

Abstract

This paper studied the growth and physics of V/III compound semiconductor containing phosphorus. An extensive review was given on the developments of the phosphorus-based semiconductor lasers, detectors, and HBT. The principles of the solid source molecular beam epitaxy (SSMBE) equipment and the phosphorus cracking source are introduced; the growth mechanism and the characteristics of the phosphorus-based semiconductor epilayers were investigated. The growth parameters were optimized for the InP/InP homoepitaxy and InGaP/GaAs, InGaAs/InP heterostructures. The rules of the correlation between the growth parameters on the growth modes, surface morphology as well as the electrical properties have been investigated in details. The ordering of the band structure and crystal structure were measured by Raman spectroscopy. A comprehensive growth dynamic model of InGaP/GaAs was built, which enables the prediction of the growth parameters on the composition of the epilayers. The main developments and results are summarized as following:

1. For the domestically first time, the epitaxial compound semiconductor materials containing phosphorus were grown and studied by SSMBE in China. The controlling of the phosphorus source was investigated in detail. This research has built a strong base for further development of the aluminum-free semiconductor lasers
2. The influence of the growth condition on the surface morphology and the correlation between the surface morphology and the electron mobility were studied comprehensively on the InP epilayers grown by SSMBE. The quality of the InP/InP epitaxial layers is affected by both surface morphology and electron concentration. An optimized growth region was determined with substrate temperature T_s of 364 to 390°C and V/III beam equivalent pressure ratio of 2.4 to 3.5. High quality InP layers was grown in this region with a highest electron mobility of $\mu_{77K} = 4.57 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, which is the domestically highest value in China. The growth of high quality phosphorus-free and phosphorus-based compound semiconductors

was demonstrated in one MBE system. This would be very promising for the applications of SSMBE.

3. We have grown InGaP/GaAs and InGaAs/InP heteroepitaxial structures with small lattice mismatch of 8×10^{-4} and 6×10^{-4} by optimizing the growth condition.
4. Two parameters of lattice strain and decomposition rate of InP, which are sensitive to the growth temperature, were first included into a comprehensive thermal dynamics growth model. A clear expression of the model has been evaluated, which fits very well with our experimental results as well as the data in the literature.
5. The Raman spectroscopy was studied on the InGaP/GaAs hetero structures, The influence of growth condition on the Raman spectra was investigated, such as lattice mismatch, growth temperature and V/III beam flux ratio. Our results show that the Raman shift increases with an increase of the lattice mismatch. The homogeneity and disordering of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ alloy layer are improved by decreasing the growth temperature or by increasing the V/III beam flux ratio.

Key Words: SSMBE、InP/InP、InGaP/GaAs、InGaAs/InP、Thermodynamic

南开大学学位论文电子版授权使用协议

(请将此协议书装订于论文首页)

论文《金磷Ⅱ-V族化合物半导体材料MBE生长及其特性研究》系本人在南开大学工作和学习期间创作完成的作品，并已通过论文答辩。

本人系本作品的唯一作者（第一作者），即著作权人。现本人同意将本作品收录于“南开大学博硕士学位论文全文数据库”。本人承诺：已提交的学位论文电子版与印刷版论文的内容一致，如因不同而引起学术声誉上的损失由本人自负。

本人完全了解《南开大学图书馆关于保存、使用学位论文的管理办法》。同意南开大学图书馆在下述范围内免费使用本人作品的电子版：

本作品呈交当年，在校园网上提供论文目录检索、文摘浏览以及论文全文部分浏览服务（论文前16页）。公开级学位论文全文电子版于提交1年后，在校园网上允许读者浏览并下载全文。

注：本协议书对于“非公开学位论文”在保密期限过后同样适用。

院系所名称：泰达应用物理学院

作者签名：皮彪

学号：042479

日期：2007年5月29日

南开大学非公开学位论文证明

学号： 042479

姓名： 皮磊

论文题目： 含磷Ⅲ-V族化合物半导体材料MBE生长及其特性研究

不宜公开原因（请在口中选择）：

- 1、申请专利或技术转让。密级：内部
- 2、保密科研项目或课题。密级：秘密或机密
- 3、其它（请说明）

保密期限：

- 内部 年（请填写保密年限， 3年）
- 秘密★ 年（请填写保密年限， 5年）
- 机密★ 10 年（请填写保密年限， 10年）
- 绝密★ 年（请填写保密年限， 20年）

注意：1、非公开论文电子版全文亦需要在网上提交。呈交当年，在校园网上提供论文目录检索、文摘浏览以及论文全文部分浏览服务（论文前16页）。保密期限过后，允许校园网上的读者浏览并下载全文。

2、请在印刷本封面右上角注明具体密级和保密期限。

导师签字：

单位负责人签字：

单位盖章：

日期： 2007 年 5 月 29 日

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：皮彪

2007 年 5 月 14 日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 10 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：	王浩	学位论文作者签名：	皮彪
解密时间：	2017 年 5 月 29 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部	5 年（最长 5 年，可少于 5 年）
秘密★	10 年（最长 10 年，可少于 10 年）
机密★	20 年（最长 20 年，可少于 20 年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：皮彪

2007年5月14日

第一章 含磷化合物半导体器件的应用与发展

第一节 前言

人类进入21世纪,科技发展日新月异,以电子通信、光纤通信为代表的高科技领域又迎来了新的发展机遇,科技进步不断推动信息产业向更高、更快的方向发展,同时对支柱的基础产业—半导体行业也提出了新的、更高的要求,要求器件向尺寸小型化、性能优异化、功能集成化方向发展。分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)技术把薄膜材料的厚度从纳米量级推进到亚微米级以至单原子层尺度,使人们能够采用能带裁剪工程设计材料与器件结构。MBE由于在材料化学组分和生长速率控制等方面的优势,非常适合于各种化合物半导体及其合金材料的同质结和异质结外延生长。InP基和GaAs基含磷化合物半导体材料及其组成的三元、四元合金材料因其组元组份连续可调(禁带宽度、晶格常数亦可调)而覆盖电磁波谱的一些重要的波段,成为电子、光电子领域的关键性的、不可替代的基础材料,在现代电子通信、光电通信系统中有及其广泛的应用。表1.1给出了几种重要的GaAs基和InP基三元、四元合金禁带宽度、晶格常数的插值计算公式。

表1.1 V/III多元合金材料的禁带宽度与晶格常数(300K)

$Ga_xIn_{1-x}As$	$E_g=0.36+0.505x+0.555x^2$ (eV) $E_g=0.324+0.7x+0.4x^2$ (eV) 晶格常数 $a(x)=5.6533x+6.0584(1-x)$ 晶格与InP匹配的组份: $Ga_{0.47}In_{0.51}As$
$In_xGa_{1-x}P$	$E_g=1.35+0.668x+0.758x^2$ (eV) 晶格常数 $a(x)=5.4505(1-x)+5.8688x$ 晶格与GaAs匹配的组份: $Ga_{0.51}In_{0.49}P$
$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	$E_g(x,y)=1.35+0.668x-1.068y+0.758x^2+0.078y^2-0.069xy-0.322x^2y+0.03y^2$ $a(x,y)=5.8688-0.4176x+0.1896y+0.0125xy$ 晶格与InP匹配的In组份: $x=0.1894/(0.4184-0.0023y)$
$In_{1-x-y}Al_xGa_yAs$	$E_g(x,y)=0.36+2.093x-0.629y+0.577x^2+0.436y^2+1.013xy-2.0xy(1-x-y)$ 晶格与InP匹配的In组份: $(In_{0.52}Al_{0.48})_z(In_{0.53}Ga_{0.47})_{1-z}As$

从表1.1 中可以看出, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 中In组分在0.49附近时, 其晶格常数与GaAs晶格常数基本匹配, 同样, 在 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 材料中, In组份为0.51时, 其晶格常数与InP晶格常数基本匹配。图1.1 给出了V/III族化合物半导体能隙宽度与晶格常数的关系。

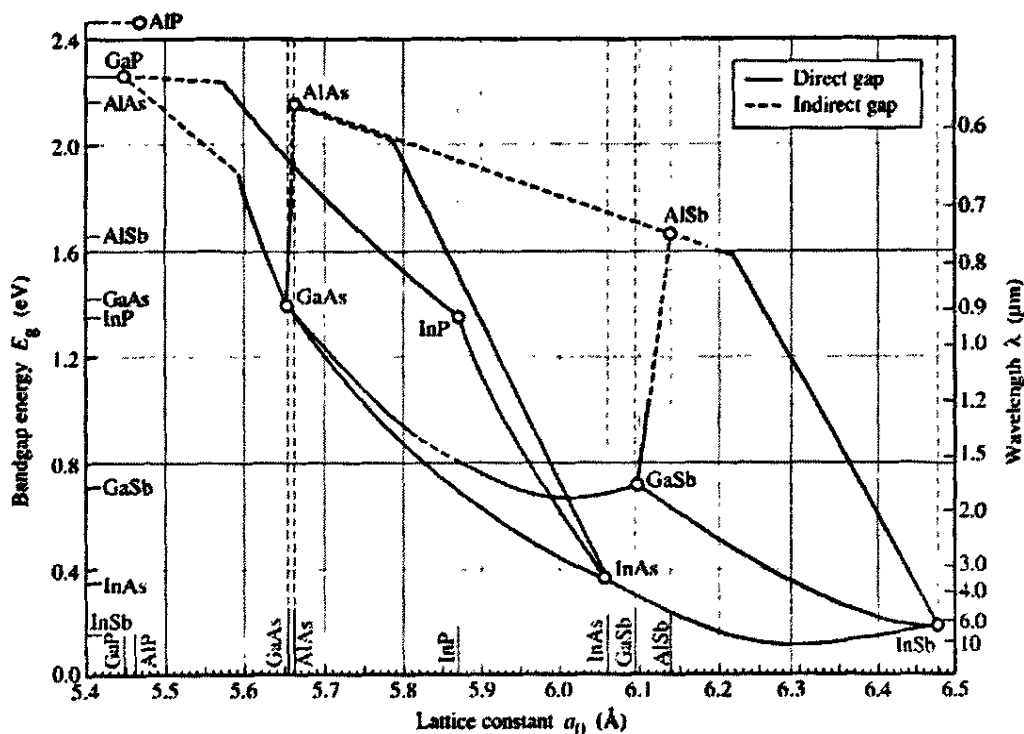


图1.1 化合物半导体的能隙宽度和晶格常数的关系

在V/III族化合物半导体异质外延材料与器件的设计中, 必须对晶格常数、禁带宽度等参数进行选择和优化。从图1.1 可以看出, 三元、四元合金材料为材料与器件的设计提供了很大的灵活性和选择性。在半导体材料的大家族里, 以InP基和GaAs基为代表的含磷化合物半导体材料在其中占用重要地位, 主要得益于含磷化合物半导体材料具有很多优越的特性, 自身具有抗氧化、便于应力补偿设计和可制作长波长器件, 使其在激光器^[1]、探测器^[2]、高速器件^[3]和太阳能电池^[4]等方面发挥着重要作用。目前, 金属有机化合物化学气相沉积 (MOCVD)^[5]、气源分子束 (GSMBE)^[6]和化学束外延 (CVD)^[7]是外延生长含磷材料的主要手段, 但由于金属有机化合物和氢化物等有毒、易燃易爆源料所带来的安全、费用和环保等问题, 其发展将最终受到限制。1979年, 卓以和等人^[8]第一个实现了MBE生长含磷化合物半导体材料, 从此, 出现了许多关于固态源红磷的蒸发

生长高质量的InP外延材料的研究报道；同时，关于使用GaP^[9]和InP多晶材料^[10]作为磷源生长InP外延材料也有报道，但存在着从源材料带入杂质增加污染的可能，该方法的材料生长研究逐渐减少。传统固源MBE技术由于磷的饱和蒸汽压高、磷有多种同素异构体、白磷易燃等原因而很难用于含磷材料的生长，九十年代发展起来的基于三温区阀控裂解技术的新型全固源MBE技术，克服了传统MBE技术生长含磷材料的难题，拓展了MBE可生长材料的范围，同时不存在MOCVD、GSMBE和CBE所面临的问题，在费用、安全性、可操作性以及材料质量等方面都具有相当的优势，成为具有希望的外延技术之一，并引起了广泛的研究兴趣。由于通过阀控制裂解炉的固体磷源MBE外延材料具有优异的性能和无环境污染等优点，该技术逐渐成为含磷MBE外延材料的主要方向。

第二节 含磷化合物半导体激光器的发展

1.2.1 (含磷)无铝化合物半导体激光器的优点

半导体激光器随着电流的不断注入，大量没有复合产生光子的载流子在有源区通过各种途径损耗掉，相当一部分转换为热量。器件温度的升高会直接影响到激光模式的稳定性和热反转，温度继续升高，达到材料的熔点，在谐振腔面会发生灾变光损伤，以至于烧毁激光器。

器件温度升高一方面会引起带隙的变化，影响到激射波长的不稳定；另一方面，激光器输出的光束随注入电流的变化会出现输出光功率—电流曲线的非线性扭曲，同时会伴随弛豫振荡和噪音的出现，是大功率激光器在高注入情况下面临的一个重要问题。通过研究，人们发现可以通过控制条宽与腐蚀深度来保证激光器在大功率范围内稳定的基模工作。

随着器件温度的升高，激光器辐射复合效率下降，从而使功率出现饱和甚至下降，这是由于器件温度过高导致的热反转现象，这种现象对激光器也有破坏作用，对InGaAsP/InP激光器来说，主要是受热反转的限制，而不是灾变光损伤的限制^[11-13]。

半导体材料的表面复合速率使得半导体在解理腔面处产生大量的热，解理腔面温度迅速升高，温度达到半导体材料的熔点就会将半导体毁坏。对不同的半导体材料都有一定的功率限制，达到一定的功率限制就会把激光器烧坏。对

发射波长 810—780nm 的 GaAs 和 AlGaAs 材料量子阱激光器来说, GaAs 的功率极限为 $11\text{mW}/\text{cm}^2$, 而 AlGaAs 材料仅为 $8\text{--}5\text{mW}/\text{cm}^2$ 。因此研究者们用 GaInAsP 来取代 AlGaAs 作为波导层和包层, 主要的优点是:

(1) GaInAsP 具有较低的表面复合速率, 增强了激光器光镜端面的灾变光损伤阈值;

(2) GaInAsP 具有更高的欧姆接触和热导率;

(3) 激光器制备过程中, 不易氧化, 更适合选择腐蚀和外延再生长;

(4) GaInAsP 灾变光损伤的阈值功率可达 $18\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

从以上的分析来看, 载流子损耗导致器件温度升高, 是影响激光器大功率输出的主要原因。激光器的效率反映了激光器电光转换的能力大小。在注入电流一定时, 效率越高则功率越高。对于大功率激光器, 要进一步提高激光器的输出光功率, 必须考虑提高效率的问题。内量子效率只是考虑了注入有源区的载流子所产生的非辐射复合损失, 然而辐射复合产生的光子也并不是全部都能离开晶体向外发射。这是因为, 从光区产生的光子通过半导体时有部分可以被再次吸收; 另外由于半导体通常具有较高的折射率, 光子在界面处很容易发生全反射而返回到晶体内部。因此要想使激光器得到尽可能高的微分量子效率, 一方面要使内量子效率尽可能的高, 即尽量减少载流子的非辐射损耗; 另一方面应尽可能减少光子的非输出损耗。提高外微分量子效率的关键是尽量减少光子的非输出损耗。

应用无铝材料的半导体激光器具有光学灾变损伤阈值高、腔面抗氧化能力强、电阻低、热传导性好、转换效率高等优点, 是高功率半导体激光器发展的重要方向^[14-19]。

因此, 含磷半导体材料在未来光电领域占有重要地位, 具有广泛的发展前景和重要的战略意义。

1.2.2 含磷量子阱激光器的发展

波长范围从 730nm 到 1000nm 的量子阱半导体激光器^[20-24]技术已经很成熟, 其中波长为 808nm 的半导体激光器是目前使用较多的激光器之一, 产品适用于激光泵源、医学、印刷、加热、材料处理、打标等需要高亮度、长寿命的应用领域。1995 年, H. J. Yi^[25]等人通过实验研究和理论模拟设计了一种 InGaAsP/GaAs

材料激光器的优化结构。1996年，由J.Aarik, A.Ovtchinnilov和H.Asonen^[26]等人首次用气态源分子束外延生长了发射波长为808nm的GaInAsP/GaAs无铝激光二极管，试验结果显示用该方法生长的激光器比传统的AlGaAs基激光器性能要好。

InGaAsP/GaAs材料系的有源层InGaAsP比AlGaAs具有更多的优点，使其可靠性、高功率密度值、大功率应用成为可能，然而InGaAsP/GaAs材料系完全无铝激光器结构具有较小禁带不连续性，引起严重载流子泄露，导致阈值电流增大及微分量子效率和特征温度降低。为增大特征温度值和提高功率特性，许多研究人员开发了无铝有源区激光器结构。1997年，Pekka Savolainen^[27]等人报道了用固态源分子束外延制备的张应力GaInP/GaInAsP单量子阱结构，2mm腔长阈值电流为230A/cm²，1mm腔长可以达到2W的输出功率；1998年，R.F. Nabiev^[28]等人研究报道了一种发射波长为808nm、总效率高达56%的单管激光器，包层InGaAlP高的势垒能够有效地抑制高温下载流子的泄漏。

威斯康星大学赖德光子学中心和相干公司的 D.Botez 等人发展了一种由0.8μm宽 In_{0.5}Ga_{0.5}P 波导和激活区构成的二级管激光器，其中激活区含有被0.4μm In_{0.5}Ga_{0.5}P 限制层和 In_{0.5}(Ga_{0.5}Al_{0.5})_{0.5}P 包层包围的 In_{0.09}Ga_{0.91}As_{0.8}P_{0.2} 量子阱，具体结构见图 1.2。

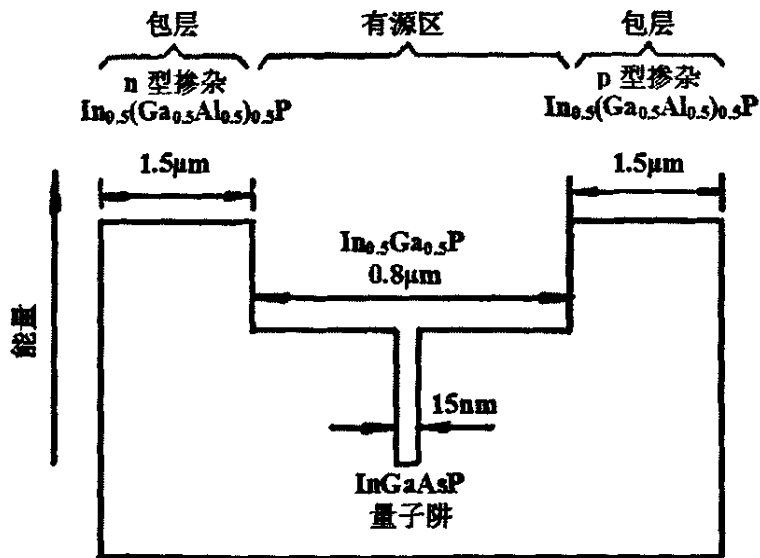


图 1.2 包层含铝的激光器

这种结构提高了输出功率和器件寿命，无铝宽波导结构提供了低损耗、较小横向光束发散和较大的光点直径。有源区允许连续波大功率工作并提高了可

靠性,包层区为提高效率和功率改善了载流子限制。与无铝包层激光器相比,这些器件明显具有无铝激光器的功率和寿命特点,同时还具备较好的载流子限制。

在940nm波长左右半导体激光器的研究方面,单管激光器在腔长为2mm时,条宽100 μm 连续输出功率为3W^[29]。脊形波导500 μm 条宽连续输出功率为5.3W,斜率效率为0.9W/A^[30]。Goetz Erbert^[31]等人研制了940nm InGaAs/InGaAsP/GaAs单量子阱宽波导结构,并研究了波导层厚度对器件性能的影响,从而得到了1 μm 宽的波导层最大wallplug效率为60%。继续增加波导层的厚度到1.5 μm ,得到100 μm 条宽器件在输出功率为3W时的退化率低于 $10^{-5}/\text{h}$,并且该器件在输出功率为4W时仍具有长期可靠性。2004年,万春明^[32]等人报道了一种采用大光学腔结构的InGaAs/GaAs/AlGaAs应变量子阱高功率半导体激光器,对100 μm 条形,1000 μm 腔长的制备器件测试表明,器件的最大连续输出功率达到2W,峰值波长为939.4 nm,远场水平发散角为 10° ,垂直发散角为 30° 器件的阈值电流为300 mA。

980nm波长无铝激光二极管主要用作掺铒光纤的泵源,在980nm泵浦激光器中,传统的激光器常用AlGaAs作波导层或包层。为了克服AlGaAs基0.98 μm 泵浦激光器的稳定性问题,科研人员用InGaP来代替AlGaAs。Ijichi等人首次用InGaP代替AlGaAs取得突破性进展后^[33-34],许多科研人员开始了InGaP代替AlGaAs用作包层的研究工作^[35]。Yellen^[36]等人用实验证实了无铝量子阱激光器能够抑制暗线。Harry Asonen^[37]等人首次研究了波导层中InGaAsP组分不同对器件性能的影响,对促进了器件的优化提供了依据。随后Michio Ohkubo^[38]等人通过引入缓变层继续对器件进行优化设计,缓变层的引入抑制了异质结尖峰,尤其是价带界面的突变,提高了空穴的注入使得串联电阻大大降低,光限制区的缓变结构提高了电子注入量子阱的效率。与此同时,在有源区两侧形成了渐变折射率波导,使得光束发散得到抑制,能够和光纤更好的藕合。1993年,Guodong Zang^[39]等人通过对材料InGaAs/GaInAsP/GaInP结构的优化设计和生长条件的控制,用汽相分子束外延制得了性能良好的InGaAs/GaInAsP/GaInP器件,最低阈值电流密度可达72A/cm²,内部量子效率高达94%,以及内波导损失为5.4cm⁻¹,透明电流密度和增益系数分别为33A/cm²和0.091cm $\cdot\mu\text{m}\cdot\text{A}^{-1}$,桥波导激光器得远场发散角垂直方向为 47° 、侧向为 13° 。1995年,Mika Toivonen^[40]等人报道了利用SSMBE制备的GaInAs/GaInAsP/GaInP量子阱桥波导激光器,工作功率为250mW,最大输出

功率为450mW。1996年, Pekka Savolainen^[27]等人用MBE设备生长了性能稳定的GaInAs/GaInAsP/GaInP发射单模桥波导激光器, 该激光器工作功率为260mW, 最大输出功率可以达到550mW, 150mW条件下初步寿命检测长达4500小时以上, 进一步证明了无铝激光器具有长期的稳定可靠性。

在980~1550nm长波长区, 以光放大器泵浦光源为目的, 特点是大功率和单模输出单元器件。其中1480nm InGaAsP/InP长波长最早实用化, 用于1550nm波长光放大。90年代开始研制水平可达到500mW以上单模。以InGaAs为有源区, AlGaAs为波导层的应变量子阱, 波长范围覆盖了从880~1060nm^[41-42]; 使用应变补偿GaAsP隔离层, 成功实现了对于大于1000nm的发射波长的量子阱激光器^[43-44]。980nm InGaAs/GaAs激光二极管用于1550nm光纤放大器, 吸收效率更高, 噪音更低, 因而比1480nm泵浦源更受欢迎, 在无中继长途大容量数字光通信和孤子波传输系统广泛应用。1.3 μ m和1.55 μ m InGaAsP分别是石英玻璃光纤零色散和最低损耗区的光源。经三个技术阶段的发展, 1.3~1.5 μ m波长生产技术已成熟。1982年, W.T.Tsang^[45]等人首次成功地应用分子束外延生长了1.3 μ m波长InGaAsP/InP双异质结半导体激光器, 采用宽面(380 \times 200 μ m) F-P腔结构、有源层的厚度为0.2 μ m, 最低阈值电流为180kA/cm²。1989年, P.Meiman^[46]等人利用应变量子阱材料InGaAs/GaAs也产生了1.3 μ m波长的激光发射。1995年, P.Thiagarajan^[47]等人又利用应变量子阱材料InAsP/InGaAsP也产生了1.3 μ m波长的激光发射。

1.2.3 含磷应变量子阱激光器

为了进一步改善QW激光器的性能, 人们又在QW中引入应变和补偿应变, 出现了应变QW激光器和补偿应变QW激光器。应变的引入减小了空穴的有限质量^[48], 进一步减小了价带间的跃迁, 从而使QW激光器的阈值电流显著降低, 量子效率和振荡频率再次提高, 并且由于价带间跃迁的减小和俄歇复合的降低而进一步改善了温度特性, 实现了激光器无致冷工作。1991年, M.Hopkinson^[49]等人生长了InAs/InP压应力量子阱激光器, 当温度达到300K时发射波长可以扩展到2.23 μ m。1995年, Seung-Hwan Park^[50]等人从理论上研究了InGaAs/InGaAsP/GaAs量子阱激光器的阈值电流和温度特性。理论结果显示: 与非补偿InGaAs/InGaAsP/GaAs量子阱激光器相比, 应力补偿结构具有更低的阈值电流密度和更好的高温特性。这主要是因为应力补偿作用提高了载流子的限制作用以

及应力补偿使得器件性能对温度的依赖性减弱。1996年, Toshiaki Fukunaga^[51]等人又从实验上验证了Seung-Hwan Park提出的理论, 该器件0.75mm腔长的阈值电流密度为200A/cm², 特征温度为268K, 发射波长为1.06μm, 25℃下功率在250mW工作1000小时后仍然能稳定工作。以AlGaAs为波导层, 张应变的GaAsP量子阱, 具有更好的可靠性^[52-53]。图1.3为Toshiaki等开发的具有代表意义的张应变和应变补偿量子阱激光器结构。

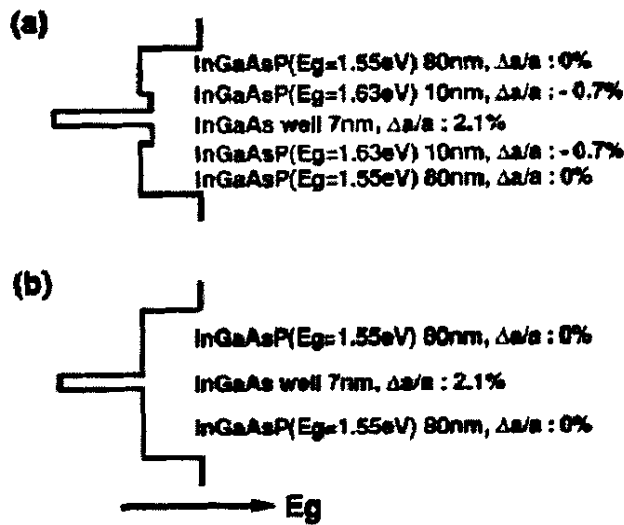


图 1.3 (a) 为应变补偿的量子阱激光器能带图
(b) 为张应变量子阱激光器能带图

第三节 InGaAs/InP 光电探测器的发展

由于 InGaAs/InP 光电探测器具有良好的性质, 在成本、性能、工艺和实用性等方面具有较强的优势。InGaAs 材料系列生长技术多样化, 比 HgCdTe 更易于生长具有高灵敏度和探测率以及很小的暗电流; 可在室温下工作, 降低甚至取消了探测器对制冷器的依赖性, 简化了辅助设备, 减小了探测器的尺寸, 降低了制作成本。In_{0.53}Ga_{0.47}As 的禁带宽度为 0.75eV, 截止波长为 1.7μm, 能覆盖光纤通讯领域常用的长波长 1.3μm-1.55μm 波段。In_xGa_{1-x}As 随着组分变化, 带隙可在 0.35-1.43eV 范围内变化, 可覆盖 1-3μm 红外波段。此外 In_{0.53}Ga_{0.47}As 和衬底 InP 形成晶格完全匹配, 因此可以在 InP 衬底上生长高质量的外延层, 可制备高性能器件^[54]。InGaAs/InP 光电探测器广泛的应用于在军事、民用领域, 军

事上用于夜间探测、军事侦察、雷达预警、成像与测量等；民用中可用于高速光纤通信、空间遥感、工业过程控制和特种条件温度测量，另外由于很多物质在该波段具有不同的光谱效应，这类红外探测器还被用于不同物质的辨识以及空间对地探测、了解资源分布、土壤水分监测、大气成分分析、农作物估产等方面有着重要地应用^[55]。因此，在已被大量应用并具有广泛发展空间的含磷化合物半导体材料中，InGaAs/InP 探测器材料已成为其重要部分。

InGaAs/InP 光电探测器具有良好的性质，自 20 世纪 80 年代中期以来，有关 1-3 μm 波长范围的探测器材料，先后提出的有 InSb/HgCdTe/PtSi 以及 InGaAs/InP 等。InGaAs/InP 材料制作的探测器在成本、性能、工艺和实用性等方面具有较强的优势。它具有直接禁带、室温工作和高纯度的优点，由它制作的光电探测器具有极低的暗电流和噪声^[56]。

1978 年 Pearsall 和 Hopson 应用 InGaAsP 合金系材料制成光纤通信的长波长波段光电探测器以来^[57]，InGaAsP 合金系材料的优点逐渐被人们认识到，并且进行了大量的材料生长和器件制作上的研究^[58-60]。InGaAsP 合金系材料有很高的电子迁移率，特别是合金系中的 In_{0.53}Ga_{0.47}As 在 300K 环境下它的禁带宽度为 0.75eV，截止波长约为 1.7 μm ，正好可以覆盖光纤通信用的 1.3-1.55 μm 波长，电子迁移率可高达 12000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，可以制成响应速度很高的光电探测器，而且其晶格可以和 InP 完全匹配，因而可以方便地在 InP 衬底上生长出质量优越的外延层，这些优点使得 In_{0.53}Ga_{0.47}As 成为光纤通信探测器的优先选择的材料。在探测波长为 2.5 μm 以下时，InGaAs 器件已经表现出比 HgCdTe 更优越的性能，表 1.2 列

表 1.2 InGaAs 和 HgCdTe 的 R_0A 的比较

λ_c (μm)	工作温 度 (K)	R_0A (Ωcm^2)	
		InGaAs	HgCdTe
1.4	300	2.5×10^5	4×10^4
	220	1.3×10^8	7×10^6
1.7	300	2.5×10^5	2×10^2
	220	1.3×10^8	2×10^5
2.1	300	2.5×10^3	7×10^1
	220	6.5×10^5	7×10^3
2.5	300	1.3×10^2	1×10^1
	220	1.0×10^5	1×10^3

出了不同波段下两种器件的 R_0A 对比^[61]。从表 1-2 可以看出, 300K 对应室温, 220K 对应四级热点制冷温度, 在相同波段下 InGaAs 的 R_0A 比 HgCdTe 高出 1-2 个数量级。利用 $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 材料制作出了各种结构的光电探测器有 APD (avalanche photodiodes, 雪崩光电探测器^[62])、PIN 光电探测器^[63]、MSM-PD(metal- semiconductor-metal, 金属-半导体-金属光电探测器^[64])。所用的材料生长手段也多种多样, 有液相外延(LPE^[65])、金属有机物汽相外延(MOCVD^[66])、分子束外延(MBE)^[67]等。

在光纤通信需求的推动下, InGaAs 材料和器件得到了很大的发展, 技术日益成熟, 已具备大规模生产的能力。应用也由光纤通信扩展到其他方面, 其中红外遥感是一个重要的应用领域, 红外遥感技术可用于对洲际导弹的探测、识别、跟踪和大气层内外核爆炸的探测等, 还可应用于农牧业、森林资源的调查、开发和管理及森林火灾的探测。

第四节 其它含磷化合物半导体材料与器件的研究进展

1.4.1 自组织生长量子点(线)材料及器件研究进展

目前采用应变自组织生长量子点的方法已被广泛应用于各种材料体系, 包括 $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}$ ^[68-70], GeSi ^[71-72], $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{AlGaAs}$ ^[73-74], InP/GaInP ^[75-76], $\text{InAlAs}/\text{GaAlAs}$ ^[77-78], InAs/InP ^[79-80]。

用 InP 基材料作为衬底, 外延用窄禁带的 InAs 材料作为有源区可实现常波长波段(尤其是另一重要的光纤通信窗口 $1.55\mu\text{m}$) 激射, 拓展其应用范围。1995 年, Nötzel^[81]等首次用 MOVPE 在 InP (311) A/B 衬底上用 AlGaAs 作为缓冲层生长了复合结构的 InGaAs 量子盘, AFM 测试得到 InGaAs 量子盘的横向尺寸约为 100nm, 高为 3nm, 但其均匀性和有序性明显没有 GaAs (311) A/B 衬底好。法国 Ponchet^[82]等用气源 MBE (GS-MBE) 在 InP (001) 衬底上用 InP 作为缓冲层自组织生长了 InAs 量子点, 透射电镜揭示 InAs 的自组织生长存在两种生长模式: 当 InAs 淀积厚度为 1.5ML 和 1.8ML 时 InAs 量子点较大, 直径在 30nm 左右, 高 5nm 左右且随机分布, 密度较小; 当 InAs 继续淀积到 2.0ML 以上时, 大的 InAs 量子点分解成大小约 20nm, 高 2-3nm 的小量子点, 沿[110]分布, 密度增长了一倍; 同时他还研究了 InAs 量子点中的应力, Raman 光谱表明量子点

内残存应力较高。1996年,加拿大微电子研究院的 S.Fafard 等首次用固态源 MBE 在 InP (001) 衬底上以 InAlAs 微缓冲层自组织生长了单、双层 InAs 量子点^[83], 电镜照片揭示量子点的横向尺寸为 $41\pm 5\text{nm}$, 高为 7.6nm , 覆盖率大于 80%, 同时还指出 InAs/InP 体系自组织量子点的临界厚度, 成核生长明显与 InAs/GaAs 体系不同, 光致发光谱 (PL) 的峰位在 $1.56\mu\text{m}$, 半高宽为 120meV 。1997 年 sfrecengus 等人^[84]进一步用 GS-MBE, 在 InP (001) 衬底上自组织生长了 InAs 量子点, PL 峰位在 $1.8\mu\text{m}$ 左右, 半高宽为 35meV 。

InP 基量子点材料虽然其研究刚刚开始, 由于其容易获得长波长器件, 在未来拥有良好的发展空间。

1.4.2 InGaP/GaAs HBT 的进展

由于各组份的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料均能与 GaAs 材料实现晶格匹配, 因此最初 GaAs HBT 的发射区采用 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料。但 Al 很容易形成深能级复合中心, 使器件的性能尤其是可靠性下降。 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 与 GaAs 晶格匹配, 其禁带宽度较大, 室温下为 1.87eV 。它与 GaAs 的价带不连续性较大 ($\Delta E_v=0.30\text{eV}$), 而导带不连续性则较小。这种能带排列非常有利于 npn 型 HBT 的制备。同时 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 有较低的表面复合率, 较少的深能级复合中心, 这对提高器件的性能尤其是可靠性非常有利, 而它与 GaAs 之间的选择性腐蚀也使器件制备工艺更容易控制和稳定。由于上述种种优点, 目前的发展趋势是用 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ 材料代替 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料作 GaAs HBT 的发射区。它比 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 发射区结构更优越的直流射频特性, 在微波功率放大器、高速数/模 (D/A)、模/数 (A/D) 转换器和高速光通信电路中有着广泛的应用前景。

$\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}/\text{GaAs}$ HBT 典型的电流增益超过 100, 且小电流时直流电流增益比 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ HBT 的大。即使在 $I_c=10\text{nA}$ 时, 电流增益仍为 $10^{[85]}$ 。在 $I_c=25\text{kA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{cc}=2.0\text{V}$ 、环境温度 200°C 、结温 $T=264^\circ\text{C}$ 时, 电流增益只在试验开始时下降了 7—10%, 但这个值一直到 10000 小时时仍是稳定的^[85]。低收集电流 $I_c=10\text{nA}$ 时的可靠性实验也有类似的结果, 这说明 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}/\text{GaAs}$ HBT 具有良好的可靠性。

1.4.3 InGaAs/InP HBT 的新进展

由于与 InP 匹配的 $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 材料比 GaAs 有更高的电子迁移率, 所以已研制出截止频率超过 200GHz 的 $\text{GaAs}/\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 和 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 单异质结 HBT (SHBT), 但是由于窄带 $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 收集区载流子的碰撞离化率较高, 致使 SHBT 的击穿电压很低而输出电导很高。最近的研究聚焦在用双异质结 HBT (即 DHBT) 结构来改善击穿特性上。在 DHBT 结构中, 收集区用窄带材料如 InP 来改善其击穿特性。但是由于 $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 基区和 InP 收集区之间存在着大的导带不连续性 ΔE_c (0.25eV), 在 $\text{InP}/\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ DHBT 的 BC 结存在电子阻挡效应^[86], 电子的阻挡效应使基区有效电子迁移率减小, 电子在基区停留时间延长, 这使得 DHBT 的截止频率比 SHBT 的小很多。

克服电子阻挡效应的一种方法是集电结采用复合结构。在这种结构中, 收集区包含两种以上不同的材料, 如窄带材料 InGaAs 和窄带材料 InP。为了克服电子阻挡效应又不牺牲击穿电压, 在复合收集结需要优化 InGaAs 层的厚度。在 InGaAs 和 InP 之间生长 InGaAs 本征层和几层不同厚度, 组份和掺杂浓度的 InP 或 InGaAsP 层, 以减小每一个界面的电子陷阱, 并且在 InGaAs/InP 界面使用偶极掺杂, 这种结构 DHBT 的 BV_{CEO} 可达 11V。与相似结构 InGaAs 收集区 SHBT 相比, DHBT 没有软击穿, 而且它的击穿电压也得到了很大的提高^[87]。

与 $\text{InP}/\text{InGaAs}/\text{InP}$ DHBT 相比, $\text{InP}/\text{GaAsSb}/\text{InP}$ DHBT 在 BC 结不存在电子阻挡效应, 同时 P 型 GaAsSb 基区的欧姆接触电阻也较低, 其典型值为 $10^{-7}\Omega\text{cm}^2$ ^[87]数量级, 目前的最好结果为 $1.1\times 10^{-3}\Omega$ 。另外, 它的 V_{on} 仅为 0.4V, 可在低压、低功率电路中应用。它的缺点就是 GaAsSb 的电子迁移率仅为 $700\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 比 InGaAs 的 $3000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 小很多。因此, 要想得到与 InGaAs 基区 HBT 同样的频率特性, 基区厚度、发射极宽度及收集区的掺杂浓度均要比 InGaAs 为基区的小。

晶格匹配的 InP 衬底上的 InP/InGaAs HBT 比 GaAs 衬底的 HBT 具有更优越的高频和高速特性及更低的 V_{on} 值, 有在高频、高速、低压和低功耗电路中应用的潜力。

以上介绍了含磷化合物半导体器件的应用与发展情况, 重点介绍了含磷化合物半导体器件在激光器, 探测器以及 HBT 的应用和发展状况, 从这些介绍中我们不难看出, 正因为含磷化合物半导体材料所具有的独特能带结构与性质,

使其在光电子，微电子等领域发挥着重要的不可替代的作用，应用也越来越广泛，引起人们极大的兴趣。

目前，国内采用全固源 MBE 技术生长含磷化合物半导体的研究尚属起步阶段，开展本课题研究的目的，就是利用含磷源系统的 Riber Compact21T 型 SSMBE，来开展含磷化合物半导体材料的研究。主要研究 InP/InP、InGaP/GaAs 及 InGaAs/InP 材料的生长工艺控制，研究它们的生长动力学和热力学，研究生长条件对这些材料的电学性能、光学性能以及表面形貌和生长模式的影响。研究的目的是通过优化工艺条件，获得高质量的含磷化合物半导体材料，摸索工艺条件，并最终掌握磷的控制技术，为开展含磷激光器的研究、探测器的研究、以及 HBT 等器件的研究奠定基础。

