

低压 MOCVD 生长的 InGaAs/InP 量子阱的光致发光谱线线宽 及量子尺寸效应的测量分析

陈德勇 朱龙德 李昌 熊飞克

徐俊英 万寿科 梁骏吾

中国科学院半导体研究所,北京 100083

(1992年1月28日收到;1992年4月22日收到修改稿)

用低压 MOCVD 方法生长了 InGaAs/InP 单量子阱及多量子阱结构。用低温光致发光方法研究了量子阱样品因量子尺寸效应引起的激子能量移动以及激子谱线线宽同量子阱阱宽的关系。 7 \AA 阵宽的激子能量移动达 370 meV 。选取 $\Omega_c = \Delta E_c / \Delta E_g = 0.4$, 采用修正后的 Kronig-Penny 模型, 考虑能带的非抛物线性, 拟合了激子能量移动和阱宽的关系曲线。用有效晶体近似方法(VCA)分析了激子尺寸范围内界面不平整度以及合金组分无序对激子谱线线宽的影响。以界面不平整度参量 δ_1 和 δ_2 , 合金组分无序参量 r_c 为拟合参数, 拟合了激子线宽对阱宽的关系曲线。取 $\delta_1 = 2.93\text{ \AA}$, $\delta_2 = 100\text{ \AA}$, $r_c = 3\text{ ML}$, 理论拟合值与实验值符合较好。

PACC: 7855, 7865, 8115H

一、引言

量子尺寸效应和室温下二维激子的存在是量子阱结构的两个基本特征。由于量子阱结构特有的物理特性, 晶格匹配的和应变的 InGaAs/InP 量子阱材料, 在长波长光纤通信用的激光器、探测器及调制器方面, 在高速电子器件方面都有着十分重要的应用前景。有关这类量子阱材料的研究和器件应用已成为一个十分活跃的研究课题, 引起了广泛的兴趣。

MOVPE(低压^[1-3]和常压^[4-5])及 CBE 是生长 InP 系材料的主要方法^[6]。低压条件更有利于突变陡峭异质结构的生长。低温光致发光是研究量子尺寸效应和界面特性的一种简单而重要的手段。D. Grützmacher 等人用 LPMOCVD 方法获得了窄至 0.5 nm 的 InGaAs/InP 量子阱, 低温(2 K)激子能量移动达到 528 meV , 阵宽涨落 $< 1\text{ ML}$, 10 nm 阵宽的激子荧光峰线宽为 3 meV 。本文利用瑞典进口的 MOCVD 仪器, 生长出了标定阵宽为 0.7 nm 的量子阱, 其激子能量移动达 362 meV (10 K), 达到国际上八十年代中期的水平。有关 InGaAs/InP 量子阱低温光致发光谱线线宽的分析, 就我们所知, 工作不细致, 大多

只考虑阱宽涨落引起的谱线展宽,而忽视了 InGaAs 合金组分无序造成的影响。Singh 等人提出了三维体材料中合金组分无序以及不均匀余相导致激子谱线加宽的理论模型^[7]。本文考虑量子阱中激子的准二维特性以及激子局域于阱层内的几率,发展了上述模型,选取合适的模拟参数,得到了符合实验结果的理论曲线。此外,在计算激子能量移动过程中,运用了 Kane 的三带模型理论^[8],考虑了能带的非抛物线修正,也获得了较好的结果。

二、实 验

样品生长是在水平式反应器内进行的。沉积碳化硅的石墨基座由高频感应加热,反应管方形内管的截面积为 $6.0 \times 1.5\text{cm}^2$ 。使用的反应源为 TMG, TMI, 100% 的 AsH_3 和 PH_3 , 经钯管纯化的氢气为载体, 总的气流为 11SLM。各源占的摩尔分数是 TMI: 5.1×10^{-5} , TMG: 3.1×10^{-5} , PH_3 : 1.4×10^{-2} , AsH_3 : 4.4×10^{-3} , TMI 源温度为 15°C, 源瓶压力 150mbar, TMG 源温度为 -10°C, 源瓶压力为 1.2atm。系统压力为 50mbar。生长温度为 640°C, 衬底为(001)取向 S 掺杂 N 型 InP。在以上生长条件下, 生长了 InGaAs/InP 近匹配的体材料, 根据生长的厚度和时间确定的生长速率为 InGaAs: 6.41 Å/s, InP: 3.52 Å/s。

