

# 退火后无应变 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ 量子阱的带隙\*

文于华 唐吉玉<sup>†</sup> 赵传阵 吴靛臻 孔蕴婷 汤莉莉 刘超 吴利锋 李顺方 陈俊芳

(华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

**摘要:** 针对快速热退火引起的 N 最近邻原子环境的变化, 建立了热平衡态下  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  合金中各二元化合键的统计分布模型. 并将理论计算得到的 N 周围平均 In 原子数  $r$  引入到 BAC 经验模型中, 对退火后的  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  体材料带隙进行了计算. 最后, 利用讨论 BAC 模型中电子波函数边界条件的方法, 计算了无应变  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  量子阱的带隙.

**关键词:** GaInNAs/GaAs; 量子阱; 带隙; 退火

**PACC:** 7280E; 6155H; 6170A

**中图分类号:** TN248

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)01-0105-05

## 1 引言

近年来, 由于  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  四元合金在长波长垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 制作上的潜在应用, 引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. 然而, N 与 As 原子在尺寸和负电性上的显著差异, 使得  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  的能带结构与传统 III-V 族半导体相比有很大的不同. Shan 等人<sup>[2,3]</sup> 的研究发现, 直接生长 (as-grown) 的材料在基本带隙之上, 还存在另一个光跃迁带 ( $E_+$ ). 为了解释这一现象, 他们提出了二能级反交叉 (BAC) 模型, 大大简化了体材料带隙的计算. 但是, 该经验模型中 N 能级  $E_N$  和耦合常数  $C_{MN}$  的选取, 在不同的生长条件下有着明显差异. Klar 等人<sup>[4]</sup> 在研究退火导致的蓝移时发现, N 最近邻 In 原子环境从 0 到 4 变化的过程, 会引起 5 种不同的离散带隙; 退火使得 In—N 键数目大大增加, 从而造成了 N 能级的升高, 相应地导带边能量也随之升高. 最近的一些光谱研究证实, 当退火时间足够长时, 蓝移将达到饱和<sup>[5,6]</sup>. 所以, BAC 模型中参数选取的差异, 可归结为合金中 4 种二元化合键分布的不确切. 完全退火后的材料, 各化合键将呈现稳定的分布.

本文提出了热平衡态下,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  合金各二元化合键的统计模型. 该模型的核心在于假设各元素等量的 GaInNAs 体系在  $T = 0\text{K}$  时相分离的结果为 “Ga—N + In—As”. 根据平衡条件, 得到了完全退火后四种二元化合键近似的统计分布, 并将 N 周围平均 In 原子数  $r$  引入到 BAC 经验模型中, 结合前人的有关工作, 计算了无应变  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  体材料和量子阱结构的带隙.

## 2 理论模型

直接生长的  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  合金, 4 种二元化合

键的分布是不确切的. 考虑样品在一定的退火温度  $T$  下完全退火后, 各二元化合键存在稳定的统计分布. 它们的分布, 有可能会偏离 Vagard 定律. 该偏移可用一个短程有序 (short range order) 参数  $\xi$  来描述<sup>[7]</sup>

$$\xi = n_{\text{In-N}} / M - x_{\text{In}} y_{\text{N}} \quad (1)$$

式中  $n_{\text{In-N}}$  为最近邻 In—N 键数目;  $M$  为总的键数目. 那么引入短程有序参数  $\xi(x, y, T)$  后, 可假定各化合键的比例为

$$\text{In—N}: xy + \xi \quad (2)$$

$$\text{Ga—N}: y(1 - x) - \xi \quad (3)$$

$$\text{In—As}: x(1 - y) - \xi \quad (4)$$

$$\text{Ga—As}: (1 - x)(1 - y) + \xi \quad (5)$$

取  $M_0$  mol  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ , 假设以 N 为中心的最近邻原子团簇, 以 N— $\text{In}_0\text{Ga}_4$ , N— $\text{In}_1\text{Ga}_3$ , N— $\text{In}_2\text{Ga}_2$ , N— $\text{In}_3\text{Ga}_1$  和 N— $\text{In}_4\text{Ga}_0$  5 种形式均匀分布在 InGaAs 中, 且数量分别为  $k_s$  mol ( $s = 0, 1, 2, 3$  和 4 分别对应 In 原子数). 那么

