).
- [11] W. T. Tsang, *J. Cryst. Growth*, 81, 261—269(1987).
- [12] M. P. Panish, *J. Cryst. Growth*, 81, 249—260(1987).
- [13] H. Asonen, K. Rakennus, K. Tappura, M. Hovinen and M. Pessa, *J. Cryst. Growth*, 105, 101—105(1990).
- [14] J. M. Kuo, Y. K. Chen, M. C. Wu, and M. A. Chin, *Appl. Phys. Lett.*, 59(22), 2781(1991).
- [15] J. Keskinen, H. Asonen, M. Hovinen, K. Tappura, J. Näppi and M. Pessa, *J. Vac. Sci Technol.*, B9(2), 239(1991).
- [16] V. Swaminathan and W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, 38(5), 347(1981).

- [17] W. T. Tsang and V. Swaminathan, *Appl. phys. Lett.*, 39(6), 486(1981).
- [18] B. J. Lee, Y. M. Houn, J. N. Miller and J. E. Turner, *J. Cryst. Growth*, 105, 168 (1990).
- [19] R. F. C. Farrow, *J. Phys. D.*, 7, L121(1974).
- [20] C. T. Foxon, J. A. Harvey and B. A. Joyce, *J. Phys. Chem. Solids*, 34(3), 1693 (1973).
- [21] M. B. Panish, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2729—2733(1980).
- [22] T. P. Pearsall, *GaInAsP Alloy Semiconductors*(John Wiley & Sons), P. 16, 1982.
- [23] R. F. C. Farrow, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 8, L87(1975).
- [24] T. P. Pearsall, *GaInAsP Alloy Semiconductors*(John Wiley & Sons), P. 89, 1982.
- [25] C. E. C. Wood, J. Woodcock, and J. J. Harris, *Gallium Arsenide and Related Compounds* 1978, Conf. Ser. no. 45, Institute of Physics, Bristol, 1979, P. 28—37.
- [26] T. Murotani, T. J. Shimano, and S. Mitsui, *J. Cryst. Growth*, 45, 302 — 308 (1978).
- [27] R. A. Stall, C. E. C. Wood, P. D. Kirchner, and L. F. Eastman, *Electron. Lett.*, 16, 171—172(1980).
- [28] G. W. Wicks, W. I. Wang, C. E. C. Wood, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.*, 52, 5792—5796(1981).
- [29] S. Chika, H. Kato, M. Nakayama and N. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25(9), 1441 — 1442(1986).
- [30] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.*, 39, 4032(1968).
- [31] E. A. Wood, *J. Appl. Phys.*, 35(4), 1306—1312(1964).
- [32] A. J. SpringThorpe, T. P. Humphreys, A. Majeed, W. T. Moore, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 2138(1989).
- [33] M. B. Panish, *J. Electrochem. Soc.*, *Solid—State Science and Technology*, 127(12), 2729—2733(1980).
- [34] H. Kunzel, A. Fisher, and K. Ploog, *Appl. Phys.*, 22, 23—30(1980).
- [35] P. D. Kirchner, J. M. Woodal, J. L. Freeouf, and G. D. Pettit, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 427—429(1981).
- [36] G. B. Stringfellow, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 665—677(1972).
- [37] R. H. Williams and I. T. McGovern, *Sur. Sci.*, 51, 14(1975).
- [38] G. J. Davies, R. Heckingbottom, H. Ohno, C. E. C. Wood, and A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.*, 37(3), 290(1980).

- [39] K. Y. Cheng, A. Y. Cho, W. R. Wanger, and W. A. Bonner, *J. Appl. Phys.*, 52 (2), 1015(1981). [60]
- [40] C. E. C. Wood, C. R. Stanley, and G. Wicks, *J. Appl. Phys.*, 54(4), 1868(1983).
- [41] J. S. Roberts, P. Dawson, and G. B. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, 38(11), 905(1981). [61]
- [42] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* 198, 205(1949).
- [43] M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 119, 277(1926).
- [44] I. N. Stranski and Von L. Krastanow, *Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.* — *Natur. Kl.* I b 146, 797(1939).
- [45] B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen, B. Boelger, *Surf. Sci.*, 168, 423(1986).
- [46] C. Ferrari, P. Franzosi, L. Gastaldi and F. Taiarol, *J. Appl. Phys.*, 63, 2628 (1988).
- [47] Y. Matsui, H. Hayashi, K. Kikushi, S. Igushi and K. Yoshida, *J. Vacuum Sci. Tech.* nol., B3, 528(1985).
- [48] S. J. Bass, S. J. Barnett, G. T. Brown, N. G. Chew, A. G. Cullis, A. D. Pitt and M. S. Skolnick, *J. Cryst. Growth*, 79, 378(1986).
- [49] I. C. Bassignana, C. J. Miner and N. Puetz, *J. Appl. Phys.*, 65(11), 4299 — 4301 (1989).
- [50] M. Razeghi, *The MOCVD Challenge*, Vol. 1 (Hilger, Britol, 1989).
- [51] A. T. Macrander and V. Swaminathan, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1248(1987).
- [52] W. T. Tsang, A. H. Dayem, T. H. Chiu, J. E. Cunningham, E. F. Shubert, J. A. Ditzenberger, J. Shan, J. L. Zyskind and N. Tabatabaie, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 170 (1986).
- [53] H. Asonen, K. Rakkennus, K. Tappura, M. Hovinen and M. Pessa, *J. Cryst. Growth*, 105, 101(1990).
- [54] J. F. Carlin, A. Rudra, R. Houdre, J. L. Staehli and M. Illegems, *J. Cryst. Growth*, 107, 1057 — 1059(1991).
- [55] M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons and M. J. Hill, *J. Cryst. Growth*, 68, 523(1984).
- [56] W. T. Tsang, *J. Cryst. Growth*, 105, 1 — 29(1990).
- [57] K. — H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A. V. Solomonov, G. F. Glin-ski and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.*, 54(8), 4543 — 4552(1983).
- [58] E. T. J. M. Smeets, *J. Cryst. Growth*, 82, 385(1987).
- [59] T. Nomura, H. Ogasawara, M. Miyao, and M. Hagino, *J. Cryst. Growth*, 111, 61

Phys., 52

1983).

1981).

1949).

natur. Kl.

rsen, B.

3, 2628

ci. Tech-

and M.

1-4301

87).

t, J. A.

49, 170

growth,

growth,

84).

r. Glin-

11, 61

(1991).

[60] H. Q. Hou, B. W. Linag, M. C. Ho, T. P. Chin and C. W. Tu, *J. Vac. Sci. Technol.*, B10(2), 953(1992).

[61] J. L. Benchimol, G. LeRoux, H. Thibierge, C. Daguet, F. Alexandre, and F. Brillouet, *J. Cryst. Growth*, 107, 978(1991).

第六章 InGaAs/InP 匹配量子阱材料的 GSMBE 生长及特性研究

目 录

§ 6.1 引言	(139)
§ 6.2 界面结构的理论描述	(140)
§ 6.3 界面粗糙和展宽的原因	(141)
§ 6.4 影响 GSMBE 生长 InGaAs/InP 量子阱材料界面质量的两个 效应	(142)
§ 6.5 In _{0.53} Ga _{0.47} As/InP 量子阱界面原子排列情况分析	(146)
§ 6.6 不对称切换方法	(150)
§ 6.7 匹配 In _{0.53} Ga _{0.47} As/InP 单量子阱材料的 GSMBE 生长及特性 分析	(152)
§ 6.8 In _{0.53} Ga _{0.47} As/InP 多量子阱超晶格材料的 GSMBE 生长及特性 分析	(163)
§ 6.9 本章小结	(169)
参考文献	(170)

§ 6.1 引言

我们在上一章,即第五章中,研究了 InP/InP 、 $InGaAs/InP$ 及 $InGaAsP/InP$ 异质结构材料的 $GSMBE$ 生长方法,并对所生长的材料的性能进行了分析,重点研究了生长温度及通向生长室中的 AsH_3 流量对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 体材料的光学特性的影响,找到了这些生长参数对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 体材料特性影响的规律,所得到的结果对选择最佳的生长条件具有重要的指导意义。在本章中,我们将在第五章研究结果的基础上,对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱结构材料的 $GSMBE$ 生长方法及所生长材料的特性进行研究。生长出高质量的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱材料,不仅具有重要的实际意义和理论意义,而且是我们下一章研究 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 应变量子阱超晶格材料的 $GSMBE$ 生长及特性的基础。

$In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱结构材料是一种非常重要的材料,利用此材料可以制备一系列光电子器件,如调制器^[1-3]、探测器^[4-6]、光波导及激光器^[9,10]等,这些光电子器件的工作波长范围为 $1.3 \sim 1.55 \mu m$ 。又由于 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 具有高的电子迁移率,因而这种材料也适合于制作高速微电子器件^[11,12]。

自从 1983 年 M. Razeghi^[13] 用 LP-MOCVD 方法首次生长了 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱材料以来,人们用各种方法对这种材料系统的生长进行了研究,包括 LP-MOCVD^[14]、氢化物 VPE^[15]、氯化物 VPE^[16]、MBE^[17]、AP-MOCVD^[18-20]、 $GSMBE$ ^[21,22]、CBE^[23] 等方法,所生长出的量子阱结构材料的质量得到不断的改善。Bell 实验室的 W. T. Tsang 率先用 CBE 方法生长出了高质量的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 异质结构材料和匹配量子阱材料,到目前为止,世界上为数不多的研究小组达到了他的研究水平^[24-26]。

我们在第二章中已经指出, $In_xGa_{1-x}As$ 可以匹配地生长在 InP 衬底上,也可以正负失配地生长在 InP 衬底上,因此,生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱结构材料的第一个难点便是精确控制组份,以达匹配要求。又由于 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 系统含有两种 V 族元素,因此生长的第二个难点便是选择合适的切换时序以保证量子阱界面的组份突变性。另外, $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱结构材料系统的阱层是三元合金半导体材料 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$,这一点不同于 $AlGaAs/GaAs$ 材料的系统,因此控制阱层中的合金组份的均匀性是生长好 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱结构材料的第三个难点。此外,其它因素,如 In 原子的解吸和偏析、互扩散等也会使所生长的量子阱结构材料质量劣化。在所有难点当中,选择合适的切换

