

图 3.5 InGaAs/GaAs 多量子阱的结构

3.3.3 生长厚度和组分的确定

人们对测量应变外延半导体薄膜（例如 GaAs 之上生长的 InGaAs）的层厚和组分一直都有浓厚的兴趣，因为它们直接影响了诸如高电子迁移率晶体管和量子阱激光器等器件的性质^[21]。在决定子带的能级方面，层厚起到了一个主要的作用。组分决定了带隙，带阶，有效质量，自旋-轨道耦合，弹性刚度系数和应变；反过来，应变又影响了带隙和子带能级。通过采用诸如双晶 X 射线衍射（DCXRD）和光致荧光（PL）谱等方法来测量这些参数可以知道 InGaAs 的厚度和组分。

3.3.3.1 双晶 X 射线衍射对 InGaAs/GaAs 超晶格的测量

双晶 X 射线衍射技术是无损研究晶体结构参数的最有效手段之一。为了改善以量子效应为基础的半导体光电子器件的电学和光学特性，就必须利用 X 射线衍射技术来检测器件的生长结构参数，以便予以控制和优化。通过样品表面在布拉格角附近的摆动，可以得到 X 射线的衍射强度随样品摆动角度变化的 X 射线双晶衍射摇摆曲线。为了评估 InGaAs/GaAs 应变量子阱的生长质量，我们生长了 10 周期的 InGaAs/GaAs 超晶格，其中每周期 InGaAs 设计厚度为 8nm，GaAs 设计厚度为 20nm，In 的设计组分为 0.2。图 3.6 是测得的双晶摇摆曲线。

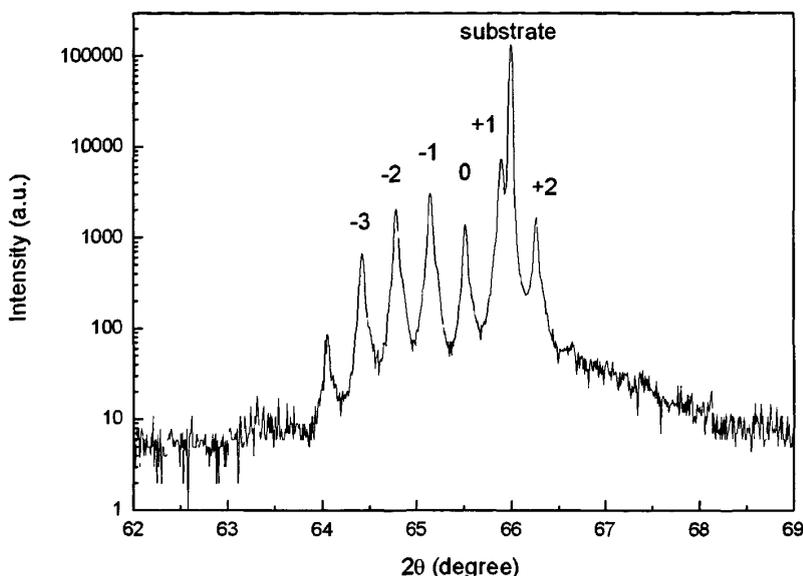


图 3.6 InGaAs/GaAs 超晶格的 X 射线双晶衍射摇摆曲线

从上图我们可以看出，除了一个较强的 GaAs 衬底峰外，还有约 6—7 个卫星峰，这对应于超晶格的衍射峰。从卫星峰出现的个数比较多以及每个峰都比较锐来看，我们的 InGaAs/GaAs 超晶格生长质量和界面性质是很好的。

通过双晶摇摆曲线，我们可以获得超晶格的周期厚度、InGaAs 层中 In 的组分及每周期中 InGaAs 和 GaAs 各层的厚度。

从卫星峰的角间距 $\Delta\theta$ 可以得到超晶格的周期厚度 d ：

$$d = \lambda / (2\Delta\theta \cos\theta) \quad (3.18)$$

采用 CuK α 辐射源， $\lambda = 0.15405\text{nm}$ ； θ 为布拉格衍射角。通过对各卫星峰计算求得的 d 值求平均，可以得到超晶格的周期厚度为 28.2nm，与我们的设计厚度非常接近。

从衬底衍射角与超晶格零级衍射峰的角度差 $\Delta\theta_B$ 可以得到界面失配^[22]

$$f = \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{a-a_0}{a_0} = -ctg\theta_B \cdot \Delta\theta_B \quad (3.19)$$

其中 θ_B 是衬底的布拉格衍射角， ν 为泊松比，其值约为 1/3。应用 Vegard

定律，平均组分为 \bar{x} 的超晶格的晶格常数 a 为

$$a = a_{\text{GaAs}}(1 - \bar{x}) + a_{\text{InAs}}\bar{x} \quad (3.20)$$

通过测量，“0”级衍射峰与衬底衍射峰的角度差为 849.6 角秒，我们可以获得超晶格的平均组分为 0.04。

设 d 为超晶格中的总厚度， d_1 和 d_2 分别为 InGaAs 和 GaAs 层的厚度， x 为 InGaAs 层的组分，则^[23]

$$\bar{x} = \frac{d_2}{d}x \quad (3.21)$$

假设 GaAs 和 InGaAs 层的生长时间分别为 t_1 和 t_2 ，则

$$x = \frac{\bar{x}(t_1 + t_2)}{t_2 + \bar{x}t_1} \quad (3.22)$$

同时又有

$$d = d_1 + d_2 \quad (3.23)$$

由以上几式可以求出 x 、 d_1 和 d_2 。最终的结果为 InGaAs 的组分为 0.15，厚度为 7.5nm，GaAs 厚度为 20.7nm。这个结果基本实现了我们的设计要求。

3.3.3.2 光致发光谱对 InGaAs/GaAs 超晶格的测量

作为半导体材料测试的另外一种重要的无损检测技术，光致发光(PL)谱常用于获得量子阱能带方面的信息。为了进一步确定和验证我们所生长的 10 周期 InGaAs/GaAs 超晶格的组分和厚度，我们进行了低温（77K）下的 PL 谱测试，结果如下图所示。

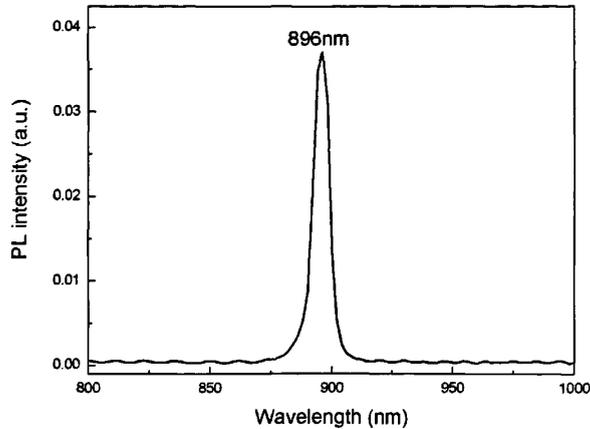


图 3.7 10 周期 InGaAs/GaAs 超晶格低温 PL 谱 (77K)

从图 3.7 可以看到, 发光峰位于 896nm 处, 半高全宽 (FWHM) 为 8nm 左右。非常窄的半高全宽表明超晶格各周期的厚度非常均匀, 同时界面也非常陡峭。通过采用应变单量子阱的方势阱能级理论来拟合计算, 可以得出超晶格中 InGaAs 层的组分约为 0.17, 厚度约 6.6nm。虽然 PL 谱得出的结果不如双晶 X 射线衍射的结果精确, 但是两者的相近和一致, 可以互相验证结果的可靠性。

3.3.3.3 透射电子显微镜对 AlAs/GaAs 和 InGaAs/GaAs 的测量

透射电子显微镜 (TEM)^[24-25] 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。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。

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, 本节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:

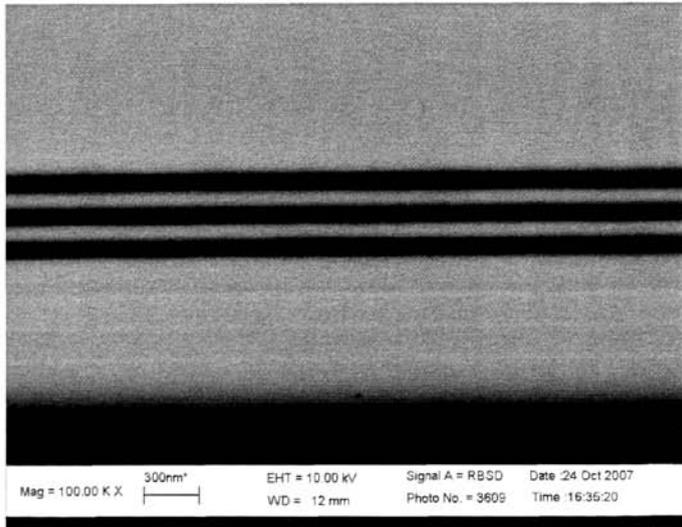
(1) 解理对粘: 首先将样品解理成约几毫米大小的长条, 用环氧树脂把两条面对面粘结成夹层结构, 既起到保护外延层的作用, 也利于在对粘线周围形

成透明薄区。待粘合剂冷却后，用线锯切成宽约 0.5mm 的小块。

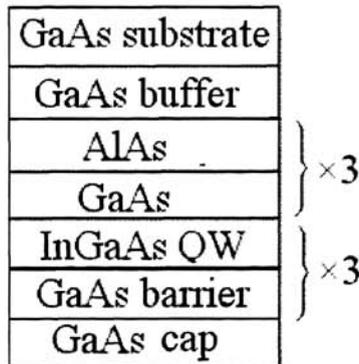
(2) 研磨：在垂直于断面的方向用机械方法进行研磨，将两横截面间厚度减薄至几十微米，再在盘磨上磨出凹坑。

(3) 等离子减薄：将薄片粘在特制的载网上，使用 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 3.8 是一个在三周期 AlAs/GaAs 之上又生长了三周期 InGaAs/GaAs 量子阱的样品的 TEM 图像。其中 InGaAs/GaAs 量子阱的生长工艺与前述的超晶格的生长工艺相同。图中上方三层黑线是 AlAs 层，图像下方的三条浅色的线是 InGaAs 层。从图中可以看出，GaAs/AlAs 和 InGaAs/GaAs 的界面都比较陡峭。通过对放大倍数更高的 TEM 图像进行测量，可以得到各层的精确厚度。



(a) TEM 像



(b) 样品结构

图 3.8 一个 3 周期 GaAs/AlAs+3 周期 InGaAs/GaAs 样品的 TEM 像及其结构

3.3.4 小结

本节我们讨论了 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。

第四节 生长条件对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响

由于 InGaAs/GaAs 量子阱中应变的存在和 In 原子在 MBE 生长过程中的脱附和偏析等独特的行为, InGaAs/GaAs 应变量子阱的光学质量对生长参数非常敏感。本节中, 我们讨论了主要的几个生长条件对 InGaAs/GaAs 量子阱光学性质的影响。

3.4.1 生长温度的影响

在 MBE 的生长中, 要获得高质量的光电材料和器件, 生长温度是一个重要的参数。许多作者都报道了 InGaAs/GaAs 应变量子阱的最佳生长温度是 520°C ^[15-19,26]。如果生长温度低于这个值, InGaAs/GaAs 应变量子阱激光器的阈值电流密度会显著增加, 因为量子阱中高密度的载流子非辐射复合中心的存在, 导致了合金无序和晶格失配缺陷的产生; 当生长温度高于 520°C 时, 随着生长温度的增加, 生长过程中的 In 蒸发和脱附会逐渐趋向严重, 这会导致 InGaAs/GaAs 界面变得粗糙, 以及阈值电流密度的退化^[26]。同时, Toshiro Hayakawa 等人的研究表明, 由于 In 脱附的影响, 随着衬底温度的增加, 量子阱的 PL 峰值波长会逐渐向短波长方向移动^[27]。

为了考察生长温度对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响, 我们分别在 510°C 、 520°C 和 530°C 生长了三个单量子阱来进行 PL 谱测试, 结果如图 3.9 所示:

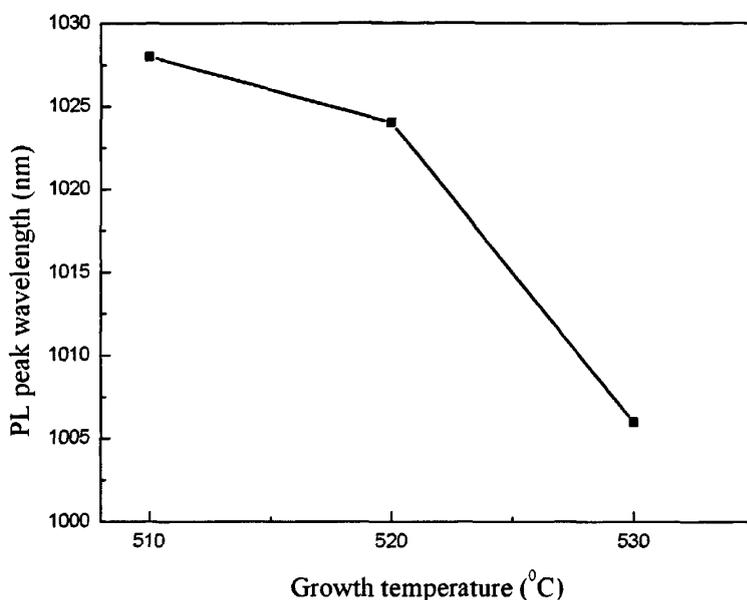


图 3.9 InGaAs/GaAs 量子阱生长温度对发光波长的影响

从图中可以看出, 样品 PL 谱峰值波长随生长温度的变化与前人的报道基本一致, 即随着温度的升高, 波长向短波长方向移动。我们认为其原因主要是随生长温度的提高, In 脱附导致势阱中组分的减少, 从而导致波长的蓝移。