量子阱的生长分为两类,一类是多个不同阱宽的单量子阱(QWS1—4),另一类是多量子阱(SL1—10)。所有样品的生长均由计算机控制。首先在 InP 衬底上生长一层 InP 缓冲层, 然后再根据需要生长多个单量子阱或多量子阱。表 1 是多个单量子阱样品的生长安排(从左到右为生长顺序),表 2 是多量子阱样品的生长安排。

表 1 多个单量子阱样品的生长安排

样 品	参 数	缓 冲 层	参 考 层	势 垒 层	量 子 阵				顶 层
					18	11	6	3	
QWS-2	生长时间(s)	900	180	90	18	11	6	3	600
	厚度(Å)	3600	1154	360	115	70	38	19	2400
QWS-3	生长时间(s)	1500		140	18	11	6	4	600
	厚度(Å)	6000		560	115	70	38	26	13
QWS-4	生长时间(s)	900	180	140	18	8	4	1	600
	厚度(Å)	3600	1154	560	115	51	26	7	2400

表 2 多量子阱样品的生长安排

样 品	参 数	缓 冲 层	势 垒 层	阱 层	顶 层	周 期 数
SL-1	生长时间(s)	900	60	15	900	10
	厚度(Å)	3600	240	96	3600	
SL-4	生长时间(s)	300	27	5	4800	20
	厚度(Å)	1200	108	32	19200	
SL-8	生长时间(s)	900	28	5	4800	30
	厚度(Å)	3600	112	32	19200	

具体的 LP-MOCVD 生长工艺条件参见文献[9].

低温光致发光实验用 Ar^+ 激光器作激发源, 激发波长是 5145 Å. 典型的激发功率为 100mW, 只对 QWS-4 进行变化激发强度的实验(40—200mW)样品置于制冷器冷指上, 温度为 15K. 采用双光栅 0.5m 单色仪分光, 液氮致冷锗探测器接收信号, 经锁相放大器放大后输出, 驱动记录仪记录谱线.

三、理论计算

1. 量子尺寸效应

当量子阱的厚度可以与电子或空穴的德布罗意波长相比拟时, 载流子(电子或空穴)在垂直于界面方向即 z 方向上的运动是量子化的, 可近似用一维方势阱的有效质量 Schrödinger 方程描述, 利用边界上波函数 ψ 及 $\frac{1}{m} \frac{d\psi}{dz}$ 连续, 得到单量子阱中受限载流子的能量本征方程是

$$\begin{aligned} \frac{m_w}{K_w} &= \frac{m_b}{K_b} \operatorname{tg} \frac{K_w d}{2}, \\ K_w &= \sqrt{\frac{2m_w E}{\hbar^2}}, \quad K_b = \sqrt{\frac{2m_b(V - E)}{\hbar^2}}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 m_w, m_b 是载流子在势阱区和势垒区内的有效质量, V 是势阱高度, d 是势阱宽度.

根据 Kane 的三带模型理论^[8], 导带与价带及自旋分裂带三带之间耦合, 导致导带、轻空穴价带非抛物线性. 重空穴价带因不与其它带耦合而维持抛物线性. 有效质量的具体表达式是:

$$\begin{aligned} m_{hh}^*(E) &= m_h, \\ m_e^*(E) &= m_e \frac{3Eg + 2\Delta}{Eg(Eg + \Delta)} \cdot \frac{(E + Eg)(E + Eg + \Delta)}{3(E + Eg) + 2\Delta}, \\ m_{ch}^*(E) &= m_l \cdot \frac{6Eg + 2\Delta}{Eg(2Eg + \Delta)} \cdot \frac{(E - Eg)(E + 2Eg + \Delta)}{3(E + 2Eg) + 2\Delta}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 m_h, m_e, m_l 为 $E = 0$ 时即在 Γ 点的重空穴、电子和轻空穴的有效质量, Eg 是带隙, Δ 是自旋轨道分裂值. 不同的半导体材料取不同的 Eg 和 Δ 值. 在 InGaAs/InP 量子阱中, 阵中载流子有效质量由(2)式给出, $Eg, \Delta, m_h, m_e, m_l$ 取 InGaAs 的值, 势垒中载流子的有效质量除相应参数取 InP 值以外, (2)式中的 E 换成 $V - E$.

