

南开大学

---

博士学位论文

---

GaAs基低维应变异质结和多周期结构的MBE制备及特性研究

---

姓名：刘如彬

---

申请学位级别：博士

---

专业：凝聚态物理

---

指导教师：王占国

---

20080501

## 内容摘要

本论文“GaAs 基低维应变异质结和多周期结构的 MBE 制备及特性研究”的内容包括：MBE 系统原理与外延材料的表征方法、InGaAs/GaAs 多量子阱的生长与光学性质研究、快速热退火对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响、应变补偿技术在 InGaAs/GaAs 应变量子阱中的应用以及多周期结构的性质研究等共五个主要部分。本论文主要研究成果与创新点如下：

1. 在 InGaAs/GaAs 应变量子阱生长的研究中，首次采用亚单层交替生长方式生长 InGaAs 量子阱层，增进了量子阱中 In 组分的均匀分布，提高了 PL 谱的峰值波长发光强度；并对亚单层生长方式对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的提升进行了研究和讨论。

2. 从实验和理论上进行了 InGaAs/GaAs 应变量子阱的快速热退火研究，在实验中同时观察到了峰值波长蓝移和红移的发生，确定了快速热退火过程中应变弛豫的发生；通过对荧光光谱的数据进行分析，研究了退火过程中的应变弛豫对 InGaAs/GaAs 应变量子阱的光学性质的影响。在理论上提出了处理光致发光光谱数据得到扩散激活能的新方法，此方法减少了传统处理方法的运算数据量，同时其结果与传统方法得到的结果也很好一致；研究和讨论了扩散和应变弛豫在快速热退火过程中各自所起的作用。

3. 使用 SSMBE 技术，进行了应变补偿技术在 InGaAs/GaAs 应变量子阱中的应用研究，得到了具有优良室温发光特性的多层 InGaAs/GaAs 应变量子阱，其峰值波长的发光强度相比未采用补偿技术的量子阱有了较大程度提高，同时其半高宽 (FWHM) 与相同结构的单量子阱的半高宽非常接近。在此基础上研究了不同应变补偿方式——上界面补偿、下界面补偿和双界面补偿对应变量子阱光学性质的影响，双晶 X 射线衍射和光致发光谱的结果显示，双界面补偿的效果最好。

4. 进行了应变补偿对高组分 InGaAs/GaAs 应变量子阱发光波长的扩展研究，得到了发光波长大于  $1.1 \mu\text{m}$  的多层应变量子阱，In 组分约为 40%，室温发光特性良好。

5. 成功地将反射 Z 扫描技术应用到 GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 多周期结构的非线性

吸收研究中，并提出一个计算非线性吸收系数的模型，展示了非线性吸收系数和入射光强的关系。实验和理论结果表明，在一定范围内， $z=0$  时的入射光强是决定非线性吸收系数大小的主要因素。此外，该模型也展示了不同 Al 组分  $x$  对此多周期结构非线性吸收系数的影响，这在之前的研究中还未见报道过。

**关键词：**InGaAs/GaAs 应变量子阱，亚单层交替生长，快速热退火，应变补偿，非线性吸收

## Abstract

This dissertation is focused on the low-dimension strain heterostructures and multi-periods structures Grown on GaAs by MBE and their Characteristics. There are five main parts have been studied:

1. MBE technology and testing methods of epitaxial materials;
2. Growth and optical properties study of InGaAs/GaAs strain quantum wells (QWs);
3. Study of Effect of rapid thermal annealing (RTA) on InGaAs/GaAs strain QW;
4. Study of Effect of strain compensation on InGaAs/GaAs strain QWs;
5. Properties study of multi-periods structures;

The key points of the dissertation can be summarized as follow:

In the study of growth of InGaAs/GaAs strain QWs, the InGaAs layer was laid down in the means of sub-monolayer growth. Compared with the traditional growing directions, this way could improve the uniform distribution of Indium atoms in the QWs and increase the intensity of the PL peak wavelength. Besides, the improvement of optical properties of InGaAs/GaAs strain QWs with sub-monolayer was studied and discussed.

In the rapid thermal annealing (RTA) experiments which were performed to improve the optical properties of InGaAs/GaAs strain single quantum well (SQW), redshift and blueshift of photoluminescence (PL) peak wavelength are both observed. The phenomenon that PL intensity decreases with increase of redshift of PL peak wavelength is also observed, and the final annealing result would be affected by the previous annealing experience. Strain relaxation and interdiffusion of Ga and In atoms strain relaxation and In-Ga atomic interdiffusion in the InGaAs/GaAs SQW are responsible for redshift and blueshift individually and the competition between them determines the final PL peak wavelength and intensity. Meanwhile, a new

method used to get the diffusion active energy was presented. This method was very convenient and in accord with the traditional method. Besides, the roles of interdiffusion and strain relaxation during the RTA were researched.

The study of GaAsP strain compensation (SC) in the InGaAs/GaAs strain QWs was performed. Compared with the QWs which unused SC, the PL peak intensity of QWs increased largely and the PL peak FWHM was very narrow, almost same as the single QW. The effect of GaAsP SC at upper, lower and double-side interfaces of InGaAs strain QWs was investigated. The double crystal X ray diffraction (DCXRD) and PL spectra showed that there was obviously difference among these three cases. And the sample with SC at double-side interfaces showed the best optical quality. Base on the effective stress theory of strain heterostructures and analysis of PL spectrum data, these experimental results could be explained reasonably. Besides, a triple QWs with the Indium content of about 40% compensated by GaAsP SC was produced and the room temperature PL spectrum showed that its peak wavelength exceeded  $1.1 \mu\text{m}$ .

The room-temperature third order nonlinearities in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells have been studied using reflection Z-scan technique. A model to calculate the absorption coefficient of quantum wells in the nonlinear regime is presented. The nonlinear absorption intensity dependence was presented both theoretically and experimentally: the weaker the input optical intensity at  $z=0$ , the bigger the nonlinear absorption coefficient. Besides, the model presented the effect of Al content on the nonlinear absorption coefficient, which hasn't been reported.

**Key words:** InGaAs/GaAs strain quantum wells, sub-monolayer growth, rapid thermal annealing, strain compensation, nonlinear absorption

# 南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：刘如林  
2008年5月27日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：	年 月 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5年（最长5年，可少于5年）  
秘密★10年（最长10年，可少于10年）  
机密★20年（最长20年，可少于20年）

# 南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：刘如林

2008年5月27日

## 第一章 绪论

### 第一节 低维半导体材料的研究意义

几十年以来, 半导体材料的研究在当代物理学和高技术的发展中都占有突出的地位。一方面, 半导体材料具有极其丰富的物理内涵; 另一方面, 先进的生长设备和工艺技术的不断进步, 使人们能对半导体材料的性能加以调控。以 Si、Ge、GaAs 等半导体材料为基础的高性能晶体管、集成电路以及其他电子元件正以令人惊叹的速度发展, 并且已经应用到信息社会的各个领域。低维(超晶格量子阱、量子线、量子点) 结构材料及其器件则是近年来开拓的新领域, 已经在光电器件应用方面显示出令人振奋的前景。低维材料在一个新的水平上体现了半导体的特点, 这个领域的开拓正有力地推进半导体研究和新一代高技术的发展。

半导体材料是半导体物理研究的基础, 每一种新材料的发现或研制成功都开辟了一个新的研究方向, 丰富了半导体物理的内容, 同时又预示着广阔的应用前景。上世纪 60 年代末期, 江崎、朱兆祥<sup>[1]</sup>首次提出由两种不同的超薄层来构成周期性结构, 开始了对人工半导体超晶格的研究。1970 年卓以和等人<sup>[2]</sup>第一次在论文中提出了“分子束外延(Molecular beam epitaxy——MBE)”的概念。利用 MBE 方法实现的第一个量子阱和超晶格材料, 获得了出乎意料的电学和光学性能, 从此以后, MBE 方法逐渐体现出其制备单晶层材料的优势。MBE 技术能够在衬底面积上制备材料, 在层厚、组分控制方面具有突出优势, 必将在现代光电产业中发挥越来越重要的作用。

随着半导体超薄层制备工艺的迅速发展, 半导体超晶格的各种材料参数已经逐渐可以置于人工的精密控制之下。以 GaAs 基材料为代表的 III-V 族低维半导体材料由于其禁带宽度大、发光效率高、量子效应明显, 得到了各国研究人员的广泛重视。III-V 族化合物低维半导体材料的 MBE 生长代表了当今世界上最先进的低维半导体材料的制备水平, 其器件应用也具有巨大的潜力。因此, 对 III-V 族化合物多量子阱、量子点材料的研究具有重要的意义。

## 第二节 InGaAs/GaAs 应变量子阱材料的发展概况

在异质结半导体激光器和量子阱半导体激光器的研究初期，人们都是以寻求晶格常数匹配的材料及完善的工艺为主要目标，这样才能减少晶格失配及由此引起的应变和位错。随着激光器应用领域的扩展，人们需要很多新的波长，如 900nm~1100 nm 波长范围中，910nm 的激光器波长与夜视仪的探测器响应曲线相匹配，并且不会产生红曝；940nm 激光器主要用于泵浦 Yb: YAG 固体激光器，从而获得 1.03  $\mu\text{m}$  的激光；倍频之后产生 515nm 激光，可以代替氩离子激光器；980nm 主要用于泵浦掺铒光纤放大器及固体激光器的泵浦源。

晶格不匹配的应变异质结是半导体材料领域发展过程的一个里程碑，是半导体光电器件的巨大进步。这里所说的应变结构指的是两种材料晶格常数不相等，失配度不是很大，层厚小于弹性形变的临界厚度，则在平行于界面的方向上会产生一个统一的平衡晶格常数。这是因为 InGaAs 应变层的引入使原来晶格的对称性发生变化，在平行结平面的两个方向的晶格常数比原来的要小，因而受到双轴压应力，在垂直结平面方向，晶格则得到延伸，该晶格对称性的改变直接导致了能带结构的改变，即轻、重空穴带分开、能带形状也发生改变，这种能带结构的改变正是人们所期望的十分重要的能带工程，它改变了无应变量子阱激光器中小的导带态密度与非常大的价带态密度之间较大的不对称性，降低了价带内的自由载流子吸收和俄歇复合。应变异质结不仅仅拓展了材料体系，更重要的是半导体激光器性能得到进一步的提高<sup>[3-4]</sup>，与传统的晶格匹配的半导体激光器相比，具有更低的阈值电流<sup>[5]</sup>，更高的特征温度和更大的微分增益<sup>[5-6]</sup>。

最早报道 InGaAs/GaAs 量子阱激光器是在 1984 年 Laidig 等人<sup>[7]</sup>开始，这些激光器表现出比较高的阈值电流密度(1.2KA/cm<sup>2</sup>)，通过完善制作工艺很快就降 465 A/cm<sup>2</sup><sup>[8]</sup>。自 1986 年，A.R.Adams 和 E.Yablonowitch 等人同时在理论上<sup>[9-10]</sup>预见应变量子阱的许多优异特性以来，在世界范围内掀起了对应变量子阱激光器的研究热潮，发展十分迅速<sup>[11-17]</sup>。随后的几年中，人们对应变量子阱激光器进行了大量的研究，主要集中在应变层厚度和量子阱光学性质的研究。1991 年，Bell 实验室利用 MBE 技术获得了腔长为 1.4mm，阈值电流密度达 45A/cm<sup>2</sup> 的应变量子阱激光器<sup>[18]</sup>。

InGaAs 材料除了 0.9~1.1  $\mu\text{m}$  的激光器之外，对波长大于 1.1  $\mu\text{m}$  有更大的需求，因为用于局域网、城域网、宽带网络高速数据传输的单模光纤要求光源

的波长在  $1.2 \mu\text{m}$  以上, 因此, 对 InGaAs 材料的激光器有必要进行更广泛而深入的研究。然而, 应变的存在对材料生长的影响很大, 应变层中应变能的存在, 使每个单层都存在一个临界层厚度, 由于应变累积效应, 整个应变量子阱结构也存在一个临界总厚度。量子阱的厚度小于临界厚度时, 失配造成的压应力使量子阱的能带结构发生了很大变化, 如带隙变宽, 轻重空穴分离, 这些都影响激光器的性能。同时失配造成材料生长困难, 应力易引起晶格弛豫, 由二维生长变为三维生长, 生长表面的铟原子易迁移形成富 In 的“小岛”<sup>[19]</sup>, 这些“晶核小岛”的生成过程是应力能在小岛自由边缘处以弹性弛豫减小的结果。高质量的量子阱要求二维生长, 因为三维生长会造成很多缺陷, 影响量子阱的发光效率。阻止三维生长的一般方法有: 降低生长温度, 增加生长速度, 提高 V/III 比<sup>[20]</sup>。Weyers 的研究组提出生长中断的理论<sup>[21-23]</sup>, 生长量子阱的限制层之前在两个异质界面处分别加入 5~10s 的生长中断, CL 谱和 PL 谱的结果表明: 加入生长中断后, 发光强度变强, 发光峰变窄, 5~10s 的生长中断可以使量子阱异质界面变得平滑。Iga 的研究组提出应变缓冲的理论<sup>[24]</sup>用于生长发射波长大于  $1.2 \mu\text{m}$ 、铟组分 40% 左右的 InGaAs/GaAs 的量子阱<sup>[25,26]</sup>, 其理论依据是应力层可以消除线缺陷, 原子力显微镜测试的结果表明应变缓冲层有效地改善了界面处的表面质量。

