

MOCVD 生长 1.06 μm 波段 InGaAs/GaAs 单量子阱材料的发光特性研究

刘洋 李林 乔忠良 苑汇帛 谷雷 戴银 李特 曲轶

(长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要 利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术,在不同偏向角的 GaAs 衬底上生长了 InGaAs/GaAs 单量子阱外延结构。通过对样品室温光致发光(PL)谱测试结果的分析,讨论了衬底偏向角、量子阱层生长温度以及 V/III 比对外延片发光波长、发光强度及 PL 谱半峰全宽(FWHM)的影响。发现在相同生长条件下,对于 InGaAs/GaAs 应变量子阱结构,在 GaAs(100)偏 $\langle 111 \rangle$ A 晶向较小偏向角的衬底上生长的样品 PL 谱发光强度较大,半峰全宽较窄;量子阱层低温生长的样品发光强度更强;增大量子阱层 V/III 比可以提高样品的发光强度,同时 PL 谱峰值波长出现红移。

关键词 材料; 金属有机化学气相沉积; InGaAs/GaAs 量子阱; 偏向角; 发光强度; 半峰全宽

中图分类号 O472+.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.1106001

Optical Characteristics of 1.06 μm InGaAs/GaAs Quantum Well Grown by MOCVD

Liu Yang Li Lin Qiao Zhongliang Yuan Huibo Gu Lei Dai Yin Li Te Qu Yi

(National Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract InGaAs/GaAs single quantum well is grown on different misoriented substrates by the metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) technology. The samples are characterized by photoluminescence (PL) spectroscopy at room temperature. The effect of offset substrates, growth temperature and V/III ratio of quantum well layer on PL wavelength, intensity and full width at half-maximum (FWHM) has been studied. The samples with smaller offset from GaAs substrates (100) towards $\langle 111 \rangle$ show the higher PL intensity with narrower FWHM. The PL intensity increases with lower growth temperature of quantum well. The samples with high V/III ratio show high PL intensity while the PL wavelength exhibits red shift.

Key words materials; metal-organic chemical vapor deposition; InGaAs/GaAs quantum well; offset substrates; photoluminescence intensity; full width at half-maximum

OCIS codes 160.4760; 350.3390; 260.1180; 300.6470

1 引言

1.06 μm 波段的 InGaAs/GaAs 应变量子阱(QW)激光器在民用和军用领域都有着广泛的应用,可以替代 Nd:YAG 和 Nd:YVO₄ 固体激光器,具有转换效率高、体积小、重量轻的优点^[1-2]。由于

在 InGaAs/GaAs QW 中的应变很高,获得高 In 组分的高质量 QW 十分困难。具有高 In 组分的 InGaAs 外延层与衬底 GaAs 之间的晶格失配很大,高失配引起的应力造成晶格弛豫,III、V 族原子在快速迁移的过程中,In 原子很容易到达生长表面缺陷

收稿日期: 2014-04-18; 收到修改稿日期: 2014-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(60976038,61107054,61308051)、国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(U1330136)、吉林省科技发展计划(20100419,20140101192)、高功率半导体激光国家重点实验室基金(C1301)

作者简介: 刘洋(1990—),男,硕士研究生,主要从事半导体激光器方面的研究。E-mail: yongdi36@163.com

导师简介: 李林(1972—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: licust@126.com(通信联系人)

处形成某些能量较低的成核位置,导致富 In 小岛的形成,外延层由二维(2D)生长转变为三维(3D)生长,从而形成大量缺陷^[3]。降低晶体生长缺陷是获得1.06 μm波段 InGaAs/GaAs QW 优良发光特性的关键,抑制 InGaAs/GaAs QW 生长模式由 2D 向 3D 转变,优化生长条件对获得高质量的应变量子阱是至关重要的。Gao 等^[4]采用降低温度、增加 V/Ⅲ比的优化条件,获得了高质量的量子阱,并且在常温下进行光致发光(PL)谱测试,测得发光波长为 1040 nm,半峰全宽(FWHM)为 26 nm,峰值电压为 0.6 eV,并采用脊型波导结构制备出了高性能的器件,阈值电流为 30 mW,斜率效率为 1.0 W/A,25 ℃下功率可达 500 mW。山东大学潘教青^[5]等采用生长中断并加入应变缓冲层的手段,提高了量子阱的发光强度,半峰全宽为 29 meV。本文通过 PL 谱对金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术制备的样品进行了分析。研究了衬底偏向角对 1.06 μm波段 InGaAs/GaAs QW 发光性能的影响;在