第五节 本论文研究的内容及组织结构

本论文的主要研究内容及其组织结构如下：

- (1) 第一章：主要介绍了含磷化合物半导体器件的应用情况与发展现状，重点介绍了含磷化合物半导体器件在激光器，探测器以及 HBT 的研究进展情况，以及开展含磷化合物半导体材料研究的目的、意义。
- (2) 第二章：主要阐述了分子束外延设备原理、磷炉的工作原理，外延生长机制和含磷半导体外延层的表征方法。
- (3) 第三章：介绍 InP 外延材料的研究进展，以及生长条件对 InP 同质外延材料的电学性能和表面形貌以及生长模式的影响，通过对生长条件的优化获得了高质量的 InP 外延材料。
- (4) 第四章：主要介绍了开展 InGaP/GaAs 和 InGaAs/InP 匹配生长的研究，提出了生长 InGaP 时组份控制模型，并对实际生长的工艺条件进行修正，并最终获得 InGaP/GaAs 匹配比较好的材料。
- (5) 第五章：主要介绍了开展 InGaAs/InP 匹配生长的研究。
- (6) 第六章：总结全文并展望了低维半导体材料的发展趋势。提出了多量子阱、量子点材料研究方面有待进一步解决的问题。

第二章 分子束外延技术和分析测试方法

第一节 分子束外延设备系统原理

半导体超薄层微结构材料是基于先进生长技术的新一代人工构造材料。它以全新的概念改变着光电子和微电子器件的设计思想,出现了“电学和光学特性可剪裁”为特征的新范畴,是新一代固态量子器件的基础材料。实现人工构造材料的主要方式是分子束外延技术(MBE^[1])和金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术^[2]。

分子束外延技术与其它薄膜材料生长手段如液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE^[3])、化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD^[4])等技术相比,MBE技术的主要特点是:生长速度慢($\sim 1\mu\text{m/h}$ 或 2.83\AA/s ,即每秒一个单原子层),生长温度低(对GaAs低于 600°C),可随意改变外延层的组份和掺杂,精确控制外延层的厚度、界面平整度和掺杂分布,并且可以原位研究外延表面的生长过程。MBE作为一种高级真空蒸发形式,因其在材料化学组份和生长速率控制等方面的优势,非常适合于各种化合物半导体及其合金材料的同质结^[5]和异质结^[6]外延生长,迄今用MBE研制的各种半导体超薄层微结构材料已不下数十种,涉及到III-V^[7]、II-VI^[8]、IV-VI族^[9]化合物半导体、IV族元素半导体和非晶材料等多种材料体系,已用于研制出一系列新型的半导体光电子器件和微电子器件,如量子阱激光器^[10]、超晶格量子阱红外探测器^[11]、高电子迁移率晶体管(High Electron Mobility Transistor, HEMT^[12])、异质结双极型晶体管(Heterojunction Bipolar Transistor, HBT^[13])等超高速微波、毫米波器件。在光电子技术、微波通讯、计算机等高新技术领域均有重要应用。

上个世纪60年代固体器件工艺的进展使III-V族材料成为一类用于高速微波器件和高效光电器件的新型半导体。MBE控制尺寸的杰出能力首先表现在 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ ^[14]的周期结构上。随后又开发了需要有精确膜厚度的高质量微波器件和光电器件。由于其高精度、高均匀性、高可控性和高量产等优点,使它成为重要的薄膜技术;随着量子材料的发展,MBE技术对未来光电领域的发展将发挥越来越重要的作用。

2.1.1 MBE Compact 21T 设备系统原理

图 2.1 为本实验室引进法国 Riber Compact21T 型 MBE 系统,其主要组成部分由进样室、预处理室和外延生长室三个真空工作室组成。各工作室分别配备各自独立的抽真空系统,以维持 MBE 系统的高真空环境,各室之间通过闸板阀相互隔离,整个系统可由设备配置的电脑控制系统智能控制。生长室是 MBE 系统的核心,其基本结构如图 2.2 所示,内部配置有分子束源炉、真空束流计、电离真空规、高能电子衍射仪、四极质谱仪、真空泵、可转样品加热器及液氮冷屏等部件。

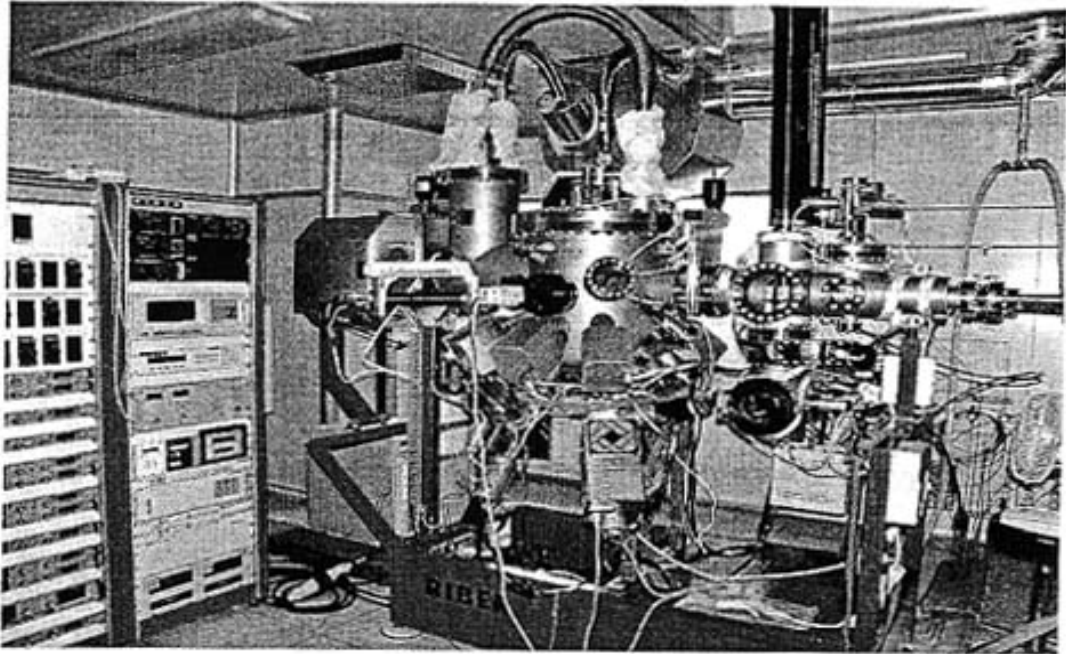


图 2.1 Riber Compact21T MBE 设备外观

MBE 系统工作的基本过程是:系统烘烤→除气→装源→二次烘烤→二次除气→外延生长。每次 MBE 生长前,都要先将生长室通液氮,目的是降低背景杂质浓度,提高系统的真空度,保证生长材料的纯度。在真空度达到要求后,在 As 压保护下对衬底表面的氧化层进行热剥离,即可进行样品生长。在真空度达 10^{-10} Torr 的超高真空系统中,加热源炉使它们的分子以一定的热运动速度和一定的束流强度比例喷射到衬底表面上,与表面相互作用,从而实现单晶薄膜的外

延生长。根据设定的程序开关挡板、改变炉温和控制生长时间，就可以生长出不同厚度、不同组份和不同掺杂浓度的外延材料。

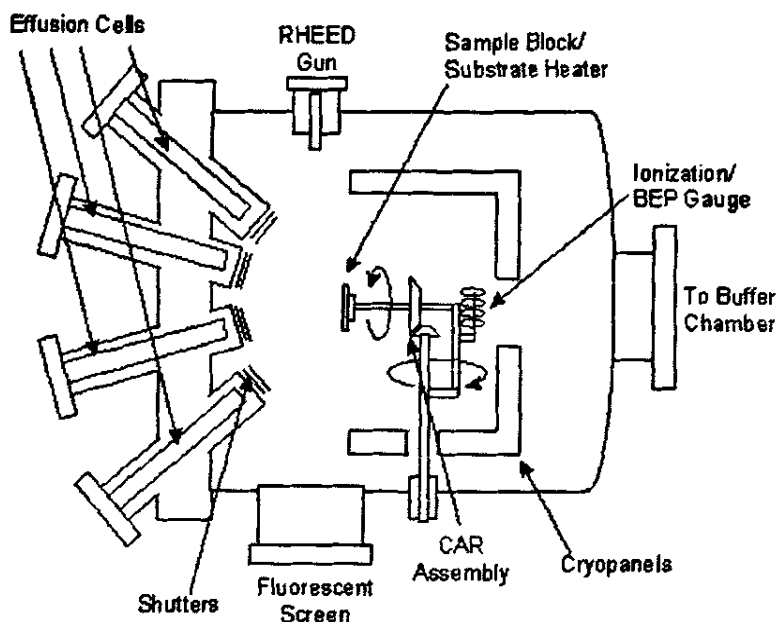


图 2.2 MBE 生长室内部基本结构示意图

2.1.2 KPC250 带阀磷裂解炉结构原理与磷束流的控制

MBE的固体磷源的使用，是含磷材料生长的重要环节。固体磷源的安全使用是MBE生长含磷材料的关键技术之一。

RIBER公司的KPC250磷炉由以下部分构成：

1. 磷蒸发炉

磷蒸发炉是用来装载固体红磷源的，并通过蒸发器来产生所需要数量的白磷。在工作状态下，当把磷蒸发器加热到300℃左右时，红磷升华产生初级 P_4 分子蒸气，并将凝结成白磷。

2. 冷凝器

冷凝器包括可容纳红磷蒸发器。冷凝器与一个束流阀相连，并且可以安装一个可选的隔离阀，隔离阀用来对冷凝器进行排气和抽气，并可以在重新加载坩埚时不需要对生长室进行通气。冷凝器放在一个自限制的温度调节闭合罩中，

该闭合罩用来加热和保持冷凝器温度在 30~60℃之间，并可以调节生长所需要的最大束流。

初级 P_4 分子蒸气在冷凝器壁上凝结成白磷，并根据冷凝器的温度以一定的速率再蒸发。磷束流的稳定性与冷凝器的温度稳定性直接相关。由于在一个给定的蒸气压下，白磷的温度要远远低于红磷温度，因此冷凝器的典型工作温度（50℃）要远低于蒸发器的温度（300℃）。

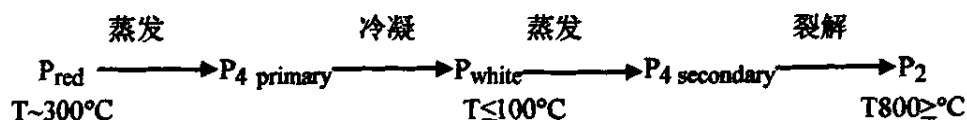
3. 束流调节和针阀

束流调节和针阀是精确控制 P 束流的关键机构，它通过千分尺驱动装置能够实现 P 束流的精细调节和通向裂解器的白磷束流的中断。针阀处于全关闭位置时，是完全不漏气的，因此可以当重新加载炉子时，在具有可选的隔离阀的情况下，不需要对生长室进行通气。束流调节针阀通过一个 220V 50W 的加热带来加热针阀使其温度高于冷凝器温度，阻止通过阀结构的白磷在阀门处凝结。

4. 裂解传输区

裂解传输区是实现 P_4 白磷裂解成 P_2 的关键环节。要保证充分裂解，就必需确保裂解区温度处于裂解开始温度（800℃）以上， P_4 分子进入裂解区后就可以转变成 P_2 分子。

MBE的固体磷源的使用，首先将红磷蒸发（ P_4 ）转换成白磷，在冷凝在储备室备用；在需使用磷源时，再将白磷蒸发（ P_4 ），经过裂解炉裂解转换成（ P_2 ）红磷或紫磷，喷射到衬底表面，参加材料生长，其过程是^[15]：



磷炉的束流(BEP_{ph})主要由裂解温度、蒸发温度、针阀来控制的。蒸发温度高，白磷的储备室的蒸气压就高，束流的大小由针阀开启的大小来控制。但是，对于定型的裂解炉，裂解的温度确定以后，其裂解的容量就确定；裂解后，在低的白磷束流下，在理论上可以全部转化成白磷（但实际上，总有较小比例的白磷存在）；当白磷束流超过一定的值以后，裂解后白磷的转化效率（即：白磷所占的比例）将随束流的增加而增加；生长磷化物只与 P_2 红磷有关，白磷对材料生长没有贡献。

由于白磷的蒸气分压高，白磷进入生长室后，会造成生长室的真空度下降，

并且容易沉积在低温表面上（例如，生长室内壁、玻璃窗口等）；在生长结束后，如果停止了液氮冷却，内壁由于衬底加热器保持一定的温度，造成白磷的蒸发（生长室内外壁这时是中空，内外壁的温差较大），会沉积在温度较低的部位，特别是窗口的玻璃内表面。因此，保证裂解效率是磷源正常使用的关键环节。

在一定白磷束流下，裂解效率是由裂解炉的高温区长度和裂解温度决定的。对于设备定型以后，其有效裂解长度也就确定，因此，提高裂解温度是提高裂解效率的唯一途径。但是，裂解温度提高，会带来背景杂质的增加（主要是S）^[16,17]，影响生长的材料质量；因此，磷的裂解温度将根据设备实际情况和材料结构要求而定。裂解温度一般在850℃~870℃的范围。裂解温度低于800℃，裂解的效率随裂解温度的降低而快速降低。在实际应用方面，MBE系统使用固体磷源，其裂解温度低于800℃是不能使用的。

低的白磷束流，经裂解后，其裂解效率较高，进入生长室的磷也就随之降低，但由于裂解后红磷（P₂）束流也低，生长速度降低；由于生长速度低，对于一定结构的材料，生长时间延长，背景杂质进入材料的量就增加，会带来材料性能的劣化。因此，在实际含磷材料生长中，磷的束流是根据实际情况，通过对白磷储备室的蒸发温度、裂解温度和针阀大小的优化进行调节的。

根据前面所述，即使在较低的束流情况下，在固体磷源使用过程中，裂解效率不可能达到100%，生长室内存有一定量的白磷也就是必然的。白磷日积月累也就会严重影响生长室的真空度和窗口，到一定程度后会造成MBE系统的破坏，需更换部件。因此，MBE的固体磷源的使用，必须有行之有效除去白磷的配置和相应的技术作为长期安全使用的保证。

第二节 分子束外延生长动力学基础

2.2.1 二元化合物生长机理

SSMBE 技术采用高纯固态源，用束源炉热蒸发得到原子或分子束。在超高真空条件下，分子的平均自由程远大于炉口至衬底的距离，因此由源炉喷射出的原子没有原子之间的碰撞过程而直接入射到热的衬底表面。

在合适的生长条件下，绝大多数的原子会被表面吸附并迁移，部分从衬底表面脱附。MBE 生长过程主要是受表面化学、表面反应控制的动力学过程，而

不是热平衡过程。入射分子束与衬底表面的相互作用可以用一个粘附系数 S 来描述，定义为单位时间吸附到单位生长表面上的原子数目与到达表面的原子数之比。通常情况下，III族元素在不太高的温度下生长，其粘附系数 S 接近于1，而V族元素的粘附系数依赖于衬底表面的III族元素，因此生长数率由III族元素在衬底表面的到达率来确定。分子束流 f 和束流强度 P 存在以下的关系式：

$$f = \frac{1.18 \times 10^{22} PA}{D^2 (MT)^{-1/2}} \quad (2.1)$$

式中 A 是源炉喷口的有效面积， M 是元素分子量， T 为源炉温度， D 是源炉喷口与衬底表面的距离。

如果提高生长温度，则 Ga 在衬底表面的粘附系数将变小，因而会导致生长效率的变化。常用的V族元素 As 可以有两种存在形式， As_2 和 As_4 ，而用 As_2 和 As_4 作V族源的 MBE 生长机制略有不同，如图 2.3、图 2.4 所示^[18,19]

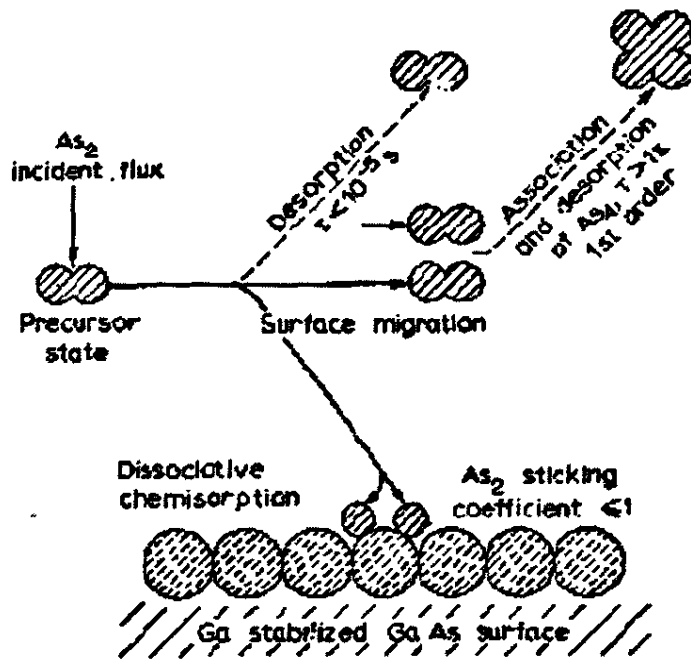
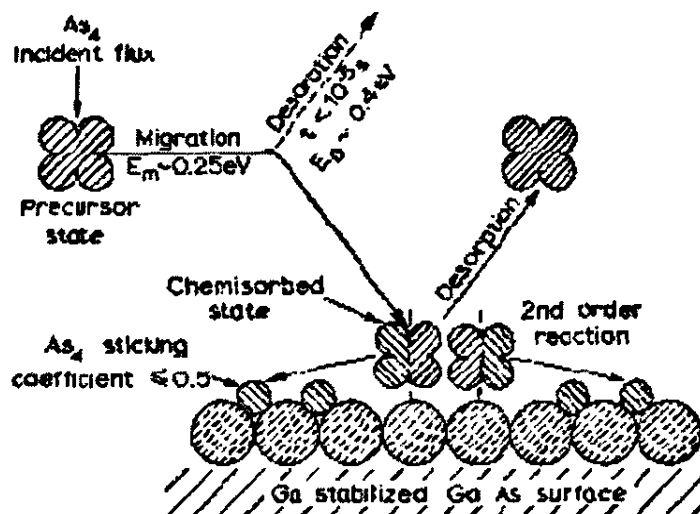


图 2.3 由 Ga 与 As_2 分子束生长 GaAs 的动力学模型

图 2.4 由 Ga 与 As₄ 分子束生长 GaAs 的动力学模型

As₂ 到达表面后，先是处于弱键合的、可动的物理吸附状态，然后在表面迁移，遇到成对的Ⅲ族原子时，就会分解成 As 原子进行化学吸附。如果表面没有Ⅲ族原子，As₂ 在表面虽会有一定的停留时间，但不会长时间停留。当温度升高时，已分解的 As 原子也可能复合成 As₂ 分子并脱附掉。As₂ 的粘附系数是 Ga 原子到达率的函数，在表面覆盖了一层 Ga 或 $2J_{\text{Ga}} > J_{\text{As}_2}$ 时，As₂ 的粘附系数约为 1。

当采用 As₄ 分子来进行生长时，As₄ 到达生长表面时，先是处于物理吸附，处于一种可动、弱键合的预备状态。与 Ga 原子反应后，As₄ 分解为 As₂，一部分 As₂ 分解为 As 原子参与生长，另一部分重新结合成 As₄ 分子脱附，因而 As₄ 的粘附系数小于等于 0.5。

2.2.2 合金薄膜的 MBE 生长

三元和四元化合物材料的外延生长是 MBE 技术常要涉及的一个重要方面，通过控制组份可以调节它的能隙和晶格常数，一方面使之与二元化合物衬底有着紧密的晶格匹配 ($\Delta a/a \leq 10^{-4}$)，同时还具有理想的光电特性。

三元合金可以分为两类，一类是由不同的Ⅲ族元素构成的合金材料，在通常的温度下，Ⅲ族元素的粘附系数都是 1^[20]。因此合金组分简单地由Ⅲ族元素比决定。但为了获得理想的光电特性，经常需要用较高的生长温度，这使情况变

得复杂起来。首先存在不同III族元素与V族元素化合物的热稳定性差异，在较高的生长温度下为保证V族元素的稳定，所需V族元素的束流取决于热稳定性较差的二元化合物的稳定生长。例如，InGaAs的生长是由InAs化合物的热稳定性来确定生长条件的。其次，高温下引起的III族元素的脱附使生长速率和组分发生变化，会产生某种III族元素原子在表面的偏析。为此，只要在可能的情况下，采用尽可能低的生长温度可以避免以上问题。

在混合V族元素的合金材料中，对GaAsP^[21]、InAsP^[22]、GaAsSb^[23]等材料研究较多。由于V族元素的结合速率在任何情况下与其它元素的相对流量都不存在直接对应的关系，因此动力学因子在控制这类材料的上是至关重要的。研究表明，无论以二聚体或四聚体供给V族元素，都存在择优吸附。如果限制比较活泼的V族元素相对与III族元素的流量，同时提供过量的其余V族元素，则可以得到设计组分的合金薄膜。此外，合金膜的组分也受到生长温度的影响^[24]。

第三节 薄膜的表面成核与生长

2.3.1 Ehrlich-Schwoebel (ES) 势

在薄膜生长中，沉积原子沿着表面的扩散控制着薄膜在水平方向上的均匀性而原子在层间转移则决定着薄膜在垂直方向的均匀性。在生长过程中如果沉积原子较容易从上一层生长表面跳到下一层生长表面，便容易采取二维生长模式，从而得到光滑均匀的薄膜；如果沉积原子的层间传输比较困难，原子很容易在已存在的岛上形核生长，则导致三维岛状生长。因此，沉积原子的层间质量传输性质决定了薄膜生长的模式。

1966年，Ehrlich、Hudda、Schwoebel和Shipsey^[25,26]首先研究了层间质量传输过程。他们发现原子越过岛边界发生层间转移时，由于在这个跳跃过程中原子的近邻配位数减少，因此需要克服一个额外的能量势垒，这个势垒后来被称为Ehrlich-Schwoebel (ES) 势，它等于原子层间扩散势垒和台阶扩散势垒之差。如图2.5所示，在薄膜生长中，ES势垒直接控制着层间质量传输。对于相同的生长体系，如果温度足够高，沉积原子很容易克服ES势垒跳到下一层，所以薄膜生长处于层状生长模式；如果温度较低，沉积原子没有足够的能量克服ES势垒，所以容易形成三维岛状生长。对于不同生长体系，如果ES势垒较大，

沉积在岛上的原子很难克服 ES 势垒跨越岛边界而扩散到下一层，因此沉积原子便容易在已形成的岛上形核生长。这样，在下一层生长尚未结束时，沉积原子会在岛上形核产生新的岛，即形成所谓山包 (mound) 状的结构，导致粗糙的薄膜表面；相反，如果 ES 势垒较小，沉积原子很容易跨越岛边界而扩散到下一层，那么在生长过程中，沉积原子的扩散主要在基底表面上进行，因此容易形成层状生长而得到光滑平整的薄膜

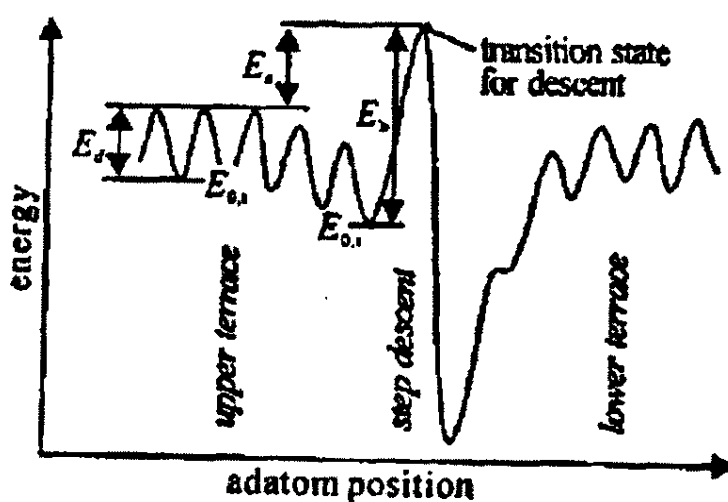


图 2.5 Ehrlich-Schwöbel (ES) 势垒

2.3.2 薄膜的表面形核与生长

在外延生长中，由于真空沉积过程处于热力学非平衡状态，因此材料的形核和生长是一个动力学过程。正因为如此，薄膜生长导致了非平衡状态下的一系列丰富的表面形貌，以及相应这些表面形貌的晶格弛豫问题。而形核、生长和弛豫的研究，为探索 and 了解周围世界的许多事物提供了新的思路，从平常我们所见到的地表腐蚀到药物制备中的样品沉淀，再到目前前沿领域的热点课题：纳米材料的制备和组装。考虑到外延膜与衬底晶体结构的物理匹配性质，外延生长包括同质外延生长和异质外延生长两种方式。同质外延是在单晶基底表面外延生长同种元素组成的单晶薄膜；异质外延是在单晶基底上生长不同元素的单晶薄膜。外延生长薄膜的方法很多，包括真空沉积、电解沉积、气相沉积、液相沉积、溅射沉积和分子束外延 (MBE) 等。在用外延生长制备薄膜时，沉

积原子落在基底上，它们首先通过一定的方式相遇结合在一起，形成原子团。然后新的原子不断加入这些已经生成的原子团，使它们稳定长大成为较大的粒子簇（这种薄膜生长过程中形成的粒子簇通常叫做“岛”）。随着沉积过程的继续进行，原子岛不断长大，并在这个过程中会发生岛之间的接合，形成通道网络结构。再继续沉积，原子将填补通道间的空隙，形成连续薄膜。这是一个一般意义上的生长概念。在薄膜生长过程中，沉积原子的形核和生长初期阶段的性质直接影响着将要形成的整个薄膜的质量。

2.3.3 亚单层形核规律

前面提到，在外延过程中形核和生长是一种非平衡状态下的动力学过程，各种复杂的微观原子扩散行为主导着亚单层生长中薄膜的质量。因此研究和探讨薄膜生长中这些微观的原子扩散机制是很重要的。到目前为止，人们描述生长的微观机制通常都基于所谓的TSK模型，如图2.6所示。

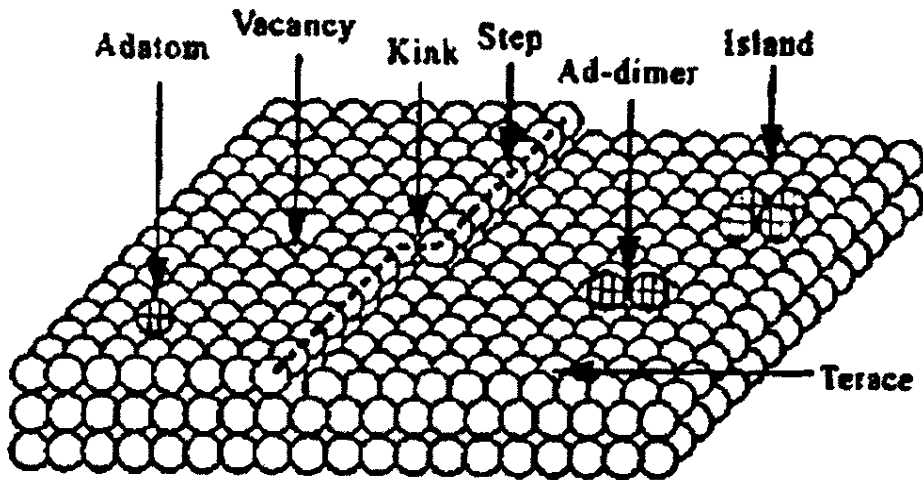


图2.6 简立方晶体表面的TSK模型

它显示了表面上主要的构成：同时还显示了通常在表面上存在的缺陷、空穴、原子岛等。现在在实验中已经可以利用原子扩散过程在薄膜生长中原子扩散是一个极为重要的动力学过程，没有充分的表面扩散运动也就不可能获得均匀的薄膜。原子的表面扩散可以大致总结为如下的各种表现：（1）原子沉积到基底上。（2）单个原子在基底表面上的扩散。（3）扩散原子与另外一个扩散

原子相遇形核。(4) 扩散原子被基底上已存在的岛俘获。(5) 岛边缘的原子有一定几率脱离岛。(6) 岛边缘的原子与岛保持键合并沿着岛边扩散。(7) 直接沉积在岛上的原子扩散后再落到基底上。(8) 沉积原子在岛上形核。(9) 两个 (dimer) 或多个原子组成的原子团的集体扩散运动。正是这些微观原子扩散过程以及他们之间的相互作用共同决定了外延生长中薄膜的性质和质量。

2.3.4 外延生长的模式

在晶体外延的生长中, 根据基体与薄膜之间的原子相互作用的不同, 从表面能和界自由能平衡的角度来判断外延的生长模式, 把薄膜分为列三种生长模式: Frank-van der Merwe(FM)或 layer-by-layer (层状) 生长, Volmer-Weber(VW) (岛状) 生长和 Stranski-Kranstanov(SK) (混合) 生长, 如图 2.7 所示, 其中 γ_{FS} 为外延层的表面自由能, γ_{FV} 为外延层与衬底之间的界面自由能, γ_{SV} 为衬底的表面自由能。

$$\gamma\Delta_n = \gamma_{FV} + \gamma_{FS} - \gamma_{SV} \quad (2.2)$$

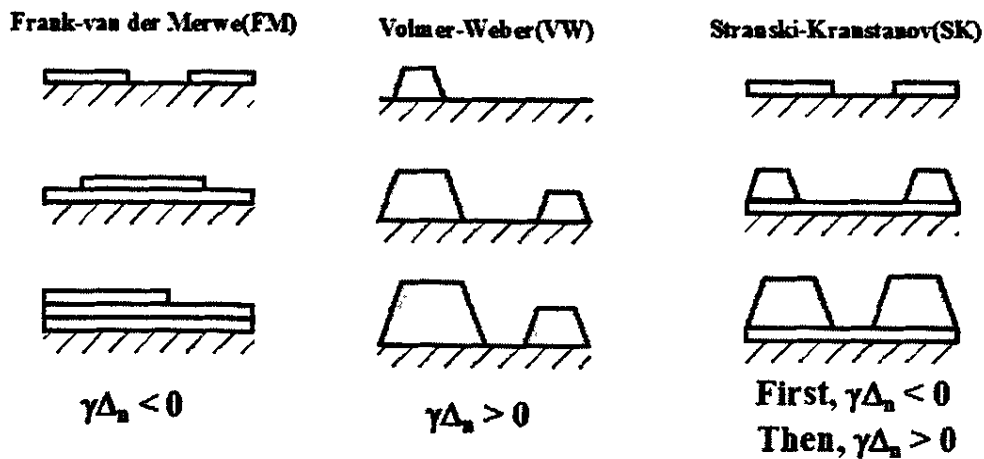


图 2.7 三种不同的薄膜生长模式

(1) Frank-van der Merwe(FM) 2D 层状生长模式

$\gamma\Delta_n < 0$, 基体和薄膜之间的原子交互作用比薄膜内部原子交互作用强时, 则薄膜按此模式生长。其特点是仅当前一层生长完毕后, 才会开始生长下一层。

(2) Volmer-Weber(VW) 3D 岛状生长模式

$\gamma\Delta_n > 0$, 薄膜原子之间的交互作用比基体和薄膜内部原子交互作用强时, 则薄膜生长从开始就以形成许多小岛的方式进行。

(3) Stranski-Kranstanov(SK) 混合生长模式

首先, $\gamma\Delta_n < 0$ 当达到临界厚度以后, $\gamma\Delta_n > 0$, 原子交互作用情况复杂时, 则可能出现层状+岛状生长。其特点是开始时在不饱和条件下按 2D 模式生长一层或几层, 随后在过饱和条件下出现 3D 生长。

第四节 分析检测方法

影响 MBE 生长化合物半导体器件的性能和可靠性的因素是多方面的, 如各层厚度、化合物组分、材料带隙、异质界面失配等材料结构参数以及杂质、缺陷、应力、位错、掺杂不均匀性等因素。通过各类表征方法的检测, 对晶片质量和特性参数进行评估和分析, 成为材料制备与研究过程中不可或缺的手段。

X 射线双晶衍射、原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)、霍尔效应测试、光致发光谱和拉曼散射谱, 是低维半导体材料研制过程中常用的几种测试表征手段。一般利用双晶 X 射线衍射(DCXRD)可测定实验样品的周期厚度与化合物组分; 原子力显微镜观察样品的表面形貌, 光致发光(PL)谱是研究低维半导体材料载流子复合发光的最常用手段, 通常可反映载流子带间跃迁的丰富信息; 拉曼散射光谱是研究晶格振动及声子行为的有力工具。本节将对论文工作中主要使用的几种测试仪器的原理及其特点加以介绍。

2.4.1 X 射线双晶衍射(DCXRD)分析

X 射线双晶衍射(DCXRD)技术^[27]是研究超晶格及多量子阱材料结构性质的有效手段之一。它可以提供材料的厚度、组分、结晶完整性和均匀性、应变、缺陷及与界面相关的重要信息, 对较复杂的超晶格结构参数、界面状况等可以借助 X 射线衍射运动学模型或动力学模型的模拟计算来确定。X 射线双晶衍射具有测试精度高、方法简便、对样品无损伤等优点, 已成为测试半导体材料参数和指导器件工艺优化不可缺少的手段之一^[28,29]。

X 射线具有较强的穿透能力, 它照射在晶体物质上后会发生衍射作用。当晶

面与入射线间的夹角满足布拉格定律时，具有衍射强度极大值。当晶体中存在位错或其它损伤时，晶格发生畸变，原来严格平行的各晶面，将会在平衡位置的左右发生微小的偏差，得到的衍射峰宽度将会增大。所以，X射线衍射测量中最主要的参数是衍射峰的角位置和半高宽。根据衍射峰的角间距可以得到外延层的周期厚度、组分和晶格失配度，半高宽则可以反映出晶畴取向的变化、晶格畸变产生的晶面间距的变化和晶粒尺寸效应。

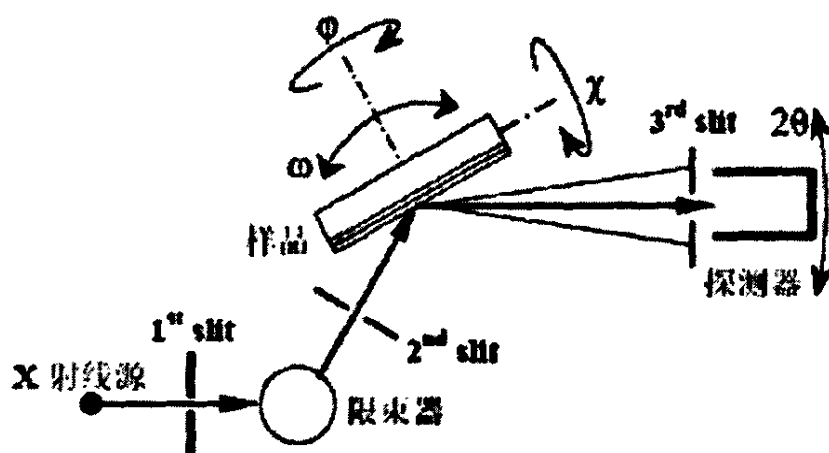


图 2.8 X 射线双晶衍射实验装置与光路示意图

图 2.8 为 X 射线双晶衍射的装置和基本光路，典型双晶衍射仪包括一对近完整的晶体及其他附属装置。实验中，入射 X 射线经过参考晶体的反射后照射到样品表面，再由探测器接收其信号。参考晶体是一个高度完整、良好抛光的晶体，需要精密调整到衍射位置保持不动，以保证受到光阑限制的入射束中只有一定波长的辐射能够在很小角度内符合布拉格定律，从而得到近单色并偏振化的窄反射束。试样和计数管在衍射位置附近分别以 $\Delta\theta$ 和 $\Delta 2\theta$ 角度摆动，衍射强度随其摆动角度而变化，从而得到双晶摆动曲线。通过分析摇摆曲线，即可获得许多关于外延材料结构的信息。

2.4.2 原子力显微镜

原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM^[30])是在扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)的基础上于80年代初发展起来的一类新型

扫描探针显微术。由于STM工作时监测针尖和样品之间隧道电流的变化，因此它只能直接观察导体或导电性较好的半导体的表面结构。对于非导电材料，STM是不适用的。另外，STM观察到的是对应于表面费米能级处的态密度，当表面存在非单一电子态时，STM得到的并不是真实的表面形貌。而是表面形貌和表面电子性质的综合结果。为了弥补STM的不足，Binnig、Quate和Gerber在1986年发明了第一台原子力显微镜(AFM)。AFM得到的是对应于表面总电子密度的形貌^[31,32]，因而对于导电样品，AFM结果也是对STM数据所提供信息的一种补充。

如图2.9所示，原子力显微镜利用了反馈回路控制探针在距样品表面1nm处或远离样品表面扫描(或样品相对于探针扫描)的工作方式，用来获得STM不能获得的有关表面的各种信息。

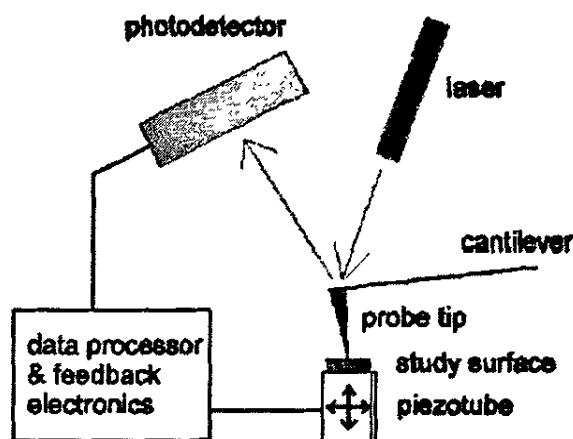


图2.9 AFM原理简图

AFM的工作原理是将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定，另一端有一微小的针尖，针尖与样品的表面轻轻接触。AFM所测量的是针尖尖端原子与样品原子间的微弱的排斥力——Vander Waals力($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{N}$)。在扫描时将这种力控制为恒力，这样，针尖在保持与样品表面作用力为恒力的状态下随样品表面的起伏不平而上下运动，利用光学或隧道电流检测法来测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而得到样品表面的形貌信息。

AFM图象是通过在样品扫描时测量微悬臂受力弯曲的程度得到的。检测微悬臂弯曲的方式有三种①隧道电流法②电容检测法③光学检测法。隧道电流法

通过测量微悬臂与SIM针尖之间的隧道电流变化来检测微悬臂的弯曲。电容检测法的原理是，微悬臂受力而产生位移将改变与之相连的电容极板间距离，从而使电容发生变化，即通过电容值改变来检测微悬臂的弯曲程度。光学检测法分为干涉法和光束反射法。光干涉法是利用探测光照射到微悬臂靠近针尖部分发生反射后与参考光束发生干涉，微悬臂的弯曲会改变探测光束的光程，进而改变干涉光强度。光束反射法使用激光束照到微悬臂背面，悬臂弯曲会导致反射激光束偏移一个角度，这个角度正比于微悬臂的弯曲程度。

AFM的操作模式主要有三种：接触式，非接触式，轻敲式。接触式中，针尖始终和样品接触，以恒力模式进行扫描。扫描过程中，针尖在样品表面滑动而产生稳定的、分辨率高的图像。在非接触式中，针尖在样品的表面的上方振动，始终不与样品接触，探针探测器检测的是范德华力和静电力等对成像没有破化的长程作用力。轻敲模式是，微悬臂在其共振频率附近做受迫振动，振荡的针尖轻轻地敲击表面，间断地和样品接触。其成像和接触式一样好，而且还很大程度上降低了针尖对表面结构的搬运作用。

2.4.3 霍尔效应测试^[33]

霍尔效应测试是对异质结构和量子阱结构材料中载流子输运特性进行其电学表征的最直接、最有效的手段。可以判断半导体的导电类型。通过霍尔实验可以从霍尔电压的正负判断样品的导电类型，通过实验测定横向电场的大小，即测定霍尔系数的大小，用霍尔效应可以实验分析载流子浓度；再测出电导率，还可求出霍尔迁移率。在极端条件深低温（2K），强磁场（6T）下不仅可以得到样品中载流子的浓度和迁移率等基本的物理参数，还可以获得与材料中载流子输运性质相关联的新物理现象。能涉及一些特殊的物理现象。这些参数的准确获得和新的物理现象的出现对新型材料与器件的设计起着指导作用，因为许多材料与器件性能的好坏与其载流子的输运特性密切相关。