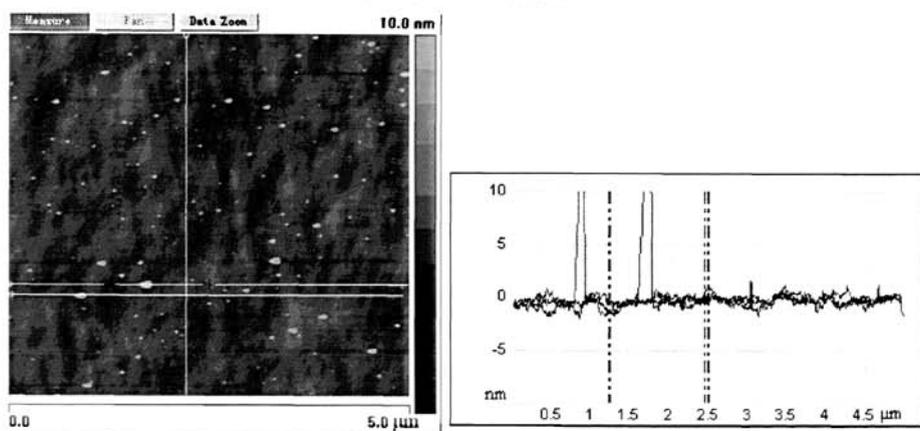
3.4.2 生长速度的影响

在 InGaAs/GaAs 应变量子阱的生长中, 生长速度也是一个重要的参数。Neave 等人研究了 MBE 生长 InAs 薄膜的实验条件, 发现在一定的衬底温度下可通过提高生长速率的办法, 减少 In 原子在外延层表面的迁移长度, 有利于 InAs 外延层的二维生长^[28-29]。在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 MBE 外延生长中存在着类似 InAs 的生长机制。一定的衬底温度下, 较低的生长速率会使 III 族原子在外延层表面上的扩散长度较大^[28-29], 这样就增大了 III 族原子成为应变的核心原子的几率, 使得应变弛豫主要沿 $[1\bar{1}0]$ 方向。如果提高 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生长速率, 可以减小 III 族原子成为应变弛豫的核心原子的几率, 从而减少了应变沿不同方向弛豫的差别, 在一定程度上限制了不规则岛的形成。但是如果生长速度过快, 则会由于

In 原子迁移不到位导致三维岛状生长，形成不平整的生长表面^[29]。

为了研究生长速度对 InGaAs/GaAs 应变量子阱性质的影响，我们采用原子力显微镜观察到的样品的表面粗糙度 RMS 和 PL 谱来进行分析。我们分别在 n⁺ 型 GaAs 衬底上生长了四个阱宽约 8nm 的 In_{0.2}Ga_{0.8}As 单量子阱，生长温度为 520°C，盖层厚度为 150nm。

图 3.10 (a) 是我们一个生长速度为 0.7 μm/h 的 InGaAs/GaAs 量子阱样品的表面形貌。从图中可以看出，在整体比较平滑的表面上，随机分布着若干不均匀的突起；图 (b) 进行的截面高度测量表明，高度落差可以达到 10nm 以上；由软件自动测量的表面粗糙度 (RMS) 为 0.762nm。这说明，这个样品在生长过程中，出现了从二维生长到三维生长的转变。



(a) 表面形貌:

(b) 截面高度测量

图 3.10 生长速度比较慢的 InGaAs/GaAs 量子阱的表面形貌

在此样品基础上，通过提高生长速度，我们又生长了相同结构的 3 个样品，表面粗糙度随生长速度的变化关系如下图所示：

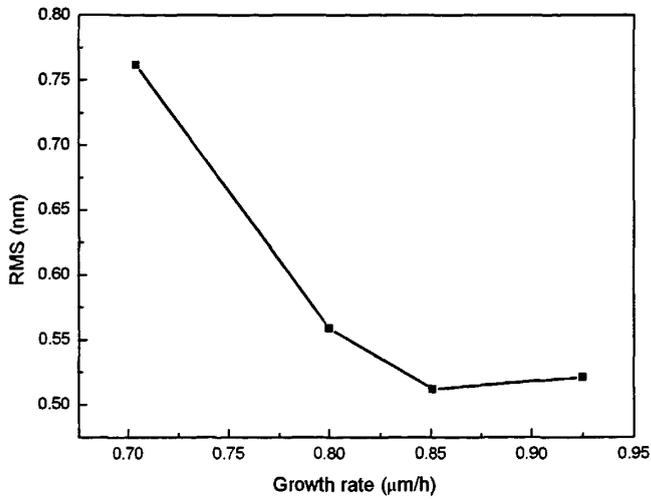


图 3.11 InGaAs/GaAs 单量子阱表面粗糙度 RMS 随生长速度的变化

从图 3.11 可以看出，随生长速度的提高，样品的表面粗糙度 RMS 迅速减小，在生长速度为 $0.85 \mu\text{m/h}$ 时，达到最小（此时的 AFM 图像已经非常平整，没有图 3.10 所示的突起）；当生长速度继续增大时，RMS 略有提升。

我们同时也进行了这四个样品的室温 PL 谱测量，结果如图 3.12 所示；

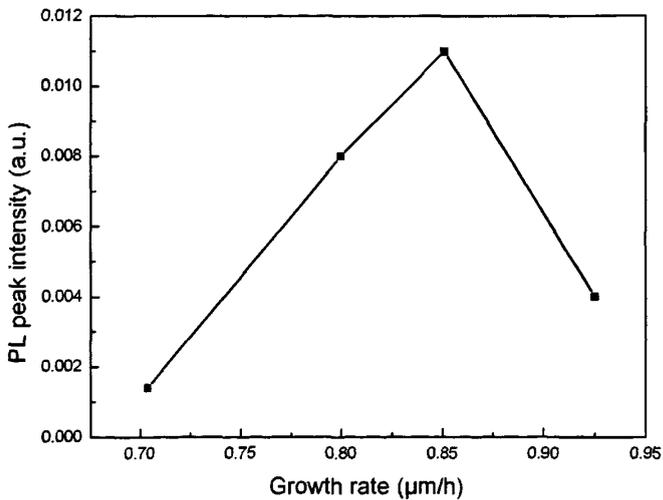


图 3.12 InGaAs/GaAs 单量子阱 PL 峰值强度随生长速度的变化

从图 3.12 可以看到，当生长速度比较小和比较大时，PL 峰值强度都比较小；只有在中间某一个合适的生长速度时，PL 峰值强度才最大。

我们认为，InGaAs/GaAs 量子阱界面随生长速度的变化可以解释表面粗糙度 RMS 和 PL 峰值强度随生长速度的变化。当生长速度过慢和过快时，界面上的不平整都会通过盖层传递到表面，使得表面的粗糙度 RMS 增大；同时由于界面不陡峭的影响，以及可能的三维生长的出现，都会导致位错和非辐射复合中心的出现，从而导致发光强度的降低。只有在一个合适的生长速度，这两个值才能达到最优，这也是我们优化生长条件的目的。

3.4.3 生长停顿的影响

在量子阱外延表面原子尺度内发生的结构无序被认为决定了异质结生长的质量。由于这个原因，改进界面形貌一直是关注的焦点。Weyers 的研究组提出生长中断的理论^[30-32]，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，阴极射线致发光 (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。Yoon 等人的研究结果也显示，MBE 生长的 InGaAs/GaAs 量子阱在界面停顿生长之后，PL 谱线宽有一定程度减小，他把这归之于界面平滑^[33-34]。另一方面，Miller 和 Kirby，则报告了在 InGaAs/GaAs 量子阱经历了界面中断生长之后^[35]，PL 谱线宽有一点增加。也有一部分人认为，界面停顿生长对界面形貌没有什么影响^[36]。

为了比较界面停顿对 InGaAs/GaAs 量子阱光学性质的影响，我们生长了一组结构相同的 InGaAs/GaAs 量子阱样品，阱宽都约为 8nm，组分约 0.28，生长温度 520°C。其中样品 A 在量子阱上下两个界面处各有 12 秒的生长停顿，其间通 As 进行保护；样品 B 没有生长停顿。两个样品的室温 PL 谱如图 3.13 所示。

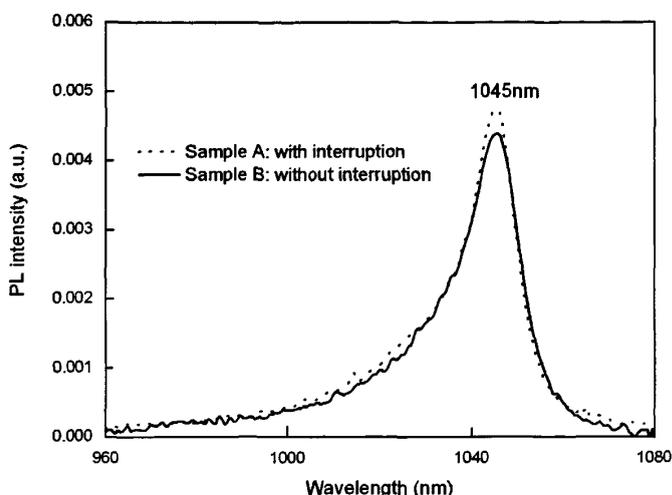


图 3.13 有生长停顿和无生长停顿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响

从图 3.13 可以看出,这两种生长条件下,PL 荧光峰的半高宽只有略微的差异:有界面停顿的样品的半高宽略小于无停顿的样品;有界面停顿生长的样品的 PL 峰值强度要大于无界面停顿的样品。从这些结果可以看出,界面停顿对界面的平滑有一定程度的改善。

3.4.4 亚单层生长 InGaAs/GaAs 应变量子阱的研究

亚单层(Sub-monolayer, SML)生长是一种在 InGaAs 量子点中非常常用的生长方法。在该方法中,以生长 InGaAs/GaAs 量子点为例,首先在 GaAs 表面上生长 0.5 个单层的 InAs,这时表面被高度为一个单层的二维 InAs 岛所覆盖,接着生长 2.5 个单层的 GaAs 以平滑表面,然后重复该过程数次,形成 InGaAs 量子点结构^[37]。采用亚单层生长方法制备的 InGaAs 量子点可以克服自组织生长方法造成的量子点表面密度相对较低和不均匀性等缺点^[38],在半导体量子点激光器等光电器件的应用中显示了良好的性能。

与量子点的情况类似,为了提高传统直接淀积生长的 InGaAs/GaAs 量子阱的光学性质,我们进行了亚单层生长在 InGaAs 应变量子阱中的研究。我们的生长过程为:首先生长厚度为约一单层(Monolayer, ML)、组分为目标组分

In_xGa_{1-x}As 量子阱倍数 n 的 In_{nx}Ga_{1-nx}As, 然后再生长约 4~5 单层的 GaAs, 然后重复该过程几个周期, 通过各 InGaAs 和 GaAs 层之间的扩散形成最终的 In_xGa_{1-x}As 量子阱。通过对组分 x 和周期数的调整, 可以控制 InGaAs 和 GaAs 各层的沉积厚度。

为了比较亚单层交替生长方式和直接淀积生长方式对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响, 我们生长了三个结构和组分完全一样的三层 InGaAs/GaAs 量子阱样品, 具体结构如上节所述。三个样品唯一的不同就是 InGaAs 量子阱层生长方式的不同。其中 Sample1 采用的是直接淀积生长方式, Sample2 和 Sample3 采用的亚单层生长方式。Sample2 采用五个周期, 而 Sample3 采用 10 个周期, 如表 3.2 所示。

表 3.2 不同生长方式样品结构

样品	生长方式	周期数
Sample 1	直接淀积方式	--
Sample 2	亚单层生长方式	5 周期
Sample 3	亚单层生长方式	10 周期

我们对三个样品进行了室温 PL 谱测量, 结果显示如图 3.14:

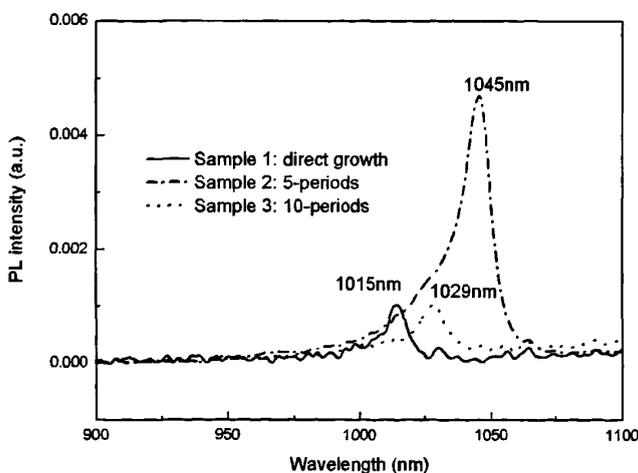


图 3.14 周期调制生长与直接淀积生长对 InGaAs/GaAs 单量子阱光学性质的影响

从上图可以看出,采用五个周期进行亚单层生长的 InGaAs 量子阱样品 (Sample 2) 的发光峰强度最大,是另外两个样品发光峰强度的 5 倍左右。从而我们可以发现,与传统直接淀积生长方式相比,采用亚单层生长方式制备的 InGaAs 量子阱的光学性质有了较大程度的提升;同时,随着亚单层生长方式中使用周期数的不同,即各 InGaAs 和 GaAs 层淀积厚度的不同,InGaAs 量子阱的光学性质也有很大的变化。

我们认为,之所以会有这些现象的发生,是由于它们的生长方式的特点决定的。由于 InGaAs 的晶格大于 GaAs 的晶格,在 InGaAs 层的生长过程中,存在着应变,而总的应变能会随着 InGaAs 层厚度的增加而增加。当随后的 In 原子继续淀积时,会优先沉积在应力比较集中的地方并成核。传统的直接淀积方式会由于这个缘故在量子阱中形成 In 组分的不均匀分布,即会有部分区域的 In 含量大,而部分区域的 In 含量小。而 In 含量大的地方会由于失配应变增大产生应变弛豫,以致产生失配位错,从而降低量子阱的发光强度。

而亚单层生长方式则可以有效改变这一点。在生长约一单层 InGaAs 之后,紧接着生长的 4~5 单层的 GaAs 具有缓冲应变的作用。在这个作为隔离层的 GaAs 淀积之后, GaAs 的表面将不再包含应力。下一层的 InGaAs 生长时, In 原子没有优先成核的位置,从而保证了最终量子阱中 In 组分的均匀性。

当亚单层生长方式中周期数比较少时, GaAs 层的厚度比较大,可以很好地缓冲刚生长的 InGaAs 层的应变;而当周期数比较多时, GaAs 层的厚度会比较小,如 10 周期生长的样品中, GaAs 的淀积厚度约 2~3 个单层,这样的厚度不能有效缓冲刚生长的 InGaAs 层的应变,导致在 GaAs 层的表面还有残留的应变,从而在接下来的 InGaAs 层的生长中,仍然有优先成核的位置,从而使得最终的 InGaAs 量子阱中的组分仍然不是很均匀。

3.4.5 小结

本节中,我们讨论了生长温度、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,确认了 PL 谱发光波长随生长温度升高而蓝移;同时通过对原子力显微镜样品的表面粗糙度和 PL 谱峰值强度随生长速度的变化进行分析讨论,得到了最优的生长速度;比较了有无生长停顿时 PL 谱峰值强度和半高宽的变化,认为生长停顿可以提高量子

阱的界面平滑；展示了亚单层交替生长方式对量子阱 PL 峰值强度的提升，并对亚单层交替生长方式对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的改进进行了研究和讨论。

