

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ 应变层量子阱结构的 流体静压光荧光研究

王莉君 侯宏启 周均铭 唐汝明

鲁志东 王彦云 黄 绮

中国科学院物理研究所

1988年5月18日收到

本文报道了对分子束外延(MBE)生长的 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As-GaAs}$ 应变层量子阱结构在 77K 下的压力光荧光(PL)研究的结果。流体静压力从 0 到 50 kbar, 给出了 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As-GaAs}$ 应变层量子阱的 Γ 谷压力系数, 实验观察到了量子阱中能级与势垒 GaAs 中 X 谷的能级交叉。通过对其压力行为的分析, 给出了 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As-GaAs}$ 异质结的导带与价带跃变比: $Q_c = \Delta E_c : \Delta E_v = 0.68 : 0.32$ 。对 $(\text{InGa})\text{As-GaAs}$ 应变量子阱常压下的理论分析与实验符合很好。本文也对 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As-GaAs}$ 量子阱进行了讨论。

一、引 言

对于半导体异质结的研究, 早期的工作集中于晶格匹配的系统 (如 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$), 但满足这一要求的异质半导体

材料很少 (见图 1), 这就限制了一些器件的应用。随着 MBE 等工艺的发展, 人们开始探索晶格失配的异质材料系统^[1-3]。当生长层很薄 (不超过临界层厚度^[4]) 时, 失配靠两种材料晶格的应变来调节, 而不产生位错。改变三元 (或更多元) 化合物的组分可以实现晶格常数和带隙的独立调节^[5]。目前已可得到失配高达 7% 的高质量应变异质结材料^[6], 这为半导体超晶格和量子阱的物性研究和器件应用开辟了更为广阔的领域。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ 即为其中较典型的一个体系。有很多人对其做了光荧光研

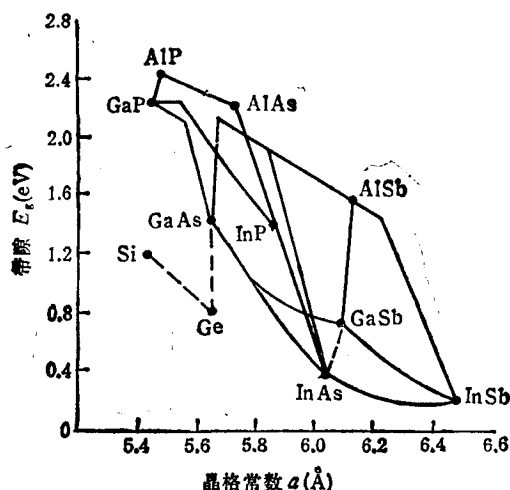


图1 IV 族和 III-V 族化合物半导体的晶格常数和带隙
连接两种化合物点的曲线是相应的三元合金的内插情况

究^[6-9]。半导体量子阱和超晶格在高压下的光谱研究也是最近较为活跃的课题^[10,11]。

二、实 验

实验用样品是由国产带有计算机控制的 MBE III 型设备生长的。在掺 Cr 的半绝缘(001) GaAs 衬底上生长 $0.7\mu\text{m}$ 厚的 GaAs 缓冲层,生长速度为 $1\mu\text{m/h}$,衬底温度为 580°C 。然后 GaAs 的生长速率降为 3200Å/h ,生长了两个 (AlGa)As-GaAs 量子阱,(AlGa)As 的限制层厚取 150Å 以避免阱间耦合。在衬底温度较高时(超过 540°C),In 原子的粘着系数较低,所以把衬底温度降到 530°C ,生长两个 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}-\text{GaAs}$ 量子阱,GaAs 限制层和最后的保护层厚分别为 150Å 和 500Å 。生长速度由反射高能电子衍射(RHEED)强度振荡精确测定,从而可以很准确地定出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ 的 In, Al 组分 $x = 0.25$, $y = 0.3$ 及各层厚度。

样品的 GaAs 衬底被磨薄至 $60\mu\text{m}$ 后,切成线度不超过 0.2mm 的小方片,连同红宝石微粒一起放入金刚石对顶砧装置的压力室中。 $4:1$ 的无水甲醇和乙醇的混合液作为压力介质流体,在 77K 时,该介质为玻璃态,仍有很好的各向同性。用红宝石的 R_1-R_2 荧光来标定压力。高压装置浸在液氮中,在整个实验过程中温度很稳定。

