

博士学位论文

<u>4.3μm InGaAs/AlGaAs 量子阱中波红外探测器的制备</u> 研究

作者姓名:	石震武			
指导教师:	陈弘 研究员			
	中国科学院物理研究所			
学位类别:	理学博士			
学科专业:	凝聚态物理			
研究所:	中国科学院物理研究所			

2014 年 5 月

<u>Fabrication of InGaAs/AlGaAs Multi Quantum Wells for</u> <u>4.3µm Infrared Detection</u>

By

Shi Zhenwu

A Dissertation Submitted to

The University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Science

Institute of Physics Chinese Academy of Sciences

May, 2014

摘要

大约在两个世纪前,人们就开始了红外领域的探索。随着新原理、新材料、 新结构不断地提出和发现,推动了红外技术不断地进步和成熟。尤其是伴随 20 世纪五六十年代半导体行业的兴起和发展,使得红外技术开始广泛应用于社会生 活、科学研究等各个领域。

发展到今天, 红外技术的发展和革新最主要是为了满足国防军事领域的各种 应用, 而围绕三个大气红外窗口波段的探测技术一直是研究的热点。其中中波 (3~5µm) 红外成像技术因其在红外制导、侦察、对抗以及干扰等领域中发挥着 不可替代的作用而显得极其重要。目前该领域主流的材料为碲镉汞 (MCT), 但 随着第三代红外探测器对大面阵焦平面 (FPA) 以及双 (多) 色成像技术的要求。 量子阱红外探测凭借其优异的材料均匀性、较窄的光谱响应以及灵活的能带剪裁 等优势, 受到了广泛的关注。

其中,长波、甚长波 GaAs/AlGaAs 多量子阱红外探测器(QWIP)的制备技术已经相对成熟,且已有报道部分相关器件性能已经超过 MCT;但是对于中波 InGaAs/AlGaAs QWIP 在设计上往往同时要求较高的 In 组分和 Al 组分,且两种材料各自的生长温度窗口相差极大,导致高质量制备该材料体系十分困难。本文就是围绕实现中波 InGaAs/AlGaAs 多量子阱红外探测器而开展的相关研究。

在研究不同 AlGaAs 温度对量子阱材料的影响中发现: AlGaAs 的升温将导致 量子阱的弛豫,这一过程可分三个不同的阶段:第一阶段是低温区(小于 465℃), 势垒对势阱的影响很小,故量子阱材料具有较好的均匀性和材料质量,但低温会 引起势垒本身材料质量的恶化;其次是中温区(545℃以下,不含 545℃),量子 阱将出现相分离,但弛豫过程并没产生大量的缺陷(属弹性弛豫),且势垒质量 有所提升;最后是高温区(大于 545℃):量子阱将发生剧烈的弛豫,并通过产 生大量的位错和缺陷释放应力(即塑性弛豫)。伴随这一过程,量子阱的发光将 迅速消失。

I

在研究不同 InGaAs 温度对量子阱的影响中发现:在研究的温度范围 (425~525℃)内,同样观察到了量子阱材料随温度升高而发生弛豫的现象。但 是在整个升温过程中,只观察到了局域态密度不断地增加,即使在最高的 525℃ 下,仍未观察到塑性弛豫的发生。因此随着温度的升高,量子阱的发光特性明显 得到改善,而发光的半高宽将不断展宽。除此之外,随着温度的升高量子阱的发 光波长由于 In 的偏析等效应而发生蓝移。

最后本文通过提出一种低温 AlGaAs 盖层技术成功地实现了从低温生长 InGaAs 到高温 AlGaAs 的温度过渡,并通过多种测试手段证明了材料整体特性得 到了很大地提升。通过相关工艺的优化后,最终我们在器件的光电流响应测试中 获得了明显的响应增强,从而有力地验证了该方案的可行性。

关键词: 分子束外延,中波红外, InGaAs/AlGaAs,量子阱红外探测器

Abstract

About two centuries ago, the infrared detection was first studied. Then as the continuous realization of novel principle, material and structure, the infrared technology was becoming more and more mature; especially depending on the rapid development of semiconductor since 1960s, the application of infrared technology began to widely appear in social life, scientific research and so on.

Nowadays, the infrared technology was mostly served for military application, such as the infrared detection related to atmospheric transmission window. The middle infrared (3-5µm) imagination was a most important research focus due to its significance in missile tracking, aerial reconnaissance, infrared countermeasure and etc. The dominant material used in this field has been MCT for a long time. However, recently based on the good uniformity, narrow photocurrent spectrum and easy band structure tailoring and etc, quantum well infrared photo-detector (QWIP) has attracted considerable attention for large size FPA and two (multi) color-imagination of the third generation infrared detector.

As reported, though extreme good quality GaAs/AlGaAs long/very long wavelength QWIP has already been fabricated, InGaAs/AlGaAs middle wavelength QWIP was still very hard to realized because both of a high In and Al composition were required in the designed structure and the huge growth temperature difference between InGaAs and AlGaAs. Hence, this work was about some research work of fabrication of InGaAs/AlGaAs QWIP.

The strong dependence of strain relaxation in quantum well on AlGaAs barrier growth temperature was demonstrated: when AlGaAs temperature was low (<465 $^{\circ}$ C), the relaxation could be well avoided and the quantum well was of good composition uniformity and material quality at the cost of degrading the AlGaAs quality; As the AlGaAs temperature rising up (<545 $^{\circ}$ C,excluding 545 $^{\circ}$ C), the strain-relaxation began to take place by generating localized states free of defects (so called elastic

Ш

relaxation); then if the temperature continues to increase (\geq 545°C), a very serious strain-relaxation could process through introducing a high density of defects in the quantum well (so called plastic relaxation). So the quantum well photo luminescence (PL) intensity would quenched rapidly.

The temperature dependent strain-relaxation was also observed from the study of InGaAs growth temperature. However, during the whole temperature increasing range of 425-525°C, the relaxation processed only by creating more localized states without producing any defects (free of plastic relaxation). Besides, the In segregation was also enhanced as the InGaAs temperature rose up which leads to a peak blue shift of quantum well pL.

In the end, a novel growth technique of using a thin low temperature AlGaAs capping layer was raised to realized the temperature transition between growing InGaAs and AlGaAs. After plenty of optimizations, this idea successfully passed the final device assessment with a strong detectivity improvement.

Key words: Molecular Beam Epitaxy, middle wavelength infrared, InGaAs/AlGaAs,

quantum well photo detector (QWIP)

目 录

摘	要	I
Abs	tract	
目	录	V
第	1 章	绪论1
	1.1	红外探测技术史概览1
	1.2	红外探测器的分类2
	1.3	红外探测的应用4
	1.4	中波 InGaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器研究的选题分析6
	1.4.1	发展双(多)色红外焦平面技术的意义和研究现状6
	1.4.2	QWIP 在双色焦平面技术上相比于 HgCdTe 的优势8
	1.4.3	QWIP 的工作原理和研究现状13
	1.4.4	中波 InGaAs/AlGaAs QWIP 的研究意义和背景分析16
	1.5	本工作的内容概述19
	1.5.1	前期工作简介19
	1.5.2	本论文结构安排21
第	2 章	实验与测试方法22
	2.0	引言22
	2.1	分子束外延(MBE)的介绍22
	2.1.1	MBE 相关概述22
	2.1.2	MBE 的生长原理简介23
	2.1.3	MBE 的主要特点24

	2.1.4	MBE 设备简介	25
	2.2	光致发光谱(PL)测试	27
	2.3	X射线衍射测试(XRD)	28
	2.4	原子力显微镜测试(AFM)	28
	2.5	扫描电镜测试(SEM)	30
	2.5.1	SEM 原理简介	30
	2.5.2	X 射线能谱分析(XEDS)	31
第	3 章	AlGaAs 势垒层的生长温度研究	32
	3.0	引言	32
	3.1	室温 PL 的测试结果及分析	33
	3.2	变温 PL 的测试结果与分析	38
	3.3	XRD 的测试结果与分析	50
	3.4	本章小结	58
第	4 章	InGaAs 势阱层的生长温度研究	59
	4.0	引言	59
	4.1	室温 PL 的测试结果和分析	60
	4.2	变温 PL 的测试结果和分析	62
	4.3	XRD 的测试结果和分析	75
	4.4	本章小结	77
第	5 章	低温 AlGaAs 盖层技术的验证及相关工艺参数的优化	78
	5.0	引言	78
	5.1	低温 AlGaAs 盖层方法的提出	78
	5.2	低温 AlGaAs 盖层方法的评价	79
	5.3	相关工艺条件和参数的优化	82

	5.3.1	低温 AlGaAs 盖层厚度的优化	32		
	5.3.2	低温 AlGaAs 盖层生长的优化	33		
	5.3.3	样品表面缺陷和颗粒密度的优化	34		
	5.4	最终器件的验证	35		
	5.5	本章小结	39		
结论			€		
参考	文献		€		
攻读	博士学	位期间文章发表情况)5		
致谢	致谢107				
个人	.简历)9		

第1章 绪论

1.1 红外探测技术史概览

1800年的2月,赫歇耳(Herschel)在分析测量太阳光谱能量分布的实验中 意外发现了一种人眼不可见的辐射能量。当水银温度计吸收这部分能量后,温度 示数将随之上升。当时他对这一实验现象进行了这样地描述:"Thermometer No. 1 rose 7 degrees in 10 minutes by an exposure to the full red coloured rays. I drew back the stand... thermometer No. 1 rose, in 16 minutes, $8\frac{3}{8}$ degrees when its centre was $\frac{1}{2}$ inch out of the visible rays."。^[1]这段话标志着人们正式开始了对红外领域的 探索:这比麦克斯韦(Maxwell)建立完整的电磁场理论早了 65 年:更比普朗克 (Plank) 解释黑体辐射提前了一个世纪之久。自此之后,新的探测器件和技术 不断得涌现。1829年, 诺比利(Nobili)利用 1821 年塞贝克(Seebeck)发现的 温差电效应,制成了一种以铋-锑为热电偶材料的温差电型红外探测器。[2]接着在 1880 年,兰利(Langley)利用铂金薄片的阻抗热敏特性制成了另一种红外探测 器,称为测辐射热计。^[3]类似这种利用热效应进行红外探测的技术还包括:1947 年,高莱(Golay)利用气体受热膨胀发明的高莱管以及 60 年代中期出现的热释 电型探测器等。而到了 1917 年,卡斯(Case)发明了 TI2S 光电型红外探测器。 虽然当时该器件工作的截止波长仅为 1.1µm, 但是它标志着红外探测器开启了向 光电型探索的时代。[4]由于光电型红外探测器的一个显著特征就是存在一个长波 限,之后将近 30 年里人们不断地利用新的材料一次又一次地刷新着这个记录: 德国柏林大学的 Kutzscher 从天然的方铅矿中提取的 PbS 研制成的探测器将响应 波长提高到了 3µm;^[5]以及后来相继研制成功的 PbTe 和 PbSe 光电型探测器的响 应波长被延伸到 7um。如图 1-1 所示: 50 年代以后,由于半导体材料以及相应 薄膜制备手段的出现和迅速发展,利用半导体光电效应研制的红外探测器对红外 技术的发展起到了很重要推动作用。比如其中的 HgCdTe (MCT) 材料: 凭借^[6] 包括(a)通过调整 Hg-Cd 的成分比基本可实现整个红外区域的覆盖、(b)具有 很强的热辐射吸收系数以及(c)具有极高的电子迁移能力以及较长的少子寿命

1

等特殊的优势,使其相关器件的发展(如图 1-2 所示)基本代表了近半个世纪红 外探测技术的缩影。



图 1-1 红外探测器及系统的发展路线[6]



图 1-2 HgCdTe 红外探测器以及相应器件工艺的发展历程图^[7]

1.2 红外探测器的分类

我们知道任何一门探测技术的发展都可以归结于不同探测原理的提出以及 相应探测器材料、结构的不断发现更新。纵观整个红外探测技术的演化史,可以 清晰地将其分成两个阶段:

I. 热辐射型探测器(Thermal Detector)时期

其工作原理为:利用探测材料在吸收红外辐射后,当材料的温度升高时会引

起某种物理参量如温差电动势、电阻率、自发极化强度或者体积、压强等的变化,通过测量这些物理参量来确定被吸收的红外辐射能量或功率。

此类探测器的吸收过程可以将红外线当成一种连续的电磁波(能量波),通 过探测材料中的原子(团)或分子(团)吸收转化为原子(团)或分子(团)的 振动,转动,平动等热能。可用经典力学解释理解,这时的红外辐射更多地被当 做一种电磁波处理,体现了其波动性。

II. 光子型探测器(Photo Detector)时期

光子型红外探测器的工作过程可以理解为:对于某种探测材料,只有当信号 光中的光子能量大于某个特定能量值(一般由探测器的材料以及具体的工作条件 决定)的那部分能量将会被材料中的电子吸收,从而导致这部分电子的性质和状 态发生改变,最终将产生可以被我们捕获的宏观物理现象如电子从材料中溢出 (所谓的外光电效应)、材料电导率的变化以及光生伏特效应。

此类探测器对红外热辐射的吸收存在一个长波限。吸收过程主要是材料中的 电子参与,理解这一光子-电子的作用过程需建立在量子力学的基础上。这时的 红外辐射能量被认为以光子形式传递,表现为粒子性。

不管是基于哪种探测原理,能登上人类技术发展舞台的都应该有其本身存在的优势和价值,最起码在某个时期是这样的。反过来说,新的事物的出现在一定程度上揭示了原有事物存在某些弊端。表 1-1 和图 1-3 分别表示各类红外探测器

Detector type		Advantages	Disadvantages
Thermal (thermopile, bol	ometers, pyroelectric)	Light, rugged, reliable, and low cost Room temperature operation	Low detectivity at high frequency Slow response (ms order)
	IV-VI	Easier to prepare	Very high thermal
	(PbS, PbSe, PbSnTe)	More stable materials	expansion coefficient Large permittivity
Intrinsic	II–VI (HgCdTe)	Easy band gap tailoring Well developed theory & expt. Multicolor detectors	Nonuniformity over large area High cost in growth and processing Surface instability
	III–V (InGaAs, InAs, InSb, InAsSb)	Good material and dopants Advanced technology Possible monolithic integration	Heteroepitaxy with large lattice mismatch Long wavelength cutoff limited
Photon			to 7 µm (at 77 K)
Extrinsic		Very-long-wavelength operation	High thermal generation
(Si:Ga, Si:A	s, Ge:Cu, Ge:Hg)	Relatively simple technology	Extremely low-temperature operation
Free carriers	- -	Low-cost, high yields	Low quantum efficiency
(PtSi, Pt2Si,	IrSi)	Large and close-packed 2D arrays	Low-temperature operation
	Type I	Matured material growth	High thermal generation
Quantum	(GaAs/AlGaAs, InGaAs/AlGaAs))	Good uniformity over large area Multicolor detectors	Complicated design and growth
wells	Type II	Low Auger recombination rate	Complicated design and growth
	(InAs/InGaSb, InAs/InAsSb)	Easy wavelength control	Sensitive to the interfaces
Quantum do	ts InAs/GaAs, InGaAs/InGaP,	Normal incidence of light	Complicated design and growth

表 1-1 各类红外探测器的优劣对比^[8]



图 1-3 各类红外探测器的探测率 vs 波长响应曲钱^[9](包括光子型和热辐射型)

的优劣对比以及工作在不同红外波段各类实际器件的探测率响应曲线,可以通过 它们从宏观上能更加具体地了解整个红外探测技术领域。

1.3 红外探测的应用

现在我们已经大概了解了在过去的 200 年里,人们耗费了巨大的精力成功地 研制了各式各样的红外探测用的器件—那么研究的目的何在?

众所周知,任何物体的温度在大于绝对零度时就会向外发射红外线(物理学 家称之为热射线)。而热力学又告诉我们:绝对零度是实现不了的,所以宇宙万 物都在时时刻刻、源源不断地向外辐射能量。那么这一部分能量究竟是什么?其 实它和可见光一样也属于电磁波范畴。从它在电磁波谱中具体的位置(如图 1-4 所示)来看:它的波长比我们肉眼保持敏感的最长波长(红光)还要长。这种情 况下,上帝赋予我们的眼睛已经无能为力了;但是只要我们能找到其他的手段和 技术去辨识这部分信息就能让世界万物无所遁形。所以红外探测就像是一双"上 帝的眼睛"帮助我们去更好地认识和改造这个物理世界。

目前, 红外探测技术已经在人们生活各个领域(医疗、科研、生物、环境) 发挥着重要的作用。例如: 气体的光学探测—包括 CH₄(3.3μm)、CO₂(4.6μm)、

4

CO(4.2μm)、NO_x(6.5μm)以及 SO_x(7.3μm)等一系列有毒和污染气体都有其本身特有的红外吸收峰,^[10]在环境检测中就如同一枚枚指纹一样让我们能很准确 地分析大气污染物的成分和含量。^[11]



图 1-4 电磁波谱图

另一方面根据通信的要求,现代红外技术已经逐步发展成了几个主要研究方 向,包括:(1)应用于光纤通讯领域里 1.55 微米附近的红外发射源和接收装置 的开发:(2)适用于空间卫星遥感通讯的三个大气窗口的红外探测和成像装置的 研究:近红外(1-2.5µm)、中红外(3.5-5µm)、远红外(8-14µm)。如图 1-5 所 示:所谓红外大气窗口是对于红外线的透过率而言。位于大气窗口波段中的红外 辐射有较高的透过率,因而这部分红外辐射信息能在大气中有较好的传输性;而 在大气窗口波段之外的那部分红外辐射则难以透过大气。这是因为构成大气的一 些成份对某些波段的红外辐射有强烈的吸收作用(例如水分子在 2.7um、6.3um 等位置都存在着强吸收峰): 再加上大气中的各种微小颗粒物的散射作用也会使 得红外辐射在传输过程中衰减。为了提升探测器的抗干扰性以及环境适应性,实 现对目标精确、快速、高效地识别,因此红外探测器的工作波段必须落在大气窗 口内。[12]可以这么说现阶段相当大一部分红外探测的研究工作都是紧紧瞄准这一 领域而开展的。因为此类红外探测成像技术主要服务于国防军事各个领域。例如: 1. 红外侦察—主要包括地面、空中以及空间监视和侦察技术;^[13] 2. 红外夜视— 包括导航和瞄准吊舱、舰上以及陆上驾驶、观察、瞄准以及火控系统等:^[13]3.红 外制导-包括空空、空地、地空、反坦克导弹。[13]目前全球范围内已经生产和

5

试制成功的利用红外制导技术的导弹已经超过 50 多种,很好地具备了高命中率 精确打击目标的能力。随着正在快速发展的红外焦平面成像技术应用于红外制导 系统后,将使武器系统具备了更好别识各类"诱饵"的能力,从而对目标实现了智 能化锁定、精确选择打击。^[14]



图 1-5 大气红外透过窗口

1.4 中波 InGaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器研究的选题分析

1.4.1 发展双(多)色红外焦平面技术的意义和研究现状

可以这么说红外技术发展到今天,主要的研究工作和发展方向都是为了更好 地满足国家军事国防上的需求。根据目前最新的军事需求以及第三代红外探测器 的发展方向(见图 1-1),新一代红外探测器最重要的一个研究方向为发展双(多) 色焦平面(FPA)成像技术。所谓红外焦平面成像技术^[15]是指该类探测器将光敏 单元列陈有序地排列在焦平面上,当近似无限远处传输过来的红外线通过前端的 光学结构成像在焦平面上的这些光敏单元上,然后这些感光元件完成光信号转换 为电信号经由读出电路输送给外部运算电路进行积分放大,最后送达最终的监视 器形成图像(示意原理见图 1-6)。

目前,多元光导线列通用组件已经全面地被长波 288×4 和中波 256×256 为代 表的焦平面器件成功替代。在美、法和英等西方发达国家,单色红外焦平面器件 技术已经基本成熟: 256×256 元 MCT 焦平面探测器已经装备美国 AGM-130 空对 地导弹; 欧洲 Storm Shadow/Scalp E-G 空对地巡航导弹则采用了 320×256 元 MCT 焦平面探测器。除了 MCT 外,以色列箭-2 反导系统以及美国标准 II-IVA 导弹都 采用了 256×256 元 InSb 焦平面探测器; 另外美国战区高空区域防御系统拦截导 弹(THAAD)以及 F-22、V-22、F18-E/F 等战机上也分别内置了 640×512 和 640×480 元的 InSb 热成像器件。



图 1-6 焦平面(FPA)成像原理示意图^[6]

但是在实际的战场上,单一波段红外成像会由于目标伪装、环境干扰等因素 导致其探测能力和准确度下降。而如图 1-7 所示:如果利用双波段探测就可以大 大提高系统对目标的鉴别能力,从而具有较强的抗干扰、跟踪及制导等优点。因 此吸引了各国政府尤其是西方发达国家很早就投入了大量的人力、财力进行双色 FPA 成像技术的研发和竞赛。相应的探测器件在近十年来不断地问世: 2001 年, 美国 Rockwell 公司研制出了 128×128 元长波/短波、中波/中波双色焦平面器件。 该器件采用了分子束外延碲镉汞多层材料,为单极型探测器结构,其探测率分别 达到了 6.0×10¹¹ cmHz^{1/2}W¹ (长波), 1.6×10¹²cmHz^{1/2}W¹(短波); 2000 年,法国 Leti/LIR 公司研制出了短波/中波双色焦平面器件; DRS 公司用"via-hole"的独特 技术制备了双色探测器;而 Leti/Sofradia 公司也获得了碲镉汞双色焦平面列阵探 测器。同时相应的器件也已经装备到了很多武器系统上:例如法国"斯皮拉尔" 舰 用红外警戒系统和荷兰的 IRSCAN 等都采用的是双波段探测。还有装备在 E-2C、 S-3、 E-3 等预警机上的海军机载"门警"(Gatekeeper)系统中的红外搜索跟踪 器(IRST)就是利用双波段(3~5μm)和(8~12μm)的 MCT 红外焦平面阵列实 现对目标的跟踪和测距。^[16]而我国在这方面发展相对滞后,存在很大的技术需求 压力和发展空间。





图 1-7 同一目标中波(单色)、长波(单色)以及中波/长波(双色)成像对比

1.4.2 QWIP 在双色焦平面技术上相比 HgCdTe 的优势

图 1-8 是近 25 年整个红外焦平面技术的发展曲线图;表 1-2 是全球几个主要红外焦平面探测器生产商的产品列表。可以很容易发现: HgCdTe 凭借其诸多的材料特性(详见本章 1.1 节)是目前红外焦平面探测器市场上最主流的产品。 究其原因为: I.铂硅焦平面阵列,虽然其具备很高的均匀性,但仅能工作在中波 且量子效率很低; II.锑化铟焦平面列阵成熟,具有高灵敏度,但也不能延伸到长 波; III.硅掺砷工作波谱覆盖虽然很宽(0.8~30µm),不过仅能在极低温(12K) 工作;最重要的是这三者都不能调谐波长,故不具备双(多)色能力。因此在双 (多)色响应的技术背景下,使得碲镉汞逐渐占领了主流的红外探测器市场。^[17-24] 第1章 绪论



图 1-8 不同材料(PtSi、InSb、HgCdTe、QWIP、InGaAs)红外焦平面器件阵列 像元数目规模近 25 年的发展曲线^[25]

然而后来出现的量子阱红外探测器除了具备和碲镉汞一样可被灵活设计工作在 中波、长波和极长波红外还在以下很多方面都比 MCT 存在着显著地优势。^[26]

1. 材料的均匀性和可重复性

焦平面探测器评估表明,材料的不均匀性会直接影响器件的噪声等效温差, 这将严重影响器件在精确测量温度、消除背景以及识别多个近似目标时的性能。 另外,不均匀性的极端情况会出现失效像素点(即盲元),可能导致在跟踪期间 丢失目标的重要信息。

