

快速热退火对 MBE 生长的 InGaNAs 材料结构的影响*

张石勇 徐应强 任正伟 牛智川 吴荣汉

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 从系统自由能角度, 阐明了 MBE 生长的 InGaNAs 材料在高温热退火过程中材料内部的结构变化. 在热退火时, In-Ga 互扩散和 N-As 互扩散引起 spinodal 分解, N 原子趋向于与 In 结合形成 In-N 键, 使 InGaNAs 材料的带隙增加, 从而引起 PL 谱峰值的蓝移.

关键词: InGaNAs; 快速热退火; spinodal 分解

PACC: 8140; 6855; 9850E

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0036-03

1 引言

近年来, InGaNAs 作为基于 GaAs 衬底的 1.3 ~ 1.55 μm 通信波段光电子器件的理想材料, 其发展非常迅速. 由于 N 原子和 As 原子在电负性和原子尺寸上的较大差异, 随着 N 组分的增加, 材料质量迅速降低. 在生长高质量的大 In 组分 InGaAs/GaAs 量子阱材料的基础上, 并入少量的 N 是目前拓展波长所采用的主要方法. 同时快速热退火也是提高材料质量的重要手段.

2 实验

图 1 给出了 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ 量子阱退火前后材料的 PL 谱. 样品采用 VG-80H MKII MBE 系统以直流等离子体 N 源在 GaAs(001) 衬底上生长, 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5s. 如图所示, 通过快速热退火, InGaNAs/GaAs 量子阱材料的 PL 谱峰值强度显著提高, 谱峰的半高宽也明显减小. 然而, 退火后 PL 谱峰值能量出现了蓝移, 这是拓展波长所不希望的. X 射线双晶衍射的结果表明退火前后量子阱中平均组分无变化. 这说明 PL 谱峰的蓝移来自于 InGa-

NAs 材料自身内部结构的变化.

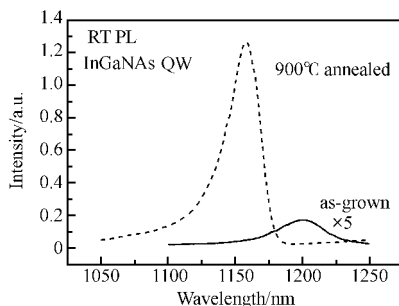


图 1 退火前和 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5s 后 InGaNAs/GaAs 量子阱 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of as-grown InGaNAs/GaAs quantum well and after annealed at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 5s

3 结果与讨论

在 InGaNAs 材料的 MBE 生长过程中, 通常采用低的生长温度和高的 As 压, 表面吸附原子的扩散长度很小, 随机到达样品表面的 III 族原子与 V 族原子将被冻结在晶格中相应的位置形成 Ga-As, In-As, Ga-N, In-N 键, 由于氮化物和砷化物晶格常数有较大差异, 材料内部存在应变能, 材料处于亚稳态. 处于这种热力学不稳定状态的材料可能以

* 国家自然科学基金(批准号: 90201026)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA312080)资助项目

spinodal 分解的方式产生相分离^[1]. Spinodal 分解发生与否,取决于组分、温度及扩散条件.我们首先计算了实现 $1.3\mu\text{m}$ 发光所需要的组分(In 组分 $x = 0.3 \sim 0.4$, N 组分 $y = 0.01 \sim 0.02$) 范围内 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ 发生 spinodal 分解的临界温度.

均匀生长的 InGaNaAs 材料的 Helmholtz 自由能为^[1]:

$$\begin{aligned} f(x, y) = & xy\mu_{\text{InN}}^0 + x(1-y)\mu_{\text{InAs}}^0 + \\ & (1-x)y\mu_{\text{GaN}}^0 + (1-x)(1-y)\mu_{\text{GaAs}}^0 + \\ & x(1-x)y\alpha_{\text{InN-GaN}} + xy(1-y)\alpha_{\text{InAs-GaN}} + \\ & x(1-x)(1-y)\alpha_{\text{InAs-GaAs}} + \\ & (1-x)y(1-y)\alpha_{\text{GaAs-GaN}} + \\ & RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x) + \\ & y\ln y + (1-y)\ln(1-y)] + u_D \quad (1) \end{aligned}$$

其中 μ^0 为各二元化合物的化学势; α 为二元化合物之间的相互作用常数,反映各二元化合物两两混合时由于化学键的转变引起的内能的变化,其大小由 valence-force-field 模型计算得到; R 和 T 分别为普适气体常数和绝对温度. u_D 为由于外延层与衬底的晶格常数差异引起的宏观弹性能, $u_D = v \times \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + c_{12})}{c_{11}} \left(\frac{a - a_s}{a_s} \right)^2$, 其中, a 和 a_s 分别是无应变 InGaNaAs 和 GaAs 的晶格常数, c_{11} , c_{12} 为晶体的弹性常数. 对于四元化合物,由 $\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2 \partial y^2} - \left[\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \right]^2 = 0$ 得到发生 spinodal 分解的临界温度 T_c .

图 2 是计算得到的不同组分对应的临界温度曲线,从中可以看到通常的生长温度($\sim 450^\circ\text{C}$)及退火温度($625 \sim 900^\circ\text{C}$)均在曲线之下,处于可发生 spinodal 分解的范围.生长过程中,生长温度低、As 压高,表面吸附原子的扩散长度小,spinodal 分解被抑制.热退火时,原子扩散常数增加,温度升高到一定程度,spinodal 分解将被热激活.图 3 给出的是 700°C 热退火时,InGaNaAs 及作为参考的相同 In 组分 InGaAs 量子阱 PL 谱峰值能量随时间的变化,二者的 PL 谱峰值能量都发生蓝移. InGaAs 量子阱 PL 谱峰蓝移一般认为是由 In-Ga 互扩散引起的^[2].而相同条件退火下,InGaNaAs 的能量移动大于 In-GaAs,这说明在此温度下除了 In-Ga 互扩散,还存在 N-As 互扩散.