时序,以保证量子阱的界面质量,是最大的难点。

人们对 MOCVD 生长 $In_xGa_{1-x}As/InP$ 量子阱材料的切换时序时行了很多研究^[25-27],却未见对 GSMBE 生长该种材料的切换时序进行研究的报导。在本章中,我们对 GSMBE 的生长过程进行了详细的分析,明确提出了非对称切换时序,用该时序生长出了达到九十年代国际水平的匹配 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱材料。

§ 6.2 界面结构的理论描述^[28]

对很多器件(如高迁移率调制掺杂结构和量子阱光电子器件)和物理研究(如电子/空穴迁移率、激子复合能量等),界面的详细结构具有极大的重要性。而且,我们在本章引言中指出,生长好 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱结构材料的关键是控制量子阱界面的质量。因此,在本节中我们将描述量子阱界面的结构。

首先区分两种结构的界面,即相同结构界面和非相同结构界面。所谓相同结构界面是指形成界面的两种异质半导体材料具有相同的晶体结构,即界面两侧的半导体材料的晶胞具有相同的对称性,唯一的差别是界面两侧的材料具有不同的原子种类。所谓非相同结构界面,是指形成界面的两种异质半导体材料具有不同的晶体结构,即界面两侧的半导体的晶胞具有不同的对称性。几乎所有的 III—V 族结构材料、I—VI 以及 GeSi/Si 等异质结构材料所形成的界面属于相同结构界面,因此相同结构界面是一种重要的半导体异质结构材料所形成的界面。我们本章讨论的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 界面也属相同结构界面。我们在下面主要讨论相同结构界面的描述方法。

其次阐述理想界面的概念。在半导体材料 A 的表面上生长半导体材料 B,半导体材料 A 和 B 之间就会形成一个界面。在理想情况下,该界面是一个很大的平面,该平面的厚度为零,平面以下是 100% 的 A 材料,平面以上是 100% 的 B 材料。

最后给出实际界面的理论描述。实际的界面通常具有很复杂的结构,是非理想界面。与理想界面相比,实际界面通常有两点与理想界面不同,一是实际界面不平整,不是一个大平面,即实际界面具有一定的粗糙度;二是实际界面具有一定的厚度。具有一定厚度的界面称为界面层。在界面层中,材料即不是 100% 的

A 材料,也用两个粗糙度函数展宽,称为粗糙度函数。边界以下可以定义 0 是 A 材料面也可以定义界面位置 z_0 。粗糙度函数界面坐标数 $[z_i - z_0]$ 我们就可以

§ 6.3 由度函数言,这是理想

A 材料,也不是 100% 的 B 材料。

用两个函数描述实际的界面结构,一个用来描述界面的粗糙度,称为界面的粗糙度函数;一个用来描述在垂直于界面方向上化学成份的变化,即描述界面的展宽,称为界面展宽函数。用图 6.2.1 所示的实际界面模型来说明实际界面的粗糙度和展宽函数。图 6.2.1 中给出了 A 材料的边界,所谓 A 材料的边界是指边界以下 100% 的 A 材料,边界之上则不是 100% 的 A 材料。用同样的方法也可以定义 B 材料的边界。A 材料边界和 B 材料边界之间的区域即为界面层。 $z=0$ 是 A 材料的平均边界位置,即 A 材料的平均界面是 xoy 平面(A 材料的边界面也可以看成是 A 材料与界面层之间的界面)。在给定点 (x_i, y_i) , A 材料实际边界位置 z_0 相对于平均边界位置 $z=0$ 的偏离用函数 $f(x, y)$ 来描写,称为界面粗糙度函数,其在 (x_i, y_i) 点的值为 $f(x_i, y_i)$ 。界面展宽函数 $g(z)$ 定义为:相对于边界面坐标 (x_i, y_i, z_0) , 组份在垂直方向上的变化。因此,点 (x_i, y_i, z_i) 处的组份由函数 $[z_i - f(x_i, y_i)]$, 即 $g[z_i - z_0]$ 给出。如果两个函数 $f(x, y)$ 和 $g(z)$ 都知道,则我们就可以准确地描述一个界面。

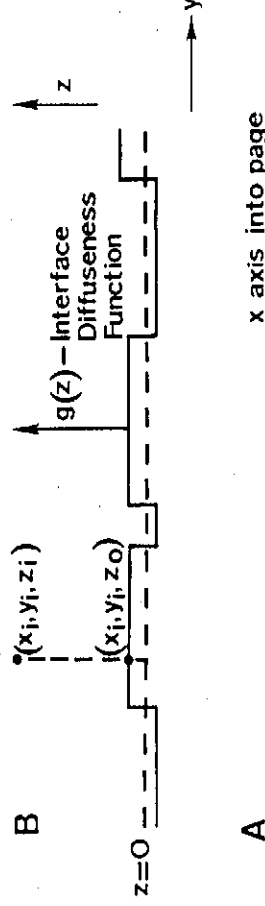


图 6.2.1 实际界面模型

§ 6.3 界面粗糙和展宽的原因

由上节讨论可知,实际界面总是偏离理想界面。对理想界面而言,界面粗糙度函数 $f(x, y)$ 及界面展宽函数 $g(z)$ 均等于零,而对于一个实际的界面,一般而言,这两个函数均不为零。我们生长量子阱结构材料,总希望量子阱的两个界面是理想界面。因此,有必要讨论实际界面偏离理想界面的原因。

三维岛状生长是界面粗糙不平的原因。我们在第五章中指出,异质结构材料

外延有三种生长模式,即二维平面生长模式(Frank — Vander Merwe 模式)、先二维平面生长然后三维岛状生长的 Stranski — Krastinov 生长模式和 Vollmer — Weber 三维岛状生长模式。要获得平整的界面,二维平面生长是必要的生长条件,因此,低温生长有利于获得平整的界面。如果生长模式是三维岛状生长模式,增加外延层的厚度也有利于改善表面平整度,这是由于单个成核中心聚集到一块,使得外延层的进一步生长实际上属同质外延,因此,使界面平整化。

要得到完整性高,绝对平整突变的理想界面,生长整数层的外延层材料是必要的。在化合物半导体材料的生长过程中,在每个生长界面处间断生长,对界面具有非常明显的平滑作用,因为在生长间断期间,位于表面上的生长岛上的原子有充分的时间向谷处迁移,结果使生长表面变得平整。

一般认为实际界面宽而偏离理想界面是由下列原因引起的:

① 生长室中源的切换条件偏离理想切换条件;② 在较高生长温度下界面两侧材料的相互扩散;③ 界面置换反应以改善局部电中性条件。考虑到原因②,低温生长有利于获得突变界面。

源切换条件对理想切换条件的偏离对界面突变性有极其重要的影响。所谓理想的切换条件是指:① 打开源和关闭源所需的时间为零;② 源的强度(在 GSMBE、MBE 中指固态源炉温度)不受源打开和关闭的影响;③ 抽走生长室中残余源的时间为零。而实际生长系统的源切换条件总是偏离理想切换条件。传统 MBE 使用全固态源,使用源炉挡板可迅速切断和打开分子束,因此,利用传统 MBE 生长异质结构材料可获得最突变的界面。然而,即使使用传统 MBE,由于以下两个原因,也可能使异质结构材料的界面展宽:一个是挡板有一定的开关速度,即挡板的开关需要一定的时间;另一个是挡板打开或关闭时,源炉周围的温度要重新分布从而引起源炉温度的变化(如果挡板距离源炉尽可能地远,这种效应可以减小)。利用气态源进行生长,如 MOCVD、GSMBE、CBE 等,切换条件通常也偏离理想条件。对于给定的生长系统,对切换过程进行研究,以找出最佳切换条件,对改善异质结构材料界面的质量非常重要。

§ 6.4 影响 GSMBE 生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱材料界面质量的两个效应

在 § 6.3 节中,我们指出实际生长系统中源切换条件对理想切换条件的偏离是影响异质结构界面质量的重要因素,而且指出当源是气态源时,这种影响特别重要。在我们的 GSMBE 系统中,V 族源 As 和 P 是气态源。下面我们就从一

式)、先二
llmer -
1生长条
长模式,
集到一

料是必
对界面
的原子

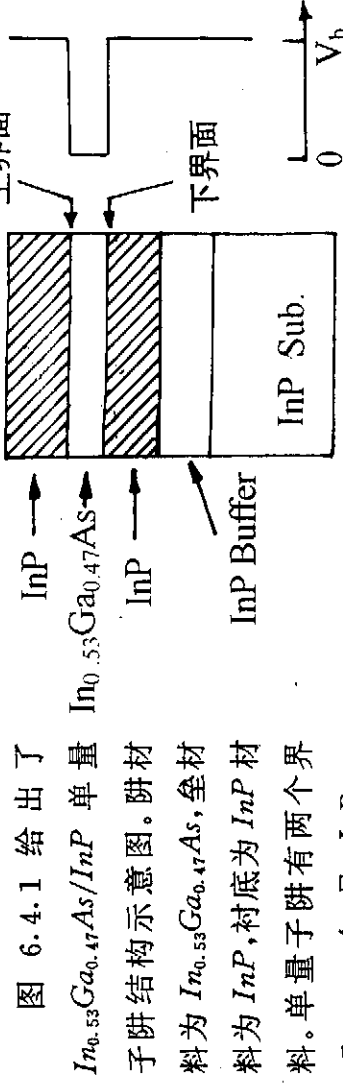
界面两
②,低

向。所谓
度(在
长室中
。传统
用传统
由于以
开关速
围的温
这种效
条件通
最佳切

个效应

的偏
影响特
人对一

个典型生长时序的分析入手,指出用GSMBE方法生长 $InGaAs/InP$ 量子阱结构材料时影响量子阱界面质量的两个效应,一个是V族源的记忆效应,一个是V族源的相互置换效应。



面, 一个是 InP -

图 6.4.1 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 界面称为

下界面;另一个是 $In_{0.53}Ga_{0.47}As - InP$ 界面,称为上界面。下界面是在 InP 表面上生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 三元合金材料形成的,上界面是在 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 合金材料表面上生长二元化合物半导体材料 InP 形成的。可见,从生长的角度来看,两个界面的形成过程是不对称的。另外,单量子阱结构也有两个垒,下面的 InP 垒称为下 InP 垒,上面的 InP 垒称为上 InP 垒。