第五节 本章结论

1. 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。

2. 讨论了 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。

3. 深入研究了生长温度、生长速度、界面停顿和周期调制生长方式等生长条件对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响，确认了 PL 谱发光波长随生长温度升高而蓝移；同时通过对原子力显微镜样品的表面粗糙度和 PL 谱峰值强度随生长速度的变化进行分析讨论，得到了最优的生长速度；比较了有无生长停顿时 PL 谱峰值强度和半高宽的变化，认为生长停顿可以提高量子阱的界面平滑；展示了亚单层交替生长方式对量子阱 PL 峰值强度的提升，并对亚单层交替生长方式对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的改进进行了研究和讨论。

第四章 快速热退火对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响

第一节 引言

在过去的几十年中, 由于在光电器件领域的应用, InGaAs/GaAs 应变量子阱引起了很大的关注^[1]。然而, 由于界面上的失配位错及 In 偏析, InGaAs/GaAs 应变量子阱的光学质量比较差^[2]。快速热退火被证明可以增强量子阱的荧光强度^[3-4], 减小荧光峰的半峰宽^[5]。而且, 退火也引起了 Ga 和 In 原子的互扩散, 从而产生了一个渐变的 InGaAs/GaAs 界面^[6], 从而使得荧光波长随着退火温度的增加而蓝移。

然而, 处在亚稳状态的 InGaAs/GaAs 结构进行快速热退火也会导致应变弛豫^[7-8]。到目前为止, 快速热退火中的应变弛豫对 InGaAs/GaAs 应变量子阱的光学性质的影响仍然没有详细地报道。在本章中, 通过对荧光光谱的数据进行分析, 我们展示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, 同时就快速热退火过程中产生的互扩散和应变弛豫这两个过程的相互影响进行了研究和讨论。在内容上, 我们在第二节将主要讨论 InGaAs/GaAs 应变量子阱热退火实验及实验现象, 而把对实验结果的研究和讨论放在第三节中进行。

第二节 热退火中的应变弛豫对应变量子阱光学性质的影响

4.2.1 实验和退火方案

用于退火的样品的结构为: 首先是在掺硅的 GaAs (100)衬底上在 600 °C 生长 300nm 的 GaAs 缓冲层, 接着衬底降温到 520 °C, 生长 8nm 的 InGaAs 层, 组分为 0.24, 最后是在 600°C 生长的 GaAs 帽层, 厚约 200nm。

快速热退火是在 SK3-3-10 快速热处理系统中进行的。实验过程中, 样品被一个 GaAs 衬底覆盖以防表面 As 脱附对样品的破坏; 同时通氮气以防样品被氧

化。退火温度从 650°C 变到 800°C，退火时间从 15s 到 60s。经过热退火后，样品被进行光致发光光谱测量来检验光学性质。

4.2.2 结果和讨论

未退火样品和退火时间为 30s、退火温度从 650°C 到 800°C 的样品在 77K 下的光致发光光谱如图 4.1 (a) 所示。荧光峰波长位置和强度的变化如图 4.1 (b) 所示，图中 T=0°C 所对应的符号代表未退火样品的数据。

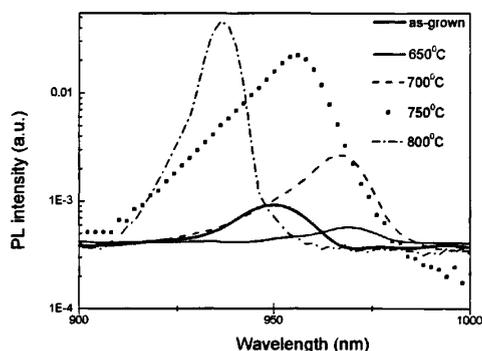


图 4.1 (a) 未退火样品和退火样品的 77K 荧光光谱

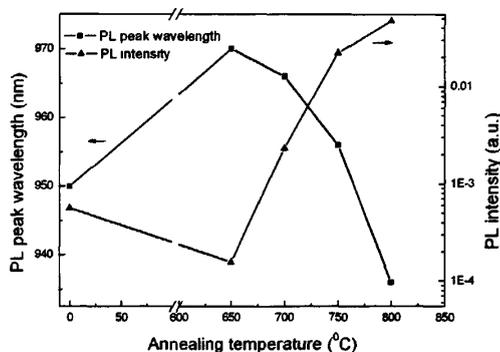


图 4.1 (b) 未退火样品和退火样品的荧光峰位和强度随退火温度的变化

我们注意到：样品退火和未退火荧光峰发生红移，峰强度发生明显变化。

从图 4.1(a)和(b)可以看出, 与未退火样品相比, 退火温度在 650 °C 的样品的荧光峰波长向长波长方向移动了 20nm, 并且荧光峰强度急剧减小。在退过火的 InGaAs/GaAs 应变量子阱中, 这种荧光峰的红移在过去的文献和实验报道中非常少见。Larry 等人曾经在经过快速热退火的 $\text{In}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ 平面掺杂 HEMT 中观察到类似的红移^[9]。他们只是简单的将这一现象归结于 InGaAs 量子阱发生应变弛豫, 造成 InGaAs 量子阱的带隙减小, 导致了红移的发生。这里我们详细分析讨论了这一实验现象。

在我们制备样品过程中, 最初未退火的样品可能有强烈的内应力。因为样品的帽层生长温度与阱层相比很高, 同时 InGaAs 量子阱的应力和应变情况与生长条件有很大关系。虽然从组分和阱宽角度设计的应变是在临界应变之下, 但是非最佳的生长条件会使得这个应变接近临界应变。当样品在 650 °C 下进行退火时, 层间混合的影响可以忽略, InGaAs 层中的应变会变得更大。当应变超过临界应变时, 失配位错形成, 从而减小了 InGaAs 量子阱的带隙, 降低了荧光峰的强度。

与 650 °C 退火样品相比, 在 700 °C 到 800 °C 之间退火的样品的 PL 峰强度急剧变大, 同时它们的荧光峰波长逐渐向短波长方向移动, 如图 4.1(a)和(b)所示。PL 峰值波长的移动可以被 In-Ga 原子扩散和它对应变的影响所解释^[10]。而 PL 峰值强度的增强可以被 InGaAs/GaAs 量子阱界面上的位错的减少来解释^[11]。一方面, InGaAs/GaAs 量子阱界面上的位错扮演非辐射复合中心的角色, 它降低了带边跃迁的 PL 峰的强度^[12]。但是这些非辐射复合中心可以被快速热退火所移除。另一方面, 量子阱界面上的 In-Ga 原子扩散导致了一个渐变界面的形成, 这可以减少位错的数量, 并进而减轻非辐射复合中心的影响。所以, 在更高温度下, 非辐射复合中心的数目可以被快速热退火所减少, PL 峰强度因此被增强。

在 750 °C 退火温度、不同退火时间条件下, InGaAs/GaAs 量子阱发光峰波长和强度的变化也被进行了研究。如图 4.2 所示, 我们可以看到, 随退火时间的增加, 发光峰强度先增加, 随后又下降; 最佳的退火时间是 30 秒。同时, 除了退火时间 60 秒的样品相对于退火时间 45 秒的样品的发光峰有一个蓝移之外, 发光峰波长整体向长波长方向移动。

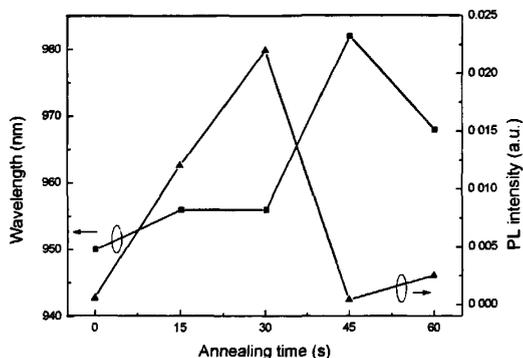
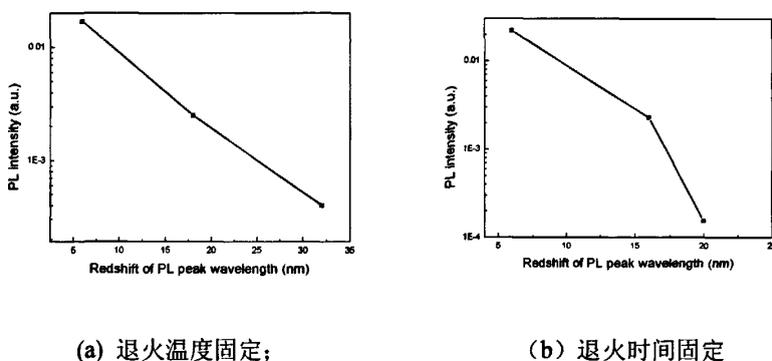


图 4.2 在 750 °C 退火温度、不同退火时间条件下，InGaAs/GaAs 量子阱发光峰波长和强度的变化

为了更详细地揭示红移和蓝移竞争的机制，我们研究了发光峰波长和发光峰强度的关系，发光峰强度随发光峰波长的变化如图 4.3 所示。从图中我们可以看到，不管在退火温度固定、退火时间变化的条件下，还是在退火时间固定、退火温度变化的条件下，都存在着：随着发光峰红移量的增加，发光峰强度在减小；也就是说，它们有一个反比例关系。我们认为这正是在 In-Ga 原子互扩散的同时应变弛豫发生的证据。发光峰波长向长波长移动得越多，表明应变弛豫的程度更大，那么就会产生更多的位错，从而降低了发光峰的强度。



(a) 退火温度固定；

(b) 退火时间固定

图 4.3 发光峰强度随发光峰值波长红移的变化：(a) 退火温度 (750°C) 固定；(b) 退火时间 (30s) 固定；实验数据选自图 4.1 和 4.2。

为了深入研究快速热退火对 InGaAs/GaAs 应变量子阱中应变弛豫的影响，我们进行了复合退火的研究。在对样品进行完温度为 750 °C、时间为 30 秒的退火之后，又接着进行了温度为 800 °C、时间为 30 秒的退火。该样品和前述进行的退火温度分别在 750 °C 和 800 °C、退火时间为 30 秒的样品的光致发光谱如图 4.4 所示。从图中可以看到，复合退火样品的发光峰值波长介于退火温度分别在 750 °C 和 800 °C 的样品的发光峰值波长之间，同时其强度在三个样品中是最小的。这表明最终的退火结果会被先前的退火经历所影响。发光峰强度的变化表明不可逆的应变弛豫的发生。所以当退火温度升高时，由于更多应变弛豫的发生，发光峰强度不会增加而是降低。

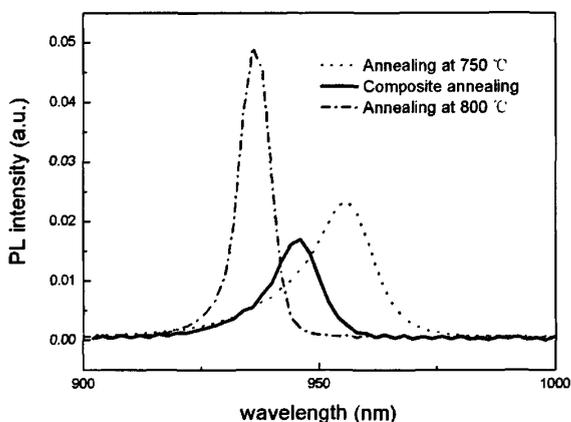


图 4.4 复合退火样品以及退火温度在 750 °C 和 800 °C 样品的光致发光谱

最后，由于量子阱室温发光的重要性，我们也研究了快速热退火量子阱样品的室温光致发光谱。如图 4.5 所示，这些现象与 77K 条件下观察到的现象很类似。

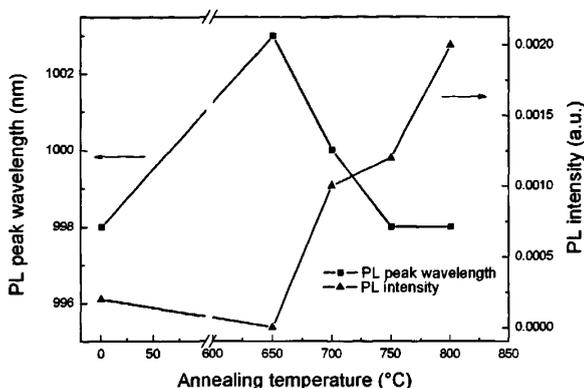


图 4.5 室温下未退火样品和退火样品的荧光峰位和强度随退火温度的变化

4.2.3 小结

为了提高 InGaAs/GaAs 应变量子阱的光学性质，在退火温度为从 650°C 到 800°C 和退火时间为从 15 秒到 60 秒条件下进行了 InGaAs/GaAs 应变量子阱的快速热退火实验。发光峰值波长的红移和蓝移在实验中都被观察到：在退火时间 30 秒条件下，退火温度为 650°C、700°C 和 750°C 的样品的 PL 峰值波长都发生了红移，只在 800°C 退火时 PL 峰值波长蓝移；在退火温度 750°C 条件下，除了退火时间 60 秒的样品相对于退火时间 45 秒的样品的发光峰有一个蓝移之外，发光峰波长整体向长波长方向移动。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。

第三节 扩散和应变弛豫

在应变量子阱的退火研究中，扩散激活能是一个重要的参数，本节中，我们提出新的方法来进行扩散激活能的拟合；在此基础上，我们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。

4.3.1 应变量子阱中的扩散、应变和应变弛豫

三五族化合物半导体异质结诸如 InGaAs/GaAs 和 GaAsSb/GaAs 量子阱中的互扩散, 通过在包括离子注入^[13]、掺杂浓度^[14]、盖层类型^[15]等很广泛的实验条件下使用各种实验方法, 已经被研究超过三十年了。这些测量给出了对互扩散系数不同的估计, 并且提出一些主要的扩散过程的机制。在赝配结构中的内建应变和它对扩散过程的影响也有研究和报道。然而, 其结论充满争议。即使在相同的材料系统采用相同的实验方法, 一些作者报道的应变量子阱中的扩散也存在矛盾^[11,16-17]。

Gillin 和 Dunstan 从理论和实验上^[18]研究了 InGaAs/GaAs 量子阱中的应变效应。他们提出了一个理论模型通过 PL 谱来研究应变与互扩散的关系。他们的结论显示, 应变不会, 也不应该影响互扩散, 因为他们计算的每原子应变能要比扩散激活能小约 3 个量级。Ryu 和他的合作者发表的文章显示^[16], InGaAs/GaAs 中的互扩散过程并不遵守线性扩散方程, 只能被包括应变效应在内的模型来模拟。通过假设依赖应变的扩散过程, 他们修改了 Fick 二次定律。两个拟合参数被引入到扩散系数中, 这使得扩散系数能够拟合实验得到的随退火时间变化的 PL 峰值能量移动。这个模型应用到 Gillin 报道的一些数据中, 发现是成功的^[19]。然而, 他们使用他们自己 900°C 退火的样品, 没有误差分析能显示出, 他们的模型一定优于不依赖应变的模型。另一方面, Gillin 在多量子阱样品中进行了不同 In 组分、不同垒层厚度的 PL 测量^[17]以便任意扩散的应变依赖可以被发现。他们的结果显示, 扩散过程不被应变所影响。