$$k_0 + k_1 + k_2 + k_3 + k_4 = M_0 y \quad (6)$$

$$k_1 + 2k_2 + 3k_3 + 4k_4 = 4M_0(xy + \xi) \quad (7)$$

$$4k_0 + 3k_1 + 2k_2 + k_3 = 4M_0[y(1 - x) - \xi] \quad (8)$$

根据前人的实验, 非平衡的生长过程中各化合键的分布近似随机 ( $\xi = 0$ ). 在该模型下, In—N 键数目远远小于 Ga—N 键数目. 不妨假设,  $T = 0\text{K}$  时各元素等量的 GaInNAs 体系相分离的结果为 “Ga—N + In—As”. 这个相分离成分与衬底材料 (GaAs) 不一致的假设, 前提是键的构造只由结合能最小来决定, 且低温下应变只是影响键分布的一个次要因素. 令  $T = 0\text{K}$  时 Ga—N 键的数目为  $N_1$ , In—As 键的数目为  $N_2$ ,  $N_A$  为阿佛加德罗常数. 那么

$$N_1 = 4M_0 y N_A \quad (9)$$

$$N_2 = 4M_0 x N_A \quad (10)$$

温度的升高, 造成了应变较高的 “Ga—N + In—As” 组

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 10575039)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: tangjy@senu.edu.cn

2007-06-24 收到, 2007-07-31 定稿

合的不稳定.当  $T$  超过某一特征温度时,Ga—N 键和 In—As 键之间可以互相交换阳离子,从而形成 In—N 键和 Ga—As 键,直至达到“Ga—N + In—As”和“In—N + Ga—As”这两种组合的平衡.

假设每次交换的平均能量差为  $\bar{u}$ ,平衡时 In—N 键的数目为  $n$ ,那么交换过程形成的构型熵为

$$S = k \ln \left( \frac{N_1!}{n!(N_1 - n)!} \times \frac{N_2!}{n!(N_2 - n)!} \right) \quad (11)$$

自由能可写为

$$F = n\bar{u} - TS = n\bar{u} - kT \ln \left( \frac{N_1!}{n!(N_1 - n)!} \times \frac{N_2!}{n!(N_2 - n)!} \right) \quad (12)$$

当整数  $N \gg 1$  时,有

$$\ln N! = N(\ln N - 1) \quad (13)$$

所以(12)式可化为

$$F = n\bar{u} - kT [N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 - 2n \ln n - (N_1 - n) \ln(N_1 - n) - (N_2 - n) \ln(N_2 - n)] \quad (14)$$

由自由能最小时,  $\frac{dF}{dn} = 0$  且  $\frac{d^2F}{dn^2} > 0$  得

$$\bar{u} - kT [-2 \ln n + \ln(N_1 - n) + \ln(N_2 - n)] = 0 \quad (15)$$

$$-kT \left( -2 \times \frac{1}{n} - \frac{1}{N_1 - n} - \frac{1}{N_2 - n} \right) > 0 \quad (16)$$

(15)式可化为

$$n = \sqrt{(N_1 - n)(N_2 - n)} e^{-\frac{\bar{u}}{2kT}} \quad (17)$$

由(7)式得,处于平衡时 In—N 键的数目为

$$n = 4M_0(xy + \xi)N_A \quad (18)$$

将(9),(10)式和(18)式代入(17)式得

$$(xy + \xi) = \sqrt{(y - xy - \xi)(x - xy - \xi)} e^{-\frac{\bar{u}}{2kT}} \quad (19)$$

整理成  $\xi$  的二元一次方程为

$$(1 - e^{-\frac{\bar{u}}{kT}})\xi^2 + [2xy + (x + y - 2xy)e^{-\frac{\bar{u}}{kT}}]\xi + [x^2y^2 - (y - xy)(x - xy)e^{-\frac{\bar{u}}{kT}}] = 0 \quad (20)$$

引入的平均能量差  $\bar{u}$ ,统计上可以看成处于平均键长的 Ga—N 键和 In—As 键断裂,并形成处于平均键长的 In—N 键和 Ga—As 键所引起的能量变化.它包含了不