以 Ar^+ 激光器的 5145Å 线为激发光,激发功率为 100mW ,样品荧光通过一套显微聚焦装置,由 Spex 1403 光谱仪接收处理。光电倍增管 RCA C31034A 在此光谱范围内有较平坦的响应。

三、实验结果与讨论

1. 应变层量子阱的常压光荧光

晶格失配 ($\Delta a/a_0$) 定义为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (a) 和 GaAs (a_0) 无应变状态下的晶格常数之差除以 a_0 。当失配不很大且生长层不超过临界厚度时,晶格失配完全由 InGaAs 层的四方晶变来调节(因为是 GaAs 衬底,可认为 GaAs 层不发生应变),而不产生位错,如图 2(a) 所示。 InGaAs 层应变

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} = \frac{\Delta a}{a_0} \quad (1)$$

而 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的晶格常数符合 Vegard 定律。当组分 x 不很大时可近似认为 $\Delta a/a_0$ 为平行于 $[100]$ 和 $[010]$ 的双轴应变。

对于 GaAs 等闪锌矿材料,在波矢 $k = 0$ 处价带包含一个四重态 $P_{3/2}$ (用球坐标表示为 $J = 3/2, m_j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$) 及一个二重态 $P_{1/2}$ ($J = 1/2, m_j = \pm \frac{1}{2}$), 如图 2(b) 所示。存在应变时,考虑轨道和应变在 $k = 0$ 处的哈密顿量^[12]为

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{val}} = & -a(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - 3b \left[\left(L_x^2 - \frac{1}{3} L^2 \right) \varepsilon_{xx} + \text{c.p.} \right] \\ & - \frac{6d}{\sqrt{3}} [(L_x L_y + L_y L_x) \varepsilon_{xy} + \text{c.p.}] \end{aligned} \quad (2)$$

其中 e_{ij} 为应变张量的分量, L 为角动量算符, c.p. 表示对指标 x, y, z 的循环置换, 参数 a 表示静水压强形变势, b, d 分别为与四方和六角对称性应变成正比的剪切形变势。

对于这种材料, 弹性模量张量 $[C]$ 是对称的, 当存在平行于 $[100], [010]$ 的双轴应变时, 应变张量分量为

$$\begin{aligned} e_{xx} &= e_{yy} = -e, \\ e_{zz} &= -\frac{C_{12}}{C_{11}}(e_{xx} + e_{yy}) = \frac{2C_{12}}{C_{11}}e, \\ e_{xy} &= e_{yz} = e_{zx} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

其中对于压缩应变 $e > 0$, 把(3)式代入(2)式, 哈密顿量可改写成

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{o-} &= 2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) e \\ &\quad - 3b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \times e \left(L_z^2 - \frac{1}{3} L^2 \right). \end{aligned} \quad (4)$$