霍尔测试方法主要有两种：标准法^[34]和范德堡法^[35]。

标准法适用于规则的长条形样品（如图 2.10），1, 6 电极两端通以恒定电流 I ，通过 2, 4 或 3, 5 电极两端测出电阻率电压 V_p ，通过 2, 3 或 4, 5 电极两端测出霍尔电压 V_R ， w 和 d 分别为样品的宽度和厚度， l 为 3, 5 两电极间的距离，因此，样品的电阻率和霍尔系数可以表示为：

$$\rho = \frac{V_p wd}{II} \quad (2.3)$$

$$R_H = \frac{V_R d}{BI} \quad (2.4)$$

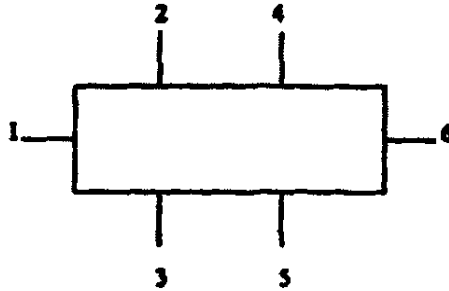


图 2.10 采用标准法时, 样品的结构示意图

由于样品结构对电流分布有着重要的影响, 为了获得较好的测量效果, 在标准法中样品的长度比必须较大, 至少大于 3 倍, 而且 2, 3, 4, 5 电极端到两端的距离一般要大于材料的宽度。

对实验样品本身的形状和尺寸要求较严格, 这给测试应用带来不便。1958 年, L.J. Van der Pauw 提出了测量任意形状薄样品电阻率和霍尔效应的方法, 称为范德堡-霍尔效应法。本论文中电学特性实验方法均使用范德堡-霍尔效应法。

范德堡-霍尔效应实验要求样品可以是任意形状, 但必须厚度均匀, 无孤立孔, 四个电极处于周围边界上, 电极接触点要足够小, 而且要形成欧姆接触。为了简化测量和计算, 实验样品一般做成对称形状, 常用的样品形状如图 2.6 所示。

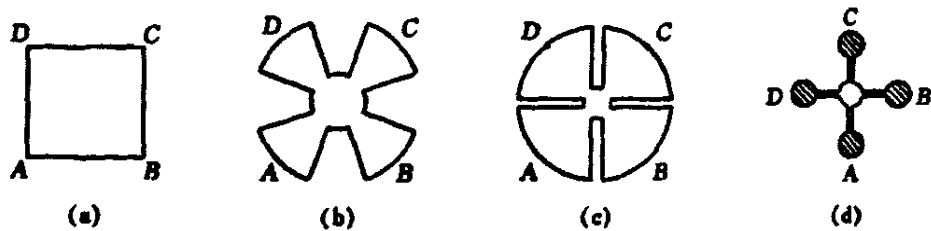


图 2.11 常用形状对称的样品

在 A、B 之间通以电流 I_{AB} , 在 C、D 之间有压降 V_{CD} , 定义“电阻”为:

$$R_{AB,CD} = \frac{|V_{CD}|}{I_{AB}} \quad (2.5)$$

而在另一次测量中，在 B 、 C 之间通以 I_{BC} ，则 A 、 D 之间电压降为 V_{AD} 。定义另一个“电阻”：

$$R_{BC,DA} = \frac{|V_{DA}|}{I_{BC}} \quad (2.6)$$

范德堡推出的样品电阻为：

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (2.7)$$

很显然不可能用解析的方法求解上面方程来得到 ρ 。但是如果我们采用下面关系式：

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (2.8)$$

规定一个因子 f ，则可从上述式得到：

$$\cosh\left\{\frac{\ln 2}{f} \times \frac{R_{AB,CD}/R_{BC,DA} - 1}{R_{AB,CD}/R_{BC,DA} + 1}\right\} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad (2.9)$$

其中 d 为样品的厚度（在进行 2DEG 系统测试时，令 $d=1\text{cm}$ ）， f 为样品的对称因子，它主要由样品的形状决定。该因子可利用插值法求得。

因此，通过式 (2.6) 使我们有可能对同一样品进行两次电阻测量求出 ρ 。对霍尔系数进行测量时，在 A 、 C 之间通以电流 I_{AC} ，对 B 、 D 之间的电压 V_{BD} 进行测量，则霍尔系数记为：

$$R_{HA} = \frac{V_{BD}d}{I_{AC}B} \quad (2.10)$$

然后在 B 、 D 之间通以电流 I_{BD} ，对 A 、 C 之间的电压 V_{AC} 进行测量，则霍尔系数记为：

$$R_{HB} = \frac{V_{AC}d}{I_{BD}B} \quad (2.11)$$

R_{HA} 和 R_{HB} 的相对误差范围应该在 10% 以内, 否则则认为该材料不均匀, 这时材料的霍尔系数应取 R_{HA} 和 R_{HB} 两者平均值, 记为

$$R_{H,avg} = \frac{R_{HA} + R_{HB}}{2} \quad (2.12)$$

如取电流 I 沿 AC 方向, 即 x 方向, 磁场 B 垂直于样品表面, 沿 z 方向。当电流 I 沿正 x 轴方向, 磁场 B 沿正 z 轴方向时, 对 p 型样品, 霍尔电场沿正 y 轴方向, $E_H > 0$, 霍尔电压沿 y 方向减少, $R_H > 0$; 对 n 型样品, 情形相反, 霍尔电场沿负 y 方向, $E_H < 0$, 霍尔电压沿 y 方向增加, $R_H < 0$ 。所以可用 R_H 的正负来判断样品的导电类型。在测得样品的电阻率和霍尔系数 R_H 后, 就能求得样品的自由载流子浓度 n (或 p) 和霍尔迁移率 μ_H 。

本论文所用实验样品均采用第一种形状。霍尔测量装置如图 2.12 所示: 它

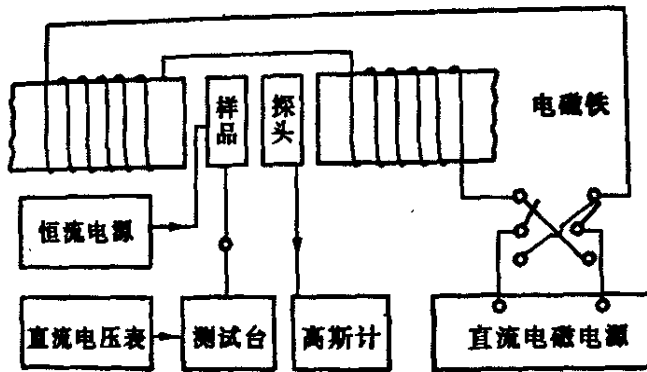


图 2.12 范德堡-霍尔效应测量装置图

由如下几部分组成: (1)电磁铁和电磁铁电源(2)高斯计, 用于测量磁感应强度(3)恒流电源, 电流根据需要可调, 样品电场 E 小于 $1V/cm$ (4)测试台(5)高输入阻抗直流数字电压表。

2.4.4 拉曼散射光谱

当入射光子和物质的分子或晶格之间发生作用时, 可以产生弹性与非弹性两种散射光。前者是频率不变的散射, 称为瑞利散射; 后者是频率发生变化的散射, 对称地分布在瑞利光的两侧 (即斯托克斯线和反斯托克斯线), 称为拉曼散射。晶体的拉曼散射起因于其光学模晶格振动、电荷密度起伏、自旋密度起

伏、电子跃迁以及它们的相互耦合。

固体中的晶格振动来源于独立简谐振子的振动复合，通常所说的声子即是这些振动态量子化的体现。通过对散射峰频移、强度、线宽、偏振的研究，可以反映与声子相关的多种物理行为，因此拉曼散射光谱成为半导体外延材料常用的表征方法之一^[36,37]。

拉曼散射的典型实验装置及其光路如图 2.13 所示。它的主要组成部分包括：激发光源、外光路系统、分光系统、探测和记录系统。

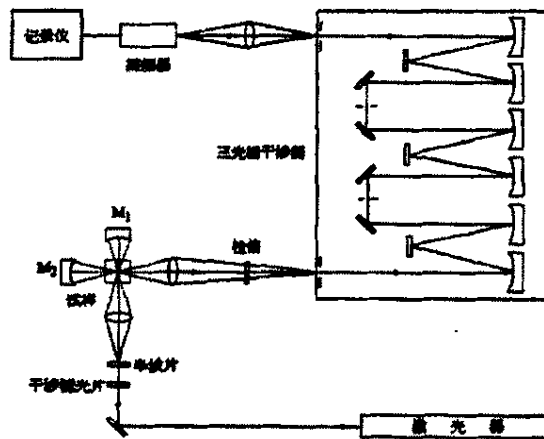


图 2.13 拉曼光谱仪的实验装置与光路

在半导体外延晶体材料的拉曼散射实验中，一般采用规定的符号来描述实验几何配置与偏振条件，如 $Z(X,X)\bar{Z}$ 、 $Z(X,Y)\bar{Z}$ 等。第一个和第四字母分别表示入射光和散射光的传播方向，括号内的两个字母则分别表示入射光和散射光的偏振方向。在本论文的实验中，一般选择散射光与入射光的波矢夹角接近 180° ，即背散射几何配置。

2.4.5 光致荧光谱 (PL) 技术

半导体材料的发光特性根据激励方式的不同分为光致荧光、电致发光和阴极发光等。尽管在发光器件中直接起作用的是电致发光，但就了解材料发光特性而言，光致荧光光谱(Photoluminescence, PL)的测试以其简单、可靠等优点而得到更广泛的应用^[38,39]。

半导体材料在受到光激发时，电子由低能级向高能级跃迁，形成非平衡载

流子。这种处于激发态的电子经过一段时间又恢复到较低的能量状态，发生电子-空穴对的复合。复合过程中，电子以不同的形式释放出多余的能量。其中，有的复合过程只发射声子，有的复合过程只发射光子或既发射光子也发射声子。可能发射光子的复合机构有以下六种：

- (1) 自由载流子复合指指导带底电子与价带顶空穴的复合；
- (2) 自由激子复合指晶体中原子的中性激发态被称为激子，激子复合也就是原子从中性激发态向基态跃迁，而自由激子指的是可以在晶体中自由运动的激子，这种运动不传输电荷；
- (3) 束缚激子复合指被施主、受主或其它陷阱中心(带电或不带电)束缚住的激子的辐射复合，其发光强度随着杂质或缺陷中心的增加而增加；
- (4) 浅杂质能级与本征带间的载流子复合指指导带电子通过浅施主能级与价带空穴复合，或价带空穴通过浅受主能级与导带电子的复合；
- (5) 电子-空穴对复合指专指被施主-受主对束缚的电子-空穴对的复合，因而亦称施-受主对(D-A)复合，相应的辐射光子能量：

$$\eta\omega = E_g - \Delta E_D - \Delta E_A + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_s r} \quad (2.13)$$

式中 r 是样品中 D-A 对的平均间距，因而应是晶格常数 a 的整数倍；

(6) 电子-空穴对通过深能级的复合——指导带底电子和价带顶空穴通过深能级的复合，这种过程中的辐射复合几率很小。

在这些辐射复合机构中，前两种属于本征机构，后面几种则属于非本征机构。由此可知，半导体材料的光致发光过程蕴涵着材料结构与组分的丰富信息，是多种复杂物理过程的综合反映，因而利用光致发光谱可以获得被研究材料的多种信息。

测量半导体材料的光致发光的基本方法是，用激发光源大于被测材料的禁带宽度 E_g ，且流密度足够高的光子流去入射被测样品，同时用光探测器接收并识别被测样品发射出来的光，由于扩散，发光区不仅是由吸收系数决定的近表面层，还会向体内扩展大约一个原子扩散长度的距离。在发光区内产生的发射光子在逸出表面之前有部分被样品自身吸收，只有逸出表面的光子才能经过置于样品之前的透镜会聚之后进入单色仪进行分光，随着单色仪的频谱变化，不同能量的发射光子经探测器顺序接收后转变成电信号，经仪器放大和记录，从

而得到发光强度按光子能量分布的曲线，即光致荧光谱。PL 测量装置原理如图 2-14 所示^[40]。首先用光子能量大于样品的禁带宽度的激光将样品中的电子从价带激发到导带，产生非平衡电子和空穴，使样品处于一种非平衡态，当电子经辐射复合回到低能态时，发出各种能量的光子，通过单色仪分光 and 光探测器将光信号转变为电信号而得到 PL 谱。

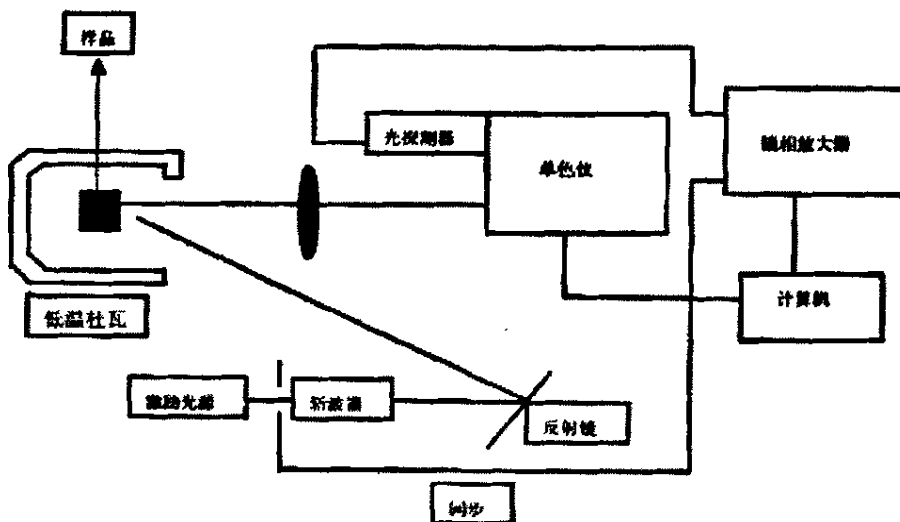


图 2.14 PL 测试技术常用的实验装置图

PL 谱测试装置分为三个主要部分：

(1) 激发光源：通常要求激发光源有比较好的稳定性，足够的激发强度，激发光的能量要大于所需测量的辐射复合的能量。

(2) 变温系统：外界温度对样品的 PL 光谱影响很大，在室温时，非辐射复合过程较强，而辐射复合过程较弱，许多辐射复合的发光过程探测不到；而在低温时，非辐射复合过程减弱，从而有利于测量到在较高温度下难以测到的辐射复合发光，因此它是光致发光测试的重要组成部分。

(3) 探测系统：包括分光单色仪，光探测器，放大器和记录仪。为了了解 PL 光强度按能量的分布，要用单色仪将样品的 PL 信号分光，光通过光探测器将光信号变为电信号。由于一般的 PL 信号较弱，所以要求光探测器有较高的灵敏度，并通过锁相技术处理信号，最后通过计算机记录光谱。

第三章 SSMBE 生长 InP 同质外延材料的综合研究

第一节 InP 同质外延材料 SSMBE 生长的研究进展

由于含磷化合物半导体材料在光电领域，特别是在光通讯领域具有重要的、不可替代的作用，而高质量的 InP 同质外延材料的生长，又是生长和研究含磷化合物半导体材料的基础和关键，所以，自上世纪六十年代 MBE 问世以来，国内外出现了不少有关 MBE 生长 InP 外延材料的研究报道，主要涉及 InP 外延材料的电学性能、表面形貌和生长机理等方面的研究。

3.1.1 InP 同质外延材料电学性能的研究

1979年，卓以和^[1]等人成功地实现了用MBE技术来生长含磷化合物半导体材料（以PH₃作为磷源），开创了MBE技术生长含磷化合物半导体材料的历史。从此，采用MBE技术生长含磷化合物半导体材料受到广泛的重视。1980年，W.Walukiewicz^[2]等人对影响InP的散射机制进行了研究，其结果如图3.1所示，低温电子迁移率主要受杂质散射（Ioned impurity）影响，室温电子迁移率主要受极性光学声子散射影响（Polar scattering）。

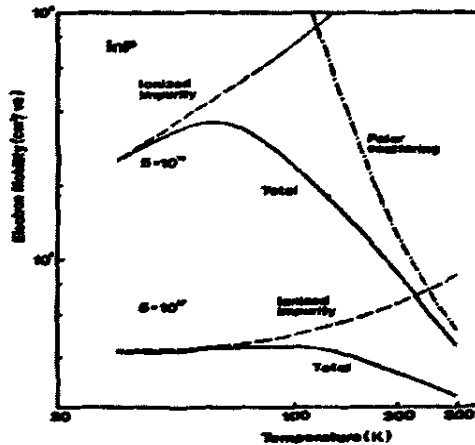


图3.1 InP在不同温度下的散射机制

1982年，W. Tsang 等人^[3]在加装除磷装置的SSMBE上生长出高质量的InP外

延层材料，并在安全使用和处理白磷方面进行了有益的探索。1985年，T. Martin 等人^[4]对使用固体磷源MBE生长的InP外延材料进行研究，通过研究发现使用SSMBE生长InP外延材料，其残余不纯载流子浓度 $(N_D-N_A) \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，并通过CIMS和C-V的测量证实非故意掺杂生长InP外延材料中的背景杂质主要来源于红磷源中的硫(S)。1993年，J. N. Baillargeon等人^[5]深入研究了固体磷源的裂解温度对自由电子浓度和电子迁移率的影响，研究中发现，自由电子浓度与固体磷源裂解温度近似呈线性关系，裂解温度越低，自由电子浓度越低，电子迁移率就越高，并在750°C的裂解温度下得到最高电子迁移率的In样品 ($\mu_{77K} = 65,200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $(N_D-N_A) = 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)。由于在750°C裂解，会导致裂解率的下降，在生长室内产生大量的白磷，导致系统真空的快速下降，在实际应用中是难以被采用的，因此，该结果不具有实用性；一般固体磷源的裂解温度在850°C以上。J. N. Baillargeon等人对生长温度对背景杂质浓度的影响进行了研究，研究结果显示，生长温度低，背景杂质浓度低，但容易产生In空位，生长温度高，为防止In解析附，需要的V族元素的束流就大，背景杂质的浓度就高。

1994年，P.A. Postigo等人^[6]就生长温度和 P_2 的束流对载流子浓度和电子迁移率的影响进行了深入的研究，其研究结果显示：生长温度和 P_2 束流对载流子浓度和电子迁移率都有重要影响，随着温度的升高，载流子浓度降低；同时， P_2 束流升高，载流子浓度升高；电子迁移率主要受离化不纯散射影响，在340°C的较低生长温度下，获得了较高电子迁移率的InP外延材料($\mu_{65K} = 14,800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。

1998年，S. F. Yoon^[7]等使用Riber MBE32系统进行了InP同质外延材料的生长及性能研究，其研究表明，生长温度和V/III对载流子浓度和电子迁移率有重要影响，在较低的V/III下生长易获得较高的电子迁移率和较低的载流子浓度；同时，生长温度升高，电子迁移率增加，载流子浓度下降。并在生长条件为：裂解温度850°C， P_2 的束流 $1.24 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ，V/III=2.3，生长温度 $T_s = 440^\circ\text{C}$ ，生长速率 $1 \mu\text{m/hr}$ 的条件下获得了电子迁移率为： $\mu_{77K} = 40,900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $(N_D-N_A) = 1.74 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ， $\mu_{300K} = 3,770 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $(N_D-N_A) = 2.92 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的高质量样品。

2005年，Shu Yongchun^[8]等本实验室使用Riber Compact 21T型SSMBE设备在(100) InP衬底上生长了约 $2.38 \mu\text{m}$ 的InP外延层。实验结果显示，电子迁移率为： $\mu_{77K} = 45,720 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $(N_D-N_A) = 1.55 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，生长条件为：P裂解炉温度

850°C、 P_2 的束流为 3.29×10^{-6} Torr、 $V/III=2.3$ ，生长温度 $T_s=440^\circ\text{C}$ 、生长速率 $0.79\mu\text{m/hr}$ 。

3.1.2 InP 同质外延材料表面形貌的研究

随着InP材料及其它含磷化合物半导体材料在光电器件和微电子器件的广泛使用，人们对InP及其它含磷化合物半导体材料的质量提出了更高的要求。而许多半导体结构的性质受其表面或界面形貌的影响很大，因而对于表面及界面的研究提出了新的要求。通过对InP外延材料的表面形貌研究，有助于我们理解MBE生长InP外延材料的生长机理、生长动力学过程并掌握影响表面形貌的主要因素。

1996年，R.A.Hamm等人^[9]对MBE生长InP外延材料的生长机理及表面形貌的动力学过程进行深入的研究。研究表明：InP外延材料的表面形貌主要受生长速率、衬底温度和 V/III 束流比的影响。生长速率控制吸附原子到达表面的数量，衬底温度影响吸附原子扩散的速率。衬底温度和 V/III 束流比对表面形貌和内部缺陷（如： P_{In} ， V_p 等）影响较大，存在临界的生长温度 T_g^{min} 和临界的 $[V/III]^{\text{min}}$ ，当生长温度 $T_g > T_g^{\text{min}}$ 并且 $V/III > [V/III]^{\text{min}}$ 时，生长是光滑的2D生长，当生长温度 $T_g < T_g^{\text{min}}$ 或 $V/III < [V/III]^{\text{min}}$ 时，将出现粗糙的3D生长。并认为低温出现的3D生长与ES台阶边垒有关，因为ES台阶边垒的存在阻碍了吸附原子向下的扩散，造成了在台阶边的成核和粗化，最后形成3D生长。

1998年，S.F.Yoon,H.Q.Zheng^[7]用SEM对SSMBE生长的InP外延材料的表面形貌进行了研究，研究结果显示：随着 V/III 比从9.3降到1.2，表面形貌从光滑变成粗糙，当 $V/III=1.2$ 时表面变得及其粗糙并可以在表面观察到In滴。生长温度对表面形貌也有重要影响，当 T_s 从360°C逐渐增大到500°C，表面形貌从光滑变成粗糙，当生长温度太高时，由于P的脱附增强粘附系数下降引起生长P缺乏，造成表面In过量堆积产生3D生长。

1998年，L.S.M.Soares等人^[10]用AFM研究了InP外延材料的表面形貌，研究表明：当表面粗糙度RMS在0.3-0.5 nm时，可以在表面观察到较大的2D岛成核在平台上并伴有一些台阶串存在，属于光滑的2D生长。

2002年，H J Party, 等人^[11]用AFM对SSMBE生长的InP外延材料的表面形貌

进行了细致的研究, 研究表明: 生长条件对表面形貌具有重要影响, 当生长温度太高而V/III又很低时, 会产生高密度的、横向尺寸达到微米级的3D岛状生长。与之相比, 生长温度较低而V/III又很高时, 会产生光滑的2D生长。

2003年, G. W. Barnes 等人^[12]对不同的温度下, P_2 的粘附率进行了测定, P_2 的粘附率随生长温度的升高而降低。用AFM研究了InP外延材料的表面形貌, 结果表明: 生长温度升高会增加P的脱附率降低P的粘附系数, 引起生长P缺乏, 生长中缺乏V族元素会造成In在表面过量堆积, 从而使表面形貌变粗糙。

通过上述前人的研究成果可以看出, 固体源MBE生长InP外延材料的质量可以通过其电子迁移率、电子浓度和表面形貌的测量数据反映出来, 电子迁移率和电子浓度的大小由背景杂质和晶体生长质量决定, 而表面形貌与InP的生长模式有关。电子迁移率、电子浓度和表面形貌主要受生长条件的影响, 特别是受V/III比和生长温度的影响较大。

第二节 InP/InP 材料 SSMBE 生长

为了研究生长条件(生长温度和V/III束流比)对InP外延材料的电子迁移率、电子浓度和表面形貌的影响, 我们在SI-InP(100)衬底上生长了一批厚度为2.37~2.48 μm 的非故意掺杂的InP外延层样品。生长采用本室的Riber Compact 21T型MBE设备, 并配有Riber公司生产的KPC 250带针阀的磷裂解炉。磷裂解炉的使用温度为850 $^{\circ}\text{C}$, P_2 使用的等效束流范围为 $2.0 \sim 5.0 \times 10^{-6}$ Torr由针阀控制器精确控制。生长中, In使用的等效束流范围为 $7.0 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ Torr相应的生长速度为0.4~0.8 $\mu\text{m/hr}$ 。依据不同的生长速度生长中典型的背景真空度为 $2.0 \sim 6.0 \times 10^{-8}$ Torr。生长温度以热电偶测温为准, 因为红外高温计的工作温度为500 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 样品的生长的温度在360~441 $^{\circ}\text{C}$ 范围低于红外高温计的工作温度。样品A1-A5为生长温度从360 $^{\circ}\text{C}$ 增加到441 $^{\circ}\text{C}$, 样品B1-B5为V/III束流比从2.2增加到6.6, InP外延层的表面形貌是使用原子力显微镜来测量的, 电子迁移率和电子浓度是由霍尔测量仪在77K温度下测量的, 样品生长条件与检测数据如表3.1所示。

表 3.1 样品生长条件与检测数据

编号	BEP_p $\times 10^{-6}$ Torr	BEP_{In} $\times 10^{-7}$ Torr	V/III	T_s 生长温 度 $^{\circ}C$	n_{77K} $\times 10^{-15}$ cm^{-3}	μ_{77K} cm^2/Vs	厚度 μm	RMS nm	生长 模式
A1	2.60	12.88	2.0	360	1.55	10873.1	2.379	2.32	3D
A2	3.14	12.85	2.4	365	1.71	45038.8	2.373	0.30	2D
A3	3.29	12.85	2.6	370	1.55	45720.3	2.379	0.29	2D
A4	2.50	7.10	3.5	410	4.67	27011.3	2.379	0.26	2D
A5	4.60	7.00	6.6	441	17.3	11724.3	2.476	1.27	3D
B1	2.87	12.90	2.2	370	1.76	37505.2	2.385	2.11	3D
B2	3.14	12.85	2.4	365	1.71	45038.8	2.379	0.30	2D
B3	4.62	12.85	3.6	370	3.16	34968.6	2.373	0.28	2D
B4	3.60	7.10	5.1	370	6.48	21474.6	2.379	0.24	2D
B5	4.69	7.10	6.6	370	10.6	15923.2	2.379	0.23	2D

第三节 InP 同质外延材料的表面形貌与生长模式研究

3.3.1 生长温度对外延层的表面形貌和生长模式的影响

我们借助原子力显微镜 (AFM) 对不同条件生长的样品进行了观察分析。图 3.2 所示为样品在不同的温度下: A1 (360 $^{\circ}C$), A2 (365 $^{\circ}C$), A3 (370 $^{\circ}C$), A4 (410 $^{\circ}C$), A5 (441 $^{\circ}C$) 生长的表面形貌。图 3.3 所示为其表面粗糙度 RMS (均方根值) 随生长温度变化的曲线, 图 3.4 为样品 A1—A5 的典型轮廓线扫描图。由图 3.3, 3.4 可以清楚地看出, InP 外延材料的表面形貌和 RMS 表面粗糙度严重受温度影响, 当生长温度在 360—441 $^{\circ}C$ 范围变化时, 表面形貌、RMS 表面粗糙度和生长模式均发生了显著的变化。

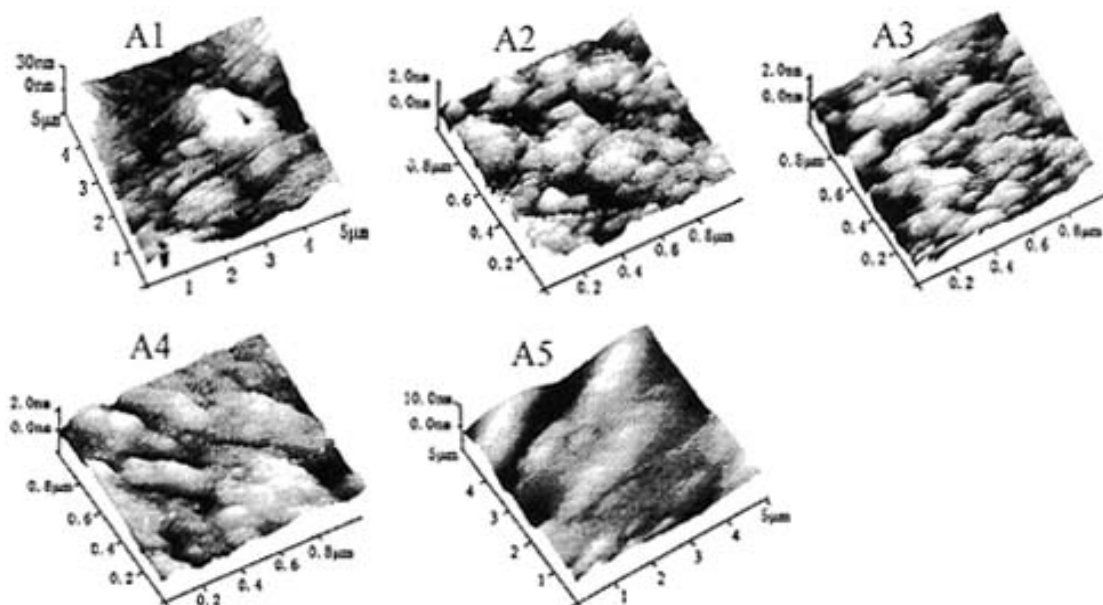


图 3.2 不同温度下的样品的 AFM 表面形貌

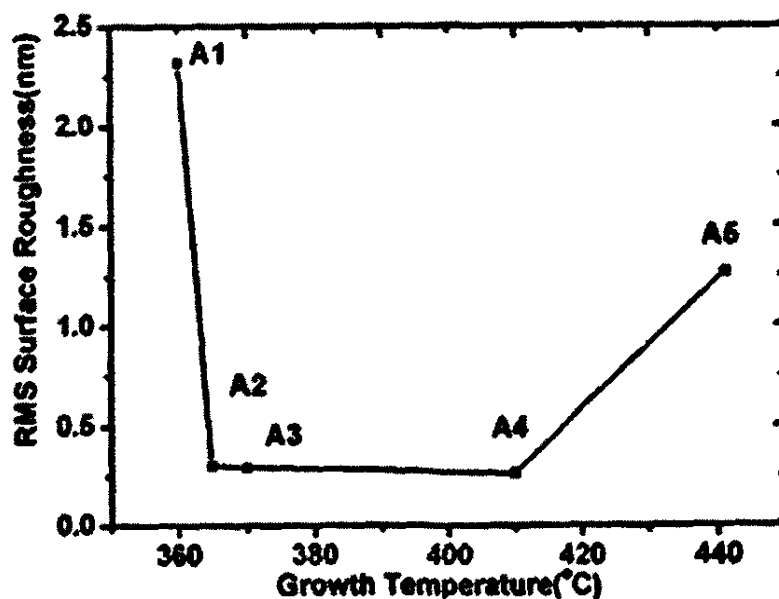


图 3.3 表面粗糙度与生长温度变化的曲线

当生长温度为 360°C 时(样品 A1), 由 AFM 测得其 RMS 表面粗糙度为 2.32 nm, RHEED 图形由开始的条状最后变成点状, 属于粗糙的 3D 生长, 由图 3.4 可以很清楚地看到, 在样品的表面生长有高度达 17.2 nm 横向尺寸达 2.41 μ m 的

3D 小丘结构^[13-14]，在 3D 小丘结构之间有一些不同尺寸的小坑，最深的小坑深达 35.44 nm 横向尺寸达 0.56 μm 。造成这种 3D 小丘和小坑^[15]结构的主要原因是生长温度太低。因为生长温度低吸附原子由于得不到足够的动能，使其在表面的扩散运动受到限制，另一方面，由于在台阶边存在 ES-型势垒^[16-17]，会阻碍吸附原子向下的扩散运动，当生长温度较低时，ES-型势垒作用增强，所以，造成这种 3D 结构的生长可能与吸附原子在较低温度下其向下的扩散运动受到限制，不能克服预先存在的 ES 台阶垒有关。吸附原子更容易在表面上产生的平台上聚集成核并堆积长大成岛。小坑一般来源于 InP 衬底的脱氧化层过程。

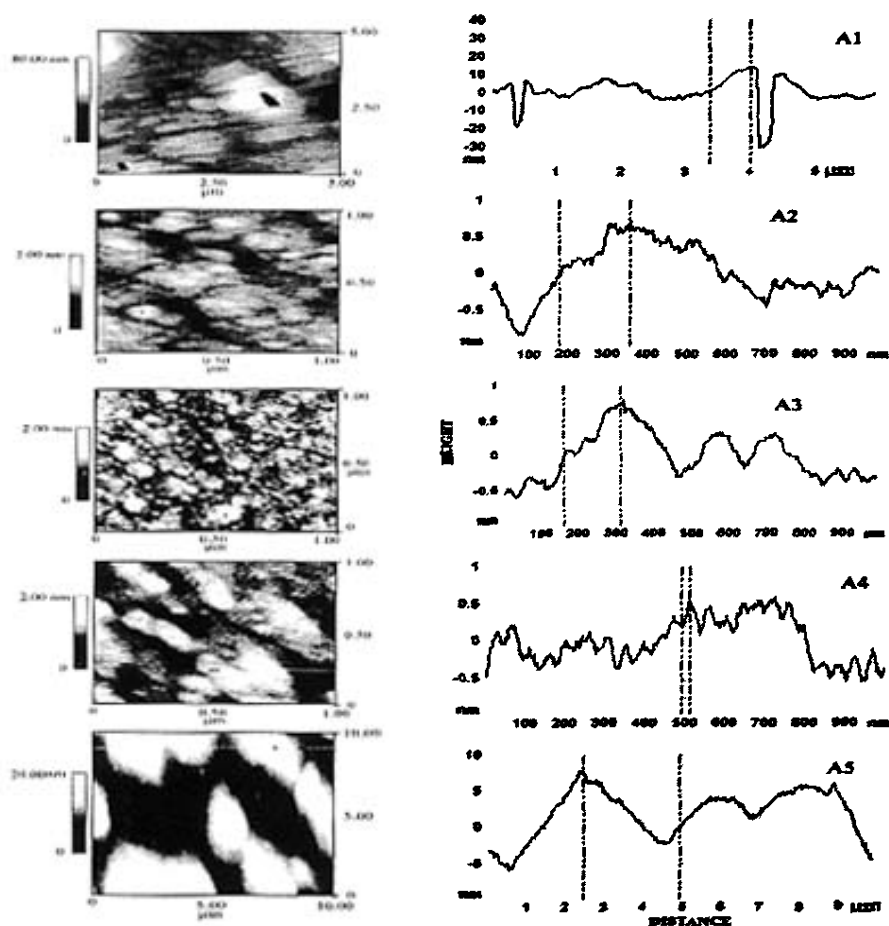


图 3.4 样品 A1—A5 的典型轮廓线扫描图

在 InP 外延的初始生长中，当生长温度较低时，小丘/小坑成对产生是由于小坑的台阶边缘存在很强的 ES 台阶势垒作用，对吸附原子向下扩散具有阻碍作

用, 增强了吸附原子结合在小坑边缘台阶的可能性, 吸附原子向上堆积造成 3D 岛状生长, 留下小坑不能填平。随着时间的增加, 可能出现在向下一层还没有铺完时, 岛状成核已经在上一层形成。当生长温度增加时, 吸附原子获得的动能增加, 使吸附原子在表面的扩散运动增强, 并能克服 ES 台阶边垒的作用而向下扩散。例如: A2(365 °C), A3(370 °C)和 A4(410 °C)三个样品, 其表面均很光亮, AFM 测得其 RMS 表面粗糙度为 0.30—0.26 (RMS<0.5nm 是典型 2D 生长^[18-19], 另外, 由图 3.4 可以清楚地看到, 当生长温度升高时, A2, A3 和 A4 这三个样品的表面均未发现 3D 岛状结构, 大的 3D 小丘结构消失, 在这些样品的表面观察到很多小的 2D 岛状成核, 这些 2D 岛核的高度为 0.50—0.76 nm (2—3ML), 同时, RHEED 的图像从开始到结束均观察到细的再构线, 这说明当生长温度升高到 365 °C, 370 °C 和 410 °C 时, 生长属于典型的 2D 层状生长模式。当生长温度从 360 °C 升高到 365 °C 时, 不仅表面形貌发生了很大的改变 (粗糙→光滑), 而且, 生长模式也从 3D 生长转换成 2D 生长。进一步增加生长温度从 410 °C (样品 A4) 增加到 441 °C (样品 A5) 时, 情况又发生了改变, 表面形貌从光滑又变成粗糙, AFM 测得其 RMS 表面粗糙度为从 0.26nm (A4) 增加到 1.27nm (A5), RHEED 图形也由开始的条状最后变成粗点, 由图 3.4 可以很清楚地看到, 在样品的表面出现很多尺寸很大的 3D 金字塔形状的小丘结构, 小丘的横向尺寸为 2.66 μ m, 高度达 6.68nm, 小丘之间由沟槽隔开, 最大的沟槽深达 11.85nm 横向尺寸达 4.00 μ m, 这说明当生长温度从 410 °C 增加到 441 °C 时, 生长模式发生了改变, 从 2D 生长转换到 3D 生长。当生长温度较高时, 也会产生小丘结构, 但产生机理不同于低温生长, 它产生的原因是由于衬底温度太高造成磷解吸附增加^[12], 当生长过程中缺少 V 族元素时, 会导致 III 族元素 In 过量在表面堆积, 并在表面形成较大尺寸的 3D 金字塔形状的小丘结构。因此, 适合 2D (RMS<0.5nm) 生长的温度范围是: 364—417 °C。

3.3.2 V/III 束流比对外延层的表面形貌和生长模式的影响

图 3.5 所示为样品在不同的 V/III 束流比下生长的表面形貌。图 3.6 为其表面粗糙度随 V/III 束流比变化的曲线, 图 3.7 为样品 B1—B5 的典型轮廓线扫描图。由以上图和表可以清楚地看出, InP 外延材料的表面形貌和 RMS 表面粗糙

度同样受 V/III 束流比影响，当 V/III 束流比高于 2.4 时，样品从 B2 到 B5 的表面均很光滑，AFM 测得其 RMS 表面粗糙度几乎相同，均低于 0.3nm。另外，由图 3.7 可以清楚地看到，当 V/III 束流比高于 2.4 时，样品 B2, B3, B4 和 B5 的表面均未发现 3D 结构的生长，只在这些样品的表面观察到很多小的 2D 岛状成核，其高度在 0.50–0.70nm (< 3ML) 范围，其横向尺寸小于 0.39 μm ，同时，RHEED 的图像从开始到结束均观察到细的再构线，这说明生长属于典型的 2D 层状生长模式。当 V/III 束流比降低到 2.2 (样品 B1) 时，情况又发生了变化，表面形貌从光滑变成粗糙，AFM 测得其 RMS 粗糙度为 2.11nm，RHEED 图像也由开始的条状最后变成粗点，由图 3.7 可以很清楚地看到，在样品的表面出现很多尺寸很大的 3D 金字塔形状的小丘结构，小丘结构的横向尺寸达 1.37 μm ，高度达 5.89 nm，这说明当 V/III 束流比降低到 2.2 (样品 B1) 时，生长模式发生了改变，从 2D 生长转换到 3D 生长，并导致出现较高密度的 3D 金字塔形的小丘产生。造成 3D 岛状生长的原因是生长中缺 P，导致过量的 In 堆积在表面上，会造成较大尺寸的 3D 结构的金字塔形的小丘形成。因此，为获得光滑的表面 (RMS<0.5nm)，生长中使用的 V/III 束流比应高于 2.4。