图 6.4.2 是用 GSMBE 方法生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 单量子阱结构(图 6.4.1)的过程中所用到的一个典型切换时序。由该时序可知,生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 单量子阱的过程是这样的:在去除表面氧化膜的 InP 衬底上,先生长一层 InP 缓冲层,然后生长下 InP 垒。生长完下 InP 垒后,关 In 源,间断生长 T_1 秒;然后通 AsH_3 T_2 秒; T_2 秒内,生长室中既通 AsH_3 又通 PH_3 ;关 PH_3 ; T_3 秒后,同时打开 In 束源炉挡板和 Ga 束源炉挡板开始生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 。到此,完成了下界面切换过程。生长完阱层后,开始进行上界面处的切换过程。首先关 In 和 Ga 束源炉挡板,停止阱层的生长;间断生长 T_4 秒后,通 PH_3 T_5 秒,在 T_5 秒时间内,生长室中既通 AsH_3 又通 PH_3 ;关 AsH_3 , T_6 秒后,打开 InP 束源炉挡板,开始生长上 InP 垒。至此,完成了上界面的切换过程。

从上面的生长过程中,我们可以看出,完成下界面处 V 族源的切换($PH_3 \rightarrow AsH_3$),涉及到三个时间常数 T_1 , T_2 和 T_3 ;完成上界面处 V 族源的切换($AsH_3 \rightarrow PH_3$)同样涉及到三个时间常数 T_4 , T_5 和 T_6 。下界面处间断生长时间为 $(T_1 + T_2 + T_3)$ 秒,上界面处间断生长时间为 $(T_4 + T_5 + T_6)$ 秒。下面我们分析讨论这六个时间常数的作用及其在相应时间内表面所发生的现象。

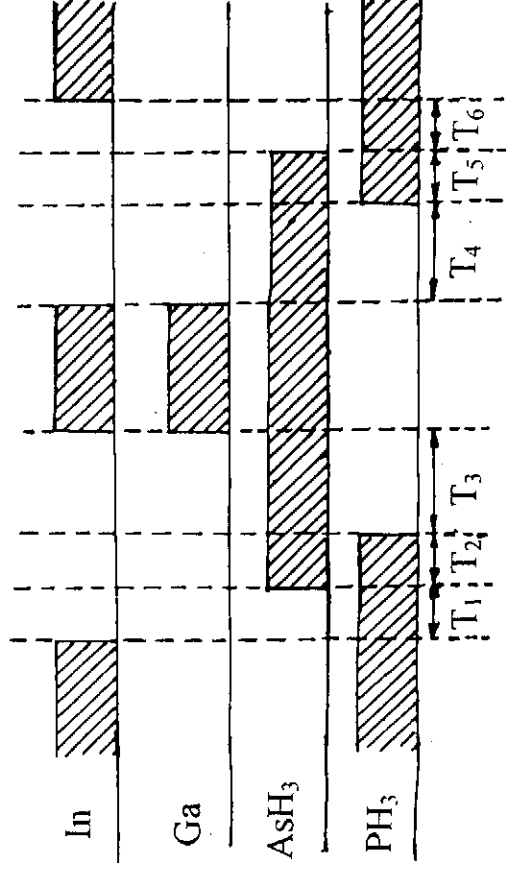


图 6.4.2 一个典型的切换时序

我们首先讨论下界面处的切换过程。生长完下 InP 垒后, 间断生长 T_1 秒, 在 T_1 秒时间内, InP 表面仍有 P_2 保护, 因而 InP 表面不会因高温出现非共同蒸发而使表面质量劣化, 相反, 在 T_1 秒内, InP 表面上的原子有足够时间和能量在生长表面上迁移, 以寻找最合适的晶格位置, 从而使表面平整化。可见, T_1 对生长表面(从而对界面)具有平滑作用。但是时间不能太长, 否则表面 In 原子会有明显数量的蒸发, 这也会使 InP 表面质量劣化。

间断生长 T_1 秒后, 将 As_2 引入生长室, 此时 InP 表面暴露在 $(P_2 + As_2)$ 束流下。 T_2 时间内特点是生长室中既通 P_2 , 又通 As_2 , 因而将 T_2 称为混合时间。混合的好处是生长表面始终有 V 族源保护。如果混合时间 $T_2 = 0$, 则在关 PH_3 通 AsH_3 的过程中, InP 表面会有一段时无 V 族源保护, 如果生长温度较高, 则 InP 表面会很快劣化。但在 T_2 时间内, 由于 InP 表面会与 As_2 发生相互作用, 而且由于 As_2 的粘附系数和结合系数远大于 P_2 , 因而 InP 表面会有一部分 P 原子被 As 原子取代, 在 InP 表面生成 $InAsP$ 。 As 原子取代 InP 表面 P 原子反应称为 As 对 P 的置换反应, 用下面的反应式表示:



该反应进行的快慢和程度与到达 InP 表面的 As_2 和 P_2 的相对数量、生长温度及混合时间 T_2 长短有关。该置换反应的发生使得 InP 表层成为 $InAsP$, 从而使

下界面偏混合
因是生长
 $In_{0.53}Ga_{0.47}$
所以
是, 在 T_3
置换反应
从而使
对 T_3 的
计, 在 T_3
很大, 选
上所发生
的接触反
从上
三个时间
应, 它发
长过程
素主要
我们
长完 In
护, 因此
合金, 与
改善上
($P_2 +$
应, 表面
系数远
应时间
面生成
生长上
长 InP
 $InAsP$

下界面偏离理想界面。

混合 T_2 秒后, 关闭 PH_3 源, 但此时不能立即开始生长阱层 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$, 原因是生长室中仍有足够的 P_2 , 如果立即开始生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$, 则阱层就会成为 $In_{0.53}Ga_{0.47}AsP$ 而不是 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 。这就是 P_2 的记忆效应的影响。

所以, 关闭 PH_3 源后, 等待一段时间 T_3 , 以使生长室中 P_2 的分压降低。但是, 在 T_3 时间内, InP 表面会与 As_2 发生相互作用, 即发生 $(6 - 4 - 1)$ 所表示的置换反应。如果 T_3 足够长, As 对 P 的置换会不限于表面层, 而会进入 InP 内部, 从而使 InP 表面更加劣化。可见, 降低记忆效应的影响和降低置换效应的影响, 对 T_3 的要求是相互矛盾的。由于 As 的粘附系数和结合系数远远大于 P , 可以预计, 在 T_3 时间内, 置换效应的影响是主要的, 因此, 只要生长室中 P_2 的分压不是很大, 选择 T_3 时应主要考虑置换效应对界面的影响。由于在 T_3 时间内, InP 表面上所发生的过程以 As 原子对 P 原子的置换为主, 因此将 T_3 称为 As_2 与 InP 表面的接触反应时间。

从上面的讨论分析可以看出, 量子阱下界面质量的好坏, 取决于切换过程中三个时间常数 T_1 、 T_2 、 T_3 的选取。有两个因素影响下界面的质量, 一个是置换效应, 它发生在间断生长期间; 一个是记忆效应, 它发生在 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 阱层的生长过程中。由于 As 的粘附系数和结合系数远大于 P , 因而影响下界面质量的因素主要是发生在混合期间 (T_2) 和接触反应期间 (T_3) 的 As 对 P 的置换作用。

我们接着讨论上界面处的切换过程对上界面质量的影响。根据图 6.4.2, 生长完 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 后间断生长 T_4 秒, 在此期间, $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面有 As_2 束流保护, 因此间断生长 T_4 对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面有平滑作用。由于 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 是三元合金, 与二元化合物半导体材料 InP 相比, 其表面更容易粗糙, 因而停顿 T_4 秒对改善上界面的质量很有必要。我们将 T_4 称为平滑时间。 T_5 是混合时间, 在此期间 $(P_2 + As_2)$ 束流喷射到 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面, $(P_2 + As_2)$ 与 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面反应, 表面可能有部分 As 原子被 P 置换 (式 $(6 - 4 - 1)$), 由于 P 的粘附系数和结合系数远小于 As , 因而 P 对 As 置换的速度和程度非常有限。 T_6 是上界面的接触反应时间, 在此期间, P_2 束流喷射到 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面, 有可能使 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面生成一薄层 $In_{0.53}Ga_{0.47}AsP$ 。混合结束后, 切断 As_2 束流, 但此时不能立即开始生长上 InP 垒, 原因是由于记忆效应生长室中仍有足够多的 As_2 , 如此时开始生长 InP 垒, 由于 As 粘附系数较 P 大, 残余 As 就会进入上 InP 垒, 使 InP 垒成为 $InAsP$ 。从上面的讨论, 我们可以看出, 影响上界面质量的主要因素是 $(T_5 + T_6)$

秒, 在
司蒸发
量在生
时生长
会有明

) 束流
。混合
 H_3 通
高, 则
用, 而
, 原子
称为

- 1)

: 长温
、而使

期间 P 对 A_s 的置换反应以及开始生长上 InP 垒期间由于记忆效应生长室中的残余 A_{S2} 进入上 InP 垒。由于 A_s 的粘附系数和结合系数远大于 P , 因而可以预计残余 A_{S2} 进入 InP 垒是影响上界面质量的主要因素。但是, 如果 P_2 束流较大, ($T_5 + T_6$) 时间较长, P 对 A_s 的置换效应也不可忽视。

从对下界面和上界面切换过程的讨论, 我们可以看出, A_{S2} 和 P_2 对界面特性的影响是不同的, 这主要是 A_{S2} 的粘附系数和 P_2 的粘附系数相差较大的缘故。一般情况下, A_{S2} 的影响是主要的。在下界面处, 影响下界面质量的因素主要是发生在 ($T_2 + T_3$) 期间内的 A_s 对 P 的置换反应; 而在上界面处, 影响上界面质量的因素主要是开始生长上 InP 垒后生长室中的残余 A_{S2} 进入 InP 垒而生成 $InAsP$ 的效应。

