

学校编号: 10384  
学 号: 200124036

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文

**InGaAsN 量子阱发光性质的研究**

**Studies of Luminescent Properties for  
InGaAsN Quantum Wells**

林雪娇

指 导 教 师: 吴正云 教授

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论 文 提 交 日 期: 2004 年 6 月

论 文 答 辩 时 间: 2004 年 6 月

学 位 授 予 日 期: 厦 门 大 学

答 辩 委 员 会 主 席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2004 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：林雪娇

2004年6月 日

## 摘 要

针对 InGaAsP/InP 1.3-1.55  $\mu\text{m}$  长波长激光器具有温度特性差的缺点，近年来提出了 InGaAsN/GaAs 新型结构材料。它可以用于制造高性能的长波长垂直腔面发射激光器(VCSEL)。因此，近年来 InGaAsN 材料成为长波长光电器件的一个重要研究课题。

本文通过高分辨率 X-射线衍射(HRXRD)实验与拟合得到 In 的组分和量子阱的阱宽。结合理论计算对光致发光(PL)谱中 InGaAs 和 InGaAsN 量子阱的 11H 发光峰进行指认，并拟合得到样品中 N 的组分，理论与实验结果吻合得相当好。比较样品的变温 PL 谱发现，在 InGaAs 中掺入少量的 N 可以使发光波长明显红移，而且适当提高 N 的组分有利于提高量子阱的发光效率。13K < T < 60K 时，InGaAsN 量子阱的 PL 谱峰中出现双峰结构，导致波形明显不对称以及发光峰的能量位置随温度升高反常的蓝移，并不遵循一般半导体的 Varshni 关系，呈现反常的 S 形依赖关系，这种现象是由材料中 N 原子团簇形成的局域态引起的。采用了一个束缚态载流子热激发模型，解释了低能端发光峰随温度升高发生的热淬灭和蓝移行为。从 Varshni 拟合结果可知，N 组分越高，InGaAsN 发光的热稳定性越好。测量样品的时间分辨谱(TRPL)，发现寿命随能量位置及测量温度变化很大，采用激子衰减机制进行了讨论和分析，证实低温下出现的低能端发光峰以及反常的蓝移现象是由 N 原子团簇形成的局域态引起的。

关键词：InGaAsN 量子阱；X-射线衍射；光致发光

## Abstract

InGaAsP/InP long-wavelength semiconductor lasers in 1.3-1.55  $\mu\text{m}$  wavelength has a disadvantage of relatively poor temperature characteristics. Recently, InGaAsN/GaAs system is proposed to solve the problem as a long wavelength material. Most attractive is the realization of long wavelength vertical cavity surface emitting laser (VCSEL) with high performance using InGaAsN/GaAs. Therefore, InGaAsN material becomes an important subject in long wavelength optoelectronic devices.

In this thesis, we firstly used the high-resolve x-ray diffraction (HRXRD) spectroscopy technology to obtain the well width and content of In. Combined with theoretical calculations, peaks of the internal transition between the first electron and the first hole sub-band in the InGaAs and InGaAsN QW have been identified, and results of calculation was in agreement with the experiment. The N concentrations in InGaAsN QW were calculated through fits. Secondly, we measured PL spectra at different temperatures for the samples. A dramatic redshift of the PL peak was observed after the incorporation of a small amount of nitrogen in the InGaAs and the luminescence efficiency was improved by increasing the N content properly. For  $13\text{K} < T < 60\text{K}$ , two peaks appear in the PL spectra of InGaAsN QW which result in a characteristic asymmetric line shape of the InGaAsN spectra and anomalous blue-shift of the PL peak energy with increasing temperature. In other words, the temperature dependence of PL transition peak energies departure from Varshni fit at low temperatures and was observed as S shape. Results analyzing showed that these anomalous

behaviors are related to the localized states caused by nitrogen clusters. And a model of the processes of the thermal excitation of the carriers was used to explain the thermal decay and blue-shift of the low-energy PL peak with increasing temperatures. From Varshni fit, we found that the more contents of N, the more thermal stability of luminescence of InGaAsN. Furthermore, experimental studies on the time-resolve photoluminescence (TRPL) spectroscopy showed that the decay time strongly varies with the energy and temperature. The decay mechanism of excitons confirmed that the low-energy band tails or blue-shift appearing at low temperatures in the PL spectroscopy of InGaAsN quantum well samples originates from the localized states which induced by nitrogen clusters.

Key Words: InGaAsN QWs; HRXRD; PL

# 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 InGaAsN 材料的应用前景及发展现状</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 InGaAsN 材料的特性</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 晶格常数与带隙.....	3
1.2.2 能带结构.....	4
1.2.3 InGaAsN 激光二极管的特征温度.....	5
1.2.4 理论模型.....	7
<b>1.3 垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 理论</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 VCSEL 的优点.....	9
1.3.2 长波长 1.3–1.55 $\mu\text{m}$ VCSEL.....	10
1.3.3 InGaAsN 量子阱 VCSEL.....	13
<b>1.4 量子阱结构理论</b> .....	<b>15</b>
1.4.1 量子化能级和子带组.....	16
1.4.2 量子阱中态密度分布.....	20
1.4.3 应变对量子阱结构的影响.....	22
<b>参考文献</b> .....	<b>25</b>
<b>第二章 材料测试分析技术</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1 高分辨率 X-射线衍射 (HRXRD) 技术</b> .....	<b>27</b>
2.1.1 对称反射方向摇摆曲线.....	27
2.1.2 非对称反射方向摇摆曲线.....	28