此基础上,进一步分析了生长温度对 In 偏析、脱附的影响;同时研究了 V/Ⅲ比对 InGaAs/GaAs QW 的 PL 谱半峰全宽和峰值相对发光强度的影响。

2 实 验

实验选择 InGaAs/GaAs 的单量子阱结构,具体结构如图 1 所示。

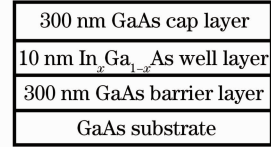


图 1 InGaAs/GaAs 量子阱结构

Fig. 1 InGaAs/GaAs quantum well structure

实验所用的样品均采用 AIXTRON 公司 AIX200/4 型 MOCVD 制备,以 TMGa、TMIn 和 AsH₃ 为Ⅲ族源和 V 族源,反应室压力为 1×10⁴ Pa。整个实验设计由三组样品构成,三组样品均采用 GaAs<100>衬底,具体生长条件如表 1 所示。

表 1 生长条件

Table 1 Growth conditions

Samples	Growth temperature of InGaAs layer /℃	Growth temperature of GaAs layer /℃	V/Ⅲ of InGaAs layer	In/(In+Ga) /%	Growth rate of InGaAs layer /(μm/h)	Growth rate of GaAs layer /(μm/h)
M1	650	650	49.3	37.9	1.15	1.4
M2	650	650	49.3	37.9	0.75	1.4
M3	650	650	49.3	38.9	1.15	1.4
M4	600	650	49.3	38.9	1.15	1.4
M5	550	650	49.3	38.9	1.15	1.4
M6	600	600	34.2	33.7	1.06	1.4
M7	600	600	42.7	33.7	1.06	1.4
M8	600	600	53.5	33.7	1.06	1.4

其中,第一组样品中 M1 样品衬底偏向角分别是 0°,2°,4°,10°,编号分别为 M1-0°、M1-2°、M1-4°、M1-10°,M2 样品衬底偏向角分别是 2°,4°,10°,编号分别为 M2-2°、M2-4°、M2-10°。第二组样品是在 2°的衬底上分别采用 650 ℃、600 ℃、550 ℃的生长温度进行生长,样品编号为 M3、M4、M5。第三组样品中 GaAs 层和 InGaAs 层生长速率分别为 1.4 μm/h 和 1.06 μm/h,生长温度均为 600 ℃,保持 In/(In+Ga)比值为 33.7%,采用的 V/Ⅲ比分别是 34.2、42.7、53.5,样品编号分别为 M6、M7、M8。

PL 谱测试仪器采用美国 QUATEK 快速图谱仪(RPM2000),激发功率为 150 mW、波长为 532 nm 的氦氖激光作为光源,单色仪为 MP-2 型,电荷耦合元件(CCD)或 InGaAs 探测器狭缝宽度为 0.01 mm,分光光栅为 300 g/mm,经过计算机对数据处理后绘出

曲线图形。在常温下进行测试并记录数据。

3 实验结果与分析

3.1 衬底偏向角对样品发光性质的影响

衬底的偏向角一直以来都是人们进行外延生长前考虑的重要因素之一。因为在外延生长过程中,随着失配外延层的生长,失配位错与伯格矢量将倾斜于生长平面,进而影响晶格的弛豫过程,不利于材料的发光特性^[6]。对于在 GaAs(100)面的衬底上生长 InGaAs 外延层,随着外延生长的结束,应变弛豫现象停止发生^[7],在外延生长过程中,生长界面原子自由能的增加将形成堆垛层错,这对获得高质量的量子阱是不利的。台湾国立成功大学 Su 等^[8]研究了 MOCVD 在 GaAs(100)偏<111>A 晶向