在图 6.4.2 所示的生长时序中, 为了使生长界面组份突变, 我们在上、下界面处均使生长间断。但是, 生长间断也会带来一个弊端: 由于生长表面活性很高, 在间断生长过程中, 生长室中的其它杂质原子很容在表面富集, 从而使界面质量劣化。考虑到这一点, 应使间断生长时间越短越好。

§ 6.5 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱界面原子排列情况分析

在上面的讨论中, 我们指出, 在切换过程中, 影响量子阱界面质量的两个因素主要是置换反应和记忆效应。在本节中, 我们将更深入地分析这两种效应对量子阱界面状态的影响, 并在分析基础上, 找出最佳的界面原子排列状态。

结构决定性质。量子阱界面的结构, 即原子排列情况对量子阱的性质肯定会有影响。阱宽越小, 这种影响越显著。通常最窄的量子阱的宽度为 1 个分子单层 (对 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 为 $2.93 \text{ \AA}$), 此时界面的影响会非常显著。

我们首先分析理想生长情况下界面的原子排列, 然后给出实际情况下界面的原子排列, 最后根据以上分析结果和界面层的应变状态给出最佳的界面原子排列。

6.5.1 理想生长情况下界面的原子排列

首先对理想生长情况作一说明。① 生长过程是二维生长, 即层层生长, 生长完下面的一层后, 才开始生长该层紧上面的一层; ② III 族原子亚层上是纯 III 族原子, V 族原子亚层上是纯 V 族原子; ③ III 族源和 V 族源, 尤其是 V 族源均可瞬间切换, 无上面讨论的记忆效应及置换效应的影响; ④ 对 $\text{III} - V$ 族化合物半导

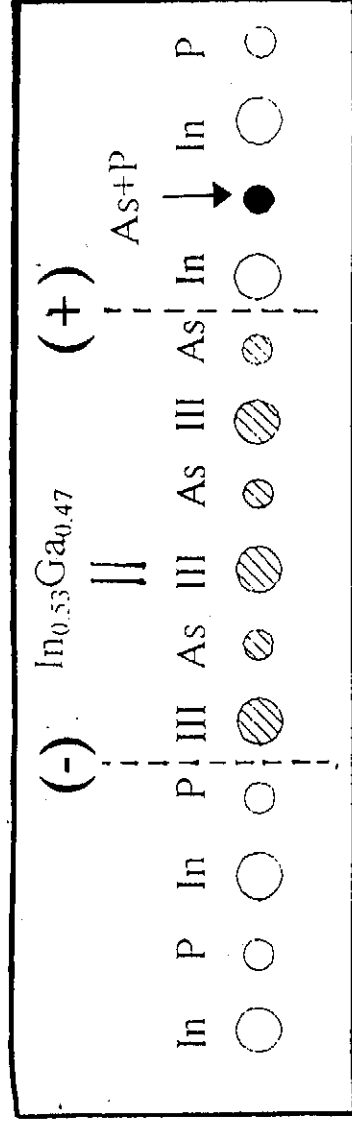
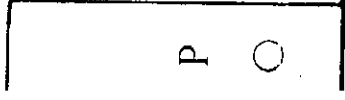


图 6.5.4 余留 As 转移效应对上界面原子排列的影响。

取代，
示如图

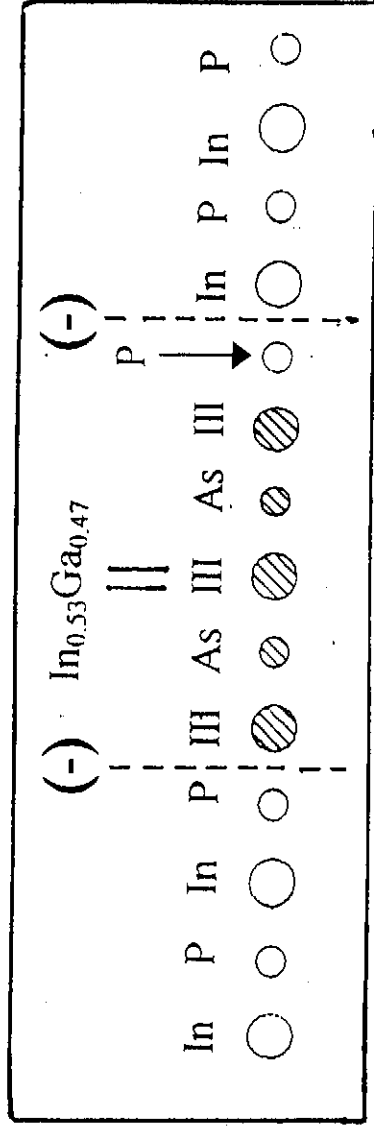


图 6.5.5 P 对 As 置换效应对上界面的影响

6.5.3 界面不同原子排列所对应的界面应变状态

不同的界面原子排列，界面的应变状态是不同的。我们可以根据上下界面应变状态是否对称，将界面原子排列分为两类，一类是应变对称排列，一类是应变非对称排列。

在理想情况下(图 6.5.1)，下界面层 $In_{0.53}Ga_{0.47}P$ 相对于 InP 是负失配，即处于张应变状态；上界面层 $InAs$ 相对于 InP 则处于正失配，即处于压应变状态。可见，理想情况下上下界面的应变情况是不对称的。而且，由图 6.5.1 可见，理想情况下上下界面的原子排列也是不对称的。

根据第二章给出的合金半导体材料的性质，对图 6.5.1、图 6.5.2、图 6.5.3、图 6.5.4、图 6.5.5 等所示的情况进行分析，发现只有图 6.5.3 和图 6.5.5 所示的原子排列上下界面的应变状态是对称的，而且这两种情况下的界面原子排列也

是对称的。对图(6.5.3)所示的情况,上下界面层均为 $InAs$, 相对于 InP 均处于压应变状态;对图(6.5.5)所示的情况,上下界面均为 $In_{0.53}Ga_{0.47}P$, 相对于 InP 均处于张应变状态。

一维有限深方势阱模型是一个理想模型,只有量子阱的上下界面原子排列对称的量子阱才最接近该模型。因此,可以预计具有图 6.5.3 和图 6.5.5 所示的界面原子排列的量子阱最接近于方势阱模型。但是,如果考虑到界面应变的影响,图(6.5.3)和图(6.5.5)所示的两种情况是不同的,因为这两种情况的界面应变不同,因而界面应变对量子阱的影响也不同。

为了使生长的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱接近一维有限深方势阱模型,我们应设法控制生长过程,使生长的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱的上下界面原子排列接近图(6.5.3)或图(6.5.5)所示的情况。

考虑到在实际生长过程中,由于 As 的粘附系数和结合系数远大于 P ,因此在用 GSMBE 生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱的过程中,要达到图 6.5.5 所示的界面原子排列非常困难!因此,考虑到一维方势阱模型的要求和实际的生长过程,我们把达到图 6.5.3 所示的上下界面原子排列作为我们的努力方向。我们把图 6.5.3 所示的上下界面原子排列称为最佳界面原子排列。值得注意的是,图 6.5.3 所示的最佳界面原子排列不同于图 6.5.1 所示的理想生长条件下界面的原子排列。

§ 6.6 不对称的切换方法

在上节中我们已经指出,图 6.5.3 所示的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱上下界面处的原子排列是我们将要努力实现的最佳界面原子排列。下面我们分析讨论用 GSMBE 生长方法实现最佳界面原子排列的切换时序。

实现最佳界面原子排列对下界面切换的要求如下(图 6.4.2):

- (1) 控制 T_1 , 使 InP 表面得到充分平滑,又不致于使 In 从生长表面蒸发;
- (2) 控制 T_2 和 T_3 , 使 InP 表面最顶层的 P 原子单层全部被 As 置换,而置换深度又不超过 1 个原子单层,且使残余 P_2 不进入 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 阱层。 T_3 的影响最大,因此关键是控制 T_3 的长短。

实现最佳界面原子排列对上界面切换过程的要求(图 6.4.2):

- (1) 控制 T_4 使 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面得到充分平滑,又不致于使 In 从表面蒸发;
- (2) 控制 T_5 和 T_6 , 使 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 表面的 As 原子基本上不被 P 置换,同时

保证残留
我们和
应,影响上
数远大于
表面一个
应该较长
应,可令 T
的表面一
通过
切换时序

另外
时序,也
完 InP
 In 。此种
在 T_2 时
发),从

均处于
于 InP

子排列
所示的
变的影
的界面

我们
子排列

因此
示的界
过程,
们把图
是,图
界面的

下界
讨论

发;

置换
影响最

蒸发;
同时

保证残留 As 不进入上 InP 垒。 T_6 的影响最大,因此关键是控制 T_6 的长短。

我们在 § 6.4 节的末尾指出,影响界面质量的主要因素是 As 对 P 的置换效应,影响上界面质量的主要因素是 As_2 的记忆效应。由于 As 的粘附系数和结合系数远大于 P ,因此 As 对 P 的置换效应发生得非常迅速,为了保证置换只发生在表面一个原子单层内, T_3 应尽量短。为了用 P_2 将生长室中残余 As_2 清除干净, T_6 应该较长。考虑到 $GSMBE$ 的生长温度低,挡板开关迅速以及 V 族源的记忆效应,可令 $T_2 = T_5 = 0$,以缩短间断生长时间。另外,考虑到三元合金半导体材料的表面一般比二元化合物半导体材料的表面粗糙,应使平滑时间 $T_4 > T_1$ 。

通过以上分析,我们得到 $GSMBE$ 生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱的不对称切换时序,如图 6.6.1 所示。不对称性表现在 $T_1 \neq T_5, T_3 \neq T_6$ 。