对于多周期量子阱的应变能量的积累, 中断生长难以实现限制大应变多周期量子阱的三维生长方式的发生; 同时, 生长中断可能带来的界面杂质增加, 引入量子阱性能劣化等的不利因素。这些方案远不能满足提高激光器性能所需要的大应变、多周期等要求, 难以制作  $1.33 \mu\text{m}$  和  $1.55 \mu\text{m}$  波长的 InGaAs/GaAs 量子阱激光器。为了解决这个问题, 人们提出了应变补偿量子阱结构。所谓应变补偿, 是在应变量子阱生长过程中生长张应变层和压应变层来降低净应变, 从而大大提高临界厚度和量子阱结构的稳定性。1999 年, Mark Kuznetsov 等人采用应变补偿技术, 制作了具有接近零净应变的十四个周期的应变量子阱的半导体激光器, 充分显示了应变补偿技术对应变量子阱结构的临界厚度和稳定性的改进<sup>[27]</sup>。

目前, 人们已经利用 III-V 族材料制作出许多应变补偿量子阱器件, 广泛的应用于光通讯领域<sup>[28,29]</sup>。其中, 尤以 InP 基四元 InGaAsP 体系和 GaAs 基 InGaAs 体系最为常用<sup>[30,31]</sup>。但是, 由于 InP 材料的高温性能较差, 难以满足半导体器件的大功率、长寿命和特殊环境的高温使用条件的要求。因此, 采用 GaAs 基

GaAsP/InGaAs/GaAs 应力补偿的材料体系可以克服 InP 基材料和 GaAs 基含铝系列材料体系在大功率、长寿命和特殊环境使用条件的缺点，在长波长具有很大的发展潜力。1993 年，G. Zhang 等人<sup>[32]</sup>第一次报道了采用应变补偿技术的半导体激光器，通过张应变的 GaAsP 对压应变的 InGaAs 的补偿，他们获得了具有接近零净应变的五层量子阱。他们的结果显示，采用应变补偿技术的半导体激光器的性能要优于未采用这一技术的相同结构的半导体激光器。1996 年，Lopata J 等人<sup>[33]</sup>用 GaAsP 作 InGaAs 阱的应力补偿，用 InGaP 代替 AlGaAs 垒层制备的 980nm 激光器作为掺 Er 光纤放大器的泵浦光源，获得了 90% 的光纤耦合效率，并显示了在单模和高功率工作下高的稳定性和可靠性。2000 年，F. Bugge 等人<sup>[34]</sup>用 GaAsP 作 InGaAs 阱的应力补偿，用 AlGaAs 为垒层制备的 1050nm 激光器，具有很低的阈值电流 ( $J_{th}=93\text{A}/\text{cm}^2$  at 1102nm and  $J_{th}=85\text{A}/\text{cm}^2$  at 1152 nm)。2001 年，Nelson Tansu 等人<sup>[35]</sup>用 GaAsP 作 InGaAs 阱的应力补偿，用 AlGaAs 为垒层制备的 1165nm 激光器，具有更低的阈值电流 ( $J_{th}=65\text{A}/\text{cm}^2$ )。2007 年，Masakazu Arai 等人<sup>[36]</sup>用 GaAs 作 InGaAs 阱的应力补偿，用 InGaP 为垒层制备了 InGaAs 基无铝应力补偿 1.3  $\mu\text{m}$  激光器，具有较低的阈值电流 ( $J_{th}=350\text{A}/\text{cm}^2$  at 1256nm)，但是，InGaAs 基片衬底难以制备，尚不具备推广应用的条件。

目前，在 InGaAs/GaAs 应变多量子阱的研究中，仍然有下述问题需要进一步研究：

1) 采用不同的生长方式（比如亚单层交替生长）进行 InGaAs 阱层的生长，以及由此带来的对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响。

2) 在快速热退火过程中，应变弛豫对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响。

3) 不同的应变补偿方式（比如对称补偿）对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响等。

本论文将在第三、四、五章就上述问题进行详细地研究和讨论。

### 第三节 多层应变量子阱材料的应用——垂直外腔表面发射半导体激光器的研究进展

本论文所研究的 InGaAs/GaAs 多层应变量子阱材料，其主要目的是为了能够在垂直外腔表面发射半导体激光器（VECSEL）中作为有源区来产生激光。因此，在这一节中，作为应变量子阱应用的延伸，我们将探讨 VECSEL 的一些研究进展。

#### 1.3.1 引言

近几十年来，各类半导体激光器的性能在不断提高，但也均存在着缺点，限制了其进一步发展。传统的半导体二极管激光器技术已经相当成熟，能高效可靠地产生大功率光束，但是其固有缺点是很难获得圆形衍射极限的基横模输出光束；垂直腔面发射激光器（VCSEL）具有理想的圆形输出光束，但在单横模下工作很难达到大功率。垂直外腔面发射激光器（VECSEL）<sup>[37]</sup>有望克服上述缺点，现在已受到了越来越广泛的关注。

与传统的半导体激光器不同，VECSEL 激光器具有类似于 VCSEL 的增益结构，再通过与固体激光器相近的外腔结构进行选模输出，可形成圆形高斯 TEM<sub>00</sub> 模式的输出光束，克服了固体激光器光束质量不理想的缺点。与 VCSEL 相比，VECSEL 突破了功率限制，单横模输出功率可达几百毫瓦，同时在高效实现腔内倍频的前提下简化了谐振腔内的结构，从而降低了激光器晶片生长和加工的难度。

VECSEL 可采用成熟的大功率半导体激光器做泵源，称为光泵浦垂直外腔面发射激光器（OPS-VECSEL）。与电泵浦激光器相比，OPS-VECSEL 不使用 p-n 结或电接触，既降低了串联电阻上的电能损耗，又增加了器件的可靠性。宽泵浦带宽（大于 40nm）和极短的泵浦吸收长度（约 1~2 $\mu$ m）确保泵浦光的有效吸收，消除了二极管激光器泵浦的严格波长限制。此外，OPS-VECSEL 使用无掺杂的半导体材料，降低了由于自由载流子吸收造成的光学损耗。可以说，OPS-VECSEL 结合了二极管泵浦固体激光器和 VCSEL 激光器的构造方法，吸取了二者的优点。

良好的空间光强分布、大的输出功率范围、体积小、光束质量好等突出优

点，使 OPS-VECSEL 激光器具有广阔的应用范围，并已在高速激光打印、高密度光存储、超快激光、激光雷达等方面显示出诱人的前景。本节将就光泵浦垂直外腔面发射激光器的特性进行介绍，综述目前最新的研究进展。在此基础上，分析了该类型激光器的发展潜力和技术发展方向。

### 1.3.2 器件原理

图 1.1 显示了典型的 OPS-VECSEL 结构示意图，其核心部分是包含多量子阱 (MQW) 增益区和多层分布反馈布拉格反射镜 (DBR) 增益结构的激光谐振腔。为使模斑尺寸能适应腔内每个工作组件的大小需要，谐振腔可被设计成 V 形、Z 形或 W 形等多种形式。如图 1.1 所示，入射泵浦光聚焦至 VECSEL 芯片上，在高反射率的 DBR 镜和外部球面镜之间形成激光振荡，多量子阱提供增益，外镜控制激光器在单横模下工作。

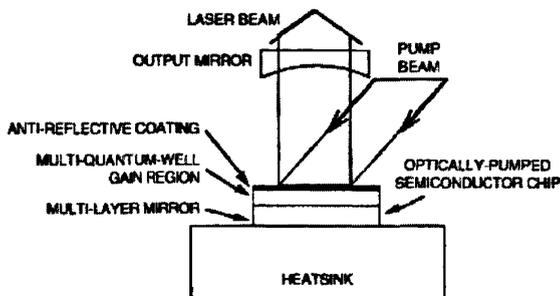


图 1.1 OPS-VECSEL 结构示意图

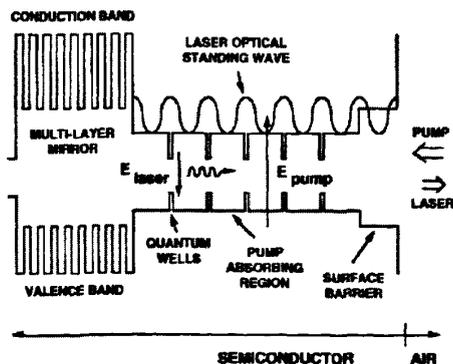


图 1.2 典型 OPS-VECSEL 有源区的能带图

图 1.2 显示了 VECSEL 谐振腔内有源区的能带图,展示了激光器工作原理。这个结构类似于 VCSEL,但是要将其中一个 DBR 反射镜替换成透明的窗口层。工作区由一系列周期性的量子阱结构将势垒层分开,每个周期厚度为半波长。量子阱置于激光驻波的波腹,形成谐振的周期增益结构。泵浦吸收区的势垒层通过带间跃迁吸收入射光,产生的电子和空穴扩散至量子阱并被其俘获,提供激光器的光增益。最右侧的 AlGaAs 窗口层接收入射光,并提供了一个更高的表面势垒,阻止载流子扩散到芯片表面而发生无辐射复合。紧邻着量子阱的高反射率多层 DBR 反射镜作为激光器的一个腔镜,一般要求其最大反射率达到 99%以上。

### 1.3.3 OPS-VECSEL 研究进展

#### 1.3.3.1 不同波长范围与材料体系的 VECSEL

对 OPS-VECSEL 而言,激光器工作波长和泵浦波长能根据设计选择。几种成熟的半导体材料体系,如 InGaAs-AlGaAs-GaAs<sup>[38]</sup>, InGaAs-InGaAsP-GaAs<sup>[39]</sup>和 InGaAsP-InP<sup>[40]</sup>,都可以用来制造不同波长的激光器。

多数 VECSEL 都是在 GaAs 衬底上制作,使用高折射率比值的 GaAs/AlAs 反射镜,用于近红外方面的应用。这些激光器主要工作在两个波长段:使用晶格匹配 GaAs/AlGaAs 量子阱的激光器,工作波长为 850nm 左右<sup>[41]</sup>;使用压应变 InGaAs/GaAs 量子阱的激光器,波长在 1000nm 附近<sup>[42]</sup>。但最近的报道显示,其他材料体系的 VECSEL 可实现从红外到可见光的不同波长范围的应用。

红光 VECSEL 已有报道,它使用应变 InGaP 量子阱,带有一个 AlGaInP DBR,以 660nm 绿光氩离子激光器作为泵浦源,可以输出超过 200mW 功率的光束<sup>[43]</sup>。紫光输出也由 Park 等人<sup>[44]</sup>实现,他们的器件使用 GaN 基材料,带有一个蓝宝石谐振腔,实际上构成了一个微腔 VECSEL,该激光器在室温下输出 391nm 的激光。

以 InP 为衬底可制造工作波长在 1.5 $\mu$ m 附近的器件。在这个材料体系里,VECSEL 遇到了与 VCSEL 同样的难题:由于波长较长,DBR 各层的折射率也会有所降低,要求反射镜厚度更大;并且在这种结构的材料中,吸收和散射不能忽略,反射镜的总反射率就会受到影响。近年来,生长技术的提高推动了高反射率和低电子阻抗 InP/InAlGaAs DBR 的发展,利用这种工艺可制造出均匀的

VECSEL 增益结构, 并成功在  $7^{\circ}\text{C}$  温度下连续工作<sup>[45]</sup>。总体来说, 与 GaAs 器件相比, InP 器件具有低的特征温度和高的热阻, 受到更为严格的热问题限制。近来, 以稀氮四元化合物 GaInNAs 为基础的  $1.3\mu\text{m}$  激光器设计也已得到发展并成功实现, 其  $1.3\mu\text{m}$  波长的连续输出功率达  $0.6\text{W}$ <sup>[46]</sup>。