对电子 $V = \Delta E_c$ (导带失调), 对重空穴, $V = \Delta E_v$ (价带失调). $\Delta E_c + \Delta E_v = \Delta E_g$ 是两种半导体材料的带隙差. 关于 $\Delta E_c / \Delta E_g = Q_c$ 的取值, 一般文献上取 40%^[4]. 在我们的计算中采用这一值, 其它用到的参数值见表 3.

表 3 计算中用到的参数值

	E_g (eV)	Δ_0 (eV)	m_e ($\text{em}\mu$)	m_{hh}^* ($\text{em}\mu$)	a_o (Å)
InP	1.424	0.11	0.079	0.606	5.8603
GaAs	1.519	0.34	0.067	0.341	5.6416
InAs	0.418	0.37	0.023	0.400	6.0501

$In_xGa_{1-x}As$ 量子阱的有关参数除 E_g 外,由线性插值(vegard 定律)求出. E_g 为抛物线插值

$$E_g(x) = 1.519 - 1.597x + 0.496x^2. \quad (3)$$

由以上参数,在不同阱宽 d 下,对电子和重空穴分别用计算机程序求解方程(1)的最小数值解,得到电子和重空穴在量子阱中的基态能量 E^e 和 E^h ,量子阱带隙能量移动为 $E^e + E^h$. 从而得到一条能量移动对量子阱阱宽的理论拟合曲线.

2. InGaAs/InP 量子阱光致发光激子谱线线宽的分析

在量子阱材料中存在二维激子, 激子跃迁的光谱线宽由均匀线宽和非均匀线宽迭加而成, 在低温下, 均匀展宽可忽略不计^[10]. 不均匀展宽主要是由量子阱宽度的原子层量级的涨落引起的, 在势阱为合金半导体时, 合金组分无序也是引起谱线加宽的主要原因. 有效晶体近似方法^[7,11,12]就是在激子尺寸范围内考虑异质界面的不平整以及合金组分涨落对晶体势的影响, 用统计方法计算合金组分涨落及阱层界面不平整发生的几率来确定激子能量的扰动, 从而获得相应的谱线宽度.

(1) 合金组分无序引起的谱线加宽

在 $In_{x_0}Ga_{1-x_0}As$ 合金中, 设 V_c 为产生组分无序的合金团体积, 球形近似下 $V_c = \frac{4}{3}\pi r_c^3$, r_c 是合金团半径, 在激子体积 V_{ex} 范围内, In 组分浓度为 x 的几率由下式给出

$$P(x) = \exp\left(-\frac{V_{ex}}{V_c}(x \ln \frac{x}{x_0} + (1-x) \ln \frac{1-x}{1-x_0})\right). \quad (4)$$

当 $V_{ex}/V_c \gg 1$ 时, 将上式展开得

$$P(x) = \exp\left(-\frac{V_{ex}}{V_c} \cdot \frac{(x-x_0)^2}{2x_0(1-x_0)}\right). \quad (5)$$

其半宽 $\sigma = 2\sqrt{2\ln 2} \left[\frac{V_c}{V_{ex}} x_0 (1-x_0) \right]^{1/2}. \quad (6)$

在量子阱中激子波函数在 z 方向(生长方向)上受到限制, 激子体积会收缩, 变成准二维激子^[14].

$$V_{ex} = \frac{4}{3}\pi R_{ex}^2 \cdot \frac{d}{2}, \quad (7)$$

式中 R_{ex} 是激子半径, d 是阱宽

考虑激子局域于阱中的几率, 因组分无序引起的激子谱线线宽为^[15]

$$\Gamma_a = \left| \frac{dE_g}{dx} \right| \cdot \sigma \cdot P_{ex}, \quad (8)$$

$$P_{ex} = \langle \psi_e | \psi_e \rangle_{well} \cdot \langle \psi_h | \psi_h \rangle_{well} \quad (9)$$

是激子局域在量子阱中的几率.

由(4-9), 给定 r_c, d, x_0 值即可求得激子谱线的线宽 Γ_a .

(2) 界面不平整引起的谱线加宽

在异质外延生长中,界面上会出现原子层厚度的岛和谷^[16],这些岛和谷的存在引起量子阱的有效阱宽发生变化,从而影响激子能量,导致谱线加宽.