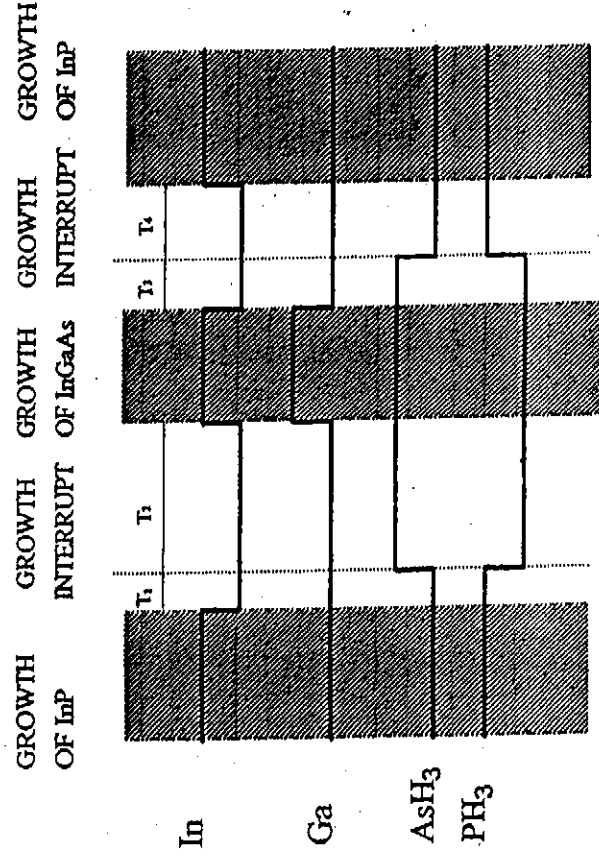


图 6.6.1 生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱的不对称切换时序

另外,图 6.6.2 和图 6.6.3 给出了另外两种不同的切换时序,用这两种切换时序,也可能实现图(6.5.3)所示的最佳界面原子排列。图 6.6.2 的特点是:生长完 InP 垒后,先关 PH_3 后关 In ,控制时间 t_1 以在 InP 表面形成一个原子单层的 In 。此种情况下,下 InP 垒生长结束后, InP 表面是富 In 表面。图 6.6.3 的特点是:在 T_2 时间内将 III 族源、 V 族源全部关断,使下 InP 垒表面的 P 解吸(非共同蒸发),从而使 In 原子层裸露出来,以达到与图 6.6.2 所示的切换时序同样的效果。

图 6.6.1、图 6.6.2 及图 6.6.3 三种切换时序的共同特点是在下界面处设法使 In 原子与 As 原子直接成键, 以实现图 6.5.3 所示的最佳界面原子排列。

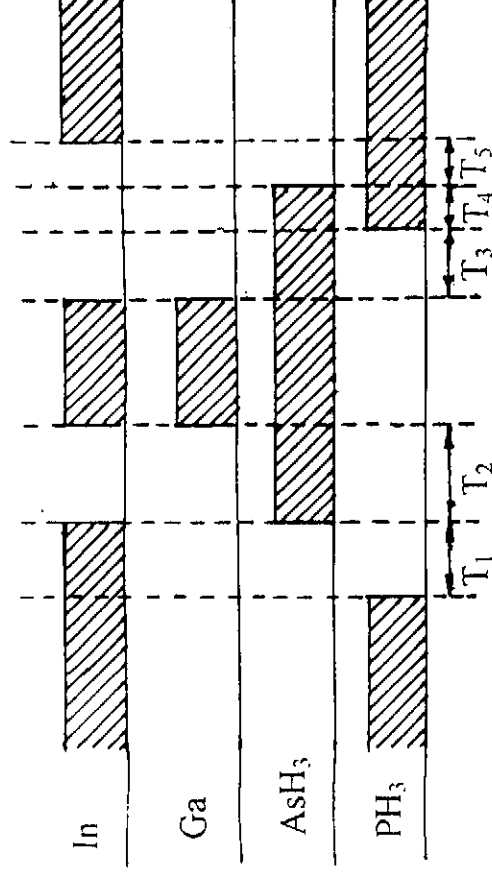
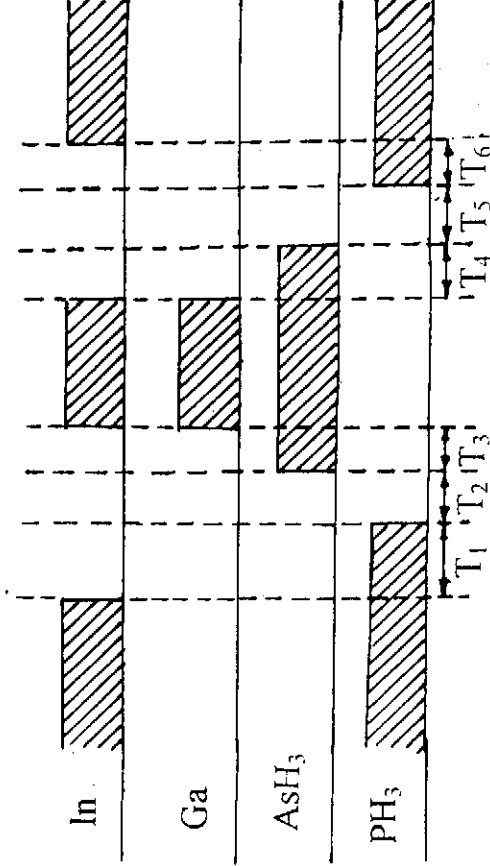


图 6.6.2. 富 In 切换时序



6.6.3 解吸切换时序

§ 6.7 匹配 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As/InP}$ 单量子阱材料的 GSMBE 生长及特性分析

我们在第五章中, 找到了生长 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As/InP}$ 异质结构材料的最佳生长温度和 III/V 比, 在本章中, 我们又经分析找到了合适的切换时序, 即不对称切

使 In

换时序(图 6.6.1),因此,我们可以开始生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱结构材料了。

6.7.1 生长速率校准及匹配生长参数的确定

生长匹配量子阱样品前,为了确保生长的量子阱与 InP 衬底匹配,我们用反射高能电子衍射 *RHEED* 重新对速率进行了校准。

根据校准后的生长速率曲线确定出 $In_2Ga_{1-x}As$ 与 InP 匹配时 In 束源炉温度和 Ga 束源炉的温度,选 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 的生长速率为 $1ML/S(2.93\text{\AA}/S)$, InP 的生长速率为 $0.53ML/S$,生长温度为 500°C 。首先在 InP 衬底上生长一层 $2500\text{\AA}$ 的 InP 缓冲层,然后在该缓冲层上生长 $1\mu\text{m}$ 厚的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 层。对生长的样

6.7.1 匹配生长条件

$No.$	$T(In1)$ ($^\circ\text{C}$)	$T(Ga)$ ($^\circ\text{C}$)	Tg ($^\circ\text{C}$)	R (ML/S)	F_{AsH_3} ($sccm$)	F_{PH_3} ($sccm$)	$\frac{\Delta a_{\perp}}{a}$
EL156	889	906	500	1.0	8	8	2.5×10^{-4}

品进行双晶 x 射线衍射测量,根据测量结果调整 In 束源炉温度,而保持 Ga 束炉温度不变。这样反复进行几次,直到 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 外延层与 InP 衬底匹配为止。这样就找到了生长匹配 $InGaAs/InP$ 异质结构材料的生长条件。找到的条件如表 6.7.1 表示。

对匹配异质结构材料 EL156 进行了双晶 x 射线衍射、霍尔、低温($10K$)光致发光和室温($300K$)光致发光测量。

图 6.7.1 给出了样品 EL156 的双晶 x 射线衍射测量结果。由图 6.7.1 可见,可观察到两个衍射峰,一个是 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 外延层,一个是 InP 衬底

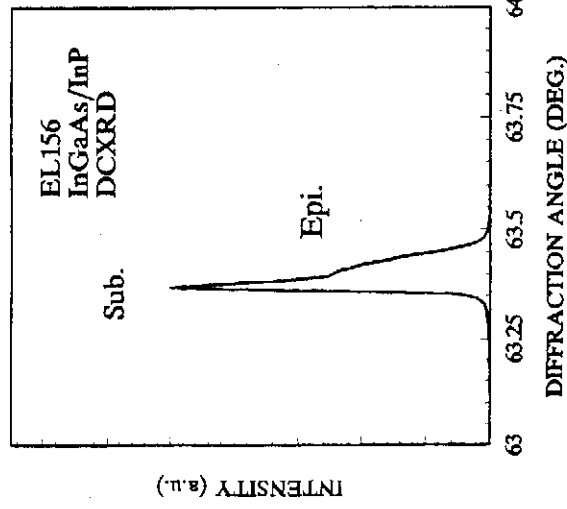


图 6.7.1 样品 EL156 的双晶 x 射线衍射测量结果

生长
称切

峰, 根据公式 $\frac{\Delta a_{\perp}}{a_s} = -\Delta \theta \tan \theta_s$ 可求出失配度为 $\frac{\Delta a_{\perp}}{a_s} = 2.5 \times 10^{-4}$, 其中 a_s 为 InP 晶格常数, θ_s 为 InP 衬底的 (004) Bragg 衍射角。求出的失配度列于表 6.7.1 中。

表 6.7.2 给出了 EL156 的霍尔测量结果, 测量用 Van der Pauw 法。由表中可知, 非有意掺杂时, 样品导电类型是 n 型。77K 时, 有效杂质浓度为 $6.8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $34424 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$; 300K 时, 有效杂质浓度为 $2.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $3757 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ 。

表 6.7.2 样品 EL156 的霍尔测量结果

No.	T (K)	Hall Factor	$n (\text{cm}^{-3})$	Mobility ($\text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
EL156	77	0.9108	6.8×10^{15}	34424	2.66×10^{-2}
	300	0.9634	2.0×10^{16}	3757	8.20×10^{-2}

图 6.7.2 给出了样品 EL156 的 10K 和 300K 光致发光 (PL) 谱。由图可知, 10K 时, 其峰值波长为 $1.5774 \mu\text{m}$, 相应能量为 0.7861eV , 半峰宽 FWHM 为 9.2meV ; 室温下降值波长为 $1.627 \mu\text{m}$, 相应能量为 0.7621eV , 半峰宽 FWHM = 58.6meV 。其 PL 谱测试结果归纳于表 6.7.3 中。

表 6.7.3 样品 EL156 的光致发光光谱测量结果

No.	T (K)	激发波长 ($\text{\AA}$)	激发功率 (mW)	峰值波长 λ_p (μm)	FWHM (meV)	峰值能量 (eV)
EL156	10	4880	0.1	1.5774	9.2	0.7861
	300	4880			58.6	0.7621

在室温下, 主要的跃迁过程是带—带跃迁。在抛物带近似下, 并假定载流子的分布服从玻尔兹曼统计规律, 则带—带自发发射的线型由下式表示^[28]:

$$I(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp[-(\hbar\omega - E_g)/kT] \quad (6-7-1)$$

由上式可知, 在谱线的低能侧, 随着 $\hbar\omega$ 的增加, 谱线强度按 $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ 规律很快上升; 在谱线的高能侧, 随着 $\hbar\omega$ 的增加, 谱线根据 $\exp[-(\hbar\omega - E_g)/kT]$ 按指数规律较缓慢地下降。谱线是不对称的。当

$$\hbar\omega_{\max} = E_g + \frac{1}{2}kT \quad (6-7-2)$$

时谱线达到最大值。其中 E_g 是室温禁带宽度, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。

由图
EL156 在
是带—带
值能量子
中, 可求
0.749eV,
公式, 算
300K 时
果与 EL
射结果林
的确是
配杂质
给出的生
条件。下
长 $In_{0.53}$

10Å
20
40
60
80
100
140
180
300
300

图 6.7.