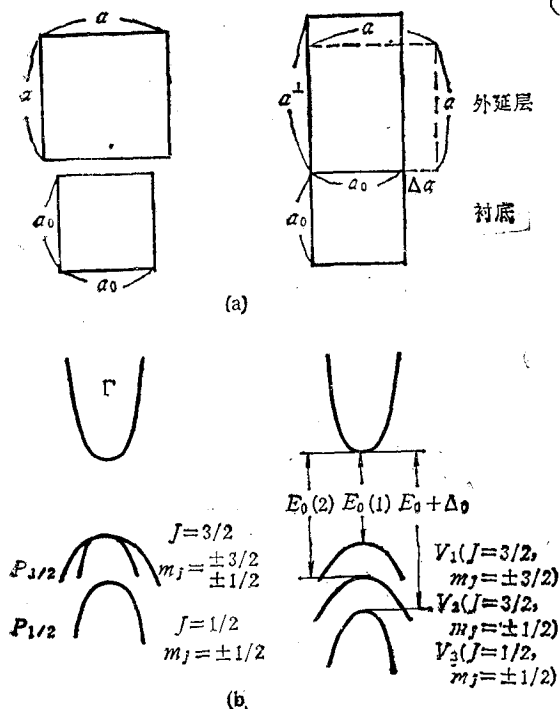


图2 闪锌矿型材料应变前后的晶格 (a) 与 $k=0$ 附近的价带与最低导带结构 (b) 示意图

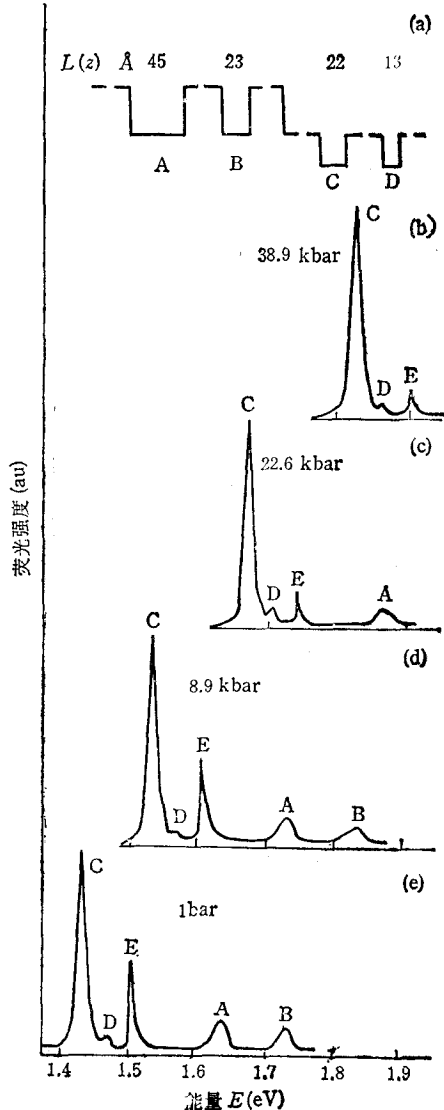


图3 (a) 为该样品的导带示意图; (b)–(e) 为样品在 77K 时不同压力下的荧光谱

实际上生长平面内的双轴压应力可认为是一个静水压力与一个生长方向的张应力之和。(4)式的两项恰好反映这两种效应: 前者使 $P_{3/2}$ 和 $P_{1/2}$ 的多重态相对于导带有一个整体移动, 后者使 $P_{3/2}$ 多重态的 $m_j = \pm 3/2$ 和 $m_j = \pm 1/2$ 分裂 (见图 2(b)). 此时角动量已不是好量子数, 用 $\Delta E_0(1)$, $\Delta E_0(2)$ 和 $\Delta(E_0 + \Delta_0)$ 表示 $k=0$ 处这些价带和导带最低点的跃

迁. 其中 Δ_0 为自旋轨道分裂. 若采用无微扰的 (J, M_i) 表象的价带波函数为基底, 把哈密顿量用矩阵形式表示, 解久期方程^[13,14], 在适当近似下解出 $k=0$ 处的能量本征值, 可得出

$$\begin{aligned}\Delta E_0(1) &= \left[-2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) + b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \sigma, \\ \Delta E_0(2) &= \left[-2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) - b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \sigma, \\ \Delta(E_0 + \Delta_0) &= -2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) \sigma.\end{aligned}\quad (5)$$

我们对应变后的方势阱采用 Kronig-Penny 模型和 Bastard^[15] 的包络函数模型计算了各子能级跃迁的能量位置.

图 3(a) 为该样品量子阱结构的导带示意图. 常压下样品在 77K 时的光荧光谱示于图 3(e), 谱中的峰对应于各相同标号的 Γ 导带量子阱中 $n=1$ 的电子能级到价带 $n=1$ 的重空穴的跃迁, 记为 E_{ih}^{Γ} . 峰 E 对应于 GaAs 带边的本征跃迁. 所有峰的能量位置与上述的理论计算结果相符. 因为 (AlGa)As-GaAs 异质结系统的光谱和压力行为已研究得较多^[10,11], 两个 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As-GaAs}$ 量子阱的生长可进一步定出 GaAs 的生长速率, 并可检验用红宝石标定的压力. 但在生长 (AlGa)As 时衬底温度较低, (AlGa)As-GaAs 界面质量较差, 阱 A, B 发光峰的半高宽较宽, 强度较弱. A, B 峰强度弱的另一个重要原因是存在着阱 A, B 向阱 C, D 的光激载流子转移, 有关这方面的研究将另文发表. 由于阱 D 太窄, (InGa)As-GaAs 界面缺陷对激子有较强的散射, 致使其发光效率很低, 阱 C 对应的激子发光峰的半高宽为 8 meV. 理论计算表明: 对于这个 In 组分的应变量子阱, $n=1$ 的轻空穴能级不能束缚在阱内^[7], 因此观察不到 $n=1$ 的电子到 $n=1$ 的轻空穴之间的跃迁.