$\xi(x, y, T) =$

$$- \frac{[2xy + (x + y - 2xy)e^{-\frac{2654}{T}}] + \sqrt{[2xy + (x + y - 2xy)e^{-\frac{2654}{T}}]^2 - 4(1 - e^{-\frac{2654}{T}})[x^2y^2 - (y - xy)(x - xy)e^{-\frac{2654}{T}}]}}{2(1 - e^{-\frac{2654}{T}})} \quad (24)$$

考虑 In—N 键与 N 原子总数之比  $r$ ,可以表征 N 周围平均 In 原子数.

$$r = n/M_0yN_A = 4(xy + \xi)/y \quad (25)$$

联立(24)和(25)式,可得温度为  $T$  时热平衡态下 N 最近邻原子分布.

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub>合金的能带结构,用完全经验 BAC 模型可以很好地描述<sup>[3]</sup>.该模型中,N 的引入导致了主矩阵化合物(Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As)延伸的导带(CB)与 N 共振能级的相互作用,其特征方程可以写成

含应变时结合能的变化  $\Delta E_{\text{bond}}$  和应变对结合能影响的平均值  $\overline{\Delta E_{\text{strain}}}$  两部分.

$$\bar{u} = \Delta E_{\text{bond}} + \overline{\Delta E_{\text{strain}}} \quad (21)$$

上式  $\overline{\Delta E_{\text{strain}}}$  体现了应变对结合能影响的不确定性. Lordi 等人<sup>[5]</sup>使用近边 X 射线表细结构谱(NEXAFS)研究了退火前后体系最近邻的 N—In 键分布,发现应变对成键的影响很小.那么,在局部键转换的过程中,相对于结合能的变化  $\Delta E_{\text{bond}}$  本身,  $\overline{\Delta E_{\text{strain}}}$  只是一个少量.

不考虑应变的影响,“In—N + Ga—As”组合数目的增加,将造成局部能量的升高.然而,前人采用 64 原子的超单胞模拟发现<sup>[8]</sup>,当 N 最近邻 In 原子数从 0 增加到 2 以上时候,总能量的减少大于 10kcal/mol. 本文使用 Material Studio 软件,首先建立了 64 原子的闪锌矿结构模型.其中,N 原子位于超单胞的中心,4 个 In 原子对称分布在 N 原子的次近邻.然后,利用 DMol<sup>3</sup> 模块,在 LDA 近似 PWC 基组下计算了结构优化后总的结合能(bonding energy),并且同样计算了 In 原子全部位于 N 原子最近邻的情形.结果显示,总的结合能由 -265.32568eV 变化到 -265.95432eV,可见这一过程总能量是降低的.

本文认为,退火可以使所有原子充分弛豫,改善了局域应变.那么,除去参与 Ga—N 键和 In—As 键之间原子交换的少数原子,其他各原子也同样参与了弛豫过程,并且它们在总能量变小过程中处于主导地位.键转换造成的局部能量升高,主要来源于  $\Delta E_{\text{bond}}$ ,这也是带隙蓝移的关键所在.

无应变的 GaN, InAs, GaAs 和 InN 二元合金的内聚能(cohesive energy)分别为 2.24, 1.55, 1.63 和 1.93eV<sup>[9]</sup>,本文中,取  $\overline{\Delta E_{\text{strain}}} = 0$  作为一种近似.所以

$$\bar{u} = (-1.63 - 1.93 + 2.24 + 1.55)\text{eV} = 3.68 \times 10^{-20}\text{J} \quad (22)$$

又  $k = 1.386505 \times 10^{-23}\text{J/K}$ ,故(20)式可化为

$$(1 - e^{-\frac{2654}{T}})\xi^2 + [2xy + (x + y - 2xy)e^{-\frac{2654}{T}}]\xi + [x^2y^2 - (y - xy)(x - xy)e^{-\frac{2654}{T}}] = 0 \quad (23)$$

解方程得

$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{MN} \\ V_{MN} & E - E_N \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

式中  $E_M$  是延伸的导带相对于价带顶的位置; $E_N$  为 N 共振能级相对于价带顶的位置; $V_{MN}$  代表 N 能级跟假想导带  $E_M$  的相互作用. $V_{MN}$  可写成

$$V_{MN} = -C_{MN} \sqrt{y} \quad (27)$$

其中  $C_{MN}$  为耦合常数; $y$  为 N 的摩尔组分.