与应变和扩散对应变量子阱退火性质的影响的研究相比, 由于应变弛豫在应变量子阱的快速热退火研究中很少, 应变弛豫和扩散的相互影响及对退火样品性质的影响的研究还没有报道, 本节中我们来研究和讨论这个问题。

4.3.2 退火中的互扩散对应变量子阱能级的影响

当应变可以被忽略时, In-Ga 原子互扩散将会导致发光峰波长的蓝移^[20-22], 这个蓝移与由于量子阱形状的改变而导致的电子和空穴的子能级的增加有关。而量子阱形状的改变是由跨越量子阱异质结界面的 In-Ga 原子互扩散所导致的。由于界面两边的浓度差和两种原子迁移能力的不同, 这种原子间的互扩散得以进行。

假设 In 原子的扩散系数与 In 组分无关, 那么退火后沿生长方向上的量子阱 In 组分分布 $x(z)$ 可以写成

$$x(z) = \frac{x_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{L_z/2 - z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{L_z/2 + z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4.1)$$

其中 z 是生长方向上某一点离量子阱中心位置的距离, L_z 是退火前阱宽, t 是退火时间, D 是 In 原子扩散系数, erf 是误差函数。采用传输矩阵法解上述形状的量子阱就可以得到退火后量子阱 PL 谱峰值能量移动与扩散系数 D 值之间的关系^[23]。

扩散系数 D 可以写成

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad (4.2)$$

其中 E_a 为 In 原子扩散激活能, T 为退火温度, k 是玻耳兹曼常数, D_0 为一常数。通过拟合不同温度时的扩散系数, 我们可以得到应变 InGaAs/GaAs 量子阱中 In-Ga 原子的扩散激活能。

4.3.3 获得扩散激活能的新方法

在退火过程中, 扩散激活能是一个重要的参数, 它决定了一定退火条件下的量子阱的形状—如式 (4.1)。由于没有解析解, 一般处理方法是采用传输矩阵方法^[24~25], 得到量子阱中电子和空穴的束缚能级, 从而再通过总的跃迁能量来拟合扩散激活能。显然, 这样的数值处理方法非常繁琐。考虑到 In 偏析问题中有类似的扩散过程, 我们采用与 In 偏析相似的势函数来处理这个问题^[26~27]:

$$V(z) = -\frac{V_0}{\cosh^2 \xi \left(\frac{z}{a} \right)} \quad (4.3)$$

这里 V_0 是势垒高度, 势阱的宽度是 $2a$, ξ 是一个拟合参数。为了直观起见, 下面两图分别是 $\xi = 1$ 时不同势垒高度 (即不同 In 组分) 的量子阱势函数的形状和不同 ξ 时的量子阱势函数形状。

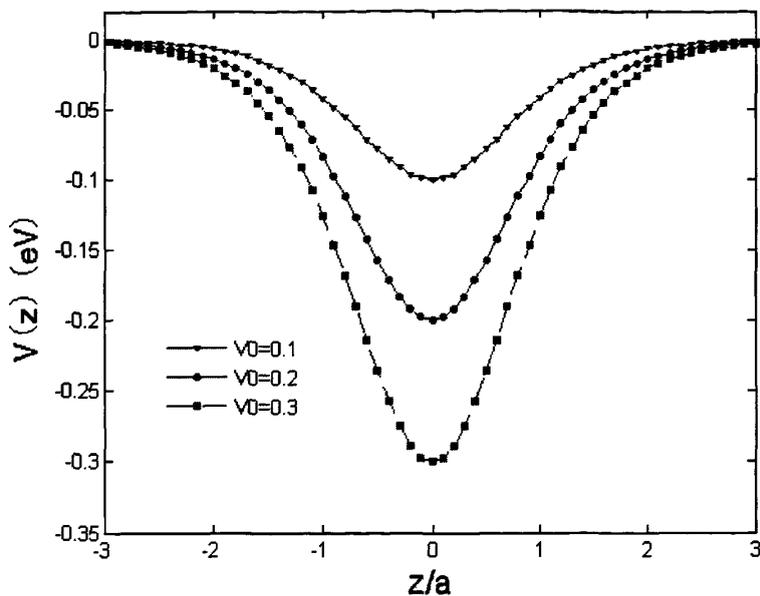


图 4.6 $\xi=1$ 时不同势垒高度（即不同 In 组分）的量子阱势函数的形状

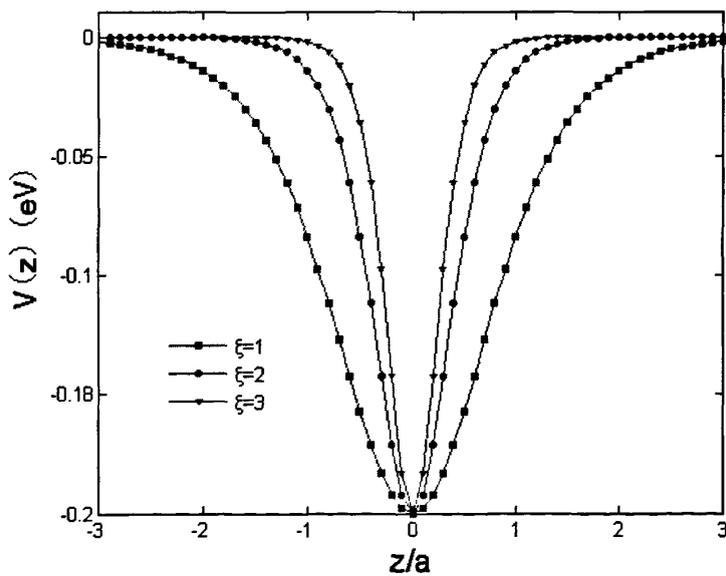


图 4.7 不同 ξ 对应的量子阱势函数的形状

这样的势函数，其薛定谔方程是有解析解的，束缚能级为

$$E_n = -\frac{\hbar^2 (\xi/a)^2}{8m^*} \left[-(1+2n) + \sqrt{1 + \frac{8m^* V_0}{\hbar^2 (\xi/a)^2}} \right]^2 \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (4.4)$$

InGaAs 量子阱中总的基态跃迁能量为

$$E_{total} = E_g + \Delta E + \frac{\hbar^2 (\xi/a)^2}{8m_e} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8m_e V_e}{\hbar^2 (\xi/a)^2}} \right]^2 + \frac{\hbar^2 (\xi/a)^2}{8m_h} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8m_h V_h}{\hbar^2 (\xi/a)^2}} \right]^2 \quad (4.5)$$

这里 m_e 和 m_h 分别是电子和空穴的有效质量， V_e 和 V_h 分别是 InGaAs 层电子和空穴势阱的势垒高度， E_g 为 InGaAs 体材料的带隙， ΔE 是应变引起的价带重空穴子带的能级移动。

(4.3) 式又可以写为

$$V(z) = -\frac{V_0}{\cosh^2\left(\frac{z}{a/\xi}\right)} \quad (4.6)$$

将式 (4.6) 与式 (4.1) 对比，我们可以发现 a/ξ 与 \sqrt{Dt} 有相同的量纲，同时对势函数起着相似的调整作用，于是我们可以得出

$$\frac{a}{\xi} = 2\sqrt{Dt} = f \sqrt{e^{\frac{Ea}{kT}} t} \quad (4.7)$$

这里 f 是一个包含扩散常数 D_0 的比例常数。进一步整理一下，则有

$$\xi = \frac{f'}{\sqrt{e^{\frac{Ea}{kT}} t}} \quad (4.8)$$

于是通过 PL 谱测得样品的不同退火温度的跃迁能量，就可以通过上述几个公式非常容易地得到扩散激活能。与传输矩阵方法相比，极大地减少了计算量，同时又具有非常直观的物理图像。

采用上述理论模型，我们对第二节的退火实验数据进行了拟合。下图是对退火时间 30s、不同退火温度的样品进行的拟合。

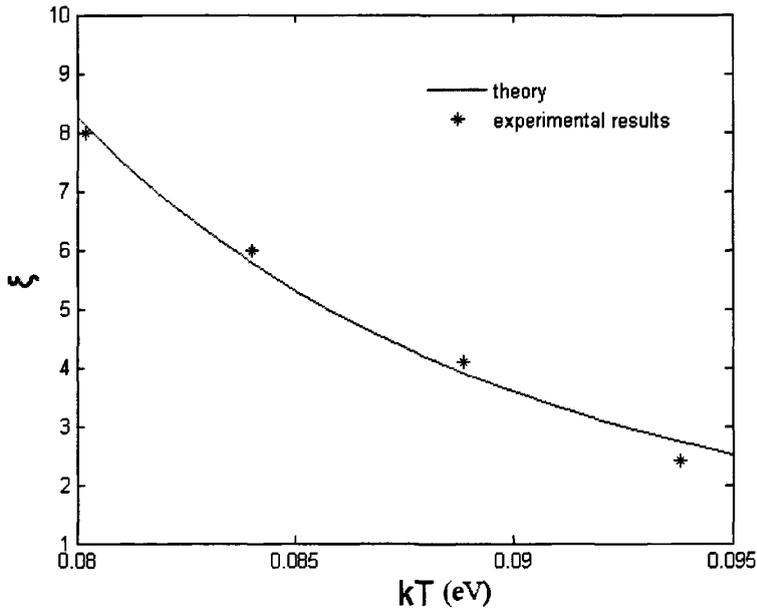


图 4.8 不同退火温度的样品的 ζ 的实验值与理论拟合

从图 4.8 中可以看出，实验数据和理论预期能比较好地吻合。我们样品的组分为 0.24，拟合的结果显示，我们的样品的扩散激活能约为 1.2eV。G. P. Kothiyal 等人^[6]在对 InGaAs/GaAs 应变量子阱的研究中，采用传输矩阵方法处理得到的数据，发现对于 In 组分在 0.2—0.24 的 InGaAs 量子阱，其扩散激活能为 1.22eV。我们的结果与文献的结果非常一致。与 G. P. Kothiyal 不同的是，我们的处理方法非常简洁，数据运算量大为减少。

通过拟合，我们也可以得到系数 f' ，并进而通过下式

$$D_0 = (2a / f')^2 \quad (4.8)$$

得到扩散常数 $D_0 = 1.024 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。据此我们计算了 750°C 退火温度下样品中的扩散系数 $D = 1.26 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，与 G. P. Kothiyal 等人^[6]认为的在组分 0.2

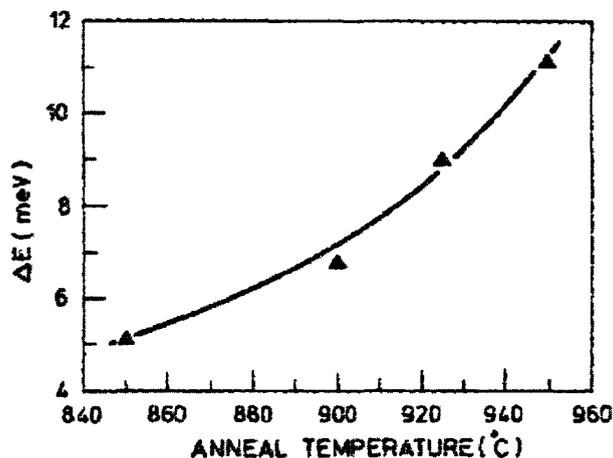
-0.24 范围内的 InGaAs 扩散系数在 $10^{-16}\sim 10^{-15}$ cm^2/s 量级也比较吻合。

4.3.4 对 InGaAs/GaAs 应变量子阱快速热退火实验结果的讨论

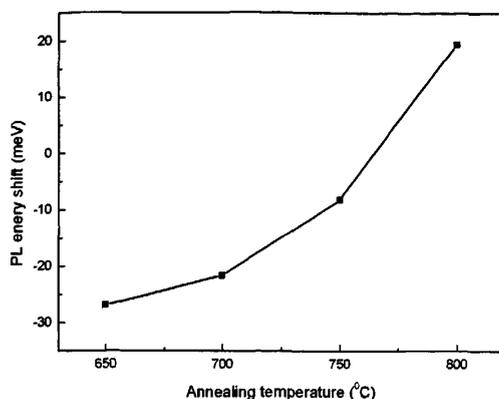
4.3.4.1 对相同退火时间、不同退火温度实验结果的讨论

从第二节的实验数据我们可以知道，退火时间为 30 秒， 650°C 、 700°C 和 750°C 不同退火温度，实验样品 PL 峰都出现红移，这说明了应变弛豫的存在。如果没有 In-Ga 原子的互扩散，应变弛豫会变得更加严重，它会导致样品的 PL 峰值波长向长波长移动。正是 In-Ga 原子扩散的存在，才减轻了应变弛豫的影响，使得 PL 峰值波长逐渐由红移变到蓝移。

同样是由于扩散的影响而导致 PL 波长的移动，我们比较了文献中的样品和我们样品的 PL 峰值发光能量移动随退火温度的变化，如下图所示：



(a)文献^[6]中的样品



(b)我们的样品

图 4.9 文献中的样品和我们样品的 PL 峰值发光能量移动随退火温度的变化比较

从两个图的比较可以看出，PL 峰值能量移动随退火温度的变化曲线非常相似；但是它们的差别也很明显：(a) 图的 PL 峰值能量一直在蓝移；而 (b) 图的 PL 峰值能量则经历了一个从红移（PL 峰值能量移动值为负）到蓝移的过程。这表明扩散只是使得高退火温度的样品的 PL 峰值波长相对于低退火温度样品向短波长方向移动，而与其相比未退火样品的 PL 峰值波长是否蓝移，并没有直接关系。所以退火样品的 PL 峰值波长红移还是蓝移（与未退火样品相比），取决于应变弛豫和 In-Ga 原子扩散的竞争。

综合考虑样品中的红移和蓝移及其变化过程，我们认为应变弛豫提供了 PL 峰值能量移动的一个初始值——正是由于应变弛豫的存在，造成了 PL 峰值能量的红移；此后随着温度的升高，扩散开始逐渐显示它的作用，使得退火样品的 PL 峰值能量主要受到扩散的影响而蓝移。最终退火后的 InGaAs/GaAs 量子阱的发光波长，则取决于应变弛豫和扩散的共同作用。而对于不存在应变弛豫的样品，则会由于扩散的影响，PL 峰值能量会随着温度升高一直蓝移。而从我们采用的拟合扩散激活能的模型（与应变无关）得到的结果来看，此模型可以很好地解释退火样品的 PL 峰值波长的移动随退火温度的变化。从而也可以说明，应变弛豫对扩散激活能以及扩散过程没有明显的影响。