2. Γ 谷压力系数

当对样品加一静水压时, 只需将(4)式等号右端第一项中的 σ 以总应变

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma + \sigma_{\text{ext}} \quad (6)$$

代替. 其中 σ_{ext} 为外加静水压引起的应变. 静水压只是使带隙有一线性移动. 因 InAs 和 GaAs Γ 谷的压力系数差别不大, 可认为量子阱深不随外静水压改变, 所以可近似地认为激子跃迁能随压力线性变化. 图 3(b), (c), (d) 给出了不同压力下的 PL 谱. 由图可见随着压力增加, 所有的峰都向高能端移动, 并且能量较高的发光峰逐渐消失. 这点将在下面予以解释.

图 4 中的点对应于这四个量子阱在 77K 下 E_{ih}^{Γ} 跃迁能量在不同压力下的值, 通过数据点的直线是对线性压力关系式(7)的最小二乘法拟合.

$$E_{ih}(P) = E_{ih}(0) + \alpha P. \quad (7)$$

其中能量 E 以 eV 为单位, 压力 P 以 kbar 为单位, α 为 Γ 谷压力系数. 在测每个 PL 谱的前后都记录了红宝石的 R_1 - R_2 谱线, 以证实实验过程中压力值前后一致, 图中示出各点在实验中压力最大误差为 ± 0.2 kbar. 拟合直线给出的压力系数列于表 1.

由表 1 中数据可见,两个(AIGa)As-GaAs量子阱的压力系数基本相同,且随阱宽加大而略有增加,与其他人的结果一致^[10,11].

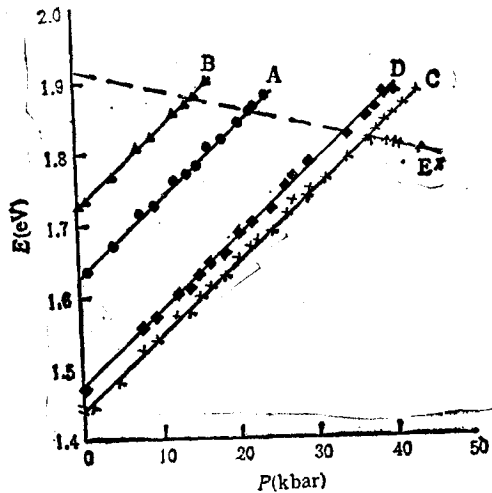


图 4 77K 下量子阱 A, B, C, D 的 E_{th}^{Γ} 跃迁能量随压力的变化关系

可能与应变层量子阱的内应力有关,进一步的研究正在进行中。

两个(InGa)As-GaAs量子阱的压力系数与 GaAs 的近似相等,按 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的压力系数是 GaAs 和 InAs 的线性内插考虑,则 InAs Γ 谷的压力系数也应近似为 10meV/kbar . 但应变层量子阱 C, D 的压力系数随阱宽的变化与量子阱 A, B 相反,即窄阱的压力系数反而大一些. 实验的压力误差为 $\pm 0.2\text{ kbar}$, 考虑到 E_{th}^{Γ} 的测量误差,根据(7)式计算, α 可准确到 $\pm 1\%$. 在此误差范围内,仅依据两个阱的数据,我们还不能确认 (InGa)As-GaAs 应变层量子阱的 α 值随阱宽的减小而增大. 但最近对多量子阱的实验已证实了这种效应的存在. 估计这

表 1

阱 标 号	材 料	阱宽($\text{\AA}$)	$\alpha(\text{meV/kbar})$
C D	$\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As-GaAs}$	22 13	10.0 10.1
A B	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As-GaAs}$	45 23	10.3 10.2
B	GaAs	/	10.0

3. 能级交叉和价带跃变值

(AlGa)As, GaAs 的 Γ 谷和 X 谷有相反的压力行为,压力增加时 Γ 谷点上移,而 X 谷点下移. 达到某一压力时,发生 Γ -X 能级交叉: Γ 谷位于 X 谷之上,继续增大压力, X 谷与势阱中 $n=1$ 的电子能级发生交叉,相对应的压力称为临界压力 P_c .