由方程(26)得

$$E_{\pm} = \frac{E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4yC_{MN}^2}}{2} \quad (28)$$

式中  $E_+$  和  $E_-$  都是  $E_N$  和  $E_M$  相互作用得到的子能带,  $E_-$  为基本跃迁带隙.

前人考虑过将  $N$  最近邻原子环境的影响引入 BAC 模型<sup>[10,11]</sup>. 本文根据计算得到的  $r$  参数, 对 BAC 模型进行修正. Klar 等人<sup>[4]</sup> 的计算认为,  $N$  最近邻 In 原子环境从 0 变化到 4 时,  $E_N$  会增加 220meV. 不妨采用他们的结论, 取原子重排列引起的  $E_N$  变化为  $0.055r$  (eV). 当  $N$  能级发生变化时, 无疑会造成相互作用矩阵元  $V_{MN}$  的变化. 后者的变化, 必须满足以下两个条件: 一是 5 种 In 原子环境对应的带隙间距相等; 二是间距大小跟  $N$  原子摩尔组分  $y$  成正比. 因此, 对耦合常数  $C_{MN}$  关于  $r$  的变化只能进行近似的拟合. 5 种等间距的分立带隙的存在, 使得合理的 BAC 模型的建立更具挑战性. 修正后的模型参数如表 1 所示.

Hetterich 等人<sup>[12]</sup> 通过引入电子波函数的边界条件, 大大简化了  $\text{GaInNAs}/\text{Ga}(N)\text{As}$  量子阱跃迁能级的计算. 跃迁能级可由下列方程解出

$$\cos\left(\frac{1}{2}KL\right) - \frac{m^*(B)K}{m^*(A)k} \sin\left(\frac{1}{2}KL\right) = 0, \quad \text{even states} \quad (29)$$

$$\cos\left(\frac{1}{2}KL\right) + \frac{m^*(A)k}{m^*(B)K} \sin\left(\frac{1}{2}KL\right) = 0, \quad \text{odd states} \quad (30)$$

$$K = \left\{ \frac{2m^*(A)}{\hbar^2} \left[ E - E_M(A) + \frac{V_{MN}^2(A)}{E_N(A) - E} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad \text{well material A} \quad (31)$$

$$k = \left\{ \frac{2m^*(B)}{\hbar^2} \left[ E_M(B) - E - \frac{V_{MN}^2(B)}{E_N(B) - E} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad \text{barrier material B} \quad (32)$$

式中  $L$  为量子阱的宽度;  $K$  和  $k$  分别为势阱材料和势垒材料中的波矢;  $m^*$  为不含  $E_N$  和  $E_M$  相互作用时相应物质的电子有效质量;  $E$  在体材料的  $E_-$  和  $E_+$  之间变化, 当满足方程(29)或(30)时为相应的量子阱跃迁能级.

本文采用上述方法, 计算了无应变量子阱结构的基本带隙. 取包含温度和组分影响的电子有效质量为<sup>[13]</sup>

$$m^*(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}) = 0.067 - 0.041x - 0.009x(1-x) - (1.2 \times 10^{-5} + 10^{-6}x)T \quad (33)$$

### 3 结果与讨论

图 1 给出了退火温度  $T = 1073\text{K}$  时,  $N$  周围平均 In

表 1 退火后的 BAC 模型参数

Table 1 Parameters of the BAC model for annealed  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  alloys

$E_N(300\text{K})$	$E_N = 1.65 + 0.055r$ (eV)
$C_{MN}$	$2.85 - 0.11r - 0.013r^2$ (eV)
$dE_N/dT'$	$-0.0002$ (eV/K)
$E_c^0(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As})$	$1.512 - 1.337x + 0.27x^2$ (eV)
$E_M(T')$	$E_c^0 - 1.55y - \alpha T'^2 / (\beta + T')$ (eV)
	$\alpha = 5.408 \times 10^4$ (eV/K), $\beta = 190\text{K}$