在长波长范围, Cerutti 等人<sup>[47]</sup>报道了工作在  $2\sim 2.5\mu\text{m}$  波段的 GaSb 基 VECSEL。这种波长的激光器因对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  等污染物有强烈的吸收峰, 在大气探测方面有较高的应用价值。他们研制的光泵浦 VECSEL 激光器可以在  $350\text{K}$  温度下连续运转, 工作波长为  $2.3\mu\text{m}$ , 室温下最大输出功率为  $7\text{mW}$ , 特征温度为  $70\text{K}$ , 入射泵浦的阈值强度为  $800\text{W}/\text{cm}^2$ 。

在表 1.1 中列出了现有报道的 VECSEL 的工作波长范围, 以及每个装置中量子阱和反射镜的结构及功能特性。

表 1.1 有报道的 VECSEL 工作波长范围, 及其结构特征

$\lambda$ /衬底	DBR	量子阱	功能特性
391nm	介电 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$	InGaN/GaN	335nm 三倍频 Nd:YAG 激光器泵浦 <sup>[44]</sup>
660nm(GaAs)	AlGaInP	InGaP	514nm 氩离子激光器泵浦 <sup>[43]</sup>
670nm(GaAs)	AlGaAs	InGaP/InGaAsP/GaAs	532nm Nd:YAG 激光器泵浦 <sup>[39]</sup>
850~870nm (GaAs)	AlAs/AlGaAs	GaAs/AlGaAs	670nm LD 泵浦大功率 <sup>[41]</sup> 660nm $\text{Kr}^+$ 激光器为泵浦源 <sup>[48]</sup>
960~1030nm (GaAs)	AlAs/AlGaAs	InGaAs/GaAs	808nm LD 泵浦 <sup>[49]</sup> SESAM 锁模 大功率 <sup>[2]</sup> 发射近 500fs 的孤子波 <sup>[50]</sup>
$1.3\mu\text{m}$	AlAs/GaAs	GaInNAs/GaAs	810nm LD 泵浦源、大功率 <sup>[46]</sup>
$1.5\mu\text{m}$ (InP)	InAlAs/GaInAlAs InP/InGaAlAs	InGaAs/InGaAsP InGaAsP	980nm LD 泵浦 <sup>[45]</sup> SESAM 锁模 <sup>[40]</sup>
$2.3\mu\text{m}$ (GaSb)	GaSb/AlAsSb	GaInAsSb AlGaAsSb	室温下 830nm LD 泵浦 <sup>[47]</sup>

### 1.3.3.2 大功率 OPS-VECSEL 的研究

1997 年, Kuznetsov 的小组在世界上第一次实现了以二极管激光器泵浦产生大功率和高质量光束的 VECSEL<sup>[37]</sup>, 工作波长为  $980\text{nm}$ 。其结构为: 在最顶端使用 30 对  $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}/\text{GaAs}$  多层镜面作为反射镜; 增益区由  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$  泵浦吸收层, 和  $8\text{nm}$  厚的位于光驻波波腹位置的压应变  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$  量子阱组成 (13 对)。该激光器在  $\text{TEM}_{11}$  模式的最大输出功率为  $0.69\text{W}$ ; 与单模光纤耦

合, 在  $TEM_{00}$  模式下输出功率为 0.37W。Holm 等人<sup>[41]</sup>以 AlGaAs/GaAs 晶格匹配材料为基础, 研制了工作波长为 870nm 的 VECSEL。相对于应变 InGaAs/GaAs 系统, 这个量子阱结构系统表现出较低的微分增益和特征温度相关性。由一对极化耦合 670nm 二极管提供 850mW 功率的泵浦能量, 实现了 0.15W 的输出功率。

Alford 等人<sup>[51]</sup>提出了将热量从工作区通过 DBR 直接释放的技术, 有效地提高了激光器的输出功率。他把一个无镀层的蓝宝石窗口与 VECSEL 增益部分的前表面相连, 蓝宝石起热扩散平板作用。利用该技术, 其 985nm 的 InGaAs/GaAs VECSEL 泵浦区域直径达到 500 $\mu$ m 以上, 实现了最大功率为 1.6W 的连续输出。Hastie 等人<sup>[39]</sup>将热扩散平板技术应用到 850nm 的 GaAs/AlGaAs VECSEL, 使用 SiC 代替蓝宝石作为热扩散平板, 观察到在  $TEM_{00}$  模式下的最大输出功率是 0.5W。此后的工作中, 他们还报道了一台使用 810nm 波长光纤耦合激光器作为泵浦源, 微片温度维持在 20 $^{\circ}$ C 的 InGaAs/GaAs VECSEL, 获得了功率 1.7W、波长 980nm 的输出光。将微片冷却到 0 $^{\circ}$ C 后, 激光器输出功率增加到 2.5W, 光斑为圆形对称分布。

最新的研究成果已体现出 OPS-VECSEL 达到更高功率的潜力。Lutgen 等人<sup>[38]</sup>报道使用一个 808nm 光纤耦合二极管激光器做为泵浦源的 InGaAs/GaAs VECSEL 工作波长为 1 $\mu$ m。由于外延生长的高质量、高精度、低散射损失和高有效增益, 最大输出功率达到了 8W, 光-光转换总效率达到了 41%。Chilla 等人<sup>[52]</sup>使用 InGaAs/GaAs 有源区制成波长为 980nm 的 VECSEL, 它使用 3 台光纤耦合二极管激光器组成阵列, 可向增益结构输入 70W 的净泵浦能量, 泵浦光的光斑直径在 500-900 $\mu$ m 之间变化, 输出功率达迄今为止最高的 30W。

### 1.3.3.3 超短脉冲发生的半导体饱和吸收镜锁模 VECSEL

锁模 VECSEL 可以作为超短脉冲的高质量和高平均功率光谱源, 脉冲仅传播几微米厚度, 避免了强烈的色散和自相位调制, 因而成为研究的热点。VECSEL 锁模的早期研究, 是在 100MHz 重复频率的锁模泵浦源同步泵浦基础上进行的, 例如 Nd:YAG 或  $Ti^{3+}$ :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 激光器。第一台脉冲主动锁模 VECSEL<sup>[41]</sup>, 由常用的二极管激光器连续泵浦, 长腔具有 168MHz 往返频率, 在二次谐波频率 336MHz 处锁模, 观测到持续时间达 100~120ps 的脉冲。

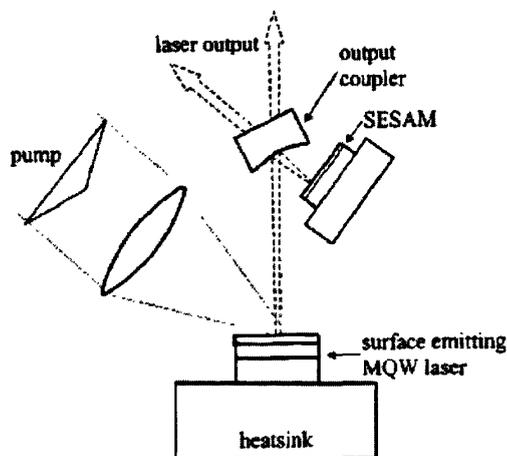


图 1.3 SESAM 锁模 VECSEL 结构示意图

现在出现了一种非常简单的锁模激光器，就是通过半导体饱和吸收镜（SESAM）将 VECSEL 被动锁模，产生超短脉冲，其结构示意图如图 1.3 所示。第一台 SESAM 锁模 VECSEL 由 Hoogland 等人<sup>[49]</sup>设计实现，其使用 InGaAs/GaAs 增益结构，发射波长为 1000~1040nm。SESAM 锁模增益结构位于一个不对称的 V 形腔末端，由一个  $\lambda/2$  抗谐振腔和 20nm 厚  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  量子阱构成。SESAM 大约会产生 1.3% 的低强度损耗，响应时间分为两部分，包括 130fs 的快速响应时间和 4ps 的慢恢复时间。腔内工作一个来回的重复频率为 4.4GHz，与纳秒级别的载流子寿命相适应。该激光器脉冲为双曲正割的形状，半高宽（FWHM）为 22ps。Haring 等人<sup>[53]</sup>报道了平均输出功率超过 200mW、发射波长为 963nm 的 InGaAs/GaAs VECSEL，发射近转换极限脉冲的 FWHM 为 3.2ps。他们随后又研制了平均输出功率达 950mW 的 952nm 激光器，脉冲重复频率为 6GHz<sup>[54]</sup>。当处于最高输出功率时，输出脉冲变得相当长，具有双曲正割形状，FWHM 为 15.3ps。

近几年，一些更新颖的技术也开始应用于 SESAM 的研究，提高了激光器的性能。例如，Garnache 等人<sup>[50]</sup>采用了具有快速非线性响应量子阱吸收结构的 SESAM，获得了 1030nm 波长的 VECSEL，得到重复频率为 1.2GHz、接近转换限制的 477fs 准孤子脉冲。另一些研究中，锁模 VECSEL 的饱和吸收装置使用自组织 InAs/GaAs 量子点，获得了比量子阱系统更宽的吸收曲线和更均匀的光谱特性，显示出良好的前景。

### 1.3.4 OPS-VECSEL 的发展方向与展望

OPS-VECSEL 的研究工作在许多新的方向可以被丰富地拓展，这种激光器在未来很有可能被广泛地应用于多种用途。我们认为，最重要的两个突破点仍然是 VECSEL 的高性能和小型化。

由于 OPS-VECSEL 腔内功率高，腔内倍频会有很高效率。采用多泵浦和增益元件，激光器能达到数瓦的输出功率，同时具有优异的光束质量。使用可调的外部光栅或微观结构镜，有望实现激光器的可调大功率工作。这样，VECSEL 无疑会在要求衍射极限光束质量和大功率高效光源方面的应用大受欢迎。进一步研究饱和吸收装置，将很可能实现锁模 OPS-VECSEL 在更大功率量级下工作。除此之外，OPS-VECSEL 在其他波长和材料体系的工作也应该进一步探索研究，例如波长为 1550nm 的 InGaAsP/InP 激光器、使用铋化物半导体材料的中红外激光器、AlInGaP/GaAs 红光激光器、蓝色到紫外的 AlInGaN/GaN 激光器，等等。

另一方面，为了 OPS-VECSEL 的商品化，要求高效、小型化和更可靠的封装。在小型化超快脉冲源领域，VECSEL 具有相当大的发展潜力。注入泵浦通过精细的晶片设计，实现介质功率器件的优化，有可能制造带有复杂谐振腔的高度小型化的 VECSEL 设备。OPS-VECSEL 集成外腔是一种非常理想，也有可能实现的结构，集成泵浦激光器的可能性也值得进一步探讨。在这些集成结构中，反射镜将与增益结构整合，结合其他非线性和光谱滤波功能，将有望发展出带有高级功能的超小型器件。

## 第四节 本论文研究的内容及组织结构

本人在博士生学习期间就读于南开大学泰达应用物理学院的量子材料与器件研究室，参与了实验室的多项课题，主要研究重点集中于采用 MBE 制备高质量的 InGaAs/GaAs 应变量子阱室温发光材料，以期可以在光泵浦垂直外腔表面发射半导体激光器中作为有源区，产生高质量大功率的激光。本论文的主要研究内容及其组织结构如下：

第一章：主要介绍了低维半导体材料的研究意义，InGaAs/GaAs 应变量子阱的发展概况，本论文要研究的主要问题，以及作为我们研究 InGaAs/GaAs 应

变量子阱的主要目的的光泵浦垂直外腔表面发射激光器的发展。

第二章：主要阐述了分子束外延原理、分子束外延设备及分子束外延生长工艺。介绍了低维半导体外延材料的电学及光学性质的表征方法，包括 X 射线双晶衍射（DCXRD）、透射电子显微镜（TEM）、原子力显微镜（AFM）和光致发光谱（PL）。

第三章：我们讨论了应变对 InGaAs/GaAs 量子阱能带的影响，阐述了应变量子阱的能带理论，应变弛豫对量子阱能级的影响，同时也阐述了临界厚度对组分和应变的依赖关系，以及温度对量子阱带隙的影响。研究了 InGaAs/GaAs 量子阱的制备和表征，采用双晶 X 射线衍射和 PL 谱对 InGaAs/GaAs 超晶格样品进行了测试和分析，得到了超晶格的周期、InGaAs 层的厚度和组分。此外，还讨论了利用透射电子显微镜对 InGaAs/GaAs 量子阱材料的评估和测量。研究了生长温度、生长速度、界面停顿和亚单层交替生长方式等生长条件对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响，展示了周期调制生长方式对量子阱 PL 峰值强度的提升，并就亚单层生长方式对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的提升进行了研究和讨论。