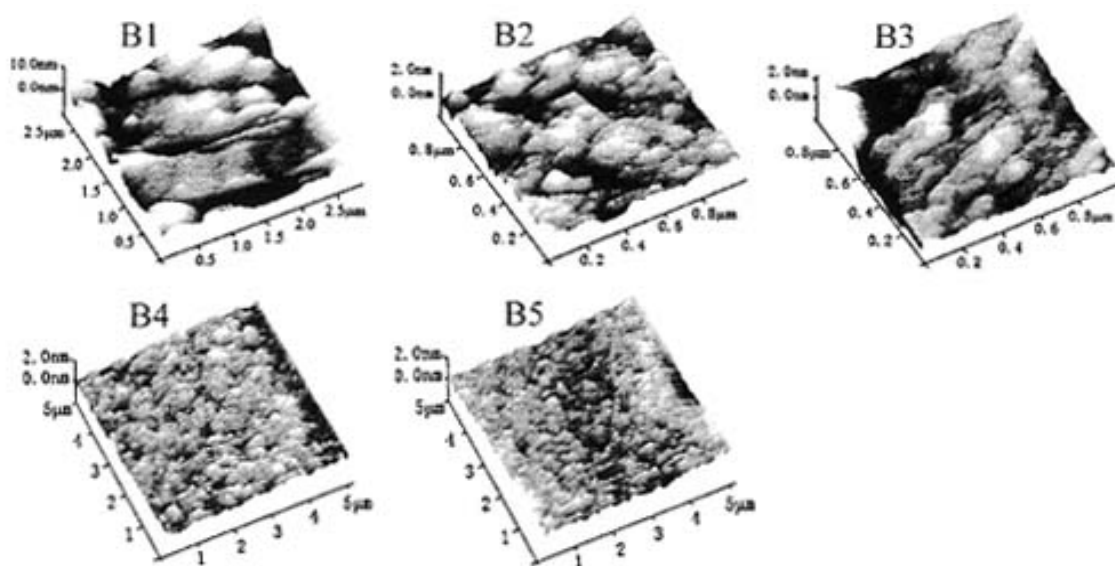


图 3.5 样品在不同的 V/III 束流比下生长的表面形貌

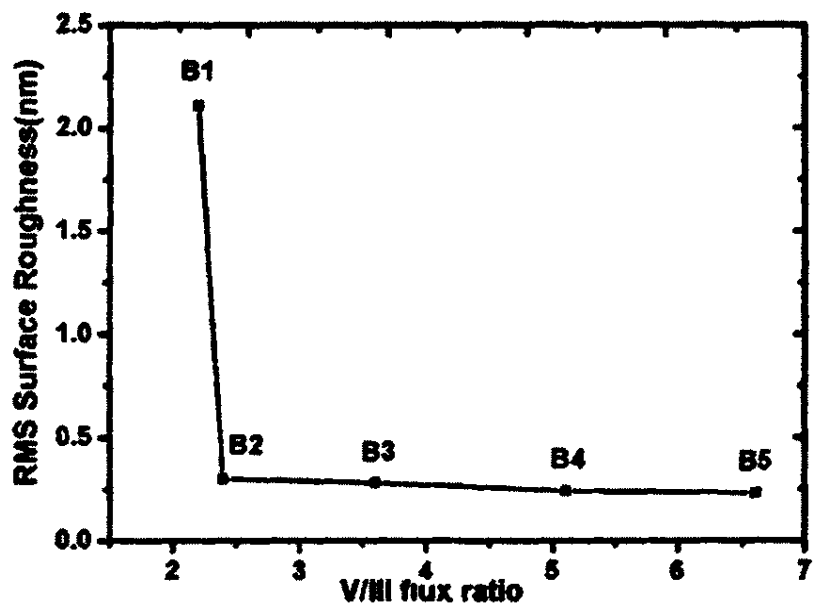


图 3.6 表面粗糙度随 V/III 束流比变化的曲线

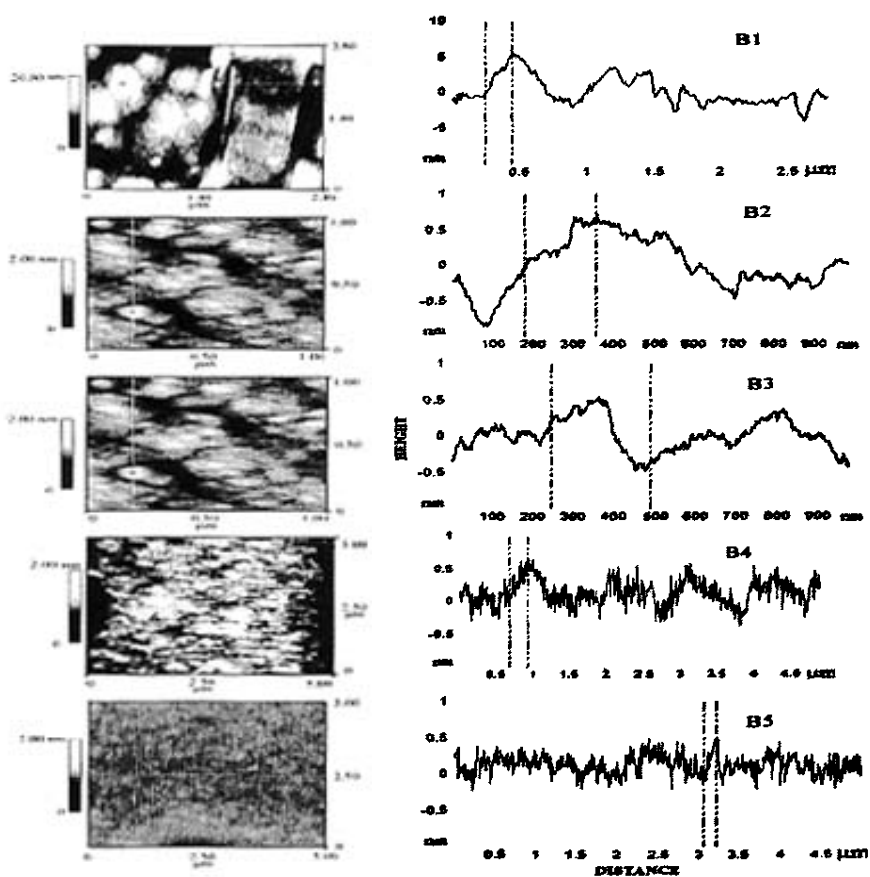


图 3.7 样品 B1—B5 的典型轮廓线扫描图

第四节 InP 同质外延材料的综合质量研究

3.4.1 生长温度对电学性能的研究

图 3.8 为样品在 77K 下的电子浓度和电子迁移率随生长温度变化的曲线图。如图 3.8 所示, 当生长温度从 370°C (样品 A1) 增加到 441°C (样品 A5) 时,

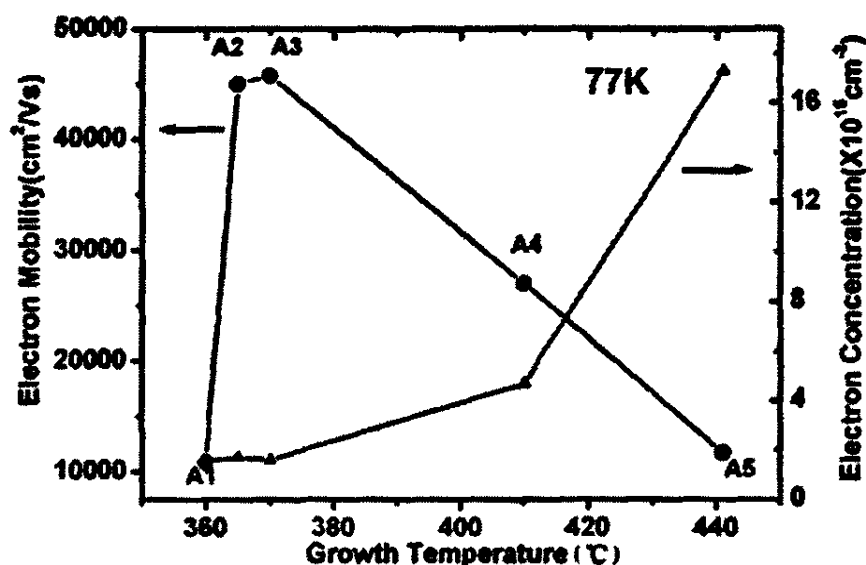


图 3.8 样品 (77K) 电子浓度和电子迁移率随生长温度变化的曲线图

77K 电子浓度从 1.55×10^{15} 增加到 $1.73 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 与此同时, 77K 电子迁移率从 4.57×10^4 下降到 $1.17 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 并在 V/III 束流比为 2.6 衬底温度为 370°C 的条件下, 生长获得了最高电子迁移率 $\mu_{77\text{K}} = 4.57 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的样品 A3。从 Hall 测量结果可以看出, 当生长温度降低到 365°C (样品 A2) 和 360°C (样品 A1) 时, 虽然电子浓度没有太大的变化, 但电子迁移率却迅速降低。当生长温度高于 370°C 时, 随着电子浓度的增加, 不纯散射也增加, 造成电子迁移率减小, 此结果与 Postigo 等人^[6] 报道的结果一致。当生长温度低于 370°C 时, 电子迁移率的减小与 RMS 表面粗糙度的增加有关, 如图 3-2 和 3-3 所示, RMS 表面粗糙度的增加预示着生长方式从 2D 转换成 3D 生长。当生长温度从 370°C 降低到 360°C 时, 电子浓度并没有太大的变化, 而电子迁移率变化很大, 这可能与 3D 结构的边缘对载流子的散射有关。因此, 在低温生长时, 表面形貌对电子迁移率起主要影响作用。从以上研究我们可以得到一个电子迁移率高, 电子浓

度低的生长温度范围：364—390°C。

图 3.9 为样品在 77K 下的电子浓度和电子迁移率随 V/III 束流比变化的曲线图。如图 3.9 所示，当 V/III 束流比为 2.4 生长，获得一个高电子迁移率 $\mu_{77K} = 4.50 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的样品 B2，当 V/III 束流比从 2.4 (B2) 增加到 6.6 (B5) 时，77K 电子迁移率从 4.50×10^4 (B2) 线性减小到 1.59×10^4 (B5)，77K 电子浓度从 1.71×10^{15} (B2) 线性增加到 $1.06 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (B5)，这与 Martin 等[20]人所做的研究报告的结果：电子浓度随着 P 束流的增大而增大是一致的。随着电子浓度的增加，不纯散射也增加，造成电子迁移率减小。当 V/III 束流比从 2.4 (B2) 减小到 2.2 (B1) 时，77K 电子浓度从 1.71×10^{15} 变化到 $1.76 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 几乎没什么变化，但 77K 电子迁移率却发生了很大的变化，从 4.50×10^4 下降到 $3.75 \times 10^4 \text{ m}^{-3}$ ，电子迁移率的变化与样品的 RMS 表面粗糙度的增大有关系，如图 3.6 所示，当 V/III 束流比从 2.4 降低到 2.2 时，RMS 粗糙度从 0.30nm 增加到 2.11nm，而电子迁移率变化很大，这可能与 3D 结构的边缘对载流子的散射有关。为了获得高电子迁移率，V/III 束流比应限定在： ≤ 3.5 (电子浓度 $\leq 3.00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 的范围。

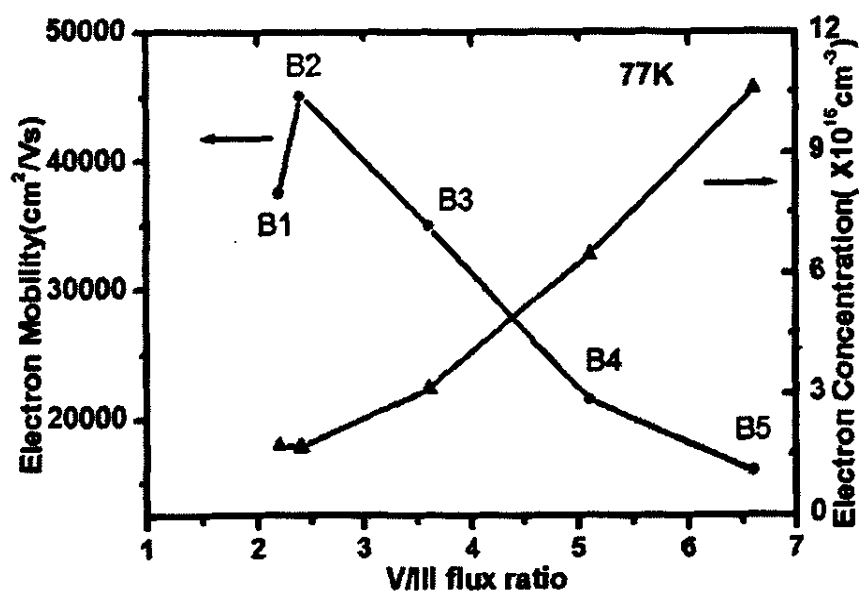


图 3.9 77K 下样品的电子浓度和电子迁移率随 V/III 束流比变化的曲线图

3.4.2 综合性能研究

上述研究结果显示, InP 外延层的电子迁移率主要由表面形貌和电子浓度决定, 受生长温度和 V/III 束流比的影响。根据 RMS 表面粗糙度和电子迁移率的结果, 我们得到如图 3.10 所示的生长区域图。区域 A 为 RMS 表面粗糙度 <math> < 0.5\text{nm}</math> 的光滑生长区, 与之相对的区域 B 为 RMS 表面粗糙度 $\geq 0.5\text{nm}$ 的粗糙生长区, 区域 D 为电子浓度 $\leq 3.00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的区域, 而交叉网格区 C 为电子浓度低, 表面又光滑的区域, 这个区域是我们通过生长条件和工艺参数的优化得到的, 在这个区域里我们获得了高电子迁移率的样品 4.57×10^4 (A2/B2) $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 $4.50 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (A3)。

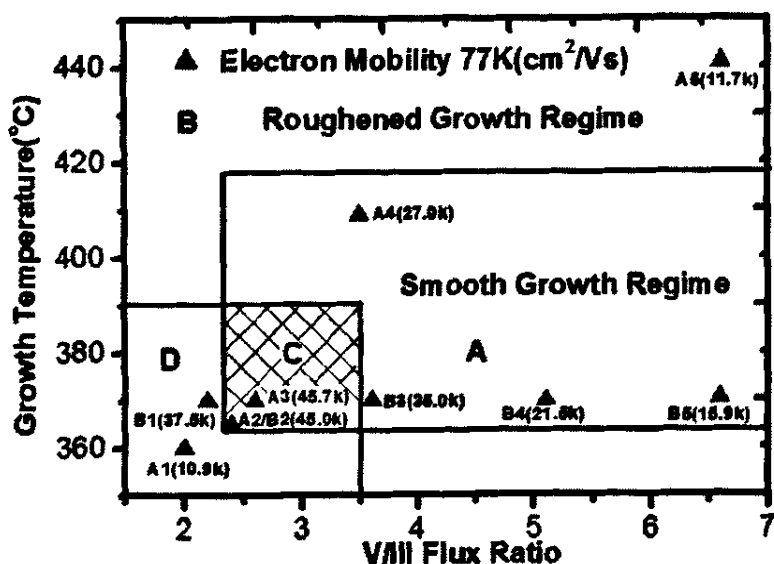


图 3.10 高质量 InP/InP 外延材料的工艺优化区域

第五节 本章小结

本章主要介绍 InP 外延材料的研究进展, 以及生长条件对 InP 同质外延材料的电学性能和表面形貌的影响, 通过对生长条件的优化获得了高质量的 InP 外延材料。

1. 通过对 SSMBE 生长的 InP 外延材料的电学性能和表面形貌的研究, 发

现 InP 电子迁移率主要由电子浓度和表面形貌决定，受生长温度和 V/III 束流比影响，只有电子浓度低，表面形貌好的样品，其电子迁移率才高，质量才好。

2. 对电子浓度和表面形貌对电子迁移率的影响机理进行了研究，并由实验结果证实 InP 低温电子迁移率主要受离化杂质散射和界面粗糙度散射影响；电子浓度越高，受离化杂质散射影响越大，电子迁移率越低；表面越粗糙、形貌越差受界面粗糙度散射影响越大，电子迁移率越低。

3. 生长温度和 V/III 束流比对电子迁移率的影响主要体现在对电子浓度的影响，生长温度越低，V/III 束流比越低，电子浓度越低；反之，生长温度越高，V/III 束流比越高，电子浓度越高。

4. 生长温度和 V/III 束流比对表面形貌的影响体现在对生长模式的影响，当生长模式为 2D 层状生长时，表面很光滑；当生长模式为 3D 生长时，表面很粗糙；生长温度太高或太低，V/III 束流比太低都会导致 3D 生长；反之，生长温度合适，V/III 束流比较高易获得光滑的 2D 生长。

综合以上的研究结果，我们得出一个结论，要想获得高质量的 InP 外延材料，就必须对生长条件进行优化，并得到一个优化的生长区域：Ts 在 364—390°C 范围，V/III 比在 2.4—3.5 范围，在这个优化的生长区域里，我们得到了表面形貌平滑，电子迁移率高的样品。

第四章 SSMBE 生长 InGaP/GaAs 材料的研究

第一节 SSMBE 生长 InGaP/GaAs 材料的研究进展

4.1.1 概述

晶格匹配的 InGaP/GaAs 材料由于具有优异的大功率、高温电学和光学性质引起人们广泛的兴趣；例如抗氧化能力强^[1]、平滑的异质界面^[2]、与 GaAs 具有低的界面复合^[3]、高的价带跃迁^[4]、低的漏电流和优良的失效性质^[5]等。在半导体激光器^[6]、高速 InGaP/GaAs 异质结二极管 (HBTs)^[7]和高功率场效应晶体管 (FETs)^[8]等光电和微电子领域具有广泛的应用。在早期研究过程中,人们采用多种方法生长制备出了 InGaP/GaAs 材料,这些方法有:液相外延 (LPE)^[9]、金属-有机化学气相沉积(MOCVD)^[10]、和化学束外延 (CBE)^[11]等,并且获得了高质量的 InGaP 外延材料,但是这些方法需使用含磷的氢化物或金属-有机化合物,在环境保护意识日益强化的今天,其环境污染问题日渐突出,迫使人们需要开发安全、环保的工艺方法,用于含磷半导体化合物的制备。MOCVD 和 MBE 是当前生长制备低维半导体材料、实现半导体能带工程最前沿最有效手段之一,比较而言,MBE 更适合制备 InGaP 外延材料与器件,这是因为采用 MBE 生长技术,可以充分利用更适合 InGaP 外延制备的低生长温度以及材料生长中的非平衡生长动力学过程^[12,13]。

20 世纪 80 年代以前,尽管 MBE 技术已可以生长多种合金材料^[14-16],但是由于缺乏合适的磷源,在 V/III 半导体材料中,只能生长砷化物材料。为了满足含磷半导体化合物在光电领域应用的需求,卓以和先生曾经使用 GaP 作为磷源,但是磷生产效率低、消耗快,虽然转换出了红磷,但仅能产生 P₄ 束流,上述方法未能广泛的推广。气体分子束外延 (GSMBE) 是人们较早开始从事磷化物外延材料生长与研究方法之一^[17,18],由于其氢化物有剧毒和昂贵的环保成本,需要技术创新,发展受到很大局限。在发展过程,人们逐渐认识到发展和利用固态磷源的全固态分子束外延技术 (SSMBE) 是生长制备含磷半导体化合物最有效手段,由于全固态分子束外延技术需要白磷-红磷的两次转换和束流 (BEP) 的

有效控制，上世纪 90 年代，人们参考固体砷源的控制方法，提出使用三加热带和一个阀控的磷裂解炉，实现了磷束流的稳定控制^[19-23]。

1991 年，G. W. Wicks 报道了采用 Riber 32P 型 MBE 系统生长 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ 外延材料，详细研究了生长温度和 P_2 束流对外延材料 PL 峰位和相对强度的影响，在生长温度为 475°C 、In/Ga 等效束流比为 1.49 和 V/III 等效束流比为 142 的工艺条件下，得到了最佳 PL 发光强度^[24]。1993 年 EPI 公司报道了用固体磷源的 SSMBE 技术，获得了 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ 匹配的外延材料^[25]。至此，国际两大商用 MBE 制造商的 MBE 设备均能成功地生长出含磷化合物半导体材料。1998 年，Yi-Cheng Cheng 等人^[26]利用双晶 X 射线衍射 (XRD)、俄歇能谱 (AES) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 对 SSMBE 生长 InGaP/GaAs 材料的性质和界面进行了深入研究，在生长温度 490°C 和 V/III 比为 (6~9): 1 的条件下，获得高质量的 InGaP/GaAs 外延材料。S. F. Yoon 等人利用 XRD 和 PL 分析，研究了生长温度对 InGaP/GaAs 外延材料 PL 峰位的影响，指出生长温度从 440°C 升至 520°C 的过程中，PL 谱峰位有蓝移现象，由 $2.014 \pm 0.008\text{eV}$ 降低至 $1.968 \pm 0.008\text{eV}$ ^[27]，见图 4.1。同时在 Raman 研究中，观察到 InGaP 材料中存在 InP 和 GaP 特征峰^[28]，见图 4.2。Y. Q. Wang 等人通过高分辨透射电镜，研究 SSMBE 连续生长的 InGaP/GaAs 材料，发现在 520°C 生长温度下制备的 InGaP/GaAs 材料的异质界面中，存在 5~15nm 的过渡层，其组分存在 0.14~2.1 at. % 差异^[29]。

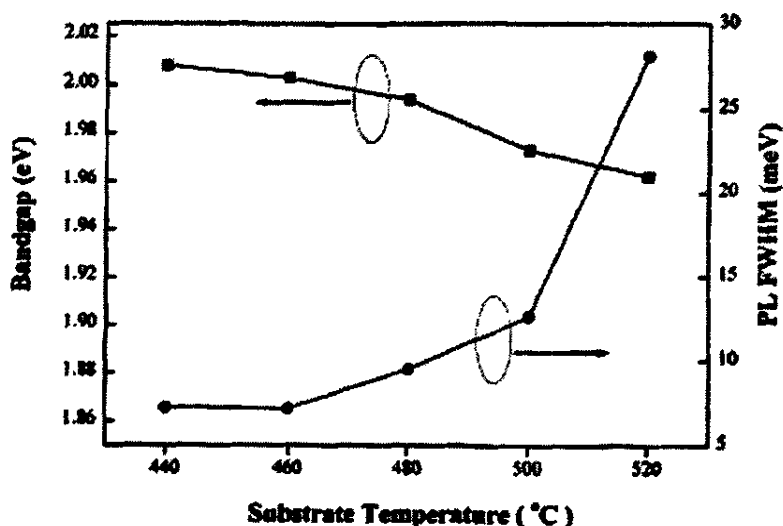


图 4.1 是 InGaP 材料的带隙和 PL 谱线峰值半高宽与衬底温度的关系

2004年, A Wick开展了掺Be InGaP/GaAs异质结二极管微电子器件的研究, 实验证实SSMBE生长的InGaP/GaAs异质结二极管具有良好静态增益 (≥ 200 rf μm^2) 和极快的响应频率 ($f_T \sim 34\text{GHz}$) [30]。

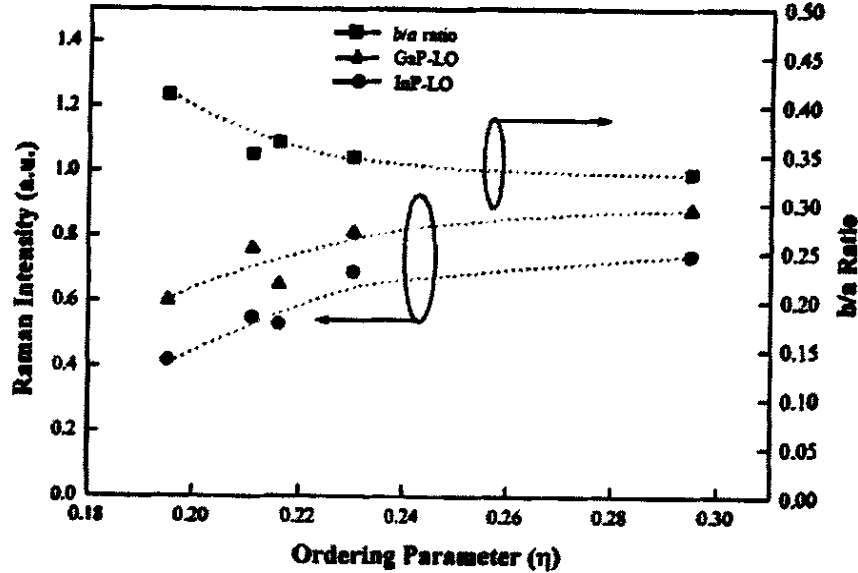


图 4.2 类 InP 和类 GaP 纵模的拉曼强度和峰谷比(b/a)与有序化参数(η)之间的关系

据目前研究进展, SSMBE技术生长的InGaP/GaAs异质外延材料与器件, 虽然起步较晚, 界面和光电性质研究还有待于进一步深入, 但其优异的光电性能显示其良好发展空间和广阔应用前景。

4.1.2 InGaP 材料的有序化程度及带隙

InGaP外延材料存在两种状态, 一种是有序状态^[31], 另一种是无序状态^[32]。材料的有序与无序受生长条件影响, 同时也对应不同的应用范围。有序化状态将影响材料的一些重要性质, 如带隙减小^[32,33]、传输特性、拉曼特性发生变化^[34]以及材料表面特征的不同^[35]等。由于InGaP材料的带隙随着材料有序化程度的提高而减小, 所以在InGaP可见光发光管和半导体激光器中都需要避免生长有序InGaP材料。在短波长激射的红光量子阱激光器中, InGaP作为量子阱有源区, 希望带隙越大越好, 因而也需要无序化的材料, 这在实际应用中是非常有意义的, 如CD、DVD中采用短波长激光可存储更多的信息。另一方面有序InGaP材料也广泛应用在另一应用领域, 如太阳能电池^[36]以及红外探测器^[37]等。此外,

利用无序InGaP—有序InGaP生长方法可构成双异质结构器件或量子阱结构^[32]。

材料在原子范围内的有序，首先是在III-V族半导体材料以及Ge-Si和II-VI族半导体材料中观察到的，有序结构都表现为{111}面上的Cu-Pt结构的有序化。有四种不同的{111}平面，对应有四种不同的有序化结构，但在(001)平面上只能获得两种有序化结构。通常可通过外延生长的表面结构控制InGaP材料的有序化程度，因此了解和掌握控制材料有序化方法必须认识材料生长的表面物理过程。而外延生长InGaP材料的特征如表面形貌、晶格失配、光学特性和电学特性受到各种生长条件，如衬底偏向、V/III比、生长温度、生长速率等的影响。

上面提到InGaP在980nm半导体激光器中作为限制层，需要具有较大的带隙，以提高对载流子的限制作用，这就需要生长的InGaP材料具有更大的无序化。最近的研究表明，在外延生长InGaP的过程中产生的无序化是受生长动力学影响和控制的表面过程，有序结构是一种亚稳态^[38]，Srivastava等从理论上预言了稳定的有序InGaP状态的存在。因此，SSMBE生长机制即各种生长条件，如生长速率、生长温度、V/III比和衬底偏向等都会影响和控制InGaP材料的无序化程度。在生长速率很快时，随着生长速率的提高无序化程度会明显提高^[39]，在相对低的生长速率条件下，降低生长速率也可提高InGaP材料的无序化程度^[40]；研究发现当衬底的偏角大于6°时，无序化程度随着偏角的增大而提高，被认为是由生长过程中的退火效应造成的^[41]。文献^[42]中证明当生长温度降低时，将降低InGaP材料的无序化程度，通过生长order/disorder异质结，已证明其带隙差达160meV。Y. Ohba^[42]等也报道了生长工艺条件影响InGaP材料的失配度，生长温度影响表面形貌和带隙值等实验结果。

第二节 InGaP/GaAs 外延材料生长的研究

本节围绕制备高质量的In_{0.49}Ga_{0.51}P/GaAs外延材料，系统研究InGaP与GaAs的匹配生长工艺技术与机理（即InGaP的组分控制），借助PL谱、拉曼光谱、AFM等检测分析手段，研究GaAs基InGaP的生长模式与有序化问题，通过热力学和动力学分析，认识In、Ga的竞争性生长的吸附与脱附规律，实现InGaP的可控生长，以获得高质量的InGaP/GaAs外延材料。

4.2.1 异质外延组分与应变层临界厚度

众所周知，由两种具有不同能带结构半导体材料组成的体系为异质结构，它们在晶体结构对称性以及晶格常数和热膨胀系数的失配程度将直接影响和决定异质结构的性质。

晶格失配度 f 用于描述组成异质结的两种材料的晶格常数的差别，其定义为：

$$f = \frac{\Delta a}{a} = \frac{2|a_2 - a_1|}{(a_2 + a_1)} \quad (4.1)$$

a_2 和 a_1 分别表示两种材料的晶格常数， a 为其平均值，晶格常数的差异将引起异质界面形成位错和缺陷。同时，影响异质结界面质量的另外一个重要因素是两种材料的热膨胀系数是否接近，如果热膨胀系数不匹配会使失配度在高温(生长温度)和低温(室温)下产生很大差异，生长过程中的温度升降将会产生热应力且带来位错缺陷。因此，在异质外延过程中，除了要求构成异质结的两种材料的晶格常数尽可能接近，还要求其热膨胀系数相匹配，表4.1列出了常用半导体材料的晶格常数和热膨胀系数。对于三元或四元系混晶，一般可通过线性插值法来计算出晶格常数及其它相关物理参数。

表4.1 常用半导体材料的晶格常数和热膨胀系数

材料	晶格常数(Å)	热膨胀系数(°C ⁻¹)
InP	5.8688	(4.57+0.1)×10 ⁻⁶
GaP	5.4505	(5.91+0.1)×10 ⁻⁶
GaAs	5.6533	(6.63+0.1)×10 ⁻⁶
AlAs	5.6600	(5.20+0.05)×10 ⁻⁶
InAs	6.0584	(5.16+0.1)×10 ⁻⁶
Ge	5.6579	5.75×10 ⁻⁶
Si	5.4310	2.6×10 ⁻⁶

在In_xGa_{1-x}P三元混晶中，其晶格常数由InP和GaP两种材料以不同组分构成的，当In组分满足0.49，Ga的组分满足0.51时，InGaP外延层晶格常数与GaAs衬底材料晶格常数近似匹配。而当In组分偏离该值时，外延层与衬底之间晶格常数

失配将导致外延应变层中存在弹性形变能。外延层晶格常数大于衬底材料晶格常数时为压应变，外延层晶格常数小于衬底晶格常数时为张应变。如果应变外延层厚度累积到一定程度，其中的应力会通过产生位错等缺陷形式来释放。与该厚度值相对应的数值我们称为应变层临界厚度 H_c ，该参数是异质结半导体微结构材料与器件设计中一个重要参考值，当应变层厚度小于该值时，应变层中无位错，保持高质量，当应变层厚度超过 H_c 时，将出现大量位错，破坏弹性形变^[43]。

在临界厚度研究中，目前存在两个理论模型，即力学平衡模型^[44]和能量平衡模型^[45]。在力学平衡模型中，假定位错的产生是由力平衡的破坏所产生。因失配作用至位错线上的应力 F_H 超过位错内部的张力 F_D 时，就产生位错。

$$F_H = G \left[\frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right] b h f \quad (4.2)$$

$$F_D = \frac{G b^2}{4\pi(1-\gamma)} \left[\ln \left(\frac{h}{b} \right) + 1 \right] \quad (4.3)$$

其中 G 是切变模量， γ 是泊松比， b 是滑移距离($b \approx a/\sqrt{2}$ ， a 是晶格常数)， h 是应变层厚度， f 是失配度。临界厚度 H_c 由 $F_H=F_D$ 确定。

$$H_c = \left(\frac{b}{f} \right) \left[\frac{1}{4\pi(1+\gamma)} \right] \left[\ln \left(\frac{H_c}{b} \right) \right] + 1 \quad (4.4)$$

在能量平衡模型中，则假定失配位错是由能量平衡遭到破坏而产生的，当薄层的应变能量密度 ω_H 超过形成一个螺旋位错所需的能量密度 ω_D 时，就产生位错。

$$\omega_H = 2G \left[\frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right] h f^2 \quad (4.5)$$

$$\omega_D = \left[\frac{G b^2}{8\pi\sqrt{2}a(x)} \right] \ln \left(\frac{h}{b} \right) \quad (4.6)$$

其中 $a(x)$ 是晶格常数。临界厚度 H_c 由 $\omega_H=\omega_D$ 确定。

$$H_c = \left[\frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right] \left[\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right] \left[\frac{b^2}{a(x)} \right] \left[\frac{1}{f^2} \ln \left(\frac{H_c}{b} \right) \right] \quad (4.7)$$

为了对材料生长提供理论上的指导，我们利用上述的力平衡理论对GaAs衬底上

In_xGa_{1-x}P 应变外延层中失配度与应变层临界厚度关系进行了计算, 通过计算可知, 外延层与衬底晶格常数相差越大则临界厚度越小。图 4.3 为计算所得的失配度与临界层厚度 H_c 关系, 可以看出, In 组分偏离匹配值(≈0.49)越多, 应变外延层临界厚度越小。该计算值与 O.Schuler 等人的实验报道实验数据结果十分接近^[46]。

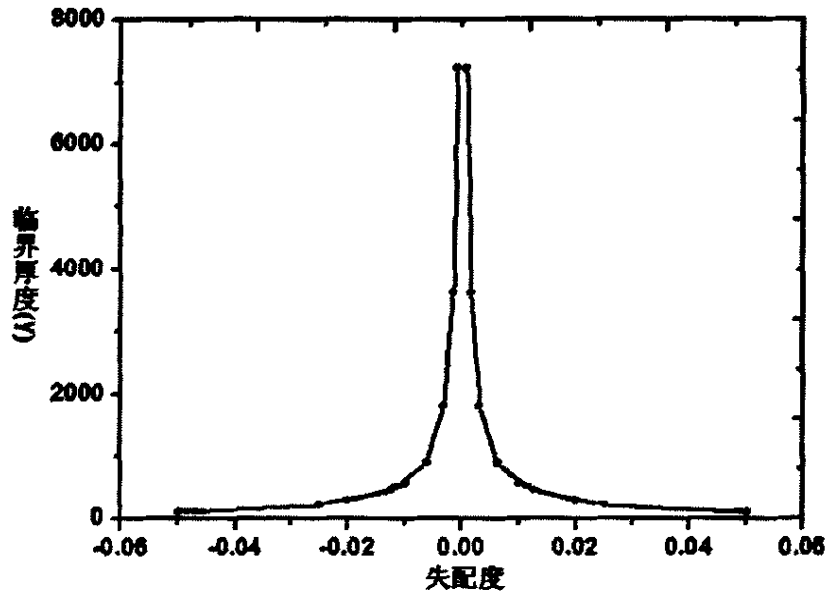


图 4.3 应变层临界厚度与失配度关系

4.2.2 样品生长与实验

InGaP/GaAs 异质外延材料是采用 Riber Compact 21T 型 MBE 系统生长制备的, 其中衬底材料选取 SC-GaAs (100) 衬底, 生长厚度控制在 130.0~160.0nm 之间。样品生长过程中, 磷裂解炉的使用温度为 880 °C, P₂ 的等效束流范围为 $3.0 \times 10^{-6} \sim 9.6 \times 10^{-6}$ Torr, 并由针阀控制器自动控制, In 的等效束流范围为 $2.4 \times 10^{-7} \sim 4.6 \times 10^{-7}$ Torr, Ga 的等效束流范围为 $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.6 \times 10^{-7}$ Torr, 生长温度为 440°C~520°C, V/III 束流比为 6~12; In/Ga 束流比为 1.2~1.8。

4.2.3 In/Ga 束流比的影响

样品 C1-C5 的 In/Ga 束流比为 C1=1.78, C2=1.68, C3=1.44, C4=1.35, C5=1.27 其它工艺条件(如: 衬底类型, V/III 比和生长温度)保持不变。图 4.4 为不同的 In/Ga 束流比下, 样品的失配度 f 变化情况, 从图 4.4 可以看出, 随着

In/Ga 束流比的增加, In 的组分不断增加, 在 In/Ga 束流比从 1.27:1 增加到 1.78:1 的过程中, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 材料的 In 组分 x 由 0.41 增加到 0.51, 失配度由负失配 -0.0055 变到正失配 0.0022 (零失配度下, $x=0.484935$, 一般取值为 0.485), 应变由张应力变为压应力。根据本设备系统的情况, In/Ga 比在 1.7 附近生长时, 容易获得匹配性好的材料。由于失配度受生长温度、V/III 和生长速度等生长条件的影响, 以及这些条件又影响到器件所需的有序度和界面质量等参数的选择, 因此, In/Ga 束流比选择要根据研制材料与器件的需要进行选择。

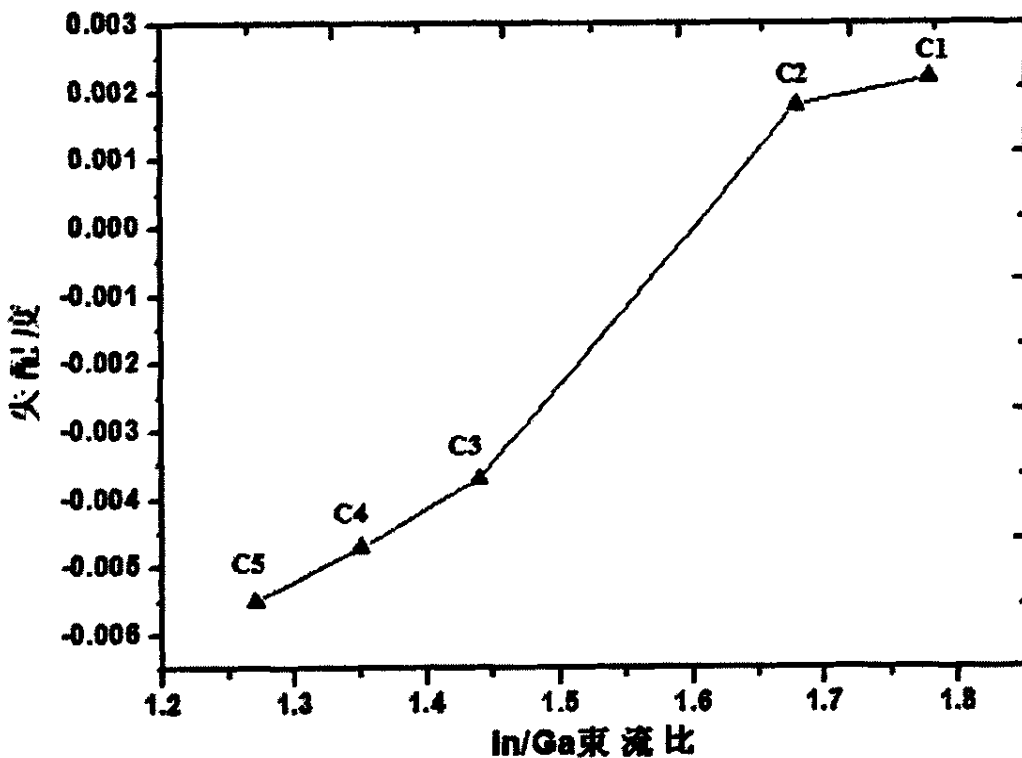


图 4.4 晶格失配度与 In/Ga 束流比的关系

由于 In 在 InGaP/GaAs 生长过程中, 其粘附率低于 Ga, 所以生长晶格匹配的 InGaP/GaAs 材料, In 的束流要比理论值要高。其规律性将在本章第三节: InGaP/GaAs 材料生长动力学的研究中, 进行详细探讨。

4.2.4 生长温度的影响

样品 A1—A5 的生长温度分别为 440°C (A1)、460°C (A2)、480°C (A3)、

500 °C (A4) 和 520 °C (A5)，其它工艺条件（如：衬底类型，V/III 比，In 和 Ga 的束流）保持不变。图 4.5 为不同的生长温度 (T_s) 下，样品的表面粗糙度和失配度 (f) 变化情况；RMS 为 AFM 测定样品的表面粗糙度均方根值（以下定义相同，不再另作说明）。