中 a_s 为

6.7.1

表中可

6.8 ×

cm^{-3} ,

可知,

IM 为

$IM =$

流子

— 1)

$1/2$ 规

$/kT]$

— 2)

温度。

由图 6.7.2 可知,样品 EL156 在室温下的光谱线型是带—带跃迁线型。将其峰值能量代入式(6-7-2)中,可求得 $E_g(300K) = 0.749\text{eV}$,这正是根据第二章公式,算得的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 在 300K 时的禁带宽度。这一结果与 EL156 的双晶 x 射线衍射结果相一致,说明 EL156 的确是 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配异质结构材料,表 6.7.1 所给出的生长条件是匹配生长条件。下面我就用此条件生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量

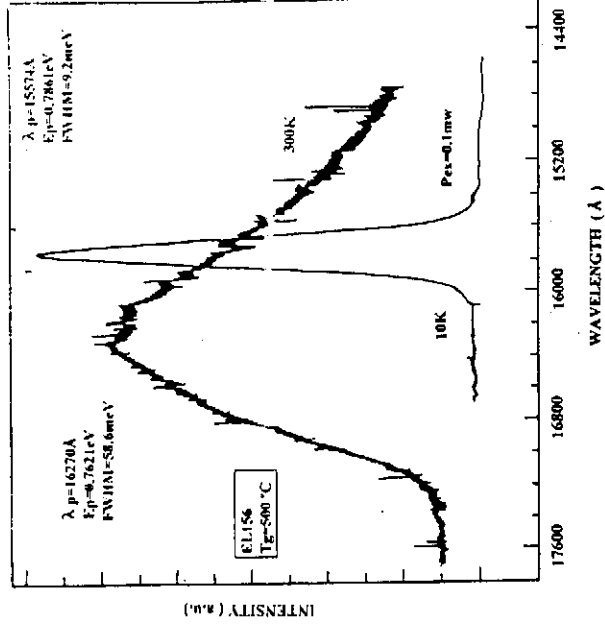


图 6.7.2 样品 EL156 的 10K 和 300K 光致发光谱

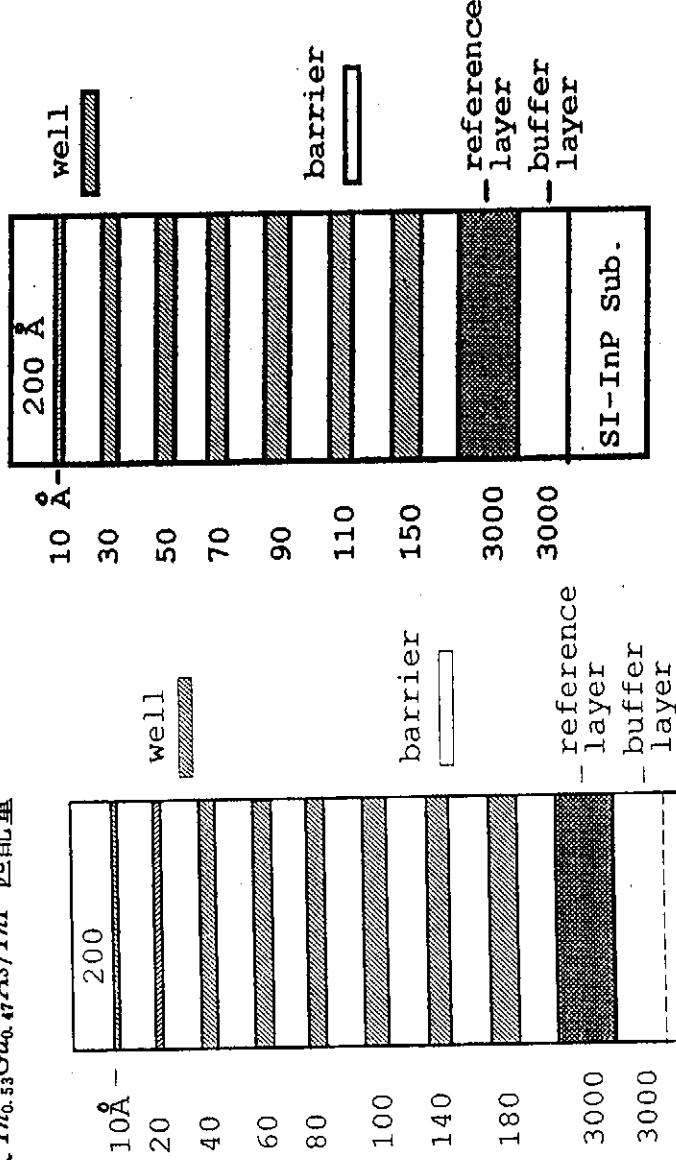


FIG.1 The schematic structure of sample EL167.

图 6.7.3 样品 EL166 的结构示意图

图 6.7.4 样品 EL167 的结构示意图

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见光激光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

子阱材料。

6.7.2 匹配 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱材料的结构及 GSMBE 生长

为了从一次生长获得多个阱的信息,我们在单片衬底上生长了多个阱宽不同的阱。为了检验结果的可靠性,我们用同样生长条件生长了两个样品,并在每个样品上生长了一个 $3000\text{ \AA}$ 的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 体材料参考层,以便于说明因量子尺寸效应引起的发光波长相对于体材料发光波长的蓝移效应。这两个样品的结构如图 6.7.3、图 6.7.4 所示。量子阱的垒宽均为 $200\text{ \AA}$,以保证相邻阱间无耦合相互作用。样品 EL166(图 6.7.3)上有 8 个阱,最窄阱宽为 $10\text{ \AA}$,最大阱宽为 $180\text{ \AA}$ 。样品 EL167 有 7 个阱,最窄阱宽为 $10\text{ \AA}$,最大阱宽为 $150\text{ \AA}$ 。每个阱的宽度标于图 6.7.3 和图 6.7.4 中。

用表 6.7.1 给出的生长参数和图 6.6.1 给出的非对称切换时序进行生长。除 $3000\text{ \AA}$ 厚的 InP 缓冲层用手动控制生长外,其余部分均用计算机控制生长。

6.7.3 匹配 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱材料的低温光致发光光谱测量结果

光致发光测量以 $He-Ne$ 激光器 ($6328\text{ \AA}$) 作为激励光源, $He-Ne$ 激光器的发射功率为 $1.0mW$ 。光致发光经光栅单色仪,由液氮冷却的 Ge 探测器接收。信号经锁相放大器放大后记录。整个测量过程是用计算机控制的。

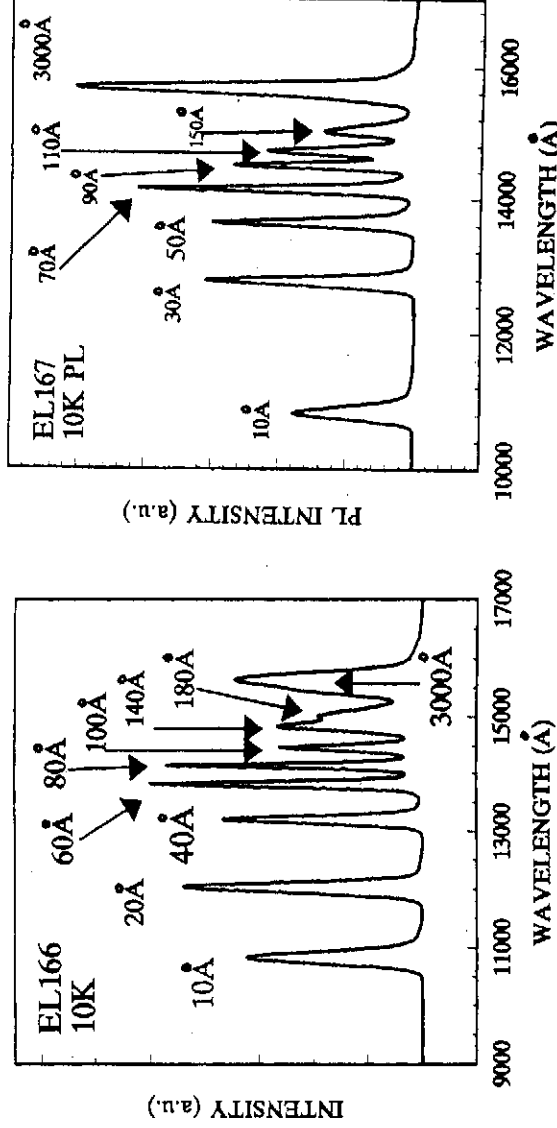


图 6.7.5 EL166 的低温 PL 谱

图 6.7.6 EL167 的低温 PL 谱

图 6.7.5 和图 6.7.6 分别给出了样品 $EL166$ 和样品 $EL167$ 的 $10K$ 光致发光光谱测试结果。从图 6.7.5 上,可以看到 9 个强而尖锐的发光峰,分别对应于 8 个 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱和一个 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 参考层。从图 6.7.6 上,可以看到 8 个强而尖锐的发光峰,分别对应于 7 个 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱和一个 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 参考层。发光峰强而尖锐,峰与峰可清晰分辨,显示了样品生长的成功和样品具有较高的质量。