4.3.4.2 对相同退火温度、不同退火时间的实验结果的讨论

根据拟合得出的扩散系数，我们可以得到只存在扩散情况下的 PL 峰值波长随退火时间的变化曲线，如图 4.11 实线所示：

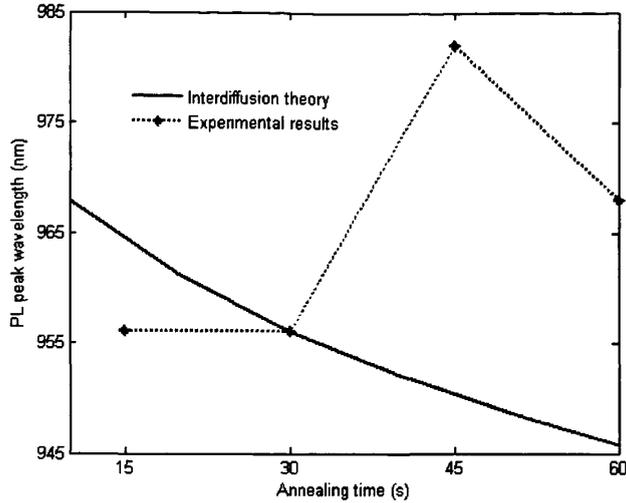


图 4.10 PL 峰值波长随退火时间的变化曲线，其中实线为只存在扩散情况的理论值；虚线为样品实际测量值

从图 4.10 可以看出，在只存在扩散的情况下，PL 峰值波长会随着退火时间的增大，逐渐向短波长方向移动，即蓝移。而我们的实验结果却显示出很大的不同，蓝移和红移的情况同时存在。这表明在固定退火温度、改变退火时间条件下，应变弛豫对 InGaAs/GaAs 应变量子阱样品的退火性质影响更大。

4.3.4.3 对复合退火情况的讨论

考虑到复合退火样品分别在 750°C 和 800°C 下先后退火 30 秒，我们按如下方法从理论上来处理：

退火过程中量子阱的形状改变可以通过参数 ξ 来描述，我们称之为量子阱的形状因子。设 750°C 退火对应的量子阱的形状因子为 ξ_1 ，800°C 退火对应的量子阱形状因子为 ξ_2 ，则经过复合退火处理的样品的量子阱形状因子为 $\xi = \sqrt{\xi_1 \cdot \xi_2}$ 。将此形状因子代入式 (4.5)，可以得到复合退火样品的 PL 峰值能量和波长。

经过计算，我们可以得到复合退火样品的 PL 峰值波长为 948nm，与实验值 946nm 非常接近。这说明我们对复合退火样品的量子阱形状因子的假设是合理的。同时也可以说明，复合退火样品的 PL 峰值能量移动主要是由量子阱的形状变化引起的，也就是说，是由扩散造成的。

4.3.5 小结

本节中，我们研究和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；同时我们模仿 In 偏析问题中对扩散的处理，提出了新的拟合扩散激活能的方法，得到了组分为 0.24 的样品的扩散激活能为 1.2eV，该结果与文献的报道能够很好的吻合；与传统的传输矩阵方法处理相比，数据运算量大为减小。在此基础上，我们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：在退火时间 30 秒、不同退火温度条件下，应变弛豫提供了 PL 峰值能量移动的初始值，随后 PL 峰值能量移动随温度的变化主要受扩散影响；在退火 750°C、不同退火时间条件下，PL 峰值能量移动明显偏离扩散理论的结果，主要受应变弛豫的影响；而当样品先后经历 750°C、30 秒退火和 800°C、30 秒退火之后，PL 峰值能量的移动可以由扩散造成的影响来解释。

第四节 本章结论及需进一步研究的问题

4.4.1 研究成果

本章从实验和理论上研究了快速热退火对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响，在实验中同时观察到 PL 峰值波长蓝移和红移的发生，确定了退火过程中应变弛豫的发生；在理论上提出了处理 PL 光谱数据得到扩散激活能的新方法，减少了传统处理方法的运算数据量。总的来说，我们得到了如下的实验现象和结论：

1. 在退火时间 30 秒条件下，退火温度为 650°C、700°C 和 750°C 的样品的 PL 峰值波长都发生了红移，只在 800°C 退火时 PL 峰值波长蓝移；在退火温度 750°C 条件下，除了退火时间 60 秒的样品相对于退火时间 45 秒的样品的发光

峰有一个蓝移之外，发光峰波长整体向长波长方向移动。通过比较可以发现，发光峰值波长红移量越多，发光峰强度越小。这可以由应变弛豫造成的位错对 PL 发光峰强度的影响来解释。

2. 研究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；同时我们提出了新的拟合扩散激活能的方法，得到了组分为 0.24 的样品的扩散激活能为 1.2eV，该结果与文献的报道能够很好的吻合。与传统的传输矩阵方法处理相比，减少了数据运算量。在此基础上，我们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：在退火时间 30 秒、不同退火温度条件下，应变弛豫提供了 PL 峰值能量移动的初始值，随后 PL 峰值能量移动随温度的变化主要受扩散影响；在退火 750°C、不同退火时间条件下，PL 峰值能量移动明显偏离扩散理论的结果，主要受应变弛豫的影响；而当样品先后经历 750°C、30 秒退火和 800°C、30 秒退火之后，PL 峰值能量的移动可以由扩散造成的影响来解释。

4.4.2 需进一步研究的问题

1. 在退火温度为 750°C 时进行的不同退火时间的实验，各样品的低温 PL 峰值能量随退火时间的移动与扩散理论的预期还有一定差距，需要更深入的研究来确定其原因。

第五章 应变补偿在 InGaAs/GaAs 应变量子阱中的应用研究

究

第一节 引言

由于在光电子器件领域的应用,应变 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 量子阱引起了很大研究兴趣。近年来,在GaAs衬底上采用 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 量子阱制作长波长激光器成为一个研究热点。 $1.1\ \mu\text{m}$ 及其以上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 量子阱激光器见诸于报道。要制作这个波段的激光器,高In组分成为必须。然而,在GaAs层之上的高组分InGaAs层的生长,不仅被失配位错的产生所限制,而且被二维到三维生长模式的转变所限制^[1]。有几种方法可以保证高组分InGaAs的生长质量,其中一种方法是采用InGaAs衬底,这可以减小垒层应变,增加阱层的In组分直到38%。用这种方法获得了 $1.21\ \mu\text{m}$ 的InGaAs半导体激光器^[2]。但是三元化合物衬底很难生长。于是应变补偿技术开始进入人们的视野。所谓应变补偿是指,通过交替生长具有相反应变的两种材料,比如在压应变的InGaAs上生长张应变的GaAsP,通过控制它们各自的应变和厚度,可以使得整体结构的净应变为零。通过采用这种方法,可以把InGaAs量子阱激光器的波长扩展到 $1.1\ \mu\text{m}$ 以上。1999年, Won-Jin Choi等人^[3]在使用MOCVD(金属有机化学气相外延)在GaAs衬底上使用应变补偿技术生长了 $1.2\ \mu\text{m}$ 的InGaAs单量子阱激光器, In的组分达到了48%。同时,由于GaAsP的带隙大于GaAs的带隙,可以提供更大的限制势,从而可以减轻载流子从量子阱向垒层的泄漏。更为重要的是,由于应变补偿技术可以有效降低有源区的应变,从而可以极大提高原本受临界厚度和应变弛豫影响的量子阱的层数,从而可以极大提高InGaAs半导体量子阱激光器的功率。1993年, G. Zhang等人^[4]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。1999年, Mark Kuznetsov等人^[5]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。

作为我们要制作的半导体垂直外腔表面发射激光器(VECSEL)的一个重要组成部分,在本章中,我们将讨论应变补偿的设计,应变补偿对产生应变

弛豫的 InGaAs/GaAs 量子阱光学性质的改进，不同应变补偿方式对 InGaAs/GaAs 量子阱光学性质的影响等问题。

第二节 应变补偿技术的基本理论

5.2.1 失配位错和博格斯矢量^[6]

外延生长分为同质外延和异质外延，前者薄膜和衬底有相同的成分，后者成分不同。异质外延生长通常被限制在外延薄膜和衬底有相同的布拉伐格子和相似的参数。异质外延生长最初是赝晶生长，薄膜从本来的状态变到与衬底晶格匹配，这其中包含弹性应变。当薄膜厚度相对与衬底厚度非常小的时候，应变完全包含在薄膜中。当薄膜的原始晶格常数大于衬底晶格常数时，该应变是压应变。相反，则为张应变。

来自赝晶生长的应变场是

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0, \quad \varepsilon_{yy} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_0 \quad (5.1)$$

这里 ν 是泊松比。薄膜处在准双轴应力下时，应力 σ 与应变 ε 通过薄膜的双轴模量 M_f 相联系，它正比于剪切模量 μ ：

$$\sigma = M_f \varepsilon = \frac{2\mu(1+\nu)}{(1-\nu)} \varepsilon \quad (5.2)$$

包含在薄膜层中的弹性应变能（每单位界面面积）随薄膜厚度 h 增加线性增加：

$$E_{strain} = M_f \varepsilon^2 h \quad (5.3)$$

随着厚度增加，这个能量可能变得足够大到驱动应变弛豫机制发生。一个特定的应变弛豫机制的激活取决于涉及的材料，失配应变的大小，以及动力学。两个常见的应变弛豫过程是三维岛状生长和薄膜/衬底界面上的失配位错的形成。

GaAs 和相关的合金具有闪锌矿晶格，它由两个交叉面心立方子晶格组成——一个是三族元素，另一个是五族元素。这个晶体结构影响了形成弛豫失配位错的几何结构。弛豫应变的失配位错被放在平行于下界面经由通过薄膜的螺旋型线位错的滑行。这个滑移产生了沿着 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向排列的混合(60°)的失配位错。这些材料中的博格斯矢量是最短的 FCC 晶格变换 $-\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ ，这些位错在 $\{111\}$ 滑移面上运动。在 $\{111\}$ 滑移面上的八个博格斯矢量中，只有四个与界面倾斜并能够参与应变弛豫。由于失配位错的晶格弛豫与它的博格斯矢量的边分量有关，它阻止了失配应力。螺旋分量(沿 $[110]$ 方向)只产生剪切应力因此不会减轻失配应力。

失配位错在非常薄的外延层中不会被观察到，由于位错插入有限的能量消耗，那是稳固的。当系统中的应变能量随薄膜厚度增加而变大，对于失配位错的形成，会存在一个阈值。当插入周期排列的位错的能量消耗与应变能量减轻相平衡时，这个系统处在热动平衡状态下。

当线位错沿着薄膜滑行时失配位错被放弃。背景应变场施加一个力来推动线位错。这个力与阻止失配位错延伸的线张力相对抗。平衡这些力产生了失配位错的临界厚度。

5.2.2 应变量子阱中的有效应力^[7]

当考虑应变量子阱的稳定性时，常用“临界厚度”这个词来描述。然而，并没有一个统一的临界厚度；而且，在设计应变多量子阱器件时，有多个临界厚度要考虑。相关的应变弛豫机制包括：(1) 被一个相互作用的 60° 失配位错对引起的单量子阱弛豫；(2) 在多层结构基础上的单位错注入；(3) 束缚在多量子阱区域的位错对；(4) 不动位错的传播；(5) 由互扩散引起的界面混合。考虑到应变补偿在异质结结构器件中的实际应用和限制，通过对 $a/2\langle 110 \rangle 60^\circ$ 失配位错在多层应变结构中的注入和传播的有效应力表达式的修改，应变补偿多量子阱异质结结构的有效应力可以给出：

首先，单失配位错注入多量子阱的有效应力 τ_s^{MQW} 可以表达为

$$\tau_s^{MQW} = A \left[\mu_{xy} \left| \frac{N(hx + Hy)}{N(h+H) + z} \right| - \frac{B}{N(h+H) + z} \ln \left(\frac{\beta}{b} [N(h+N) + z] \right) \right] \quad (5.4)$$

这里 z 是结构中任意一点到自由表面的距离, N 是量子阱结构的周期, x 和 y 分别是阱层和垒层的应变, h 和 H 分别是阱层和垒层的厚度, $A = 2 \cos \varphi \cos \lambda (1 + \nu) / (1 - \nu)$, $B = \mu_x \mu_y / (\mu_x + \mu_y) b (1 - \nu \cos^2 \theta) / 4\pi (1 + \nu) \cos \lambda$. φ 是应变界面法线与滑移面的夹角, θ 是位错线和博格斯矢量的夹角, λ 是博格斯矢量和垂直于位错线的界面方向的夹角, μ_x 是阱层的剪切模量, μ_{xy} 是阱层和垒层的平均剪切模量, ν 是泊松比, $\beta \approx 4$ 是一个成核参数, b 是失配位错的博格斯矢量, 约为 4\AA . 式 (4) 展示了多层结构中由于失配位错的注入而产生应变弛豫的驱动力。方程的第一项来自多量子阱堆积的应变能, 第二项是失配位错运动的能量消耗。

其次, 在多量子阱的上下界面的失配位错对注入的有效应力 τ_{DP}^{MQW} 可以表达为

$$\tau_{DP}^{MQW} = A \left\{ \mu_{xy} \left| \frac{Nhx + (N-1)Hy}{L} \right| - \frac{B}{L} \left[\ln \frac{\beta}{b} (L+z) + \ln \frac{\beta}{b} z + 2 \ln \left(\frac{L}{L+z} \right) \right] \right\} \quad (5.5)$$

这里 $L = Nh + (N-1)H$ 。

5.2.3 应变补偿对有效应力的影响^[7]

应变补偿技术通过在相邻层中交替使用张应变和压应变, 可以使得多层应变量子阱的净应变为零, 以及使得失配位错注入的残留有效应力为零。 τ_s^{MQW} 和 τ_{DP}^{MQW} 都可以通过合适地选择垒层的应变和厚度来减小到零, 但是由于对于大应变量子阱和典型的器件结构, 一般有 $\tau_{DP}^{MQW} > \tau_s^{MQW}$, 减小 τ_{DP}^{MQW} 被认为是最合适的设计标准。