0° 、 2° 、 6° 和 15° 衬底上外延生长 GaAsSb/GaAs 量子阱样品的发光特性,实验结果表明随着衬底偏向角的增大,GaAsSb 与 GaAs 的界面更陡峭,晶体质量改善得更快,发光特性越好。实验中利用 MOCVD 技术在 GaAs(100)偏 $\langle 111 \rangle$ A 晶向 4° 、 10° 和 15° 衬底上同时外延生长了 GaAsP/GaInP 量子阱结构,PL 谱测试结果表明样品的发光强度会随其 GaAs 衬底(100)偏 $\langle 111 \rangle$ 晶向角度的增加而增强,半峰全宽随其衬底偏向角度的增大而减小,并且 GaAs(100)偏 $\langle 111 \rangle$ 晶向 15° 衬底上生长的样品发光强度最大,半峰全宽最窄^[9]。Rich 等^[10]通过偏振和光谱分辨的阴极发光成像(CL)研究了在 GaAs(100)面偏 $\langle 111 \rangle$ A 晶向上生长 $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{As}$ 的位错情况,发现当由(100)偏 $\langle 111 \rangle$ A 晶向时,杂质和缺陷等的粘附几率比其偏 $\langle 111 \rangle$ B 晶向时小,而且形成的台阶表面能量更加稳定。本实验通过对比 GaAs(100)面偏 $\langle 111 \rangle$ A 晶向 0° 、 2° 、 4° 和 10° 的衬底上生长的 InGaAs/GaAs 单量子阱的 PL 谱测试结果,分析衬底偏向角对 1.06 μm 波段量子阱发光特性的影响。

如图 2 所示,M1- 0° 、M1- 2° 、M1- 4° 、M1- 10° 第一组样品的 PL 谱发光峰值分别为 0.57、0.62、0.31 和 0.32 mV,半峰全宽分别为 37.3、38.2、50.1、66.3 nm。从 M1 和 M2 样品测试结果中可以明显看出,样品的 PL 谱发光强度和半峰全宽的变化趋势非常相似。当衬底偏向角小于等于 2° 时,样品的 PL 谱发光强度和半峰全宽没有明显变化。当衬底偏向角大于等于 4° 时,发光强度明显减弱,半峰全宽显著增大。Werner 等^[7]分析了 GaAs(100)衬底的偏向角(偏向角分别为 2° 、 6° 、 8° 和 10°)对 InGaAs/GaAs 量子阱应变弛豫机理的影响,该研究结果表明,使用不同偏向角衬底外延生长的 InGaAs/GaAs 量子阱样品,其表面形貌明显不同,当衬底偏向角大于等于 6° 时,生长模式为岛状生长,位错密度增加,表面形貌变差。在 GaAs(100)偏 $\langle 111 \rangle$ A 晶向 0° 、 2° 、 4° 和 10° 衬底上同时外延生长了 InGaAs/GaAs 量子阱结构,较小偏向角的衬底上生长的样品 PL 谱发光强度较大,半峰全宽较窄。随着 InGaAs 量子阱层 In 组分的增加,高失配引起的应力增大时,衬底偏向角对量子阱发光特性影响更加明显。实验结果表明,InGaAs/GaAs 量子阱同 GaAsSb/GaAs、GaAsP/GaInP 量子阱样品相比,衬底偏向角对样品的发光性质影响是不同的。

从图 2 中可以看出,样品 M1 的发光特性明显

优于样品 M2,样品 M1 的 PL 谱发光峰值强度是 M2 样品的 2 倍以上,半峰全宽是 M2 样品的一半左右。由此可见,当生长速率从 $0.75 \mu\text{m}/\text{h}$ 提高至 $1.15 \mu\text{m}/\text{h}$ 时,样品的发光峰值强度增加了、半峰全宽降低了,发光特性得到了明显改善。这是由于 InGaAs/GaAs 量子阱的生长速率与生长模式关系十分密切,较高的生长速率使吸附在生长表面的 In 原子的扩散长度减小,有利于量子阱台阶生长模式,提高了量子阱的生长质量,从而明显提高了量子阱材料的发光强度^[11]。

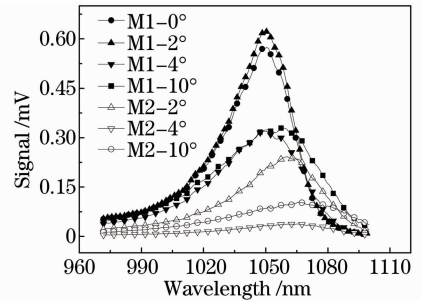


图 2 M1, M2 样品(1.06 μm InGaAs/GaAs 量子阱)在不同衬底偏向角下的发光分布

Fig. 2 PL spectra of M1, M2 samples (1.06 μm InGaAs/GaAs quantum well) with different tilted angles