对于 MCT 材料:由于 HgTe 是半金属、Hg-Te 键非常弱以及 Hg 原子在合金材料中的混溶性差;再加上生长时需要一个极高的汞蒸气压,使得获得高质量、可重复、高均匀性的材料很困难。尤其是当工作波长往长波移动时(长波响应需要并入更多的 Hg 组分),材料的均匀性问题将变得更加严重。MCT 由于这些材料本身的特性,对其相关应用提出了很大的挑战尤其是服务于未来更大尺寸的焦平面探测技术时。

然而对于 QWIP, 常见的以 GaAs 衬底上的 QWIP 为例: 在 III-V 族化合物半导体材料与相关器件的制备中, GaAs 基 III-V 族材料(Ga(Al、In)As)的分子 束外延技术已经非常成熟, 大量成熟的器件已经广泛应用于电子工业和集成电路中。所以凭借 Ga(Al、In)As 相关材料优良的稳定性再加上分子束外延技术能精确控制包括: 材料厚度(可达原子级)、化学配比以及掺杂浓度等优势,因此

很容易获得高度均匀、高重复性的器件材料。目前 GaAs/AlGaAs QWIP 器件已经 在长波波段表现出了比 MCT 更有发展潜力的优势,优异的器件性能已经得到充 分地证明。

Manufacturer/web site	Size/architec- ture	Pixel size (µm)	Detector material	Spectral range (µm)	Operating tem- perature (K)	$D^{*}(\lambda_{p})$ (cm Hz ^{1/2} W ⁻¹) NETD (mK)
Raytheon/	256 × 256/H	30×30	InSb	1-5.5	10-77	
www.ravtheon.com	1024 × 1024/H	27×27	InSb	0.6-5.0	35	
	$320 \times 240/H$	50×50	Si:As BIB	2-28	4-10	
	$128 \times 128/H$	40×40	HgCdTe	9-11	80	
	$256 \times 256/H$	30×30	HgCdTe	8.5-11	77-100	
	$320 \times 240/M$	48×48	VO. (bolometer)	8-14	300	50
	$328 \times 245/H$	35 × 35	Pyro (BST)	8-14	300	>50
Rockwell/Boeing/	256 × 256/H	40×40	HgCdTe	>15	77	
www.boeing.com	$640 \times 480/H$	27×27	HgCdTe	>10	77	
www.rsc.rockwell.com	$225 \times 256/H$	40×40	HgCdTe	1-4.6	120	>10
	$640 \times 480/H$	27×27	HoCdTe	1-4.6	120	>25
	$2048 \times 2048/H$	18×18	HoCdTe	1-2.5	95-120	$> 1 \times 10^{14}$
	$320 \times 240/M$	48×48	VO _x (bolometer)	8-14	300	50
Mitsubishi/www.mits-	256 × 256/M	52×40	PtSi	3-5	77	0.036
ubishi-imaging.com	512 × 512/M	26×20	PtSi	3-5	77	0.033
	$1024 \times 1024/M$	17×17	PtSi	3-5	77	0.10
BAE Systems	256 × 256/H	30×30	HgCdTe	1-10	80	
	$432 \times 432/H$		HgCdTe	1-5	80	
	$640 \times 480/M$	28×28	VO _x (bolometer)	8-14	≈300	60
Sofradir/	128 × 128/H	50×50	HgCdTe	7.7-10	80	$1.1 \times 10^{11}/10$
Infrared sofradir.com	$128 \times 128/H$	50×50	HeCdTe	3.7-4.8	90	$4.3 \times 10^{11}/7$
marcasonaanteom	128 × 128/H	50 × 50	HeCdTe	2 5_4 2	195	7.5 × 1011/36
	$320 \times 240/H$	30×30	HgCdTe	37_48	120	$1.0 \times 10^{12}/8$
Sarnoff/	$320 \times 240/11$ $320 \times 244/M$	23 × 32	PrSi	1_5	77	1.0 × 10 78
unin cornoff com	640 × 480/M	24 ~ 24	D+Si	1.5	77	
www.sarnon.com	040 X 480/1VI	24 × 24	1131	1-5	11	
Eastman-Kodak/ www.kodak.com	486 × 640/M	25 × 25	PtSi	1-5	77	
Marconi/www.	$128 \times 128/H$	50×50	HgCdTe	8-12	77	
gec-marconi.com/	$384 \times 288/H$	30×30	HgCdTe	3-5	80	15
infra-red/	256 × 128/H	56×56	Pyro (PST)	8-14	≈300	90
	$384 \times 288/H$	40×40	Pyro (PST)	8-14	≈300	130
AEG/www.aeg.com/	256 × 256/M	24×24	PtSi	3-5	77	75
e_produkte.htm	$486 \times 640/M$	24×24	PtSi	3-5	77	70
	256 × 256/H	40×40	HgCdTe	8-10	80	20
	640 × 512/H	24×24	HgCdTe	3-5	80	20
	256 × 256/H	40×40	QWIP	8-10	60	10
	640 × 512/H	24×24	QWIP	8-10	60	20
JPL/www.jpl.nasa.gow	128 × 128/H	50 × 50	OWP	15 (2,c)	45	30
Bow	256 × 256/H	38×38	OWIP	9 (2.)	70	40
	640 × 486/H	18×18	QWIP	9 (2.e)	70	36
Sensors Unlimited/	128 × 128/H	60×60	InGaAs	0.9-1.7	300	>1013
unuu concorrino com	$320 \times 240/H$	40×40	InGaAs	0 9-1 7	300	>1012

Representative IR FPAs offered by some major manufacturers

表 1-2 全球一些重要的红外焦平面探测器的供应情况表[27]

2. 基(衬)底的选择

衬底的选择也是决定器件的性能和发展的重要因素,主要包括衬底的晶体质 量、材料强度以及成本等。

由于 CdZnTe 在冶金学和晶格大小上与 MCT 有很好的匹配度,所以常用它来 高质量制备 MCT 红外探测器。但是目前 CdZnTe 的晶元尺寸较小、材料软脆以及 成本十分昂贵。除此之外, CdZnTe 的典型位错浓度为 10⁴ /cm²~10⁵ /cm², 这样的 缺陷浓度在低背景和极长波红外应用时可能引起一些问题。

对于 QWIP 器件通常使用的 GaAs 衬底而言:大尺寸的单晶生长技术已经非常成熟且晶锭质量优异、价格便宜。而且 GaAs 的化学键强、机械性能稳定,故能更好地承受在制冷时由于探测器阵列(GaAs/CdZnTe)和读出电路(Si)的热膨胀率不同而引起的较大应变和应力。

3. 器件工艺比较

之前已经提到 MCT 材料及其所采用的 CdZnTe 衬底都存在着材料软而脆的特点,这使得器件的加工比较困难。虽然相关问题在中、长波红外器件中大部分得到解决了,但对于极长波红外和多色器件,特别是有多个 p-n 结暴露到表面时,仍将存在很大的问题。且它与后续的读出电路的兼容性也不如 GaAs 基的材料,实际的流片工艺要比 GaAs 的复杂得多(图 1-9 是 QWIP 焦平面的简易工艺流程示意图)。而且无论是从工艺技术还是相关设备上,QWIP 的加工和列阵制备还可 广泛地鉴见其他已经大规模应用的 III-V 族器件—激光器、发光二极管、毫米波电路等已经形成的那套比较成熟的 III-V 族加工技术。从而能低成本、高效率实现 大面积、高均匀性的焦平面阵列的制备。



图 1-9 焦平面 QWIP 的工艺流程图^[28]

4. 光谱响应特征

虽然,MCT 探测器^[29-34]和 QWIP^[26, 35-40]都具有短波红外到极长波红外波段的 波长灵活性。但是对于双(多)色列阵,为了提高探测器对目标的辨识度,要求 探测器在每一波段的光谱响应要尽量窄从而降低多色成像时光谱间的重叠串饶。 QWIP 凭借其利用子能级之间的跃迁吸收一般都比 MCT 体材料利用带间吸收在光 谱响应上表现的更窄(图 1-10 是一张典型的四色 QWIP 在各波段的光谱响应曲 线图)。^[41]而且它还能通过精细的能带剪裁设计使光谱响应变得更窄:如图 1-11 所示^[42]:可以通过能带设计将 QWIP 的工作模式从"束缚态"到"连续态"调整 至"束缚态"到"准连续态"的跃迁吸收时,可以大大的缩短长波的截止边起到 "瘦身"作用,从而可以保证在多色响应时各峰值响应波谱之间的分离,真正做 到多色可辨,避免造成信号的混窜失真。

综上所述,在第三代红外探测器对大面积双(多)色响应焦平面技术以及部 分特殊场合对窄波带光谱的响应需求(如激光制导、跟踪),QWIP凭借其诸多的 优势成为了极具发展潜力的一种红外探测技术。



图 1-10 四色 QWIP 的光谱响应曲线(归一化处理)^[41]



图 1-11 工作在不同模式下 QWIP 的光谱响应曲线。左上图为束缚态一连续态; 右上图为束缚态一准束缚态;中下图中虚线对应束缚态一连续态的工作模式;实 线则对应束缚态一准束缚态的工作模式^[42]

1.4.3 QWIP 的工作原理和研究现状

图 1-12 是最常见的利用 N 型掺杂的光导型 QWIP 的工作示意图。首先通过 精细的能带设计使得量子阱内只存在两个能级:基态能级 E1 和第一激发态 E2, 且 E2 能级基本与势垒的导带持平。然后通过在阱内进行有效的 N 型掺杂使得 E1 能级上实现一定数目的电子占据;接着当能量(hv)正好等于量子阱中两个子能 级之间能量差的红外光信号激励量子阱时,位于基态 E1 能级上的电子将受激吸 收跃迁至 E2 能级上,这时将在外加电场的作用下迅速漂移最终抽取至外电路形 成电信号,从而实现了光电探测。

根据以上基本原理,1987 年 Levine 等人首次验证了 GaAs/AlGaAs QWIP,这标志着 QWIP 器件正式出现在红外探测领域。^[43]自那以后,西方各国就开始了大量的研究工作以期望在未来军事领域占据主导地位。由于 GaAs/AlGaAs 材料生长以及器件加工工艺极其成熟,在诸多 QWIP 材料中,目前发展最快的是 GaAs 衬底上的 GaAs/AlGaAs QWIP。^[44]如表 1-3 所示,以 Jet Propulsion Laboratory (JPL)为代表研制开发的大量优异的焦平面器件已经成功问世^[45-48]。最近,JPL 实验室



图 1-12 N-光电导型 QWIP 工作原理图

已经研制成功工作在长波波段、面阵达 1024x1024 的 GaAs/AlGaAs FPA;器件在 70K 时噪声等效温差为 13mK,成像效果可与 MCT 相媲美 (如图 1-13 所示)^[49]。



图 1-13 JPL 研制的 1024x1024 长波截止边在 9µm 的 QWIP 红外成像效果图^[49]

另一方面为了满足目前双(多色)探测要求,在继 Sanders 首次开始研制

256x256 的双色 QWIP FPA 后^[50, 51], 全球范围内包括 Jet Propulsion Laboratory^[45, 52, 53]、Army Research Laboratory^[24, 54]、Goddard^[54, 55]、Thales^[56]和 AIM 等知名研究 机构和单位开始了大量的相关方面的研究工作,不过大部分的工作都是基于 GaAs/AlGaAs 的双(多)色 QWIP FPA 的制备。表 1-4 是 JPL 实验室研制的 8-9µm 以及 14-15µm 双波段响应的 QWIP FPA 器件的参数和性能指标。^[52]国外在相关领 域研究已经处于一个非常领先的一个水平,而国内该工作起步的相对较晚。目前 来看无论是单管器件性能还是相应 FPA 的面阵大小、探测效率等都和国外还有相 当的距离。

TABLE VI. Properties of JPL 9-µm and 15-µm GaAs/AlGaAs QWIP FPA's (after Refs. 5 and 59-61).

Parameter		$\lambda_c = 9 \ \mu m$		$\lambda_c = 15 \ \mu m$
Array size	256×256 (Ref. 61)	320×256 (Ref. 5)	640×486 (Ref. 60)	128×128 (Ref. 59)
Pixel pitch (µm)	38×38	30×30	25×25	50×50
Pixel size (µm)	28×28	28×28	18×18	38×38
Optical coupling	2D periodic grating	2D periodic grating	2D periodic grating	2D periodic grating
Peak wavelength (µm)	8.5	8.5	8.3	14.2
Cutoff wavelength, 50% (µm)	8.9	8.9	8.8	14.9
Operability (%)	99.98	99.98	99.9	>99.9
Uncorrected nonuniformity (%)	5.4		5.6	2.4
Corrected uniformity, 17-27 °C (%)	0.03		0.04	0.05
Quantum efficiency (%)	6.4	6.9	2.3	3
$D^* (\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1})$	2.0×10 ¹¹ (70 K)		2.0×10 ¹¹ (70 K)	$1.6 \times 10^{10} (55 \text{ K})$
NEDT with f/2 optics (mK)	23 (70 K)	33 (70 K)	36 (70 K)	30 (45 K)

表 1-3 JPL 研制的 9µm 和 15µm 的 GaAs/AlGaAs QWIP FPA 器件参^[45-48]

Parameter	LWIR pixels (8–9 μ m)	VLWIR pixels (14–15 μ m)		
Array size	640×486			
Pixel pitch (μm)	25×25	25×25		
Pixel size (µm)	23×23	22×23		
Optical coupling	2D periodic grating	2D periodic grating		
Operating temperature (K)	40	40		
Differential resistance (Ω) at f/2 FOV	2.0×10^{12}	7.0×10^{11}		
Peak wavelength (μm)	8.4	14.4		
Peak responsivity (mA/W) at $V_B = -2$ V	509	382		
Cutoff wavelength, 50% (μ m)	9.1	15.0		
Operability (%)	99.7	98.0		
Uncorrected nonuniformity (%)	5.4			
Corrected uniformity, 17-27 °C (%)	0.03			
Quantum efficiency (%)	12.9	8.9		
Uncorrected nonuniformity of η (%)	2	1		
D_{BB}^{*} (cm Hz ^{1/2} W ⁻¹) at f/2 FOV	2.9×10^{10}	1.1×10^{10}		
NEDT with $f/2$ optics (mK)	29	74		

TABLE VII. Performance specifications for two-color long wavelength 640×486 QWIP FPA's (after Ref. 93).

表 1-4 JPL 实验室研制的 8-9μm 以及 14-15μm 双波段响应的 QWIP FPA 器件的参

数^[52]

为了尽快填补这部分的技术滞后,早在几年前本课题组已经和国内在红外研究领域具有一定优势的单位—包括中科院上海技术物理研究所以及昆明的 211 研究所等合作开展了基于 GaAs/AlGaAs 长波、甚长波单管和 FPA 的器件前期制备开发。

1.4.4 中波 InGaAs/AlGaAs QWIP 的研究意义和背景分析

然而由于 GaAs/AlGaAs 材料的能带结构特点,该材料往往局限于长波以及甚 长波区域(如图 1-14 所示)。^[57]考虑到在现代军事应用中,中波红外(3-5µm) 的成像和探测极其重要。很多军事目标信号都落在该区域—例如战斗机、导弹等 大型战略武器在高速飞行时,发动机尾部喷焰羽状废气柱的红外辐射主要落在中 波区域内。^[16]图 1-15 是一张利用中波波段拍摄正在执行任务的战机的跟踪图像, 我们可以看到飞机尾部非常耀眼的尾焰。利用这一点,美军已经在两种空-空导 弹的导引头里安装了工作在 3-5µm 波段的前视红外成像传感器进行红外制导, 包括 AMRAAM 中程导弹的改进型-AIM 120 和 AIM-9 以及改进型-AIM–9 响尾蛇导 弹。^[16]另外针对未来 2020 年将使用工作在 4-5µm 波段的红外制导导弹的威胁, 美国陆军已经研制了未来威胁对抗系统(即 ATIRCM 系统)。^[16,58]

另一方面,覆盖中波区域的中/长波双色成像系统在成像时有极强的抗干扰 力和目标捕捉能力。正如本章中的图 1-7 所示,同时涵盖中波和长波两个信号区 域所成的像比单一在中波或是长波所成的像能提供更多的目标信息具有更加清 晰的目标辨识度,在军事领域中被广泛地应用。例如早在 80 年代初,各国装备军 队的第一代红外搜索-跟踪系统:^[16]如法国研制的"旺皮尔"红外搜索、跟踪系 统、荷兰使用的 IRSCAN 系统、美/加拿大合作开发的 AN/SAR-8 红外目标搜索以 及指示系统等。它们都同时采用了 3-5μm(中波)和 8-14μm(长波),可实现对 10km 远的掠海导弹进行预警。^[16]另外,前面提到过的装备在 E-2C、S-3、E-3 等 预警机上的海军的机载"门警"系统中采用的红外搜索跟踪器也是应用中、长双 波段成像技术。

总之通过本节以上所有的讨论分析,无论是进行单色还是双色成像,中波红 外技术对于一个国家的国防军事有着举足轻重的地位,加强发展基于中波 QWIP 的相关器件更具有战略意义。

16





图 1-14 GaAs/AlGaAs 体系以及 InGaAs/GaAs 体系的 QWIP 典型的工作波段[57]



图 1-15 战机空中飞行时中波红外跟踪成像图片

从熟知的 GaAs/AlGaAs QWIP 器件结构来看,如果将 GaAs 量子阱层用 InGaAs 材料代替,就可以将器件的峰值响应调整至中波波段,且可以通过合理的能带设计很容易覆盖整个中波区域(如图 1-14 所示)。^[57]由于 InGaAs 与 GaAs 衬底之间存在失配,所以在实际生长的 InGaAs/AlGaAs 多量子阱结构中将在 InGaAs 层中引入一个较大的压应力,研究证实这一现象能进一步提高器件的响应。^[51, 59]其次, InGaAs 材料跟 Ga (AI) As 材料有一定的兼容性,这使得可以直接在 GaAs 衬底上同时堆垛生长出 InGaAs/AlGaAs 多量子阱和 GaAs/AlGaAs 多量子阱结构的双(多)

色 QWIP, 实现中波/长波双波段的红外探测目标。



图 1-16 JPL 实验室研制的 1024x1024 元 InGaAs/AlGaAs 中波红外 FPA^[49]

虽然基于 InGaAs/AlGaAs QWIP 整体的研究和器件水平比不上 GaAs/AlGaAs 系列来的广泛和成熟。但是最近来自美国 JPL 实验室 S.D. Gunapala 等人已经成功 研制出面阵像元达 1024x1024 基于 InGaAs/AlGaAs 材料体系的中波红外焦平面探 测器件(最终的器件实物如图 1-16 所示)。^[49]该器件的峰值吸收波长在 4.7μm、 吸收截止边为 5.1μm、在 95K 时噪声等效温差为 17mK。^[49]图 1-17 是该器件的红 外照片,从照片中可以清楚地看到研究人员手臂上的血管。^[49]



图 1-17 JPL 研制的 1024x1024 元 InGaAs/AlGaAs 中红外 FPA 的红外成像照片^[49]



图 1-18 JPL 研制的 320X256 元中波(InGaAs/AlGaAs)以及长波(GaAs/AlGaAs) 的双色红外探测器。其中(a)为器件结构;(b)为光电响应谱^[6]

在此基础上,紧接着该研究团队又成功制备出了中波(InGaAs/AlGaAs)/长波 (GaAs/AlGaAs)的双色红外探测器(结构示意图和对应的光谱响应曲线如图 1-18 所示),器件的面阵达到了 320X256 元,集成后各波段的噪声等效温差都有一定 的上升(在 65K下,中波为 28mK、长波为 38mK)。^[36]

这说明无论是 InGaAs/AlGaAs 单色 FPA 还是结合 GaAs/AlGaAs 的双色 FPA, 西方发达国家尤其是美国已经基本掌握了相关高性能器件的制备技术。而国内到 目前为止相关的研究还没有系统有效地开展。这给我们国家提出了前所未有的压 力和挑战,为了保证我们国家在下一代红外探测技术领域占有一席之地以及在未 来红外军事领域对抗和竞赛时不至于太过被动,我们和合作单位(中国科学院上 海技术物理所-陆卫老师课题组)决定在目前已经开展的围绕 GaAs/AlGaAs 长波、 甚长波 QWIP 相关器件研究工作的同时,开始系统地对中波 InGaAs/AlGaAs 长波、 材料和器件的制备开展相关前期研究工作。最终希望通过结合这两部分的工作, 尽快地实现我国在中波、长波双波段复合成像的 QWIP FPA 器件的自主研发和创 新,更好地服务于我国的国防军事建设。基于这样一个课题背景,本论文将介绍 和汇报一些前期的工作和取得的研究成果。

1.5 本工作的内容概述

1.5.1 前期工作简介

InGaAs/AlGaAs QWIP 不像 GaAs/AlGaAs 体系那样容易制备,因为 InGaAs 和 AlGaAs 的生长温度窗口相差巨大。由于 InGaAs 材料的热稳定性较差,生长温度

19

一般不会超过 530℃;而对于 AlGaAs 材料由于 Al 原子的迁移能较弱,为了提高 Al 原子的迁移能力,往往需要将温度提高至 650℃以上。我们前期设计了一组对 照实验在一定程度上定量地评价了升温对 InGaAs 造成的影响。

实验共生长了三个样品:样品 A、B 和 C。首先是 A 样品如图 1-19 所示:先 低温(500℃)沉积 2.7nm 左右 InGaAs;接着中断升温至 610℃(这一过程是为 了模拟 AlGaAs 时需升温生长的影响);然后再降温至 InGaAs 的生长温度 500℃紧 接着再生长 2.7nm 的 InGaAs,以此类推重复 20 个周期。为了作对比,B 样品在 生长过程中取消了升温和降温过程,相当于直接在低温 500℃沉积了约 54nm 的 InGaAs 厚膜(如图 1-20 所示)。最后为了对这种升温过程影响的重复性和稳定性 进行评估,我们完全重复样品 A 的条件又生长了样品 C。



图 1-19 样品 A 的生长工艺

图 1-20 样品 B 的生长工艺



图 1-21 三个样品的 XRD (004) 2theta 扫描结果

接着我们对它们进行了 XRD (004) 衍射面的 2-theta 扫描,结果如图 1-21 所示。从 XRD 的数据结果分析可以很直观地得出两个结论:

(1) XRD 模拟结果表明样品 B 的 In 组分为 0.30, 而通过升降温制备的样品 A 的 In 组分只有 0.15。这说明中断升温过程导致了 InGaAs 的严重分解脱附, 从 而可以推断同样的一个升温过程用在生长多量子阱结构时必然会对 InGaAs 量子 阱遭成严重的破坏。

(2) 虽然样品 A 和样品 C 在实验设计上是完全一致,但是两个样品 InGaAs 材料的 XRD 峰并没有完全对上,且两个样品之间 In 组分相差达到了 2%,说明中 断升温对 InGaAs 的影响很难严格重复。

1.5.2 本论文结构安排

基于以上的实验结果,温度的选择将严重影响 InGaAs/AlGaAs 多量子阱结构的质量。为了研究具体的影响规律和物理机制,本论文记录并讨论了大量的变温 实验数据并细致地总结出了相应的变化规律以及最终给出了相应的解决办法。具 体内容安排包括:第三章是关于 AlGaAs 的温度变化对量子阱材料的影响研究; 第四章是关于在不同 InGaAs 生长温度下量子阱特性的研究;最后一章是在前两 章的结论和规律指导下,我们提出了一种解决方案并对其进行了详细的验证和评 价,最终证明其具有非常理想的器件测试结果,比较成功地解决了该材料体系生 长温度上存在的巨大难题。