$$P_c = \frac{E_g^X - E_{th}^{\Gamma}(P=0, L_z)}{\alpha_{\Gamma}^W - \alpha_X^B}. \quad (8)$$

其中 α_{Γ}^W , α_X^B 分别为势阱的 Γ 谷和势垒的 X 谷的压力系数, E_g^X 为势垒层材料 X 谷禁带宽度. 此时量子阱能级上的电子波函数与势垒的 X 谷有很强的重叠,即有些电子转移到势垒层的 X 谷上. 这种转移既发生在实空间,也发生在倒空间,如图 5 所示. 在 PL 谱上表现为原来的 E_{th}^{Γ} 跃迁强度锐减,而在其低能方向出现一发光峰 E_{th}^X , 这是势垒层中 X 谷电子到 $m_j = \pm 3/2$ 价带势阱中 $n=1$ 重空穴的跃迁. 图 6 为应变层量子阱 C 在 41.4kbar 下

的光谱, 图中的峰所代表的跃迁已经标明. 带有这种结构的不同压力点的光谱数据也示于图 4 中, 用最小二乘法拟合出直线的斜率为 -2.6 meV/kbar . 这与势垒层 GaAs X 谷的压力系数

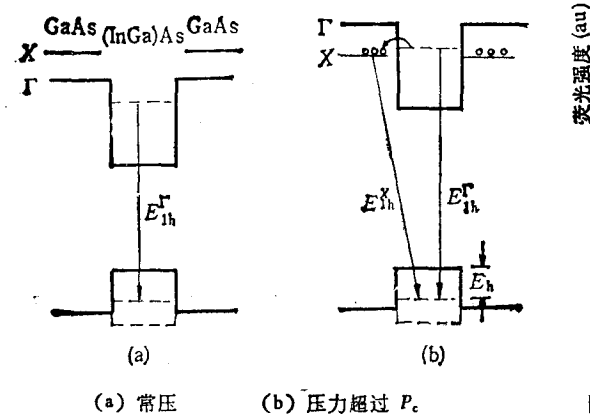


图 5 InGaAs-GaAs 应变层量子阱的能级结构随压力变化示意图

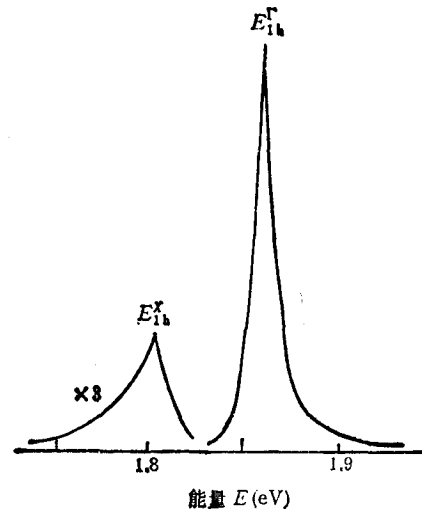


图 6 在 77K, 41.4 kbar 下, 应变层量子阱 C 的 PL 谱 E_{1h}^Gamma 为激子 ($\Gamma_{1e,1h}$) 跃迁; E_{1h}^X 为激子 ($X_{1e,1h}$) 跃迁

相一致^[16], 证实了我们对图 6 中标为 E_{1h}^X 峰的解释. 把 E^X 用虚线外推到常压时, 得到常压下 X 谷到 $n=1$ 重空穴的跃迁能量 $E_{1h}^X(P=0) = 1.920 \text{ eV}$, 那么 $(\text{InGa})\text{As-GaAs}$ 异质结的价带跃变为

$$\Delta E_v = E_g^X(\text{GaAs}) - [E_{1h}^X(P=0) + E_b] + E_h. \quad (9)$$

其中 GaAs X 谷带隙 E_g^X 取 1.971 eV , E_b 为激子 ($X_{1e,1h}$) 的束缚能, 由于电子和空穴在实空间和倒空间的分离, 两者波函数交迭较少, 故取 E_b 为 5 meV , E_h 为价带 $n=1$ 空穴的限制能, 对阱 C 约为 30 meV . 由此给出 ΔE_v 约为 77 meV . 对于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 带隙的计算引用下列关系^[7]:

$$E^{\Gamma}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}) = E^{\Gamma}(\text{GaAs}) - 1.47X + 0.375X^2 \quad (10)$$

并按(5)式考虑 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层中应变对其带隙的影响^[7,8]. 由(5)式及应变的计算给出 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As-GaAs}$ 异质结的 ΔE_g 为 239 meV . 由此得出导带跃变与价带跃变比: $Q_c = \Delta E_c : \Delta E_v = 0.68 : 0.32$, 与其他人用别的方法给出的结果^[7,9,17]相近.