3.2 生长温度对样品发光性质的影响

对应一定组分 InGaAs 外延层,通常具有相应的临界厚度, Schienker 等^[12-13]认为限制临界厚度增加的主要障碍是生长模式的转换,因此可以通过降低生长温度的方法来延缓从 2D 生长向 3D 生长的过渡过程,从而可以增大量子阱层的临界厚度,进而改善其发光特性。

实验中采用样品 M3 和 M4 与样品 M5 进行对比。三组样品的阱层生长温度分别是 650°C 、 600°C 、 550°C ,垒层的生长温度皆为 650°C 。在其他生长条件和测试条件完全一致的情况下,对两个样品的发光波长,PL 谱半峰全宽及发光强度进行分

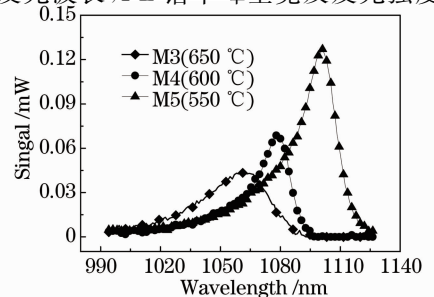


图 3 InGaAs/GaAs 量子阱在不同生长温度下的发光分布

Fig. 3 PL spectra of InGaAs/GaAs quantum well samples with different growing temperatures

析。图 3 所示为 M3、M4、M5 样品的发光特性，图 4 是这三个样品 PL 谱的半峰全宽及发光强度的变化关系。

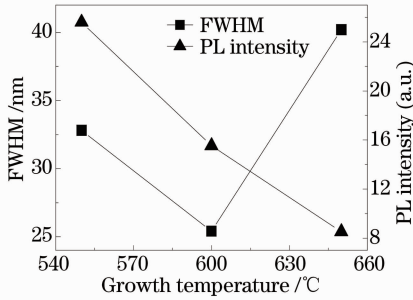


图 4 InGaAs/GaAs 量子阱的 PL 谱半峰全宽和发光强度与阱层生长温度之间的关系

Fig. 4 PL intensity and FWHM of InGaAs/GaAs quantum well samples with different growing temperatures

由图 3 可知，随着生长温度的降低，三个样品的发光波长分别为 1058.4、1086.7 和 1101.1 nm，样品的发光波长出现了明显的红移，这和 In 的偏析、脱附等效应有着内在的关系，偏析系数与温度的表达式为^[14]

$$R = 1/\exp(E_s/kT), \quad (1)$$

式中 E_s 为偏析能，而原子脱附率可以表达为

$$M \propto N \exp(-E_{des}/kT), \quad (2)$$

式中 N 为原子的表面浓度， E_{des} 为脱附能， T 为 InGaAs 量子阱的生长温度， k 为玻尔兹曼常数，由 (1) 式和 (2) 式可知，随着生长温度增高，偏析系数 R 增大，导致 In 在量子阱表面的浓度增加，加大了 In 脱附的可能性，从而导致样品 M4 的 InGaAs 中 In 的组分比样品 M5 中的要低， $In_{1-x}Ga_xAs$ 中 In 的组分会影响到材料的能带宽度进而影响到其发光波长。随着温度的降低，In 的组分增加，而 x 值变小，所以波长出现明显的红移。

同时，较高的生长温度使 In 在外延层中向表面偏析，造成了实际的阱宽加宽，降低生长温度，抑制了 In 的偏析，使得量子阱的实际阱宽减少，这也是激光波长出现红移的原因。

从图 4 中可以获得 M3、M4、M5 样品 PL 谱的 FWHM 分别为 40.2、25.4 和 32.8 nm，样品的 PL 峰值分别是 0.05、0.07、0.13 mV。随着生长温度的降低，样品的 PL 谱峰值明显增大。降低生长温度，能够减小 In 原子的能量，从而减小 In 原子在生长表面的迁移长度，有效抑制量子阱层由 2D 向 3D 生长模式的转变，利于获得高质量的 InGaAs/GaAs 量子阱结构，从而表现出更好的 PL 谱峰值特性，在较低温