第2章 实验与测试方法

2.0 引言

本章将围绕本研究中样品的制备和测试的情况做一下简单地介绍和说明,包括生长和测试时涉及的设备和原理等内容。

2.1 分子束外延(MBE)的介绍

2.1.1 MBE 相关概述

Molecular Beam Epitaxy(分子束外延)这一概念最早是由 Bell 实验室的 Arthur 和 A.Y. Cho(卓以和)等人在 1970 年提出。^[60]从字面上我们就能大概地了解这一 新技术具体的原理和特点: "Molecular Beam"指的是具有一定方向和运动速度 (能量)的原子或分子构成的束流,束流内的各原子或分子之间不发生相互碰撞 (不同于粘性流体)。^[61] "Epitaxy"是由希腊词构成:其中"epi"含"类似、同 类之意而"taxis"含"有序排列"之意。^[61]因此 MBE 是指在一个超高真空的背 景下(保证束流内粒子之间无相互碰撞且不改变运动方向),材料经过加热分解 形成具有一定方向和能量的分(原)子束,然后喷射到一个被加热的的单晶基片 上进行有序排列地生长。以 GaAs 基片上同质外延 GaAs 为例,具体过程可见图 2-1。



图 2-1 MBE 生长过程示意图(以 GaAs 衬底上外延 GaAs 为例)^[61]

MBE 能够实现在生长方向上对成分、掺杂以及界面的(亚)纳米级精确控制,从而能获得高纯、高结晶性以及高均匀性的薄膜结构。^[62-73] 该技术从提出开始就凭借其独特的生长优势被广泛地用来制备半导体^[65,74-76]、金属^[77-81]、绝缘体^[82,83]以及陶瓷^[84-89]等薄膜材料。尤其是在半导体领域,正是由于 MBE 在生长上的灵活度和在控制上的精确性,伴随该技术的发展,大量新概念、新结构和新的物理问题被提出发展—例如量子阱、超晶格、二维电子气等等。^[90-96] 而伴随这些新概念和新结构的发展和成熟,大批高性能的光、电器件不断涌现;所以可以这么说 MBE 奠定并推动了整个半导体行业的发展。

2.1.2 MBE 的生长原理简介

1960年,贝尔实验室的 Arthur 利用 Pulsed Beam Mass Spectroscopy 在对超高真空环境中 GaAs (111) 表面 As₂和 Ga 的反应研究中发现:当衬底的温度小于 750K 且大于 500K 时,Ga 原子的脱附效应可以忽略,但是对于 As₂来说,其在表面的吸附系数基本为零;只有当新的 Ga 原子到达表面时才能抓住 As₂进行反应^[97]。后来根据这一研究现象 Arthur 总结出:利用在过量的 As₂ 气氛下,As 原子可以严格按照化学比与 Ga 原子进行反应结合,而多余的 As₂将被蒸发脱附。这一结论形成了后来 MBE 生长中最重要的一个概念—"富 V 族生长",从而奠定了该技术的基础。^[98]



图 2-2 MBE 生长时原子在生长表面的各种形态

如图 2-2 所示, MBE 生长过程中在表面一般存在四个过程:(1) 来自气相的 分子和原子自由撞击到表面而被吸附;(2) 被吸附的分子和原子在表面发生迁移 和分解;(3) 原子并入衬底晶格表面形成外延生长;(4) 未进入晶格的物质因热 脱附而离开表面。人们为了理解和解释以上这些过程发展了两套主要理论体系: 第一、利用 "Monte-Carlo Simulation"^[99-104]、 "Molecular Dynamics"^[105-109]、 "Continuum Equations of Motion"^[110,111] 等理论建立了生长过程中表面原子演 化的模型;第二、基于热力学的一套解释。^[112-116]这些理论的建立和发展与 MBE 设备独有的特点和优势密不可分,下面将对此做一些简单的介绍。

2.1.3 MBE 的主要特点

MBE 的生长是在一个超高真空的环境下进行(一般小于 10⁻¹¹torr)。在这么高的真空下,如果要使背景气体分子在表面铺满一个单原子层大概需要 10⁵-10⁶s,而对于生长来说构成主要污染的残余气体(主要包括 CO、H₂O、O₂、 CO₂)的分压更是低至了 10⁻¹⁴torr;另外 MBE 采用的都是纯度极高的源(一般都大于六个 9)。 正是在这样苛刻的高洁净条件下,才能保证 MBE 制备出纯度极高的材料。以最常见的 GaAs 为例: Chand 等人利用 MBE 实现了杂质浓度极低的 GaAs 样品的生长(达到了 10¹³cm⁻³)^[117]; Pfeiffer 等人同样利用 MBE 技术制备了超高迁移率调制掺杂的 AlGaAs/GaAs 二维电子气结构,(1.5K 以下)迁移率的测试结果超过了 10⁷cm²/Vs。^[118]

MBE 的超高真空系统不仅保证了材料的高纯制备,而且还为实现实时对生长过程以及表面进行原子级检测和控制创造了条件。以下介绍几个已经广泛集成在 MBE 系统里的原位分析监测手段:

(a) Modulated Beam Mass Spectrometry^[97, 119-121]

通常用来分析脱附气体的元素成分、脱附速率、原子的吸附系数、化学反应 顺序、表面寿命以及表面吸附的键能等。

(b) Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) [122-125]

可实现对氧化膜的脱附、表面原子再构、生长速率、表面平整度等的观察和 测量。

24

(c) Auger Electron Spectroscopy^[126-128]

用来分析表面化学成分,尤其是在氧化物脱附的不同阶段,是实现新衬底表 面优化处理的有力工具。

(d) Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Spectroscopy^[129-131]

主要用来精确分析表面原子的排列结构。

MBE 设备正是能集成了以上这些诸多的原位实时分析检测手段,使我们能 对生长的各个阶段进行准确调控和测量,从而加速了 MBE 技术和理论的整体不 断发展。



图 2-3 MBE 生长系统结构示意图

2.1.4 MBE 设备简介

本实验中所有的样品都是通过VG公司生产设计的V80H型MBE设备制备的。 如图 2-3 所示: MBE 设备从主体上可以分成三大部分: 1.进样室: 主要负责样品 的装取,一般包括可移动的样品存放架和真空获得系统; 2.预处理室: 负责对刚 进的样品进行去气处理,除了必要的真空系统以及样品存放架外,还有一个能对 样品进行加热处理的装置(简称样品预处理架); 3.生长室: 这是设备最核心的 结构,样品在这里完成最终的生长。平时这三个室通过各种高真空阀门保持彼此 隔离,在需要进行样品传递时则是通过样品传输装置进行连通传递。接下来将对 生长室做进一步介绍。



图 2-4 生长室结构示意图^[61]

如图 2-4 所示,一般的生长室主要由以下几个部分组成:

(1)超高真空获得和维持系统:这一部分主要由各种真空泵组成,例如离子泵、升化泵、冷凝泵等。

(2) 真空监视系统: 主要由离子规实现真空以及束流等检测。

(3)分子束产生和控制系统:主要是盛放不同源的加热炉子以及可以快速
开关动作的快门。其中炉子的设计根据所装原材料的不同有较大的区别—比如
As 炉除了底部常规的对原材料加热部分外,还设计有可以精确快速控制束流的
针阀以及高温裂解结构。

(4)样品生长装置:它包含生长时给衬底提供一定热能的加热丝(通常是 由钽丝实现),测温用的热电偶以及让衬底旋转的马达和相关机械结构。

(5)除此之外,就是在上节中提到的一些原位测试部件。最常见的包括
RHEED 和四级质谱仪等。

2.2 光致发光谱 (PL) 测试

为了表征样品的发光性质,本文对样品进行了 PL 的测试,该项测试包括两部分。第一部分是室温 PL 的测试,采用的设备为本单位(物理所)分析测试部的法国 Jobin Yvon 公司生产的 JY-T64000 型拉曼光谱仪;测试条件为激发光波长532nm、功率为 0.1mw、积分时间为 1ms 以及扫描范围为 600nm-1000nm。第二部分是变温 PL,测试是通过本组自行搭建的一套光路系统完成的。图 2-5 是 PL 测试装置的结构图,其中使用的谱仪型号为 spectra-pro500i,可供选择的光栅分别有 600g/mm、1800g/nm、2400g/nm。



图 2-5 PL 测试装置的结构示意图

由于本实验中的样品发光偏长波,故测试时选用的是刻线最疏的 600g/nm 的光 栅。另外光源的波长同样是 532nm,最大功率 180mw 左右。为了实现变激发功 率测试我们在光源和样品间增加了一个衰减片。另一方面,变温测试是通过液氮 制冷的杜瓦装置(最低可以降至 10K)以及 Lakeshore 公司生产的温控仪控制实 现的。另外还包括: InGaAs 光电探测器(图 2-6 是对应器件的光电响应曲线)、 SR830 锁相放大器、斩波器以及光路常用的光学平台、光具座、透镜等部件。



图 2-6 InGaAs 探测器的光电响应谱

2.3 X 射线衍射测试(XRD)

为了评价多量子阱结构的晶体质量,本文进行了 XRD 的测试。测试所采用 的设备为 PANalytical-DY 1220。

我们对样品分别进行了(004)面和(115)面的 w-2theta 扫描,接着对获得的-1级卫星峰进行了 w 的摇摆曲线扫描。

2.4 原子力显微镜测试 (AFM)

AFM 测试技术和扫描隧道显微镜(STEM)一样都是对样品表面的微观形貌 进行表征的手段。其实它的发展起源于 STEM,由宾尼等人在 1986 年研制成功。 不同于 STEM 利用隧道电流来获得样品表面形貌图像,AFM 测试利用的是原子力。 当针尖与表面原子之间保持恒定的原子力;样品表面的起伏将通过原子力传递给 扫描探针的悬臂使其产生相应的微小变形;接着特殊的光电检测结构将会捕捉采 集这种微小形变并将其转换为相应的信号;这部分信号经由计算机处理后便能输 出样品表面的显微结构信息。因此 AFM 测试不需要像 STEM 那样要求样品具有 良好的导电性。AFM 常用的扫描模式分以下两种:

(1) 接触式扫描模式

顾名思义在扫描过程中 AFM 探针会直接与样品表面接触。这种方式的优点 是拥有较高的分辨率,缺点是由于直接的物理接触会造成针尖与样品表面都会不

同程度的损伤。对于某些表面易损样品可能造成一定程度的失真;而且探针的损 耗也较大,故为了保证扫描清晰度,需要频繁换针。

(2) 轻敲式扫描模式

运行在此模式下的 AFM 探针将在样品表面不停的上下振动,在每个振动周 期中针尖仅与样品表面做一次非常短暂的接触。所以它的主要优点是对样品和针 尖的损伤都将大大降低,缺点是分辨率有所降低。

本论文是利用 CSPM4000 系统进行了样品表面平整度的表征,测试模式为接触式扫描,扫描范围为 2µm×2µm。



图 2-7 SEM 的结构原理示意图

2.5 扫描电镜测试 (SEM)

2.5.1 SEM 原理简介

图 2-7 是扫描电镜的结构原理图,从图中可以发现整个测试系统可以大致分为以下几个部分:高速电子产生部分、电子光学系统、样品台部分、电子束扫描 控制部分以及与之同步协调的信号探测、收集和成像部分。

具体的工作过程为:由电子枪产生的电子经栅极加速;然后通过磁透镜进行 聚焦(焦斑最小直径能达到 1~10nm);接着在扫描线圈的控制下逐点扫描轰击样 品;最后通过同步协调的探测成像系统实现测试。图 2-8 是当聚焦后的电子束打 到样品表面后产生的各种信号:主要包括吸收电子、二次电子、背散射电子、俄 歇电子、透射电子、阴极发光和 X 射线等。对于 SEM,通常利用二次电子来成像, 因为二次电子收集到的强度与当前位置材料的几何形貌有强烈的依赖关系。其次 是利用背散射电子和吸收电子来成像,但效果不如二次电子理想。



图 2-8 电子束轰击样品表面后引起的各种物理过程和效应。

2.5.2 X 射线能谱分析(XEDS)

为了分析材料的化学元素成分,除了质谱仪、俄歇电子能谱仪之外,常用的 还有就是 X 射线能谱测试。本质原理同样归结到原子序数上,不同的原子具有 自身特定的原子壳层结构,当高能电子束撞击样品表面,将和距离表面一定深度 内材料原子进行碰撞。这一过程可能激发原子内层中的电子并留下一个空位。根 据光电效应当外层某个壳层的电子又填充回该位置时将释放确定能量的光子,由 于这类光子的能量较高属于 X 射线范围,再加上这部分的能量具有唯一性(如在 2.3 节中提到的 XRD 中 X 光源就是利用 Cu 靶产生的 Kα₁ 波长为 1.54056Å 的特征 X 射线),所以可以通过探测分析不同能量的 X 射线实现元素的辩认。

一般在 SEM 中都集成有 XEDS 附件。该测试装置除了和 SEM 主机公用电子 光学系统部分,主要区别是在信号采集和分析端。这一部分最常用的是 Si (Li) 半导体探测器和多道脉冲高度分析器来实现元素特征 X 射线的能谱分析。

本实验中,为了对样品表面缺陷和颗粒物的形貌特征表征以及元素成分分析, 我们利用美国 FEI 公司生产的 SIRON 型场发射扫描电子显微镜进行了 SEM 以及 XEDS 的测试。

第3章 AlGaAs 势垒层的生长温度研究

3.0 引言

本文的第一章结尾时,本文已经指出对于 InGaAs/AlGaAs 量子阱体系垒阱材 料各自的最优生长温度窗口的差异达到了 120℃以上。针对这一问题,必须细致 地研究和考量不同生长温度对器件材料包括发光特性、晶体质量等各因素的影响。 最后通过整体的权衡取舍,才能给出一种比较理想和科学的生长方法。

本章的内容主要是针对于 AlGaAs 势垒层生长温度对多量子阱材料结构的影响所做的一些研究工作。本文所采用的样品结构如图 3-1 所示:量子阱的核心结构包括了 40nm 的势垒层,Al 组分为 0.34; 2.4nm 厚的 InGaAs 势阱,In 组分为 0.35。为了增强量子阱的荧光信息,每个样品的量子阱个数都固定为 10 个。由于量子阱结构中 40nm 厚的 AlGaAs 势垒层的荧光强度很弱(首先是因为材料本身就很薄;其次光激发产生的光生载流子一大部分会被势阱俘获并迅速在阱内复合消耗,故不易被检测到),为了能检测到这部分信息本文在生长完 10 个完整周期的量子阱后再沉积一层 Al_{0.34}Ga_{0.66}As 盖层。虽然这一层对于下面的量子阱发光来说可以认为是透明的并不影响出光,但是由于它对入射的激发光存在吸收,如果太厚(尤其是激发强度不高时)会导致阱区得不到有效的激发,从而会影响量子阱的信息测量,故本文决定使用 120nm 的势垒盖层。

接着根据以上的结构设计,本文用不同的生长工艺制备了五个不同的样品(如图 3-1 所示)。每个样品的 InGaAs 生长温度都固定在 465℃;长完每层 InGaAs 后,从低到高分别选取了 425℃、465℃、500℃、545℃以及 580℃来生长 AlGaAs; 从长阱切换到长垒采用边升温边生长的方式,变温速率为 3℃/S;而从垒切换到 阱采用中断降温的方式,始终保持长 InGaAs 时锁定在 465℃。然后本文对这五个样品进行了室温 PL、低(变)温 PL 以及 XRD 的测试分析。在开始具体对每一部分进行讨论之前,先交代一下以上所提及的温度的来历。对于本实验所采用的 V80H-MBE 外延设备,GaAs 衬底脱氧化膜时衬底加热器的热偶测试温度为 710℃, 且有很好的重复性,对应这时片子表面的实际温度为 580℃。以此为标准,可近

似认为当热偶温度为 A℃时对应的实际温度为 (A/710 x580) ℃。本文所出现的所 有温度都是根据这个规则从热偶温度折换后的数值,具体数值的准确程度并不影 响所有讨论。



图 3-1 五个变 AlGaAs 生长温度的样品结构

3.1 室温 PL 的测试结果及分析

由于本课题组自行搭建的光荧光测试系统,探测器的灵敏度以及荧光收集效率都较低,样品的室温测试比较困难。于是这五个样品是通过物理所分析测试部-刘玉龙老师课题组测试完成的一测试条件为:激光的波长为 532nm、激发功率为 0.1mw、积分时间为 1ms 以及光谱扫描区间为 600-1000nm。为了更加清楚得讨论不同温度对量子阱产生了什么样的具体影响,本文分别单独绘制出了这五个样品量子阱发光的积分强度、峰值波长、半高宽以及势垒自身的发光强度随AlGaAs 生长温度的变化曲线。

图 3-2 是量子阱发光的积分强度随 AlGaAs 温度的变化曲线。具体数据处理 过程如下:由于每次测试的背景噪声不可能完全一致(高低之间将近有 6 倍), 为了提高数据的可靠性,考虑到势垒材料发光(670nm 附近)与量子阱发光

(920nm 附近)之间的光谱区域是没有样品的发光信息的,可以认为是测试时的 噪声水平。考虑到样品发光的展宽影响,尤其是量子阱的发光具有较大的半高宽;

最后我们取中间 720nm-820nm 这一段较平的区域为每个样品的参考点,将所有 样品的信息都扣去对应的噪声之后,再分别对每个量子阱发光进行了积分。由于 样品间存在着比较明显的峰位移动和半高宽的变化,为了完整地包含量子阱的发 光信息,积分范围选为(850nm-1000nm),最后获得了图 3-2 所示的结果。



图 3-2 量子阱发光强度随 AlGaAs 势垒生长温度的变化曲线

由于阱区 InGaAs 材料中 In-As 键热稳定性差(一般认为温度高于 530℃时就 会大量分解)、In 原子在材料中混溶性差以及再加上 In 组分较高(约达到了 0.35) 且厚度(约 2.4nm)也非常接近于临界厚度致使 InGaAs 材料处于一个较高的应 变状态。以上所有的这些实际情况使得诸如 In 的偏析、扩散、解析以及应变弛 豫和相分离等效应在本材料体系中尤为显著和复杂;而这些效应都对 InGaAs 所 经历的温度有强烈的依赖关系。^[132-139]

从图 3-2 中发现当 AlGaAs 的温度高于某个临界值后,量子阱将发生非常严重的应力释放,这一过程将产生大量的缺陷,严重得破坏了量子阱,使得量子阱内非辐射复合中心的浓度急剧上升,最终导致量子阱的发光迅速消失。^[140, 141]425℃到 500℃这一区间内量子阱的发光基本能维持在一个比较高的值;而对比 545℃样品的发光强度较 500℃样品下降了将近两个数量级;580℃样品更是跌至为 500℃样品的 3%而且发光强度开始明显小于势垒的发光。我们推测 AlGaAs 的临界温度

值应该在 500℃到 545℃之间(通过后面变温 PL 的测试结果分析,500℃的样品 已经出现了明显的相分离现象,所以临界温度可能就在 500℃附近)。

以上分析表明长完 InGaAs 量子阱之后,必须通过低温生长 AlGaAs 势垒来保 护量子阱。因为低温可以抑制 In 原子的扩散偏析以及应变的弛豫,从而可以大 大减少量子阱中缺陷的生成,有效地提高整个量子阱材料的晶体质量和发光特性。 [142, 143]

但是对于 AlGaAs,由于 Al 原子的活性很大,表面的迁移能力比较弱,再加 上本结构中所需的 Al 组分较高(达到了 0.32)^[144];低温生长必定会在一定程度 上牺牲了 AlGaAs 材料的晶体质量。图 3-3 是 AlGaAs 势垒的荧光强度随自身生长 温度变化的测试结果,从图中确实发现从 500℃降到 425℃,AlGaAs 的荧光强度 迅速减弱。这一现象可以解释为随着温度降低将导致 Al 原子的迁移不够,可能 会导致势垒材料中会产生大量的点缺陷(如 Al 空位以及 Al-As 反位缺陷等)或是 位错的产生,而这些缺陷可能成为大量的非辐射复合中心。当 AlGaAs 受激产生 光生载流子时,将有相当一部分的载流子将通过这些复合中心以非辐射的形式迅 速退激回价带(所谓非辐射复合中的 SRH 复合)^[145],从而大大降低了势垒的荧 光强度。另外对应图 3-4 中这三个样品量子阱的半高宽随温度的降低而逐渐升高, 这也验证了由于 Al 原子迁移不够导致量子阱的界面恶化粗糙(接下来的 XRD 的 测试结果也很好的支持了这一点)。



图 3-3 AlGaAs 势垒的荧光强度随自身生长温度的变化曲线

对于本实验中量子阱的厚度只有 2.4nm 的情况而言,界面在生长方向上的起 伏导致阱宽的变化将会被显著放大,从而导致量子阱发光峰的迅速展宽。从原则 上讲,对于 425℃这个样品,由于 AlGaAs 温度较低,其 InGaAs 量子阱不管是材 料质量上还是 In 的组分分布上应该是相对最优异的(后面的变温 PL 测试确实也 证实了当 AlGaAs 的温度小于 465℃,量子阱内并未出现明显的相分离迹象),因 此该样品应该具有相对较窄的发光特性。但是实际上 425℃的样品的半高宽达到 了 74.4mev,且是所有样品中最高的。



图 3-4 量子阱的峰位及半高宽随 AlGaAs 生长温度的变化曲线

本文的解释为:由于 425℃是一个非常低的温度,想维持 AlGaAs 材料的平整 度很难,而且随着外延材料不断的增厚,材料的质量和平整度会变得更加糟糕。 本实验中所有的样品都包含了 10 个量子阱,可以想象对于势垒生长温度采用比 较高的样品,AlGaAs 的外延平整度能维持一个比较好的水平;即使七八个量子 阱之后,势垒的平整度还是能够重复和保证。比如在最高的 580℃样品生长过程 中,我们用 RHEED 分别在第三、第六以及最后一个量子阱周期时,且都取在每 一周期 AlGaAs 势垒层已经生长了将近 30nm 左右时进行了观察对比,结果发现 不同周期间的再构并没有存在十分显著的差异:主线都很明亮平直,再构线也可 辨。虽然根据之前的讨论,该样品的量子阱由于升温遭到了一定的破坏。这可能 会对量子阱的上界面(长完 InGaAs 后升温生长 AlGaAs 所形成的界面)产生一定的影响,但是紧接着沉积 40nm 厚 AlGaAs 势垒完全能把材料的平整度恢复过来, 进而能保证下个周期获得非常高质量的量子阱下界面。因此从本次试验结果来看, 该样品具有最低的半高宽 59.8mev。

然而对于 425℃的样品,同样在生长过程中进行了 RHEED 的实时观察,却发 现完全不一样的情况:首先同样是第三个周期的 AlGaAs,此时再构已经很模糊, 主线也开始变暗。因此 425℃的样品在生长过程中不像 580℃的样品在每个周期 长完高应变的 InGaAs 后长 AlGaAs 时都能经历一个恢复阶段,由于生长温度偏离 理想窗口太远造成的材料不平整将不断随着生长而积累和放大。RHEED 表明从第 三个周期开始, AlGaAs 材料的表面就开始明显变得粗糙; 到第十个周期时, 主 线上更是出现了大量的亮点,材料质量变得异常糟糕。这说明该样品越靠近表面 的那几个量子阱界面的质量和重复性得不到很有效地保障,于是也就解释了 425℃ 的样品具有最大的半高宽(关于界面质量,将在后面 XRD 的测试中做进一步的 讨论),尤其是在低激发功率条件下(本次测试的功率约为0.1mw)。由于每个样 品上面有 120nm 的 AlGaAs 盖层和 10 个量子阱数,当激发功率较小时可能还存 在这样一个问题: 就是激发光的穿透深度有限, 造成不一定能保证激发所有的量 子阱;即使激发光能到达最下面的那几个阱,但由于吸收衰减,靠近衬底的量子 阱肯定不如靠近表面的量子阱来得有效激发:再加上被激发后,发射的荧光信号 再出去被探测器收集时又是表面的量子阱比底下的量子阱有更大的优势,这一来 一回将可能使得探测到的荧光信号中主要集中了表面量子阱的信息。