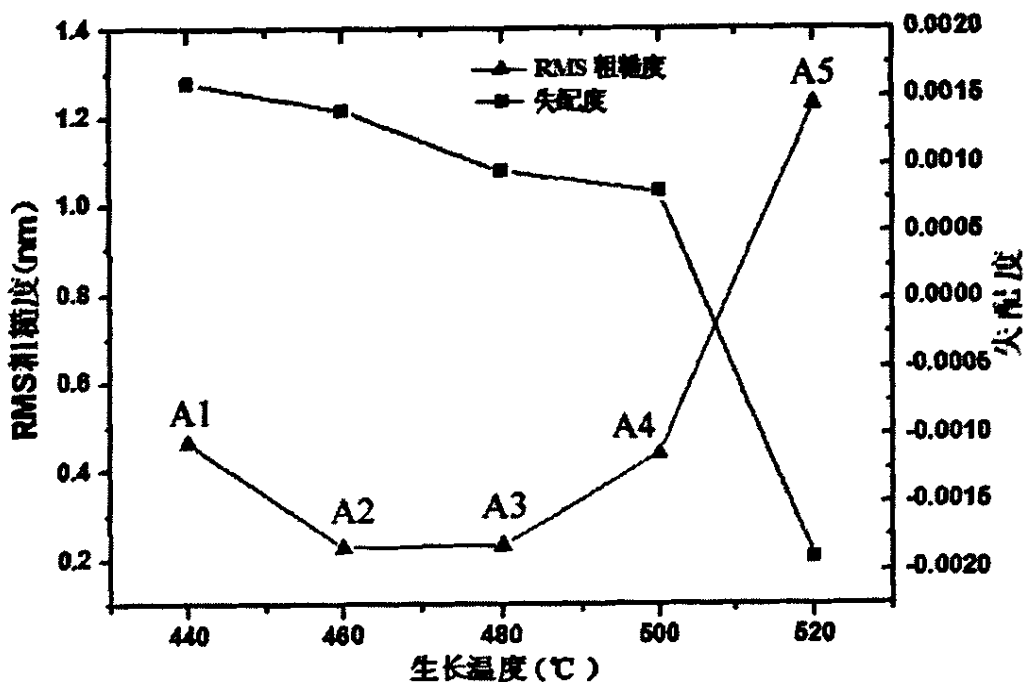


图 4.5 生长温度对样品的 RMS 和失配度的影响

从图 4.5 失配度与生长温度的关系曲线中可以看出，生长温度是影响失配度的主要因素，随着生长温度的增加，失配度近似线性地变化。如图 4.5 所示，先由失配度 1.6×10^{-3} (A1) 变到 8.0×10^{-3} (A4)，再由压应变的 8.0×10^{-3} (A4) 变到张应变的 -1.9×10^{-3} (A5)，说明 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 中的 In 组分受生长动力学影响，随生长温度的增加近似线性地降低。同时，由图 4.5 可以看出 InGaP/GaAs 外延材料的表面粗糙度受温度影响严重，当生长温度从 460°C (A2) 增加到 520°C (A5) 时，表面粗糙度 RMS 由 0.229nm 线性增加到 1.23nm，表面形貌由光滑变为粗糙，这是因为在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 生长过程中，In 和 Ga 相比，In 的吸附和脱附率对生长温度非常敏感，随着生长温度的升高，In 的吸附率降低而脱附率升高，造成局部富 In 区和富 Ga 区，引起粗糙度 RMS 的增加；当生长温度从 460°C (A2) 降低到 440°C (A1) 时，表面粗糙度 RMS 从 0.229nm 增加到 0.465nm，这是因为生长温度太低导致吸附原子在表面的迁移速率降低，使吸附原子向下一层的表面

扩散受阻,造成表面变得粗糙。图 4.6 是生长温度为 460°C (A2) 和 500°C (A4) 时得到的两个样品的 AFM 结果,由图 4.6 可以看出,样品 A2 (460°C) 其表面分布一些 2D 岛状成核,最大岛核的高度为 0.5nm ($< 2\text{ML}$),属于光滑的 2D 生长。样品 A4 (500°C) 其表面分布很多 3D 岛状结构,很多 3D 岛的高度都超过 1nm ,有的高度达到 2nm ,属于粗糙的 3D 生长。

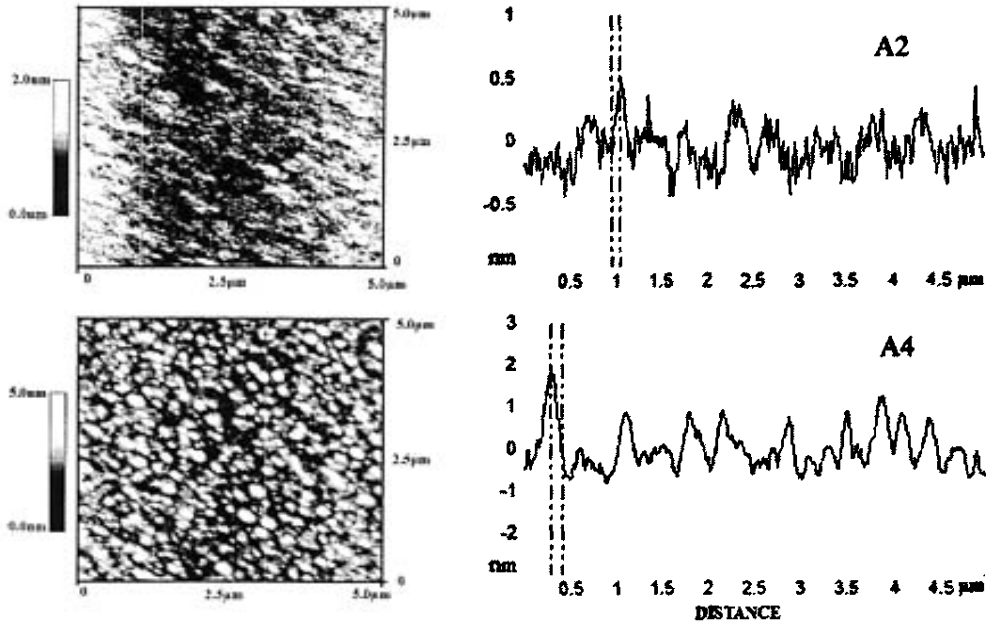


图 4.6 样品 A2, A4 的典型轮廓线扫描图

4.2.5 V/III 比的影响

样品 B1—B3 为生长温度和 In/Ga 束流不变的条件下,只改变 V/III 比生长得到的样品,实验所用的 V/III 比分别为 6 (B1)、9 (B2)、12 (B3)。图 4.7 为不同的 V/III 比条件下,样品的表面粗糙度和失配度 (f) 的关系,从图 4.7 可以看出,随着 V/III 比的增加,失配度变化很小、略有降低。说明 P_2 的束流增加,对 In 的吸附率略有提高而脱附率稍有抑制作用,显然这种效果对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 的组分影响不是非常明显,但对 InGaP/GaAs 外延材料的表面粗糙度有严重的影响。从图 4.7 可以看到,当 V/III 比由 6:1 增加到 9:1 时,表面形貌明显改善,RMS 由 0.304nm 降低到 0.234nm ; V/III 比继续变化,由为 9:1 增加到 12:1 时,表面形貌依然有所改善,但 RMS 降幅比 V/III 比由 6:1 提高到 9:1 时的降幅低得多。图 4.8 是 V/III 比分别为 6:1 和 12:1 生长样品的 AFM 结果。因为当 V/III

束流很低时, 容易造成表面缺磷, 会造成 In 和 Ga 在表面局部富积, 使 RMS 变大, 提高 P 的束流, 可以促进 In 化合物的快速形成, 减少富积量, 从而大大改善表面形貌状态; 当 V/III 束流比达到一定比例后 (≥ 9), 缺磷的状况已得到改善, 继续增加 P 的束流, 对减小 RMS 影响作用减弱, 其降低幅度呈下降趋势。

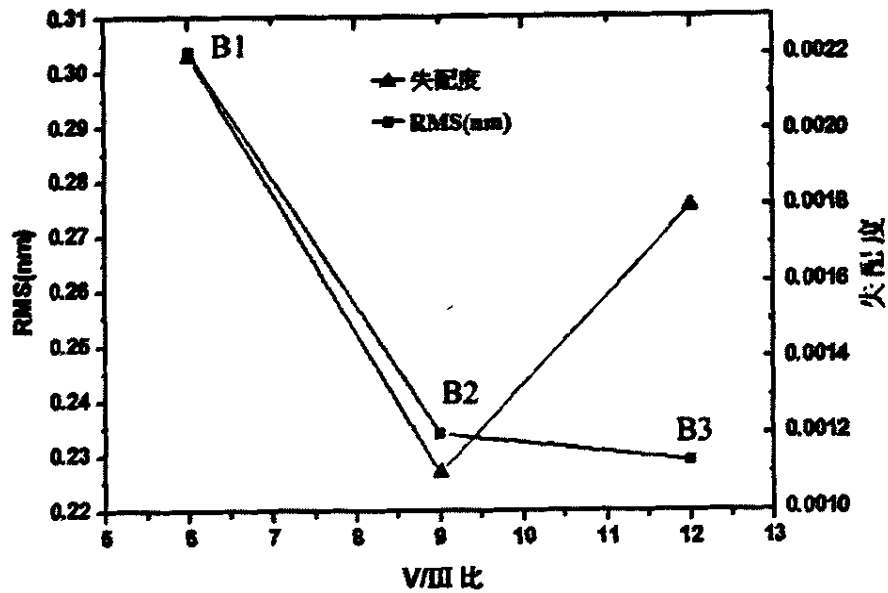


图 4.7 V/III 比与 RMS 和失配度的关系

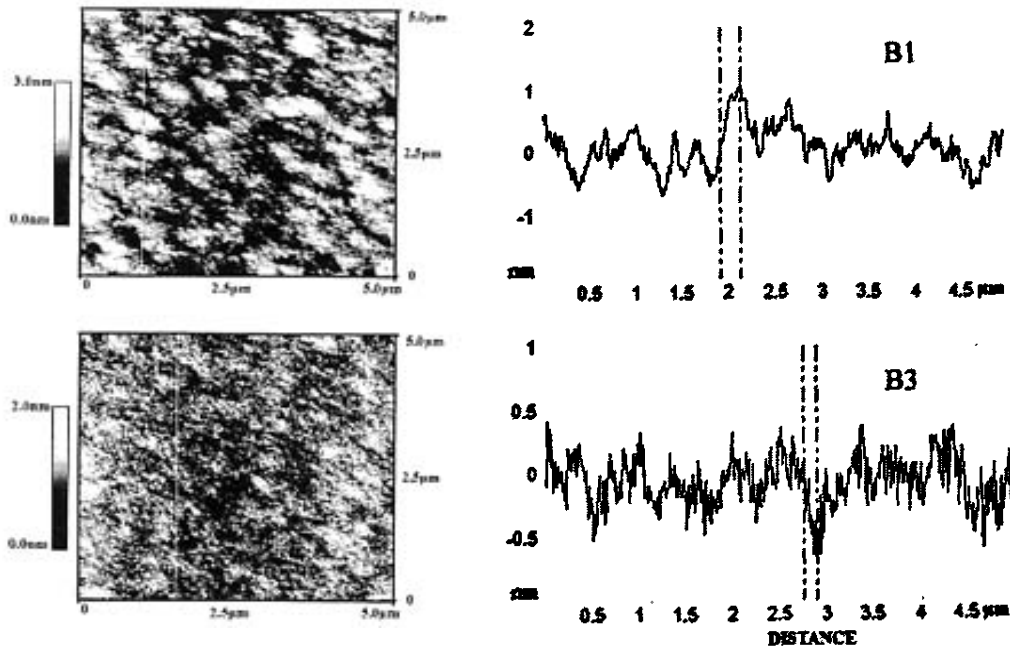


图 4.8 样品 B1, B3 的典型轮廓线扫描图

第三节 InGaP/GaAs 外延材料拉曼性质研究

4.3.1 InGaP/GaAs 拉曼光谱

拉曼散射具有无破坏性，是研究晶体微结构的主要手段。迄今为止，人们对InGaP/GaAs拉曼光谱中的声子峰进行了观察，通过拉曼研究，可以有效区分InGaP的有序或无序结构以及对称性，这对进一步分析研究InGaP带隙、PL谱峰随温度和激发态密度的移动、价带的分裂等性质具有重要参考价值^[47-49]。在系统分析及讨论生长工艺条件对外延材料InGaP合金表面形貌影响的基础上，对生长的样品进行了拉曼光谱的分析研究，测量结果是在77K液氮温度下得到的。

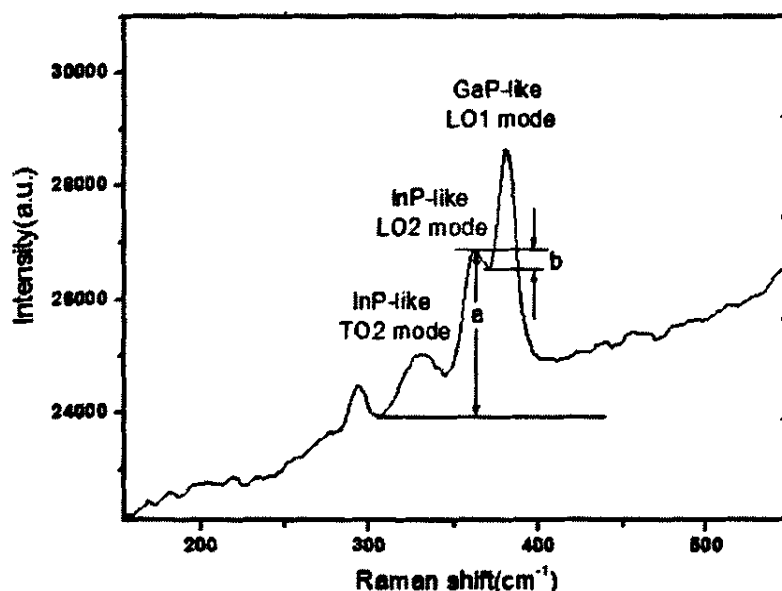


图 4.9 InGaP/GaAs 典型样品的室温拉曼光谱图

图4.9是InGaP/GaAs典型样品的室温拉曼光谱图，从图4.9上我们可以清楚看到InGaP合金显示出了双模模式，即2个纵光学声子模（LO1和LO2）和2个横光学声子模TO1和TO2，即类GaP的LO₁(~383cm⁻¹)模和类InP的LO₂(~363cm⁻¹)模外，还有类InP的TO₂(~328cm⁻¹)模，类GaP的TO₁模由于在(100)晶体的拉曼测量不敏感，频率只比LO₂模高一点而隐藏在LO₁和LO₂模间在谷中难以分辨^[50,51]。在背散射条件下，闪锌矿结构的TO模是禁戒的，但由于晶格有序导致着晶格对称性的降低，原来的拉曼选择定则被破坏，从而使禁戒的TO模变为拉曼活性。在

拉曼频移 200cm^{-1} 处,我们没有观测到文献通常报道的结果^[52,53],即存在一声子带,它是由无序激发的纵声学声子带(DALA),对应着布里渊区边界的LA声子。此外,在 205cm^{-1} 处还存在一个折叠纵声子模(FLA),叠加在它上面,这一折叠纵声子模是由晶格有序导致的超晶格效应所致。在[111]方向,晶格有序导致晶体对称性由 T_d 群降为 C_{3v} 群,布里渊区的L点折叠到 Γ 点而形成^[54]。我们样品没有观测到这一声子带,这也间接证实了我们样品生长条件控制合理,样品无序化程度较高,详细分析见4.4.2节。但在我们的样品上拉曼频移 $\sim 290\text{cm}^{-1}$ 处,存在一明显的声子带,它所对应的拉曼模式还有待于我们进一步指认。

4.3.2 晶格失配对拉曼散射光谱的影响

对于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 合金,因为 InP 晶格常数 $a_{\text{InP}}=0.58686\text{nm}$, GaP 晶格常数 $a_{\text{GaP}}=0.54512\text{nm}$, 而 GaAs 晶格常数 $a_{\text{GaAs}}=0.56536\text{nm}$, 只有在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 当 $x=0.485$ 时,晶格常数和 InP 的达到完全匹配。在材料生长中就是通过控制生长条件实现 InGaP 组分的可控生长,以获得高质量的 InGaP/GaAs 外延材料。当 $x\neq 0.485$ 时, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 合金晶格常数与 InP 衬底达不到完全匹配,这就是所谓的晶格失配。

在 GaAs 衬底上生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延材料,晶格失配有两种情况,一种情况是晶格失配度为负值,对应于 InGaP 外延材料的晶格常数比 GaAs 衬底的晶格常数要小,材料所受到的应变为张应变;另外一种情况是 InGaP 外延材料的晶格失配度为正值,对应的外延层晶格常数要比衬底的晶格常数大,材料受到的应变为压应变。为此我们根据 InGaP 外延层所受的应变类型不同,分两种情况分别讨论晶格失配对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 合金拉曼光谱的影响。表 4.2 列出了 InGaP/GaAs 中 LO_1 拉曼振动模 ω_{LO_1} 与晶格失配度(f)的关系,类 GaP 光学声子 LO_1 振动模式的拉曼频移与 InGaP 材料的有序度无关^[51],它的大小只与材料的组分有关,因此,我们可以根据 LO_1 振动模式的拉曼频移来分析讨论材料的组分与材料生长的均匀性。图 4.10 和图 4.11 分别对应于 InGaP 外延层受到张应力和压应力两种

表4.2 InGaP/GaAs中 LO_1 模 ω_{LO_1} 与失配度的关系

样品编号	C3	C4	C5	B1	B2	B3
失配度(f)	-0.0037	-0.0047	-0.0055	0.0022	0.00095	0.0018
ω_{LO_1}	382.34	382.74	382.91	381.60	379.89	381.37

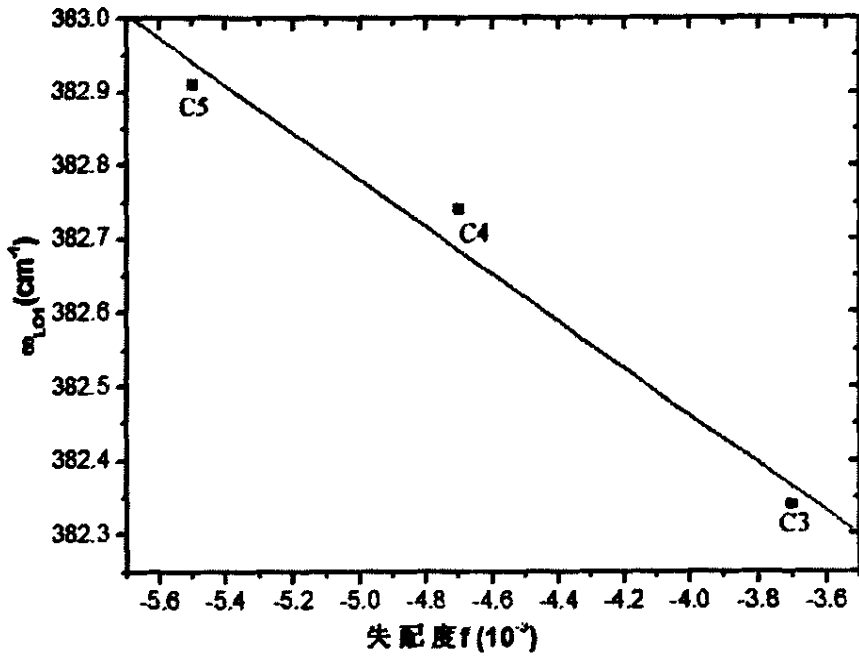


图4.10 InGaP/GaAs外延层受张应变时 LO_1 模拉曼频移与晶格失配的关系

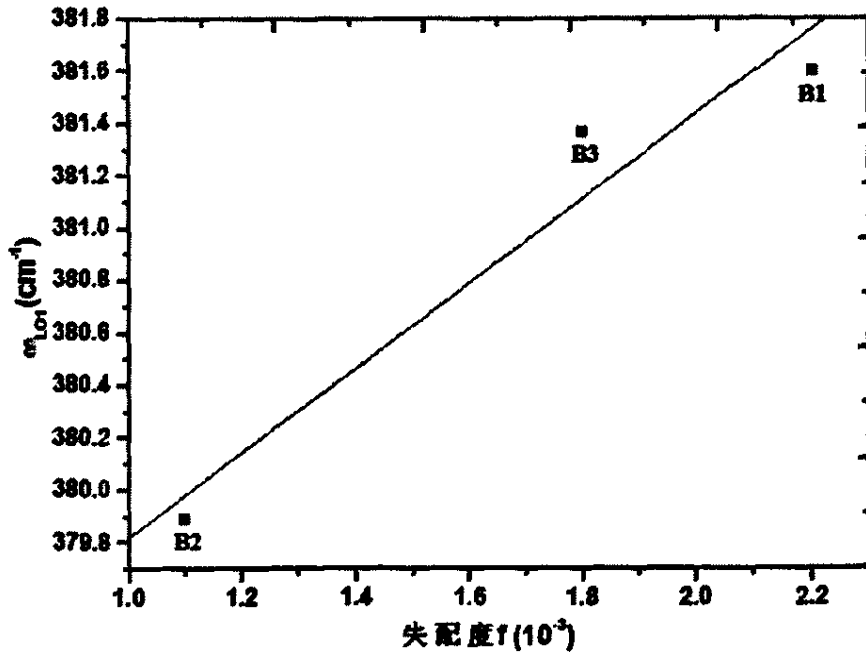


图4.11 InGaP/GaAs外延层受压应变时 LO_1 模拉曼频移与晶格失配的关系

情况下 LO_1 模的拉曼频移与晶格失配之间的关系，从上面图中可以清楚地看到 InGaP 外延层与衬底 GaAs 近乎匹配的情况下， LO_1 模的拉曼频移峰位于 $380cm^{-1}$ 附近，当外延材料处于压应变情况下，随着晶格失配度的增大， $In_xGa_{1-x}P$ 外延

层 LO₁ 模的拉曼频移随之增大；当外延材料处于张应变情况下，随着晶格失配度的增加，In_xGa_{1-x}P 外延层 LO₁ 模的拉曼频移也随之增大，也就是说，LO₁ 模的拉曼频移与晶格失配度的关系在上述两种情况下都表现出了近似线形的关系，总之，无论出现的是张应变还是压应变，当外延层与衬底之间的晶格失配度增加时，LO₁ 模的拉曼频移也随之增加，所不同的只是它们拉曼频移在张应变和压应变区间随晶格失配度变化增加的程度不同。当 In_xGa_{1-x}P 外延层受压应变的时，我们的研究结果与 M.Zachau^[55]等人和 G.Attolini^[56]等人报道的研究结果是一致的；而当 In_xGa_{1-x}P 外延层受张应变时，我们的研究结果与与文献^[57]报道的研究结果是一致的，这也就直接证明了 LO₁ 模的拉曼频移与材料的组分有着直接的有关。

4.3.3 生长温度对拉曼散射光谱影响

表 4.3 是在生长工艺条件（衬底类型，V/III 比和 In/Ga 束流比）保持不变，In_xGa_{1-x}P 外延层各拉曼频移与生长温度的变化关系。

表4.3 InGaP/GaAs外延层拉曼频移与生长温度关系

样品 编号	拉曼频移			生长 温度	$\Delta\omega_{LO}(cm^{-1})$	$\Delta\omega_{LO_1-TO_2}(cm^{-1})$	晶格 失配	有序 度
	LO ₁	LO ₂	TO ₂					
A2	380.12	362.18	331.05	460°C	17.94	49.07	0.0014	0.2128
A3	379.89	362.38	329.29	480°C	17.51	50.6	0.00095	0.1954
A4	379.82	363.79	328.20	500°C	16.03	51.62	0.0008	0.1875

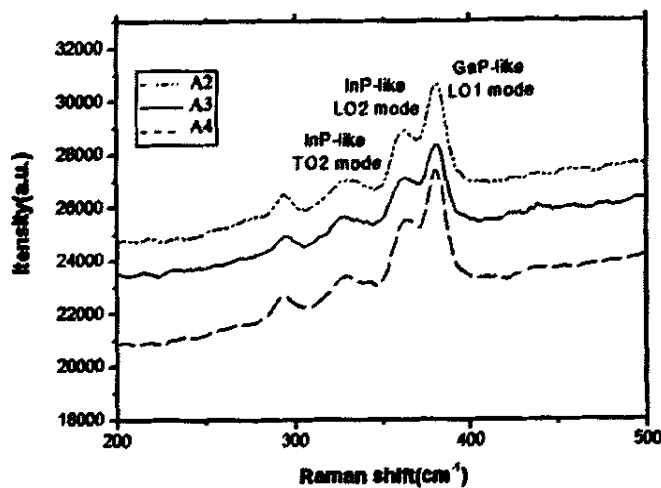


图 4.11 InGaP/GaAs 不同生长温度下的拉曼光谱图

从上面实验数据和拉曼谱图 4.11 可以看到, 对于 A2、A3 和 A4 三个样品, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层晶格常数与 GaAs 衬底的近乎完全匹配, 因为生长温度的不同会造成材料的组分略有改变, 尽管如此, 随着外延层与衬底之间晶格失配的增大, LO_1 模的拉曼频移依然表现出随着失配度的增大而呈近线形增大的关系没有改变, 这与文献^[56]报道的结果非常符合的。

拉曼光谱对材料的原子排列非常灵敏, 所以 InGaP 材料的有序度对材料的拉曼光谱有直接影响, 也可以说对材料拉曼光谱的研究, 是探测 InGaP 外延层的结构有序度最有效手段之一。事实上, 早在上世纪末, T.Suzuki^[54]和 M.Zachau^[55]等人提出用两个光学声子的振动模式(LO_1 和 LO_2)之间形成的谷深与类 InP 的 LO_2 模峰的比值来表征材料的有序度。 TO_1 和 LO_1 、 LO_2 模的相对频移与有序化产生的超晶格效应有关, 由于有序化使晶格对称性由 T_d 对称性降为 C_{3v} 对称性, L 点声子模折叠到布里渊区中心 Γ 点, 导致在 LO_1 模和 LO_2 模之间产生额外的振动模, 从而降低峰谷的深度。如果以 b 表示 LO_1 和 LO_2 之间谷的深度, 以 a 表示 LO_2 拉曼峰的强度, 就可以用 b/a 的值来标度外延层 InGaP 有序度的大小, b/a 越小, 表示合金有序度越高。T.Suzuki 等人的结果是 b/a 从无序样品的 0.2 变化到有序样品的 0.5, M.Zachau 等人的实验结果则由 0.17 变化到 0.45。

图 4.12 是 InGaP/GaAs 外延材料的 LO 模峰谷比 S ($S=b/a$) 与两纵光学声子 (LO_1 与 LO_2) 拉曼位移频差 ($\Delta\omega_{\text{LO}} = \omega_{\text{LO}_1} - \omega_{\text{LO}_2}$) 之间的关系曲线。在外延层与衬底处于近乎完全晶格匹配的情况下, 有序度 S ($S=b/a$) 与两纵模 (LO_1 与 LO_2) 之间的间距成线形递增关系, 也就是说, 随着 S 的增大两纵模之间的间距是逐渐增大的。这种纵模间距的增大不是由于材料组分不同引起的, 因为在样品与衬底近乎完全匹配组分差别很小情况下, 且 InGaP 外延材料处于压应变, 由于 LO_1 模的拉曼峰位只与材料的组分有关, 而 LO_2 的峰位与材料的有序度有关, 所以随着 InGaP 外延材料的有序性增加 (即 S 的值越小), LO_2 峰位将发生蓝移, 造成两纵模之间的间距增大。

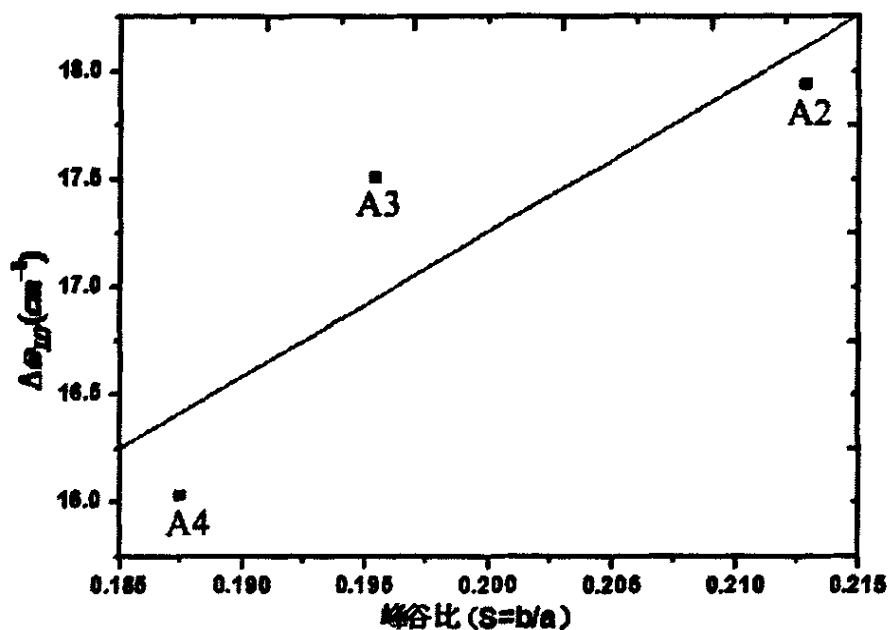


图4.12 InGaP/GaAs的LO模峰谷比S ($S=b/a$) 与两纵光学声子拉曼位移间距之间的关系

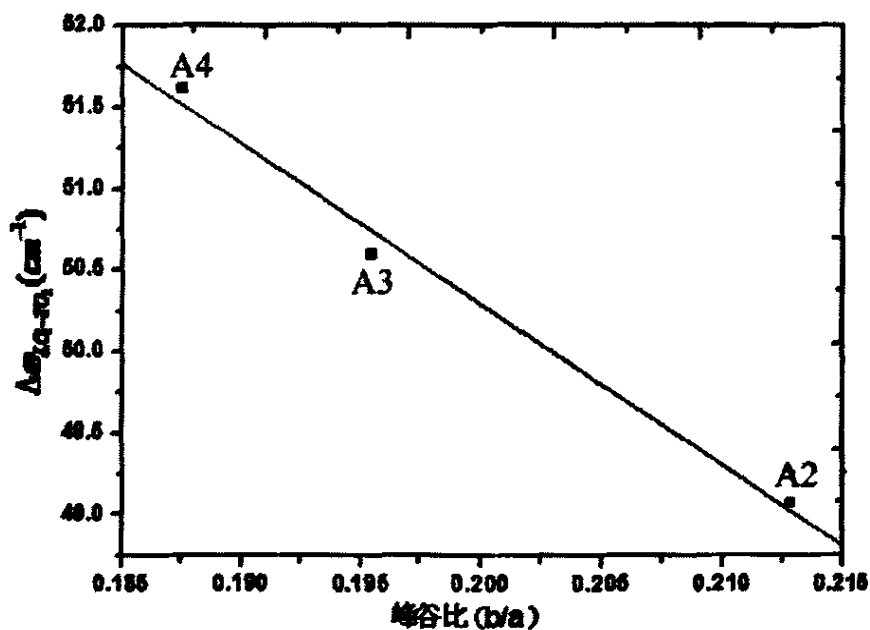


图4.13 InGaP/GaAsLO模峰谷比S ($S=b/a$) 与LO₁和TO₂模拉曼位移间距关系

图4.13 是InGaP/GaAs外延材料的LO模峰谷比S ($S=b/a$) 与LO₁和TO₂模拉曼频差 ($\omega_{LO_1} - \omega_{TO_2}$) 之间关系, 从图4.13中可以看到, 峰谷比越大材料的有序性越

小，两个峰之间的距离也就越小，说明随着有序度的增大 TO_2 模式的拉曼频移发生红移。而且从其他样品所得的数据来看有序度对两个模式之间距离的影响要比由于晶格失配造成的两个模式之间距离的影响要小。

综上所述，随着生长温度的提高，InGaP外延材料两纵模之间的间距逐渐减小，从而证明了温度越高生长出来的外延材料的有序性也就越高。这提示我们在InGaP外延层生长过程中，实现高质量的外延片，必须合理控制生长温度，生长温度不应太高或太低，掌握和控制好材料生长的“温度窗口”，是非常重要的。

表 4.4 我们列出 $In_xGa_{1-x}P$ 外延层 LO_1 模式的半高宽与材料有序度之间关系。

表 4.4 $In_xGa_{1-x}P$ 外延层 LO_1 模式的半高宽与材料有序度

样品编号	A2	A3	A4
有序度S	0.2128	0.1954	0.1875
LO_1 半高宽	12.68	12.52	12.44

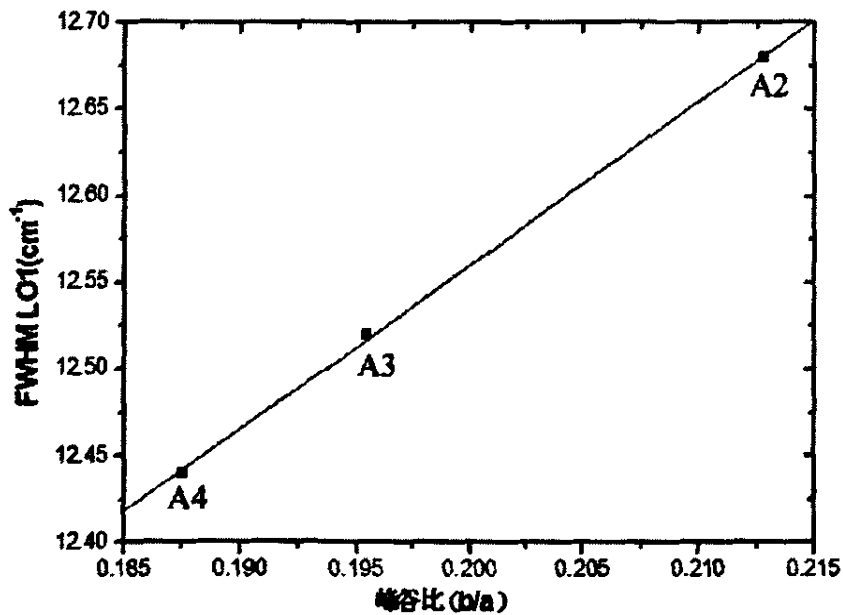


图4.14 InGaP/GaAs的 LO_1 峰值半高宽与 LO 模峰谷比 S ($S=b/a$) 之间的关系

图 4.14 是 $In_xGa_{1-x}P$ 外延层 LO_1 模式的半高宽与外延材料的有序度之间关系。从此图中可以看出，随着生长温度的升高，有序性增强，外延材料的 LO 模峰谷比 S ($S=b/a$) 减小， $In_xGa_{1-x}P$ 外延层 LO_1 峰值的半高宽逐渐减小。

4.3.4 V/III 比对拉曼散射光谱线影响

表 4.5 是在衬底类型、In/Ga 束流比和生长温度 (480°C) 等生长条件不变的情况下, 只改变 V/III 比, 所得到的 V/III 比分别为 6.0 (B1)、9.0 (B2) 和 12.0 (B3) 三个样品的拉曼频移与材料组分及失配度的数据。

表 4.5 InGaP/GaAs 样品拉曼频移与材料组分、束流比及失配度的数据

样品 编号	拉曼频移			束流 比	In 组分	失配 度
	LO ₁	LO ₂	TO ₂			
B1	381.60	362.64	329.20	6.0	0.5145	0.0022
B2	379.89	363.34	329.29	9.0	0.4995	0.0095
B3	381.37	362.43	329.54	12.0	0.5094	0.0018

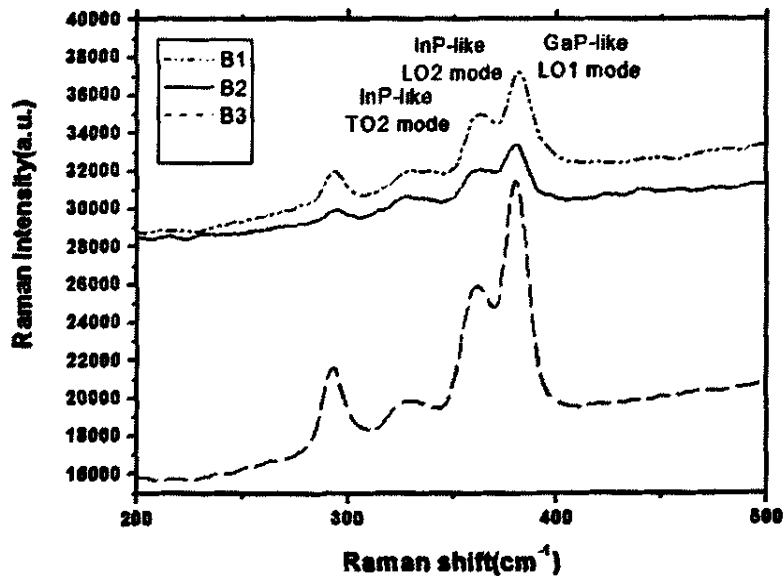


图 4.15 InGaP/GaAs 480°C 生长条件下不同 V/III 束流比的拉曼光谱图

图 4.15 是不同 V/III 比条件下 InGaP/GaAs 外延层的拉曼光谱图。从拉曼谱图 4.15 和表 4.5 我们可以清楚的看到, 样品 B1、B2 和 B3 的晶格失配度均为正值, 外延层 InGaP 是受压应变, 随着失配度的增加, LO₁ 模的拉曼频移也随之增大, 这和我们前面研究结果完全符合。

B2 和 B3 两个样品是在 In/Ga 束流比、生长温度相同情况下, V/III 比分别

为 9.0 和 12.0 条件下制备的。从拉曼谱图上可以算出这两种样品的有序度 S 分别为 0.2387 和 0.1954。我们知道,在其它生长条件相同情况下,随着 V/III 比的增加,InGaP 外延层的有序性呈下降趋势,外延层质量则明显提高,所以在生长条件相同的情况下,有效地提高 V/III 比是提高材料质量的有效手段之一。

第四节 InGaP/GaAs 外延材料 X 双晶衍射研究

X 射线双晶衍射 (DCXRD) 技术是研究超晶格及多量子阱材料^[58]、结构、性质的有效手段之一。我们采用 X 射线双晶衍射测试了 InGaP 外延层 GaAs 衬底间的晶格失配, 然后按照 Vegard 定律计算了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层的组分 x 值。详细分析见 4.2.1 节, 这里只讨论实验结果。图 4.17 是 InGaP/GaAs 外延材料 X 射线双晶衍射曲线, 其中 A1、A2、A3 对应衬底类型, V/III 比, In 和 Ga 的束流等生长条件保持不变, 生长温度分别为 440°C (A1)、460°C (A2) 和 480°C (A3)。通过计算, 上述三个样品的 In 组份分别为 0.5069、0.5048、0.4978, 晶格失配度分别为 1.6×10^{-3} 、 1.4×10^{-3} 、 9.5×10^{-4} 。从 X 射线双晶衍射图上可以看出, 在衬底温度为 460°C 时, 晶格匹配最好, InGaP 外延层双晶衍射峰最陡, 其半峰宽最小, 峰值强度也是最高的。从我们测试样品中能清楚看到 InGaP 外延层的 3 个卫星峰, 而 440°C、480°C 生长的 A1 和 A3 样, InGaP 外延层 X 双晶衍射峰明显增宽, 卫星峰也变宽减弱, 晶格匹配质量下降。

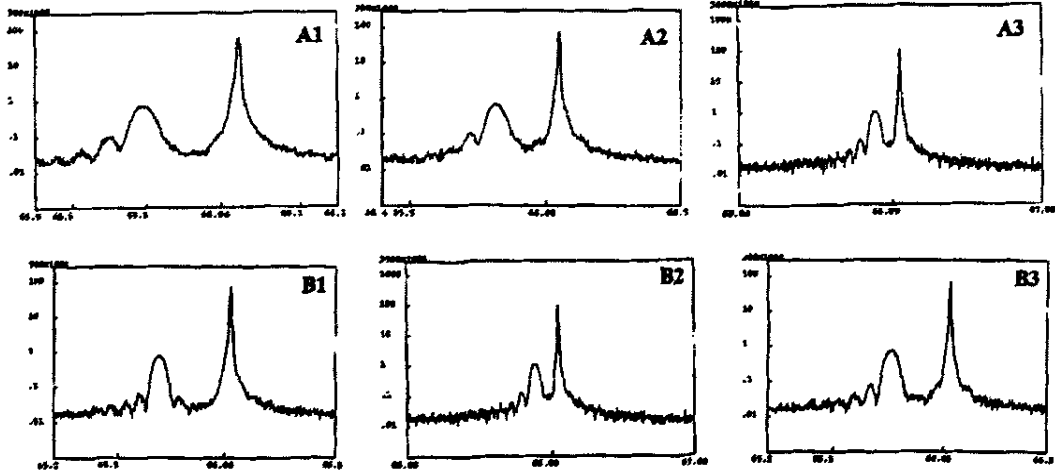


图 4.17 InGaP/GaAs 外延材料 X 射线双晶衍射曲线

图 4.18 是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层 In 组分与生长温度关系曲线。衬底温度对 In 组分影响, 我们认为这主要和 In、Ga 在衬底吸附和脱附的生长动力学有关, 与 Ga 相比, In 的吸附和脱附率对生长温度非常敏感, 相关讨论可见 4.2.4 节。