6.7.4 匹配 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱中的激子跃迁能量

表 6.7.4 和表 6.7.5 分别给出了从图 6.7.5 和图 6.7.6 得到的量子阱中激子跃迁能量和 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 参考层的峰值发光能量,表中还给出了相应发光峰的半高宽 $FWHM$ 。图 6.7.7 给出了匹配量子阱中激子跃迁能量的实验值和第三章算得的理论值,认为激子发光对应于量子阱中的重空穴激子 ($1e-1hh$)。其中实线表示理论计算结果,空心方框是 $W.T.Tsang^{[23,24]}$ 的 CBE 样品的测试结果,空心圆圈是我们的 $EL166$ 样品的测试结果,实心园点是 $EL167$ 样品的测试结果。

表 6.7.4 $EL166$ 低温光致发光测试结果

Well Width (Å)	λ_p (Å)	E_p (eV)	$FWHM$ (meV)
10	10808	1.149	26.9
20	12020	1.033	13.8
40	13244	0.939	8.9
60	13840	0.899	6.7
80	14150	0.879	5.7
100	14460	0.860	6.1
140	14844	0.838	10.3
180	15080	0.826	13.8
3000	15682	0.795	10.4

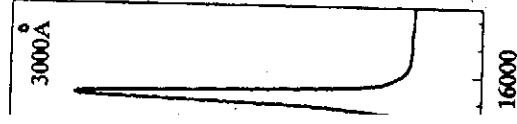


表 6.7.5 EL167 低温光致发光测试结果

Well Width (Å)	$\lambda_p(\text{Å})$	$E_p(\text{eV})$	$\text{FWHM}(\text{meV})$
10	10830	1.145	21.6
30	12780	0.9700	11.4
50	13650	0.908	8.6
70	14130	0.878	5.9
90	14490	0.856	6.5
110	14710	0.842	7.7
150	15030	0.826	9.3
3000	15680	0.791	10.6

由图 6.7.7 可以看出, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 匹配量了阱中激子的跃迁能量是随着阱宽的变化而变化的。随着阱宽减小,量子阱中激子的跃迁能量增大;阱宽越小,激子的跃迁能量随阱宽减小增加的速率越大。这说明阱越窄、量子尺寸效应越明显;阱越窄,激子跃迁能量的变化随阱宽的变化越灵敏。正因为如此,我们才可以用窄阱的光致发光光谱的半峰宽来评估量子阱宽度的起伏变化。

由图 6.7.7 还可以看出,当阱宽从 10Å 增大到 180Å 时,量子阱中激子的跃迁能量从 $1.149\text{eV}(10790\text{Å})$ 下降到 $0.822\text{eV}(15080\text{Å})$ 。当阱宽大于 60Å 时,我们的结果和 $W. T. Tsang$ 的结果均与理论计算结果符合得较好;当阱宽小于 60Å 时,我们的结果及 $W. T. Tsang$ 的结果均小于理论值,阱宽比 60Å 小得越多,理论值与实验值偏差越大。另外,由图还可以看出,当阱宽小于 60Å

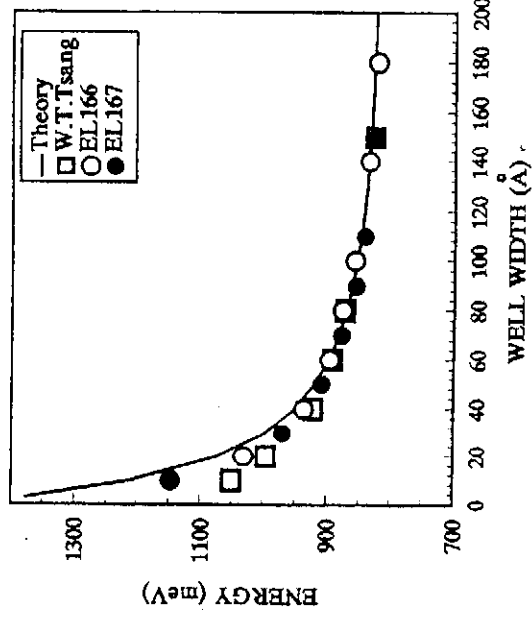


图 6.7.7 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ 匹配量子阱中激子跃迁能量的实验值与理论计算值的比较。

时,对相同的阱宽,我们的实验结果与 $W. T. Tsang$ 的实验结果相比,我们的结果更接近于理论值,即对窄阱而言,我们观察的量子尺寸效应更明显,从这个意义而言,我们生长的样品优于 $W. T. Tsang$ 用 CBE 方法生长的样品。 $W. T. Tsang$ 用 CBE 方法生长的样品,迄今为止为世界上最好的结果,世界上为数不多的研究小组的结果达到了 $W. T. Tsang$ 的水平^[23-26]。

从图 6.7.7 我们观察到,当阱宽小于 $60 \text{ \AA}$ 时,量子阱中激子跃迁能量的实验值相对于理论计算值发生红移现象。对于窄阱,很多研究小组都观察到了这一现象。结合 $GSMBE$ 的生长过程,我们可以用台阶阱模型来解释这一红移现象。

图 6.7.7 的理论

曲线是用一维有限深方势阱模型计算出来的,但实际上,由于生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱结构材料涉及到两种 V 族元素 As 和 P 在界面处的切换,因此使得实际的量子阱具有台阶势形状而偏离有限深方势阱模型。我们在本章 § 6.4 节曾指出,用 $GSMBE$

生长 $In_{0.53}Ga_{0.47}$

As/InP 量子阱结构材料,有两个主要因素会影响了阱界面面的质量,一个是置换效应,一个是记忆效应。在下界面发生置换反应,下界面会向 InP 垒扩展,形成

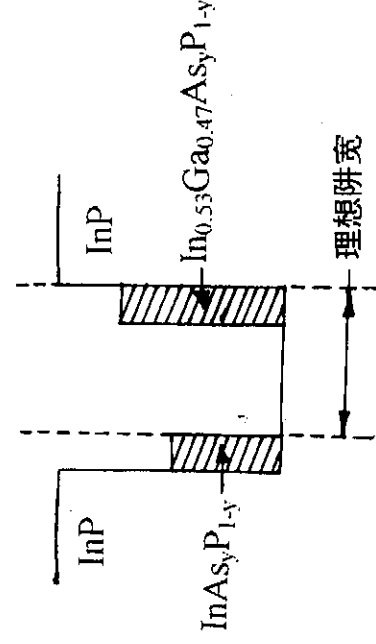


图 6.7.8 因置换效应形成的台阶阱

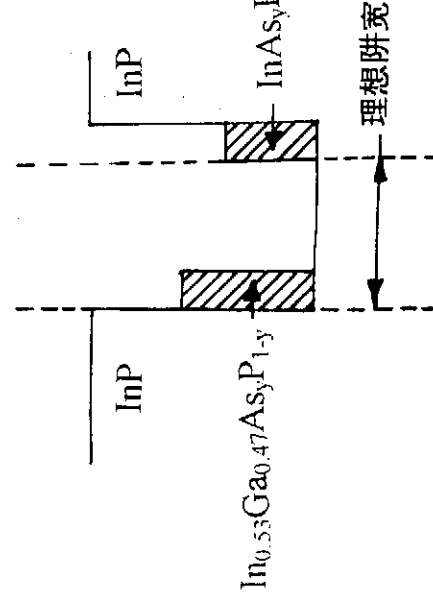


图 6.7.9 因记忆效应形成的台阶阱

王晓亮: InGaAs/InP 应变量子阱及 (AlGa)InP 可见激光光器结构材料的 GSMBE 生长及特性研究

InAs₂P_{1-x} 界面层;如在上界面发生置换效应,界面会向 In_{0.53}Ga_{0.47}As 阱层扩展,形成 In_{0.53}Ga_{0.47}As_yP_{1-y} 界面层。因此,考虑到置换效应,结果形成图 6.7.8 所示的台阶阱。发生在下界面处的记忆效应会使 P 进入 In_{0.53}Ga_{0.47}As 阱层,结果使界面向阱层扩展,形成 In_{0.53}Ga_{0.47}AsP 界面层;发生在上界面处的记忆效应,会使界面向上 InP 垒扩展,形成 InAsP 界面层。因此,考虑到记忆效应,会形成图 6.7.9 所示的台阶阱。台阶的高度由界面层中元素的组份决定,台阶的厚度由置换深度或残留 V 族元素进入下一层的深度决定。

由图 6.7.8 和图 6.7.9 所示的台阶阱模型,我们可以看出,发生在下界面处的置换效应,使有效阱宽增大,因此使跃迁波长红移;发生在上界面处的置换效应,使有效阱宽减小,因此,使跃迁波长蓝移。发生在下界面处的记忆效应,使有效阱宽增大,因此使跃迁波长红移。考虑到 As 的粘附系数和结合系数远大于 P,在图 6.7.8 中,发生在下界面处的置换效应所引起的波长红移起主导作用。在图 6.7.9 中,发生在上界面处的记忆效应所引起的波长红移起主导作用。这样就解释了在窄阱中观察到的波长相对于理论值的红移现象。

另外,当阱层很薄时,界面的影响十分明显,这时以包络函数为基础的计算量子阱中激子跃迁能量的有效质量近似方法不再严格有效。因此,实际与理论的偏差也可能有一部分来自于理论计算方法本身。另外,对窄阱而言,界面的应变状态的影响也变得不能忽略,考虑这一效应的影响也是重要的。

6.7.5 匹配量子阱中的激子在 10K 时跃迁谱峰的半高宽

In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP 匹配量子阱中激子跃迁谱峰半高宽列于表 6.7.4 和表 6.7.5 中,在图 6.7.10 中给出了量子阱谱峰半高宽与阱宽的关系曲线。实线表示当量子阱界面起伏(两个界面的总起伏)1 个分子单层(2.93 Å)时所引起的谱峰展宽的理论计算值,实心圆点表示对 EL166 的测试结果,空心圆点表示对 EL167 的测试结果。由图可见:①当阱宽小于 40 Å 时,两个样品的实验值均小于理论值;②当阱宽大于 40 Å 时,实验值大于理论值;③当阱宽大于 80 Å 时,随着阱宽的增加,半峰宽有增加的趋势;④当阱宽为 10 Å 时,对 EL166,其 FWHM = 26.9 meV;对 EL167,FWHM = 21.6 meV;⑤EL166 的最小 FWHM 为 5.6 meV,相应阱宽为 100 Å;对 EL167,最小 FWHM = 5.9 meV,相应阱宽为 70 Å;⑥当阱宽大于 20 Å 时,两个样品的实验值基本一致。