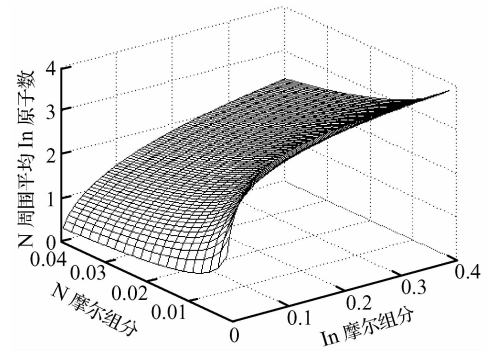


图 1 退火温度  $T$  为 1073K 时,  $r$  与组分  $(x, y)$  的关系

Fig.1 Dependence of  $r$  on composition  $(x, y)$  after annealing at 1073K

原子数  $r$  与组分  $(x, y)$  的关系. 可以发现, 当  $y < 0.02$  且  $x$  足够大时,  $r$  的值普遍大于 2. 也就是说, 该情形下完全退火后  $N$  最近邻原子团簇以  $N-\text{In}_3\text{Ga}_1$  为主, 这同前人的模拟及实验结果吻合<sup>[4,7,8,11,14]</sup>.

取 In 摩尔组分  $x = 0.30$ ,  $N$  摩尔组分  $y = 0.03$ , 退火温度为 1073K 时, 计算得到的  $r$  为 2.31. Lordi 等人<sup>[5]</sup> 实验得到的无应变 (unstrained) 的  $r$  约为 2.2, 而有应变 (strained) 时为 2.0 左右. 假设生长过程能达到热平衡, 取生长温度为 698K 时, 解得  $r$  为 1.47, 而实验值为 1 左右. 当  $x$  为 0.40,  $N$  摩尔组分  $y$  为 0.025, 且掺杂 2.7% 的 Sb 时, 在 1073K 退火 3min 下读取不同原子团簇所占比例, In 原子从 0 到 4 分别对应 0, 0.1, 0.25, 0.35 和 0.3, 代入方程(7)和(25)式得到的  $r$  约为 2.85. 我们不考虑 Sb 掺杂的影响, 通过(24)和(25)式计算得到的  $r$  理论值为 2.65.

由此可见: (1) 应变只是退火后键分布的一个次要因素; (2) 材料的生长是一个非平衡的过程; (3) Sb 作为表面活性剂, 对键分布的影响不大. 结论与 Lordi 等人的研究很接近. 在此, 不再讨论  $\overline{\Delta E_{\text{strain}}}$  的具体取值. 可以推测的是, 由于退火使得应变减少,  $\overline{\Delta E_{\text{strain}}}$  取负值.

图 2 描述了  $N$  摩尔组分一定时 ( $y = 0.013$ ), 不同退火温度下  $r$  与 In 摩尔组分  $x$  的关系. 可以看出, 退火温度  $T$  越高, 组分条件相同时的  $r$  值越大; 退火温度从 773K 以间隔 100K 变化到 1173K 的过程中,  $r$  的增量

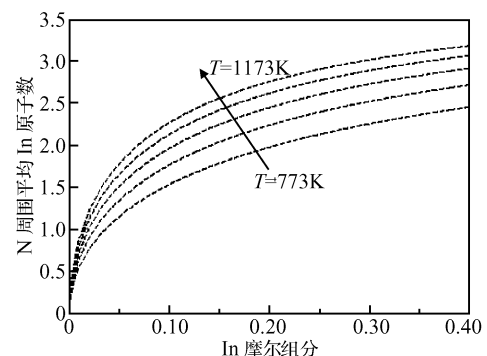


图 2 不同退火温度  $T$  时,  $r$  与 In 摩尔组分  $x$  的关系 ( $y = 0.013$ )

Fig.2 Dependence of  $r$  on In mol fraction  $x$  under different annealing temperatures ( $y = 0.013$ )

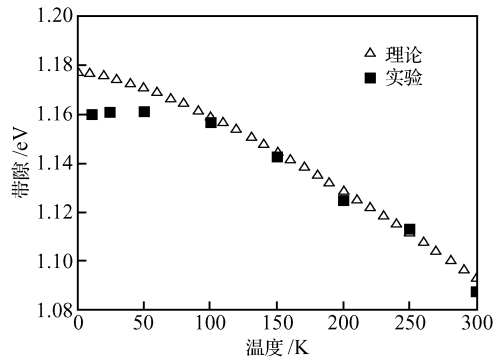


图 3 带隙与温度的关系 ( $x=0.05, y=0.02$ , 退火温度  $T=1023\text{K}$ )  
Fig.3 Dependence of bandgap energy on temperature ( $x=0.05, y=0.02, T=1023\text{K}$ )