考虑极端的情况:以最低 425℃与最高 580℃两个样品为例。当激发功率从 能激发 10 个量子阱降至 1 个量子阱时:对于 425℃的样品,经过之前的分析表 明:越靠近表面的量子阱的界面和重复性会变得越来越糟糕,所以从 10 个阱取 平均到表面的一个阱,半高宽将明显展宽。而对于温度较高的 580℃样品,量子 阱界面随量子阱数的增加恶化趋势明显下降,于是从 10 个阱变成 1 个阱时,展 宽效应将大大被抑制。这在某种程度上能更好地理解和接受:425℃的样品比 580℃ 的样品的半高宽大了将近 14.6 个 mev,约近 25%的展宽这样一个事实。通过以 上各方面的讨论与分析,无论从哪个角度去理解,都能直观地得出降温会导致量 子阱界面质量恶化的这一事实,从而给我们生长提供了很重要的一个信息。

到目前为止,本文一直没有讨论图 3-4 中峰位随温度的变化规律。从图中可 以发现,随着 AlGaAs 势垒的温度升高,量子阱的峰值波长基本保持蓝移,这可 以通过升温导致的 In 的分解扩散导致阱内实际 In 组分的降低来解释,尤其是当 AlGaAs 的温度升至 580℃时,量子阱的峰位发生了剧烈的蓝移,较 425℃的样品 共蓝移了将近有 33mev,因为当 InGaAs 的温度高于 530℃时,阱内的 In-As 键就 开始大量的裂解,这将加剧 In 原子的损失。

最后在结束本节之前,再对几个细节做一些简单的阐述。首先是图 3-2 中 425℃、465℃、500℃三个样品的量子阱发光特性互相比较的说明。由于 425℃的 样品温度最低所以它对量子阱的保护是最优的,所以阱内的缺陷水平也是最低的。 即使由于低温生长牺牲了部分 AlGaAs 的材料质量,但是从测试结果来看还是表 现为最佳的光学特性。到了 465℃,样品的发光略有下降;但是 500℃的样品的 发光比 465℃比略有回升 (不过还是低于 425℃样品),这部分回升现象可能是由 于温度升高后势垒层 AlGaAs 的晶体质量有了比较明显地改善,导致 AlGaAs 的缺 陷浓度有一定的下降(载流子的寿命变长)以及材料的迁移率有一定的提升(载 流子的扩散长度变大)。当 AlGaAs 受到激发后将有更多的载流子扩散转移至量子 阱内参与复合发光。其次是图 3-3 关于 AlGaAs 的 PL 发光随自身生长温度的变化 曲线。425℃到 500℃这三个样品的发光逐渐增强非常符合本章之前的解释和理解, 但是 545℃的样品却不升反降。原因可能为:从图 3-2 我们已经知道 545℃样品 的 InGaAs 已经发生严重的应力释放,阱内引入大量的缺陷,导致载流子的寿命 极具下降。AlGaAs 的质量虽然由于升温得到进一步的改善,但是由于量子阱的 非辐射复合中心浓度的急剧增加,于是将从垒层材料中争夺更多的光生载流子。 这个效应尤其在小功率激发的条件下比较明显:因为在大激发功率下,那部分非 辐射复合中心浓度与产生的光生载流子的数目相比可以忽略。

3.2 变温 PL 的测试结果与分析

通过上节室温 PL 的测试分析,初步掌握了一些关于势垒变温对量子阱的作用规律。简单地可以归纳为两点:其一,当 InGaAs 生长完后,如果升温生长 AlGaAs 的话将对 InGaAs 造成一定的影响。具体的影响程度非常强烈的取决于所采用的温度。其二,虽然低温生长 AlGaAs 可以很好地保护量子阱,但是将大大牺牲 AlGaAs 势垒层的结晶质量,导致诸如量子阱界面质量、重复性的破坏以及本身

材料光学特性的下降。

为了更好地深入研究变 AlGaAs 温度对量子阱结构的影响及对之前讨论中某 些解释给出实验依据,本文又选取了其中的一些样品进行了变温 PL 的测试。由 于杜瓦低温冷头面积的限制(一次最优的放片数为3个),于是我们分别选取 465℃ 到 545℃三个样品进行了变温、变功率的荧光测试。对于变温过程,所有的样品 到了 120k 时,测试的信噪比将变得很差(由于该系统的荧光收集是通过杜瓦前 面(大约 30-40cm)的一个大透镜聚焦进入谱仪的狭缝,收集效率十分低),所 以变温区间选在了 10K-120K;具体的取样点为 10K、20K、35K、50K、65K、80K、 100K、120K。对于变功率过程,限于某些样品在低温时的发光很强,将导致探测 器出现饱和现象,故最后激发功率选定为 5mw、10mw、15mw 和 25mw。

本文分别绘制了在一定激发功率下,三个样品发光的积分强度随温度的变化 曲线以及对应的归一化后的曲线。其中图 3-5(a)是在 5mw 激发强度下积分强 度随温度的变化曲线,(b)是归一化后的变化曲线;图 3-6(a)和(b)分别是 对应 10mw 激发下,积分强度以及相应归一化后的结果。图 3-7 和图 3-8 分别是 15mw 及 25mw 下的测试结果。图中有些测试点是缺失的,对此做如下一些说明: 对于 545℃的样品,由于其光学特性较差,所以无论是在哪个激发功率下,80K 以后的荧光响应都很弱,所以都没给出值。另外,对于所有的样品随着激发功率 的提高,在低温区发光强度都变得很强,造成了探测器不同程度的饱和,所以这 部分的某些点也没有记录数值。

通过观察图 3-5 到图 3-8,发现在所有的激发功率下,500℃的样品一直保持 最强的发光,465℃次之,545℃的样品最低,并且这一规律在所有的测试温度下 都满足。这一结果和上节中室温 PL 的测试结果保持一致。但这三个样品之间的 发光差异在低温时(10-35K)非常悬殊(这与它们在室温时的测试结果存在着非 常大的差异)。随着测试温度的升高,差距逐渐减小被抹平,尤其是对于两个发 光相对较强的 465℃和 500℃的样品,当测试温度在 120K 附近时,虽然 500℃的 样品仍然优于 465℃的样品,但是它们的发光差别明显减小。这一变化趋势逐渐 能和室温的测试结果(如图 3-2 所示)吻合上,这可以解释为随着温度的升高材 料体内的非辐射复合中心的浓度迅速增加,导致对载流子的退激过程起到主导作 用,从而使材料间的辐射复合特性之间的差异被弱化,尤其是在不能保证很高的



图 3-5 (a): 5mw 条件下,三个样品发光积分强度随温度的变化曲线; (b): 对





图 3-6 (a): 10mw 条件下,三个样品发光积分强度随温度的变化曲线; (b): 对应归一化后的曲线。



图 3-7 15mw 条件下, 三个样品发 光积分强度随温度的变化曲线



图 3-8 25mw 条件下,三个样品发 光积分强度随温度的变化曲线

激发密度提供足够多的光生载流子条件下。为了进一步研究这两个样品之间的发 光差异随温度的变化规律,图 3-9 和 3-10 给出了 500℃样品的发光强度减去 465℃ 样品的发光强度的值随温度的变化曲线。其中图 3-9 为 5mw 测试下的结果;图 3-10 为 10mw 测试下的结果。





图 3-9 5mw 条件下,500℃和 465℃样品 间发光强度差值随温度的变化曲线

图 3-10 10mw 条件下,500℃和 465℃样 品间发光强度差值随温度的变化曲线

随着温度的升高,从10K到20K两个样品的发光强度差值出现了明显的增加。 根据之前室温 PL 的讨论结果,由于 500℃条件下生长的 AlGaAs 比 465℃生长的 AlGaAs 的晶体质量要好;因此随着温度的升高载流子的热运动增强,这将导致 将有更多的载流子从势垒转移至量子阱内复合发光^[146],这时量子阱的发光特性 基本由势垒层的质量决定。所以通过这个结果,进一步证明了样品 500℃的势垒 质量优于 465℃的势垒质量。

同样的如果将激发功率提高到 10mw 时(如图 3-10 所示),则发现从 10K 一 直到 35K,两者之间的差值都出现了非常明显的上升;然而对于之前的 5mw 下, 35K 时已经开始下降。这说明虽然 20K 到 35K 已经有一定的非辐射复合中心受到 激活,但是数目非常有限。当激发功率从 5mw 提高到 10mw 时,垒中增加的载 流子数目远远超过那部分非辐射复合中心的增加,再加上在 35K 时载流子的扩散 长度进一步增加,所以(如图 3-6 所示)对于拥有较好势垒质量的 500℃样品的 发光还能维持在一个较高的水平,但是 465℃样品的发光却出现大幅的下降,从 而引起了两者差值进一步的扩大。 另外无论从图 3-9 还是 3-10 中都发现:65K 附近是下降最快的点,(结合图 3-5 和图 3-6)这说明在这一温度附近两个样品材料中都出现了大量的非辐射复合中心被热激活,导致两者发光迅速减小以及它们之间的发光强度差异也将迅速减小。正如之前论述那样,从图 3-9 和 3-10 中可以非常直观地看到在 120K 时,500℃样品在低温时表现出来的发光优势已经变得很不明显。

以上是针对两个样品间的发光的比较,接下来将从样品自身的发光温度特性进行一些简单的讨论。通过仔细对比图 3-5(b)和图 3-6(b),发现在不同功率下 10K-35K 这一区间出现了明显的变化。为了更好地对比变化的细节,紧接着我们单独将每个样品各自在不同功率下的强度归一化曲线放在了一起对比:图 3-11 是 465℃样品、图 3-12 是 500℃样品、图 3-13 是 545℃样品;且为了方便讨论,图中右上角的内置小图为 10K-35K 区间数据的放大图。



图 3-11 5mw 和 10mw 条件下: 465℃样品归一化处理后

发光积分强度随温度的变化曲线

首先,在 5mw 激发下,从 10K 到 20K,500℃和 545℃两个样品的发光衰减 较小,大约都在 7%左右,而低温 465℃的样品衰减达到了约 17%。从 20K 到 35K 时,500℃的样品衰减幅度仍然是最小的,为 20%;而 545℃的样品出现明显的快 速下降趋势,降幅达到了 34%;而 465℃的样品约为 29%。当激发功率增加至 10mw 时,所有的样品从 10K 到 20K 都观察到了不同程度的发光增强。其中增幅最大的 是 500℃的样品达到了 8%,且该样品在 35K 时发光仍然强于 10K;而 545℃的样品增幅为 4.7%以及 465℃的样品仅为 1.5%,但是这两个样品在 35K 时发光都要



图 3-12 5mw 和 10mw 条件下: 500℃样品归一化处理后

发光积分强度随温度的变化曲线



图 3-13 5mw 和 10mw 条件下: 545℃样品归一化处理后

发光积分强度随温度的变化曲线

比 10K 时来的弱。从以上所有的测试结果分析,又进一步论证了之前的解释:500℃ 样品同时具有比较好的势垒和势阱的晶体质量,所以它的发光特性无论从哪个角 度去理解都是处于一个最优的位置。

然而对于高温 545℃ AlGaAs 样品,虽然高温保证了较好的势垒晶体质量, 但是由于高温生长破坏了量子阱,使得量子阱内存在相对较高的非辐射复合中心。 不过从 10K 到 20K 升温过程中,由于温度相对较低量子阱内大部分的非辐射复合 中心被冻结,这时的量子阱发光更多地由势垒决定,故发光特性几乎跟 500℃的 很接近。但是从实验结果来看在 35K 时已有一定的复合中心被激活,从而导致其 在 20K 到 35K 发光出现了很大的降幅。

对于 465℃样品,虽然量子阱被很好的保护,但是是以牺牲势垒质量为代价 的,所以从 10K 到 20K 它的发光增幅是三个样品中最小的。除此之外在 35K 时发 光的下降幅度也很大,这可能是升温导致了势垒本身非辐射复合过程的增强。所 以在某种程度上,样品 465℃和样品 545℃从 35K 后发光特性有惊人的相似(见 图 3-5 (b)和图 3-6 (b)所示)。

以上基本是围绕样品的发光强度在变温 PL 中的变化规律进行的一些论述, 接下来将对峰位和半高宽的结果进行一些分析。通过相关结果的阐述主要证明 AlGaAs 在高温时将导致 InGaAs 材料产生非常明显的相分离现象。由于温度最高 的 545℃样品的发光特性最差,测试最高的温度点只截止到 80K,而且在采集到 的数据中偏高温区的一部分数据信噪比也不是很理想,故而这一部分的讨论主要 是针对于 465℃样品跟 500℃样品开展的。这样做也是比较符合科学和事实的, 因为无论从室温还是变温的测试结果来看,545℃的样品发光较另两个低温的样 品,已经发生了剧烈的恶化。所以在日后实际生长中,这一温度点基本上已经被 弃用不予考虑。而对于 500℃和 465℃两个样品都具有一定的发光强度,而且通 过以上初步的一些分析,它们之间从材料质量上,光学性能上都应该存在着较明 显的区别,所以很有必要进一步去探究和证实相关的一些问题。

首先,从图 3-14(a)中发现:高温的两个样品的峰形呈明显的不对称,且 都具有较宽的半高宽;而 465℃的样品非常接近标准的高斯峰形,且半高宽很窄。 我们对 465℃样品的量子阱发光峰进行了高斯拟合,拟合结果如图 3-14(b)所

示, 拟合曲线与测试曲线基本完美吻合。



图 3-14 (a) 三个样品在 10mw/10K 条件下的 PL 曲线; (b) 465℃样品的 PL 曲 线以及对应的高斯拟合结果



图 3-15 (a) 465℃样品不同温度下的 PL 曲线; (b) 500℃样品不同温度下的 PL 曲线; (c) 545℃样品不同温度下的 PL 曲线

另外如图 3-15 所示:从三个样品整个变温的过程来看,465℃的样品基本上 一直保持了比较规则的高斯峰形,而其他两个样品的峰形随温度的变化都有不同 程度的改变。通过以上这些直观的观察,可以初步得出这样的结论一温度最低的 样品量子阱内的 InGaAs 的组分非常均匀,相分离现象很不明显;而随着温度的 升高,量子阱里的 InGaAs 发生了明显的相分离。

图 3-16 和图 3-17 分别是 465 ℃和 500 ℃两个样品峰位以及半高宽随温度的变 化曲线,对应的激发功率为 10mw。如图 3-16 所示,465 ℃样品从 10K 到 50K 这 一区间,发光峰峰位随着温度的升高出现了正常的红移现象,但是红移程度并不 明显(只有 3.8mev)。但是 65K 的峰位较 50K 时却发生了蓝移(约 1.1mev),接 着 80K 的温度点几乎与 65K 的点持平,然后曲线又回归到正常的红移。对于 500 ℃ 的样品从 10K 一直到 80K,样品的峰位也呈现随着温度的升高一直发生红移现象; 但是红移的幅度变得异常的大:35K 到 80K 峰位红移了将近 16mev。伴随着进一 步升温,同样出现了蓝移的趋势。100K 比 80K 蓝移了 3.1mev、120K 比 100k 又 发生了 7.4mev 的蓝移。这种蓝移现象很好地证明了量子阱发生了相分离现象。 [147]



图 3-16 样品 465℃和 500℃ PL 峰位随温度的变化曲线



图 3-17 样品 465℃和 500℃ PL 半高宽随温度的变化曲线

虽然在 465℃的样品中也观察到了通常由于相分离导致的峰位蓝移的现象。 但是和 500℃的样品相比: 首先出现蓝移的热激活温度(50K)比 500℃(80K) 的低得多,这说明 465℃的样品中材料的均匀性要比 500℃样品高很多。因为如 果相分离效应越剧烈,高 In 区和低 In 区组分差异将越大,这将导致位于能量较 低的高 In 区的载流子通过热激发转移到能量较高的低 In 区时需要克服更大的能 量差,从而需要更高的热激活温度。其次,465℃发生蓝移时,变化的趋势非常 的不明显,观察到的蓝移量只有约 1.1mev(基本在测试系统的误差范围内)比 500℃(蓝移量不小于 10.5mev)小了一个数量级。这从另一个方面又证明了 465℃ 样品的 In 组分的均匀性是非常高的,相分离的作用非常弱。所以结合以上这两 点,相比于 500℃的样品,465℃样品的相分离得到了非常好地抑制和避免。

最后结合"峰位"和"半高宽"系统地对图 3-16 和 3-17 中所示两个样品各 自的变化规律分别进行一下讨论。对于 500℃的样品,由于 AlGaAs 的生长温度较 高,将引起阱内的 InGaAs 材料发生严重的相分离现象,导致 InGaAs 的组分非常 不均匀。由于组分的不均匀将使量子阱的半高宽明显展宽。所以从图 3-17 中发 现 500℃的样品半高宽要比 465℃的样品高了十几个 mev,这一结果和室温的结 论正好相反,但是恰恰呼应支持了之前的讨论。通过本文的实验测试结果分析来 看,在室温时 500℃的样品凭借较优异的势垒质量获得了较好的界面质量。虽然 其量子阱已经发生了相分离现象,但还是表现为比 465℃样品更低的半高宽。然 而在低温时,由于严重的相分离导致组分的不均匀,使其半高宽明显地大于组分 高度均匀的 465℃的样品。这说明虽然量子阱界面的粗糙度和材料的不均匀性都 将导致量子阱发光的展宽,但对于本文的样品来说,在室温条件下半高宽主要由 量子阱界面的粗糙度决定;而到了低温时由于载流子的热运动受到大大地抑制, 由于界面不平整导致的阱宽的起伏最后反映到能级的起伏也随之被大大缩小,所 以在低温时材料本身的不均匀性对量子阱半高宽的影响将成为主导因素。

现在以 500℃样品为例,阐述一下相分离效应导致的峰位以及半高宽随温度 的典型"S"型曲线变化规律。^[148-150]对于 500℃样品,刚开始升温时(第一阶: 35K-80K),量子阱的峰位和半高宽随着升温迅速的增大;这一阶段可以解释为: 随着样品的温度逐渐升高,载流子的热运动将大大增强,这将导致处于高能级(低 In 区)的载流子更多得转移到低能级(高 In 区)进行复合发光。这一过程将导 致量子阱在宏观上发生波长迅速红移和半高宽的展宽。随着温度继续升高(第二 阶段: 80K-120K),处于低能级(高 In 区)的载流子可能受到热激发,越过高能 级的势垒,又跳回到高能级(低 In 区)进行复合发光,从而反过来将导致峰位 的蓝移(120K 比 80K 蓝移了 10.5mev)以及半高宽的降低(120K 比 100k 降低了 11mev)。这一过程一般在一定的温度范围内就进行完毕,最后又会回归到正常 的红移轨迹上,这是由于温度升高将导致材料的带隙减小所造成的。由于 500℃ 样品在 120K 以上没有对应的测试数据,所以没办法看到接下来的红移变化阶段。

然而对于 465℃的样品,由于相分离效应非常微弱,所以勉强能看到很微弱 的峰位随温度变化的"S"型曲线,但是该样品的半高宽曲线并没有表现出任何 有关"S"型的特征。从图 3-17 中发现,465℃样品的半高宽只是单纯地随温度 的升高一直线性增加;且 65K 以后增加的趋势明显地变大。我们将其归因于:随 着温度的升高,电子的热运动开始增强,这将放大量子阱阱宽的物理起伏对量子 阱能级起伏的影响以及电子-声子相互作用开始加剧这都将导致半高宽的变大。

最后在研究图 3-18(不同功率下 500℃样品峰位随温度的变化曲线)时发现 由相分离导致的峰位蓝移现象随着激发功率的增加有一定的规律可循。接下来将 按照两个阶段进行讨论:首先是低温到 80K,在这一阶段,不管是在什么样的激 发功率下,样品的峰位随着温度的升高都迅速红移,但是对于同一温度点在低温

端时,不同功率下测试获得的峰值基本能重合(如 35K,50K)。但是随着温度的 升高,变功率将产生明显的峰位移动(如 65K,80K)。尤其是 80K 时,随着激发 功率变大,样品出现了非常明显的蓝移现象(25mw 下的峰位比 5mw 下的值蓝 移了接近 5mev)。这一过程可以解释为:随着温度的升高,首先非辐射复合将得 到一定的增强,这将消耗一部分的载流子;其次,根据之前的讨论在这一阶段



图 3-18 不同激发功率下,500℃样品 PL 峰位随温度的变化曲线

温度升高将加速载流子从能级较高的低 In 区输运至能级较低的高 In 区,结合这两点都将造成低 In 区的载流子填充程度降低。这将使得在较低激发功率时,量子阱的发光都集中在高 In 区的发光,功率的增加能强烈提高低 In 区载流子的填充水平,所以表现为明显的发光蓝移现象。然后是第二阶段,从 80K 开始随着温度的升高,载流子将通过热激活从高 In 区跳回到低 In 区,峰位开始进入蓝移阶段。我们发现:在 10mw 时 120K 比 80K 蓝移了 10mev;而对于 25mw 这一值降低到了约 70%,这说明随着激发功率的增强,造成载流子在低 In 区的填充一直处于一个较高的水平,从而削弱了由于热激发导致的载流子从高 In 区注入到低 In 区的这一过程导致的波长蓝移效应。而且到了 120K 时,不管是在什么样的激发功率下,样品的峰位基本重合不变。这是因为这时已经有大量的载流子源源不断回流到了高能级的低 In 区,这时即使在低功率激发下,量子阱的发光也基本

由低 In 区主导。但是对于 465℃的样品,在所有的温度点其峰位基本不受激发功率的影响(如图 3-19 所示),这再一次证明该样品具有很优异的材料均匀性。



图 3-19 不同激发功率下,465℃样品 PL 峰位随温度的变化曲线

3.3 XRD 的测试结果与分析

以上两小节都是围绕 PL 手段对量子阱材料的发光特性进行了非常详细的论述,通过这些的论述让我们基本掌握了不同的 AlGaAs 生长温度对量子阱光学性质的影响规律。本节将从 XRD 的测试出发来讨论一下 AlGaAs 生长温度对量子阱 结构和材料质量的影响。

首先,本文对这批样品进行了(004)面的 w-2theta 扫描。扫描条件为:以 GaAs 衬底峰为中心,左右 4 度对称扫描,步长精度为 0.002 度,积分时间为 0.3 秒,探测器前狭缝为最窄狭缝(0.055mm),X 光源前的狭缝同样固定在最窄的 条件(1/32 度)。最终每个样品都可以获得类似图 3-20 所示的测试结果,即可以 观察到由于多周期的量子阱结构产生的多级的卫星峰。接着本文统计了每个样品 的卫星峰的个数。统计结果如表 3-1 所示,统计方法为只将强度大于 10 counts 的卫星峰计入。



图 3-20 425℃样品 XRD (004) w-2theta 扫描

样品	425 ℃	465 ℃	500 ℃	545 ℃	580 ℃
衬底峰左边	22	24	26	27	26
衬底峰右边	3	3	4	7	8

表 3-1 所有样品(004) 面卫星峰个数统计结果(X-Ray Slit:1/32 Degree)

接着,本文对这几个样品的(004)面-1级卫星峰进行了w的摇摆曲线测试。 测试方法为:扫描范围为 0.2度,步长精度为 0.001度,积分时间 0.3 秒,光源 和探测器前的狭缝都选择最小的限度。图 3-21 是这五个样品对应的w 摇摆曲线 的半高宽。从图中可以看出,随着 AlGaAs 生长温度的升高,量子阱(004)面-1 级卫星峰的半高宽呈不断下降趋势,这说明温度的提高确实在一定程度上改善了 量子阱的界面平整度,使得样品在量子阱生长方向(001)上能保持更好的周期 性。这也佐证了本文之前在讨论室温 PL 时对图 3-4 中量子阱发光半高宽随 AlGaAs 生长温度的变化规律的解释。