第四章：进行了 InGaAs/GaAs 应变量子阱的快速热退火研究，发光峰值波长的红移和蓝移在实验中都被观察到。实验结果可以被应变弛豫和 In-Ga 原子的互扩散之间的竞争来解释。同时，发光峰值波长红移量越多，发光峰强度越小的事实可以表明在 In-Ga 原子互扩散的同时应变弛豫的存在。最后，复合退火的结果表明最终的退火结果会被先前的退火经历所影响。讨论了在经过快速热退火之后的 InGaAs/GaAs 应变量子阱中，互扩散和应变的关系；同时提出了新的拟合扩散激活能的方法，该结果与文献报道的结果很好的吻合，减少了传统的传输矩阵方法处理的数据运算量；研究和讨论了扩散和应变弛豫在快速热退火过程中各自所起的作用。

第五章：进行了应变补偿技术在 InGaAs/GaAs 应变量子阱中的应用研究，得到了具有优良室温发光特性的多层 InGaAs/GaAs 应变量子阱，其峰值波长的发光强度相比未采用补偿技术的量子阱有了较大程度提高，同时其半高宽（FWHM）与相同结构的单量子阱的半高宽非常接近。在此基础上研究了不同应变补偿方式——上界面补偿、下界面补偿和双界面补偿对应变量子阱光学性质的影响，双晶 X 射线衍射和光致发光谱的结果显示，双界面补偿的效果最好。最后，还进行了应变补偿对高组分 InGaAs/GaAs 应变量子阱发光波长的扩展实

验, 得到了发光波长大于  $1.1\ \mu\text{m}$  的多层应变量子阱, In 组分为 40%, 室温发光特性良好。

第六章: 除了 InGaAs/GaAs 应变量子阱作为有源区外, 作为光泵浦垂直外腔表面发射半导体激光器的另外一个重要组成部分, 对半导体分布布拉格反射镜 (DBR) 的制备及表征进行了研究。此外, 成功地将反射 Z 扫描技术应用到 GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 多周期结构的非线性吸收研究中, 并提出一个可以半定量计算非线性吸收系数的模型。实验和理论结果表明, 在一定范围内,  $z=0$  时的入射光强是决定非线性吸收系数大小的主要因素。此外, 该模型也展示了不同 Al 组分  $x$  对此多周期结构非线性吸收系数的影响, 这在之前的研究中还没有出现过。

第七章: 总结全文并讨论了继续研究的工作方向。

## 第二章 分子束外延生长技术及材料实验测试方法

### 第一节 分子束外延技术

分子束外延技术 (Molecular Beam Epitaxy: MBE)<sup>[1]</sup>于 1968 年首次由贝尔实验室的 Arthur 发明, 并于 1971 年由卓以和等发展为一种切实可行的超薄层生长方法<sup>[2]</sup>。它可在多种半导体衬底上直接生长外延薄膜的厚度, 掺杂和异质界面平整度能精确控制到原子量级的超薄多层二维结构材料, 如超晶格、量子阱和调制掺杂异质结等, 并用于制作光电子器件, 如量子阱激光器和高迁移率晶体管等。在上世纪 90 年代, 利用 SK 生长模式, 发展起来的 MBE 自组织生长量子点的方法, 避免了腐蚀和再生长引入大量缺陷的问题, 提高了量子点的均匀性和材料的性能。

和其它半导体纳米薄膜生长技术相比, MBE 有以下优点<sup>[3]</sup>:

① 外延膜纯度高。因为 MBE 在超高真空条件下操作, 能够保证从源炉中喷射出的分子成为运动方向大体一致的束流, 且无碰撞地射向衬底表面; 更为重要的是, 这种真空度能长时间地保持生长表面的清洁状态, 生长出高纯度、均匀性好的外延薄膜。在通常的真空度下 ( $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ) 下, 经过 1s 左右的时间后原先清洁的衬底表面就被真空室内的残留气体完全覆盖 (尤其是氧、水等) 生长得到的是与衬底晶体结构不连续的非晶态或多晶态薄膜; 而在具有超高真空 ( $< 10^{-8} \text{Pa}$ ) 的真空室内, 洁净的衬底表面状态可以维持  $10^4 \sim 10^5 \text{s}$ , 足以进行与衬底晶体结构有连续性的高纯外延膜的生长。

② 可形成界面处突变的超精细结构。因为生长温度低 (一般为几百摄氏度), 可以避免高温生长引起的杂质散射和异质结界面原子的互扩散。

③ 可获得有光滑平整的异质外延表面。因为生长速率低 ( $0.1 \sim 1 \mu\text{m/h}$ ), 通过控制挡板开关实现喷射束流的快速切换, 可以在原子尺度上控制外延层的厚度、组分和掺杂。

④ 可任意改变外延层的组分、掺杂和连续生长复杂的多层异质结构。

⑤ 易于同其他微细加工技术相结合, 如超微细离子注入技术、扫描隧道显微镜 (STM) 技术、电子束曝光技术和反应离子刻蚀技术。

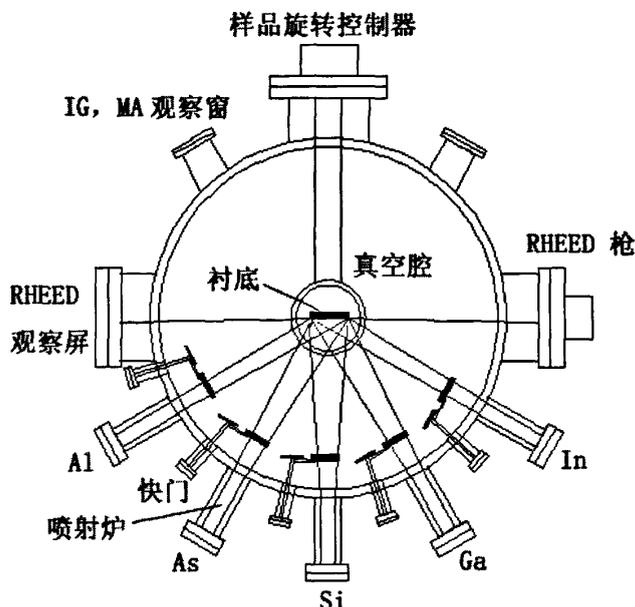
2.1.1 分子束外延原理<sup>[1]</sup>

图2.1 MBE生长室内部基本结构示意图

MBE的基本原理如图2.1所示，在超高真空（ $<10^{-10}$  Torr）的外延生长系统中相对地放置衬底和多个分子束源炉（喷射炉），将组成化合物（如GaAs）的各种元素（如Ga、As等）和掺杂剂元素（如Si、Be等）分别放入不同的喷射炉内，加热使它们的分子（或原子）以一定的热运动速度和一定的束流强度比例喷射到加热的衬底表面上，与表面相互作用（包括在表面迁移、分解、吸附和脱附等）进行单晶薄膜的外延生长。各喷射炉前的挡板用来改变外延膜的组分和掺杂。根据设定的程序开关挡板、改变炉温和控制生长时间，则可生长出不同厚度的化合物或不同组分比的三元、四元固溶体以及它们的异质结，制备各种超薄微结构材料。

MBE的生长过程是一个热力学和动力学同时并存、相互关联的系统<sup>[4]</sup>；分子束源产生的分子（原子）束不受碰撞地直接喷射到受热的洁净衬底表面，在表面上吸附、迁移，或通过反射、脱附过程离开表面，而在衬底表面与气态分子之间建立一个准平衡区，使晶体生长过程接近于热力学平衡条件，即令每一个结合到晶格中的原子都能选择到一个自由能最低的格点位置，这样才能生长

出高质量的外延材料。MBE 涉及的生长过程有：

- ① 入射到衬底表面的原子或分子被衬底吸附；
- ② 被吸附的分子或原子在表面上迁移或分解；
- ③ 吸附原子在表面迁移过程中被结合进衬底表面上的晶格位置（如空位、台阶边缘和扭折处）；
- ④ 未结合进晶格位置的原子或分子脱离衬底表面。

### 2.1.2 分子束外延设备

本实验室所用的设备是法国 Riber Compact 21T MBE 系统。如图 2.2 所示。它主要由进样室、预处理室和外延生长室三个真空工作室组成。进样室用于换取样品及预除水气（150℃），通常一次最多可放入 6~8 个待生长的衬底片。预处理室可对装入的样品进行预除气处理（400℃）或对新的钨钨进行高温预处理（700℃）。外延生长室用于所需结构的外延生长。每个室分别配备有各自独立的无油真空抽气机组，各室之间通过闸板阀相互隔离，即使在某一个室和大气相通时的情况下，其它各室仍可维持高真空状态。样品小车通过导轨链条式的真空传递机构在各室之间传递，各个样品则可通过磁耦合式的真空传递机构进行装卸和交换。

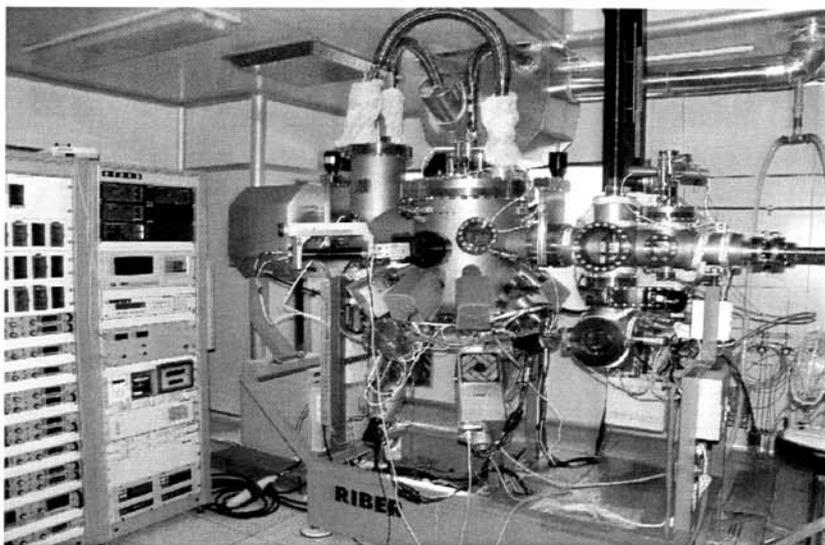
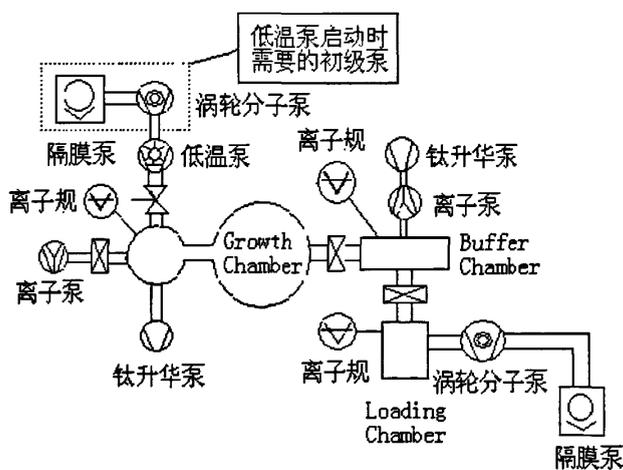


图2.2 Riber Compact 21T MBE设备外观

生长室内进行样品的分子束外延生长，是最重要的一个工作室，配置有分子束源炉、样品架、束流计、真空泵等部件及反射式高能电子衍射仪（RHEED）<sup>[5]</sup>、四极质谱仪（QMS）<sup>[6]</sup>和红外测温仪（IR Pyrometer）等原位测试仪器。下面从超高真空系统，生长系统，原位分析系统加以介绍：

① 真空系统 MBE 生长时对真空度的要求很高，因为超高真空环境是获得高质量外延材料的基本条件。外延生长过程中，产生分子束时真空度要优于  $10^{-8}$ Torr，在不产生分子束时要求优于  $10^{-10}$ Torr 的超高真空环境。因为当真空度达到  $10^{-10}$ Torr 时，分子的平均自由程（分子连续两次碰撞之间所经过的平均距离）的达到  $10^8$  厘米，即 1000 公里。因此，在超高真空中，分子之间的碰撞可忽略不计，从而可生长出高质量的单晶薄膜。图 2.3 是 Riber Compact21T 的真空系统装置图，它共使用了五种真空泵来维持超高真空：无油机械泵<sup>[7]</sup>、涡轮分子泵<sup>[8]</sup>、钛升华泵<sup>[9]</sup>、离子泵<sup>[10]</sup>和低温泵<sup>[11]</sup>（如图）。无油机械泵（ $10^{-2}$ Torr）、分子泵（ $10^{-3}$ ~ $10^{-8}$ Torr）可以把系统抽至低真空程度，而离子泵（抽速 1~1000 l/s）于维持各个真空室的超高真空。钛升华泵（抽速 4000 l/s）、低温泵（500~10000 l/s），它们和液氮冷屏组成辅助抽气系统可大大降低残余气体密度，对生长高纯材料有重要作用。