与  $x$  成正比,但退火温度对它的影响逐渐不明显.所以可以推断的是,较低温度下长时间退火引起的蓝移,可以与较高温度下短时间退火造成的效果一致.因为前者我们可以认为已经完全退火,而后者属于部分退火,二者完全可能获得相同的  $r$  值. Liverini 等人<sup>[6]</sup>最近的工作,得到了和我们推测完全一致的结论.

图 3 是将  $r$  引入 BAC 模型后得到的带隙与温度的关系.实验值来源于 Kudrawiec 等人的研究<sup>[15]</sup>.他们生长的无应变  $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.98}$  合金层,在  $1023\text{K}$  下退火  $10\text{min}$ .可以认为该合金层已经完全退火.在模拟时,本文取温度对  $N$  能级的影响  $dE_N/dT$  为  $-0.0002$  ( $\text{eV}/\text{K}$ ).考虑到低温下的激子效应,在  $T < 100\text{K}$  时带隙相对于理论值有小的偏移,正好说明了这一点.计算得到退火后的  $r$  值为  $1.32$ ,所以  $N$  最近邻原子团簇以  $N-\text{In}_1\text{Ga}_3$  为主,这跟实验观测也很符合. Kudrawiec 等人研究了退火对  $C_{MN}$  的影响,并指出  $N$  能级  $E_N$  也会因退火而升高.但是,他们仅仅从实验上拟合了  $C_{MN}$  值,没有给出  $E_N$  的变化,也无法解释 5 种原子团簇分立带隙的存在.本文将完全退火后  $N$  最近邻原子的统计分布引入 BAC 模型,更能反映带隙蓝移的实质.

图 4 给出了室温 ( $300\text{K}$ ) 下  $L$  分别为 6 和  $8\text{nm}$  的两组无应变  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  量子阱带隙与  $N$  摩尔组分  $y$  的关系.许多研究认为,当组分满足  $x \approx 3y$  时,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  合金层与衬底近似晶格匹配<sup>[2,15-17]</sup>.从图中可以看出,在相同的组分条件下,带隙随  $L$  的增大而减少;当组分增大时,两组带隙的差值也随之增大.所以,对于组分相同而阱宽不同的无应变量子阱,在相同退火条件下,  $L$  越小,蓝移越显著.

## 4 结论

该假想模型很好地描述了  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  四元合金退火后的  $N$  原子最近邻分布.首先,在忽略应变影响的情形下,本文计算得到了  $N$  周围平均  $\text{In}$  原子数  $r$ ,并跟前人的研究做了比较,发现结果很吻合.然后,通过对  $N$  能级  $E_N$  和耦合常数  $C_{MN}$  进行合理的修正,  $r$  参数被引入 BAC 经验模型.计算得到的无应变  $\text{Ga}_{1-x}$ -

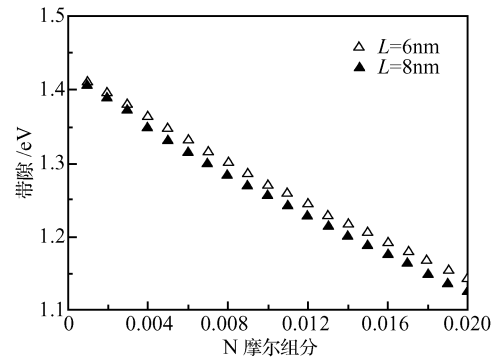


图 4 室温下无应变  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  量子阱带隙与  $N$  摩尔组分  $y$  的关系 ( $x=3y$ , 退火温度  $T=1023\text{K}$ )

Fig.4 Dependence of the room temperature ( $300\text{K}$ ) bandgap energy on  $N$  mol fraction  $y$  in strain-free  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  QWs ( $x=3y, T=1023\text{K}$ )

$\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  合金层的带隙,跟实验结果一致.最后,结合 Hetterich 等人的工作,给出了两组无应变量子阱组分与带隙的关系.但是,要完全解释“ $\text{Ga}-\text{N} + \text{In}-\text{As}$ ”组合随温度升高的不稳定性,还需要进一步的工作.