设外延生长方向上岛和谷以及平坦区的横向尺寸分别是 $\delta_{2a}, \delta_{2b}, \delta_{2c}$, 平均密度是 C_a^0, C_b^0, C_c^0 . 岛和谷的深度为 δ_1 . 则在激子尺寸范围内岛和谷以及平坦区密度为 C_a, C_b, C_c 的几率^[11]

$$P(C_a, C_b, C_c, R_{ex}) = \exp \left[- \left(\frac{2R_{ex}^2}{\delta_{2a}^2} C_a \ln \frac{C_a}{C_a^0} + \frac{2R_{ex}^2}{\delta_{2b}^2} C_b \ln \frac{C_b}{C_b^0} + \frac{2R_{ex}^2}{\delta_{2c}^2} C_c \ln \frac{C_c}{C_c^0} \right) \right]. \quad (10)$$

忽略平坦区 $C_c^0 = 0$, 并假定 $C_a^0 = C_b^0 = \frac{1}{2}$, 展开上式.

$$P(C_a, C_b, R_{ex}) = \exp \left[- \frac{2R_{ex}^2}{\delta_2^2} \cdot \frac{(C_a - C_a^0)^2}{2C_a^0 C_b^0} \right]. \quad (11)$$

其半高宽 $\sigma = 2 \sqrt{\ln 2 \cdot C_a^0 C_b^0} \cdot \delta_2 / R_{ex} = \frac{\sqrt{\ln 2} \cdot \delta_2}{R_{ex}}$. (12)

阱宽的变化 $\Delta d = 2\delta_1 \cdot \sigma$

由 Δd 引起的激子能量改变即线宽

$$\Gamma_t(d, \delta_1, \delta_2) = \Delta d \cdot \left| \frac{\partial E_{ex}}{\partial d} \Big|_{d=d_0} \right|, \quad (13)$$

总的线宽 $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_t$.

四、实验结果及讨论

对所有的多个单量子阱样品(QWS1-4), 和部分多量子阱样品进行低温($T = 15K$)光致发光实验. 图1是样品 QWS-4 的低温光致发光谱图.

InGaAs 参考层发出的荧光峰出现双峰结构. 峰的位置较匹配的 InGaAs 体材料向长波方向红移, 表明 InGaAs 层发生正的失配 $\Delta a/a$. 所有量子阱激子能量移动都是相对于这一参考层的峰位. 最大的能量移动是 370meV, 相应于生长 1s(大约 7 Å) 的量子阱, 阵宽越大, 能量移动越小. 图 2 画出了所有量子阱样品的激子能量移动随阵宽变化的实验点, 以及从方程(1)计算的能量移动对阵宽的关系曲线. 阵宽较窄时($< 20 \text{ \AA}$) 实验点位于理论曲线下面. 可能是由于阵宽误差所致. 另外在计算中所采用的参数, 比如 $V_c E_g \text{InGaAs}$, 以及应变等都影响了激子能量的移动? 总的说来, 符合较好.

衡量异质界面陡度的一个重要指标是量子阱光荧光峰的半宽 FWHM. 我们求出了所有单量子阱样品的线宽, 并描出了线宽对阵宽的实验点, 见图3.

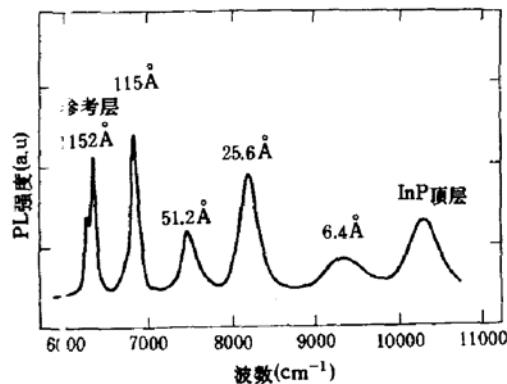


图 1 样品 QWS-4 的低温光致发光光谱($T = 15K$)