MBE真空系统图

图2.3 Riber Compact21T真空装置示意图

② 生长系统 目前本实验室 MBE 设备的生长室配有 Ga、Al、In、As、

P、Si ( $n$ 型掺杂剂) 和 Be ( $p$ 型掺杂剂) 等七个源炉。各源炉除喷口外, 都被包裹在一个包围整个生长室的液氮屏蔽罩内。喷口前放置挡板, 挡板打开时, 热分子(原子束)从喷射炉喷口射向衬底。带有衬底加热器的样品架用来夹持样品, 有生长、换样品和测束流三个固定位置, 可绕法向以 0.1-120 周/分钟的速度自转以获得均匀的外延层。在样品架上与衬底位置成  $90^\circ$  的方向上装有一个校准分子束流量的电离规束流计。每次生长前都要把衬下方固定位置测量各个源炉分子束束流, 通过炉温调节使各个源炉分子束的束流达到生长要求, 从而可得到需要的生长速率。

③ 原位分析系统 MBE生长系统中可很方便地配置多种原位测试仪器。其中四极质谱仪(QMS)主要用于超高真空系统的检漏和真空室内各种气氛的相对含量。红外测温仪(IR Pyrometer)主要用于监控衬底的生长温度。反射式高能电子衍射仪(RHEED)是MBE设备中最重要的原位分析仪器。它的原理是用能量10~20keV的电子束以约 $1^\circ$ 的掠射角照射晶体表面。在这种条件下入射电子束仅与晶体表面相互作用, 经过晶体表面的衍射, 在荧光屏上形成衍射花样。首先可以通过它的衍射斑变化判断样品氧化层温度, 以此来确定生长温度; 在生长InAs/GaAs量子点过程中, 形成量子点的瞬间, RHEED衍射斑发生变化, 可以依此判断点的形成时间; RHEED条纹强度在生长过程中的变化可以用来表征材料的质量, 在生长初始阶段, 可观察到RHEED的衍射强度发生周期性的变化, 即所谓的RHEED振荡。它的一个振荡周期对应一个单原子层的外延生长, 可以用来校准束流强度、生长速度、合金组分和精确控制单原子层的生长等。从RHEED衍射条纹的间距还可以推出实际晶体的面间距。图2.4是一个典型的RHEED振荡(GaAs)。

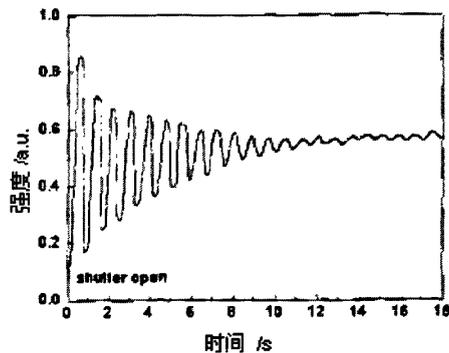


图2.4 一个典型的RHEED振荡 (GaAs)

### 2.1.3 分子束外延生长工艺<sup>[4]</sup>

MBE 整个工艺过程基本按如下循序进行循环, 即: 系统烘烤→除气→装源→再烘烤→再除气→外延生长→换源或维修→系统烘烤。

在每次 MBE 生长前, 应首先将生长室通液氮进行冷却, Riber 系统采用循环液氮冷却系统。这一方面可对高温源炉进行热隔离, 另一方面可使系统真空度得到进一步提高, 使外延生长环境的清洁度得到进一步改善。冷却系统还包括生长室内壁的液氮冷屏套, 它对 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等残留气体有明显的吸附作用, 还可以吸附源炉中喷射出的原子, 以防止这些原子对生长室带来的污染, 保证生长材料的纯度。最后还需在生长室离子泵的液氮冷阱中注入液氮, 用于提高抽气能力, 维持更高的真空。在真空达到  $3 \times 10^{-10}$ Torr 后, 要将原炉加热到高于生长温度 30℃ 左右进行源炉除气, 大约在这个温度停顿 30 分钟; 然后测量所需束流; 最后升 As 源温度, 待束流稳定后, 在 As 压保护下对衬底表面的本征氧化层进行热剥离, 待氧化层去掉后即可开始进行所需结构的外延生长。分子束外延是要求非常苛刻的超高真空系统, 除了系统本身应具有很小的放气和很好的密闭性外, 还要求对其系统本身进行必要的和细致的维护, 如进入生长室的样品或其它零部件应在装入系统之前经过严格处理, 系统经暴露大气之后要彻底烘烤除气, 使系统内有害残留气体如 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 等降到最低程度, 减小污染。

## 第二节 高质量外延材料的 MBE 生长

### 2.2.1 MBE 生长动力学原理

调制分子束技术曾被广泛地用来研究分子束外延生长技术制备 III-V 族化合物的生长机理, 这些研究提供了与远离平衡态的生长过程有关的动力学因子的详细知识。通过调制分子束技术, 我们可以得到分子与表面相互作用关系系数、表面寿命和束缚态能级、粘附系数、反应级数等动力学参数。

第一个用瞬态响应技术研究 GaAs 表面动力学的是 Arthur<sup>[12]</sup>, 他测量了 860K~960K 温度范围内 Ga 在 GaAs (111) 和  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  面的寿命  $\tau$ , 并发现它服从通常的 Frenkel 关系 ( $\tau = \tau_0 \exp E_0 / kT$ ), 证实 T < 750K 时 Ga 不存在脱附,

粘附系数是 1。砷的粘附系数实际上是零，除非表面上有多余的 Ga 存在。Ga 可以由 Ga 源提供或是由衬底温度高于 775K 以上出现热分解和砷的脱附束提供。这项工作首次证实分子束生长的 III-V 族化合物半导体材料，从动力学上是受 V 族元素的吸附所控制。而生长速率取决于 III 族元素的束流量。

因为 As 的流量中包含着  $As_2$  和  $As_4$  两种分子，其生长过程中是有区别的。对于  $As_2$ 、Ga、GaAs 互作用体系，Arthur<sup>[13]</sup>和 Foxon 与 Joyce<sup>[14]</sup>曾指出，对于吸附一个单层的表面， $As_2$  的粘附系数 ( $S_{As_2}$ ) 为 1。Foxon 等还发现  $S_{As_4}$  随 Ga 的吸附率线性增加，在  $J_{Ga} = 2J_{As}$  时达到 1，亦即只要  $J_{Ga} < 2J_{As}$  就会形成化学配比的 GaAs，任何过剩的  $As_2$  将会脱附而损耗掉。入射  $As_2$  的粘附系数随温度增加而增加，因此从表面脱附的  $As_2$  分子的总流量由两部分组成：一是来自 GaAs 的分解，它转而在表面上产生 Ga，而另一部分来自未被化学吸附的入射分子。两者之间是常量，但它们之比是温度的函数。所以在生长过程中出现在表面上的镓和砷依赖于衬底的温度及相对流量强度。低于或约等于 600K 时，GaAs 基本不分解，但某些入射  $As_2$  分子在脱附前可能在表面形成  $As_4$ <sup>[15]</sup>。Ga、 $As_2$  在 GaAs 上相互作用的基本过程是  $As_2$  分子在表面 Ga 原子上简单地一级分解化学吸附，并可能在较低温度下 (600K 以下) 结合反应成  $As_4$ ，而在温度高于 600K 时则有部分 GaAs 发生分解。

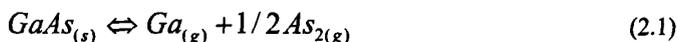
对于  $As_4$ 、Ga 在 GaAs 上相互作用的动力学过程，则要比上述过程复杂得多。当 Ga 和  $As_4$  束在表面有相互作用时，相对流量比将强烈地影响  $As_4$  的粘附系数  $S_{As_4}$ 。在  $J_{Ga} \ll J_{As_4}$  时， $S_{As_4}$  正比于  $J_{Ga}$  ( $S_{As_4} = J_{Ga} / 4J_{As_4}$ )，并产生化学配比 GaAs。然而当  $J_{Ga} \gg J_{As_4}$  时， $S_{As_4}$  变得与  $J_{Ga}$  无关，并且不会超过 0.5。此外，在上述范围内采用  $As_4$ ，过剩的 Ga 将被结合进生长的 GaAs 外延层中。

### 2.2.2 MBE 生长热力学原理

在 MBE 生长过程中，热力学和动力学不是相互排斥的，而是同时存在并且相互关联的。MBE 有缓慢的生长速率，因此凝聚在衬底上的原子在结合进入体内之前有 1 秒的典型时间用以扩散，对于 600℃ 的 GaAs，合理估计其表面扩散激活能为 1eV，则一个原子在结合之前有  $10^6$  个位置变化，这样的移动数目为选择一个自由能最低的位置提供了许多机会。

MBE 生长 GaAs 的基本热力学框架，可以用 Arthur<sup>[16]</sup>提出的蒸汽压曲线外

推图来处理。在 MBE 生长过程中，需要完成以下化学方程：



$$K_1 = P_{\text{Ga}} P_{\text{As}_2}^{1/2} \quad (2.2)$$



$$K_2 = P_{\text{Ga}} P_{\text{As}_4}^{1/4} \quad (2.4)$$



$$K_3 = P_{\text{As}_4} / P_{\text{As}_2}^2 \quad (2.6)$$

式中脚标(s)和(g)分别表示固相和气相， $K_1$ 、 $K_2$ 和 $K_3$ 分别为反映平衡常数，而 $P_{\text{Ga}}$ 、 $P_{\text{As}_2}$ 和 $P_{\text{As}_4}$ 是各个成分在大气中的压强。如果接近平衡时，在所有的分子束外延条件（ $0.5 < P_{\text{As}_4} / P_{\text{Ga}} < 20$ ）下将使 GaAs(s)接近富 Ga 的边界。

在 MBE 材料生长过程中，热力学和动力学过程有机结合在一起，整个 MBE 生长过程是分子动力学和热力学共同作用的结果。高质量的外延材料生长是热力学竞争结果的产物。热力学结论表明一个反应能否进行下去，关键看产物的自由能与反应物之间的能量高低<sup>[17,18]</sup>。在 MBE 热力学模型中，表面扩散速率对于生长高质量完整晶体起十分重要的作用。

### 2.2.3 源炉温度与束流的精确控制

分子束源炉是 MBE 设备的核心部件之一，其作用是产生射向衬底的热分子束。分子束的流量由喷射炉的温度控制，在炉子的喷口直径小于炉内分子平均自由程的条件下，这种分子束炉称为 Knudsen 炉<sup>[19,20]</sup>。产生分子束的方法是直接加热固体源材料，在满足 Knudsen 蒸发条件下，蒸发是将物质从带小孔的等温密闭体中，以气体喷射的形式产生的，其蒸发表面远大于小孔的面积，小孔直径大约为平衡蒸气压下气体分子平均自由程的十分之一以下，而小孔的壁厚可以忽略不计，使气体离开密闭体时不受孔壁的散射和吸附。在这种理想条件下，单位时间从喷射炉射到衬底单位面积上某种元素的分子数  $F_i$  可近似用 Knudsen 方程来计算：

$$F_i = \frac{AP_i(T)}{\pi d^2 \sqrt{2\pi m_i KT}} \cos \theta \quad (2.7)$$

其中  $A$  是喷射炉口面积,  $P_i$  是炉温  $T$  时喷射炉内元素  $i$  的平衡蒸气压,  $d$  是喷口到衬底的距离,  $m_i$  是元素  $i$  的分子量,  $\theta$  是分子束与衬底表面法线间的夹角。实际上, 为了获得大的分子束流, 现在所用的喷射炉多为敞口型, 因此 (2.7) 式仅仅只能作为估算生长速率的参考。生长时各个分子束的强度需要用束流计来测量, 用以控制生长速率和化学计量比。

分子束的纯度、稳定性和均匀性是决定外延层质量的关键性因素, 通常要求束的波动小于 5%, 这就要求炉温的控制精度很高, 通常炉温在 1000℃ 时, 温度变化在  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内。为达到高控制精度, 通常采用高精度的 PID 调节器来控制温度<sup>[21]</sup>。