虽然最高的 580℃样品比最低的 425℃样品,半高宽低了 13.5 角秒。从整体 上看确实可以观察到升温能降低半高宽,但是有些样品间的变化非常微小,如 580℃样品与 545℃样品只有 1.3 个角秒; 545℃的样品比 500℃的样品相差也仅仅 为 5.3 个角秒,非常接近设备测试误差范围。这样就很难有信服力地去做具体的 比较。分析原因可能因为本文的测试条件中 x 光源的狭缝太窄,导致激发采样的 物理区域十分狭窄,从而在一定程度上丢失了材料在横向不均匀性对半高宽的展 宽和贡献。于是我们将狭缝从 1/32 度调整为 1/4 度,其他条件都同上,重新进 行了数据的测试。



图 3-21 五个样品(004)面-1级卫星的半高宽(X-Ray Slit:1/32 Degree)

测试结果如图 3-22 所示,从测试结果来看,整体的变化规律并没有出现大的变化,但是这次使得样品之间存在着比较明显的差异。如:580℃的样品比 545℃ 低了 14.3 角秒(原来只有 1.3 角秒)。最大的变化出现在 500℃和 545℃,它们之间相差了 31.9 角秒。

另外两次测试横向比较来看,低温 425℃的样品从原来测试(光源狭缝为 1/32 度)的 40.8 角秒升至为本次(光源狭缝为 1/4 度)的 99.72 角秒,展宽到将近 244%;而对于高温 580℃的样品从原来的 27.29 角秒变到现在的 36.72 角秒,展 宽到 135%。这是因为 580℃的样品由于高温增强了 AI 原子的迁移,使得材料在 面内的平整度和均匀性得到了很好的保证,所以增大横向测试面积,带来的展宽 较小。而 425℃的样品正好形成鲜明的对比,低温导致材料的平整度和均匀性遭 到了严重的破坏,面内横向材料的不均性将导致半高宽严重地展宽。这从另一个 角度支持了本文之前的判断:通过高温生长 AlGaAs,材料更容易长平、长均匀, 于是也就能更容易获得高质量的量子阱界面。



图 3-22 五个样品(004) 面-1 级卫星的半高宽(X-Ray Slit:1/4 Degree)

在 1/4 度的测试条件下,同样对所有样品的卫星峰个数进行了统计,统计结果见表 3-2。从卫星峰数目的结果来看,两种测试条件并不存在明显的区别。

样品	425 ℃	465℃	500℃	545℃	580 °C
衬底峰左边	23	25	27	26	27
衬底峰右边	3	3	4	7	7

表 3-2 所有样品(004)面卫星峰个数统计结果(X-Ray Slit:1/4 Degree)

然而无论是从表 3-1 还是表 3-2,本文发现所有样品的卫星峰呈非常严重的 不对称分布。GaAs 衬底峰左面可以获得负二十几级的卫星峰;而在右面最多也 只观察到正 8 级。这种强烈的不平衡可能是由于 InGaAs 势阱处于一个很高的应 变状态。但不管对于哪侧的卫星峰,还是能归纳出这样的一个趋势: AlGaAs 生 长温度的升高将在一定程度上有利于样品获得更多级数的卫星峰,这一结果也和 之前的结论很吻合。但是衬底峰右侧的卫星峰数目表现为具有更强的温度敏感性, 从 425℃样品的 3 个到 580℃样品的 8 (7) 个,增加了将近有两倍。对此的解释 可能为:除了之前论述的那样升温将带来的量子阱在生长方向上周期性质量的提 高外。根据上两节的讨论,升温同时将引起量子阱的应力释放,这一过程将可能 缓解卫星峰分布的不对称程度。

以上是针对(004)对称面的测试讨论,为了进一步地分析和讨论量子阱结构性质,本文对所有的样品进行了(115)非对称面的扫描。但是,在刚开始测试时遇见了一个问题:按一般常规的测试方法,例如我们将 425℃样品以 GaAs 衬底的(115)面的布拉格条件去优化光路;优化完之后,按扫(004)面的思路进行 w-2theta 的扫描,最后测试结果如图 3-23 所示,我们没有发现任何卫星峰的迹象。于是本文接着又对剩余所有的样品进行了相应的测试,测试结果都是观察不到任何的卫星峰。



图 3-23 425℃样品 XRD (115) w-2theta 扫描

针对这样一个结果,分析原因:可能是由于势阱在生长过程中处于一个较高的应变,导致面内(100)和(010)方向和生长方向(001)的晶格常数不一致, 使得阱区的 InGaAs 薄膜材料晶体结构不再是体材料时标准的立方相结构。但是 从倒易空间来看,对于 GaAs 衬底以及沿其(001)方向外延的应变 InGaAs 材料, 它们各自(004)的倒易矢量之间不存在着角度差,只存在一定的长度区别,即两种材料的001面是互相平行的只是各自的面间距不一样。所以在进行(004)面的扫描时,以GaAs衬底的(004)面的布拉格条件优化确定衍射矢量后,然后采用w-2theta的扫描模式就能自然获得量子阱的衍射信息。但是对于非对称的(115)面,量子阱和GaAs衬底之间不仅面间距不同而且面的晶向也不同,这时如果还是先按照衬底的(115)面去优化衍射矢量,再采用w-2theta的扫描方式就可能会出现上面遇到的问题。因为这种线扫描模式是衍射矢量的方向固定不变,仅改变矢量的长短来采集信息。显然对于非对称面的扫描将不再适用。

基于以上这些分析,本文希望找到一种扫描模式,能同时实现衍射矢量的方向和大小的变化,看是否能获得类似(004)面具有多级卫星峰的结果。最终我们选取的是w和2theta双轴联动扫描,具体实现的过程为w移动一个步进,2theta做一个连续谱的扫描;然后 w 再到下一个位置,2theta 再是一个全谱扫描。最后的测试结果如图 3-24 所示,这种扫描模式对应的结果就是以 w 为纵坐标,2theta 为横坐标的一个面的 mapping 谱,而不是之前的一个线谱。从图中可以清晰地看出在衬底峰的左下角出现了卫星峰。鉴于之前(004)的测试工作,(115)面所有的测试都是将光源狭缝锁定在了 1/4 度条件下完成的。



图 3-24 w/2theta 双轴联动 mapping 扫描结果

同样还是按照上面(004)面分析时的做法,首先对(115)面的卫星峰的个数(如表 3-3 所示)进行了统计。从(115)面的测试结果来看,所有样品衬底 右面的正级卫星峰个数都为零;左面出现的负级卫星峰个数大概在18到19之间, 但不像004面,这次看不出卫星峰个数和温度的明显依赖关系。

样品	425 ℃	465 ℃	500 ℃	545 ℃	580℃
衬底峰左边	18	19	18	18	19
衬底峰右边	0	0	0	0	0

表 3-3 所有样品(115)面卫星峰个数统计结果(X-Ray Slit:1/4 Degree)

接着本文同样对(115)面-1级卫星峰进行了w的摇摆曲线扫描,具体操作如下: 首先我们对每个样品分别进行了w和 2theta的联动mapping 扫描之后会获得类似图 3-24 一样的结果,然后对应再在图中读取出现-1级卫星峰位置对应的(w, 2theta)值(如图中红色"十字"标记位置)。接着在这附近进行衍射矢量的优化,最后进行w的摇摆曲线的测试,测试时的参数完全同上。最后各个样品(115)面-1级卫星峰摇摆曲线的半高宽如图 3-25 所示。



图 3-25 五个样品(115)面-1级卫星的半高宽(X-Ray Slit:1/4 Degree)

从图 3-25 中发现,(115)面-1 级卫星峰的半高宽并没有像(004)面那样简 单地随温度的升高而单纯地降低,它表现出了更加复杂和丰富的温度关系。首先, 原本 004 面半高宽最低的两个点 580℃(004 面: 36.72 角秒)和 545℃(004 面: 51.12 角秒)却变成了半高宽最高的两个点:分别达到了 260.36 角秒和 267.08 角秒。相反之前最高的两个点 425℃和 465℃的两个样品具有最小的半高宽值。 造成这一剧烈反差的原因可能为:由于(004)面的半高宽展宽主要由 001 方向 上的位错和晶格畸变贡献;而对于面内的晶格畸变、扭曲以及界面的缺陷并不敏 感。但是对于(115)面时,能同时反应包括生长方向以及面内的各种缺陷和晶 格畸变。所以我们推断:升温生长 AlGaAs 势全时会引起量子阱弛豫,这一过程 将引起晶格形变扭转或产生位错;但是这部分缺陷对量子阱在平行生长方向上的 周期性并没产生严重的影响,所以 004 面扫描对其不敏感。然而在非对称面(115) 面扫描时,它们将被直接地反应到半高宽的展宽。因此 115 面的测试结果使我们 能更好地理解 3.1 节中图 3-2 所示的室温 PL测试时这两个高温样品发光迅速淬灭 的结果,同时也很好地支持了当时对此的论述一"升温引起了量子阱应力的严重 释放而这一过程将产生大量的缺陷"。

接着对图 3-25 做一下整体的总结:根据之前的分析,425℃和 465℃两个样 品凭借低温成功地抑制了量子阱的弛豫,所以具有较小的半高宽。该阶段对应图 中"Ⅰ"所示区域,该区域内量子阱的弛豫现象很弱,故表现为较低的(115) 面半高宽。到了 500℃时量子阱开始弛豫,表现为半高宽的增加;当温度继续升 高到 545℃量子阱的弛豫程度进一步增强,而且伴随着将产生大量的的位错、缺 陷,所以这一过程表现为半高宽极具地增加,这一阶段如图中"Ⅱ"所示。但是 当 545℃继续升到 580℃,半高宽的变化又变得很小,这可以做这样的理解:在 545℃时,量子阱的弛豫已经充分进行了,所以继续升温带来的并最终能反映到 (115)方向上半高宽的影响可能已经很有限,这一阶段对应于图中"Ⅲ"所示 区域。

综上所述,通过 XRD 的测试和分析使我们从结晶学上认识了不同 AlGaAs 生长温度对量子阱产生影响的过程和规律。

3.5 本章小结

本章是关于 AlGaAs 势垒生长温度对量子阱的影响研究,通过相关工作的开展主要获得了以下几点结论:

AlGaAs 势垒的生长温度强烈地决定着量子阱的发光特性,升温将导致处于 高应变的量子阱发生弛豫,我们在 465℃、500℃、545℃三个样品上分别观察到 了弛豫过程处于的三个不同的阶段:

465℃时,这时势垒对势阱的影响很小,故量子阱材料具有较好的均匀性和 材料质量。

500℃时,量子阱已经开始通过相分离产生高 In 的局域态来释放应力,但这一过程并没产生大量的缺陷,量子阱仍保持很好的晶体质量和发光特性,属于弹性弛豫过程。

545℃时,量子阱将发生塑性弛豫,这一过程将引入大量的缺陷来释放应力, 严重破坏了量子阱的材料和结构质量,伴随该过程量子阱的发光会迅速消失。

为了避免高温生长 AlGaAs 对 InGaAs 量子阱的破坏, AlGaAs 的生长温度需"冻结"在较低的温度制备(465℃-500℃)。

第4章 InGaAs 势阱层的生长温度研究

4.0 引言

通过前一章的讨论,使我们基本已经掌握了当选择不同的 AlGaAs 生长温度 后,将会给量子阱带来什么样的影响。本章将从 InGaAs 生长温度出发,讨论一 下 InGaAs 生长温度对量子阱的影响规律。对于 InGaAs 材料来说,由于材料自身 的热稳定性差,再加上本实验中需用到 35%的 In 组分(垒阱之间的晶格失配度 达 2.5%)将引入很大的应变。因此生长温度必将强烈地影响:包括 In 原子耦合 并入效率,In 的偏析,材料应力弛豫等因素。^[143,151-156]而这些因素决定了 InGaAs 材料中组分、均匀性的控制以及优异的材料质量和发光特性能的实现。对此,本 文进行了相关实验的设计和研究

根据上章研究 AlGaAs 温度的思路,为了研究不同 InGaAs 温度对量子阱的影响,我们将 AlGaAs 的温度固定,分别选取了三个温度点分别为 425℃、490℃、525℃来生长 InGaAs 量子阱,从而制备了三个不同的样品。如图 4-1 所示,样品的具体的结构设计完全同上(见图 3-1),根据之前对 AlGaAs 温度相关的研究工作,我们已经清楚地认识到,当 AlGaAs 的温度太高时,量子阱就会发生严重的



图 4-1 三个不同 InGaAs 生长温度样品的制备工艺

弛豫,造成量子阱的极大破坏(甚至直接导致量子阱发光的消失);而将温度放得太低时,又会导致势垒本身材料和量子阱界面质量的恶化,这也将影响量子阱的发光特性如:光生载流子从垒区向阱区的注入效率以及量子阱发光的展宽等。为了尽量减小势垒在本章研究 InGaAs 温度时的一些寄生影响,最后本文决定将所有样品的 AlGaAs 生长温度选定在 500℃。另外在实际生长不同样品时,凡是涉及到垒阱之间的变温,还是采用 3℃/S 的速率。以上所有提及的 InGaAs 生长温度值也同样按照之前的方法换算获得。接下来将从 PL 和 XRD 两大方面对这批样品做详细的分析和讨论。

4.1 室温 PL 的测试结果和分析

首先,本文对这三个样品进行了室温 PL 的测试,所用的测试设备和条件完 全同上。为了方便研究,本文将获得的各样品光谱图进行了相关数据的分析,分 别绘制了量子阱发光的积分强度,半高宽以及峰位随 InGaAs 生长温度的变化曲 线。考虑到上一章中,AlGaAs 温度为 500℃的样品(与本批实验所用的 AlGaAs 温度一致),当时对应的 InGaAs 生长温度为 465℃,正好不同于本批次的任何一 个温度点)所以也归入本章中进行对比和讨论。故以下实际所有的讨论对比将围 绕四个样品展开,它们分别对应 InGaAs 温度为 425℃、465℃、490℃以及 525℃。

图 4-2 是四个样品发光积分强度随 InGaAs 生长温度的变化曲线; 图 4-3 是量 子阱发光的峰位以及半高宽随温度的变化曲线。我们发现量子阱的生长温度同样 强烈地制约着量子阱发光性质。首先和 AlGaAs 的研究结果类似,量子阱的峰位 随着 InGaAs 生长温度的升高而发生蓝移现象,如图 4-3 所示: 425℃到 465℃蓝 移了约 2.4mev; 当温度从 465℃升高至 490℃时,蓝移量达到了 13 个 mev,这说 明在 465℃以下,由于温度较低, In 的偏析效应比较弱,但是从 465℃开始,随 着温度的升高 In 的偏析效应迅速增强,由此导致的峰位移动也随之变得很明显。 接着当温度从 490℃继续升高至 525℃时,除了 In 偏析效应继续增强外,525℃条 件下还可能导致 In 的并入效率开始降低;因此在这两方面的共同作用下 525℃的 样品比 490℃的样品蓝移了 34.6mev。

另一方面,量子阱的半高宽随温度的变化趋势与以上讨论的峰位变化规律十分相似。如图 4-3 所示,425℃到 465℃半高宽基本没有明显的变化。



图 4-2 四个不同 InGaAs 温度样品的发光强度



图 4-3 四个不同 InGaAs 温度样品的发光峰位以及半高宽

但是 490℃比 465℃以及 525℃比 490℃半高宽分别展宽了 8.6mev 和 16mev。这可以解释为升温将加剧 In 的偏析和相分离,从而引起 InGaAs 的组分不均匀,于是造成了半高宽的展宽(这一部分讨论和解释在稍后的变温 PL 测试中将做更具体的分析)。

从图 4-2 量子阱的发光特性来看,量子阱的发光随着本身的生长温度的升高 基本保持不断增强的趋势,这也可以很好地被接受:一般来说在一定的温度范围 内,高温获得材料的晶体质量要优于低温。因为低温会引起 III 族原子的迁移不 够或是 As 的并入增加,从而会增加材料内的点缺陷浓度(包括 III 族空位,As 原子的替位等)。

其中 525℃的样品明显优于另外三个样品的发光,我们认为除了高温能改善材料的结晶质量外,正如之前讨论该点峰位蓝移时的推断,在这一温度下 In 原 子的有效并入量可能有所降低,导致材料的 In 组分有所下降,这将使得在实际 外延 InGaAs 时需要克服的应力变小,因此能容易实现更好的材料质量。

4.2 变温 PL 的测试结果和分析

通过以上针对室温 PL 的讨论,我们初步地认识到:在一定范围内, InGaAs 的生长温度越高量子阱的晶体质量越好,表现为更好的发光特性。但是随着温度 的升高,将引起 In 的偏析等问题,导致量子阱材料的 In 组分变化,最终反映到 发光发生蓝移、半高宽展宽等现象。本节将从变温 PL 出发开展相关论述,从这 一部分的讨论中将给出上节在解释室温 PL 结果时所提出的某些解释和推断的直 接证据。

由于 465℃样品之前已经做过变温 PL 的测试,于是本文对其余三个样品进行 了同一批次的变温 PL 表征。由于本批次中包含的两个高温生长 InGaAs 的样品具 有更好的发光特性,所以变温测试时高温的测试截止点延伸至了 140K。低温还 是从 10K 出发,其余条件完全同上。

经过相应数据的整理后,图 4-4 是这四个样品在 10mw 的激发条件下归一化 后发光积分强度随温度的变化曲线。首先,与之前室温 PL 的结论一致,对于生 长温度最低的 425℃样品,发光强度从 10K 开始,随着温度的升高强度迅速变小; 50K 时发光强度就已经衰减到了一半以下; 80k 时发光已经基本消失。但是高温 的三个样品在低温阶段都出现了明显的拐点,即发光先增强然后再减小的过程, 对于这一现象的解释可以在上一章中找到。因此 InGaAs 量子阱的光学性能随着 生长温度的提高明显得到增强。下面再详细地分析一下较高温度的三个样品的区 别:
首先生长温度越高的样品,曲线的拐点越靠高温端:465℃样品的拐点在20K, 465℃样品在35K而490℃的样品拐点出现在50K。另外465℃样品从35K开始, 发光就随温度的升高开始迅速下降;但与425℃相比,在50K时发光降幅还是小 于一半,但在80K时发光强度也已经非常接近425℃的样品;然而490℃的样品 在80K时光强还有接近一半的水平,且在50K时发光才开始有明显的下降趋势。 至于最高的525℃样品,过了65K后才发生强度衰减,100K时才降到一半,直到 140K时光强才消失。通过以上这些鲜明的对比,可以充分相信生长温度升高将 大大提高量子阱的材料质量,从而迅速减小材料中的非辐射复合中心的浓度,改 善了样品发光的温度特性。



图 4-4 四个样品在 10mw 的激发条件下

归一化后发光积分强度随温度的变化曲线

类似的实验证据还在图 4-5、4-6、4-7 中分析三个样品各自变功率的发光温 度特性时发现:425℃的样品(见图 4-5)无论是在什么样的激发功率下,从 10K 起,量子阱的发光就随着温度的增加都一律呈迅速衰减趋势,到了 80K 时,激发 功率的增加几乎看不到发光强度相应的增加;不像低温时,发光强度随激发功率 的增加基本上按比例的上升。这是由于在低温时,被激活的非辐射复合中心浓度 很有限,与受激产生的光生载流子的数目相比,可以忽略。所以光生载流子基本 都以辐射复合退激回到价带。但是随着温度的升高,非辐射复合中心被不断激活,导致浓度急剧增加,所以这时绝大部分的光生载流子都被非辐射中心消耗掉,此时激发功率的增加并不能表现为对应的发光强度的增加。



图 4-5 不同功率下,425℃样品发光强度随温度的变化曲线



图 4-6 不同功率下,490℃样品发光强度随温度的变化曲线 而对于 490℃的样品(见图 4-6),在 80K 时,发光强度仍然对激发功率保持

一定成比例的敏感度,120K时才发现明显的发光强度不随激发功率变化而变化的现象。这说明了490℃样品在相同的温度下,非辐射复合中心浓度远远小于425℃的样品。至于525℃样品(见图4-7),80K时样品发光才开始出现明显的衰减,而且直到140K才出现类似发光钉扎的现象,这比490℃的样品整整提高了20K。



图 4-7 不同功率下,525℃样品发光强度随温度的变化曲线

综上所述,在生长量子阱的时候,如果将生长温度提高,可以有效的提高量 子阱的发光特性。除此之外,升温还将带来什么样的影响。接下来,本文将从半 高宽,峰位等光谱特征展开相应的讨论。

通过图 4-8 (a)、(b)、(c)、(d)四幅图对比,可以很容易地发现随着量子 阱的生长温度的升高,量子阱的半高宽呈一直上升趋势。图 4-8 (e)的结果表明 最高的 525℃样品比最低的 425℃样品量子阱的半高宽展宽达 29.8mev。这一展宽 量已经远高于 425℃本身的半高宽 (21.7mev)的水平。分析原因:伴随温度的 升高将会加剧 InGaAs 量子阱在生长时的偏析、弛豫等效应,从而会引起材料出 现相分离。相分离将导致在材料中产生高 In 组分的局域态,与之对应就是某些 区域呈低 In 组分。最终将引起材料的不均匀分布,导致材料发光的迅速展宽。 这一结论与之前的室温 PL 结果相符。然而从图 4-8 (f)中发现高温生长的样品 的发光波长能量比低温生长的样品还要小,这与室温的测试结果 (见图 4-3)正



图 4-8 四个样品在相同条件下(10K/10mw)的量子阱的光谱测试结果:其中(a)、(b)、(c)、(d)分别对应的是 425℃、465℃、490℃、525℃各自量子阱的发光峰;(e)为四个样品的半高宽、(f)为四个样品的峰值波长位置。

好完全相反。

基于这一实验结果,经过仔细比较这四个样品发光峰峰形随温度的演变过程 后,本文总结出如下规律:首先,对于最低温度 425℃的样品,该样品不仅具有 最窄的发光,半高宽仅有 21.7mev。而且通过高斯拟合发现峰形呈非常对称的高 斯分布,拟合曲线和测试曲线吻合非常完美(见图 4-8 (a)),所以该样品相分离 程度非常低,材料具有非常高的均匀性。

然后温度升高到 465℃时(见图 4-8 (b)),量子阱的发光峰开始出现了不对称性,这说明这时的量子阱已经开始由于相分离产生了高 In 的局域态。这时将有一部分的光生载流子通过局域态进行复合发光,所以会导致量子阱发光峰在低能那一侧展宽。从具体的峰型推断:此时产生的局域态有限(相分离不是很剧烈),所以如图所示量子阱的发光还是基本集中在高能端,所以此时 465℃样品的峰值 波长比 425℃样品蓝移了将近 1.3mev(见图 4-8 (f));而且此时的低 In 区和高 In 区组分的相差也不是特别的明显。

接着到了 490℃的样品,相分离将进一步加剧。如图 4-8(c)所示,和 465℃ 样品相比,可以明显发现低能端的发光比例迅速增加,这不仅极大程度上改善了 量子阱的不对称性,而且使得量子阱的峰位红移了约 2mev,这也就解释了和室 温测试结果产生矛盾的原因。另一方面,由于相分离地加剧,除了导致局域态浓 度的增加外,而且局域态内的等效 ln 组分也会进一步增加,它们将共同导致量 子阱发光的迅速展宽。正如图 4-8(e)所示,与 465℃样品比,展宽约有近 7mev。

最后到了 525℃时,我们从图 4-8(d)中已经发现量子阱的发光已经由之前 的高能端发光主导,转变成了现在开始由高 ln 的局域态发光(低能端)占主导, 从而导致峰位在 490℃的基础上又红移了近 3.2mev,此时高能端(低 ln 区)的 贡献形成了在峰值波长右侧的一个小肩膀(如图中黑色箭头所指区域附近),由 于这时两者强度比例十分接近,因此这时的半高宽具有相当大的值(达到了 51.54mev)比 490℃又展宽了近 9mev。通过这一部分细致的讨论分析,使我们 基本上认识了升温过程影响量子阱的整个物理变化过程。