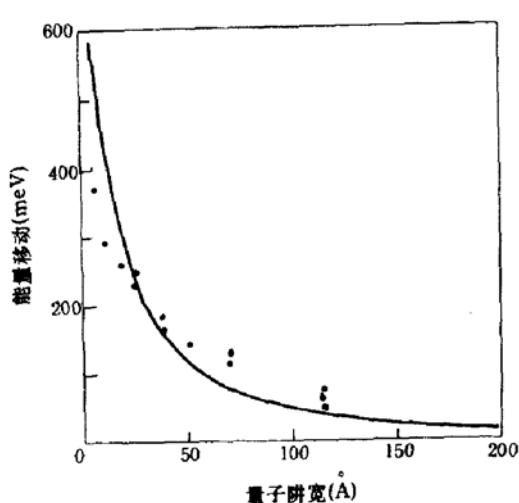


图2 激子能量移动与量子阱宽的关系曲线

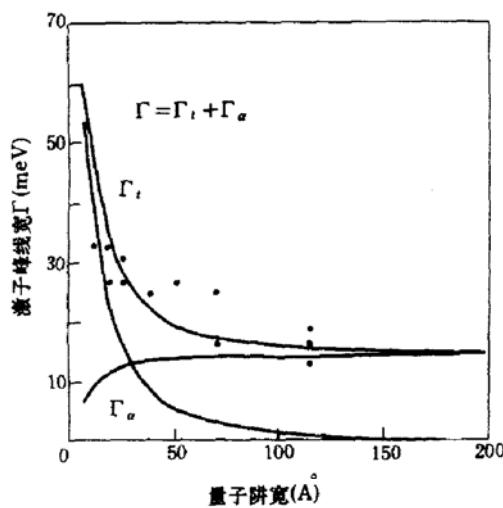


图3 激子峰线宽和量子阱宽的关系曲线

阱宽越大,半宽越小,最小的半宽是参考层荧光峰的,只有 3.1 meV (激发强度 40 mW),最大值属于 7 \AA 量子阱,在 100 mW 激发强度下达 60 meV 根据第三部分的理论推导,我们采用合适的参数 $\delta_1 = 2.93\text{ \AA}$, $\delta_2 = 100\text{ \AA}$, $r_c = 8.79\text{ \AA}$,拟合了 $\Gamma(d)$ 曲线见图3.在窄阱情况下量子阱阱宽的原子层涨落是谱线加宽的主要因素.在本实验中,阱宽的平均涨落小于 $1\text{ML} = 2.93\text{ \AA}$,而在较大的阱宽下($>30\text{ \AA}$),合金组分无序引起的加宽不容忽视.造成合金组分无序的原因,可能是由于在生长 InGaAs 过程中,温度较低,因合金相图中的非混溶隙(miscibility gap),会产生相的分离,出现两相或多相结构,将导致荧光谱线的加宽,以及峰位的移动.图1中的参考峰的移动以及双峰结构与文献[17]中两相结构效应一致,这支持了前面讨论的组分不均匀导致谱线加宽的结论.

此外,激光照射到量子阱样品中产生的载流子(电子和空穴对)以及持续光电导效应造成的载流子也会引起谱线加宽^[17].但是这种载流子效应在一定程度上达到饱和.我们的变化激发强度实验证实了这一点.图4是不同激发强度下 QWS-4 样品各个阱的荧光峰的半宽曲线,当激发强度增加时线宽增加,到 100 mW 后变化很小,甚至有所降低.