MBE 的真空和束流是由电离真空规测量的, 其测量真空度的基本原理是: 电离真空规管与真空体系连接, 测量时规管灯丝在通电后发射电子, 这些电子在带正电压的栅极作用下高速向收集极运动, 在运动过程中撞击气体分子使它们电离。这样形成的离子流与体系中气体分子的浓度成正比。因此, 由离子流的大小可知气体的压强。电离真空规的应用范围一般为  $10^{-3}\sim 10^{-11}\text{Torr}$ 。束流的测量是材料生长工艺设计的重要依据, 其数值对位置和电流比较敏感, 我们一般采用相对固定位置的电流来进行测量, 以保证材料生长的重复性。

### 第三节 材料的实验测试方法

影响 MBE 生长化合物半导体器件的性能和可靠性的因素是多方面的, 如各层厚度、化合物组分、材料带隙、异质界面失配等材料结构参数以及杂质、缺陷、应力、位错、掺杂不均匀性等因素。通过各类表征方法的检测, 对晶片质量和特性参数进行评估和分析, 成为材料制备与研究过程中不可或缺的手段。

X 射线双晶衍射、原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)、霍尔效应测试、光致发光谱和拉曼散射谱, 是低维半导体材料研制过程中常用的几种测试表征手段。一般利用双晶 X 射线衍射(DCXRD)可测定实验样品的周期厚度与化合物组分; 原子力显微镜观察样品的表面形貌, 光致发光(PL)谱是研究低维半导体材料载流子复合发光的最常用手段, 通常可反映载流子带间跃

迁的丰富信息；拉曼散射光谱是研究晶格振动及声子行为的有力工具。本节将对论文工作中主要使用的几种测试仪器的原理及其特点加以介绍。

### 2.3.1 原子力显微镜

原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM<sup>[22]</sup>)是在扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)的基础上于80年代初发展起来的一类新型扫描探针显微术。由于STM工作时要监测针尖和样品之间隧道电流的变化,因此它只能直接观察导体或导电性较好的半导体的表面结构。对于非导电材料,STM是不适用的。另外,STM观察到的是对应于表面费米能级处的态密度,当表面存在非单一电子态时,STM得到的并不是真实的表面形貌。而是表面形貌和表面电子性质的综合结果。为了弥补STM的不足,Binnig、Quate和Gerber在1986年发明了第一台原子力显微镜(AFM)。AFM得到的是对应于表面总电子密度的形貌<sup>[23-24]</sup>,因而对于导电样品,AFM结果也是对STM数据所提供信息的一种补充。

如图2.5所示,原子力显微镜利用了反馈回路控制探针在距样品表面1nm处或远离样品表面扫描(或样品相对于探针扫描)的工作方式,用来获得STM不能获得的有关表面的各种信息。

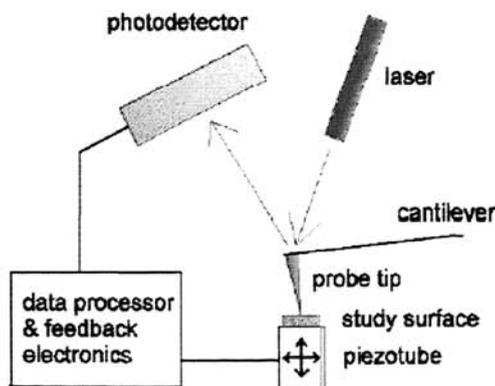


图2.5 AFM原理简图

AFM的工作原理是将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定,另一端有一微小的针尖,针尖与样品的表面轻轻接触。AFM所测量的是针尖尖端原子与样

品原子间的微弱的排斥力——Vander Waals力( $10^{-8}\sim 10^{-6}\text{N}$ )。在扫描时将这种力控制为恒力,这样,针尖在保持与样品表面作用力为恒力的状态下随样品表面的起伏不平而上下运动,利用光学或隧道电流检测法来测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化,从而得到样品表面的形貌信息。

AFM图象是通过在样品扫描时测量微悬臂受力弯曲的程度得到的。检测微悬臂弯曲的方式有三种①隧道电流法②电容检测法③光学检测法。隧道电流法通过测量微悬臂与SIM针尖之间的隧道电流变化来检测微悬臂的弯曲。电容检测法的原理是,微悬臂受力而产生位移将改变与之相连的电容极板间距离,从而使电容发生变化,即通过电容值改变来检测微悬臂的弯曲程度。光学检测法分为干涉法和光束反射法。光干涉法是利用探测光照射到微悬臂靠近针尖部分发生反射后与参考光束发生干涉,微悬臂的弯曲会改变探测光束的光程,进而改变干涉光强度。光束反射法使用激光束照到微悬臂背面,悬臂弯曲会导致反射激光束偏移一个角度,这个角度正比于微悬臂的弯曲程度。

AFM的操作模式主要有三种:接触式,非接触式,轻敲式。接触式中,针尖始终和样品接触,以恒力模式进行扫描。扫描过程中,针尖在样品表面滑动而产生稳定的、分辨率高的图像。在非接触式中,针尖在样品的表面的上方振动,始终不于样品接触,探针探测器检测的是范德华力和静电力等对成像没有破化的长程作用力。轻敲模式是,微悬臂在其共振频率附近做受迫振动,振荡的针尖轻轻地敲击表面,间断地和样品接触。其成像和接触式一样好,而且还很大程度上降低了针尖对表面结构的搬运作用。

### 2.3.2 透射电子显微镜

外延材料的性能通常取决于它的微观结构及成分分布。因此,为了研究新材料结构或改善材料工艺,必须以尽可能高的分辨能力观测和分析材料在制备、加工等条件下微观结构和微区成分的变化。

透射电子显微镜(TEM)<sup>[25-26]</sup>是一种能够以原子尺度的分辨能力,同时提供物理分析和化学分析所需功能的仪器。TEM以波长极短的电子束作光源,用电磁透镜聚焦成像,具有高放大倍数和极高分辨率。经过长期的发展,当前高性能的透射电镜已经兼有分析微相、观察图像、测定成分、鉴定结构等功能,成为研究半导体材料性能和内在微观组织结构间关系的最重要手段之一。利用

TEM 所成明场像和暗场像，能够在原子和分子尺度下直接观察材料的内部结构，还可以研究晶体中的位错、层错、晶界和空位等缺陷特征；通过 TEM 电子衍射花样，可获得与晶体结构和晶格取向相关的丰富信息。

如图 2.6 所示，透射电镜主要由照明系统、成像系统、观察和记录系统三部分组成。

透射电镜观察所用样品尺寸很小，且对电子束必须是透明的，一般不超过 100nm 厚。透光试样由于各处样品密度及厚度大致均匀，主要是利用各处衍射强度差别所造成的“衍射衬度”成像。样品制备方法在透射电子显微镜中起到非常重要的作用。从制作方式来分，TEM 观察分平面和截面成像两种，本论文中主要观察样品的横截面。

TEM 截面试样制备基本过程主要包括如下步骤：

(1) 解理对粘：首先将样品解理成约几毫米大小的长条，用环氧树脂把两条面对面粘结成夹层结构，既起到保护外延层的作用，也利于在对粘线周围形成透明薄区。待粘合剂冷却后，用线锯切成宽约 0.5mm 的小块。

(2) 研磨：在垂直于断面的方向用机械方法进行研磨，将两横截面间厚度减薄至几十微米，再在盘磨上磨出凹坑。

(3) 等离子减薄：将薄片粘在特制的载网上，使用  $\text{Ar}^+$  轰击的方法对其进行离子减薄，直至光线透过，从而制成可上电镜观测的 TEM 试样。

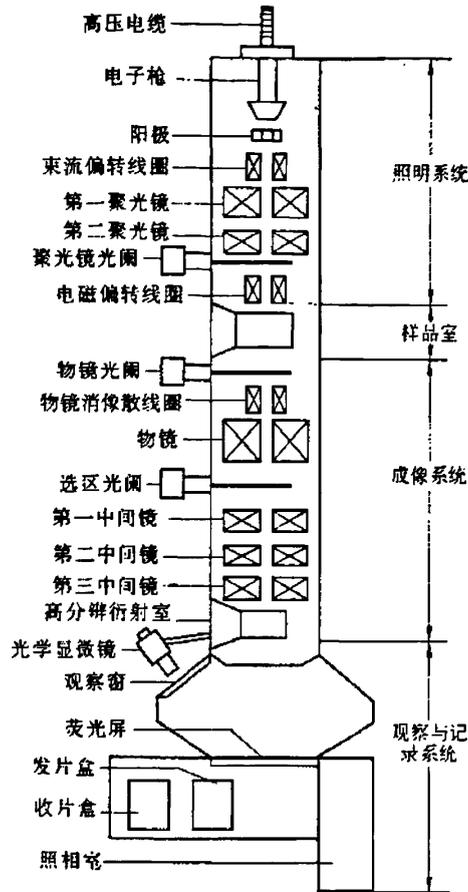


图 2.6 透射电子显微镜结构示意图

### 2.3.3 X 射线双晶衍射 (DCXDR)

X 射线双晶衍射 (DCXRD) 技术<sup>[27]</sup>是研究异质结和超晶格系统的一种有效的非破坏性方法。它可以提供材料的厚度、组分、结晶完整性和均匀性、应变、缺陷及与界面相关的重要信息，对较复杂的超晶格结构参数、界面状况等可以借助 X 射线衍射运动学模型或动力学模型的模拟计算来确定。X 射线双晶衍射具有测试精度高、方法简便、对样品无损伤等优点，已成为测试半导体材料参数和指导器件工艺优化不可缺少的手段之一。

X 射线具有较强的穿透能力，它照射在晶体物质上后会发生衍射作用。当

晶面与入射线间的夹角满足布拉格定律时，具有衍射强度极大值。当晶体中存在位错或其它损伤时，晶格发生畸变，原来严格平行的各晶面，将会在平衡位置的左右发生微小的偏差，得到的衍射峰宽度将会增大。所以， $X$  射线衍射测量中最主要的参数是衍射峰的角位置和半高宽。根据衍射峰的角间距可以得到外延层的周期厚度、组分和晶格失配度，半高宽则可以反映出晶畴取向的变化、晶格畸变产生的晶面间距的变化和晶粒尺寸效应。

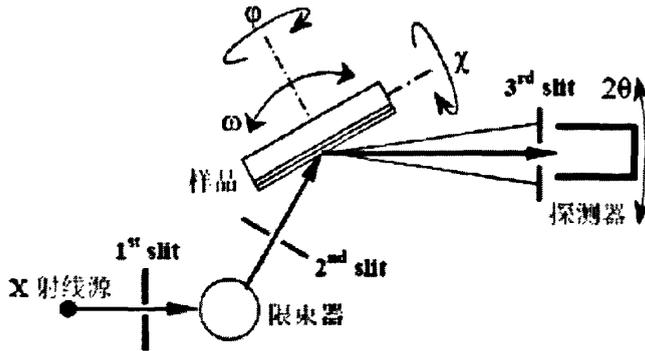


图 2.7  $X$  射线双晶衍射实验装置与光路示意

图 2.7 为  $X$  射线双晶衍射的装置和基本光路，典型双晶衍射仪包括一对近完整的晶体及其他附属装置。实验中，入射  $X$  射线经过参考晶体的反射后照射到样品表面，再由探测器接收其信号。参考晶体是一个高度完整、良好抛光的晶体，需要精密调整到衍射位置保持不动，以保证受到光阑限制的入射束中只有一定波长的辐射能够在很小角度内符合布拉格定律，从而得到近单色并偏振化的窄反射束。试样和计数管在衍射位置附近分别以  $\Delta\theta$  和  $\Delta 2\theta$  角度摆动，衍射强度随其摆动角度而变化，从而得到双晶摆动曲线。通过分析摇摆曲线，即可获得许多关于外延材料结构的信息。

### 2.3.4 光致发光谱 (PL)

光谱是研究半导体材料物理性质的强有力工具，人们可以从半导体材料的光谱获得与其能带结构有关的丰富信息。目前已经用到研究半导体材料的光谱测量手段很多，本论文主要涉及的是光致发光谱<sup>[28]</sup>。

半导体量子点材料的发光主要是指辐射复合光发射，它是除热平衡的黑体

辐射以外的那部分光辐射，是光吸收过程的逆效应，因而通常和半导体中的电子激发有关。这种激发导致晶体或原子系统的非平衡态(或者说激发态)。这种激发态是不稳定的，总要通过某些弛豫或(和)复合过程回到晶体基态，辐射复合是这些可能的过程之一。光发射的先决条件是半导体电子态的激发，这种激发可以通过光吸收来实现，也可以通过电流注入和电子束激发等来实现。光吸收(或称光激发)导致的光发射常称光致发光(photoluminescence:PL)。