图 3(b),(c),(d) 中, 随着压力增大, 能级位置较高的峰逐个消失, 是由于势垒 (AlGaAs-GaAs 量子阱中的 AlGaAs , InGaAs-GaAs 应变层量子阱中的 GaAs) 中 X 谷与势阱 (AlGaAs-GaAs 量子阱中的 GaAs , InGaAs-GaAs 应变层量子阱中的 InGaAs) 中 $n=1$ 的电子能级交叉所致, 这种发生在不同实空间的间接跃迁对于本来就小的发光峰是不易观察到的. 由于阱 A, B, D 的阱宽较窄, $n=1$ 的电子能级较高, 故在不很高的压力下就发生了这种交叉. 实验中各峰消失时的压力与由(8)式计算的结果一致.

四、结 论

本文对同时包括 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As-GaAs}$ 量子阱和 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As-GaAs}$ 应变层量子阱样品

的 77K 静水压力光谱研究, 给出了 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 的 Γ 谷压力系数, 并用压力荧光的方法定出了 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As-GaAs}$ 的价带跃变; 对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As-GaAs}$ 量子阱的结果与其他人的

一致。

作者感谢徐仲英、李国华提出的宝贵建议。

- [1] J. W. Matthews, A. E. Blackleslee, *J. Cryst. Growth*, **27**(1974), 118; **29**(1975), 273; **32**(1976), 265.
- [2] G. C. Osbourn, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 1586.
- [3] R. People, *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-22**(1986), 1696.
- [4] I. J. Fritz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1004.
- [5] R. M. Biefeld *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 751.
- [6] P. Voisin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 1476.
- [7] J. Y. Marzin *et al.*, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 8298; *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 560.
- [8] N. G. Anderson *et al.*, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **37**(1985), 223.
- [9] T. G. Andersson *et al.*, *Solid State Comm.*, **64**(1987), 379.
- [10] U. Venkateswaran *et al.*, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8416; *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 4106.
- [11] W. Y. Jia, L. J. Wang, *Solid State Comm.*, to be published.
- [12] H. Asai and K. Oe, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 2052.
- [13] L. D. Laude *et al.*, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 2625.
- [14] F. H. Pollack *et al.*, *Phys. Rev.*, **172**(1968), 816.
- [15] G. Bastard, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 7584.
- [16] S. Lee *et al.*, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1152.
- [17] G. Ji *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**(1987), 1346.

PHOTOLUMINESCENCE STUDIES ON $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ STRAINED QUANTUM WELLS STRUCTURE UNDER HYDROSTATIC PRESSURE

WANG LI-JUN HOU HONG-QI ZHOU JUN-MING TANG RU-MING

LU ZHI-DONG WANG YAN-YUN HUANG YI

Institute of Physics, Academia Sinica

(Received 18 May 1988)

ABSTRACT

In this article we report the results of photoluminescence studies on $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As-GaAs}$ strained quantum wells grown by molecular beam epitaxy under pressure at 77 K. The applied hydrostatic pressure ranges from 0 to 50 kbar. The pressure coefficients of Γ valley of $(\text{InGa})\text{As-GaAs}$ strained quantum wells are presented. We have observed the crossover between the energy level in the well and X valley in the barrier GaAs . With the analysis of its behavior under pressure, the ratio of conduction band offset to valence band offset in $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As-GaAs}$ heterojunction is determined as $Q_c = \Delta E_c : \Delta E_v = 0.68 : 0.32$. The theoretical studies on $(\text{InGa})\text{AsGaAs}$ strained quantum wells under normal pressure fit the experimental results very well. Some discussions about $(\text{AlGa})\text{As-GaAs}$ quantum wells are also included in this paper.