图 5.1 展示了应变补偿的好处, 通过减小外延生长高应变多量子阱时的失配位错的注入, τ_{DP}^{MQW} 可以有效地被降低。图 5.1 (a) 展示了在垒层没有采用应变补偿时, τ_{DP}^{MQW} 随大应变的五周期量子阱 (应变 2.5%) 外延过程的变化。失配位错对注入的有效应力, τ_{DP}^{MQW} , 随着量子阱的周期在振荡, 在每个应变量子

阱的顶端达到峰值，在第一个量子阱处的峰值是最大的（对一个典型的 InGaAs 量子阱来说， $0.02\mu \approx 1\text{GPa}$ ）。但是这在外延过程中只持续几秒钟（这里生长速率近似为每秒一个单层）。幸运的是，随后的未应变垒层的淀积迅速的稀释了量子阱中的平均应变，立即增加了失配位错的能量消耗，因为它们被自由表面掩埋地更深。对后续的量子阱来说， τ_{DP}^{MQW} 的振荡因此被减小，因为阱中的应变被无应变的垒层所稀释，多量子阱中的平均应变接近 hx/H 。然而，图 5.1 (a) 中多量子阱的残留应力 τ_{DP}^{MQW} 仍然很高，即使是在一个厚厚的盖层淀积之后。这个应力足以引起器件灾难失效。图 5.1 (b) 展示了在同 (a) 的一样的结构中，在垒层采用应变补偿的好处。在经过应变补偿优化的多量子阱中的残留应力 τ_{DP}^{MQW} ，逐渐趋向于零；同时，应力调制的各极大值也明显地减小了。

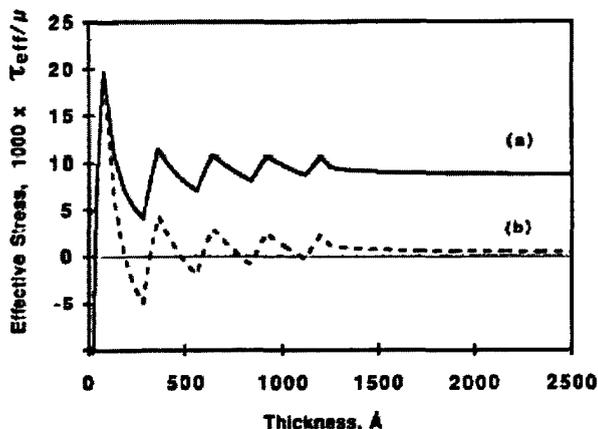


图 5.1 归一化有效应力 τ_{DP}^{MQW} ，作为一个五周期、阱宽 80\AA 、应变 2.5% 和垒宽 200\AA 的多层结构的函数。a) 没有应变补偿 b) 有应变补偿

5.2.4 应变补偿对多量子阱层数的影响

通过令式 (5.5) $\tau_{DP}^{MQW} = 0$ ，维持整个多量子阱结构处于临界厚度之下的垒层的应变可以导出为^[16]

$$y = \frac{-Nhx \pm 2(B/\mu)\ln(\beta/b)}{(N-1)H} \quad (5.6)$$

由上式可以看出，要想得到无限多周期的量子阱，即当 $N \rightarrow \infty$ 时，有

$$y_{ideal} = -\frac{hx}{H} \quad (5.7)$$

这是一个理想的结果。当垒层的应变小于 y_{ideal} 时，量子阱中的应变没有完全被补偿，量子阱的层数会减少。但是当垒层的应变大于 y_{ideal} 时，垒层自身会变得不稳定，这样多量子阱就会过补偿，垒层可能会由于过量的应变而坍塌，再一次减少量子阱的周期数。因此 y_{ideal} 只存在于残留应力为 0 的区域。更重要的是，对于多量子阱器件设计来说，要达到厚度在 $0.1-0.5 \mu m$ 的多量子阱结构的稳定，垒层的精确应变值不是至关重要的。这意味着垒层应变可以在一个比较宽的范围内变化。

图 5.2 展示了一个多周期应变补偿结构在补偿层不同应变情况下保持结构稳定的量子阱的周期数^[8]。该周期数是应变补偿层的应变和组分的函数。每周量子阱都包含一个压应变量子阱（16%、7nm InGaAs）和一个张应变 GaAsP 应变补偿层（厚度为 25.7nm）。

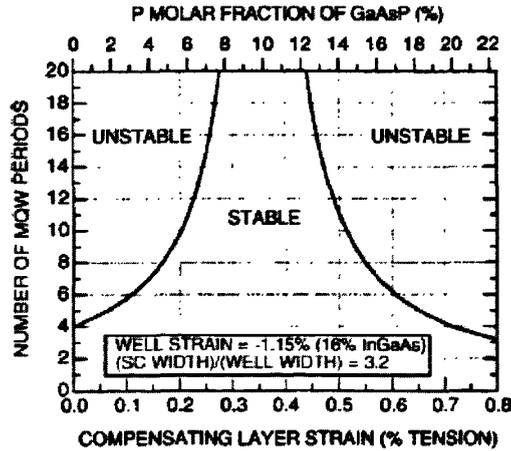


图 5.2 在补偿层不同应变情况下，应变补偿结构保持结构稳定的量子阱的周期数

5.2.5 小结

本节中，我们讨论了 InGaAs/GaAs 应变量子阱中失配位错和博格斯矢量的存在形式和量子阱中的有效应力，并在此基础上，讨论了应变补偿对有效应力和对量子阱层数的影响，导出了应变补偿的设计准则。

第三节 应变补偿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响

5.3.1 样品准备

样品是采用 Riber compact 21 固源 MBE 系统在掺硅的 GaAs (100) 衬底上生长的。我们生长了五个样品，其中两个（样品 A 和样品 B）没有采用应变补偿技术。样品 A 的结构为：在衬底之上是 300nm 的 GaAs 缓冲层，之后是一个 8.7nm 的 $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$ 应变量子阱层，最后是一个 200nm 的 GaAs 帽层。采用第三章提到的应变量子阱临界厚度公式可以知道，样品 A 中的量子阱的厚度并没有达到临界厚度，因此不会产生应变弛豫。与样品 A 相比，样品 B 有三个 InGaAs 量子阱层，每层之间的垒层厚为 140nm。在样品 B 的基础上，样品 C、D 和 E 进行了应变补偿的实验。样品 C 在样品 B 的每个压应变的 InGaAs 量子阱的下界面插入一层厚为 44nm 的张应变的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ ；样品 D 则把这个压应变的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 放在了 InGaAs 量子阱的上界面；样品 E 则把这个 44nm 的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 等分成两部分，分别放在 InGaAs 量子阱的上下两个界面。本节和下节所用到的这五个样品，在完全相同的条件下进行了 PL 谱测量。

如图 5.3 所示，样品 A 的发光峰位于 1029nm。样品 B 有两个发光峰，分别为 1057nm 和 1094nm。如上节所述，随着 InGaAs/GaAs 应变量子阱层数的累积，量子阱中的应变有可能会超过临界应变，而发生应变弛豫。通过计算 PL 谱的发光峰，则可以知道应变量子阱的弛豫情况。

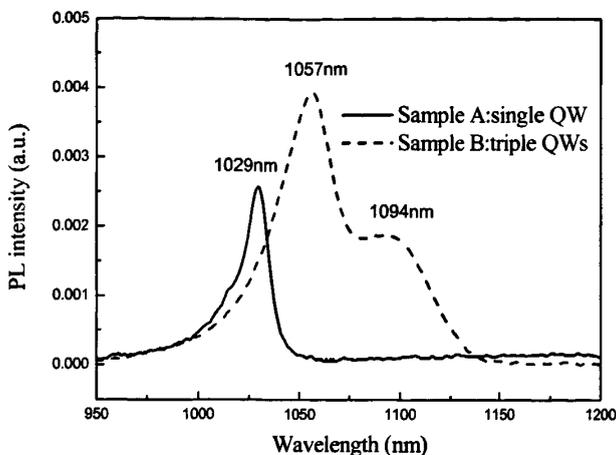


图 5.3 单层和三层 InGaAs/GaAs 应变量子阱的室温 PL 谱

5.3.2 InGaAs/GaAs 应变量子阱能带理论简要阐述

我们先简要的阐述一下应变量子阱能带理论:

InGaAs 量子阱中的压应变使得重空穴带上移, 轻空穴带下降, 各自的能量移动为^[9]

$$\Delta E_{hh} = -\alpha\varepsilon \quad (5.8)$$

$$\Delta E_{lh} = -\beta\varepsilon \quad (5.9)$$

这里重空穴形变势

$$\alpha = 2a(C_{11} - C_{12})/C_{11} - b(C_{11} + 2C_{12})/C_{11} \quad (5.10)$$

轻空穴形变势

$$\beta = 2a(C_{11} - C_{12})/C_{11} + b(C_{11} + 2C_{12})/C_{11} \quad (5.11)$$

重空穴和轻空穴对应的跃迁能量分别为

$$E_{e1-hh1} = E_{c1} + E_{hh1} + E_g + \Delta E_{hh} \quad (5.12)$$

$$E_{e1-lh1} = E_{c1} + E_{lh1} + E_g + \Delta E_{lh} \quad (5.13)$$

应变的范围 $0 \leq |\varepsilon| \leq \frac{a_{sub} - a_{layer}}{a_{sub}}$ (其中 a_{sub} 是衬底的晶格常数, a_{layer} 是外延层没

有应变时的晶格常数)。当应变弛豫未发生时, 应变量值最大; 当完全应变弛豫时, 应变量值最小。从应变量子阱的带隙移动 ΔE_{hh} 和 ΔE_{lh} 、总跃迁能量 E_{e1-hh1} 和 E_{e1-lh1} 的公式可以看出, 当应变弛豫发生时, ΔE_{hh} 和 ΔE_{lh} 变小, 总跃迁能量 E_{e1-hh1} 和 E_{e1-lh1} 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。

5.3.3 InGaAs/GaAs 应变量子阱的应变弛豫

在已知样品的发光峰位的情况下, 我们可以通过对发光峰位的拟合计算, 得知样品中的量子阱的应变情况。从图 5.3 可以看出, 样品 B 相比样品 A 出现了两个发光峰, 关于这两个发光峰的来源, 我们认为有两种可能:

(1) 1094nm 的峰对应于导带第一电子束缚能级 (E1) 到价带第一重空穴束缚能级 (HH1) 的跃迁即基态的跃迁, 而 1057nm 的发光峰对应于导带第一电子束缚能级 (E1) 到价带第一轻空穴束缚能级 (LH1) 的跃迁即第一激发态的跃迁;

首先, 我们分别计算了两个样品的电子基态到轻重空穴基态跃迁对应的发光波长及应变情况, 结果如下表所示:

表 5.1 样品 A 和 B 的电子基态到轻重空穴基态跃迁对应轻重空穴发光波长及应变计算

	发光波长 λ_{hh1-e1}	发光波长 λ_{lh1-e1}	应变 ε	是否弛豫
样品 A	1028nm	963nm	-0.0182	否
样品 B	1096nm	1055nm	-0.0058	是

通过我们的计算可以发现, 除样品 A 的导带电子第一束缚能级到价带第一轻空穴束缚能级的跃迁对应的发光峰 963nm 没有出现外, 其余三个峰与图 5.3 中的 PL 峰对应得很好。样品 A 的 1029nm 发光峰和样品 B 的 1094nm 发光峰都对导带第一电子束缚能级 (E1) 到价带第一重空穴束缚能级 (HH1) 的跃迁, 样品 B 的 1057nm 发光峰对应导带第一电子束缚能级 (E1) 到价带第一轻空穴束缚能级 (LH1) 的跃迁。

从上表可以看出, 样品 B 与样品 A 相比, 虽然阱厚与组分完全一样, 但是随着量子阱层数的增加, 发生了部分应变弛豫, 量子阱中的应变减小到未弛豫

时的约三分之一。我们还可以计算应变量子阱的部分弛豫率。应变层的部分弛豫率可以由一个弛豫参数来表示^[10]：

$$R = (a_{epi} - a_{sub}) / (a_{layer} - a_{sub}) \quad (5.14)$$

其中 a_{sub} 是衬底的晶格常数， a_{epi} 是外延层的晶格常数， a_{layer} 是外延层没有应变时的晶格常数。R 的范围从 $R=0$ 表示应变弛豫未发生 ($a_{layer}^{strain} = a_{sub}$) 到 $R=1$

表示完全弛豫 ($a_{layer}^{strain} = a_{layer}$)。考虑到 $\varepsilon = \frac{a_{epi} - a_{layer}}{a_{sub}}$ ，则可以得到

$$R = 1 + \frac{a_{sub} \varepsilon}{a_{layer} - a_{sub}} = 0.69。$$

(2) 我们再来考虑第二种情况：如上节图 5.1 所示，在多层应变量子阱的最低一个量子阱处，应力达到最大值；而在其上的几个量子阱处，应力值几乎相同，且都低于第一个量子阱处的应力值。对于单个量子阱来说，其可以承受的应力是固定的。所以应力最大的量子阱最先开始应变弛豫，应力越大，弛豫程度越多；应力小，则应变弛豫程度也小。而弛豫程度越大，则发光峰值波长红移越多。所以在这种情况下，1094nm 的峰对应于最低一个量子阱的基态跃迁，而 1057nm 的峰对应于后两个量子阱的基态跃迁。图 5.3 的 PL 谱中样品 B 的两个发光峰的强度差可以很好地来解释，因为 1057nm 的峰是由两个量子阱发出的，而 1094nm 的峰是由一个量子阱发出的，所以前者的强度约为后者的两倍。我们也可以计算各个量子阱的弛豫率，采用上面的公式，最低一个量子阱的应变为 -0.0058，部分弛豫率为 0.69；而上面两个量子阱的应变为 -0.0125，部分弛豫率为 0.33，如表 5.2 所示。

表 5.2 样品 A 和 B 的发光峰指认及应变计算

	发光峰值波长	应变 ε	是否弛豫	部分弛豫率
样品 A	1028nm	-0.0182	否	0
样品 B (最低一个量子阱)	1094nm	-0.0058	是	0.69
样品 B (上面两个量子阱)	1057nm	-0.0125	是	0.33

5.3.4 应变补偿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响

在样品 B 的基础上, 我们进行了应变补偿的实验, 样品 E 是补偿效果最好的一个。从图 5.4 中可见, 首先, 峰值强度有了很大的提高。其次, 半高宽(FWHM)约 18nm, 样品 B 的 1057nm 的峰的半高宽为 37nm, 而样品 A 荧光峰的半高宽约 17nm, 可见应变弛豫使得应变量子阱的界面恶化, 导致了半高宽是单量子阱的两倍; 而应变补偿很好地消除了应变弛豫对量子阱界面的影响, 从而使得三个量子阱的发光峰的半高宽与单量子阱的几乎相等。