接下来本文将从这四个样品发光随温度的变化特性的比较上对上面的描述 做进一步的补充讨论,其中图 4-9 是这四个样品各自峰值波长位置随温度的变化

规律。

首先,对于温度变化造成的峰位移动在高温样品上表现出更大的幅度,如 425℃的样品从 10K 到 140K 的变温区间,波长移动量只有 21.7mev,而 525℃的 样品该值达到了 42.6mev,比 425℃样品增加了一倍。这说明 525℃样品内的 In 组分的不均匀度很高,使得低 In 区和高 In 的局域态之间的发光波长能量劈裂较 大,这将使得随测试温度变化引起的载流子重新分配时导致材料发光的移动就会 被显著放大。而对于理想均匀或是相分离程度很弱的样品,这一部分的影响可以 忽略。



图 4-9 10mw 条件下,四个样品发光峰位随温度的变化曲线

其次,我们还发现其中低温的三个样品,都可以观察到不同程度的拐点,其中:425℃样品出现在 50K(如图中黑色箭头所示)、465℃的样品出现在 80K(如 红色箭头所示)、490℃的样品出现在 120K(蓝色箭头所示),因此这三个样品拐 点出现的温度与生长温度呈正比,即生长温度越高,拐点出温度也越高,但是 525℃样品在本温度区间没有发现任何拐点。对于此现象的解释为:对于存在相 分离的 InGaAs 材料,量子阱发光随温度变化极易产生典型的"S"型变化规律。 ^[157]这是由于热激发导致载流子从高 In 的局域态中转移到低 In 区进行复合发光 (去局域化过程),在一定温度范围内宏观表现为波长随温度升高出现反常的蓝 移行为。所以这种去局域化过程需要克服局域态到低 In 区的能量差,能量差越 大,相应该效应激活温度就会越高。根据以上这几点可以推断出:425℃的样品 局域态与低 In 区的能量区别最小,这也就是说高 In 和低 In 的组分差别较小,所 以激活温度具有最小值 50K。另外该样品的蓝移量也同样非常小只有 0.5mev。这 些实验数据都有力地证明了该样品中的量子阱只存在非常弱的相分离现象。

相反随着生长温度的升高,相分离导致的局域化程度加深,进而大大扩大了 局域态和低 In 组分区的能量差,从而需要更高的温度才能进行去局域化的过程。 490℃的样品直到 120K 后才发生了微弱的去局域化痕迹。而 525℃样品在 10K 到 140K 这整个变温区间,波长随温度升高一直保持红移趋势,没有出现相应拐点。 所以该样品的去局域化温度应该在 140K 以上。

另外,一般来说,对应以上所观察到峰位的"S"型变化曲线应该可以找到 对应半高宽的"S"型曲线。^[158] 接着本文将对半高宽进行相关的讨论和分析。

图 4-10 是四个样品的半高宽随温度的变化曲线,从上到下依次对应的是 525℃、490℃、465℃和 425℃样品。初步看上去:四个样品的半高宽都确实存在 着拐点,但是经过研究后发现只有样品 465℃的变化规律和之前的峰位变化规律 才能对的上,其他样品都存在着很大的异常。

对于 465℃样品的半高宽结果论述可以在 3.2 节中找到,但为了便于和其他 样品的对比,这里先作一下简单的介绍。结合图 4-9 和 4-10,465℃峰位发生蓝 移的温度区间和半高宽减小的区间基本是吻合的,大概发生在 80K 到 120K。这 可以很自然地解释为升温导致的去局域化过程引起载流子从局域态(高 ln 区) 转向高能端的低 ln 区集中,在宏观上将会暂时表现出峰位的蓝移并伴随半高宽 的降低。

但是对于 525℃和 490℃这两个样品,从 10K 一开始半高宽就出现了不同程度的降低(见图 4-10 中,箭头 1 和 2 所示),且 525℃样品要比 490℃样品表现得更加明显。然而根据之前的结论,这两个样品要发生去局域化的温度起码要在 120K 以上,半高宽发生降低的温度比去局域化的温度提前了 100K 多,这是一个 非常反常的结果。

然而在 425℃样品身上却发现了完全颠倒的结果:如图 4-9 所示,该样品的

去局域化温度应该在 50K 附近;但是其半高宽的降低却发生在 80K 以后,半高宽 发生减小的温度点明显滞后于去局域化的温度点,而且在 80K 到 140K 这么大的 一个范围内都一直保持减小的趋势(如图 4-10 中箭头 3 所示)。

针对这两种截然不同的异常现象,接下来本文将作相应的解释并给出了直接 的实验证据。



图 4-10 四个样品发光峰的半高宽随温度的变化曲线(从上到下依次为 525℃样品、490℃样品、465℃样品以及 425℃样品)

首先是对高温的两个样品:以 525℃样品为例,我们认为正常由于去局域化造成的半高宽下降肯定是出现在 140K 以后,由于本次测试只到了 140K,故应该观察不到这一部分的结果。基于之前在第三章解释 465℃样品在去局域化发生前

(10K 到 80K) 区间内,量子阱峰位随温度的升高迅速红移的结果时,除了升温导致材料带隙固有的减小外,这一阶段红移的主导因素还有温度升高导致载流子热运动能力的增加,这将使得更多的载流子转移至局域态内发光(即局域化增强过程)。

正如图 4-11 所示,可以非常直观地从量子阱峰形演变上证实这一过程的进行:从刚开始 10K 时,发光主要集中在高能端形成发光的主峰,这时局域态发光的贡献很小(见图中红色箭头 1 所指附近),只是在主峰的左侧形成了一个缓降的坡。



图 4-11 465℃样品不同温度下(10K-80K)的发光峰形

接着随着温度的升高,局域态的发光强度不断往上抬;到了 80K 时,局域态

的发光(见图中黑色箭头 2 所指附近)已经开始超过了高能端的发光,此时的主峰已经开始偏向低能那一侧,而在主峰右侧形成了一个由高能端发光的肩膀(见图中蓝色箭头 3 所指附近)。所以在 10K-80K 这一过程,将导致发光峰不断迅速的红移(如图 4-9 所示)。

同时也能用这一过程去理解半高宽在该过程中不断展宽的现象。因为从刚开 始发光基本由高能端决定,到最后局域态发光和高能端发光比例基本接近时,整 体峰形的半高宽肯定将大大展宽。这就好比有两个不同峰位的发光峰叠加,当两 者强度比例十分悬殊时,整体的发光峰的半高宽近似由强度大的决定,当两者发 光强度很接近时,这时整体具有最大的半高宽一样。

但是对于 525℃的样品,却观察到了相反的过程。从 10K 到 80K,半高宽一 直处于不断减小的趋势(见图 4-10 中箭头 1 所示)。为了解释这个反常的结果, 我们通过对比图 4-8(d)和图 4-11 中 80K 的曲线,发现 525℃样品 10K 时 PL 的 峰形与 465℃样品在 80K 时的峰形十分类似,在该样品的主峰的右侧发现了一个 小肩膀(见图 4-8(d)中黑色箭头所指位置)。

于是我们同样对该样品从 10K 到 80K 变温过程中峰形的变化(如图 4-12 所示)进行了仔细地分析。

分析发现:由于该样品 InGaAs 的生长温度最高,产生的严重相分离使得在 材料内形成非常高的局域态密度。从 10K 一开始,局域态的发光强度就已经超过 了高能端的发光,材料的发光从一开始就已经由局域态发光主导。按照之前的描述:随着温度的升高,更多的载流子将会从低 In 区转移至局域态中进行发光, 从而使得高能端部分的发光继续不断减弱,局域态的发光不断增强。

如图 4-12 所示,正如推断地那样:10K 时候在发光峰右侧高能端向外拱起的小肩膀(见图 4-12 中的箭头(1)所指位置)随着温度的升高,逐渐的往下沉; 到了 80K 时已经变成了一个往里凹的斜坡(见图 4-12 中的箭头(2)所指位置), 同时清楚地观察到量子阱发光也随之不断地"瘦身"。这也就解释了造成 525℃ 样品一开始半高宽就开始下降的原因了。

最后本文将对 425℃样品半高宽的反常变化做一下简单的阐述。通过观察图 4-5,从 80K 开始,该样品量子阱的发光变得非常的弱;且增加激发功率时也观

察不到光强相应的增强,这说明这时样品内非辐射复合中心的浓度已经变得非常高,远大于光生载流子的数目,这使得本来在低温时光生载流子以一定比例分布 在局域态内和低 In 区中,且以辐射复合的形式参与量子阱的发光。然而到了 80K



图 4-12 525℃样品不同温度下(10K-80K)的发光峰形

以后,它们基本被非辐射复合中心"消耗掉了",剩下参与发光的载流子微乎其 微。这时已经不能用之前的荧光手段去表征实际载流子的分布和输运特性。如果 还是通过采集的发光信号去理解相关问题,就可能会出现类似如图 4-10 中箭头 3 所示 425℃样品半高宽的反常变化结果。

为了进一步证实这一推断,本文将本批次四个样品在变功率条件下半高宽随 温度的变化曲线分别做成了图 4-13 (a)、(b)、(c)和(d),它们依次对应 425℃、 465℃、490℃以及 525℃样品。对比四幅图:425℃的样品在 80K 之后,同样温度 下在不同功率激发时,半高宽的变化非常大,而且整体趋势杂乱无章。而其余高温的三个样品,在不同的功率下整体的变化趋势都是一致的,都是有章可依的。



图 4-13

(a): 425℃样品在不同功率下发光的半高宽随温度的变化曲线;
(b): 465℃样品在不同功率下发光的半高宽随温度的变化曲线;
(c): 490℃样品在不同功率下发光的半高宽随温度的变化曲线;
(d): 525℃样品在不同功率下发光的半高宽随温度的变化曲线

故用它们来反应客观物理事实,还是科学的!

4.3 XRD 的测试结果和分析

通过以上两节的论述,利用大量的荧光测试数据,我们已经比较具体的掌握 了: InGaAs 生长温度对量子阱的发光特性的具体影响规律。类似第三章的做法, 接下来本文将利用 XRD 手段对本批样品做一些简单的测试和评价。

本文分别进行了对称面(004)和非对称面(115)的 w-2theta 扫描;并对-1 级卫星峰做了摇摆曲线的评价。所有测试都是在光源狭缝为 1/4 度条件下完成,具体的操作方法和测试条件可参考第三章的介绍。

测试结果如下:表 4-1 为卫星峰个数的统计结果;图 4-14 为(004)面-1 级卫星峰 w 摇摆曲线的半高宽结果以及图 4-15 为(115)面-1 级卫星峰相应半高宽的测试结果。

结合图 4-14 和 4-15: InGaAs 在高温生长的两个样品 525℃和 490℃,无论是 从 004 面还是 115 面的测试结果来看,都具有较低的半高宽。这证明升温生长 InGaAs 使得量子阱的结构和重复性都得到了很好的提高。

样品	InGaAs-425	InGaAs-465	InGaAs-490	InGaAs-525
004/左侧	27	27	28	27
004/右侧	4	4	7	8
115/左侧	18	18	19	19
115/右侧	0	0	0	0

表 4-1 (004) / (115) 卫星峰个数统计情况

因此可以得出以下结论:对于量子阱来说,虽然升温生长将导致材料相分离的增强,这势必将引起-1级卫星峰的半高宽有一定的展宽。但是从测试结果来看,高温样品的半高宽反而比低温样品的半高宽还要低。因此本文认为:升温导致的这种组分的不均匀引起的晶格参数的不均匀性程度,最后反应到 XRD 中卫星峰的展宽可能并不是很明显。这一点在之前研究 AlGaAs 势垒温度时,也有类似的

结果发现:在第三章中,虽然通过 PL 的测试已经证实随着 AlGaAs 温度的升高, 量子阱出现了相分离;但如图 3-22 所示(004)-1 级卫星峰半高宽结果显示高温 的样品半高宽却更小。当时对应的解释是高温将改善 AlGaAs 材料的质量和平整 度,从而提高了量子阱界面和结构质量。



图 4-14 四个样品(004) 面-1 级卫星峰摇摆曲线半高宽结果



图 4-15 四个样品(115)面-1级卫星峰摇摆曲线半高宽结果 对于本部分的结果也可以做类似的理解:根据本章之前 PL 的测试结果分析,

也证明了当 InGaAs 温度升高将同样使得量子阱材料和结构质量都得到相应的改善,由于组分不均匀造成的展宽很弱(尤其是升温将使得量子阱材料释放了大量的应力时),所以半高宽最终出现了下降。

4.4 本章小结

通过本章对不同 InGaAs 生长温度对量子阱发光和材料质量的影响研究,本章得到的结论主要包括:

升温生长 InGaAs 可以显著提高量子阱的发光特性,整个升温过程中并未发 生类似之前变 AlGaAs 温度实验中观察到的塑性弛豫过程。

量子阱的发光峰位随着生长温度的升高一直保持蓝移。在本实验中造成蓝移的解释可分为两个阶段讨论:第一阶段温度低于 490℃,蓝移一般认为是由于 In 的偏析造成的;第二阶段温度高于 490℃,除了 In 的偏析加剧外还将引起 In 原子的耦合效率降低,共同导致了峰位迅速的蓝移。

InGaAs 量子阱随着生长温度的升高材料的相分离现象将不断加剧——

425℃时,量子阱内的相分离几乎没有,材料具有很好的均匀性。

490℃时,量子阱开始出现明显的相分离,量子阱发光峰呈不对称性。

525℃时,量子阱内将发生严重的相分离,高 In 的局域态密度急剧增加,导 致发光开始由局域态发光起主导。

综合考虑量子阱的发光强度及材料的均匀性, InGaAs 理想的生长温度区间 大概在 465℃-490℃。

第5章 低温 AlGaAs 盖层技术的验证及相关工艺参数的优化

5.0 引言

经过前两章的讨论,基本了解了生长温度在 AlGaAs/InGaAs 多量子阱材料体系的生长制备中的影响规律。利用这些相应的规律去寻找一种最优的生长工艺时,我们遇到了一个难题。就是文章一开始就提及的问题:长完 InGaAs 后如何去长 AlGaAs 势垒?

研究表明:如果升温长 AlGaAs,阱区内将产生大量的非辐射复合中心,量 子阱发光将迅速消失,这使得载流子的寿命大大降低。对于红外探测过程而言, 我们希望量子阱吸收光子后产生的光生载流子的寿命越长越好,以便抽取输运; 如果生长温度保持在低温,AlGaAs 的质量会迅速恶化,且这种恶化会随着周期 数的不断增加而不断积累放大。一般 10 个周期后,势垒层的表面已经变得起伏 不平,将严重影响后续结构的生长。但对于正式的量子阱红外探测器来说,为了 保证足够的信号吸收,吸收区往往需要 20 个以上的量子阱,这使得低温生长变 得异常困难。而且低温生长将导致 AlGaAs 材料的晶体质量严重打折,从而直接 降低 AlGaAs 材料的迁移率和载流子的寿命。因此低温生长 AlGaAs 也将严重影响 器件的探测效率。

5.1 低温 AlGaAs 盖层方法的提出

我们在之前对 InGaAs 生长温度研究工作中,注意到了一个很难理解的实验 结果。就是 425℃样品和 465℃样品的测试结果对比,无论是从发光的半高宽(见 图 4-8 (a)和(b))以及-1级卫星峰的半高宽(见图 4-14 和 4-15)对比来看, 425℃的样品和 465℃样品存在着剧烈的差异。但是这两个样品的生长工艺十分相 似:都是各自在长完 InGaAs 量子阱后,都需升温生长 AlGaAs 势垒,且势垒的生 长温度都在 500℃。根据第三章的结论,正如 465℃表现的那样,当 AlGaAs 的生 长温度升到 500℃时量子阱就会出现明显的弛豫以及相分离现象,将导致发光和 -1级卫星摇摆曲线的展宽。但是 InGaAs 温度为 425℃的样品却观察不到任何由于 升温带来的影响,这显然是不合理的。 经过反复对数据的确认和思考后,我们有了一个猜想:因为本文所有样品的制备,都是在生长完量子阱后采用无中断式边变温变生长势垒的工艺。所以对于 425℃的样品在长完 InGaAs 量子阱后到生长温度达到 465℃之前已经有一定厚度的 AlGaAs 沉积在量子阱表面。根据相应的升温速率以及势垒的生长速率估计这 一厚度大概在 1.8nm 左右。然后从 465℃开始,可以认为该样品将完全重复 465℃ 样品的生长过程。所以我们猜测造成这两个样品这么大区别的原因可能就在这里。

于是根据上面这一推论,本文提出了: 在低温生长完 InGaAs 量子阱后马上 在同一温度下低温沉积一层一定厚度的 AlGaAs 盖层来保护和维持量子阱的应变 和材料质量; 然后引入一个中断,待生长温度升高后再生长接下来的势垒。这样 就能解决温度矛盾,接着本文设计了相关实验并进行了初步的测试和相应的验证。

5.2 低温 AlGaAs 盖层方法的评价

如图 5-1 所示,我们设计了 Sample-1。生长过程如下:在 465℃下生长 InGaAs 量子阱,长完之后先在同样的温度下沉积 8nm 厚的 LT-AlGaAs,然后中断以 3℃/S 的速率迅速将温度升高至 580℃,接着生长剩余的 32nm 的 AlGaAs。其余的生长条件完全同之前所有样品的生长条件,然后对该样品进行了 PL 和 XRD 的测试。



图 5-1 引入 8nm 低温 AlGaAs 盖层的 Sample-1 结构



图 5-2 (a): 三个样品室温发光强度的测试结果; (b): 三个样品室温 PL 发光峰位以及 10K/5mw 条件下)量子阱发光半高宽的测试结果; (c): 三个样品(004)面和(115)面 多量子阱-1 级卫星峰摇摆曲线的半高宽结果





图 5-3 左一: 465℃AlGaAs 样品的 AFM 结果; 右一: Sample-1 的 AFM 结果

接着我们选取了第三章中两个变 AlGaAs 温度的样品:465℃和 580℃样品,然后连同新制备的 Sample-1 样品进行了多项测试结果的比较。 图 5-2 (a) 为这 三个样品室温发光强度的测试结果,可以发现:原本 580℃那个样品由于升温严 重破坏了量子阱,导致了发光的消失,但是对于 Sample-1 样品同样 AlGaAs 的生 长温度为 580℃,但是却表现出非常强的发光。这充分说明 8nm LT-GaAs 盖层在 后续升温过程中起到了一个很好量子阱的保护作用。且 Sample-1 相比低温生长的 465℃那个样品,发光也有相应的提升,这归因于后续的高温生长提高了势垒 层整体的晶体质量,使得有更多的载流子从垒区注入到阱区进行发光。

图 5-2(b)是三个样品室温 PL 发光峰位(见图中蓝色正方形)以及在 10K/5mw 条件下量子阱发光半高宽(见图中黑色五角星)的测试结果。从图中可以得出: Sample-1 室温的发光峰基本和完全低温生长的 465℃样品的峰位一致,并没有出 现 580℃样品那种剧烈的蓝移现象。同时从低温发光的半高宽也表明 Sample-1 和 低温 465℃的样品半高宽十分接近;与 580℃样品相比,升温引起的相分离导致 半高宽的展宽得到了成功的抑制,充分证明了 Sample-1 样品即使 AlGaAs 势垒的 生长温度升高到了 580℃,量子阱仍然没出现明显的相分离,该样品的 InGaAs 量子阱层还保持和全低温生长的样品一样的材料质量和特性。

图 5-2 (c) 是这三个样品 (004) 面和 (115) 面多量子阱-1 级卫星峰摇摆曲 线的半高宽结果。从图中首先发现,正如 580℃样品那样,Sample-1 凭借高温生 长使得 AlGaAs 势垒的晶体质量以及材料的平整度得到了大幅度的提升,从而大 大改善了量子阱界面的质量和重复性,至少我们可以认为量子阱的下界面的质量 可以有效地得到保障。因此与 465℃样品相比,(004)-1 级卫星峰的半高宽(如 图 5-2 (c) 中粉色圆球所示)明显出现了降低。而且从图 5-3 中 AFM 的测试结 果来看,Sample-1 的表面 (见图 5-3 右一) 起伏明显要比 465℃样品的表面 (见 图 5-3 左一) 小很多。

接着从(115)的结果(如图 5-2(c)中红色正方形所示)来看,根据前面的结论,由于 Sample-1 中引入的那层 8nm LT-AlGaAs 对量子阱起到了很好的保护和维持量子阱应变的功能,从而避免了如 580℃样品那样由于升温引起了量子阱的严重弛豫,并导致了 115 面半高宽的迅速展宽的后果。最终, Sample-1(115)面-1 级卫星峰半高宽的值只有 153.07 角秒,比 580℃样品下降了 107.29 角秒。

另外 Sample-1 比 465℃样品的半高宽相比也下降了 63.9 角秒。

综上所述,低温 AlGaAs 盖层技术得到了充分的验证。

5.3 相关工艺条件和参数的优化

通过上一节的论述,本文基本从原理上已经验证了通过引入 AlGaAs 低温盖 层,较好地实现了从低温生长 InGaAs 量子阱到实现高温生长 AlGaAs 势垒的成功 过渡,得到了大量基于材料结构上的测试结果的支持。在正式生长器件前,针对 这一技术方案,本文还进一步进行了一些材料生长上的优化工作。下面将选取其 中的几个方面做一下简单的介绍。

5.3.1 低温 AlGaAs 盖层厚度的优化

通过本章 5.1 节中的讨论,低温 AlGaAs 盖层的厚度将决定其对量子阱的保 护作用。一般来说,盖层越厚起到的保护作用将更加稳固,所以从保护 InGaAs 量子阱的角度出发,为了提高有效性,希望盖层的厚度越厚越好。但是对于整个 势垒层来说,更多比例的材料放在低温生长将大大影响材料的整体质量。从 QWIP 的工作原理来看,载流子在势垒中的迁移和寿命强烈地决定着器件最终的性能。 综合以上这两点我们希望采用一个比较临界的厚度,即在基本不丧失低温盖层对 底下量子阱的维持保护作用前提下,尽可能降低盖层的厚度。



图 5-4 含有不同厚度的低温 AlGaAs 盖层样品的 PL 峰位

于是在 sample-1 的基础上,分别选取了 10nm、 6nm、4nm、2nm 的厚度来 生长低温盖层,样品的结构和生长工艺完全重复 Sample-1。通过简单的室温 PL 对其进行了表征,如图 5-4 所示为样品量子阱峰位的结果(含之前的 sample-1)。 在 6nm 以上,量子阱的发光基本很稳定;4nm 的时候,峰位开始出现蓝移,蓝 移量大概有 5mev。对于本次试验最薄的 2nm 样品,峰位则出现明显的蓝移(约 15mev),但相较于第三章中 AlGaAs 为 580℃的样品所观察到的蓝移量还是小了 约 9mev。

根据以上的实验结果,本文决定在生长正式器件时采用 5nm 的低温盖层。

5.3.2 低温 AlGaAs 盖层生长的优化

考虑到采用这种低温盖层技术,量子阱的上界面始终是包含有低温 AlGaAs, 这一界面的平整度和质量还是会或多或少影响到最后器件的性能。为了尽可能地 降低它带来的负面影响,本文进行了相关的优化工作。





图 5-5 AlGaAs 生长时 RHEED 图样 (左一:优化前;右一:优化后)

我们知道低温生长 AlGaAs 的困难所在是 Al 原子活性较大,表面的迁徙能力 很弱。所以为了增强 Al 原子的迁移能力,通常的做法是提高生长温度来保证 Al 原子迁移从而实现高平整度的 AlGaAs 的外延,这种做法在 GaAs/AlGaAs 体系中 被广泛的应用。但是对于本课题,AlGaAs 的生长温度必须被锁定在很低的温度, 这将严重牺牲 Al 原子的迁移能力,从而很难获得高平整度的外延材料。