光致发光测量的基本原理是：当激发光源发出 $h\nu > E_g$ 的光照射到被测样品表面时，由于激发光在材料中的吸收系数很大(通常大于 $10^4 \text{cm}^{-1}$ )，通过本征吸收，在材料表面约 $1\mu\text{m}$  以内的区域里激发产生大量的电子-空穴对，使样品处于非平衡态。这些非平衡载流子一边向体内扩散，一边发生复合。通过扩散，发光区将扩展到深入体内约一个少数扩散长度的距离。电子-空穴对通过不同的复合机制进行复合，其中的辐射复合就发出叠加在热平衡辐射上的光发射，称为光致发光。发光在逸出表面之前会受到样品本身的自吸收，逸出表面之后，会聚进入单色仪分光，然后经探测器接受转变成电讯号并进行放大和记录，从而得到发光强度按光子能量分布的曲线，即光致发光谱图。光致发光是一种灵敏度高、样品制备简单、非破坏性的光谱技术，所以受到广泛的重视。由于实验样品中非平衡载流子浓度、辐射复合过程、缺陷及能带结构与材料、激发强度、外界条件(温度、电场和压力等)的变化、掺杂水平等因素密切相关，所以通过光致发光谱可以了解样品的能带结构、发光过程等内部信息。图2.8为光致发光测试系统示意图。

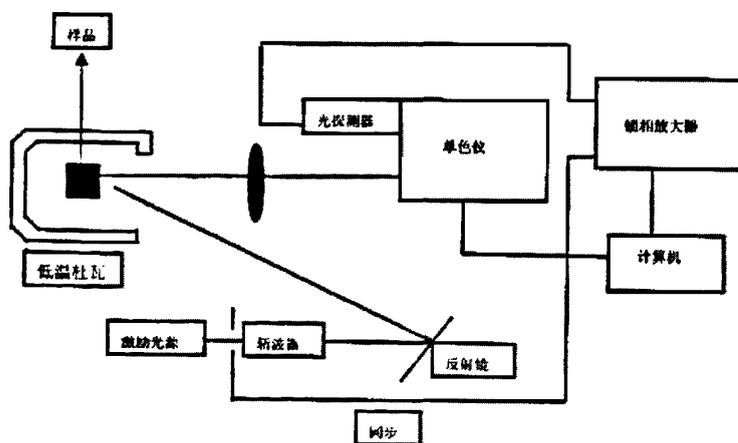


图 2.8 光致发光测试系统示意图

#### 第四节 本章结论

本章主要包括分子束外延原理、分子束外延设备及分子束外延生长工艺和低维半导体外延材料的电学及光学性质的表征方法等内容。

① 阐述了 MBE 原理，对 Riber Compact 21T 分子束外延设备的真空系统、生长系统及 MBE 的原位检测系统进行了简单介绍。结合分子束外延的生长工艺流程，讨论了外延层生长时应该注意的一些基本问题。

② 介绍了半导体外延材料的几种常用表征手段。详细介绍了霍尔效应测试的实验原理、样品的制备、实验设备及实验测试步骤。同时对透射电子显微镜 (TEM)、X 射线双晶衍射谱 (DCXDR) 和光致发光谱 (PL) 的原理及其特点进行了分析。

## 第三章 InGaAs/GaAs 量子阱的生长与光学性质研究

### 第一节 引言

晶格不匹配的应变异质结在光电半导体器件和微电子器件领域有着广泛的应用。应变异质结不仅拓宽了材料体系，更重要的是使半导体激光器性能得到进一步的提高<sup>[1,2]</sup>，与传统的晶格匹配的半导体激光器相比，显示出更低的阈值电流，更高的特征温度和微分增益<sup>[3,4]</sup>；同时，通过调节应变，在一定范围内，有效的拓展了材料发光波长<sup>[4]</sup>。

考虑 InGaAs/GaAs 材料体系，由于这种材料的失配度变化范围很大，界面的共格状态与组分  $x$  和外延层的生长厚度有关，可以是完全共格的，也可以是完全非共格；不但与厚度与成分有关，也与生长条件的优化有关<sup>[5]</sup>。而当出现非共格生长时，由于失配位错的产生而导致的应变弛豫，会严重影响材料和器件的光学性质。因此，这种材料对生长条件的要求很高。

现代晶体外延生长技术，如分子束外延（MBE）、金属有机化学气相外延（MOCVD）（或金属有机气相外延（MOVPE））等，本质上是通过沉积原子单层（约每秒一个单层）来生长高质量的材料。材料的表面平整度应该和衬底一样，甚至更好。因为生长过程远离热平衡状态，对在生长体材料时产生的许多现象的抑制成为可能。在许多情况下，应变实际上只是一个微小的扰动，被引入到外延层中的应变并不需要特殊的处理或预准备。

然而，应变在两个方面成为问题<sup>[6]</sup>。首先，通常有一个 1.5—2% 左右的临界应变，在这之上逐层生长模式遭到破坏，晶体质量出现恶化（临界应变的限制取决于生长技术和材料系统；一般来说对于较低的生长温度临界值可以提高一点；表面活性剂也可以提高它）。其次，另外一个方面就更为直接。在常见的衬底（Si、GaAs、InP）上生长制备高质量的晶格匹配材料的生长条件已经被很好地了解，并且具有可重复性。应变的引入容许可以在更大的组分范围内生长制备异质外延材料，而其中的许多工艺技术条件还没有完全掌握。这样对于一个应变材料的生长的困难不是直接来自于应变，而是来自于所要生长组分的生长窗口还没有被发现，例如生长温度。在 GaAs 和 InP 衬底上生长 InGaAs，以及在 InP 衬底上生长四元合金 InGaAsP 都提供了这两方面的例子。对于

InGaAs/GaAs 来说, MBE 的生长窗口已经被很好的建立并且非常宽阔, 可以获得高质量的量子阱, 衬底温度可以在  $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$  之间变化 (由于 In 脱附, In 组分在高温端会小于预期), V/III 束流比可以从 2.5:1 到 25:1, InGaAs/GaAs 中的 In 组分可以到 25%<sup>[7]</sup>。MOCVD 的生长温度更高, 一般在  $600^{\circ}\text{C}$  到  $650^{\circ}\text{C}$ 。

在本章中, 在对 InGaAs/GaAs 量子阱的生长条件的研究之上, 通过采用双晶 X 射线衍射、光致荧光谱、原子力显微镜和透射电子显微镜等手段, 讨论了 InGaAs/GaAs 应变量子阱的制备和表征, 并对生长温度、生长速度、界面生长停顿和周期调制生长等生长条件对量子阱光学性质的影响进行了研究。

## 第二节 InGaAs/GaAs 应变量子阱的基本理论

在量子阱 (点) 低维量子结构中, 材料的应变对其能带以及光增益等物理特性有着重要的影响, 量子阱中应变的引入是半导体激光器的特性有了进一步的提高。这里所说的应变结构指的是两种材料晶格常数不相等, 失配度不是很大, 层厚小于弹性形变的临界厚度, 则在平行于界面的方向上会产生一个统一的平衡晶格常数。这是因为 InGaAs 应变层的引入使原来晶格的对称性发生变化, 在平行结平面的两个方向的晶格常数比原来的要小, 因而受到双轴压应力, 在垂直结平面方向, 晶格则得到延伸, 该晶格对称性的改变直接导致了能带结构的改变, 即轻、重空穴带分开、能带形状也发生改变, 这种能带结构的改变正是人们所期望的十分重要的能带工程, 它改变了无应变量子阱激光器中小的导带态密度与非常大的价带态密度之间较大的不对称性, 降低了价带内的自由载流子吸收和俄歇复合, 从而提高了激光器的性能。但是晶格失配和内应力的存在, 使得该种材料体系的外延生长及器件制备存在相当的难度。

### 3.2.1 应变量子阱能级

#### 3.2.1.1 量子阱的能带理论

图 3.1 为单量子阱和多量子阱的能带结构以及波函数示意图。在量子阱材料中, 势阱宽度已小到可与电子波长相比, 电子波动性十分明显, 电子能量只能是少数几个特定分离值。

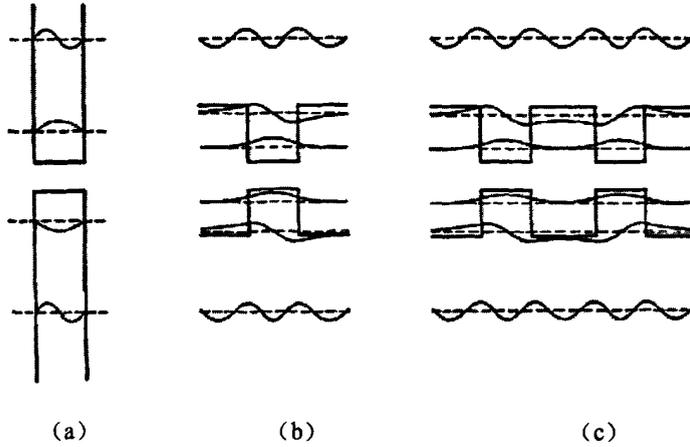


图 3.1 量子阱材料的能带结构

(a) 无限深单量子阱 (b) 有限深单量子阱 (c) 有限深多量子阱

考虑有限深量子阱中的电子态，即阱宽为  $L_z$ ，深为  $V_0$  ( $V_0 = \Delta E_C$  或  $V_0 = \Delta E_V$ ) 的单一势阱中的电子状态。在沿势阱的  $z$  方向，由于势垒  $V_0$  的存在，电子被束缚在势阱附近，其波函数按指数函数衰减。根据薛定谔方程式，电子在  $z$  方向满足

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\varphi}{dz^2} - V_0\varphi = E\varphi \quad |z| < \frac{L_z}{2} \quad (3.1)$$

式中， $\varphi(z)$  为电子波函数， $E$  为能量本征值， $m^*$  为电子有效质量。根据 (3.1) 式，可以得到能量本征值满足的方程为：

$$\sqrt{\frac{m_b^*(V_0 - E_i)}{m_w^*E_i}} = \tan\left(\sqrt{\frac{m_w^*E_iL_z^2}{2\hbar^2}}\right) \quad (i \text{ 为奇数}) \quad (3.2)$$

$$\sqrt{\frac{m_b^*(V_0 - E_i)}{m_w^*}} = -\cot\left(\sqrt{\frac{m_w^*E_iL_z^2}{2\hbar^2}}\right) \quad (i \text{ 为偶数}) \quad (3.3)$$

其中  $m_b^*$  和  $m_w^*$  分别为势垒和阱内载流子有效质量， $E_i$  和  $V_0$  为载流子能量本征值和势阱深度， $L_z$  为量子阱宽。当  $i$  代表不同能级时，可由方程 (3.2) 和 (3.3) 得到  $E_i$  的数值。

### 3.2.1.2 应变对带隙的影响

如图 3.2 (a) 所示, 由于 InGaAs 的晶格  $a$  大于衬底 GaAs 的晶格  $a_0$ , 在生长 InGaAs/GaAs 结构时, InGaAs 晶格在界面平面上会被二维压缩, 从而与未应变的 GaAs 晶格匹配, 实现共格生长, 这时 InGaAs 处于压应变下。而由于单胞试图维持它原始未应变的体积不变 (泊松效应), InGaAs 晶格在垂直于界面的方向会被拉长。如果层厚小于应变临界值, 则 InGaAs 晶格的弹性四角扭曲不会危及外延层的晶体质量。如果超过临界厚度, 失配位错产生会大量产生, 因此弹性应变通过位错的形成而弛豫。图 3.2 (b) 展示了 InGaAs 和别的闪锌矿半导体中双轴应变的三个主要影响<sup>[10]</sup>: 1) 通常简并的  $J=3/2, m_j=1/2$  和  $J=3/2, m_j=3/2$  价带边的分裂; 2) 导带边的移动; 3) 空穴有效质量的各向异性。