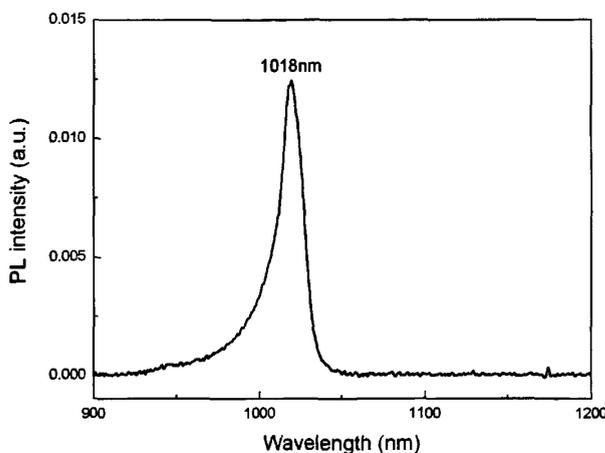


图 5.4 采用 GaAsP 应变补偿的三周期 InGaAs/GaAs 应变量子阱的室温 PL 谱

另外一个值得注意的地方是, 应变补偿后的发光峰相比样品 A 的发光峰蓝移了约 10nm。我们认为这是由于 $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 的带隙略大于 GaAs 的带隙造成的。GaAs 的带隙为 1.424eV, 而 $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 的带隙为 1.543eV, 采用 $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 做应变补偿之后, 相当于同时把势垒提高了, 而势垒提高的结果就是跃迁能量变大, 波长蓝移, 计算的结果验证了这一点。

5.3.5 小结

本节中, 我们从对三周期 InGaAs/GaAs 应变量子阱 PL 谱中双峰的分析入手, 讨论了双峰两种可能的来源: 1) 电子第一束缚态分别到轻重空穴第一束缚态的跃迁; 2) 由于多量子阱中有效应力的分布不均匀导致的各量子阱弛豫情况

不同，从而出现双峰。通过与单量子阱样品相比，我们分别计算了这两种情况下的部分弛豫率，确认了三周期 InGaAs/GaAs 应变量子阱中应变弛豫的发生。在此基础上，我们讨论了 GaAsP 应变补偿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的改进，即发光强度有较大程度提高，半高宽与单量子阱接近，同时发光波长相比单量子阱有约 10nm 蓝移。

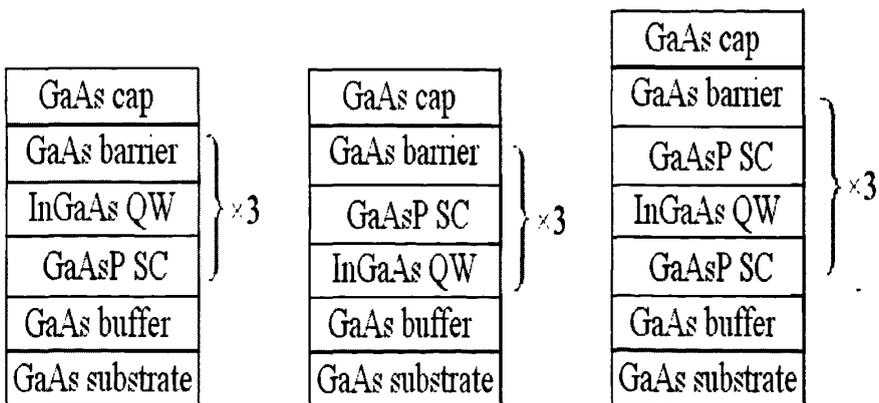
第四节 不同应变补偿方式对 InGaAs/GaAs 量子阱光学性质的影响

5.4.1 样品结构

为了进一步研究应变补偿 (SC) 对 InGaAs/GaAs 应变量子阱光学性质的影响，我们进行了三种不同的应变补偿方式的比较。如图 5.5 所示：InGaAs 量子阱的下界面生长一层 GaAsP 应变补偿层，如样品 C (图 5.5 (a))；第二种是只在 InGaAs 量子阱的上界面生长一层 GaAsP 应变补偿层，如样品 D (图 5.5 (b))；第三种是三明治补偿方式，如样品 E，在 InGaAs 量子阱的上下两个界面分别生长厚度相同的两层 GaAsP 应变补偿层 (图 5.5 (c))。所有三个样品的 GaAsP 应变补偿层总厚度都相同，并且都符合应变补偿的设计要求，即

$$xh + yH = 0 \quad (5.15)$$

这里 x 、 y 分别是 InGaAs 和 GaAsP 层的应变，而 h 、 H 则分别是 InGaAs 和 GaAsP 层的厚度。

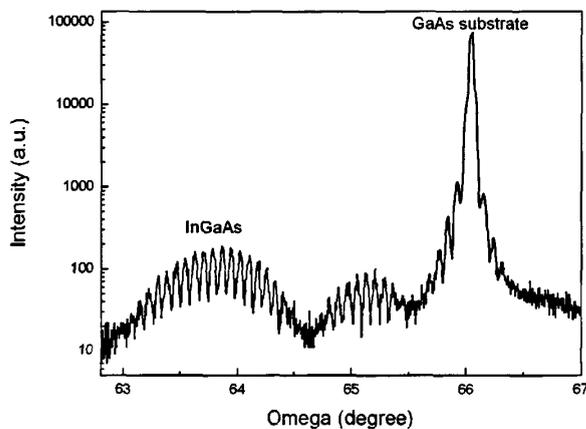


- (a) 下界面补偿; (b) 上界面补偿; (c) 双界面补偿

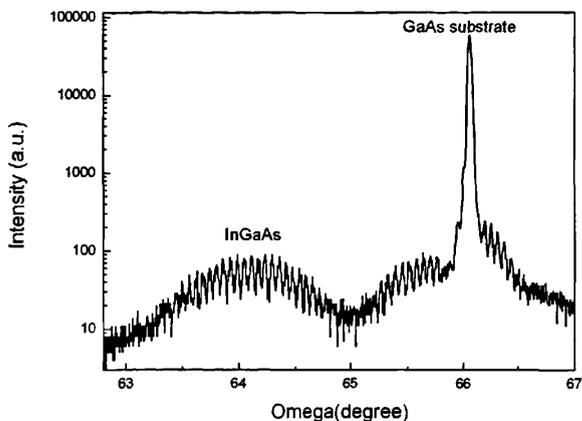
图 5.5 不同应变补偿方式的量子阱结构

5.4.2 测试结果分析与讨论

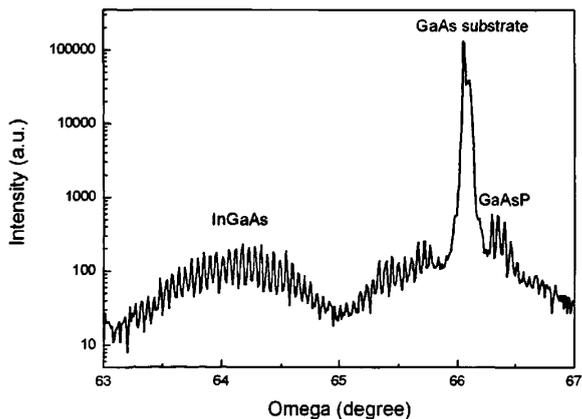
为了比较采用应变补偿的 InGaAs/GaAs 应变量子阱的生长质量，我们进行了样品 B（结构见上节）、样品 C 和样品 E 的双晶 X 射线衍射（DCXRD）摇摆曲线测量，结果如图 5.6 所示。



(a) 样品 B: 三周期 InGaAs/GaAs 应变量子阱



(b) 样品 C: 采用 GaAsP 下界面补偿的三周期 InGaAs 量子阱



(c) 样品 E: 采用 GaAsP 双界面补偿的 3 周期 InGaAs 量子阱

图 5.6 三个样品的双晶 X 射线衍射摇摆曲线

从图 5.6 可以看出, 各样品都有一个比较尖锐的衬底衍射峰, 同时在衬底峰的左侧有一个包含若干干涉带的 InGaAs 的衍射峰。从图中还可以看到, 在 InGaAs 峰包络线的波谷处的干涉带, 在图 5.6(a)中有很多重叠, 彼此分界不明显, 显得很模糊; 在图 5.6(b)中波谷处干涉带的重叠程度已经减轻; 而在图 5.6(c)

中波谷处干涉带的重叠几乎消失，彼此分界已经变得清晰起来。而这个干涉带的清晰程度是由样品的生长质量（如界面处的晶格完整性和缺陷等）决定的^[11]。除此之外，样品 E 在衬底峰的右侧还有一个 GaAsP 的衍射峰。以上可以说明，在这三个样品中，未补偿的三周期 InGaAs/GaAs 量子阱（样品 B）的生长质量相对较差，采用下界面补偿的 InGaAs/GaAs 量子阱（样品 C）的生长质量已经有了一定的改善，而采用双界面补偿的 InGaAs/GaAs 量子阱（样品 E）的生长质量是最好的。同时，由双晶摇摆曲线给出的界面失配也给出了相同的结果。样品 E 的界面失配为 2.46%，略小于样品 C 的 2.54%，同时它们都小于样品 B 的 2.91%。

采用应变补偿的三个样品的室温 PL 谱如图 5.7 所示。从图中可以看出，两个界面都补偿的效果最好，其次是上界面补偿的效果，最差的是下界面补偿的效果。

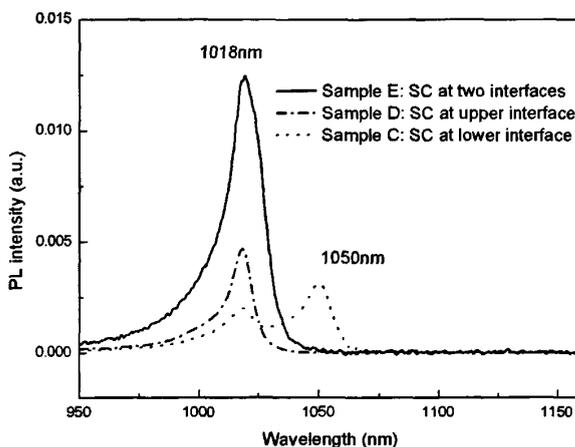


图 5.7 不同应变补偿方式对 InGaAs/GaAs 量子阱光学性质的影响

我们认为图 5.1 的结果可以来说明 PL 谱的这种差异。从图 5.1 可以看出，多量子阱中应力在量子阱刚刚淀积时是很小的，而随着量子阱厚度的增加，应力也逐渐增加，在量子阱的上界面处，应力达到最大。这说明量子阱的上界面比下界面受应力的影响更大。所以当只在下界面处采取应变补偿技术时，相比不补偿的样品 B，样品 C 仍然有两个发光峰，一个是 1018nm，一个是 1050nm，

并且峰强都比较弱，说明补偿并没有完全起到效果。而当在量子阱的上界面进行补偿时，情况就有了很大的好转，1050nm 的峰消失了，同时 1018nm 的峰强度提高了很多。但是只有在上下两个界面同时进行补偿时，荧光峰的强度才达到最大，说明虽然量子阱下界面处的应力虽然比上界面处小，仍然对量子阱的光学性质造成了相当的影响。

5.4.3 小结

采用双晶 X 射线衍射和 PL 谱研究了上界面补偿、下界面补偿及上下界面双补偿等三种补偿方式对 InGaAs/GaAs 应变量子阱生长质量和光学性质的影响；实验结果表明，采用上下两个界面双补偿的 InGaAs/GaAs 应变量子阱的生长质量和光学性质最好，而采用下界面补偿的量子阱的生长质量和光学性质最差。

第五节 长波长应变补偿量子阱的研究

5.5.1 引言

长波长垂直腔面发射激光器（VCSEL）在光互连和光通讯上有很重要的应用^[12]，而 InGaAsP/InP 体系材料是发光波长在 $1\mu\text{m}$ 以上的首选材料。然而，由于这个材料体系的折射率差都比较小，分布布拉格反射镜（DBR）需要非常多的对层来达到 99% 以上的最优反射率，而这使得整体结构的生长变得很困难，同时也增大了整体结构的热阻。AlGaAs/GaAs 材料体系是反射镜材料的理想代替者，但是与 InP 及其相关材料晶格不匹配。近来，通过采用晶片融合方法，具有良好表现的、使用 GaAs/AlAs 做 DBR 的长波长（ $\lambda > 1.0\mu\text{m}$ ）VCSEL 被制造出来，然而，额外的处理步骤降低了生产的重复性，增加了制作成本。在 GaAs 衬底上生长的长波长的 VCSEL 可以使用 GaAs/AlAs 做 DBR。近来，人们有相当的兴趣来开发在 GaAs 衬底上可以发出更长波长的新型有源区材料。InAs 或 InGaAs 量子点以及 InGaAs/GaAs 量子阱都被用来制作发光波长在 $1.15\mu\text{m}$ 以上的 VCSEL。然而，这些方法都有难以克服的问题。对于量子点激光器来说，由于量子点尺寸分布的不均匀性，增益的不均匀性和可重复性都是目前还未解

决的问题。InGaAs/GaAs 量子阱材料也遇到了不均匀性和可重复性的问题，这是由于很难把足够的 N 和 In 原子结合进来以便发光波长达到 $1.3 \mu\text{m}$ 。

近来，通过使用应变补偿技术在 GaAs 衬底上生长大应变的 InGaAs/GaAs 应变量子阱来制作长波长发光材料和器件逐渐受到人们的重视。通过在势垒中引入应变补偿，被临界厚度限制的波长可以被拓展，同时材料性能良好，没有失配位错和失配弛豫等现象发生。1999 年，Won-Jin Choi 等人^[12]在使用 MOCVD（金属有机化学气相外延）在 GaAs 衬底上使用应变补偿技术生长了 $1.2 \mu\text{m}$ 的 InGaAs 单量子阱激光器，In 的组分达到了 48%。

5.5.2 实验

我们也进行了应变补偿对波长拓展的实验。图 5.8 是我们使用 MBE 设备在 GaAs 衬底上生长的采用应变补偿技术的三周期应变 InGaAs/GaAs 量子阱的室温 PL 谱。从图上可以看到，发光波长在 1140nm，通过对跃迁能量的拟合计算，可以得知 In 组分约为 40%。除量子阱发光峰外，无其它杂峰，说明材料性质良好。相关的其它性质研究正在进一步进行中。