## 参考文献

- [1] Kondow M, Uomi K, Niwa A, et al. GaInNAs: a novel material for long-wavelength -range laser diodes with excellent high temperature performance. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: 1273
- [2] Shan W, Walukiewicz W, Ager J W III. Band anticrossing in GaInNAs alloys. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(6): 1221
- [3] Shan W, Yu K M, Walukiewicz W, et al. Band anticrossing in dilute nitrides. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16: S3355
- [4] Klar P J, Gruning J, Koch J, et al. (Ga, In) (N, As)-fine structure of the band gap due to nearest-neighbor configurations of the isovalent nitrogen. *Phys Rev B*, 2001, 64(4): 121203
- [5] Lordi V, Yuen H B, Bank S R, et al. Nearest-neighbor distributions in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  and  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_z$  thin films upon annealing. *Phys Rev B*, 2005, 71(12): 125309
- [6] Liverini V, Rutz A, Keller U. Effects of rapid thermal annealing conditions on GaInNAs band gap blueshift and photoluminescence intensity. *J Appl Phys*, 2006, 99(11): 113103
- [7] Kim K, Zunger A. Spatial correlations in GaInAsN alloys and their effects on band-gap enhancement and electron localization. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(12): 2609
- [8] Lordi V, Gambin V, Friedrich S, et al. Nearest-neighbor configuration in (GaIn)(NAs) probed by X-ray absorption spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(14): 145505
- [9] Harrison W A. Electronic structure and the properties of solids. New York: Dover Publications, 1989: 176
- [10] Duboz J Y, Gupta J A, Wasilewski Z R, et al. Band-gap energy of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  as a function of  $N$  content. *Phys Rev B*, 2002, 66(8): 085313
- [11] Alexandropoulos D, Adams M J. Design considerations for  $1.3\mu\text{m}$  emission of GaInNAs/GaAs strained quantum-well lasers. *IEE Proc Optoelectron*, 2003, 150: 2
- [12] Hetterich M, Grau A, Egorov A Y, et al. Boundary conditions for the electron wavefunction in GaInNAs-based quantum wells and modelling of the temperature-dependent bandgap. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16: S3151
- [13] Vurgaftman I, Meyerband J R. Parameters for nitrogen-containing semiconductors. *J Appl Phys*, 2003, 94(6): 3675
- [14] Kurtz S, Webb J, Gedvilas L, et al. Structural changes during an-

- nealing of GaInAsN. Appl Phys Lett, 2001, 78(6):748
- [15] Kudrawiec R, Sek G, Misiewicz J, et al. Experimental investigation of the  $C_{MN}$  matrix element in the band anticrossing model for GaAsN and GaInAsN layers. Solid State Commun, 2004, 129:353
- [16] Kondow M, Kitatani T, Shirakata S. Annealing in GaInNAs system. J Phys: Condens Matter, 2004, 16:S3229
- [17] Skierbiszewski C. Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys. Semicond Sci Technol, 2002, 17:803

## Bandgap Energies in Strain-Free $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ QWs After Annealing\*

Wen Yuhua, Tang Jiyu<sup>†</sup>, Zhao Chuanzhen, Wu Liangzhen, Kong Yunting, Tang Lili,  
Liu Chao, Wu Lifeng, Li Shunfang, and Chen Junfang

(College of Physics and Telecommunication, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** According to the annealing-induced changes of an N-centered nearest-neighbor (NN) environment in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  quaternary alloys, we present a statistical distributing model of the binary bonds in a thermodynamics equilibrium state. Then, the parameter  $r$ , the calculated number of NN In atoms per N atom, is introduced into the BAC empirical model. Finally, bandgap energies in strain-free  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  QWs are calculated by discussing the boundary conditions for the electron wavefunction in the BAC model.

**Key words:** GaInNAs/GaAs; quantum well; bandgap energy; annealing

**PACC:** 7280E; 6155H; 6170A

**Article ID:** 0253-4177(2008)01-0105-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10575039)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: tangjy@snu.edu.cn

Received 24 June 2007, revised manuscript received 31 July 2007