考虑到降低生长速率能在一定程度上给AI原子能提供更多的时间进行迁移,

从而也能提高材料外延的平整度;另外降低速率意味着束源的温度将相应降低,可以减少源炉释放杂质的速率,在某种意义上能提高材料的纯度;还有就是速率的降低可以减小设备机械误差(如快门的伸缩误差)带来的影响,尤其是在量子阱生长阶段,低速率生长时不同周期间量子阱的厚度的偏差将会大大降低。不过速率降低会导致杂质的并入效率增加,所以经过综合考虑杂质的并入以及后续整个完整器件的生长时间,我们将 AlGaAs 的生长速率由原来的 480nm/h 调整至320nm/h。

除此之外,在生长过程中通过降低砷压也可以在一定程度上提升 AI 原子的 迁移能力。于是我们在新选定的生长速率下(320nm/h),进行了大量的砷压优 化工作。最后通过 RHEED 实时观察,成功地在低温外延 AlGaAs 时获得了近 30 个完整的震荡周期。优化前后的 RHEED 图样对比如图 5-5 所示(左侧为优化前, 右侧为优化后),可以发现经过优化后 AlGaAs 的主线和再构线都得到了大幅度的 改善。通过计算,30 个周期对应的 AlGaAs 厚度已经超过了 5nm,这说明目前掌 握的生长工艺已经基本能实现在器件生长中所含的 5nm 低温 AlGaAs 的高平整外 延。

5.3.3 样品表面缺陷和颗粒密度的优化

本文在用金相显微镜观察样品的表面时,发现表面有很高密度的点状颗粒物,如图 5-6 中左图所示,且当提高放大倍数后,有一些体积更小的点状异物将出现 在视野中。

为了进一步表征这些"颗粒物"的形貌和来源,本文对样品进行了 SEM 的 扫描。扫描结果如图 5-7 所示:这些显微镜下的"异物"可以分成两类:一类是 生长后表面粘附的物质,如图中的 a 和 b 所示;另一类是发生在生长过程中形成 的缺陷,如图中 c 到 g 图所示。利用 XEDS 对 a 和 b 两种外来物进行了成分分析。 结果如图 5-8,从测试结果可以大概推断出:图 5-7.a 中的颗粒物应该为 GaAs 衬 底的晶屑,因为其主要的元素成分为 Ga 和 As 再加上在电镜照片下其衬度和外延 材料基本一致.然而图 5-7.b 中的应该是外来的粉尘颗粒,故其材料中检测出大量 的 Si、O、C 等元素,且在电镜下明显发亮,说明其导电性较差。类似这些在生 长完成后样品表面粘附的一些颗粒物,当外延片进行器件流片时,可以经过表面

的清理去除。

然而更多的发现是图 5-7 中 c 到 g 所示的伴随生长过程产生的缺陷,这类缺陷被统称为"oval defects"。^[159]它是 MBE 外延中非常容易出现的缺陷形式,对于它形成的原因解释包括:外延前以及外延过程中落在表面的杂质微粒^[160, 161]; Ga 炉喷出的 Ga 滴^[162];熔融态 Ga 源中的 Ga 的氧化物^[163]等。本文在现有的条件下进行了大量的优化尝试,包括 Ga 源去气^[164],Ga-tip 功率的调试^[164, 165],预处理温度和时间,脱膜过程调试、GaAs buffer 的优化、样品托的清洗处理等工作。最终优化后的表面如图 5-6 中右图所示。



图 5-6 样品表面金相显微镜测试结果(左一:优化前;右一:优化后)

5.4 最终器件的验证

基于以上所有的前期工作,本文最后生长了三个正式的 QWIP 器件样品: device-1、device-2和 device-3。其中 device-1、-2和-3的生长工艺分别如图 5-9 (a)、(b)以及(c)所示。这三个器件的具体结构完全一致,唯一的区别是: device-1的 AlGaAs 势垒的生长温度同 InGaAs 一致,都固定在 465℃(同第三章中 AlGaAs 温度为 465℃的样品); device-2的势垒采用边升温边生长的方式(同第三 章中 AlGaAs 温度为 580℃的样品); device-3则采用本章刚提出的 sample-1 的生 长方法,即先低温生长 5nm 的 AlGaAs 盖层,然后中断升温至 580℃再生长





图 5-7 样品表面缺陷和颗粒物的 SEM 测试结果



图 5-8 XEDS 分析: (a) 为图 5-7 (a) 中颗粒物的结果; (b) 为图 5-7 (b) 中颗 粒物的结果

剩余的 AlGaAs 势垒。

最后,本文对这三个样品刻蚀制作了约 200μm X 200μm 的测试台面,接着 在 77K/2V 的测试条件下进行了初步的红外光电流响应谱的测试,测试结果如图 5-10 所示。

首先,从峰值响应波长来看:由于 CO₂ 在 4.3μm 附近有较强的吸收,所以每 个样品的响应谱在 4.3μm 附近都有不同程度的下降痕迹(见图中粉色虚线的位 置)。device-1和 device-3峰值响应波长基本一致,且十分接近理论设计值 4.3μm。 这充分说明了 device-3 和全低温生长的 device-1 具有非常接近的量子阱性质,因 此证明对于 device-3 升温长垒时并没有对量子阱造成明显的破坏。而 device-2 的 峰值响应波长为 5.41μm,峰位的红移达到了近 1.3μm。对于 device-2 来说,由 于没有低温盖层保护,升温严重地改变了量子阱的性质。



(a) device-1



(b) device-2



(c) device-3

图 5-9 三个正式器件 (device-1/2/3) 的生长工艺



图 5-10 三个正式器件(device-1/2/3)的光电流测试结果

其次,从光响应强度来看: device-3 正是通过引入低温盖层,首先保护了量 子阱,保证提供足够的光生载流子,然后,通过后续高温生长,又提高了势垒的 晶体质量,实现了高抽取。最终凭借这两点,该器件表现出非常强的红外响应能 力。device-1 由于所有量子阱的势垒都在低温生长,虽然这样保证了量子阱具有 比较好的光吸收,但是产生的光生载流子需要在 AlGaAs 势垒层中输运,在外加 电场作用下最终抽取到外电路形成光信号;而低温大大降低了载流子的抽取效率 (外量子效率),所以光电流出现了明显的下降。对于 device-2 虽然具有高温生 长的势垒,可以保证抽取效率。但是从第三章分析中已经知道,该样品的量子阱 内由于弛豫产生了大量的位错和缺陷,这将大大降低光生载流子的寿命,最终的 结果同样是出现光电流的降低。

故通过以上器件测试结果有力地证明了低温 AlGaAs 盖层技术还是在一定程度上解决了 InGaAs/AlGaAs 多量子阱红外探测器在生长上的难题。

5.5 本章小结

本章提出了一种"低温 AlGaAs 盖层"技术,成功地解决了在生长 InGaAs/AlGaAs 多量子阱材料体系中存在的生长温度难题。

我们将 AlGaAs 势垒层拆成了两部分: 低温盖层部分和高温生长部分。通过

低温盖层对量子阱的保护,成功地将 AlGaAs 的生长温度提高到了高温区。最终通过温度窗口的过渡,分别实现了垒阱材料的高质量制备。通过各种测试包括 PL、XRD、AFM 以及最终的器件评价,全面论证了该方案的可行性。

结论

本文分别系统地研究了不同 AlGaAs 生长温度以及 InGaAs 生长温度对 InGaAs/AlGaAs 多量子阱结构的材料质量以及发光特性的影响。通过分析整理 PL 和 XRD 等测试数据,经过对相关的测试结果进行了深入的物理讨论后,比较完 整地给出了温度对量子阱材料质量的影响规律,为后续器件生长过程中提供了丰 富的参考依据。

除此之外,本文发展了一种"低温 AlGaAs 盖层技术"一在低温生长完 InGaAs 量子阱后,通过引入一层低温的 AlGaAs 薄层,然后再升温生长剩余的势垒。实 验表明:低温薄层可以有效地保护量子阱,起到了非常好的"热隔离"作用,而 后续高温生长又大大改善了势垒的材料质量。因此该技术巧妙地解决了生长过程 中垒阱材料生长温度的过渡难题,同时实现了垒阱材料高质量地制备。在此基础 上,本文针对该技术进行了相关工艺的进一步优化,包括:低温 AlGaAs 盖层厚 度、低温 AlGaAs 盖层外延窗口等。最终本文成功地制备出了具有更强响应、波 长高度精准(4.3µm)的 InGaAs/AlGaAs QWIP 原型器件。

参考文献

- [1] W. Herschel, "Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun. By William Herschel, LL. DFRS," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, pp. 284-292, 1800.
- [2] E. S. Barr, "Historical survey of the early development of the infrared spectral region," *American Journal of Physics,* vol. 28, pp. 42-54, 2005.
- [3] E.S. Barr, The infrared pioneers—III.Samuel Pierpont Langley, Infrared Phys.3 (1963) 195–206.
- [4] T. W. Case, "Notes on the change of resistance of certain substances in light," *Physical Review*, vol. 9, p. 305, 1917.
- [5] R. Cashman, "Film-type infrared photoconductors," *Proceedings of the IRE,* vol. 47, pp. 1471-1475, 1959.
- [6] A. Rogalski, J. Antoszewski, and L. Faraone, "Third-generation infrared photodetector arrays," *Journal of applied physics*, vol. 105, p. 091101, 2009.
- [7] P. Norton, "HgCdTe infrared detectors," *Optoelectronics review*, pp. 159-174, 2002.
- [8] M. Razeghi, "Current status and future trends of infrared detectors," Opto-electronics review, vol. 6, pp. 155-194, 1998.
- [9] A. Rogalski, "Quantum well photoconductors in infrared detector technology," *Journal of applied physics,* vol. 93, pp. 4355-4391, 2003.
- [10] A. Krier, *Mid-infrared semiconductor optoelectronics*: Springer, 2006.
- [11] M. Buchwitz, V. V. Rozanov, and J. P. Burrows, "A near infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH4, CO, CO2, H2O, and N2O total column amounts from SCIAMACHY Envisat - 1 nadir radiances," *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984 – 2012)*, vol. 105, pp. 15231-15245, 2000.
- [12] 高昕 and 许峰, "红外探测技术对多目标弹道参数的测量," *光电工程*, vol. 31, pp. 5-8, 2004.
- [13] 王力民, 张蕊, 林一楠, and 徐世录, "红外探测技术在军事上的应用," *红 外与激光工程*, 2009.
- [14] 白洪斌, "红外探测器在武器系统中的应用," 航空兵器, pp. 47-48, 2001.
- [15] 张华斌 and 张庆中, "红外焦平面阵列技术现状和发展趋势," *传感器世界*, vol. 5, pp. 6-10, 2005.
- [16] 徐大伟, "红外探测技术在反导预警中的应用," 舰船电子工程, 2008.

- [17] R. Rajavel, D. Jamba, O. Wu, J. Jensen, J. Wilson, E. Patten, K. Kosai, P. Goetz, G. Chapman, and W. Radford, "High performance HgCdTe two-color infrared detectors grown by molecular beam epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 175, pp. 653-658, 1997.
- [18] J. Bajaj, "State-of-the-art HgCdTe infrared devices," in *Symposium on Integrated Optoelectronics*, 2000, pp. 42-54.
- [19] P. Mitra, S. Barnes, F. C. Case, M. B. Reine, P. O'Dette, R. Starr, A. Hairston, K. Kühler, M. Weiler, and B. Musicant, "MOCVD of bandgap-engineered HgCdTe pnNP dual-band infrared detector arrays," *Journal of Electronic Materials*, vol. 26, pp. 482-487, 1997.
- [20] R. Rajavel, D. Jamba, J. Jensen, O. Wu, P. Brewer, J. Wilson, J. Johnson, E. Patten, K. Kosai, and J. Caulfield, "Molecular beam epitaxial growth and performance of HgCdTe-based simultaneous-mode two-color detectors," *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, pp. 747-751, 1998.
- [21] P. Bratt, S. Johnson, D. Rhiger, T. Tung, M. Kalisher, W. Radford, G. Garwood, and C. Cockrum, "Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems," in SPIE Defense, Security, and Sensing, 2009, pp. 72982U-72982U-35.
- [22] M. A. Kinch, "Fifty years of HgCdTe at Texas Instruments and beyond," in *SPIE Defense, Security, and Sensing*, 2009, pp. 72982T-72982T-23.
- [23] A. F. Milton, "Multi-color infrared imaging device," ed: Google Patents, 2006.
- [24] H. Pollehn, K. Choi, S. Svensson, and N. Dhar, "IR material research at the Army Research Laboratory," in *Defense and Security Symposium*, 2007, pp. 65420C-65420C-15.
- [25] P. R. Norton, "Status of infrared detectors," in *Aerospace/Defense Sensing and Controls*, 1998, pp. 102-114.
- [26] M. Z. Tidrow, W. A. Beck, W. W. Clark III, H. K. Pollehn, J. W. Little, N. K. Dhar, R. P. Leavitt, S. W. Kennerly, D. W. Beekman, and A. C. Goldberg, "Device physics and focal plane array applications of QWIP and MCT," in *Optoelectronics'* 99-Integrated Optoelectronic Devices, 1999, pp. 100-113.
- [27] A. Rogalski, "Infrared detectors: an overview," *Infrared Physics & Technology,* vol. 43, pp. 187-210, 2002.
- [28] W. Lu, L. Li, H. Zheng, W. Xu, and D. Xiong, "Development of an infrared detector: Quantum well infrared photodetector," *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy,* vol. 52, pp. 969-977, 2009.
- [29] G. Destefanis, J. Baylet, P. Ballet, P. Castelein, F. Rothan, O. Gravrand, J. Rothman, J. Chamonal, and A. Million, "Status of HgCdTe bicolor and dual-band infrared focal arrays at LETI," *Journal of Electronic Materials*, vol. 36, pp. 1031-1044, 2007.

- [30] A. Rogalski, "HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook," *Reports on Progress in Physics,* vol. 68, p. 2267, 2005.
- [31] P. D. Dreiske, "Development of two-color focal-plane arrays based on HDVIP," in *Defense and Security*, 2005, pp. 325-330.
- [32] D. King, W. Radford, E. Patten, R. Graham, T. McEwan, J. Vodicka, R. Bornfreund, P. Goetz, G. Venzor, and S. Johnson, "3rd generation 1280 x 720 FPA development status at Raytheon Vision Systems," in *Defense and Security Symposium*, 2006, pp. 62060W-62060W-15.
- [33] G. Destefanis, P. Ballet, J. Baylet, P. Castelein, O. Gravrand, J. Rothman, F. Rothan, G. Perrais, J. Chamonal, and A. Million, "Bi-color and dual-band HgCdTe infrared focal plane arrays at DEFIR," in *Defense and Security Symposium*, 2006, pp. 62060R-62060R-15.
- [34] N. Gordon, P. Abbott, J. Giess, A. Graham, J. Hails, D. Hall, L. Hipwood, C. Jones, C. Maxey, and J. Price, "Design and Assessment of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy—Grown Dual Waveband Infrared Detectors," *Journal of Electronic Materials*, vol. 36, pp. 931-936, 2007.
- [35] A. Nedelcu, E. Costard, P. Bois, and X. Marcadet, "Research topics at Thales Research and Technology: Small pixels and third generation applications," *Infrared Physics & Technology*, vol. 50, pp. 227-233, 2007.
- [36] S. Gunapala, S. Bandara, J. Liu, J. Mumolo, C. Hill, S. Rafol, D. Salazar, J. Woolaway, P. LeVan, and M. Tidrow, "Towards dualband megapixel QWIP focal plane arrays," *Infrared Physics & Technology*, vol. 50, pp. 217-226, 2007.
- [37] M. Münzberg, R. Breiter, W. Cabanski, H. Lutz, J. Wendler, J. Ziegler, R. Rehm, and M. Walther, "Multispectral IR detection modules and applications," in *Defense and Security Symposium*, 2006, pp. 620627-620627-13.
- [38] A. Manissadjian, D. Gohier, E. Costard, and A. Nedelcu, "Single color and dual band QWIP production results," in *Defense and Security Symposium*, 2006, pp. 62060E-62060E-11.
- [39] S. Gunapala and S. Bandara, "Quantum well infrared photodetector (QWIP) focal plane arrays," *Semiconductors and Semimetals*, vol. 62, pp. 197-282, 1999.
- [40] G. Sarusi, "QWIP or other alternative for third generation infrared systems," *Infrared Physics & Technology*, vol. 44, pp. 439-444, 2003.
- [41] E. Aifer, J. Tischler, J. Warner, I. Vurgaftman, J. Meyer, C. Canedy, and E. Jackson, "Dual band LWIR/VLWIR type-II superlattice photodiodes," in *Defense and Security*, 2005, pp. 112-122.
- [42] S. Gunapala, M. Sundaram, and S. Bandara, "Quantum wells stare at long-wave IR scenes," *Laser focus world*, vol. 32, pp. 233-240, 1996.
- [43] B. Levine, K. Choi, C. Bethea, J. Walker, and R. Malik, "New 10 μm infrared

detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 50, pp. 1092-1094, 1987.

- [44] B. Levine, "Quantum well infrared photodetectors," *Journal of applied physics*, vol. 74, pp. R1-R81, 1993.
- [45] S. D. Gunapala, S. V. Bandara, A. Singh, J. K. Liu, S. B. Rafol, E. Luong, J. M. Mumolo, N. Q. Tran, D.-Y. Ting, and J. Vincent, "640× 486 long-wavelength two-color GaAs/AlGaAs quantum well infrared photodetector (QWIP) focal plane array camera," *Electron Devices, IEEE Transactions on,* vol. 47, pp. 963-971, 2000.
- [46] S. D. Gunapala, J. S. Park, G. Sarusi, T.-L. Lin, J. K. Liu, P. D. Maker, R. E. Muller, C. A. Shott, and T. Hoelter, "15-μm 128× 128 GaAs/Al x Ga 1-x As quantum well infrared photodetector focal plane array camera," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 44, pp. 45-50, 1997.
- [47] S. D. Gunapala, S. Bundara, J. K. Liu, W. Hong, M. Sundaram, P. D. Maker, R. E. Muller, C. A. Shott, and R. Carralejo, "Long-wavelength 640× 486 GaAs-AlGaAs quantum well infrared photodetector snap-shot camera," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 45, pp. 1890-1895, 1998.
- S. Gunapala, S. Bandara, J. Liu, E. Luong, S. Rafol, J. Mumolo, D. Ting, J. Bock,
 M. Ressler, and M. Werner, "Quantum well infrared photodetector research and development at Jet Propulsion Laboratory," *Infrared Physics & Technology*, vol. 42, pp. 267-282, 2001.
- [49] S. Gunapala, S. Bandara, J. Liu, C. Hill, S. Rafol, J. Mumolo, J. Trinh, M. Tidrow, and P. LeVan, "1024× 1024 pixel mid-wavelength and long-wavelength infrared QWIP focal plane arrays for imaging applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, p. 473, 2005.
- [50] W. A. Beck and T. S. Faska, "Current status of quantum well focal plane arrays," in *Aerospace/Defense Sensing and Controls*, 1996, pp. 193-206.
- [51] T. Whitaker, "Sanders' QWIPs detect two color at once," *Compound Semiconductors*, vol. 5, pp. 48-51, 1999.
- [52] S. D. Gunapala, S. V. Bandara, A. Singh, J. K. Liu, S. Rafol, E. M. Luong, J. M. Mumolo, N. Tran, J. D. Vincent, and C. Shott, "8-to 9-μm and 14-to 15-μm two-color 640x486 GaAs/AlGaAs quantum well infrared photodetector (QWIP) focal plane array camera," in *AeroSense'99*, 1999, pp. 687-697.
- [53] S. Gunapala, S. Bandara, J. Bock, M. Ressler, J. Liu, J. Mumolo, S. Rafol, D. Ting, and M. Werner, "Large format long-wavelength GaAs/AlGaAs multi-quantum well infrared detector arrays for astronomy," in *Aerospace Conference Proceedings, 2002. IEEE*, 2002, pp. 3-1437-3-1443 vol. 3.
- [54] S. Bandara, S. Gunapala, J. Liu, S. Rafol, and C. Shott, "Multi-band GaAs/AlGaAs quantum well infrared photodetector (QWIP) focal plane arrays," DTIC Document2002.

- [55] M. Jhabvala and K. Choi, "Evolution of QWIP focal plane development at the NASA/Goddard Space Flight Center," in SPIE OPTO, 2012, pp. 82682P-82682P-14.
- [56] E. Costard, P. Bois, A. De Rossi, A. Nedelcu, O. Cocle, F.-H. Gauthier, and F. Audier, "Detecteurs a multipuits quantiques et cameras infrarouge," *Comptes rendus-Physique*, vol. 4, pp. 1089-1102, 2003.
- [57] H. Schneider and H. C. Liu, "Quantum well infrared photodetectors," Quantum Well Infrared Photodetectors: Physics and Applications, Springer Series in OPTICAL SCIENCES, Volume 126. ISBN 978-3-540-36323-1. Springer, 2007, vol. 1, 2007.
- [58] 淦元柳, 宋斌, 王晓飞, and 李富栋, "红外探测与应用分析," *红外与激光 工程*, vol. 2, 2007.
- [59] P. F. Bois, E. M. Costard, J.-Y. Duboz, and J. Nagle, "Technology of multiple quantum well infrared detectors," in *AeroSense'97*, 1997, pp. 764-771.
- [60] A. Cho, M. Panish, and I. Hayashi, "Molecular beam epitaxy of GaAs, AlxGa1– xAs and GaP," in *Proceedings Third Int. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds, edited by K. Paulus*, 1970, pp. 18-29.
- [61] K. Alavi, "Molecular Beam Epitaxy," *Handbook of Compound Semiconductors", Cap,* vol. 3, pp. 84-157, 1995.
- [62] A. Cho and J. Arthur, "Molecular beam epitaxy," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 10, pp. 157-191, 1975.
- [63] L. Chang, R. Ludeke, and J. Matthews, "Epitaxial Growth, Part A," *Academic Press, New York*, 1975.
- [64] C. Foxon and B. Joyce, "Fundamental aspects of MBE," *Current Topics in Materials Science*, vol. 7, p. 1.
- [65] A. Cho, "Growth of III–V semiconductors by molecular beam epitaxy and their properties," *Thin Solid Films*, vol. 100, pp. 291-317, 1983.
- [66] C. Foxon, B. Joyce, R. Stradling, and P. Klipstein, "Growth and Characterization of Semiconductors," *Adam Hilger, New York*, p. 35, 1990.
- [67] E. H. Parker, *The technology and physics of molecular beam epitaxy*: Plenum Press New York, 1985.
- [68] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status*: Springer-Verlag Berlin, 1989.
- [69] A. Cho, *Molecular beam epitaxy*: Amer Inst of Physics, 1994.
- [70] K. Ploog, "Molecular beam epitaxy of semiconductor quantum wells and superlattices," *Journal of crystal growth,* vol. 79, pp. 887-899, 1986.
- [71] L. L. Chang and K. Ploog, "Molecular beam epitaxy and heterostructures: proceedings," 1985.