下面,我们对低温下量子阱材料中光致发光光谱的展宽机理作一分析,以解

释上面观察到的一些实验现象。

在量子阱材料中,激子跃迁的光谱线宽由均匀线宽和不均匀线宽迭加而成。均匀线宽 Γ_A 是由激子复合的自发发射和激子与声子相互作用离解而产生的。由于激子复合的寿命为毫微秒量级,而激子—声子相互作用使激子离解寿命为皮秒量级,因此均匀展宽主要由激子—声子相互作用贡献。根据文献[30],光谱的均匀线展可表示为:

$$\Gamma_A = \alpha_A + \Gamma_0 / [e^{E_0/kT} - 1] \quad (6-7-3)$$

式中的 α_A 、 Γ_0 是展宽常数,右

端两项分别表示声学声子和光学声子对线宽的贡献, $\hbar\omega_0$ 是光学声子的能量。上式表明,均匀线宽与温度有关,在低温下,均匀线宽对激子线宽的贡献很小。

一般认为,不均匀线宽主要是下列因素的影响:

- (1) 杂质与激子相互作用引起的杂质展宽;
- (2) 量子阱界面不平整引起的展宽;
- (3) 多量子阱材料中阱层之间的厚度涨落产生的展宽;
- (4) 合金中合金组份无序引起的展宽。

在上述诸展宽因素中,仅仅杂质展宽与温度有关^[30],杂质展宽可以表示为

$$\Gamma_{im} = B \exp(-\langle E_B \rangle / kT) \quad (6-7-4)$$

其中 $\langle E_B \rangle$ 是杂质的平均束缚能。对未有意掺杂的材料,杂质展宽可以忽略。

我们的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 量子阱样品是单量子阱样品,样品中未有意掺杂(表 6.7.2), $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 与 InP 晶格匹配,且光致发光谱的测量是在低温下进行的,因此,对我们的样品而言,光谱展宽因素主要是上述因素中的(2)和(4),即量子阱界面不平整引起的展宽和合金中合金组份无序引起的展宽。

在宽阱中,激子的波函数数主要局限在 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 阱内,而 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 是

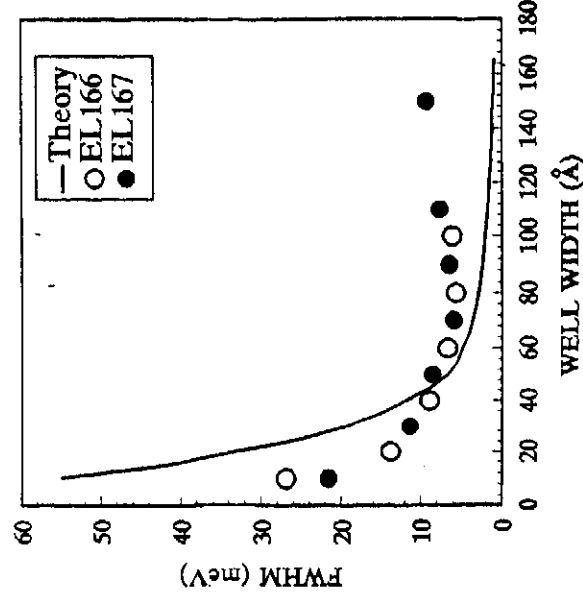


图 6.7.10 匹配量子阱光致发光谱在 10K 时的半峰宽

三元合金半导体材料,因此在宽阱中合金组份无序引起的展宽是主要的展宽因素。同样,在 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 体材料中,主要的展宽因素也是合金无序引起的展宽。因此,我们首先对合金无序引起的展宽作一讨论。

在 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 体材料中,假定组份是均匀的,则任一正离子格点被 In 原子占据的几率是 53%,被 Ga 原子占据的几率是 47%,与邻近格点上的原子种类无关。这样的合金中存在着组份的微观不均匀性,即组份的统计涨落,这是一种本征涨落,只要是合金半导体就存在这种涨落。如果假定载流子均匀分布在半导体中,即载流子不择优占据晶体中的低能量状态,则激子线宽^[31-33]

$$\Delta E_{ex} = 2.36\sigma_E = 2.36 \frac{dE_g}{dx} \left[\frac{x(1-x)}{4a_0^{-3}(\frac{4}{3})\pi a_{ex}^3} \right]^{1/2} \quad (6-7-5)$$

其中 dE_g/dx 是禁带宽度随组份的变化率, a_0 是晶格常数, a_{ex} 是 $InGaAs$ 中激子半径。应用氢原子模型求出激子半径,代入上式可以求出由于合金原子无规涨落所导致的激子 PL 谱的半峰宽约为 $\Delta E_{ex} = 1.6meV$ 。在我们的样品中,宽阱和体材料的 $FWHM$ 都大于 $1.6meV$ (表 6.7.4、表 6.7.5),这说明还存在着其它的展宽机制。这一其它的展宽机制就是合金组份的宏观不均匀性。当阱宽大于 $80\text{\AA}$ 时,随着阱宽的增加,半峰宽有增加的趋势,这是由合金组份的宏观不均匀性和微观不均匀

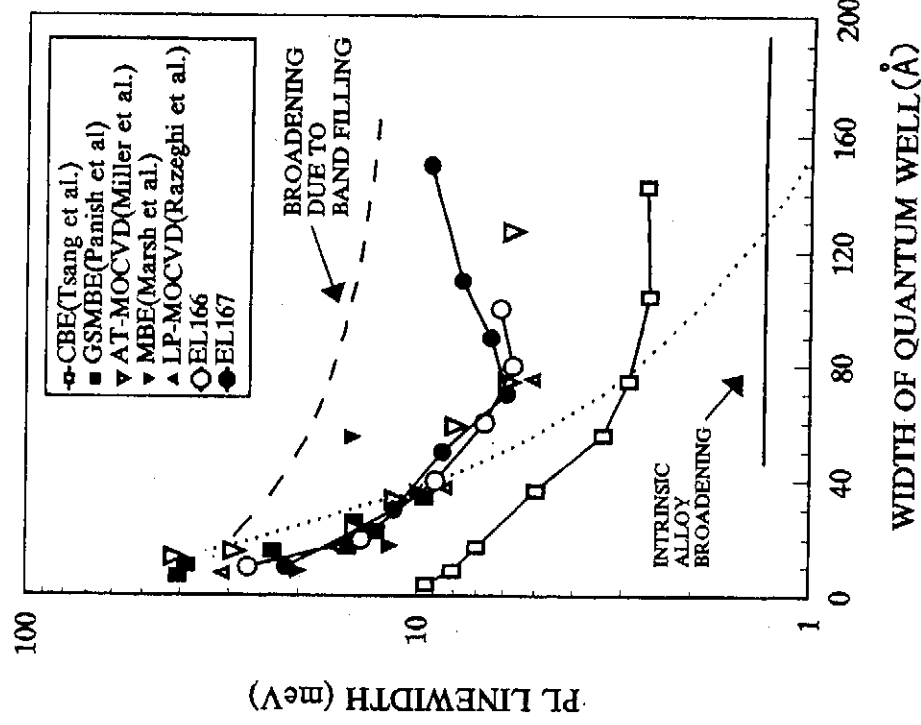


图 6.7.11 不同生长方法生长的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱样品低温光致发光谱半峰宽数值的比较。

展宽因
展宽。

n原子
中类无
一种本
半导体

— 5)

)
1)
G
NG

200

)

性共同引起的,因为当阱宽增加时,激子波函数局限于阱中的几率增大,因而受合金组分不均匀性散射的几率也增大。合金组份的宏观不均匀性引起的展宽是非本征展宽,它依赖于生长条件和设备性能,如束流的稳定性、衬底温度的均匀性、生长温度、 V/III 比等。对于给定的设备,通过优化生长条件,把组份的宏观不均匀性引起的展宽降到该设备所能达到的最低限度是可能的。

其次讨论窄阱中激子光致发光谱的半峰宽。低温下,对于窄阱而言,光谱的主要展宽机制是量子阱界面不平整引起的展宽。由图 6.7.10 可知,实验测得的半峰宽小于界面起伏一个单层时理论计算的展宽值,这一结果说明,我们生长的量阱样品的界面起伏小于一个分子单层($2.93\text{\AA}$),即界面达到了原子级的平整度。

图 6.7.11 给出了我们量子阱样品的半峰宽和其它研究者用各种外延生长方法制得的量子阱样品的光致发光谱的半峰宽^[34]。由该图我们可以看出:①在所有外延生长方法中, $W. T. Tsang$ 用 CBE 方法制得的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱样品的低温光致发光谱具有最窄的半峰宽;②除 CBE 样品外,我们样品的半峰宽与其它生长方法所生长样品的半峰宽不差上下;③与同类生长方法生长的样品相比,我们的样品具有更窄的半峰宽。由于半峰宽越小,说明量子阱界面的质量越好,因此以上结果表明,我们用国产 GSMBE 设备生长的 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 匹配量子阱样品的质量达到了国际水平。

§ 6.8 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 多量子阱超晶格材料的 GSMBE 生长及特性分析

在本节中,将给出我们用 GSMBE 方法生长的三个 $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ 多量子阱超晶格材料的双晶 x 射线衍射 (DCXRD) 测量结果及低温和室温光致发光光谱的测试结果。

(1) 样品 WL021

设计阱宽为 $40\text{\AA}$,设计垒宽为 $90\text{\AA}$,周期数为 40,该样品的 DCXRD 摇摆曲线示于图 6.8.1 中。由图可见,零级卫星峰与衬底衍射峰重合,其它卫星峰相对于衬底峰基本对称,说明 $InGaAs$ 阱层与 InP 衬底晶格匹配得较好。由图可以看到 -7 级和 $+5$ 级单边卫星峰。表 6.8.1 给出了用 DCXRD 衍射图样的卫星峰位置所确定出的样品的周期,由该表可得平均周期为 $149.3\text{\AA}$ 。