Spinodal 分解的初始阶段,某一微区内通过扩散发生浓度起伏形成成分有差异的两相.以 $\delta x, \delta y$

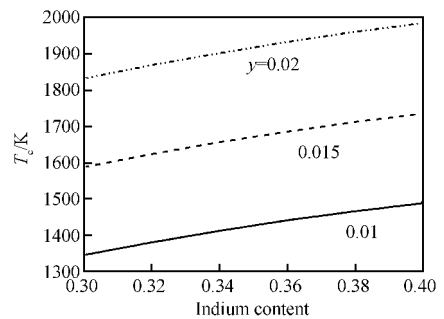


图 2 不同组分 InGaNaAs 发生 spinodal 分解的临界温度
Fig. 2 Calculated characteristic spinodal decomposition temperatures of InGaNaAs alloys with different indium and nitrogen contents

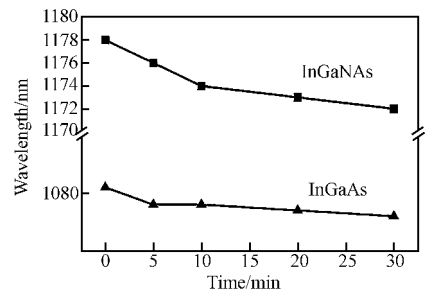


图 3 相同 In 组分 InGaNaAs 和 InGaAs 量子阱 700°C 热退火 PL 谱峰值能量随时间的变化
Fig. 3 Annealing temperature dependence of PL peak wavelength of InGaAs/GaAs and InGaNaAs/GaAs quantum wells with the same indium content

分别表示其中一相中 In 和 N 的组分变化,系统自由能变化可以写成:

$$\begin{aligned} \delta f = & \gamma_1 f(x + \delta x, y + \delta y) + \\ & \gamma_2 f(x - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \delta x, y - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \delta y) - f(x, y) \quad (2) \end{aligned}$$

γ_1, γ_2 分别为两相所占的百分比, $\gamma_1 = 1 - \gamma_2$. 当 $\gamma_1 = \gamma_2$ 时弹性能最小,此时将(2)式泰勒展开,得到:

$$\begin{aligned} \delta f = & \frac{1}{2} \times \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \\ & \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \delta x \delta y + \frac{1}{2} \times \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} (\delta y)^2 \quad (3) \end{aligned}$$

其中第一项和第三项由于分别是 δx 和 δy 的平方项, $\delta x, \delta y$ 的符号不影响这两项的值.考虑中间项的系数 $\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$,将自由能表达式(1)代入计算得到其值在我们关心的 $0 \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内均远远小于 0.因此,可以得出当 δx 和 δy 同号时,相同幅度的成分变化引起的自由能降低更多,自由能梯度即 spinodal 分解的驱动力更大.

4 结 论

以上计算表明, spinodal 分解发生时,形成的新相中 In 组分和 N 组分趋向于同增同减, In 原子和 N 原子将在晶格中通过原子交换向同一区域扩散, 相互结合形成 In-N 键. 由于 spinodal 分解是上坡扩散, 随着分解的深化, 成分波动进一步增加, N 原子更多的与 In 原子结合, 达到自由能更低的平衡状态. Ab initio 能带结构计算的结果表明 N 与 In 结合时 InGaNA_s 的带隙大于 N 与 Ga 结合时的带隙^[3]. 这就解释了快速热退火导致 InGaNA_s/GaAs 量子阱 PL 谱峰蓝移的原因在于高温下 InGaNA_s 材料的 spinodal 分解被激活, N 原子更多的与 In 原

子结合在一起引起了材料带隙的增加.

参 考 文 献

- [1] Asomoza R, Elyukhin V A, Pena-Sierra R. Spinodal decomposition range of In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y} alloys. Appl Phys Lett, 2002, 81:1785
- [2] Pan Z, Li L H, Zhang W, et al. Effect of rapid thermal annealing on GaInNA_s/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. Appl Phys Lett, 2000, 77(9): 28
- [3] Kim K, Zunger A. Spatial correlations in GaInAsN alloys and their effects on band-gap enhancement and electron localization. Phys Rev Lett, 2001, 86:2609

Thermal Annealing Induced Structure Change in MBE Grown InGaNA_s Alloys for 1.3 μ m Emission*

Zhang Shiyong, Xu Yingqiang, Ren Zhengwei, Niu Zhichuan, and Wu Ronghan

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A miscibility gap exists in the InGaNA_s/GaAs system resulting in spinodal-like decomposition of the alloy; that is, there exists a range of composition and temperatures in which the solid solutions are unstable. During thermal annealing, spinodal decomposition is thermally activated and it is energetically favorable for InGaNA_s alloys homogeneously grown by MBE for 1.3 μ m emission to decompose into In-N- and Ga-As-rich regions according to our theoretical analysis based on the regular solution model.

Key words: InGaNA_s; rapid thermal annealing; spinodal decomposition

PACC: 8140; 6855; 9850E

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0036-03

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 90201026), the National High Technology Research and Development Program of China(No. 2002AA312080)