度下半峰全宽的展宽现象，则与量子阱层在低温生长下的结晶质量下降以及更多杂质并入有关。

3.3 V/III 比对样品发光性质的影响

Bugge 等^[15]研究了高应变 InGaAs/GaAs 量子阱的 MOCVD 生长 V/III 比对 In 解析的影响，在 V/III 比小于 80 的情况下，提高 V/III 比能够有效地抑制 In 的解析，从而提高量子阱的发光质量。实验中对不同 V/III 比的样品进行对比，在其他生长条件完全一样的条件下，实验结果表明随着 V/III 比的增加，样品的发光特性有着显著的改善。M6、M7、M8 样品发光特性分布图如图 5 所示，PL 谱半峰全宽及发光强度变化关系如图 6 所示。

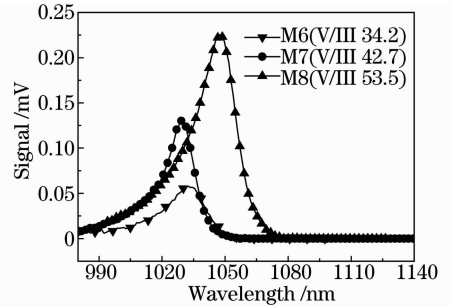


图 5 InGaAs/GaAs 量子阱在不同 V/III 比下的发光分布

Fig. 5 PL spectra of InGaAs/GaAs quantum well samples with different V/III ratios

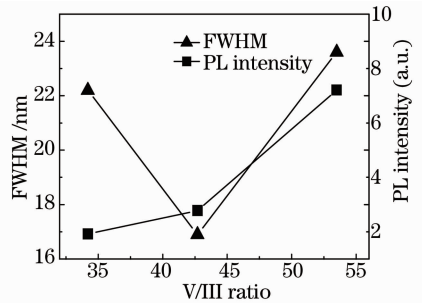


图 6 InGaAs/GaAs 量子阱的 PL 谱半峰全宽及发光强度与 V/III 比关系

Fig. 6 PL intensity and FWHM of InGaAs/GaAs quantum well samples with different V/III ratios

从图 6 可以看到，M6、M7、M8 样品的发光波长分别为 1032.4、1029.2、1047.6 nm。M6 样品与 M7 样品波长较为接近，但 M8 样品的发光波长出现了明显的红移。这是因为增加 V/III 比抑制了 In 的解析，从而提高了 InGaAs 中 In 的组分，提高了发光波长。三个样品的 PL 谱峰值分别是 0.07、0.13、0.23 mV，PL 谱的峰值随着 V/III 比的增大而增大。其中 M7 样品的 PL 谱峰值是 M6 样品的 1.8 倍，而 M8 样品发光峰值为 M6 样品的 3 倍。提高 V/III 比，提高了生长表面的 AsH_3 及其聚合物浓

度,使 In 原子在生长表面停留的时间减小,抑制了生长模式由 2D 向 3D 的转变,提高了 PL 谱的发光峰值以及发光强度。

图 7 中 M6、M7、M8 样品的 PL 谱半峰全宽分别为 22.2、16.9、23.6 nm。M7 样品的 PL 谱半峰全宽比起 M6 样品的半峰全宽明显变窄,而 M8 样品的 PL 谱半峰全宽比 M7 样品加宽。这是由于随着 V/III 比的加大,生长界面质量越来越好,所以半峰全宽会变窄,但高的 V/III 比导致反应过程中有更多的杂质进入到量子阱表面,导致表面的粗糙度增大,进而导致 QW 的半峰全宽加宽,此外杂质的并入也会引起发光强度的增大^[11]。

4 结 论

通过对不同衬底偏向角、不同生长温度、不同 V/III 比的 InGaAs/GaAs 单量子阱进行光致发光测试并分析,得到以下结论:对于 1060 nm 的 InGaAs/GaAs 量子阱,在生长条件完全一致的情况下,衬底偏向角对量子阱发光特性有重要影响,在偏向角较小的衬底上外延生长的样品,PL 谱发光强度显著增强且半峰全宽减小,发光特性得到了明显改善。降低生长温度,有利于抑制 In 的偏析、脱附等现象,进而影响到量子阱层的实际 In 组分以及实际的阱层宽度,导致量子阱的发光波长出现红移,而且提高量子阱的发光质量;适当加大 V/III 比,能改善 InGaAs/GaAs 量子阱的发光性质。