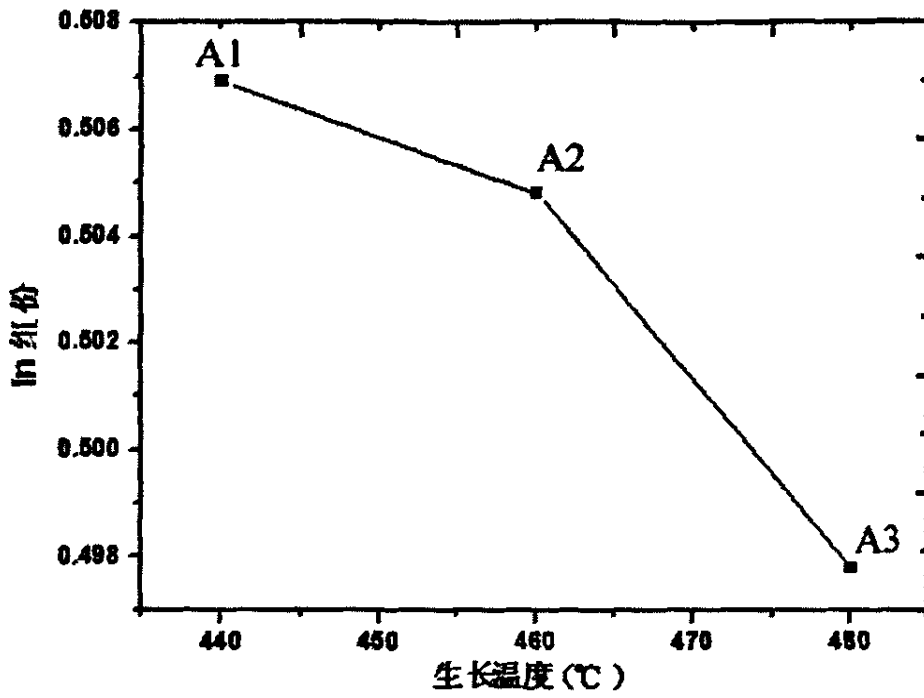


图 4.18 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层 In 组分与生长温度关系曲线

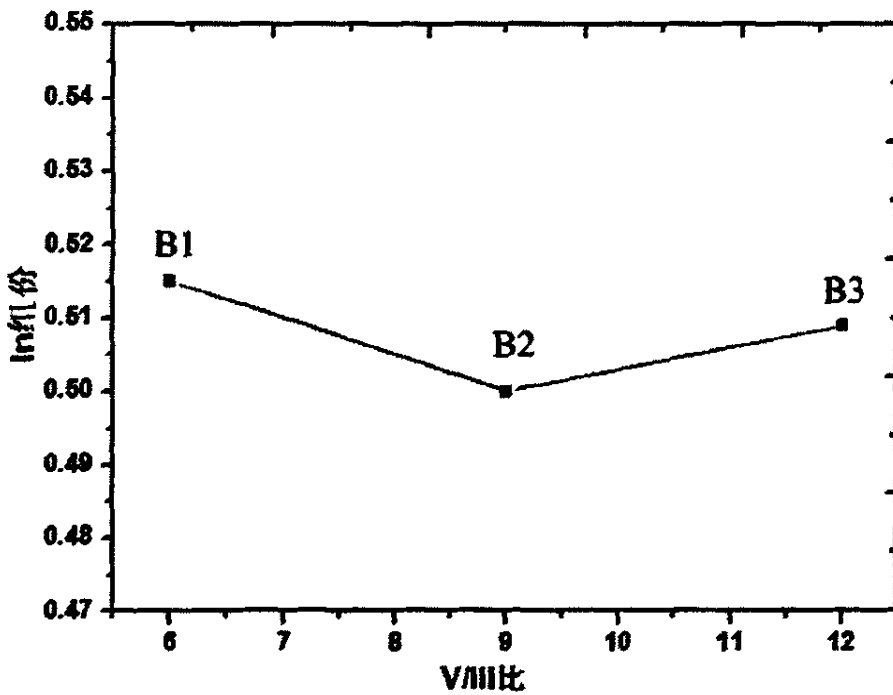


图 4.19 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层 V/III 比与 In 组分的关系

样品B1、B2、B3是在衬底类型，生长温度，In和Ga束流比等生长条件保持一致，通过改变V/III束流比，分别为6、9和12.0的X光双晶衍射测试结果，从图4.17中可以看出InGaP外延层双晶衍射峰以及它的3个卫星峰，证实我们在此条件下生长制备的InGaP外延层匹配还是较好的，In组分分别为0.5145、0.499、0.5094，晶格失配为 2.2×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} 、 1.8×10^{-3} 。图4.19为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延层的In组分随V/III比的变化关系，从失配度与V/III比的关系曲线中可以看出，随着V/III比的改变，失配度也发生改变，说明V/III比也是影响晶格匹配的主要原因之一。一方面 P_2 的束流增加，对In的吸附率有提高效应而脱附率有抑制作用，但同时考虑到Ga-P键比In-P强，在V/III比较小时Ga-P键更易优先形成，而V/III比较大时，GaP的这种优先性不再明显。这两种机制在材料生长过程中共同作用竞争的结果，表现在V/III有一最优比例关系，在我们实验研究中V/III最佳范围应控制在9左右。

第五节：InGaP 生长热力学的研究

4.5.1 引言

由于三元化合物的组分与束流没有直接线性依赖关系，因此，其生长热力学问题变得复杂。虽然三元化合物的生长热力学理论模型已经建立^[59,60]，但难以对实验结果进行有效地解释^[61]。前期的模型预言合金的化学组分应该由 V/III 比决定的^[61,62]，可是实验数据在此前提下显得反复无常^[63,65]。

1987 年，F. Turco^[66]在研究 As 压对 InAlAs 合金 MBE 生长过程中，引入了 InAs 吸附系数 α ，提出了应变应力对 InAs 生长的影响，将应力项纳入了修正的吸附系数 α' ，解释了 As 对组分的影响。

1998 年，A. Yu. Egovo^[67]在没有考虑生长温度对吸附和脱附的影响下，利用热力学的推导出 $A^{III}B^VC^V$ 类 V/III 半导体 MBE 材料时 V 族元素束流对其组分的影响；但对其引入的两应力项 ΔG ，没有提出解决方案。对双 V 族合金 (InAsP、GaAsP) 等的结果有较好的预期结果，但对 InGaP 这中存在 In、Ga 的两个 III 族元素和一个 V 族元素的合金的结果不能给予满意的预测，

2000 年，Yangqiu Li^[68]在研究 InGaN MBE 生长动力学过程，推导出 III 族元素的实际应力与有效应力差是其生长动力，解释了在 V/III 由低向高达到饱和平衡前的阶段中，V/III 对组分的线性影响。

2002 年，Y. Q. Wang^[69]从原子交换角度，讨论了 V/III 三元化合物半导体生长过程中，应力能对组分的影响。以系统能量得角度，解释了双 V 族的三元合金中，V 元素组分的影响关系。

在前面已发表的 MBE 生长热力学模型中^{[59]~[69]}，虽然考虑了过程的等量关系、化学位的等量关系以及 V 族元素再蒸发的关系，也考虑了应力对生长过程的影响，但没有同时将应力和脱附过程同时纳入理论系统中，或对所设置的参数提供具体的数字化方案，因此，这些理论结果，对材料的具体生长过程设计和结果预测的能力受到了很大的局限。

所以，对于多组分的 MBE 生长热力学模型还需要继续深入研究探索。对于两个 III 族元素和一个 V 族元素形成的化合物 (例如：InGaAs、InGaP、AlGaAs 等) 需要建立合适的外延生长模型，对生长过程和结果进行分析和预测。

4.5.2 理论分析

对于 MBE 系统, 认为反应过程是不可逆, 也就是说固态相与气态相的化学位是不同的; 对于固体组分层的生长过程中, 生长温度保持不变, 与 III 反应的 V 族元素的提供量是充足和稳定的。In_xGa_{1-x}P 三元合金是由二元合金 InP 和 GaP 混合形成, 在常用生长温度范围内晶格常数与温度无关, 只与组分相关, 在与衬底完全匹配的情况下, $x=0.485$ 。

根据上述假设, 外延生长过程 $A+B+C \rightarrow ABC$ 的反应过程可以分解成以下两个反应 (A、B 分别为 III 族, C 为 V 族元素):



——g、s 分别表示气体和固体。

其化学反应过程的化学位变化量可以表示为:

$$\Delta \mu_{AC} = \mu_A + \frac{1}{2} \mu_{C_2} - \mu_{AC}^* \quad (4.10)$$

$$\Delta \mu_{BC} = \mu_B + \frac{1}{2} \mu_{C_2} - \mu_{BC}^* \quad (4.11)$$

μ_A 、 μ_B 、 μ_{C_2} 、 μ_{AC}^* 和 μ_{BC}^* 分别为气体相 A、B、C₂ 和固体相 AC 与 BC 在 ABC 三元合金中的化学位。

在固相和气相化学反应平衡是, 其化学位变化量 $\Delta \mu = 0$, 因此:

$$\mu'_A + \frac{1}{2} \mu'_{C_2} = \mu_{AC} \quad (4.12)$$

$$\mu'_B + \frac{1}{2} \mu'_{C_2} = \mu_{BC} \quad (4.13)$$

μ'_A 、 μ'_B 、 μ'_{C_2} 、 μ_{AC} 和 μ_{BC} 分别为气体相 A、B、C₂ 和固体相 AC 与 BC 在反应平衡时的化学位。

假设在 MBE 生长状态的高真空系统中, 气体状态近似于理想气体, 因此:

$$\mu_i = \mu_i^0 + K_B T \ln\left(\frac{N_i}{V}\right) \quad (4.14)$$

μ_i^0 —气体的标准化学位, K_B —Boltzmann 常数, N_i —气体的分子数, V —系统的体积。

为了避免复杂的计算，在化学反应平衡时，将有效作用在界面上的束流(F)定义为平衡压力，对应的分子数为 N'；则反应平衡时，化学位为：

$$\mu_i' = \mu_i^0 + K_B T \ln\left(\frac{N_i}{V}\right) \quad (4.15)$$

依据规则的固溶体模型，在三元化合物中的二元化合物的化学位为

$$\mu_{AC}^* = \mu_{AC} + K_B T \ln a_{AC} + \Delta G_{AC} \quad (4.16)$$

$$\mu_{BC}^* = \mu_{BC} + K_B T \ln a_{BC} + \Delta G_{BC} \quad (4.17)$$

a_{AC} 、 a_{AB} 分别为化合物 AC 和 BC 在 ABC 中的活度；

晶格应变能 $\Delta G = \alpha M'(\Delta a)^2$ ，其中： α —应变几何系数，M 为弹性模量， Δa —晶格失配量。

将上述等式关系分别带入，则化学反应过程的化学位变化量为：

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{AC} &= \mu_A + \frac{1}{2}\mu_{C2} - \mu_{AC}^* \\ &= K_B T \ln\left(\frac{N_A}{N_A'}\right) + \frac{1}{2}K_B T \ln\left(\frac{N_{C2}}{N_{C2}'}\right) - K_B T \ln a_{AC} - \Delta G_{AC} \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{BC} &= \mu_B + \frac{1}{2}\mu_{C2} - \mu_{BC}^* \\ &= K_B T \ln\left(\frac{N_B}{N_B'}\right) + \frac{1}{2}K_B T \ln\left(\frac{N_{C2}}{N_{C2}'}\right) - K_B T \ln a_{BC} - \Delta G_{BC} \end{aligned} \quad (4.19)$$

因为 $\frac{N}{N'} = \frac{F}{F'}$ ，F 为对应元素束流，则等式可以表示为

$$\Delta\mu_{AC} = K_B T \ln\left(\frac{F_A}{F_A'}\right) + \frac{1}{2}K_B T \ln\left(\frac{F_{C2}}{F_{C2}'}\right) - K_B T \ln a_{AC} - \Delta G_{AC} \quad (4.20)$$

$$\Delta\mu_{BC} = K_B T \ln\left(\frac{F_B}{F_B'}\right) + \frac{1}{2}K_B T \ln\left(\frac{F_{C2}}{F_{C2}'}\right) - K_B T \ln a_{BC} - \Delta G_{BC} \quad (4.21)$$

因为 AC 和 BC 的形成过程是同时进行的，并形成稳定的三元化合物，所以：

$$\Delta\mu_{AC} = \Delta\mu_{BC} \quad (4.22)$$

将式 (4.20) 和 (4.21) 带入式 (4.22) 得：

$$[K_B T \ln(\frac{F_A}{F'_A}) - K_B T \ln(\frac{F_B}{F'_B})] - [K_B T \ln a_{AC} - K_B T \ln a_{BC}] = \Delta G_{AC} - \Delta G_{BC},$$

即:

$$\ln(\frac{F_A}{F'_A}) / (\frac{F_B}{F'_B}) - \ln(\frac{a_{AC}}{a_{BC}}) = \frac{\Delta G_{AC} - \Delta G_{BC}}{K_B T} \quad (4.23)$$

对于三元合金中二元合金的活度可以表示为^[61]:

$$a_{AC} = x \exp(1-x)^2 K / K_B T \quad (4.24)$$

$$a_{BC} = (1-x) \exp x^2 K / K_B T \quad (4.25)$$

K 为 AC 和 BC 形成三元合金 $AxB(1-x)C$ 的反应常数。

将式 (4.24) 和 (4.25) 带入式 (4.23) 得:

$$\ln(\frac{F_A}{F'_A}) / (\frac{F_B}{F'_B}) + \frac{(2x-1)K}{K_B T} - \ln \frac{x}{1-x} = \frac{\Delta G_{AC} - \Delta G_{BC}}{K_B T} \quad (4.26)$$

因为 F' 为平衡状态下的有效束流, 与其在合金的组分成正比, 因此 $F'_A = n_A x$,

$F'_B = n_B (1-x)$, n_i 为有效吸附因子参数, 设 n_i 为常数, 并令 $n = \frac{n_A}{n_B}$, 则:

$$\frac{F'_A}{F'_B} = n \frac{x}{1-x} \quad (4.27)$$

将式 (4.27) 代入式 (4.26) 得:

$$(2x-1)K + K_B T \ln(\frac{F_A}{F'_A}) / (\frac{F_B}{F'_B}) - K_B T \ln \frac{x}{1-x} = \Delta G_{AC} - \Delta G_{BC} \quad (4.28)$$

对于 $In_xGa_{(1-x)}P/GaAs$ 材料, 其晶格应变能,

$\Delta G = \alpha M'(\Delta a)^2$, 设变化是规则晶体的弹性应变, 取 α 形状因子为 1; 在其完全匹配时, $x \approx 0.485$, 可以看成 0.485moleInP 和 0.515moleGa 形成 $In_{0.485}Ga_{0.515}P$, 与 GaAs 晶格匹配, 他们晶格应变能差可以表示为:

$$\Delta G = \Delta G_{AC} - \Delta G_{BC} = M(x-0.485)^2 \quad (4.29)$$

将式 (4.29) 代入 (4.28) 得:

$$(2x-1)K + K_B T \left[\ln\left(\frac{F_A}{F_B}\right) \left(\frac{x-1}{nx}\right) \right] - K_B T \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = M(x-0.485)^2$$

$$\text{则: } K_B T \ln \left[\left(\frac{F_A}{F_B}\right) \frac{(x-1)^2}{nx^2} \right] = M(x-0.485)^2 - (2x-1)K$$

$$\text{即: } \frac{F_{In}}{F_{Ga}} = n \left(\frac{x^2}{(1-x)^2}\right) \exp[M(x-0.485)^2 - (2x-1)K] / K_B T \quad (4.30)$$

根据前人的研究结果^[70,71], 在一般的 InGaP 生长温度范围内 (700~1100°C) GaP 的蒸汽压在 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ torr 量级范围, InP 的蒸汽压在 $(1 \sim 10) \times 10^{-9}$ torr 量级范围。由于 MBE 生长是在高真空下 $(1 \sim 10) \times 10^{-7}$ torr, In、Ga 的束流在 10^{-8} 量级。因此, 可以忽略 GaP 的温度变化对粘附系数的影响, 但是, InP 在生长温度范围内, 其蒸汽压的量级与其束流和真空度很近, 因此必需考虑温度变化对 InP 的吸附与脱附过程影响。

一般物质的蒸汽压与温度关系, 可以描述为:

$$\ln P_v = A + \frac{B}{T}$$

因此, 对有效束流修正:

$$F'_{In} - P_v = F'_{In} - \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (4.31)$$

有效粘附因子参数 n 修正表示为:

$$n_T = n_0 - \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (4.32)$$

$$\text{则: } \frac{F_{In}}{F_{Ga}} = \left[n_0 - \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \right] \frac{x^2}{(1-x)^2} \exp[M(x-0.485)^2 - K(2x-1)] / K_B T \quad (4.33)$$

用 $F_{In/Ga}$ 表示 In、Ga 束流比, 即: $F_{In/Ga} = \frac{F_{In}}{F_{Ga}}$

$$\text{则: } F_{In/Ga} = \left[n_0 - \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \right] \frac{x^2}{(1-x)^2} \exp[M(x-0.485)^2 - K(2x-1)] / K_B T \quad (4.34)$$

4.5.3 理论结果的验证

根据实验结果，代入方程式 (4.34)，并求出参数 n_0 、A、B、M 和 K 值，并对其数值进行优化选择，得到的值分别为：

$$n_0=7、A=1.2、B=350、M=6\times 10^{-20} \text{ 和 } K=2.5\times 10^{-20}$$

代入式(4.34)，得到 InGaP/GaAs 生长的 In/Ga 束流比 F、生长温度与组分之间的数学联系式：

$$F=[7-\exp(1.2+\frac{350}{T})]\frac{x^2}{(1-x)^2}\exp[6\times 10^{-20}(x-0.485)^2-2.5\times 10^{-20}(2x-1)]/K_B T \quad (4.35)$$

根据式(4.35)，绘制出 MBE 生长 InGaP 的主要指标参数：In/Ga 束流比 F、生长温度 T 与 In 组分之间的关系图，见图 4.20，图 4.21 和图 4.22。他们显现出在 MBE 生长 InGaP/GaAs 材料的过程中，生长温度、In/Ga 束流比和组分之间的变化关系。从图 4.20~4.22 中的生长温度、In/Ga 束流比和组分之间的相互影响及其变化关系趋势是符合该材料内在的变化规律的。

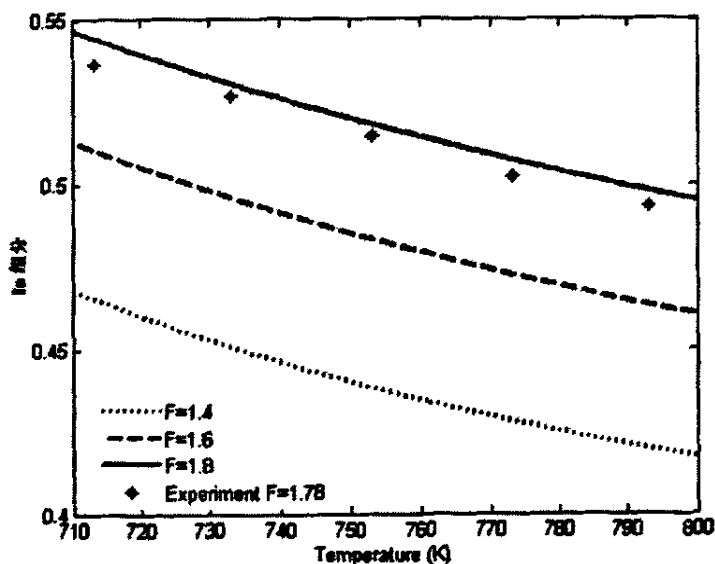


图 4.20 In 组份与生长温度之间变化关系等束流比曲线

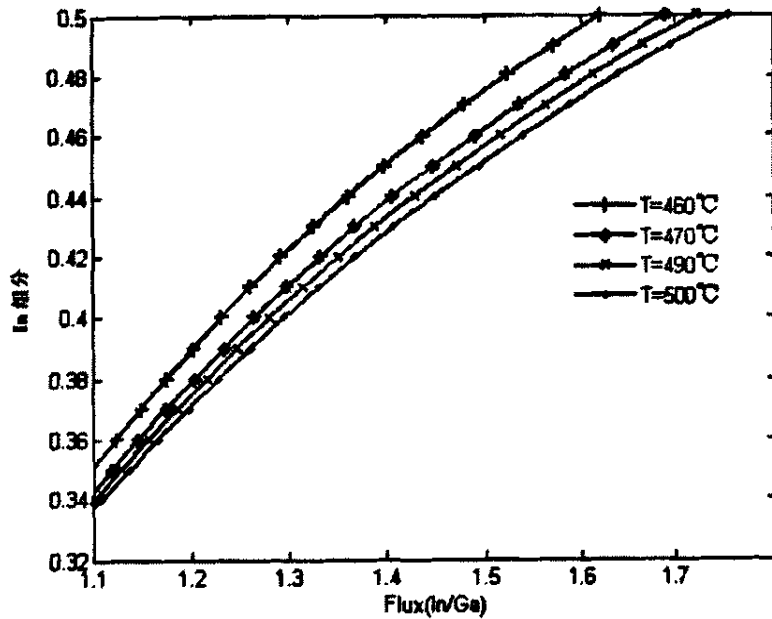


图 4.21 In/Ga 束流比和 In 组分之间变化关系等温度曲线

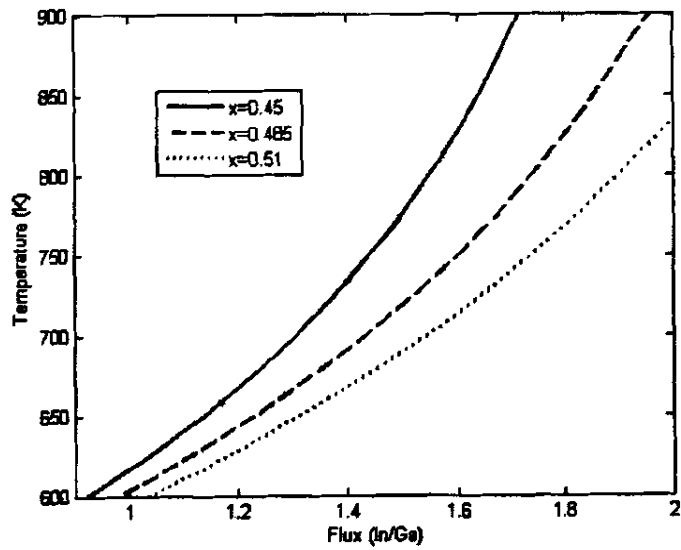


图 4.22 In/Ga 束流比和生长温度之间变化关系等组分曲线

同时将模型计算结果方程(4.35)的关系曲线, 和实验数据绘在同一图内, 进行比较, 见图 4.23 ($T=480^{\circ}\text{C}$ 时, In/Ga 束流比对 In 组分的影响) 和图 4.24 (在束流不变时 (1.78), 生长温度对 In 组分的影响)。其结果可以看出, 理论计算

与实验数据吻合很好。关于其变化趋势在本章第二节中给予了相关解释。

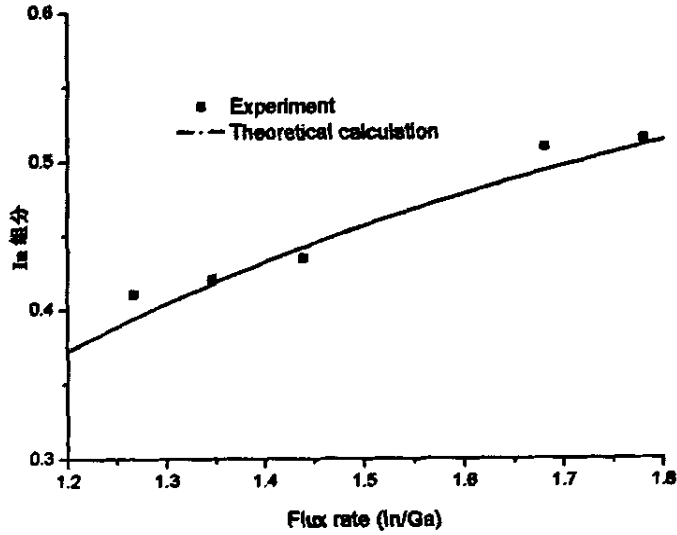


图 4.23 $F_{In/Ga}$ 对 In 组分 x 影响的理论计算与实验数据的比较

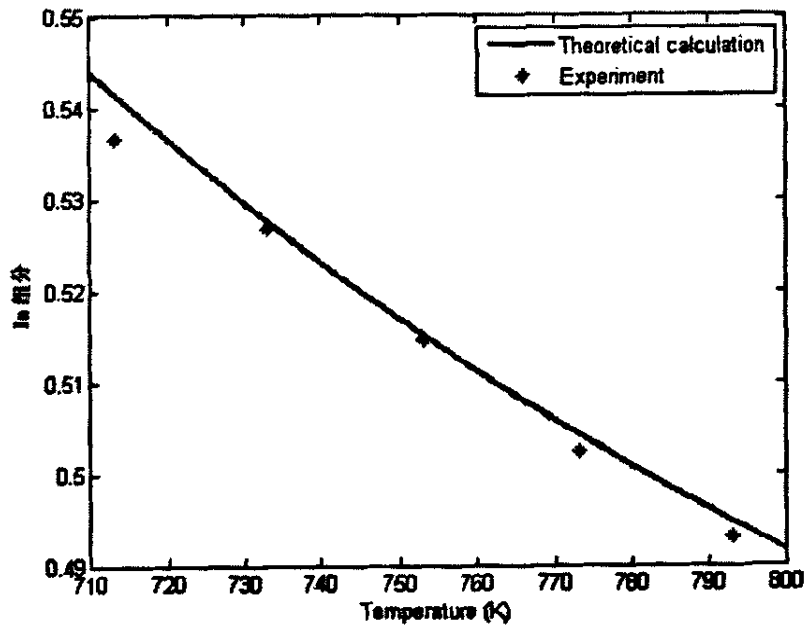


图 4.24 生长温度对 In 组分影响的理论计算与实验数据的比较

同时，利用该方程对 S. Hasenohrl 得结果^[72]进行了拟合，其 InGaP/GaAs 材

料生长条件为：采用金属有机气相外延设备，高的 V/III 比 (=250) 和高的生长温度 (640°C)。计算其结果适合方程为：

$$F = [4.75 - \exp(1.2 + \frac{150}{T})] \frac{x^2}{(1-x)^2} \exp[6 \times 10^{-20}(x-0.485)^2 - 3.6 \times 10^{-20}(2x-1)] / K_B T$$

根据计算结果，绘制曲线与其结果进行比较，得到很好的吻合。其适合方程与本实验室生长的适合方程比较，其参数差异为：粘附参数 n 从 7 降到 4.75，说明其材料生长时 In 的粘附率较高；反应常数 K 由 2.5 升高到 3.6，说明其生成物比例提高，与其粘附率提高是一致的。其主要原因是：由于其采用高的 P 束流，有利于 $\text{In} + \text{P} \rightarrow \text{InP}$ 生成。也证明了本方程的适用性。脱附相关参数 B 由 350 降到 150，这与该实验条件的 V/III 比为 250，是 MBE 生长的 10~20 倍，由于 P 的分压很高，抑制了 $\text{In} + \text{P} \rightarrow \text{InP}$ 反应的逆过程的进行，因此，其脱附率的相关参数会相应降低。

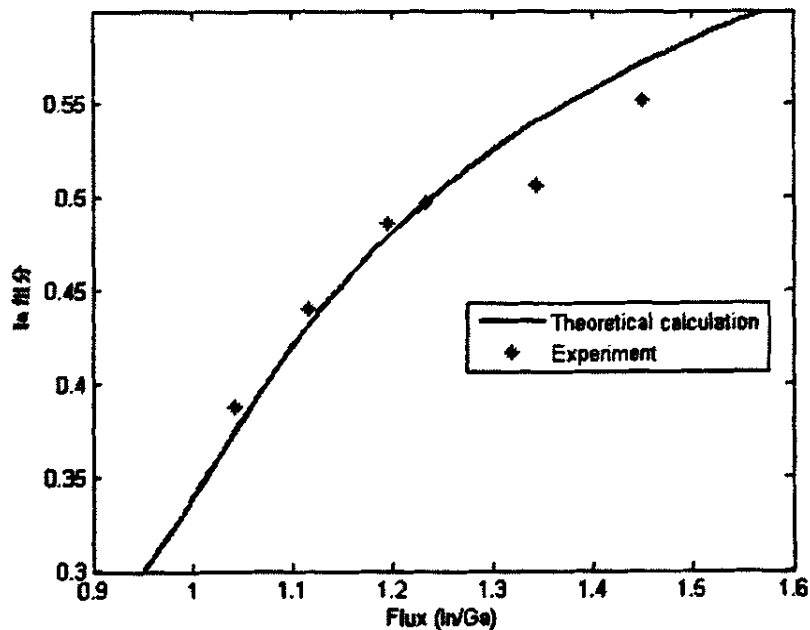


图 4.25 依据 S. Hasenohrl 的结果^[67]，生长温度为 640°C 时，In/Ga 束流比对 In 组分影响的关系的理论计算与其实验数据的比较

第六节 结论与讨论

本章主要介绍InGaP/GaAs外延材料的研究进展,以及生长工艺条件对InGaP异质外延材料的晶格匹配、表面粗糙、有序度程度的影响,围绕制备高质量的 $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}/\text{GaAs}$ 外延材料,系统研究InGaP与GaAs的匹配生长工艺技术与机理(即InGaP的组分控制),借助X射线双晶衍射、拉曼光谱、AFM等检测分析手段,研究GaAs基InGaP的生长模式与有序化问题,通过热力学和动力学分析,认识In、Ga的竞争性生长的吸附与脱附规律,实现InGaP的可控生长,实现了生长条件的优化以及高质量的InGaP/GaAs异质外延材料获得。

4.6.1 材料生长及性质的研究

1. 在其它生长工艺条件不变情况下,随着In/Ga束流比的增加,InGaP/GaAs异质外延In的组分不断增加,在In/Ga束流比从1.26:1增加到1.78:1的过程中, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 材料的In组分 x 由0.41增加到0.507,失配度由负失配变到正失配(零失配度下, $x=0.48493544$,一般取值为0.485),应变由张应力变为压应力。

2. InGaP/GaAs异质外延随着生长温度的增加,失配度由 2.3×10^{-3} 变化到 -8×10^{-4} , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的In的组分随生长温度的增加而降低,表面粗糙度受温度影响RMS由0.236nm增加到0.442nm。对上述实验结果进行了讨论分析。

3. InGaP/GaAs异质外延失配度与V/III比的增加变化很小,但对InGaP/GaAs外延材料的表面粗糙度有严重的影响。当V/III比由6:1增加到9:1时,表面形貌明显改善,RMS由0.304nm降低到0.234nm;V/III比继续变化,由为9:1增加到15:1时,表面形貌依然有所改善,但降幅低得多。

4. 分析讨论了InGaP/GaAs异质外延材料的拉曼光谱图,我们制备的InGaP合金显示出双模模式,即2个纵光学声子模和2个横光学声子模,即类GaP的 $\text{LO}_1(\sim 383\text{cm}^{-1})$ 模和类InP的 $\text{LO}_2(\sim 363\text{cm}^{-1})$ 模外,还有类InP的 $\text{TO}_2(\sim 328\text{cm}^{-1})$ 模,在拉曼频移 200cm^{-1} 处,我们没有观测到由无序激发的纵声学声子带(DALA)和折叠纵声子模(FLA)。

5. 系统研究了晶格失配、生长温度、In/Ga束流比等生长工艺条件对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 合金拉曼光谱的影响。利用InGaP/GaAs拉曼光谱的 LO_1 振动模式的拉曼频移以及归一化深度分析,讨论了InGaP/GaAs异质外延材料的组分、材料生长的均匀性以及有序度。 TO_1 和 LO_1 、 LO_2 模的相对频移与有序化产生的超晶格效应有关。

综上所述, 高质量 InGaP/GaAs 异质外延的获得, 必须对生长条件进行优化, 我们研究认为: 使用 SSMBE 的外延生长技术制备 InGaP/GaAs 异质外延, 存在一个最佳“材料生长窗口”: T_s 在 460—500°C 范围, V/III 比在 9—12 范围, 在这个材料生长区域里, 通过合理控制生长条件, 我们得到晶格匹配 6×10^{-4} 、表面粗糙度 RMS 小于 0.3nm、有序度较低的 InGaP/GaAs 异质外延, 为开展大功率无铝激光器的研究打下基础。

4.6.2 InGaP/GaAs 生长热力学研究

本 InGaP 生长热力学模型的建立, 首次将晶格应变能和 InP 的脱附对温度敏感的两个因素同时纳入热力学模型之中, 推导并计算出模型的具体表达式。该表达式所设置的参数具有明确的物理意义。

热力学模型计算结果反应了 MBE 生成 InGaP 过程中, 主要参数之间的相互影响关系, 并且与实验数据有很高的吻合度。并对前人所报道的结果进行拟合比较, 也获得了较高的吻合。

该模型所设置的参数具有明确的物理意义:

1. 相对粘附率参数 n 反映了在不同系统中, In、Ga 吸附性。
2. 参数 $\exp(A + \frac{B}{T})$ 反映了 InP 的脱附受温度变化影响状况, 脱附本身是受 In 的分压影响的, In 的分压越低, 脱附的过程越容易发生。因此, 参数 $\exp(A + \frac{B}{T})$ 受到 V/III 比的影响, 当 V/III 升高时, III 族元素的分压降低, 脱附反应减少, 参数 $\exp(A + \frac{B}{T})$ 也应降低。由于在特定的生长系统中, 合金生长形成过程中, V/III 变化范围是比较小的, 可以看成常数。同时本模型忽略了 GaP 束流变化对 $\exp(A + \frac{B}{T})$ 中常数项 $\exp A$ 项影响, 实际上, Ga 的束流是根据生长要求进行调整, 因此, 常数项 $\exp A$ 应该在标准值的基础上, 根据实际情况进行调整。
3. 在高真空和高温下, InGaP 的反应常数 K 和弹性模量 M 是较难测定的, 通过该热力学模型和 MBE 材料的生长数据, 可以计算其值; 在材料生长条件 (温度、真空度、反应介质或活性) 变化不大的情况下, K 和 M 可以看成常数。

本热力学模型的建立在假设 V/III 比足够, 但变化范围不大的情况下进行的;

对于不同的系统, V/III 的选择差异是很大的, 例如, MBE 系统生长 InGaP 一般选择在 1.3~1.8 范围, 金属有机化学气相沉积生长在 150~300 的范围。关于 V/III 对 InGaP 组分影响的研究, 已有很多报道^[73,74]; 在 V/III 较低的情况下, 合金成分对其变化是比较敏感的, 随 V/III 的增高, 合金生成速度增加, 其组分随之降低, 当 V/III 达到一定的值后, 反应处于饱和平衡状态, 此时 V/III 的变化对合金的组分基本没有影响。因此, 本热力学模型适用于 V/III 达到反应处于饱和平衡状态后, 预测生长温度、In/Ga 束流比和组分之间的相互影响关系, 结合器件对材料生长的内在要求(缺陷、界面质量和载流子浓度等), 进行有效工艺设计。

第五章 InGaAs/InP 材料生长的研究

第一节 InGaAs/InP 的材料结构与能带理论

III-V 化合物 InAs、GaAs 和 InP 都具有闪锌矿立方晶体结构，与金刚石型结构类似，所区别的是前者由两类不同的原子组成。图 5.1 为闪锌矿 (β -ZnS) 立方晶体结构示意图。

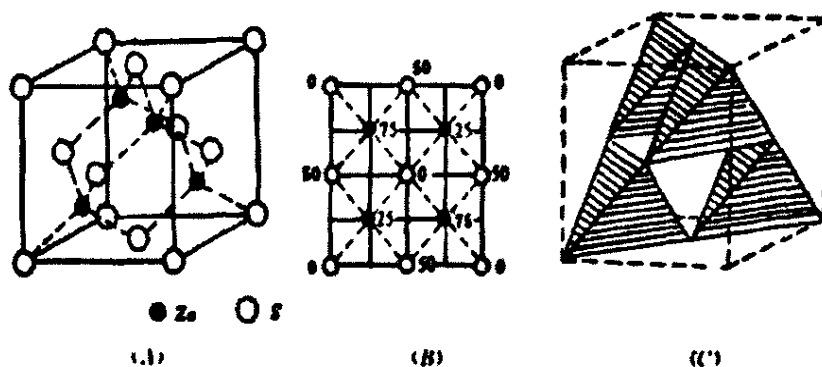


图 5.1 为闪锌矿 (β -ZnS) 立方晶体结构示意图

它是由两类原子各自组成的面心立方晶格，沿空间对角线彼此位移四分之一空间对角线长度套构而成，一个是 III 族原子，另一个是 V 族原子。

根据 Vegard 定律，对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 合金，有：

$$a(x) = xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{GaAs}} \quad (5.1)$$

其中， a 为晶格常数， $a_{\text{GaAs}} = 0.56536\text{nm}$ ， $a_{\text{InAs}} = 0.60590\text{nm}$ 。

InP 的晶格常数为 $a_{\text{InP}} = 0.5692\text{nm}$ ，当 $x=0.53$ 时， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 晶格常数和 InP 衬底的达到完全匹配^[1]，这时 InP 衬底上可生长出无应变的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 外延材料。

三元化合物 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 是一种 III-V 族二元系合金材料，其晶格常数随组分的变化近似为线性，从 GaAs 的 5.6533\AA 变化到 InAs 的 6.0583\AA ，其禁带宽度

E_g 随着组分 x 变化, 可在 0.35eV (InAs) -1.43eV(GaAs)范围内变化, 截止波长可在 0.87 μm (GaAs)-3.5 μm (InAs)范围内变化。直接带隙半导体 InP 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的能带如图 5.2、图 5.3 所示。

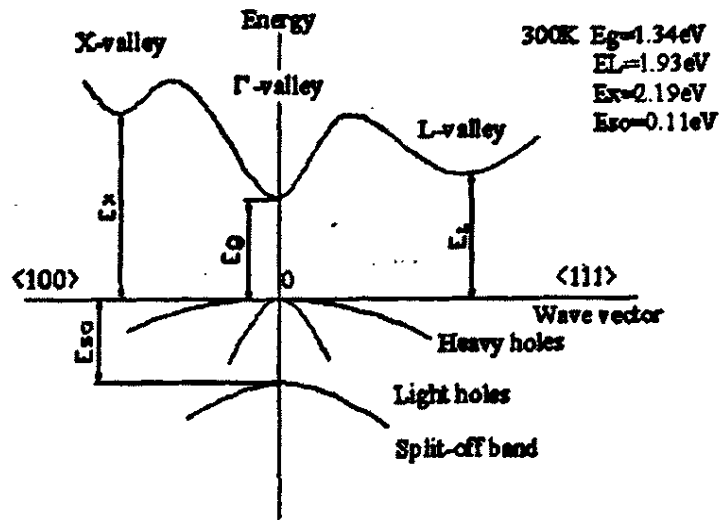


图 5.2 InP 能带结构

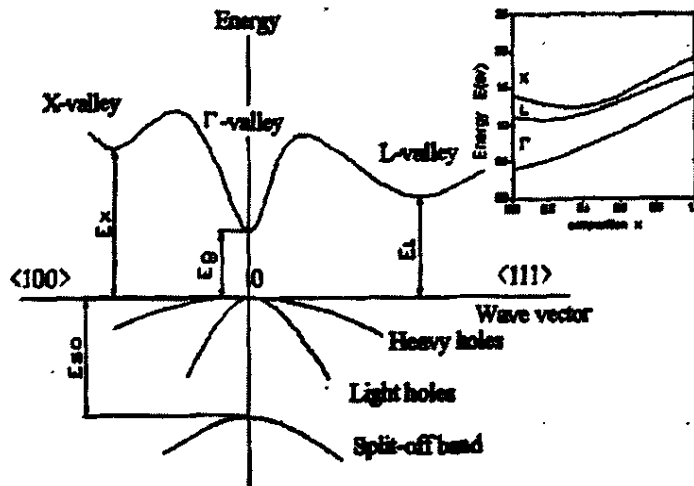


图 5.3 InP 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 能带结构

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 禁带宽度随三元合金 $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ 的组分变化可以表示为,

$$E_g = a + bx + cx(1-x) \quad (5.2)$$

式中 a 和 $a+b$ 分别是在 $x=0$ 和 $x=1$ 的时候的测量结果, 后一项依赖于参数 c 。对于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, 方程 (5.2) 可以写作 x 和 T 的函数,

$$E_g(x, T) = E_{g\text{InAs}}(T) + [E_{g\text{GaAs}}(T) - E_{g\text{InAs}}(T)]x + 0.475x(1-x) \quad (5.3)$$