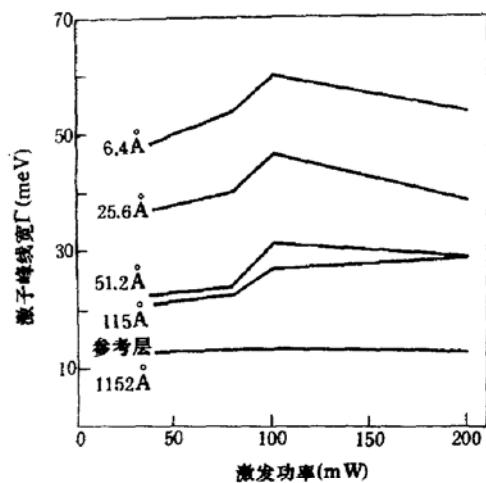


图4 激子谱线线宽和激发强度的关系曲线

五、结 论

本文系统研究了 LP-MOCVD 生长的 InGaAs/InP 量子阱结构的低温光致发光特

性。对量子尺寸效应及低温光荧光峰的展宽机理进行了理论分析。 7 \AA 宽的量子阱荧光峰的能量移动达 370 meV , 取 $Q_c = 0.4$, 考虑有效质量的修正, 拟合了激子能量移动对阱宽的关系曲线, 与实验值符合较好。在 InGaAs/InP 量子阱中, 低温下激子谱线的展宽是由 InGaAs 合金组分无序以及异质界面不平整两种因素造成。对于窄阱($<20\text{ \AA}$)界面不平整的贡献是主要的, 而宽阱($>80\text{ \AA}$)则主要是合金组分无序的贡献。所有这两种因素直接取决于 MOCVD 生长条件, 因此, 要生长高质量的 InGaAs/InP 量子阱材料, 优化生长条件以减小合金组分无序及界面不平整程度十分重要。而这正是我们所追求的目标。

参 考 文 献

- [1] D. Grutzmacher, K. Wolter, H. Jurgensen and P. Balk, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 872(1988).
- [2] P. Wiedemann, M. Klenk, W. Korber, U. Koerner, R. Weinmann, E. Zielinski and P. Speier, *J. Crystal Growth*, **107**, 573(1991).
- [3] J. Camassel, J. P. Laurenti, S. Juillaguet, F. Reinhardt, K. Wolter, H. Kurz and D. Grutzmacher, *J. Crystal Growth*, **107**, 543(1991).
- [4] B. I. Miller, E. F. Schubert, U. Koren, A. Ourmazd, A. H. Dayem and R. J. Capic, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1384(1986).
- [5] T. Y. Wang, K. L. Fry, A. Persson, E. H. Reihlen and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2674(1988).
- [6] W. T. Tsang and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 20(1986).
- [7] J. Singh and K. K. Bajaj, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 1075(1984).
- [8] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 249(1957).
- [9] 朱龙德, 李晶, 陈德勇, 熊飞克, 半导体学报, **14**(4), (1993).
- [10] J. Lee, E. S. Koteles and M. O. Vassell, *Phys. Rev.*, **B33**, 5512(1986).
- [11] J. Singh, K. K. Bajaj and S. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 805(1984).
- [12] 徐强, 徐仲英, 郑宝真, 许继宗, 半导体学报, **11**(6), 404(1990).
- [13] E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horykoshi, K. Ploog and H. J. Queisser, *Phys. Rev.*, **B30**, 813(1984).
- [14] W. Stolz, J. C. Maan, M. Altarelli, L. Tapfer and K. Ploog, *Phys. Rev.*, **B36**, 4301(1987).
- [15] M. Sugawara, T. Fujii, M. Kondo, K. Kato, K. Domen, S. Yamazaki and K. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2290(1988).
- [16] C. Weisbuch, R. Dingle, P. M. Petroff, A. C. Gossard and Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 840(1981).
- [17] S. J. Bass, S. J. Barnett, G. T. Brown, N. G. Chew, A. G. Cullis, M. S. Skoienick and L. L. Taylor, *NATO ASI Series, Physics* **163**, 137(1986).

Investigation of PL Linewidth and Quantum Size Effect of InGaAs/InP Quantum Wells Grown by LP-MOCVD

Chen Deyong, Zhu Longde, Li Jing, Xiong Feike,

Xu Junying, Wan Shouke and Liang Junwu

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

(Received 28 January 1992; revised manuscript received 22 April 1992)

Abstract

Single and multiple InGaAs/InP quantum well structures were grown by MOCVD at 50mbar. Photoluminescence method was used to characterize the relation between the exciton energy shift and the well width caused by quantum size effect. The energy shift of a 7 Å quantum well was as high as 370meV. Considering the nonparabolic nature of the bands, we took $Q_c = \Delta E_c / \Delta E_g = 0.4$, and got a curve about energy shift and width, which was a good fit for the experimental points. Virtul Crystal Approximation (VCA) method was applied to discuss the dominant mechanism for the linewidth broadening over the extent of exciton. With the interface microscopic fluctuations $\delta_1 = 2.93 \text{ \AA}$, $\delta_2 = 100 \text{ \AA}$, and the radius of the cluster in the alloy $R_c = 3\text{ML}$, variation of the exciton photoluminescence linewidth Γ as a function of well width d was obtained, which was also a very good approximation to the experimental results.

PACC: 7885, 7865, 8115H