- [72] C. Wood, W. Hunter, G. Hass, H. Holloway, and A. Jonscher, *Physics of Thin Films*: Academic Press, 1980.
- [73] A. Ourmazd, "Semiconductor Interfaces: Structure, Properties and Processing at the Atomic Level," in *Semiconductor Interfaces at the Sub-Nanometer Scale*, ed: Springer, 1993, pp. 139-149.
- [74] G. L. Patton, S. S. Iyer, S. Delage, S. Tiwari, and J. Stork, "Silicon-germanium base heterojunction bipolar transistors by molecular beam epitaxy," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 9, pp. 165-167, 1988.
- [75] J. Bean, T. Sheng, L. Feldman, A. Fiory, and R. Lynch, "Pseudomorphic growth of GexSi1– x on silicon by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 44, pp. 102-104, 1984.
- [76] W. Tsang, "Molecular beam epitaxy for III-V compound semiconductors," *Semiconductors and Semimetals*, vol. 22, pp. 95-207, 1985.
- [77] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa, "Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates," *Physical review letters*, vol. 65, pp. 733-736, 1990.
- [78] C. Lee, R. Farrow, C. Lin, E. Marinero, and C. Chien, "Molecular-beam-epitaxial growth and magnetic properties of Co-Pt superlattices oriented along the [001],[110], and [111] axes of Pt," *Physical Review B*, vol. 42, p. 11384, 1990.
- [79] R. Farrow, D. Robertson, G. Williams, A. Cullis, G. Jones, I. Young, and P. Dennis, "The growth of metastable, heteroepitaxial films of α-Sn by metal beam epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 54, pp. 507-518, 1981.
- [80] P. Etienne, J. Massies, S. Lequien, R. Cabanel, and F. Petroff, "Molecular beam epitaxial growth of cr/fe, ag/fe, ag/cr and ag/co superlattices on mgo (001) substrates," *Journal of crystal growth*, vol. 111, pp. 1003-1010, 1991.
- [81] P. Etienne, S. Lequien, F. Nguyen Van Dau, R. Cabanel, G. Creuzet, A. Friederich, J. Massies, A. Fert, A. Barthélémy, and F. Petroff, "A comparative study of the molecular beam epitaxial growth of Ag/Fe, Ag/Cr, and Fe/Cr superlattices on GaAs (001)," *Journal of applied physics*, vol. 67, pp. 5400-5402, 1990.
- [82] Y. Ishikawa, N. Shibata, and S. Fukatsu, "Fabrication of highly oriented Si: SiO2 nanoparticles using low energy oxygen ion implantation during Si molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 68, pp. 2249-2251, 1996.
- [83] A. Dimoulas, G. Vellianitis, G. Mavrou, G. Apostolopoulos, A. Travlos, C. Wiemer, M. Fanciulli, and Z. Rittersma, "La 2 Hf 2 O 7 high-κ gate dielectric grown directly on Si (001) by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 3205-3207, 2004.
- [84] J. Kwo, M. Hong, D. Trevor, R. Fleming, A. White, R. Farrow, A. Kortan, and K. Short, "Insitu epitaxial growth of Y1Ba2Cu3O7– x films by molecular beam epitaxy with an activated oxygen source," *Applied Physics Letters*, vol. 53, pp.

2683-2685, 1988.

- [85] D. Lind, S. Berry, G. Chern, H. Mathias, and L. Testardi, "Growth and structural characterization of Fe 3 O 4 and NiO thin films and superlattices grown by oxygen-plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *Physical Review B*, vol. 45, p. 1838, 1992.
- [86] R. F. Farrow, *Molecular beam epitaxy: applications to key materials*: Elsevier, 1995.
- [87] H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda, and M. Yoshimoto, "Ceramic layer epitaxy by pulsed laser deposition in an ultrahigh vacuum system," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 2027-2029, 1991.
- [88] C. Flynn and S. Yadavalli, "Growth of metal-ceramic interfaces by molecular beam epitaxy," *Acta metallurgica et materialia*, vol. 40, pp. S45-S52, 1992.
- [89] H. Koinuma and M. Yoshimoto, "Controlled formation of oxide materials by laser molecular beam epitaxy," *Applied surface science*, vol. 75, pp. 308-319, 1994.
- [90] A. Gossard, "Growth of microstructures by molecular beam epitaxy," *Quantum Electronics, IEEE Journal of,* vol. 22, pp. 1649-1655, 1986.
- [91] H. Störmer, R. Dingle, A. Gossard, W. Wiegmann, and M. Sturge, "Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface," *Solid State Communications*, vol. 29, pp. 705-709, 1979.
- [92] R. Dingle, SEMICONDUCTORS & SEMIMETALS vol. 24: Academic Press, 1988.
- [93] R. Dingle, W. Wiegmann, and C. H. Henry, "Quantum states of confined carriers in very thin Al x Ga 1-x As-GaAs-Al x Ga 1-x As heterostructures," *Physical review letters*, vol. 33, p. 827, 1974.
- [94] E. Mendez and K. von Klitzing, *Physics and applications of quantum wells and superlattices* vol. 170: Plenum Pub Corp, 1987.
- [95] F. Capasso and S. Datta, "Quantum electron devices," *Physics Today*, vol. 43, pp. 74-82, 1990.
- [96] C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum semiconductor structures: Fundamentals and applications*: Elsevier, 1991.
- [97] J. Arthur, "Interaction of Ga and As 2 molecular beams with GaAs surfaces," *Journal of applied physics,* vol. 39, pp. 4032-4034, 1968.
- [98] A. Cho, "Epitaxy by periodic annealing," *Surface Science*, vol. 17, pp. 494-503, 1969.
- [99] F. Capasso, Physics of Quantum Electron Devices. Tipo: Livro. Autor: Capasso, Federico. Editor: Springer-Verlag Berlin. Ano: 06/1990. Páginas: 403: Springer-Verlag, 1990, 1990.
- [100] S. Ghaisas and A. Madhukar, "Monte Carlo simulations of MBE growth of
III–V semiconductors: The growth kinetics, mechanism, and consequences for the dynamics of RHEED intensity," *Journal of Vacuum Science & Technology B,* vol. 3, pp. 540-546, 1985.

- [101] A. Madhukar and S. V. Ghaisas, "The nature of molecular beam epitaxial growth examined via computer simulations," *Critical Reviews in Solid State* and Material Sciences, vol. 14, pp. 1-130, 1988.
- [102] D. Vvedensky, S. Clarke, K. Hugill, A. Myers-Beaghton, M. Wilby, and M. Lagally, "Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces," ed: Plenum, New York, 1990.
- [103] S. Ghaisas and A. Madhukar, "Role of surface molecular reactions in influencing the growth mechanism and the nature of nonequilibrium surfaces: a Monte Carlo study of molecular-beam epitaxy," *Physical review letters,* vol. 56, p. 1066, 1986.
- [104] S. Ghaisas and A. Madhukar, "Computer simulations of the role of surface reconstruction, stoichiometry and strain in molecular beam epitaxical growth and defect formation," in *1988 Semiconductor Symposium*, 1988, pp. 16-31.
- [105] B. W. Dodson, "Molecular dynamics modeling of vapor-phase and very-low-energy ion-beam crystal growth processes," *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, vol. 16, pp. 115-130, 1990.
- [106] B. W. Dodson, "Atomistic study of structural metastability in coherently strained Si-like layers," *Physical Review B*, vol. 35, p. 5558, 1987.
- [107] B. W. Dodson, "Molecular dynamics simulation of low energy beam deposition of silicon," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 5, pp. 1393-1398, 1987.
- [108] B. W. Dodson, "Atomistic simulation of silicon beam deposition," *Physical Review B*, vol. 36, p. 1068, 1987.
- [109] B. W. Dodson, "Simulation of Au (100) reconstruction by use of the embedded-atom method," *Physical Review B*, vol. 35, p. 880, 1987.
- [110] D. D. Vvedensky, "Theory of Atomic-Scale Processes during Epitaxial Growth: Current Status," in Semiconductor Interfaces at the Sub-Nanometer Scale, ed: Springer, 1993, pp. 45-55.
- [111] D. Vvedensky, A. Zangwill, C. Luse, and M. Wilby, "Stochastic equations of motion for epitaxial growth," *Physical Review E*, vol. 48, p. 852, 1993.
- [112] R. Heckingbottom, "Thermodynamic aspects of molecular beam epitaxy: High temperature growth in the GaAs/Ga1– xAlxAs system," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 3, pp. 572-575, 1985.
- [113] R. Heckingbottom, C. Todd, and G. Davies, "The Interplay of thermodynamics and kinetics in molecular beam epitaxy (MBE) of doped gallium arsenide," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, pp. 444-450, 1980.
- [114] H. Seki and A. Koukitu, "Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy

of III–V semiconductors," *Journal of crystal growth,* vol. 78, pp. 342-352, 1986.

- [115] S. Ivanov, P. Kop'ev, and N. Ledentsov, "Thermodynamic analysis of segregation effects in molecular beam epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 104, pp. 345-354, 1990.
- [116] G. Stringfellow, "Fundamental aspects of vapor growth and epitaxy," *Journal* of crystal growth, vol. 115, pp. 1-11, 1991.
- [117] N. Chand, A. Sergent, J. Van der Ziel, and D. Lang, "Reduction and origin of electron and hole traps in GaAs grown by molecular - beam epitaxy," *Journal* of Vacuum Science & Technology B, vol. 7, pp. 399-404, 1989.
- [118] L. Pfeiffer, K. West, H. Stormer, and K. Baldwin, "Electron mobilities exceeding 107 cm2/V s in modulation - doped GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 55, pp. 1888-1890, 1989.
- [119] J. Arthur, "Surface stoichiometry and structure of GaAs," *Surface Science*, vol. 43, pp. 449-461, 1974.
- [120] C. Foxon and B. Joyce, "Interaction kinetics of As< sub> 4</sub> and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique," *Surface Science*, vol. 50, pp. 434-450, 1975.
- [121] A. SpringThorpe and P. Mandeville, "Mass spectrometry during molecular beam epitaxy: An alternative to reflection high - energy electron diffraction," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 6, pp. 754-757, 1988.
- [122] A. Cho, "Morphology of epitaxial growth of GaAs by a molecular beam method: the observation of surface structures," *Journal of applied physics*, vol. 41, pp. 2780-2786, 1970.
- [123] P. Larsen, J. Neave, J. Van der Veen, P. Dobson, and B. Joyce, "GaAs (001)-c (4×
 4): A chemisorbed structure," *Physical Review B*, vol. 27, p. 4966, 1983.
- [124] S. Mokler, N. Ohtani, M. Xie, J. Zhang, and B. Joyce, "Insitu observation of growth rate enhancement during gas source molecular beam epitaxy of Si1– xGex alloys on Si (100) surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 61, pp. 2548-2550, 1992.
- [125] N. Ohtani, S. Mokler, M. Xie, J. Zhang, and B. Joyce, "RHEED investigation of Ge surface segregation during gas source MBE of SiSi1- xGex heterostructures," *Surface Science*, vol. 284, pp. 305-314, 1993.
- [126] G. McGuire and P. Holloway, "Applications of Auger spectroscopy in materials analysis," *Electron Spectroscopy—Theory, Techniques and Applications*, vol. 4, p. 1, 1981.
- [127] P. H. Holloway, "Fundamentals and applications of Auger electron spectroscopy," Advances in electronics and electron physics, vol. 54, pp. 241-298, 1980.

- [128] K. Cheng, A. Cho, W. Wagner, and W. Bonner, "Molecular beam epitaxial growth of uniform In0. 53Ga0. 47As on InP with a coaxial In - Ga oven," *Journal of applied physics*, vol. 52, pp. 1015-1021, 1981.
- [129] A. Y. Cho and J. C. Tracy Jr, "Native oxide technique for preparing clean substrate surfaces," ed: Google Patents, 1976.
- [130] D. Biegelsen, R. Bringans, J. Northrup, and L.-E. Swartz, "Reconstructions of GaAs (1 1 1) surfaces observed by scanning tunneling microscopy," *Physical review letters*, vol. 65, p. 452, 1990.
- [131] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*: Gulf Professional Publishing, 1992.
- [132] K. Radhakrishnan, S. Yoon, R. Gopalakrishnan, and K. Tan, "Indium desorption from strained InGaAs/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, pp. 1124-1128, 1994.
- [133] I. Stanley, G. Coleiny, and R. Venkat, "Theoretical study of In desorption and segregation kinetics in MBE growth of InGaAs and InGaN," *Journal of crystal* growth, vol. 251, pp. 23-28, 2003.
- [134] J.-P. Reithmaier, H. Riechert, H. Schlötterer, and G. Weimann, "Indium desorption during MBE growth of strained InGaAs layers," *Journal of crystal growth*, vol. 111, pp. 407-412, 1991.
- [135] H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou, "Influence of GaAs capping on the optical properties of InGaAs/GaAs surface quantum dots with 1.5 μm emission," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 2742-2744, 1998.
- [136] R. Beresford, J. Yin, K. Tetz, and E. Chason, "Real-time measurements of stress relaxation in InGaAs/GaAs," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 18, pp. 1431-1434, 2000.
- [137] J. Kui and W. Jesser, "Thermal relaxation in strained InGaAs/GaAs heterostructures," *Journal of Electronic Materials,* vol. 20, pp. 827-831, 1991.
- [138] M. Lourenco, K. Homewood, and L. Considine, "Relaxation of strained InGaAs/GaAs layers under thermal processing," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 28, pp. 507-509, 1994.
- [139] M. Sobolev, I. Kochnev, V. Lantratov, N. Bert, N. Cherkashin, N. Ledentsov, and
 D. Bedarev, "Thermal annealing of defects in InGaAs/GaAs heterostructures with three-dimensional islands," *Semiconductors*, vol. 34, pp. 195-204, 2000.
- [140] L. Howard, P. Kidd, and R. Dixon, "The effect of growth temperature on plastic relaxation of In< sub> 0.2</sub> Ga< sub> 0.8</sub> As surface layers on GaAs," *Journal of crystal growth,* vol. 125, pp. 281-290, 1992.
- [141] J. Lambkin, D. Dunstan, K. Homewood, L. Howard, and M. Emeny, "Thermal

quenching of the photoluminescence of InGaAs/GaAs and InGaAs/AlGaAs strained - layer quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 57, pp. 1986-1988, 1990.

- [142] R. Sellin, C. Ribbat, M. Grundmann, N. Ledentsov, and D. Bimberg, "Close-to-ideal device characteristics of high-power InGaAs/GaAs quantum dot lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1207-1209, 2001.
- [143] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito, "Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 61, pp. 557-559, 1992.
- [144] Y. Shiraki, T. Mishima, and M. Morioka, "Low temperature MBE growth of high quality AlGaAs," *Journal of crystal growth*, vol. 81, pp. 164-168, 1987.
- [145] T. Goudon, V. Miljanovic, and C. Schmeiser, "On the Shockley-Read-Hall Model: generation-recombination in semiconductors," SIAM Journal on Applied Mathematics, vol. 67, pp. 1183-1201, 2007.
- [146] D.-S. Jiang, H. Jung, and K. Ploog, "Temperature dependence of photoluminescence from GaAs single and multiple quantum - well heterostructures grown by molecular - beam epitaxy," *Journal of applied physics*, vol. 64, pp. 1371-1377, 1988.
- [147] B. Ilahi, L. Sfaxi, and H. Maaref, "Optical investigation of InGaAs-capped InAs quantum dots: Impact of the strain-driven phase separation and dependence upon post-growth thermal treatment," *Journal of Luminescence*, vol. 127, pp. 741-746, 2007.
- [148] X. Zhou, Y. Chen, J. Liu, C. Jia, G. Zhou, X. Ye, B. Xu, and Z. Wang, "Temperature dependent photoluminescence of an In (Ga) As/GaAs quantum dot system with different areal density," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 295401, 2010.
- [149] L. Kong, Z. C. Feng, Z. Wu, and W. Lu, "Temperature dependent and time-resolved photoluminescence studies of InAs self-assembled quantum dots with InGaAs strain reducing layer structure," *Journal of applied physics*, vol. 106, p. 013512, 2009.
- [150] Y.-H. Cho, G. Gainer, A. Fischer, J. Song, S. Keller, U. Mishra, and S. DenBaars, ""S-shaped" temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 1370-1372, 1998.
- [151] D. Radulescu, W. Schaff, L. Eastman, J. Ballingall, G. Ramseyer, and S. Hersee, "Influence of substrate temperature and InAs mole fraction on the incorporation of indium during molecular - beam epitaxial growth of InGaAs single quantum wells on GaAs," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 7, pp. 111-115, 1989.

- [152] J. Te Nijenhuis, P. Hageman, and L. Giling, "Dependence of indium incorporation upon the substrate misorientation during growth of In< sub> x</sub> Ga< sub> 1- x</sub> As by metalorganic vapour phase epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 167, pp. 397-405, 1996.
- [153] R. Kaspi and K. Evans, "Improved compositional abruptness at the InGaAs on GaAs interface by presaturation with In during molecular - beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 819-821, 1995.
- [154] S. Y. Karpov and Y. N. Makarov, "Indium segregation kinetics in InGaAs ternary compounds," *Thin Solid Films*, vol. 380, pp. 71-74, 2000.
- [155] C. Snyder, B. Orr, D. Kessler, and L. Sander, "Effect of strain on surface morphology in highly strained InGaAs films," *Physical review letters*, vol. 66, p. 3032, 1991.
- [156] G. Whaley and P. Cohen, "Relaxation of strained InGaAs during molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 57, pp. 144-146, 1990.
- [157] S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, Y.-Y. Chung, C. Yang, Y.-S. Lin, C. Hsu, K.-J. Ma, and J.-I. Chyi, "Impact of localized states on the recombination dynamics in InGaN/GaN quantum well structures," *Journal of applied physics*, vol. 92, pp. 4441-4448, 2002.
- [158] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, and A. Chenevas-Paule, "Evidence of strong carrier localization below 100 K in a GaInNAs/GaAs single quantum well," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2241-2243, 2000.
- [159] S. Matteson and H. Shih, "Morphological studies of oval defects in GaAs epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 48, pp. 47-49, 1986.
- [160] S.-L. Weng, C. Webb, Y. Chai, and S. Bandy, "Particulates: A direct origin of oval defects in GaAs layers grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Electronic Materials*, vol. 15, pp. 267-271, 1986.
- [161] S. L. Weng, "Ga2O3 and particulates: The origins of oval defects in GaAs related molecular - beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science & Technology B,* vol. 5, pp. 725-729, 1987.
- [162] N. Chand, "A simple method for elimination of gallium source related oval defects in molecular beam epitaxy of GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 56, pp. 466-468, 1990.
- [163] K. Akimoto, M. Dohsen, M. Arai, and N. Watanabe, "Origin of oval defects in GaAs layers grown by molecular beam epitaxy," *Journal of crystal growth*, vol. 73, pp. 117-122, 1985.
- [164] N. Chand, "Elimination of gallium source related oval defects in molecular beam epitaxy of GaAs," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 8, pp. 160-162, 1990.

[165] K. Takahashi, H. Kawada, S. Ueda, M. Furuse, and S. Shirayone, "The origins and elimination of oval defects in GaAs layers grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 9, pp. 854-857, 1991.

攻读博士学位期间文章发表情况

(1) *Z. Shi*, L. Wang, H. Zhen, W. Wang, and H. Chen, "Molecular beam epitaxy growth of peak wavelength-controlled InGaAs/AlGaAs quantum wells for 4.3-μm mid-wavelength infrared detection," *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, pp. 1-5, 2013.

(2) *Z. Shi*, L. Wang, Y. Cui, H. Liu, H. Tian, W. Wang, and H. Chen, "Suppressing the spread length of threading dislocations in AlSb/GaSb superlattice grown on (001) InP substrate," *Applied Physics A*, pp. 1-5, 2013.

(3) S. H. Zhang, L. Wang, *Z. W. Shi*, H. T. Tian, H. J. Gao, W. X. Wang, H. Chen, H. T. Li, and L. C. Zhao, "Controlled optical properties of GaSb/InGaAs type-II quantum dots grown on InP substrate," *Applied physics letters,* vol. 100, pp. 251908-4, 2012.

(4) Z. Shuhui, W. Lu, *S. Zhenwu*, C. Yanxiang, T. Haitao, G. Huaiju, J. Haiqiang, W. Wenxin, C. Hong, and Z. Liancheng, "The structural and optical properties of GaSb/InGaAs type-II quantum dots grown on InP (100) substrate," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, pp. 1-6, 2012.

(5) H. Ye, G. Wang, B. Liu, *Z. Shi*, W. Wang, C. Fontaine, A. Balocchi, T. Amand, D. Lagarde, and P. Renucci, "Growth direction dependence of the electron spin dynamics in {111} GaAs quantum wells," *Applied physics letters*, vol. 101, pp. 032104-032104-5, 2012.

(6) W. Gang, Y. Hui-Qi, *S. Zhen-Wu*, W. Wen-Xin, M. Xavier, B. Andrea, A. Thierry, and L. Bao-Li, "Spin Dynamics in (111) GaAs/AlGaAs Undoped Asymmetric Quantum Wells," *Chinese Physics Letters*, vol. 29, p. 097204, 2012.

(7) H. Tian, L. Wang, *Z. Shi*, H. Gao, S. Zhang, W. Wang, and H. Chen, "Effect of self-assembled InAs islands on the interfacial roughness of optical-switched resonant tunneling diode," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, pp. 1-5, 2012/02/14 2012.

105

(8) S. H. Zhang, L. Wang, *Z. W. Shi*, H. T. Tian, H. J. Gao, W. X. Wang, H.Chen, H. T. Li, and L. C. Zhao. Influence of InP-based GaSb/InGaAs Type-II Quantum Dots on the Vicinity Two-dimensional Electron Gas. Appl. Phys. Lett. under review.

致谢

衷心地感谢导师陈弘研究员对本人在物理所五年的研究生生活和学习中无 微不至地关心和孜孜不倦地教导。陈老师深厚渊博的学识、敏锐独到的科学洞察 力、严谨求实的治学态度、辛勤负责的工作作风以及诲人不倦的高尚师范无不让 学生受益良深。尤其在本论文的创作过程中,陈老师更是为本人提供了极其优越 的实验条件以及大量宝贵的学术意见。正是在陈老师五年如一日的耐心严格指导 下,本论文才能顺利地完成,同时使我系统地掌握了本专业的科学理论和实验方 法并学到了科学研究的完整过程和解决科学问题的能力。这比宝贵的"财富"无 疑为本人将来的研究工作打下了坚实的基础。

同样衷心地感谢王文新研究员对本人的教诲和帮助。王老师渊博的学识、丰富的工程经验、精湛高深的技术以及和蔼儒雅的人格魅力,无不让学生深深受教和折服。通过聆听王老师的指导,使本人不断地重新认识 MBE 以及其他的科学实验方法。为本论文中所有实验测试的设计和实施提供了大量专业的意见。

本人需特别感谢的另一位老师是本组的王禄老师。王老师是我科研工作的领路人,正是他的言传身教使我能在最快的时间内胜任博士研究生的角色并能顺利 完成博士期间的各项学习工作。感谢这五年里王老师不断给予我锻炼的机会和无 私的指导,我会一直以您为榜样,不断地提高自己。同时也特别感谢组里其他老 师对我的指导和关心,他们是贾海强研究员、李卫老师、马紫光老师、戴隆贵老 师、江洋老师。

还要特别感谢本组的田海涛师兄在 MBE 设备维护以及生长经验上的倾囊相 授;丁芃博士在 SEM 测试上的帮助;房育涛同学在 XRD 测试上的帮助;电镜实验 室的崔彦祥师兄在电镜测试上的帮助以及公共测试部的朱恪老师在 PL 上的帮助。

当然还要感谢其他同学的协作和支持,他们是高怀举师兄、张舒慧师姐、孙 庆灵、王耿、陈虞龙、杜春花、邓震、卢太平、左朋、禤铭东、陈芳胜等。除此 之外,还有很多其他曾经给予过帮助的朋友,这里不能一一列举,同样非常谢谢 你们!

107

最后特别感谢父母的养育和培养之恩以及家人对我的关怀,正是你们伟大的 亲情和无私的爱才造就今天的我。还有我的妻子赵雯,你一直以来默默地理解我、 支持我和照顾我。除了感谢,在此谨向你表达我最真挚的爱。

个人简历

1985年11月11日出生于浙江.宁海。

2004 年 9 月考入内蒙古大学物理科学与技术学院-电子科学与技术系; 2009 年 7 月本科毕业并获得工学学士学位。

2009 年 9 月推荐免试进入中国科学院物理研究所-清洁能源实验室硕博连读, 目前博士在读。

获奖情况:

本科期间:优秀学生奖学金(一等、三等);聚祥煤业奖学金(二等);校三 好学生;自治区三好学生。

研究生期间: 所长奖学金。