禁带宽度和温度的关系可以用 Vegard 经验公式获得,

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (5.4)$$

其中 $E_g(0)$ 为绝对零度时的禁带宽度, β 是与德拜温度有关的特征温度, α

为材料的温度系数 $\frac{dE_g}{dT}$ 。

根据方程 (5.3) 得到

$$E_g(x, T) = E_{g\text{GaAs}} - \frac{\alpha_{\text{GaAs}} T^2}{T + \beta_{\text{GaAs}}} + (E_{g\text{InAs}} - \frac{\alpha_{\text{InAs}} T^2}{T + \beta_{\text{InAs}}})x - 0.475x(1-x) \quad (5.5)$$

式中, $E_{g\text{GaAs}}$ 、 $E_{g\text{InAs}}$ 分别是 GaAs 和 InAs 在 0K 时的禁带宽度, α_{GaAs} 、 β_{GaAs} 、 α_{InAs} 、 β_{InAs} 为通过测量给出的拟合参数。

$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 与 InP 的晶格完全匹配, 故而 InGaAs 可以和 InP 形成异质结构, 异质结构原理是利用两种材料的带隙差形成的导带、价带的阶跃形成电子、空穴在有源区的势垒的, 易于产生光增益。异质结构光电探测器的特点有: 存在特有窗口效应; 频率特性依赖于入射光在异质结两种材料中的相对吸收。入射光由禁带宽度较大的 InP 层入射, 可以顺利通过 InP 层并在 InGaAs 层中被吸收。这种结构特点也决定了 InGaAs/InP PIN 光电探测器的工作波长为 $0.90\mu\text{m} \sim 1.7\mu\text{m}$ ^[2]。

第二节 InGaAs/InP 材料生长的研究进展

光纤通信和互联网的高速发展, 使 $1 \sim 1.6\mu\text{m}$ 波段的探测器成为研究的热点, InGaAs/InP 材料因其具有很高的电子迁移率, 很高的响应速度, 其晶格可

以和 InP 完全匹配等特点,所以成为光纤通信探测器材料的首选。1980 年, K. Y. Cheng, A. Y. Cho 等人^[3]开展了 InGaAs/InP 匹配材料的 MBE 生长及性能研究,样品是使用 In/Ga 炉同轴配置的 MBE 生长的,通过调节 In 炉、Ga 炉的喷射束流和生长温度来获得 InGaAs/InP 匹配的材料,实验数据显示,生长温度对 In/Ga 分压比有很重要的影响。

1998 年, Y.Robach^[4]等人使用 STM (扫描透射显微镜)研究了 MBE 生长的有一定应力存在的 InGaAs 外延材料表面形貌(当 $x=0.18$ 时的压应力,或 $x=0.75$ 的拉应力),研究发现:在 InGaAs/InP 不匹配时,生长过程中会产生应力,最初生长模式是层状生长,当生长一定层厚后,表面出现 3D 岛状生长,随着生长层厚度的增加,应力在增加,最后表面能超过弹性能而出现 3D 岛状生长以减小应力。

2000 年, K. Radhakrishnan^[5]利用 Hall、HR-DXR 和 PL 检测技术,研究了 InGaAs/InP 生长过程中,间断生长技术对材料界面质量的影响,结果发现:在 InP 衬底上完成生长 buffer 层后,间断 70s 时,PL 谱获得了最小的线宽,以此生长的晶格匹配的 InGaAs/InP 超晶格多量子阱材料获得了较高电子迁移率。

2002 年, N.Chokshi^[6]等人使用 AFM 研究了 MBE 生长的 InGaAs 外延材料的表面形貌,并对表面出现的深坑形成的机理进行了研究,研究显示:表面形貌的变化与生长模式的改变有关,受生长条件的影响。通过改变生长条件,可以控制表面形貌。当生长的 InGaAs 外延层与 InP 衬底不匹配时,在外延层中将产生应力,当生长的厚度超过临界厚度时,将产生应力弛豫并在表面出现 3D 小丘生长,同时在小丘附近伴随有深坑。并发现当 As 过饱和时,会导致表面粗糙度升高。

2003 年, M. Gengdry 等人^[7],对 InGaAs/InP 生长模式进行了仔细的研究,研究发现:当应变量达到 2%时, InGaAs 生长开始从二维生长方式向三维方式生长转变;并建立了和讨论了二维生长方式向三维方式生长转变机制。

由于 InGaAs/InP 生长的应变应力对生长影响较大,材料匹配生长与控制比较困难,因此,在前人的研究报道中,许多研究成果集中在讨论生长模式和应力应变控制方面^{[8]-[32]},对 InGaAs/InP 材料生长的系统研究,尚未见到报道。

第三节 InGaAs/InP 材料生长实验

In_{0.53}Ga_{0.49}P/GaAs 外延材料研究, 主要是研究 InGaAs 与 InP 的匹配生长 (即 InGaP 的组分控制), 借助 DXR、AFM、PL 谱、拉曼光谱分析, 研究工艺参数 (生长温度、In/Ga 束流比、V/III 比和生长速度) 对材料性能 (组分、能带、载流子浓度和界面质量等), 以及 InP 基 InGaAs 的生长模式与有序化问题, 通过热力学和动力学分析, 认识 In、Ga 的竞争性生长的吸附与脱附规律, 实现 InGaAs 的可控生长, 以获得高质量的 InGaAs/InP 外延材料。由于本项研究开展较晚, 到本论文完稿之时, 仅开展了 V/III 比对组分及其表面质量影响的研究。

InGaAs/InP 生长实验研究采用 SC-InP (100) 衬底, 生长厚度为 130~160 nm, 样品生长使用 Riber Compact 21T 型 MBE 系统进行非故意掺杂生长。磷裂解炉的使用温度为 880℃, P₂ 使用的等效束流范围为 3.0~9.6×10⁻⁶ Torr, 并由针阀控制器自动控制; In 的等效束流范围为 4×10⁻⁷~6×10⁻⁷ Torr, Ga 的等效束流范围为 2.2×10⁻⁷~3.5×10⁻⁷ Torr。生长温度为 480℃; V/III 束流比为 7: 1, In/Ga 束流比为 1.6~2.6:1, 表面形貌使用原子力显微镜进行测量。

第四节 InGaAs/InP 匹配生长的研究与分析

在生长温度为 480℃、V/III 比为 7: 1 (此条件生长速度约 0.8μm/hr) 的条件下, 我们分析讨论了 In/Ga 束流比对组分影响, 实验结果见表 5.1 所示:

表 5.1 In/Ga 束流比对组分影响的实验结果

样品	In 组分 x	F _{In/Ga}	f=Δa/a	RMS(nm)
D1	0.54	2.05	0.06%	0.404
D2	0.52	1.96	-0.08%	1.37
D3	0.57	2.08	0.27%	2.91
D4	0.48	1.63	-0.39%	3.73
D5	0.60	2.56	0.49%	6.25

同时, 用第四章热力学模型结果的通用方程对此结果拟合, 得到 InGaAs/InP 生长的初步热力学方程为:

$$F = [5.35 - \exp(1 + \frac{200}{T})] \frac{x^2}{(1-x)^2} \exp[2 \times 10^{-20}(x-0.532)^2 - 2.45 \times 10^{-20}(2x-1)] / K_b T$$

并与实验数据 (*) 绘入图 5.4 中。

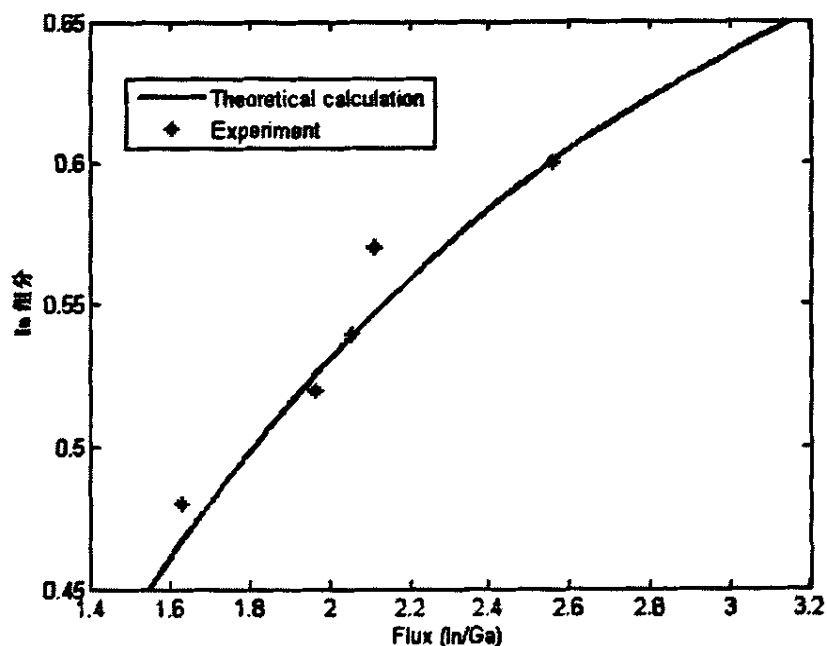


图 5.4 In/Ga 束流比对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 In 组分 x 的影响

从图 5.4 可以看出, 随着 In/Ga 束流比的增加, In 的组分不断增加, 在 In/Ga 束流比从 1.63: 1 增加到 2.56: 1 的过程中, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 材料的 In 组分 x 由 0.48 增加到 0.60, 失配度由负失配变到正失配 (零失配度下, $x \approx 0.532$), 应变由张应力变为压应力。根据前期工作, 我们认为本设备 In/Ga 比控制在 2.0 附近生长时, 容易获得匹配性好的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ 外延材料。由于失配度受生长温度、V/III 和生长速度等生长条件的共同影响, 同时这些条件又影响到器件所需的有序度和界面质量等参数的选择, 因此, In/Ga 束流比选择需要根据器件要求进行选择。

由于 In 在 InGaP/GaAs 生长过程中粘附率低于 Ga, 所以生长晶格匹配的 InGaAs/InP 材料, In 的束流要比理论值要高。利用本章热力学分析结果, 结合实验数据, 拟合出适合方程, 其曲线与实验数据有较高的吻合度, 但由于实验数据不够, 该模型方程还需在以后的工作中完善。

利用 AFM 分析，测量出样品的 RMS，将样品的失配度 f 和 RMS 数据绘制图 5.5，并将样品的表面形貌和起伏情况绘入图 5.6 和图 5.7 中。

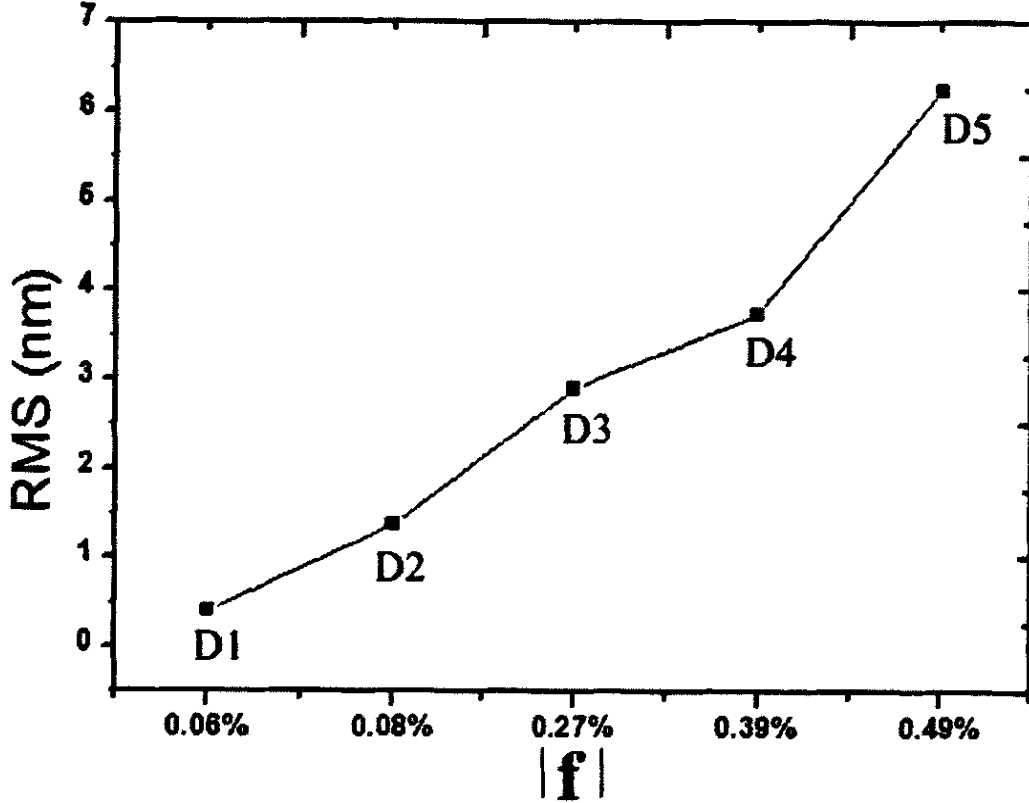


图 5.5 样品的 RMS 与失配度 $|f|$ 的关系

从图 5.5 可以看出，InGaAs 表面平均粗糙度对失配度非常敏感，随失配度 f 的增加而快速增加；结合图 5.6 和 5.7 比较分析可以看出：在失配度 $|f|=0.06\%$ 时（样品 A1），表面非常平滑，可以认为是二维生长模式；在失配度 $|f|=0.08\%$ 时（样品 A2），在平滑的生长面上，出现较为均匀分布尖峰（在 10nm 左右），可能是三维生长模式的开始；当 $|f|$ 较高时（样品 A4 和 A5），样品的起伏达到 30nm，并且有明显的层装分布，这说明此时 InGaAs 的生长不仅为三维生长模式，而且出现成分偏聚生长。

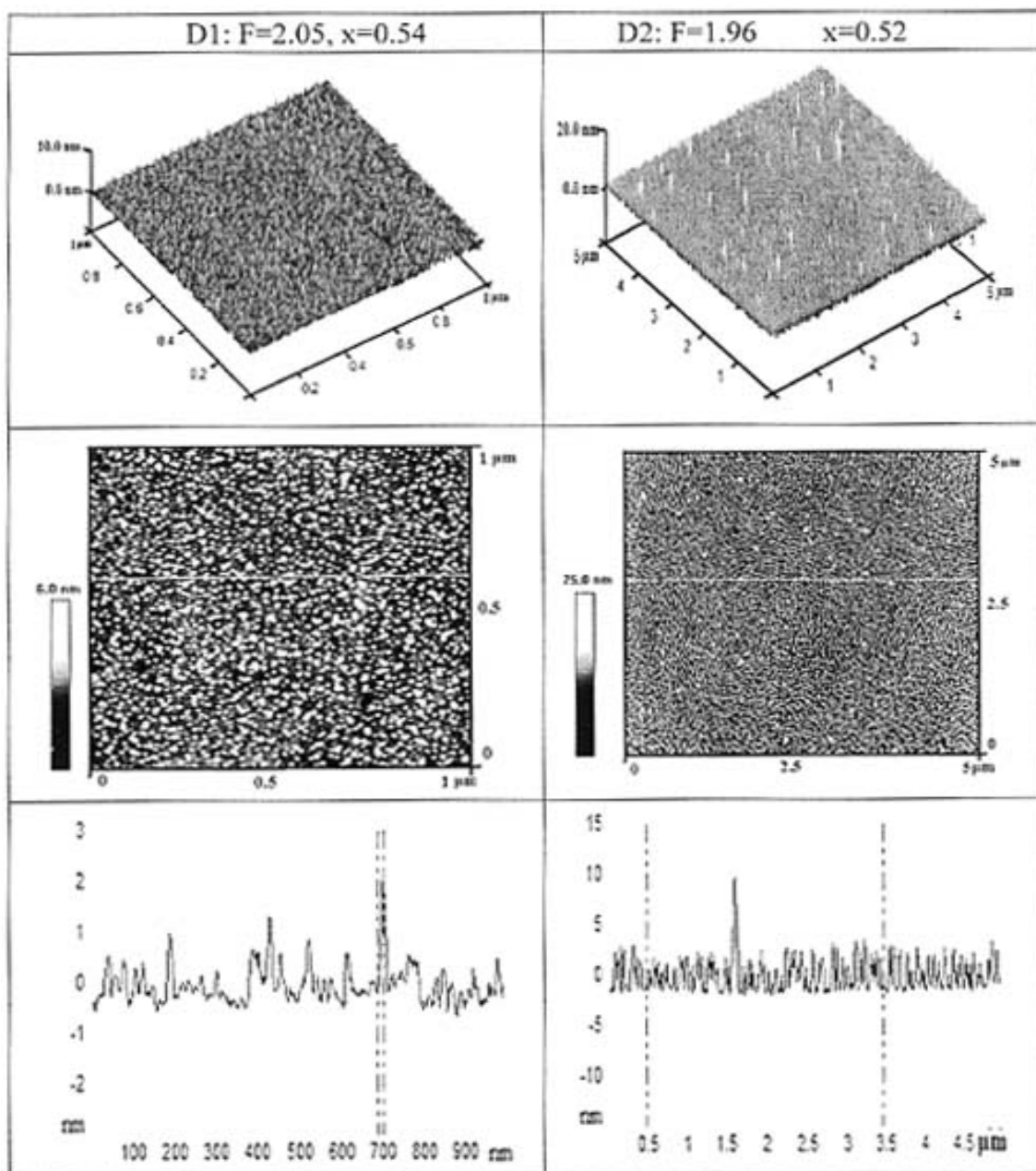


图 5.6 样品 A1 和 A2 的表面形貌和起伏情况

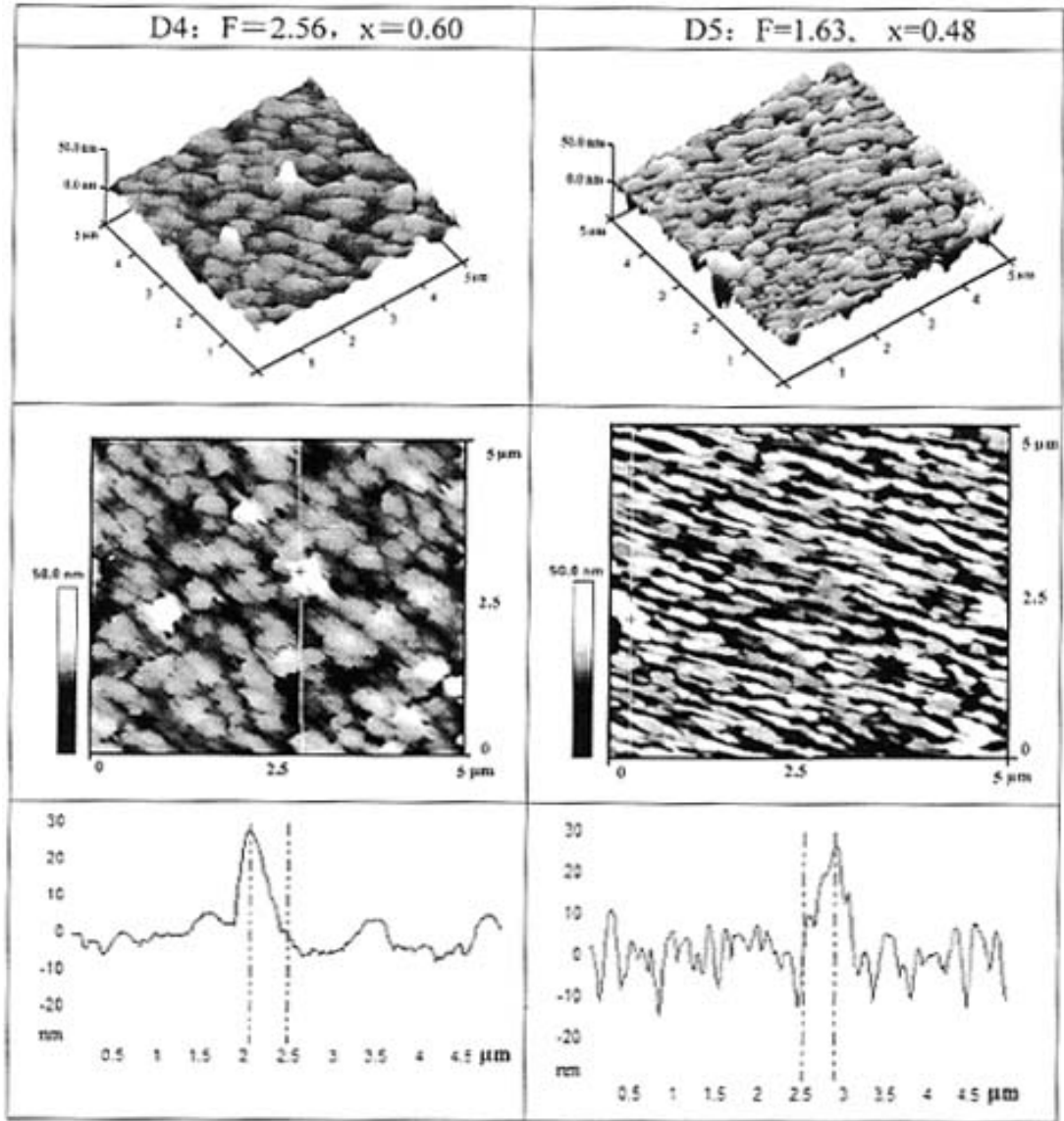


图 5.7 样品 A4 和 A5 的表面形貌和起伏情况

第五节 结论与讨论

在生长温度为 480℃、V/III 比为 7:1 (生长速度约 0.8 $\mu\text{m/hr}$) 的条件下, 开展了 In/Ga 束流比对组分影响的实验研究, 获得了晶格匹配度小于 6×10^{-4} 的高质量 InGaP/GaAs 外延材料, 通过实验数据的分析, 在 In/Ga 束流比为 2.0:1 附近, 可以实现良好晶格匹配和平滑界面的 InGaAs/InP 材料 SSMBE 生长。

本章小节

通过 DXR 和 AFM 分析结果的分析, 发现在失配度 $|e|=8\times 10^{-4}$ 时在平滑的生长面上, 出现较为均匀分布尖峰 (在 10nm 左右), InGaAs/InP 材料生长从层状生长模式向三维生长模式过渡; 当 $|e|$ 较高时, InGaAs 的生长不仅是三维生长模式, 而且出现成分偏聚生长。

利用本章热力学分析结果, 结合实验数据, 拟合出适合方程, 其曲线与实验数据有较高的吻合度, 但由于实验数据不够, 该模型方程还需在以后的工作中完善。

由于本项研究开展较晚, 到本论文完稿之时, 仅开展了 V/III 比对组分及其表面质量影响的研究。关于 InGaAs/InP 的 SSMBE 的外延生长的系统深入工作, 有待以后继续开展。

第六章 总结与展望

分子束外延技术把薄膜材料的厚度从微米量级推进到亚微米级以至单原子层尺度,使人们能够采用能带裁剪工程设计材料与器件结构。MBE 由于在材料化学组分和生长速率控制等方面的优势,非常适合于各种化合物半导体及其合金材料的同质和异质外延生长。InP 基和 GaAs 基含磷化合物半导体材料及其组成的三元、四元合金材料因其组元组份连续可调而覆盖电磁波谱的一些重要的波段,成为光电子领域的关键性的、不可替代的基础材料,在现代电子通信、光电通信系统中有及其广泛的应用。由于固体磷源 MBE 外延材料具有优异的性能和无环境污染等优点,该技术逐渐成为含磷 MBE 外延材料的主要方向。

本文以“含磷 III-V 族化合物半导体材料 MBE 生长及其特性研究”为研究方向,文献调研和探讨了磷化合物半导体激光器,探测器以及 HBT 的研究进展和发展动态;阐述了固体磷源分子束外延工作原理、生长机制以及材料表征技术;深入分析讨论了 MBE 生长工艺条件对 InP 同质外延材料的电学性能和表面形貌以及生长模式的影响;研究了 InGaP/GaAs 异质外延的晶格匹配生长,利用 Raman 光谱,分析了材料有序化的变化规律,建立了 InGaP/GaAs 生长动力学模型,从理论上预测了主要工艺参数对材料组份的影响;进行了 InGaAs/InP 匹配生长的研究,获得了具有良好晶格匹配 InGaAs/InP 材料。具体如下:

第一节 含磷化合物半导体器件的应用与发展

大功率无铝半导体激光器是含磷化合物半导体器件中最重要的应用领域。长期以来 AlGaAs/GaAs 材料一直是大功率半导体激光器的主要材料,实践和研究表明:由于 Al 易被氧化,生成高密度氧化物而形成深能级缺陷,引起性能退化,使器件的制备以及工作稳定性变得较为困难。含磷化合物半导体因材料中不再有铝,克服了含铝激光器的这一致命缺点,表现出光学灾变损伤阈值高、

腔面抗氧化能力强、电阻低、热传导性好、转换效率高等优点，是大功率半导体激光器发展的重要方向。在应变量子阱激光器领域中，由于含磷化合物半导体材料容易实现应力补偿，可以有效提高载流子的限制作用，使得器件性能对温度的依赖性减弱，因此具有更低的阈值电流密度和更好的高温特性。

InGaAs/InP 异质材料为直接带隙半导体，具有室温工作和高纯度的优点，在制备工艺上比 HgCdTe 更易于生长，InGaAs/InP 异质材料用于红外探测技术领域具有比 HgCdTe 更大的优势：高灵敏度、高探测率、小的暗电流、室温条件下工作，降低甚至取消了探测器对制冷器的依赖性，简化了辅助设备，拓宽了应用空间和领域。InGaAs/InP 光电探测器已广泛应用于在军事、民用领域，InGaAs 材料和器件具有很大的发展空间。

InP/InP、InGaP/GaAs 和 InGaAs/InP 材料是含磷化合物半导体材料器件结构中的基本组成部分；通过优化工艺参数，获得高质量的上述含磷化合物半导体材料，并通过进一步实验和理论研究，从物理机制上探寻含磷化合物半导体材料性质，为开展含磷化合物半导体激光器、探测器和 HBT 等器件的研制奠定基础。

第二节 全固源分子束外延技术及分析检测方法

MBE 的固体磷源的使用，是含磷材料生长的重要环节。固体磷源的安全使用与控制是 MBE 生长含磷材料的关键技术之一。

总所周知，由于白磷的蒸气分压高，白磷进入生长室后，会造成生长室的真空度下降，并且容易沉积在低温表面上，因此，保证裂解效率是磷源正常使用的关键环节。同时，MBE 的固体磷源的使用，必须有行之有效除去白磷的配置和相应的磷恢复系统和技术作为长期安全使用的保证。我们经过摸索，掌握了固体磷源的使用条件和工艺，实现了在一台简约型 MBE 设备上含磷和无磷化合物半导体的生长。

影响 MBE 生长化合物半导体器件的性能和可靠性的因素是多方面的，如各

层厚度、化合物组分、材料带隙、异质界面失配等材料结构参数以及杂质、缺陷、应力、位错、掺杂不均匀性等因素。通过各类表征方法的检测，对晶片质量和特性参数进行评估和分析，成为材料制备与研究过程中不可或缺的手段。我们详细介绍了 X 射线双晶衍射 (DXR)、原子力显微镜 (AFM)、霍尔效应测试 (HALL)、光致发光谱 (PL) 和拉曼散射谱 (Raman) 等分析测试原理。

通过 Ehrlich-Schwoebel (ES) 势的研究，分析了薄膜的表面形核与生长和亚单层形核规律，探讨了外延生长的模式。

第三节 SSMBE 生长 InP/InP 同质外延材料的研究

利用 SSMBE 生长技术，开展了 InP/InP 同质外延材料生长及其性质的研究，取得如下成果：

1. 通过对 SSMBE 生长的 InP 外延材料的电学性能和表面形貌的研究，发现 InP 电子迁移率主要由电子浓度和表面形貌共同决定，受生长温度和 V/III 束流比等生长参数影响影响。
2. 研究探讨了电子浓度和表面形貌对电子迁移率的影响物理机理，InP/InP 低温电子迁移率主要受离化杂质散射和界面粗糙度散射影响，电子浓度越高，受离化杂质散射影响越大，电子迁移率越低；表面越粗糙、形貌越差受界面粗糙度散射影响越大，电子迁移率越低。
3. 生长温度和 V/III 束流比对电子迁移率的影响主要体现在对电子浓度的影响，生长温度越低，V/III 束流比越低，电子浓度越低；反之，生长温度越高，V/III 束流比越高，电子浓度越高。
4. 生长温度和 V/III 束流比对表面形貌的影响体现在对生长模式的影响，生长温度过高或过低，V/III 束流比太低都会导致 InP 外延材料的 3D 生长；反之，生长温度合适，V/III 束流比较高易获得光滑的 2D 生长。通过对生长条件优化，我们得到一个优化的生长区域： T_s 在 364—390℃ 范围，V/III 比在 2.4—3.5 范围，在这个优化的生长区域里，才能得到表面形貌好，高电子迁移率

和低电子浓度的高质量 InP/InP 材料。

第四节 SSMBE 生长 InGaP/GaAs 和 InGaAs/InP 异质外延材料的研究

InGaP/GaAs 和 InGaAs/InP 异质外延材料生长, 由于其存在晶格常数差异和磷化物易挥发等特点, 如何获得晶格匹配的高质量异质外延材料是本章讨论研究重点, 主要成果如下:

6.4.1 InGaP/GaAs 材料生长的研究

- 1) 在其它生长工艺条件不变情况下, 随着In/Ga束流比的增加, InGaP/GaAs 异质外延In的组分不断增加, 在In/Ga束流比从1.26: 1增加到1.78: 1的过程中, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 材料的In组分x由0.41增加到0.507, 失配度由负失配变到正失配, 应变由张应力变为压应力。
- 2) InGaP/GaAs 异质外延随着生长温度的增加, 失配度由 1.6×10^{-3} 变化到 -1.9×10^{-3} , 样品 A4 ($T_s = 500^\circ\text{C}$) 失配度为 8.0×10^{-4} 获得与衬底较好的匹配, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 中的 In 组分随生长温度的增加而降低, 表面粗糙度受温度影响 RMS 由 0.236nm (480°C) 增加到 0.442nm (500°C)。
- 3) V/III 比增加对 InGaP/GaAs 异质外延失配度的影响很小, 但对外延材料的表面粗糙度影响很大。当 V/III 比由 6: 1 增加到 9: 1 时, 表面形貌明显改善, RMS 由 0.304nm 降低到 0.234nm; V/III 比继续变化, 由为 9: 1 增加到 12: 1 时, 表面形貌依然有所改善, 但降幅要低得多。
- 4) 通过上述生长温度、V/III 比和 In/Ga 束流比对晶格匹配度的影响研究, 得到了优化工艺参数区域, 在此区域内获得了良好晶格匹配的 InGaP/GaAs 外延材料。同时结合 AFM 测试结果、研究了生长条件对 SSMBE 生长 InGaP/GaAs 材料表面形貌的影响, 通过生长条件的优化可以有效控制表面形貌。

6.4.2 InGaP/GaAs 外延材料的 Raman 分析的研究

通过对InGaP/GaAs异质外延材料拉曼光谱图的研究,结果显示我们制备的InGaP外延材料具有双模模式,即2个纵光学声子模和2个横光学声子模,即类GaP的 $LO_1(\sim 383\text{cm}^{-1})$ 模和类InP的 $LO_2(\sim 363\text{cm}^{-1})$ 模外,还有类InP的 $TO_2(\sim 328\text{cm}^{-1})$ 模。

系统研究了晶格失配、生长温度、V/III束流比等生长工艺条件对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 外延材料拉曼谱的影响。结果显示晶格失配度增加, LO_1 模的拉曼频移也增加;生长温度降低或V/III增加InGaP/GaAs外延材料的有序度下降。

6.4.3 InGaP 生长热力学的研究

建立了InGaP热力学生长模型,将晶格应变能和InP的脱附对温度敏感的两个因素同时纳入热力学模型之中,该模型所设置的参数具有明确的物理意义,推导并计算出模型的具体表达式:

$$F = [7 - \exp(1.2 + \frac{350}{T})] \frac{x^2}{(1-x)^2} \exp[6 \times 10^{-20}(x-0.485)^2 - 2.5 \times 10^{-20}(2x-1)] / K_B T$$

该模型计算分析了InGaP生长过程中,各主要参数之间的相互影响关系,并且与实验数据有很高的吻合度。并对前人所报道的结果进行拟合比较,也获得了较高的吻合。

第五节 InGaAs/InP 材料生长的研究

在生长温度为 480°C 、V/III比为7:1和生长速度约 $0.8\mu\text{m/hr}$ 的条件下,开展了In/Ga束流比对组分影响的实验,获得了晶格匹配度达到 6×10^{-4} 的样品,通过实验数据的分析,在In/Ga束流比为2.0:1附近,可以实现样品良好晶格匹配和平滑界面的InGaAs/InP材料SSMBE生长。

通过DXR和AFM分析结果的比较分析,发现在失配度 $|\epsilon| = 8 \times 10^{-4}$ 时在平滑的生长面上,出现较为均匀分布尖峰(在10nm左右),InGaAs/InP材料生长

从层状生长模式向三维生长模式过渡；当 V/III 较高时，InGaAs 的生长不仅是三维生长模式，而且出现成分偏聚生长。

第六节 讨论与展望

- 1、由于本研究方向开展较晚，InGaAs/GaAs 和 InGaAs/InP 材料的研究处于开始阶段，特别是 InGaAs/InP 材料的研究仅开展了 V/III 比对组分及其表面质量影响的研究。这两类材料的研究是开展含磷化合物半导体材料与器件的基础，也是关键，需要进一步的系统深入的研究。
- 2、本热力学模型的建立在假设 V/III 比足够，但变化范围不大的情况下进行的；在 V/III 较低的情况下，合金成分对其变化是比较敏感的，在反应处于饱和平衡状态，此时 V/III 的变化对合金的组分基本没有影响。因此，本热力学模型适用于 V/III 达到反应处于饱和平衡状态后，预测生长温度、In/Ga 束流比和组分之间的相互影响关系，结合器件对材料生长的内在要求（缺陷、界面质量和载流子浓度等），进行有效工艺设计。
- 3、含磷化合物半导体材料具有很强的应用价值和发展空间，应加快国家所需的该类材料与器件的开发，形成学术与开发互相促进，快速发展。

参考文献

第一章

- [1] J. Behrend, J.F. Carlin, A.V. Sirbu, et al. InAsP/InGaAsP periodic gain structure for 1.5 μ m vertical cavity surface emitting laser applications. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 188: 295-299
- [2] Sara Pellegrini, Ryan E. Warburton, Lionel J. J. Tan, et al. Design and Performance of an InGaAs-InP Single-Photon Avalanche Diode Detector. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2006,42:397-403
- [3] Paul Greiling, Millimeterwave and digital applications of InP-based MBE grown HEMTs and HBTs, *Journal of Crystal Growth* 1997,175/176: 8-12
- [4] M. Pessa, M. Toivonen, P. Savolainen, et al. Growth of resonant cavity quantum well light emitting diodes and twojunction solar cells by solid source molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 2000,367: 260-266
- [5] J. E. Epler, H.Schweizerm, J.Pedersen, et al. Surface topography and step orientation during metalorganic vapor phase epitaxy of InP. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(12):1472-1474
- [6] L. S. Sidhu, S. Zukotynski, R. V. Kruzelecky, et al. Hydrogen incorporation into Si-doped InP deposited by gas-source molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(7) : 3378-3381
- [7] T.S.Rao, C.Lacelle and A.P.Roth, Growth of high purity InP by chemical beam epitaxy, *J. Vac. Sci.Technol.B*, 1993,11:840-842
- [8] A. Y. Cho, Recent developments in molecular beam epitaxy(MBE), *J. Vac. Technol.*1979, 16 : 275-284
- [9] A.Sandhu, M. Missous, Properties of High Quality InP Epilayers Grown by Solid Source MBE using Polycrystalline GaP ,*Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35(4A):2108-2109
- [10] B. X. yang, H. Hasegawa, Molecular Beam Epitaxy and Migration-Enhanced Epitaxial Growth of InP Using Polycrystalline InP as Phosphorus Source, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993,32:704-710
- [11] M. Rzeghi, I. Eliashevich, J. Diaz,et al., High power aluminium-free InGaAsP/GaAs pumping diode lasers,*Mater. Sci. & Eng. B*, 1995, 35:34-41
- [12] R. Hülsewede, J. Sebastian, H. Wenzel, et al.,Beam quality of high power 800 nm broad-area laser diodes with 1 and 2 μ m large optical cavity structures,*Optics Communications*, 2001,192(1-2):69-75
- [13] A. Moser and E. E. Latta. Arrhenius parameters for the rate process leading to catastrophic damage of AlGaAs-GaAs laser facets,*J. Appl. Phys.*, 1992, 71(10):4848-4853
- [14] A. Al-muhanna, R. J. Fu, et al., 730-nm-emitting Al-free active-region diode lasers with compressively strained InGaAsP quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(6) : 641-643

- [15] M. Pessa, J. Nappi, P. Savolainen, et al., State-of-the-art aluminum-free 980-nm laser diodes et al., *J. Lightwave Technol.*, 1996, 14(10):2356-2361
- [16] G. Erbert, G. Beister, R. Hülsewede, et al., High-Power Highly Reliable Al-Free 940-nm Diode Lasers, *IEEE JOURNAL ON SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, 2001, 7(2):143-148
- [17] J. K. Wade, L. J. Mawst, and D. Botez, 6.1 W continuous wave front-facet power from Al-free active-region ($\lambda = 805$ nm) diode lasers, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(1) : 4-6
- [18] A. Al-Muhanna, L. J. Mawst, and D. Botez, 14.3 W quasicontinuous wave front-facet power from broad-waveguide Al-free 970 nm diode lasers, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 71(9): 1142-1144
- [19] P. G. Piva, and S. Charbonneau, Ion implantation enhanced intermixing of Al-free 980 nm laser structures, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(1) : 67-69
- [20] S. O'Brien, H. Zhang and R.J. Lang, High power wide aperture AlGaAs-based lasers at 870nm, *Electron. Lett.*, 1998, 34:184-185
- [21] W. Pittroff, F. Bugge, G. Erbert, et al., Highly-reliable tensily strained 810nm QW laser diode operating at high temperatures, *Conf. Proc. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 11th Ann. Mtg.*, Orlando, FL, 1998, 1:278-279
- [22] A. Al-Muhanna, L. J. Mawst, D. Botez, et al., High power (>10W) continuous wave operation from 100mm-aperture 0.97mm emitting Al-free diode lasers, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(9):1182-1184
- [23] J. K. Wade, L.J. Mawst, D. Botez, et al., 8.8 W CW power from broad-waveguide Al-free active-region ($\lambda = 805$ nm) diode lasers, *Electron. Lett.* 1998, 34:1100-1101
- [24] A. Knauer, G. Erbert, H. Wenzel, et al., 7W CW power from tensile-strained GaAsP/AlGaAs ($\lambda = 735$ nm) QW diode lasers, *Electron. Lett.*, 1999, 35: 638-639
- [25] H. J. Yi, J. Diaz, L. J. Wang, et al., Optimized structure for InGaAsP/GaAs 808 nm high power lasers, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66 (24):3251-3253
- [26] J. Aarik, A. Ovtchinnikov, and H. Asonen. ALUMINIUM FREE GaInAsP/GaAs LASERS OF 808nm WAVELENGTH RANGE BY GAS SOURCE MBE. *Proc 8th Int. Conf. on InP and Related Materials*, Schabisch Gmiind, 1996, 176-179
- [27] P. Savolainen, M. Toivonen, H. Asonen, et al., High-Performance 980-nm Strained-Layer GaInAs-GaInAsP-GaInP Quantum-Well Lasers Grown by All Solid-Source Molecular-Beam Epitaxy, *IEEE Photonics Technology Letters*, 1996, 8(8):986-987
- [28] R.F. Nabiev, J. Aarik, H. Asonen, et al., Tensile-Strained Single Quantum Well 808 nm Lasers with Al-Free Active Regions and InGaAsP Cladding Layers Grown by Solid Source MBE, *International Semiconductor Laser Conference*, Japan, paper TuA1(1998)
- [29] E. Gotz, B. Gert, B. Frank, et al., Performance of 3W/100 μ m stripe diode lasers at 950 and 810nm. [c]. *SPIE*, 2001, 4287: 93-102
- [30] K. Marc, T.R. Franz, R. Joseph, et al., High-power high-brightness ridge-waveguide tapered diode lasers at 940nm. *SPIE*, 2002, 4648:75-81