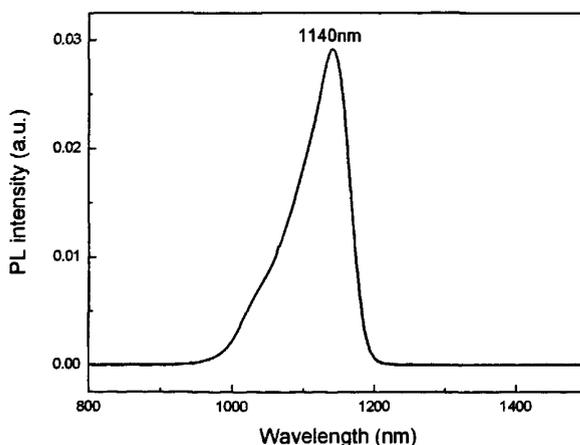


图 5.8 应变补偿下的 InGaAs/GaAs 长波长应变量子阱室温 PL 谱

5.5.3 小结

进行了应变补偿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱发光波长拓展的实验, 得到了发光波长大于 $1.1\ \mu\text{m}$ 的多层应变量子阱, 室温发光特性良好。

第六节 本章结论及需进一步研究的问题讨论

5.6.1 研究成果

1. 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。在此基础上进行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研究, 结果显示双界面补偿的效果最好。基于应变异质结构的有效应力理论, 同时通过对 XRD 和 PL 谱数据的分析, 上述实验结果得到了合理的解释。

2. 进行了应变补偿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱发光波长拓展的实验, 得到了发光波长大于 $1.1\ \mu\text{m}$ 的多层应变量子阱, 室温发光特性良好。

5.6.2 需进一步讨论的问题

1. 关于应变补偿对 InGaAs/GaAs 应变量子阱发光波长的拓展实验, 由于刚刚开始, 还需进一步的实验分析和理论探讨。

2. 对不同补偿方式对应变量子阱光学性质的影响的讨论还不够深入, 需要结合别的测试表征手段如透射电子显微镜等来进一步的揭示其机理。

第六章 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 多周期结构的性质研究

作为 VECSEL 的一个重要组成部分, 半导体分布布拉格反射镜的制备和性质对于激光器的性能有重要的影响, 在本章的第一部分, 我们将集中讨论它的制备和相关性质研究; 在本章的第二部分, 我们将讨论把一个与半导体激光器增益计算相似的模型应用于 GaAs/AlGaAs 多周期量子阱的非线性吸收的情况, 该模型可以很好地被移植到 InGaAs 量子阱的研究中。

第一节 分布布拉格反射镜的制备和研究

6.1.1 引言

分布布拉格反射镜 (Distributed Bragg Reflectors, DBRs) 结构一般由折射率不同、周期厚度为 $\lambda/4$ 的两种半导体材料的交替膜层组成, 在光电器件方面具有广泛的应用^[1-4]。近年来, 以 DBR 技术为核心的半导体垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 和垂直外腔面发射激光器 (VECSEL) 发展很快。VCSEL 具有发散角小、易于与光纤耦合、适合于二维列阵, 以及容易实现单纵模激射、阈值电流低等优点, VECSEL 的突出优势是体积小、光束质量好、功率较大、频率较高、易于倍频和锁模并且制作相对简单, 它们都具有广阔的发展前景。上述两种激光器的结构虽然有所区别, 但其谐振腔都是由多量子阱有源区和 DBR 反射镜组成, DBR 的设计与生长是这两类半导体激光器的研发基础。分布布拉格反射镜的质量主要取决于其反射率的大小和中心波长控制是否精确, 因而其反射谱拟合与材料的优化生长受到人们的广泛关注^[5-6], 提高反射镜的反射率以获得高质量的 DBR 材料成为研究的重点。

以 VCSEL 为例, 激光器垂直方向的谐振腔由上下两组反射镜夹有源层形成, 光波发射之前将在布拉格镜之间进行多次反射。由于相长干涉的作用, 使反射光得以加强。反射率的高低影响阈值增益和微分量子效率^[6], 根据文献^[6]中的分析, 定义 $R_m = \sqrt{R_f \cdot R_r}$ 为输出端与对侧端两个反射镜反射率相乘的均方根, 则阈值电流密度表示为:

$$J_{th} = \frac{eB_{eff}d}{\eta_i\eta_{spon}} \left[\frac{1}{\frac{c}{n_{eq}} \cdot A_0} \times \frac{1}{\varepsilon} \times \left(\alpha + \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R_m} \right) + N_l \right]^2 \quad (6.1)$$

式中 e 为电子电荷, c 为光速, B_{eff} 为等价复合系数, d 为有源区层厚, L 为谐振腔长, η_i 和 η_{spon} 分别为注入效率和自发辐射效率, n_{eq} 为谐振模式下的等效折射率, A_0 为微分增益系数, ε 为光限制因子, α 为反射损耗外的光损耗, N_l 为正光增益出现时的载流子浓度。由上式可见, 提高反射率是降低阈值电流密度的有效手段。一般情况下, DBR 的最大反射率需要至少达到 99% 以上, 以提高光反馈, 实现谐振腔内高的光增益^[7]。

为了达到高反射率、宽截止带宽和平缓的相位响应, 要求使用的两种材料在所需的波长范围内透光, 并应具有较大的折射率差, 反射镜对数一般在 20~40 之间。目前国内报道中比较常见的 DBR 材料有 AlAs/GaAs^[8]、Al_xGa_{1-x}As/GaAs^[9]、Al_xGa_{1-x}As/AlAs^[10]等组合。其中, AlAs/GaAs 组成的 DBR 可以达到相当高的反射率且所需层数较少, 因而得到了研究者的重视。在 DBR 的各种生长方法中, 包括已相当成熟的分子束外延 (MBE) 和金属有机物气相沉积 (MOCVD), 都面临着如何精确控制 DBR 各层厚度的问题。当 DBR 生长控制精度不够时, 镜面反射率降低, 有效带宽变窄, 会造成激光器的阈值提高和增益降低。为此很多研究者提出了各种 DBR 的计算方法和模型进行拟合, 其中包括等效反射率法^[11]、干涉特征矩阵法^[12]等等。本文中利用多层膜界面间的传输矩阵方法对 AlAs/GaAs 组成的 DBR 反射镜的反射率进行了计算拟合, 并与实验结果进行了比较和分析。通过试验和工艺参数的优化, 获得了反射率大于 99%、中心波长和带宽接近理论计算值的 DBR 材料。

6.1.2 DBR 的设计与生长

为了计算 DBR 的反射率和光场分布, 使用了传输矩阵的方法对不同层数 AlAs/GaAs DBR 进行了计算。图 6.1 中示意了高反射率材料和低反射率分别为 GaAs 和 AlAs 的半导体多层膜结构。其中, E_i^+ 和 E_i^- 分别表示第 i 层介质材料中波的复振幅的正负向量, 两者叠加即可得到该层的总电场。

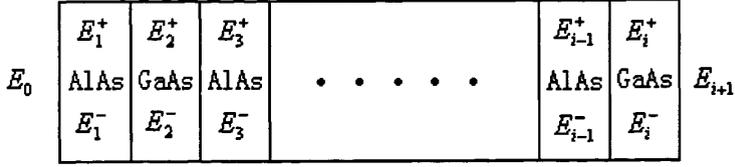


图 6.1 DBR 半导体周期结构示意图

对于图 6.1 所示的理想多层体系, 根据 Helmholtz 方程可得到各个均匀介质层内的传播常数 γ , 在不考虑吸收损耗的情况下可取传播常数的实部, 则第 i 层的传播常数:

$$\gamma_i = \frac{2\pi \cdot n_i}{\lambda_0} \quad (6.2)$$

其中, n_i 为该层的有效折射率, λ_0 为激光器的中心波长。设多层膜第 i 层的厚度为 d_i , 根据振幅在各层之间连续的边界条件, 可以得到:

$$E_i^+ = \exp(i\gamma_i d_i) \cdot \left(\frac{\gamma_i + \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} E_{i+1}^+ + \frac{\gamma_i - \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} E_{i+1}^- \right) \quad (6.3)$$

$$E_i^- = \exp(-i\gamma_i d_i) \cdot \left(\frac{\gamma_i - \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} E_{i+1}^+ + \frac{\gamma_i + \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} E_{i+1}^- \right) \quad (6.4)$$

则第 i 和 $i+1$ 层之间的传输矩阵可表示为:

$$M_i = \begin{pmatrix} \exp(i\gamma_i \cdot d_i) \cdot \frac{\gamma_i + \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} & \exp(i\gamma_i \cdot d_i) \cdot \frac{\gamma_i - \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} \\ \exp(-i\gamma_i \cdot d_i) \cdot \frac{\gamma_i - \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} & \exp(-i\gamma_i \cdot d_i) \cdot \frac{\gamma_i + \gamma_{i+1}}{2\gamma_i} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

这样, 通过矩阵的迭代相乘即可依次求出各层的 E^+ 和 E^- , 以及总反射率 $R(\lambda)$:

$$\begin{pmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{pmatrix} = \left(\prod_0^i M_i \right) \cdot \begin{pmatrix} E_{i+1}^+ \\ E_{i+1}^- \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

$$R(\lambda) = \left| \frac{E_0^-}{E_0^+} \right| \quad (6.7)$$

由于激射要求在终端部分有出射波, 即 $E_{i+1}^- = 0$, 并设 d 为当前位置到第 i

层和 $i+1$ 层界面的厚度, 则各层的光场分布可由(3.19)式得出:

$$E_i(d) = \sqrt{[E_i^+ \exp(-i\gamma_i d) + E_i^- \exp(+i\gamma_i d)][E_i^+ \exp(-i\gamma_i d) + E_i^- \exp(+i\gamma_i d)]^*} \quad (6.8)$$

根据以上计算, 我们利用 MBE 设备分别生长了中心波长为 920nm 和 980nm 的 AlAs/GaAs 多层反射镜, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的层厚进行了测定。

6.1.3 结果与讨论

图 6.2 为利用传输矩阵方法计算得到的 10 对、20 对和 30 对 AlAs/GaAs DBR 反射率谱, 其中心波长为 920nm。由计算结果可以看出, 不同对数半导体多层膜的反射率谱具有相似的形状。随着层数的增加, 最大反射率越来越接近于 1。计算结果显示, 10 对 AlAs/GaAs DBR 的最大反射率为 97.4%, 而 30 对 DBR 的最大反射率已经超过了 99.9%。此外, 从图中还可以看出, 随着膜层数的增加, 高反射率区域的宽度逐渐减小。10 对 DBR 的带宽约为 200nm, 而 30 对 DBR 的带宽则减小到 130nm 左右。

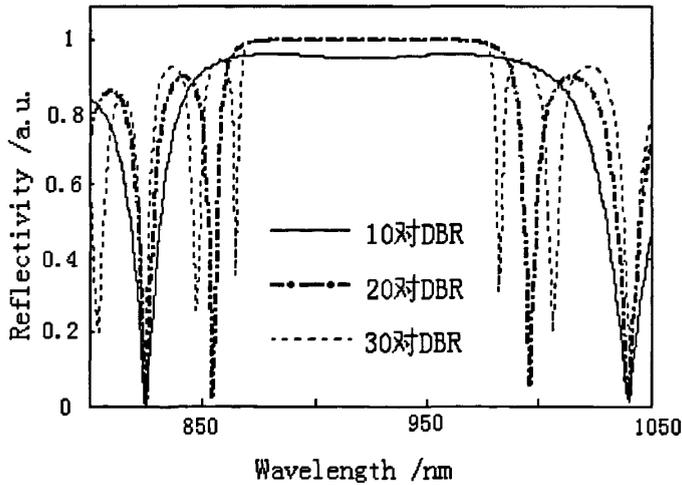


图 6.2 10 对/20 对/30 对 AlAs/GaAs DBR 反射率谱(中心波长 920nm)

图 6.3 (b) 是 MBE 生长的中心波长 920nm, 10 对 AlAs/GaAs DBR 的实验反射谱, 样品每层 AlAs 厚度为 77.0nm, GaAs 层厚度为 64.4nm。测试结果显示, 其最大反射率达到了 ~96%, 中心波长约 916nm, 该结果与上述理论计算值比

较接近。但从图中也可看出，图 6.3 (b)的测试谱与图 6.3 (a)中的计算谱比较仍在某些方面存在差异。

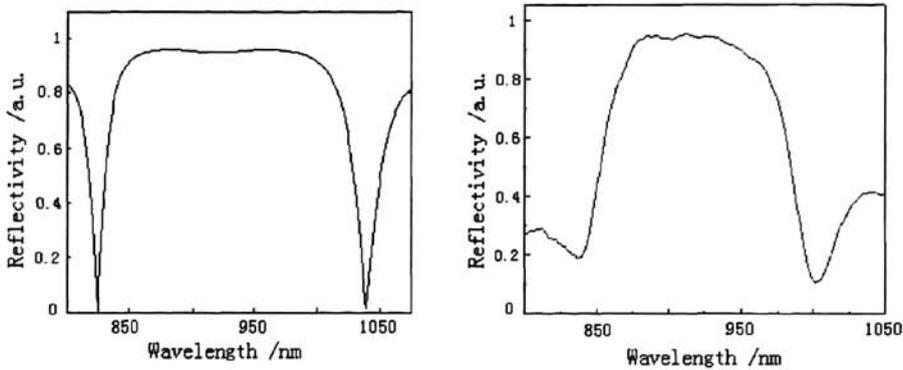


图 6.3 反射率谱 (10 对 DBR, 920nm) (a)计算结果 (b)实验测得结果

首先，测试谱的中心波长较预期值 (920nm) 向短波长方向发生了少许偏移，这是由于多层 DBR 生长过程中对层厚控制不够精确所致。J.P.Weber 等人^[13]的研究表明，周期厚度的净变化对 DBR 反射特性影响较大。根据我们的计算，对于 10 层 DBR，若每层厚度偏差 3nm 左右，则会导致中心波长偏移近 20nm。因此，在生长过程中对 Al、Ga 的束流控制非常重要，束流不稳定会导致实际生长的各层厚度不一致。因此，综合实验和理论计算结果，认为是周期厚度偏小导致了样品中心波长的漂移，这在图 6.4 的 SEM 图像中得到了证实。

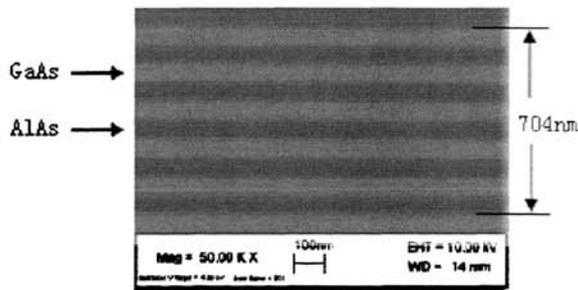


图 6.4 样品的 SEM 测试图

其次，反射率在 90% 以上的高反射带宽度较窄，且出现一定起伏，其主要原因是 AlAs 和 GaAs 层之间的界面情况不够理想。在我们使用的计算方法中，