参 考 文 献

- 1 Y Lam, J P Loher, J Singh. Comparison of steady state and transient characteristics of lattice matched and strained InGaAs-AlGaAs (on GaAs) and InGaAs-A lInAs (on InP) quantum well lasers[J]. IEEE J Quantum Electron, 1992, 28(5): 1248—1260.
- 2 I Suemune, L A Coldren, M Yamanishi, *et al.*. Extremely wide modulation bandwidth in a low threshold current strained quantum well laser[J]. Appl Phys Lett, 1988, 53(15): 1378—1380.
- 3 D Schlenker, T Miyamoto, Z Chen, *et al.*. Growth of highly strained GaInAs/GaAs quantum wells for 1.2 μm wavelength lasers[J]. J Cryst Growth, 2000, 209(1): 27—36.

- 4 W Gao, A Mastrovito, K Luo, *et al.*. High power 1060 nm InGaAs/GaAs single-mode laser diodes[C]. SPIE, 2005, 5711: 58—65.
- 5 Pan Jiaqing, Huang Baibiao, Zhang Xiaoyang, *et al.*. MOCVD growth of InGaAs/GaAs quantum well for 1064 nm LDs[J]. J Optoelectronics • Laser, 2003, 14(6): 590—593. 潘教青, 黄柏标, 张晓阳, 等. MOCVD 生长 1.06 μm InGaAs/GaAs 量子阱 LDs[J]. 光电子 • 激光, 2003, 14(6): 590—593.
- 6 J I Chyi, J L Shieh. Material properties of compositional graded $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ epilayers grown on GaAs substrates [J]. J Appl Phys, 1996, 79(11): 8367—8370.
- 7 P Werner, N D Zakharov, Y Chen, *et al.*. Stress releasing mechanisms in $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ layers grown on misoriented GaAs [001] substrate[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(22): 2798—2800.
- 8 C Wang, Y Su, R W Chuang, *et al.*. Improving photoluminescence of highly strained 1.32 μm GaAsSb/GaAs multiple quantum wells grown on misorientation substrate[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(23): 4854—4857.
- 9 Yuan Huibo, Li Lin, Qiao Zhongliang, *et al.*. Optical characteristics of GaAsP/GaInP quantum well grown by metal-organic chemical vapor deposition[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0506002. 苑汇帛, 李 林, 乔忠良, 等. MOCVD 生长 GaAsP/GaInP 量子阱材料的发光特性[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0506002.
- 10 D H Rich, K Rammohan, Y Tang, *et al.*. Influence of GaAs (001) substrate misorientation towards {111} on the optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ [J]. Journal of Vacuum Science and Technology of Material, 1995, 13(4): 1766—1772.
- 11 A Jasik, A Wnuk, J Gaca, *et al.*. The influence of the growth rate and V/III ratio on the crystal quality of InGaAs/GaAs QW structures grown by MBE and MOCVD methods[J]. J Cryst Growth, 2009, 311(19): 4423—4432.
- 12 S M Wang, T G Andersson, M J Ekenstedt. Temperature-dependent transition from two-dimensional to three-dimensional growth in highly strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($0.365 \leq x \leq 1$) single quantum wells[J]. Appl Phys Lett, 1992, 61(26): 3139—3141.
- 13 D Schlenker, T Miyamoto, Z Chen, *et al.*. Growth of highly strained GaInAs/GaAs quantum wells for 1.2 μm wavelength lasers[J]. J Cryst Growth, 2000, 209(1): 27—36.
- 14 Jia Guozhi, Yao Jianghong, Shu Yongchun, *et al.*. Influence of growth temperature and structure parameters on optical characteristic InGaAs/GaAs quantum wells[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29(12): 325—328. 贾国治, 姚江宏, 舒永春, 等. 生长温度和结构参数 InGaAs/GaAs 量子阱光学特性的影响[J]. 发光学报, 2008, 29(12): 325—328.
- 15 F Bugge, U Zeimer, M Sato, *et al.*. MOVPE growth of highly strained InGaAs/GaAs quantum wells [J]. J Cryst Growth, 1998, 183(4): 511—5188.

栏目编辑:张浩佳