- [31] F. Dittmar, B. Sumpf, G.Erbert, et al., Long-term reliability studies of high-power 808 nm tapered diode lasers with stable beam quality, *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, 22:374-379
- [32] 万春明, 薄报学, 曲轶等, 940 nm 高功率半导体激光器研究, *中国激光*, 2004, 31 (5): 535-537
- [33] T. Ijichi, M. Ohkubo, Matsumoto, et al., High power cw operation of Aluminum free InGaAs/GaAs/GaN_P strained layer single quantum well ridge waveguide lasers, in *Tech.Dig.IEEE 12th Int. semiconductor laser conf*, Davos, Switzerland, 1990, 44-45
- [34] M. Ohkubo, T. Ijichi, A. Iketani, et al., Aluminum free InGaAs/GaAs/ InGaAsP/ InGaP GRIN-SCH SL-SQW lasers at 0.98 μ m, *Eletron. Lett*, 1992, 28 :1149
- [35] M. Pessa, J. Nappi, G. Zhang, et al., Aluminum-free 980nm laser diode, *Materials science and Engineering*, 1993, B21: 211-216
- [36] S.L.Yellen, A.H.Shepard, C.M.Harding, et al., Dark-line-resistant, aluminum-free diode laser at 0.8 μ m, *IEEE Photon.Technol.Lett*, 1992, 4:1328-1330
- [37] H.Asonen, A.Ovtchinnilov, G.Zhang, et al., Aluminum-Free 980nm GaInAs/GaInAsP/GaN_P Pump Laser, *IEEE Journal Quantum electric*s, 1994, 30(2): 415-423
- [38] M. Ohkubo, T.Ijichi, A. Iketani, et al., 980nm Aluminum-Free InGaAs/InGaAsP/InGaP GRIN-SCH SL-QW Lasers, *IEEE Joural, Quantum Electronics*, 1994, 30: 408-414
- [39] G.Zhang, A.Ovtchinnikov, J.Nappi, et al., Optimization and characteristics of Al-free strained-layer InGaAs/GaInAsP/GaN_P SCH-QW lasers (λ approximately = 980 nm) grown by gas-source MBE, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1993, 29(6): 1943-1949
- [40] M. Toivonen, M. Jalonen, A. Salokatve, et al., All solid source molecular beam epitaxy growth of strained-layer InGaAs/GaInAsP/GaN_P quantum well lasers (λ = 980nm), *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(16):2332-2334
- [41] S. Gupta, A. Garcia, S. Srinivasan, et al., High average power density (0.2-0.65kW/cm²) diode laser stacks for 808nm, 915nm and 940nm, *Proc. 16th IEEE International Semiconductor Laser Conference*, Nara, Japan, 1998, 53
- [42] T. Fujimoto, Y. Yamada, Y. Yamada, et al., High-power, InGaAs/AlGaAs laser diodes with decoupled confinement heterostructure, *Proc. SPIE*, 1998, 3628: 38-45
- [43] H. Q. Hou, K. D. Choquette, K. M. Geib, et al., High-Performance 1.06 μ m Selectively Oxidized Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers with InGaAs-GaAsP Strain-Compensated Quantum Wells, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1997, 9, 1057-1059
- [44] F. Bugge, U. Zeimer, M. Sato, et al., MOVPE Growth of Highly Strained InGaAs GaAs Quantum Wells, *J. Cryst. Growth*, 1998, 183, 511-518
- [45] W.T.Tsang, F.K.Reinhart, and J.A.Ditzenberger, 1.3- μ m wavelength GaInAsP/ InP double heterostructure lasers grown by molecular beam epitaxy, *Appl Phys Lett*. 1982, 41 (11):1094-1096
- [46] P.Melman, B.Elman, C.J.agannath, et al., InGaAs/GaAs strained quantum wells with a 1.3 μ m band edge at room temperature, *Appl Phys Lett.*, 1989, 55(14) :1436-1438
- [47] P. Thiagarajan, A. A. Bernussi, H. Temkin, et al., Growth of 1.3 μ m InAsP/InGaAsP

- laser structures by gas source molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67 (25), 3676-3678
- [48] E. Yablonovitch and E.O.Kane, Reduction of lasing threshold current density by the lowering of valence band effective mass, *IEEE J. Lightwave Technol.*, 1986, 4: 504-506
- [49] M. Hopkinson, J. P. R. David, and P. A. Claxton. Growth of strained InAs/InP quantum wells by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 60(7):841-843
- [50] Seoung-Hwan Park, Weon-Guk Jeong, Byung-Doo Choe, Strain-compensated InGaAs/InGaAsP quantum well lasers lattice matched to GaAs, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66(2):201-203
- [51] T. Fukunaga, M. Wada, and T. Hayakawa, Reliable operation of strain-compensated 1.06 μm InGaAs/InGaAsP/GaAs single quantum well lasers, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69 (2):248-250
- [52] A. Knauer, G. Erbert, H. Wenzel, et al., 7W CW power from tensile-strained GaAsP/AlGaAs ($\lambda=735\text{nm}$) QW diode lasers, *Electron. Lett.*, 1999, 35:638-639
- [53] G. Erbert, F. Bugge, A. Knauer, et al., High-power tensile-strained GaAsP-AlGaAs quantum well lasers emitting between 715 nm and 790 nm, *IEEE. J. Select. Topics Quant. Electron.*, 1999, 5(3):780-784
- [54] 潘青, 半导体光电, 1999, 20:79-82
- [55] BinHe Wu, GuanQun Xia, ZhiHuai Li, et al., Sulphur passivation of the InGaAsSb /GaSb photodiodes, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(7):1303-1305
- [56] 李萍, InGaAs/InP光电探测器, 《红外》月刊, 2004, 10: 10-14
- [57] T.P.Lee, M.Papuchon, The $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ homojunction photodiode-A new avalanche photodetector in the near infrared between 1.0 and 1.6 μm , *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 33 (7) :640-642
- [58] C. A. Burrus, A. G. Dentai and T. P. Lee, Large-area back-illuminated InGaAs/InP photodiodes for use at 1 to 1.6 μm wavelength, *Optics Communications*, 1981, 38:124-126
- [59] K.Nishida, K.Taguchi, Y.Matsumoto, InGaAsP heterostructure avalanche photodiodes with high avalanche gain, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35(3):251-252
- [60] G.H.Olsen, H.Kressel. Vapor-grown 1-3 μm InGaAsP/InP avalanche photodiodes, *Electron. Lett.*, 1979, 15:141-142
- [61] M.J.Cohen, G.H.Olsen, Room temperature InGaAs camera for NIR imaging, *Proceedings of SPIE*, 1993, 1946:436-443
- [62] G. Ribordy, J. D. Gautier, H. Zbinden, et al., Performance of InGaAs/InP avalanche photodiodes as gated-mode photon counters, *Applied Optics* 1998, 37: 2272-2277
- [63] Ibrahim Kimukin, Necmi Biyikli, Bayram Butun, et al., InGaAs-Based High- Performance p-i-n Photodiodes, *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, 2002, 14:366-368
- [64] Chang-Da Tsai, Ching-Hung Fu, Yow-Jon Lin, et al., Study of InGaP /GaAs/ InGaP MSM photodetectors using indium-tin-oxide as transparent and antire-fection Schottky electrode, *Solid-State Electronics*, 1999, 43:665-670
- [65] B.L. Cardozo, L.A. Reichertz, J.W. Beeman, et al., Characterization of liquid phase epitaxial

- GaAs for blocked-impurity-band far-infrared detectors, *Infrared Physics & Technology* 2005, 46:400–407
- [66] K. Nishikata, H. Shimizu, K. Hiraiwa, et al., Low dark current AlGaInAs/InP waveguide photodiodes using hybrid MBE and MOCVD growth, *Journal of Crystal Growth*, 1997, 175/176: 990-993
- [67] Yonggang Zhang, Yi Gu, Cheng Zhu, et al., *Infrared Physics & Technology*, 2006, 47: 257-262
- [68] G.S.Solomon, J.A.Trezza and J.S.Harris Jr., Effects of monolayer coverage, flux ratio, and growth rate on the island density of InAs islands on GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66: 3161-3163
- [69] L.Goldstein, F.Glas, J.Y.Marzin, et al., Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices, *Appl.Phys.Lett.*, 1985, 47:1099-1101
- [70] S.Guha, A.Madhukar and K.C.Rajkumar, Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained In_xGa_{1-x}As on GaAs(100), *Appl.Phys.Lett.* 1985, 57:2110-2112
- [71] D.J.Eaglesham and M.Cerullo, Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100) *Phys.Rev.Lett.*, 1990, 64:1943-1946
- [72] X.Deng, M.Krishnamurthy, Self-Assembly of Quantum-Dot Molecules: Heterogeneous Nucleation of SiGe Islands on Si(100), *Phys.Rev.Lett.*, 1998, 81:1473
- [73] R. Nötzel, J. Temmyo, A. Kozen, et al., Self-organized growth of quantum-dot structures, *Solid-State Electronics*, 1996, 40(1-8):777-783
- [74] E.M.Stellini, K.Y.Cheng, P.J.Pearah, et al., AlGaInP multiple-quantum-wire lasers grown by gas source molecular beam epitaxy, *Appl.Phys. Lett.* 1993, 62: 458-460
- [75] A.Kurtenbach, K.Eberl and T.Shitara, Nanoscale InP islands embedded in InGaP, *Appl.Phys.Lett.*, 1994, 66:361-363
- [76] M.Zundel, P.Specht and K.Ebert, Structural and optical properties of vertically aligned InP quantum dots, *Appl.Phys.Lett.*, 1997, 71:2972-2974
- [77] R.Nötzel, J.Temmyo, Strong photoluminescence emission at room temperature of strained InGaAs quantum disks (200–30 nm diameter) self-organized on GaAs (311)B substrates, *Appl.Phys.Lett.*, 1994, 65:457-459
- [78] J. M. Gérard, J. B. Génin, J. Lefebvre, et al., Optical investigation of the self-organized growth of InAs/GaAs quantum boxes, *J.Crystal Growth*, 1995, 150:351-356
- [79] A.Ponchet, A.Corre, B.Lambert, et al., Relationship between self-organization and size of InAs islands on InP(001) grown by gas-source molecular beam epitaxy, *Appl.Phys.Lett.*, 1995, 67:1850-1852
- [80] V.M.Ustinov, E.R.Weber, S. Ruvimov, et al., Effect of matrix on InAs self-organized quantum dots on InP substrate, *Appl.Phys.Lett.*, 1998, 72:362-364
- [81] Richard Nötzel, Jiro Temmyo, Atsuo Kozen, et al., Self-organization of strained GaInAs microstructures on InP (311) substrates grown by metalorganic vapor-phase epitaxy, *Appl.*

- Phys. Lett.1995,66:2525-2527
- [82] A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, et al., Relationship between self-organization and size of InAs islands on InP(001) grown by gas-source molecular beam epitaxy, Appl.Phys.Lett.,1995,67:1850-1852
- [83] S. Fafard,Z.Wasilewski,J.McCaffrey,et al., InAs self-assembled quantum dots on InP by molecular beam epitaxy, Appl.Phys.Lett.,1996,68:991-993
- [84] S. Frechengues, V. Drouot, B. Lambert, et al., Direct correlation of structural and optical properties of InAs self-assembled dots deposited on InP(100), Appl.Phys.Lett.,1997, 71:2818-2820
- [85] N. Pan, J. Elliott, M. Knowles, et al., High reliability InGaP/GaAs HBT, IEEE Electron Device Letters,1998,19(4):115-117
- [86] Hong Wang, Geok Ing Ng, Haiqun Zheng,et al., Demonstration of Aluminum-free Metamorphic InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP Double Heterojunction Bipolar Transistors on GaAs Substrates, IEEE Electron Device Letter, 2000,21(9):379-381
- [87] C. R. Bolognesi, N.Matine, M. W. Dvorak, et al., Non-blocking collector InP/GaAs_{0.51}Sb_{0.49}/InP double heterojunction bipolar transistors with a staggered lineup base-collector junction, IEEE Electron Device Letters, 1999, 20:155-157

第二章

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Molecular beam epitaxy, Progress in Solid State Chemistry,1975, 10(3):157-191
- [2] H. M. Manasevit and W.I.Simpson,MOCVD(GaAs)-initial studies, J.Electrochem. Soc.1969,116:1725
- [3] H. Nelson, Epitaxy Growth From the Liquid State and it Application to the Fabrication of Tunnel and Laser Diode,RCA.Rev, 1963,24:603-615
- [4] M. Harrous, L. Chaput, A. Bendraoui,et al., Phosphine and arsine decomposition in CVD reactors for InP and InGaAs growth, Journal of Crystal Growth, 1988, 92: 423-431.
- [5] P.Tejedor,P.Smilauer,B.A.Joyce, Growth modes in homoepitaxy on vicinal GaAs(110) surfaces,Surface Science 1999,424:L0309~L313
- [6] J.P.Harison,Y.H.Lo,J.H.Abeles,et al., Heteroepitaxy of GaAs on InP by molecular-beam epitaxy, Journal of Vacuum Science and Technology B ,1989, 7:354-357
- [7] H.L. Störmer, R. Dingle, H. L. Störmer, et al., Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface, Solid State Communications, 1979,29(10): 705-709
- [8] Hiroyuki Okuyama, Takayuki Kawasumi, Akira Ishibashi,et al. Growth mechanism of II-VI compound semiconductors by molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth,1997, 175-176:587-592
- [9] A. Y. Ueta, E. Abramof, C. Boschetti,et al., IV-VI Compound heterostructures grown by molecular beam epitaxy, Microelectronics Journal,2002,33,:331-335

- [10] Y.Q. Wei, S.M. Wang, X.D. Wang, et al., Long-wavelength InGaAs/GaAs quantum-well lasers grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 2005, 278, :747-750
- [11] Ning Li, Fangming Guo, Honglou Zhen, et al., Detection wavelengths and photocurrents of very long wavelength quantum-well infrared photodetectors, *Infrared Physics & Technology*, 2005, 47: 29-36
- [12] Shu-Jenn Yu, Wei-Chou Hsu, Yeong-Jia Chen, et al., High power and high breakdown δ -doped $\text{In}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}/\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ metamorphic HEMT, *Solid-State Electronics*, 2006, 50, :291-296
- [13] Paul Greiling, Millimeterwave and digital applications of InP-based MBE grown HEMTs and HBTs, *Journal of Crystal Growth*, 1997, 175-176:8-12
- [14] S. Gianordoli, W. Schrenk, L. Hvozdar, et al., Improved Performance of GaAs -AlGaAs Superlattice Quantum Cascade Lasers Beyond $\lambda=13\mu\text{m}$, *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, VOL. 12, NO. 9
- [15] FIBER KPC250 型带阀磷裂解炉使用说明书
- [16] B Wakefield, L Eaves, K A Prior, et al., The 1.36 eV radiative transition in InP: its dependence on growth conditions in MBE and MOCVD material, *J.Phys.D: Appl. Phys.* 1984, 17:L133~L136
- [17] T Martin, C R Stainley, and A Illiadis, Identification of the major residual donor in unintentionally doped InP growth by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 1985, 46: 994~996
- [18] C. T. Foxon and B.A.Joyce, Interaction kinetics of As_2 and Ga on {100} GaAs surfaces, *Surf.Sci.* 1977, 64:293~304
- [19] C. T. Foxon and B. A. Joyce, Surface processes controlling the growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloy films by MBE, *Journal of Crystal Growth*, 1978, 44: 75~83
- [20] J. R. Arthur and J. J. Lepore, *J. Vac. Sci Technol.* 1969, 6:545
- [21] C. T. Foxon, B. A. Joyce and M.T.Norris, Composition effects in the growth of $\text{Ga}(\text{In})\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ alloys by MBE, *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49: 132-140
- [22] C.A.Chang, R.Ludeke, L.L.Chang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1977, 31:759~761
- [23] K. Woodbridge, J.P.Gowers and B.A.Joyce, Structural properties and composition control of $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ grown by MBE on VPE $\text{GaAs}_{0.63}\text{P}_{0.37}$ substrates, *Journal of Crystal Growth*, 1982, 60:21~28
- [24] S.F.Yoon, K.W.Mah, H.Q.Zheng, et al., Effects of substrate temperature on the properties of $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ grown by molecular-beam epitaxy using a valved phosphorus cracker cell, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 191(4) :613-620
- [25] Ehrlich G and Hudda F G, *J.Chem.Phys.* 1966, 44:1049-1043.
- [26] Schwoebel R L and Shipsey E J, *J. Appl. Phys.* 1966, 37:3682-3686
- [27] A.Krost, G.Bauer, and J.Woitok, Chap.6:in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Berlin:Springer, 1996

- [28] 王占国等, 研究生专业参考教程(第一卷), 中国科学院半导体研究所研究生部, 1995
- [29] C Ferrari, N Armani and N Verdi, Thin film composition determination by means of integrated intensity measurements, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, 38: A143–A146
- [30] 黄惠忠, 纳米材料分析, 化学工业出版社, 2003
- [31] Y. Wang, Y.N. Sheng, Weikun Ge, et al, Morphology of MBE grown InAs films studied by atomic force microscope, *Journal of Crystal Growth*, 1997, 175/176:1289-1293
- [32] Gan Fenga, Kunishige Oeb, Masahiro Yoshimoto, Temperature dependence of Bi behavior in MBE growth of InGaAs/InP, *Journal of Crystal Growth*, 2007, 301–302: 121–124
- [33] 宗祥福, 李川. 电子材料实验. 上海: 复旦大学出版社, 2004
- [34] E.H.Putley, *The Hall Effect*. London: Butterworth, 1960
- [35] Van der Pauw L J, A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, *Philips. Tech. Rev.*, 1958, 20(8):220~224
- [36] G. Attolini, P.Fallini, F.Germini, et al., RAMAN AND PHOTOLUMINE SCENCE MAPPING OF LATTICE MATCHED InGaP/GaAs HETEROSTRUCTURES, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 2002*, 692 : H2.11. 1-H2. 11. 16
- [37] G.R. Moriarty, M. Kildemo, J.T. Beechinor, et al., Optical and structural properties of InGaP heterostructures, *Thin Solid Films*, 2000, 364:244-248
- [38] 沈学础, 半导体光学性质, 北京: 科学出版社, 2001
- [39] 董逊, AlInGaN四元合金的生长及性质研究, 中国科学院半导体研究所, 2003
- [40] 王华馥, 吴自勤, 固体物理实验方法, 北京: 高等教育出版社: 1990.

第三章

- [1] A. Y. Cho, Recent developments in molecular beam epitaxy(MBE), *J. Vac. Technol.* 1979, 16 : 275-284
- [2] W.Walukiewicz, J.Lagowski, L.Jastrzebski, et al., Electron mobility and free-carrier absorption in InP; determination of the compensation ratio, *J.Appl.Phys.*, 1980, 51: 2659~2668
- [3] W.Tsang, R.C. Miller, F.Capasso, et al., High quality InP by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41:467~469
- [4] T.Martin, C R Stainley, and A Iliadis, Identification of the major residual donor in unintentionally doped InP growth by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, 46: 994~996
- [5] J.N.Baillargeon, A. Y. Cho and R.J.Fisher, Electrical characteristics of InP grown by molecular beam epitaxy using a valved phosphorus cracking cell, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1994, 12:1106~1109
- [6] P.A.Postigo, M.L.Dotor, P.Huertas, et al., Electrical and optical properties of undoped InP grown at low temperature by atomic layer molecular beam epitaxy, *J. Appl. Lett.*, 1995, 77:402~404
- [7] S.F.Yoon, H.Q.Zheng, Electrical, optical and surface morphology characteristics of InP

- grown using a valve phosphorus cracker cell in solid source molecular beam epitaxy, *Material Science and Engineering B*, 1998,55:187~194
- [8] Shu Yongchun, Yao Jianghong, Lin Yaowang, et al., MBE Growth of High Electron Mobility InP Epilayer, *CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS*, 2005,26:1185~1188
- [9] R. A. Hamm, S. N. G. Chu, R. Hull, et al., Kinetic Roughening in Molecular Beam Epitaxy of InP, *Brazilian Journal of Physics*, 1996,26:75~82
- [10] L. S. M. Soares, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonca, et al., Equilibrium shape and nucleation on InP (001) surfaces: effect of surface steps, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 191:44~50
- [11] H J Parry, M J Ashwin, J H Neave, et al., Surface morphology of InP thin films grown on InP (001) by solid source molecular beam epitaxy, *Semicond.Sci.Technol*, 2002,17:1209~1212
- [12] G. W. Barnes, E. S. Tok, J. H. Neave, et al., Phosphorus incorporation during InP (001) homoepitaxial growth by solid source molecular beam epitaxy, *surf Science* 2003, 531:L383~L387
- [13] V. R. Coluci, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonca, et al., Surface morphologies in GaAs homoepitaxy: Mound formation and evolution, *J. Phys. Rev. B*, 1998, 58 (4): 1947
- [14] P. Tejedor, P. Smilauer, C. Roberts, et al., Surface-morphology evolution during unstable homoepitaxial growth of GaAs (110), *J. Phys. Rev. B*, 1999, 59:2341
- [15] Mark F. Gyure, Jennifer J. Zinck, Christian Ratsch, et al., Unstable Growth on Rough Surfaces, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 1998,81:4931~4934
- [16] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* 1966,44 :1039.
- [17] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* 1966,37 : 3682.
- [18] K. H. Tan, S. F. Yoon, R. Zhang, et al., Surface morphology of heavily carbon - doped GaAs grown by solid source molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 2004, 263 :105~113
- [19] L. S. M. Soares, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonca, et al., Equilibrium shape and nucleation on InP(001) surfaces: effect of surface steps, *J. Cryst. Growth*, 1998, 191: 44~50

第四章

- [1] D. Biswas, N. Debbar, and P. Bhattacharya, Conduction- and valence-band offsets in GaAs/Ga_{0.51}In_{0.49}P single quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 1990,56: 833-835.
- [2] M. J. Hafich, J. H. Quigley, R. E. Owens, et al., High quality quantum wells of InGaP/GaAs grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54:2686-2688
- [3] J. M. Olsen, R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlary, et al., Ultralow recombination velocity at Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs heterointerfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 1989,55:1208-1210
- [4] M. A. Rao, E. J. Caine, H. Kroemer, et al., Determination of valence and conduction-band discontinuities at the (Ga,In) P/GaAs heterojunction by C-V profiling, *J. Appl. Phys.*, 1987,61:643~649
- [5] R. Ghin, J. P. R. David, M. Hopkinson, et al., Impact ionization coefficients in GaInP p-i-n

- diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1997,70:3567~3569
- [6] I. Eliashevich, J. Diaz, H. Yi, et al., Reliability of aluminum-free 808 nm high-power laser diodes with uncoated mirrors, *Appl. Phys. Lett.*, 1995,66(23):3087~3089
- [7] T. Oka, K. Quchi, K. Mochizuki, et al., High speed InGaP/GaAs HBTs with f_{max} of 159 GHz, *Solid-State Electronics*, 1997,41(10):1611-1614
- [8] Y. S. Lin, T. P. Sun, S. S. Lu, Ga_{0.51}In_{0.49}P/In_{0.15}Ga_{0.85}As/GaAs pseudomorphic doped-channel FET with high-current density and high-breakdown voltage, *IEEE Electron Lett.*, 1997, 18(4): 150-153
- [9] G. B. Stringfellow, Calculation of ternary phase diagrams of III-V systems, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1972,33(3):665-677
- [10] R. K. Willardson, A. C. Beer, *Semiconductor and Semimaterials*, Vol.31, Academic Press, New York, 1990
- [11] I. Danilov, L. L. Pataro, M. P. P. de Castro, et al., Electrical isolation and transparency in ion-irradiated p-InGaP/GaAs/InGaAs structures, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2000, 88(12): 7354~7356
- [12] Yi-Cheng Cheng, Kuochou Tai, Shu-Tsun Chou, et al., Ordering Reduction in In_{0.5}Ga_{0.5}P Grown by Solid Source Molecular Beam Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998,37:L200-L202
- [13] J.D.Song, J.M.Kim, Y.T.Lee, Growth of highly disordered InGaP on (100) GaAs by molecular beam epitaxy with GaP decomposition source, *Applied Physics A*, 2001,72: 625-627
- [14] H. Sakaki, L. L. Chang, R. Ludeke, et al., In_{1-x}Ga_xAs-GaSb_{1-y}As_y heterojunctions by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, 1977,31(3): 211-213
- [15] Shiraki Y., *J. Vacuum Science & Technology B*, 1985,3:725-729
- [16] Haase M. A., J. Qiu, J. M. Depuydt, and H. Cheng (1991), *Appl. Phys. Lett.*, 1991,59:1272-1274.
- [17] KiKuchi A., Kishino, and Y. Kaneko, *J. Appl. Phys.*, 1989, 66:4557-4560.
- [18] Panish M. B., *J. Electrochemistry Soc.*, 1980,127: 2729-2733
- [19] Bailargen J. N., A.Y. Cho, *J. Vacuum Science & Technology B*, 1995,13 (2):736-738.
- [20] Bailargen J. N., A.Y. Cho and R. J. Fisher, *J. Vacuum Science & Technology B*, 1995,13(1) :64-68.
- [21] Bailargen J. N., A.Y. Cho, R. J. Fisher, et al., *J. Vacuum Science & Technology B*, 1994,12: 1106-1109
- [22] Hoke W. E., D. G. Weir, P. J. Lemonias, et al., *J. Vacuum Science & Technology B*, 1995,13(2) :733-735
- [23] Johnson F. G., G. W. Wicks, R. E. Viturro, and R. LaForce, *J. Vacuum Science & Technology B* 11(3) (1993) 823-825.
- [24] G. R. Wicks, M. W. Konh, J. A. Varruano, et al., *Appl. Phys. Lett.* 59(3) (1991) 342.
- [25] EPI Application Note, April, 1993.
- [26] Y. C. Cheng and Kuochou Tai, *Proc. Natl. Sci. Coum. ROC(A)*, Vol. 22, No. 6, (1998)

- 805-810.
- [27] S. F. Yoon, K. W. Mah, H. Q. Zheng, et al., Effects of substrate temperature on the properties of $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ grown by molecular-beam epitaxy using a valved phosphorus cracker cell, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 191(4) 613-620
- [28] S. F. Yoon, K. W. Mah, H. Q. Zheng, et al., Observation of weak ordering effects and surface morphology study of InGaP grown by solid source molecular beam epitaxy, *Microelectronic Journal*, 2000, 31:15-31
- [29] Y. Q. Wang, Z. L. Wang, T. Brown, et al., *J. Electronic Materials*, Vol. 29, No. 12 (2000) 1372-1379.
- [30] A. Wilk, M. Zaknour, S. Godey, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 22(3) (2004) 1-6.
- [31] A. Gomyo, T. Suzuki, Kobayashi, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 50:673
- [32] L. C. Su, I. H. Ho, N. Kobayashi, et al., *J. Crystal Growth*, 1994, 145:140
- [33] L. C. Su, S. T. Pu, G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65:749
- [34] A. Krost, N. Esser, H. Selber, J. Christen, et al. *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1994, B12:2558
- [35] Y. Leng, C. C. Williams, L. C. Su, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66:1264
- [36] K. A. Bertness, S. R. Kurtz, D. J. Friedman, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65:898
- [37] S. H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 58:2684
- [38] Barnard, J. E. Femeira, L. G. Wei, et al., *Phys. Rev. B*, 1988, 38 :6338
- [39] D. S. Cao, E. H. Reihlen, G. S. Chen, et al., *J. Crystal growth*, 1991, 109:279
- [40] X. Z. Shang, L. W. Guo, S. D. Wu, et al., Optical properties of highly disordered InGaP by solid-source molecular beam epitaxy with a GaP decomposition source, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 262: 14-18
- [41] L. C. Su, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, 1994, 75:51135.
- [42] Y. Ohba, M. Ishikawa, H. Sugawara, et al., *J. Appl. Phys.*, 1986, 77: 374.
- [43] 《半导体超晶格物理》夏建白、朱邦芬著, 上海科技出版社 (1995) 160
- [44] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27:118
- [45] R. People, J. C. Bean, Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 1985, 47:322-324
- [46] O. Schuler, X. Wallart, F. Molloy, A gas-source MBE growth study of strained $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ layers on GaAs , *J. Cryst. Growth*, 1999, 201/202: 280-282
- [47] X. Z. Zhang, L. W. Guo, et al., *J. Crystal. Growth*, 262(2004), 14-18
- [48] G. R. Moriarty, M. Kildemo, et al., *Thin Solid Films*, 364(2000), 244-248
- [49] Attolini, S. Scardova, F. Germini, et al., *J. Jimenez. Material Science and Engineering B*, 91-92(2002)123-127.
- [50] S. F. Yoon, K. W. Mah, H. Q. Zheng, B. P. Gay, P. H. Zhang, *Microelectronics Journal* 31(2000)15-21
- [51] Hassine A, Sapriel, et al, *Phys Rev B*, 1996, 54(4):2728-2734
- [52] 董建荣, 刘祥林, 陆大成, 王占国等, *半导体学报*, 17(1996)88-92
- [53] 高玉琳, 吕毅军, 王晓光等, *发光学报*, 22(2001)107-110

- [54] T.Suzuki, A.Gomyo, S.Iijima, et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*27(1988)2098
- [55] M. Zachau and W.T. Masselink, Luminescence and Raman measurements of In_yGa_{1-y}P (0.3 < y < 0.5) grown by gas-source molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*1992, 60 (17):2098-2100
- [56] G.Attolini, S.Scardova, F.Germini, et al., *JJimenez.Material Science and Engineering B*, 91-92 (2002) 123-127
- [57] Y. Chang, K. Tai, S. T. Chou, et al., *Jpn.J. Appl. Phys. Part2* 37(1998), L200-L203
- [58] J. Marti'nez-Pastora, L. Gonza'lez, et al., Correlation between optical properties and barrier composition in In_xGa_{1-x}P/GaAs quantum wells, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 1998, 84(12):6832-6840
- [59] Dong J R , Wang Z G et al.*Appl.Phys.Lett*,1995,67(11):1573.
- [60] H. Seki and A. Koukitu. *J. Crystal Growth* 78 (1986), p. 342.
- [61] B.W. Liang and C.W. Tu. *J. Appl. Phys.* 74 (1993), p. 255.
- [62] H.Q. Hou, B.W. Liang, T.P. Chin, C.W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 292.
- [63] S.V.Ivanov, P.S.Kop'ev and N.N.Ledentsov. , *J.Crystal Growth* 104(1990), p. 345.
- [64] J. Cunningham., *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994), p. 2418.
- [65] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, et al., *J. Crystal Growth* 159 (1996), p. 16.
- [66] F. Turco and J. Massies. *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987), p. 1989.
- [67] A.Yu. Egorova, A. R. Kovsha, V. M. Ustinova, et al., *Journal of Crystal Growth*. Volume 188, Issues 1-4(1998)69-74.
- [68] Yangqiu Li, Akinori Koukitu, and Hisashi SeKi, *J Appl. Phys.*, Vol. 88, No.1, (2000) 571-575.
- [69] Y. Q. Wang, Z. L. Wang, T. Brown, et al., *J. Crystal Growth* 242 (2002) 5-14.
- [70] Ilegems M., M. B. Panish, and J. R. Arthur, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 157.
- [71] Panish, M. B. and J. R. Arthur, *J. Chem. Thermodyn.* 2, (1970) 299.
- [72] S. Hasenohrl, R. Kudela, J. Novak, et al., *Materials Science and Engineering B*88 (2002) 134-138.
- [73] W. Shi, D. H. Zhang, H. Q. Zheng, et al., Effects of arsenic beam equivalent pressure on InGaAsP grown by solid source molecular beam epitaxy with continuous white phosphorous production, *J. Crystal Growth* 197 (1999) 89-94.
- [74] X. Z. Wang, D. H. Zhang, H. Q. Zheng, et al., Effects of phosphorous beam equivalent pressure on GaInAsP/GaAs grown by solid source molecular beam epitaxy with a valve phosphorous cracker cell, *J. Crystal Growth* 210 (2000) 458-462.

第五章

- [1] J. Cui, Y. P. Zeng, B. Q. Wang, et al, *Journal of Crystal Growth*,2006, 293:291-293
- [2] 缪国庆, 殷景志, 金亿鑫等,非致冷, *人工晶体学报*,2005,34:1056-1058
- [3] K. Y. Cheng, A. Y. Cho, W. R. Wagner, et al, *J. Appl. Phys.*52 (1981) 1015-1019

-
- [4] Y. Robach, A. Solere, M. Gendry, et al. *J. Vac. Sci. Technol. Technol. B* 16 (1998) 1786-1789
- [5] K. Rodhakrishnan, T. H. Patrick, P. H. Zhang, et al., *Microelectronic Engineering*, 2000,51-52:433-440
- [6] N. Chokshi, M. Bouville, J. Mirecki Millunchick, *Journal of Crystal Growth*, 236 (2002) 563- 571.
- [7] M. Gendry and G. Hollinger, *J. Grystal Growth* 257 (2003) 51-59.
- [8] Xiaojie Chen, Anhuai Xu, Likun AI, et al., *J. Kerean Physical Society*, Vol. 46, (2005) S229-232
- [9] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, et al., *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), 2968.
- [10] N. P. Kobayashi, T.R. Ramachandran, P. Chen and A. Madhukar. *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), 3299.
- [11] S. Kohmoto, H. Nakamura, A. Ishikawa and K. Asakawa. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), 3488.
- [12] T. Ishikawa, S. Kohmoto, S. Nishikawa, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000), p. 2635.
- [13] D. Eaglesham and M. Cerullo. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), 1943.
- [14] C.W. Snyder, B.G. Orr and L.M. Sander. *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), 3032.
- [15] S. Guha, A. Madhukar and K.C. Rajkumar. *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990), 2110.
- [16] J. Tersoff and R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), 2782.
- [17] C. Duport, C. Priester, J. Villain, et al., *Morphological Organization in Epitaxial Growth and Removal*, World Scientific, Singapore, 1997, 73.
- [18] A. Ponchet, D. Lacombe, L. Durand, et al., *Appl. Phys. Lett.* 1998,72: 2984.
- [19] Q. Xie, A. Madhukar and N.P. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), 2542.
- [20] J. Tersoff, C. Teichert and M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), 1675.
- [21] M. Kasu, T. Makimoto and N. Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 1161.
- [22] J. Tersoff and F.K. Legoues. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), 3570.
- [23] M. Gendry, G. Grenet, Y. Robach, et al., *Phys. Rev. B* 56 (1997), 9271.
- [24] X. Wallart, C. Priester, and F. Mollot. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), 253.
- [25] Y. Chen and J. Washburn. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 4046.
- [26] K .M. Chen, D.E. Jesson, S. J. Pennycook, et al., *Phys. Rev. B* 56 (1997), R1700.
- [27] M. Phaner-Goutorbe, Y. Robach and L. Porte. *Recent Res. Dev. Crystal Growth Res.* 1 (1999), 275.
- [28] Y. Robach, M. Phaner, A. Solère, et al., *Appl. Phys. A* 66 (1998), S1031.
- [29] D. Kessler, C.W. Snyder and L. Sander. *Europhys. Lett.* 19 (1992), 33.
- [30] J. Massies and N. Grandjean. *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), 1411.
- [31] C. A. Mendoca, M. A. Cotta, E. A. Meneses, et al., *Phys. Rev. B* 57 (1998), 12501.
- [32] R. Leon, T. J. Senden, Y. Kim and A. Clarck. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 4942.

致 谢

本论文是在导师王占国院士、副导师舒永春、姚江宏教授、孙甲明教授的热情关怀和悉心指导下完成的。导师渊博的学识、活跃的物理思维、严谨的治学态度和高尚的品德使我受益匪浅。论文的完成凝聚着导师的心血，谨向他们表示我衷心的感谢和最诚挚的敬意。

十分感谢 MBE 组林耀望、邢晓东等老师对我毫无保留的指导、帮助和支持。从实验的设计、结果的分析到论文的撰写无不凝聚他们的辛勤劳动，我所取得的一切成果都与他们的帮助和支持使密不可分的。

感谢中国科学院半导体研究所徐波、陈涌海、王玉田、王万年、曲胜春、叶小玲和南开大学物理学院许京军、张存洲、张新政、曹亚安、吴强、高峰、楼慈波等老师对我的帮助和指导。感谢国家纳米技术产业化基地牟诗诚、魏玉顺、王雅丽等研究工作人员以及应用物理学院光谱实验室许家林等同学在样品的分析检测方面给予的支持和帮助。他们的支持帮助使得作者的实验和研究工作得以顺利进行。

感谢量子材料与器件实验室的张冠杰、舒强、刘如彬、柏天国、李丹、陈琳、王影、张雁、曹雪、王佳、等同学对我学习和生活方面的帮助。

感谢我的父亲、母亲，哥哥，姐姐，姐夫及弟妹，多年来他们对我的学习和生活给予无微不至的关怀，使我能顺利地完成学业。

感谢我的爱人申杰新和我的儿子陪伴我完成论文。

在此向所有鼓励、支持和帮助过本论文工作的老师和同学表示衷心感谢！

皮彪

2007年4月 于南开大学

个人简历

皮彪，男，1967年生，黑龙江省鹤岗人。

- 1) 1989年，毕业于西安理工大学精密仪器专业获得工学学士学位。
- 2) 1996-1999年，在西安理工大学攻读检测技术及仪器专业获得硕士学位。
- 3) 2004-2007年，在南开大学物理学院攻读博士学位，专业为凝聚态物理。

攻读博士期间发表论文情况

- 1、**Biao Pi, Yongchun Shu, Yaowang Lin, Jiaming Sun, Shengchun Qu, Jianghong Yao, Xiaodong Xing, Bo Xu, Qiang Shu, Zhanguo Wang, Jingjun Xu,** Morphological and electrical properties of InP grown by solid source molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth (SCI)*, 299 (2007) 243-247.
- 2、**PI Biao, SUN Jia-ming, LIN Yao-wang, YAO Jiang-hong, XING Xiao-dong, CAI Ying, SHU Qiang, JIA Guo-zhi, LIU Ru-bin, LI Dan, WANG Zhan-guo,** Unstable growth in InP homoepitaxy: Mound formation, *人工晶体学报(EI)* (2007年4月发表)
- 3、**Biao Pi, Yongchun Shu, Yaowang Lin, Jiaming Sun, Jianghong Yao, Xiaodong Xing, Bo Xu, Shengchun Qu, Qiang Shu, Guanjie Zhang, Zhanguo Wang,** Growth mode transition InP epilayers by solid source molecular beam epitaxy, *半导体学报(EI)*(已接受)
- 4、**SHU Yong-chun, PI Biao, LIN Yao-Wang, XING Xiao-dong, YAO Jiang-hong, WANG Zhan-guo, XU Jing-jun,** High electron mobility of modulation doped GaAs after growing InP by solid source molecular beam epitaxy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (SCI)*, Vol.15(2), 332-335(2005)
- 5、**张冠杰, 舒永春, 皮彪, 姚江宏, 林耀望, 舒强, 刘如彬, 王占国, 许京军,** AlAs/GaAs 分布布拉格反射镜 (DBR) 的反射谱拟合与优化生长, *人工晶体学报(EI)*, Vol.34(6), 977-981 (2005)

- 6、Zhang Guanjie, Shu Yongchun, Pi Biao, Xing Xiaodong, Lin Yaowang, Yao Jiangong, Wang Zhanguo and Xu Jingjun, Compatibility study on growing high quality modulation doped GaAs and InP/InP epilayers by solid source molecular beam epitaxy, 人工晶体学报(EI), Vol.34 (3), 395-398 (2005)
- 7、舒永春,姚江宏,林耀望,邢小东,皮彪,徐波,王占国,许京军,高电子迁移率 MBE Growth of High Electron Mobility InP Epilayers,半导体学报(EI), Vol.26 No.8 P.1485-1488(2005)
- 8、舒强,舒永春,张冠杰,刘如彬,姚江宏,皮彪,邢晓东,林耀望,王占国,许京军,调制掺杂 GaAs/AlGaAs 2DEG 材料持久光电导及子带电子特性研究,物理学报(SCI), Vol.55(3), 368-372 (2006)
- 9、Shu Qiang, Shu Yongchun, Zhang Guanjie, Liu Rubing, Pi Biao, Xu Jingjun, Chen Yonghai, Lin Yaowang, Wang Zhanguo, Effect of Small-angle scattering on the integer quantum Hall plateau, Chin. Phys. Lett.(SCI), Vol.23(2), 436-438 (2006)