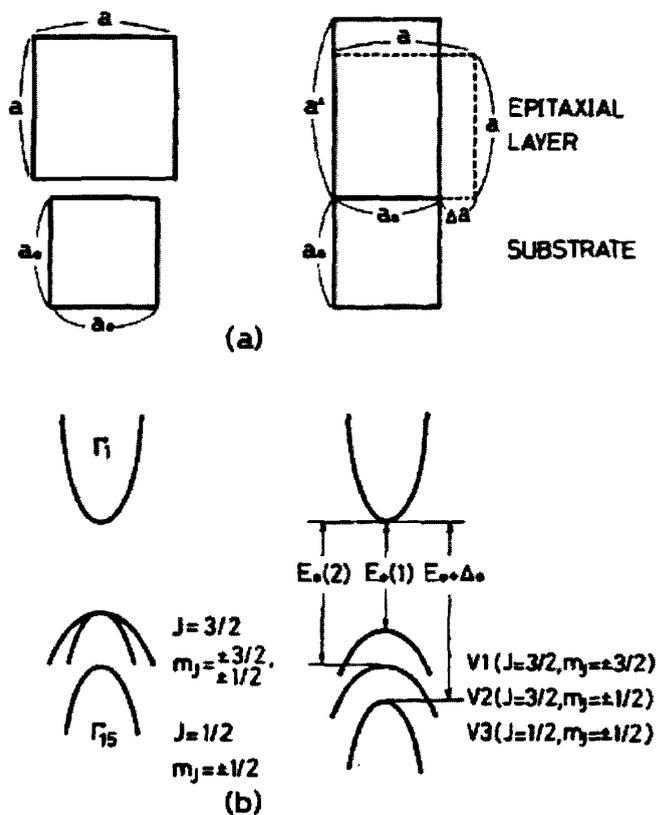


图 3.2 InGaAs/GaAs 应变量子阱的共格外延与能带移动

在双轴压应变层中, 导带边和  $m_j=3/2$  的价带边定义了带隙。净的带隙移动为<sup>[10]</sup>

$$\Delta E = -\alpha \varepsilon \quad (3.4)$$

这里形变势  $\alpha$  为

$$\alpha = 2a(C_{11} - C_{12})/C_{11} - b(C_{11} + 2C_{12})/C_{11} \quad (3.5)$$

这里  $C_{11}$  和  $C_{12}$  是弹性常数,  $a$  和  $b$  分别是流体静压力和剪切形变势。  $\varepsilon$  是应变 (对压应变是负值)。对于负的应变,  $\Delta E$  一般是正值, 相当于在双轴应变下一个净的带隙增加。

如果 InGaAs 层处于应变中并且没有应变弛豫, 那么

$$\varepsilon = \frac{d_{Sub} - d_{Epi}}{d_{Sub}} \quad (3.6)$$

这里  $d_{Sub}$  是 GaAs 衬底的晶格常数 (对应图 3.2 中的  $a_0$ ),  $d_{Epi}$  是 InGaAs 层的晶格常数 (对应图 3.2 中的  $a$ )。

在压应变下, 量子阱中电子和重空穴的阱深的分别为:

$$\Delta E_c = \left[ \frac{\Delta E_c}{\Delta E_g} \right] \left[ E_g(GaAs) - E_g(In_xGa_{1-x}As) - \Delta E_{hh}(x) \right] \quad (3.7)$$

$$\Delta E_v = \left[ 1 - \frac{\Delta E_c}{\Delta E_g} \right] \left[ E_g(GaAs) - E_g(In_xGa_{1-x}As) - \Delta E_{hh}(x) \right] \quad (3.8)$$

其中  $\frac{\Delta E_c}{\Delta E_g}$  为导带不连续值, 取值为 0.65。

通过将  $\Delta E_c$  和  $\Delta E_v$  代入上一小节的超越方程, 可以得到导带和价带的第一束缚能级  $E_{c1}$  和  $E_{hh1}$ 。

量子阱的总跃迁能为

$$E_{total} = E_{c1} + E_{hh1} + E_g + \Delta E \quad (3.9)$$

这里  $E_g$  是无应变的体 InGaAs 的带隙。

量子阱的发光波长为:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{total}} \quad (3.10)$$

这里  $h$  是普朗克常数,  $c$  是真空光速。

计算中所用到的参数如下表所示<sup>[11]</sup>:

表 3.1 计算中用到的材料参数

	a (eV)	b (eV)	$C_{11}(10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$	$C_{12}(10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$
GaAs	-8.67	-1.7	12.25	5.7
InAs	-3.01	-1.8	8.64	4.85

采用上表的参数, 使用线性插值, 可以得到  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的相应参数为:

$$a = -(8.67 - 5.66x) \quad (3.11)$$

$$b = -1.7 - 0.1x \quad (3.12)$$

$$C_{11} = 12.25 - 3.61x \quad (3.13)$$

$$C_{12} = 5.7 - 0.85x \quad (3.14)$$

### 3.2.2 临界层厚度

应变量子阱的设计, 要考虑到外延层不超过临界层厚度, 防止弹性应变被破坏而形成位错和缺陷。Matthews 和 Blakeslee 首先提出力平衡模型来计算了应变量子阱的临界厚度。力平衡模型认为<sup>[12]</sup>: 衬底施加在位错线上的力和外延层施加在位错线上的力不相等时, 就会产生位错。当外延层  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的厚度小于临界厚度时, 应变是弹性的, 不会导致失配位错的产生; 当大于临界厚度时, 应变则会弛豫, 并产生失配位错。Andersson 等人对各种组分的 InGaAs/GaAs 应变量子阱进行了详细的研究, 得到了一个与实验结果相当吻合的临界厚度的表达式<sup>[13]</sup>:

$$h_c = \frac{a(1-\nu/4)[\ln(\sqrt{2}h_c/a)+1]}{2\sqrt{2}\pi\varepsilon(1+\nu)} \quad (3.15)$$

其中,  $a$  是外延层晶格常数,  $\nu$  是泊松比,  $\varepsilon$  是外延层和衬底的失配度, 可以表达为  $\varepsilon = \frac{a_{\text{InGaAs}} - a_{\text{GaAs}}}{a_{\text{GaAs}}}$ 。通过图解超越方程 (3.15), 得到了在 GaAs (100) 衬底

上外延 InGaAs 随着 In 组分变化的关系图, 如图 3.3 所示。

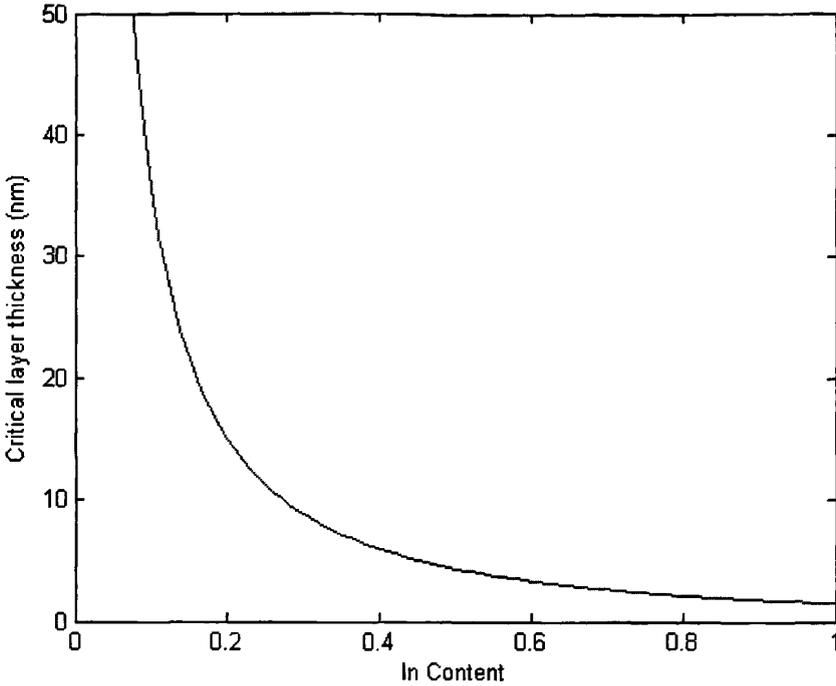


图 3.3 GaAs (100) 衬底上  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  外延层 In 含量与临界层厚度的关系

从图 3.3 中可以得到，随着 In 组分的增加，外延层和衬底的失配度也是增加，临界厚度是逐渐减小的。外延层  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的临界厚度随着 In 组分变化的关系的确定，对于设计应变量子阱结构具有重要的指导意义。

### 3.2.3 应变弛豫对带隙的影响

在未弛豫的应变异质结构中，外延层的平面晶格常数  $a_{\text{layer}}^{\text{strain}}$  等于衬底晶格常数  $a_{\text{sub}}$ 。如果外延层厚度超过了临界值  $h_c$ ，通过位错的引入，部分失配应变弛豫，导致  $a_{\text{layer}}^{\text{strain}} \neq a_{\text{sub}}$ 。应变层的部分弛豫率可以由一个弛豫参数<sup>[14]</sup>来表示：

$R = (a_{\text{layer}}^{\text{strain}} - a_{\text{sub}}) / (a_{\text{layer}} - a_{\text{sub}})$ ，它的范围从  $R = 0$  表示应变弛豫未发生 ( $a_{\text{layer}}^{\text{strain}} = a_{\text{sub}}$ ) 到  $R = 1$  表示完全弛豫 ( $a_{\text{layer}}^{\text{strain}} = a_{\text{layer}}$ )。相应地，应变的范围

$0 \leq |\varepsilon| \leq \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{layer}}}{a_{\text{sub}}}$ 。当应变弛豫未发生时，应变值最大；当完全应变弛豫时，

应变量值最小。从上小节应变量子阱的带隙移动  $\Delta E$ 、总跃迁能量  $E_{total}$  和发光波长  $\lambda$  的公式可以看出，当应变弛豫发生时， $\Delta E$  变小， $E_{total}$  也会变小，则发光波长相对于无应变弛豫情况会向长波长方向移动。

### 3.2.4 温度对带隙的影响

光致发光谱的峰位与温度有一定的关系，Varshni 很早以前在研究 GaAs、InAs、InP 等体材料的禁带宽度随温度的变化规律时，发现它们符合如下公式，人们称之为 Varshni Law<sup>[15]</sup>：

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3.16)$$

其中  $E_g(0)$  为 0K 时的禁带宽度， $\alpha$  为温度系数， $\beta$  根据情况为不同的数值。对于 GaAs、InGaAs 和 InAs 来说， $E_g(0)$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  与 In 组分  $x$  的关系为：

$$\begin{aligned} E_g(0) &= 1.1519 - 1.5387x + 0.475x^2 \\ \alpha &= 5.40 - 2.90x \\ \beta &= 204.0 + 51.0x \end{aligned} \quad (3.17)$$

### 3.2.5 小结

在本节中，我们讨论了应变对 InGaAs/GaAs 量子阱能带的影响，阐述了应变量子阱的能带理论，应变弛豫对量子阱能级的影响，同时也阐述了临界厚度对组分和应变的依赖关系，以及温度对量子阱带隙的影响。

## 第三节 InGaAs/GaAs 量子阱的制备与表征

### 3.3.1 引言

关于 InGaAs/GaAs 应变量子阱的生长，前人已经进行了相当广泛的研究。

由于当超过 600 °C 的时候, In 的偏析现象比较严重, 所以这种材料体系的生长温度一般不会超过 600 °C。但是当生长温度过低时, 光学质量也会下降。所以一般的生长温度区间为 400°C~600°C。对单量子阱来说, 基本结构如图 3.4 所示。典型的生长方式有三种: 1) 缓冲层 (buffer) 在 600°C 及 600°C 以上生长, 然后降温到 520°C, 生长 InGaAs 量子阱层及盖层 (cap) [16-18]; 2) 缓冲层在 600°C 及 600°C 以上生长, 随后开始降温到 520°C, 继续生长一定厚度的 GaAs 垒层, 然后停顿 20s 再生长 InGaAs 量子阱层, 随后再停顿 20s 再生长盖层, 20s 的停顿时间可以使得界面更加平滑<sup>[19]</sup>; 3) 与 1) 类似, 但阱层及盖层生长温度为 540~560°C<sup>[20]</sup>。InGaAs 的生长速度一般为 0.5~1 μ m/h, v/III 束流比为十几比一。

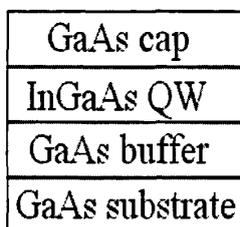


图 3.4 InGaAs/GaAs 单量子阱的结构

### 3.3.2 InGaAs/GaAs 量子阱的样品制备

考虑到所要生长的 InGaAs/GaAs 应变量子阱是作为半导体激光器的一个核心的组成部分, 在综合考虑上述生长方案的情况下, 进行了样品生长研究。所有的样品都是采用 Riber Compact 21 MBE 系统在掺硅的 GaAs (100) 衬底上生长的。样品结构如图 3.4 所示: 首先是在 600 °C 生长的 300nm GaAs 缓冲层, 然后在 As 保护下开始降温到 520°C, 继续生长一定厚度的 GaAs 垒层, 再生长 InGaAs 量子阱层, 然后开始对衬底升温并生长 GaAs 帽层, 以便于与后续的半导体激光器的生长工艺相衔接。

在单量子阱的生长工艺研究基础之上, 采用与单量子阱相同的生长工艺, 生长多量子阱材料, 其基本结构如图 3.5 所示。