2.2 光致发光谱 (PL) 测量技术 .....	31
参考文献.....	34
<b>第三章 InGaAsN 量子阱的光致发光谱.....</b>	<b>35</b>
3.1 样品的结构及制备.....	35
3.2 稳态光致发光谱 (cw-PL) 测量结果与分析 .....	36
3.2.1 理论计算和 PL 谱峰的拟合.....	36
3.2.2 变温光致发光谱.....	40
3.2.3 发光峰峰值能量的温度关系.....	43
3.2.4 束缚态载流子热激发模型.....	46
3.3 时间分辨谱 (TRPL) 测量结果与分析.....	47
3.3.1 低温下寿命常数与能量的关系.....	47
3.3.2 寿命常数与温度的关系.....	49
参考文献.....	51
<b>第四章 总 结.....</b>	<b>53</b>
<b>附录：论文发表情况.....</b>	<b>56</b>
<b>致谢.....</b>	<b>57</b>

# CONTENTS

Chapter 1	Introduction	1
1.1	Application and Development of InGaAsN	1
1.2	Special Properties of InGaAsN	3
1.2.1	Lattice Content and Bandgap Energy	3
1.2.2	Band Lineup	4
1.2.3	Characteristic Temperature	5
1.2.4	Theoretical Model	7
1.3	Theory of VCSELs	9
1.3.1	Advantage of VCSELs	9
1.3.2	1.3-1.55 $\mu$ m Long-wavelength VCSELs	10
1.3.3	InGaAsN QWs VCSELs	13
1.4	Theory of QW Structures	15
1.4.1	Quantized Level and Sub-bands	16
1.4.2	Density of States Distribution	20
1.4.3	Impact of Strain on QW	22
	Reference	25
Chapter 2	Technology of Material Test	27
2.1	Technology of HRXRD	27
2.1.1	Symmetrical Reflection Rocking Curves	27
2.1.2	Asymmetrical Reflection Rocking Curves	28



<b>2.2 Technology of PL</b> .....	31
<b>Reference</b> .....	34
Chapter 3 PL Spectrum of InGaAsN QWs.....	35
<b>3.1 Structure of Samples</b> .....	35
<b>3.2 Results and Discussion of cw-PL</b> .....	36
3.2.1 Calculation and Simulation of PL Peak.....	36
3.2.2 Various Temperatures of PL.....	40
3.2.3 PL Peak Energy on Temperature.....	43
3.2.4 Model of Thermal Excitation of Localized Carriers.....	46
<b>3.3 Results and Discussion of TRPL</b> .....	47
3.3.1 Decay Time on Energy.....	47
3.3.2 Decay Time on Temperature.....	49
Reference.....	51
Chapter 4 Conclusion.....	53
Appendix: Published Papers.....	56
Acknowledgement.....	57

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪 论

## 1.1 InGaAsN 材料的应用前景及发展现状

1996 年 M. Kondow 提出 InGaAsN 材料是用于制造高性能的长波段 VCSEL（垂直腔面发射激光器）的理想材料<sup>[1]</sup>。此后，开发适合于长波段光通信的 InGaAsN 材料成为国际上研究的热点之一。

在光纤通信系统中，1.3 与 1.55- $\mu\text{m}$  波长之激光光源是不可缺少的关键性元件，目前市售的元件是以边发射半导体激光为主。相比而言，VCSEL 元件具有可以实现集成、模式性能好（包括纵模和横模）、成本低、易与光纤耦合之诸多优点，所以可以预期的是将来长波长 VCSEL 如能进入实用阶段，将会造成整个光纤通信技术上的革新，市场需求量也将有增无减，其重要性不言可知。

现有的 1.3- $\mu\text{m}$  波长的 VCSEL 一般采用 InGaAsP 材料，其温度特性较差，特征温度  $T_0$  值只有 60K，后来就考虑用 AlGaInAs/InP，虽然  $T_0$  值有所提高，但也只达到 80K，激光器的温度特性并没有得到太大改善，所以提高器件温度特性便成为一重要课题<sup>[1]</sup>。而 InGaAsN/GaAs 材料的出现无疑将为未来的长波长光纤通信开启一个新纪元。这是因为 InGaAsN/GaAs 量子阱材料除了具有传统量子阱材料的性质（如量子效应等），还具备了一些独特的性质<sup>[2, 3]</sup>：（1）只要在 InGaAs 中掺入少量的 N 就会引起带隙明显红移（每百分之一 N 将使带隙红移大约 120meV 左右），因而容易实现半导体材料发光向长波段移动；（2）调节 In 和 N 的组分比（In/N $\approx$ 3），可以使 InGaAsN 的晶格常数完全与 GaAs 相匹配；（3）InGaAsN/GaAs 的导带带阶较高，量子效应更明显，温度特性更好。因此，可以利用现有的

AlAs/GaAs 分布布拉格反射 (DBR) 技术, 直接将 DBR 和 InGaAsN/GaAs 有源区成长于 GaAs 衬底上, 制造出低成本、高性能的长波长 VCSEL, 它是未来最具商品化潜力的选择。迄今为止, InGaAsN/GaAs 具有最高温度特性, 此材料  $T_0$  值可达 180 K, 因为较高的导带带阶能够把载流子有效地限制在量子阱内, 大大提高了发光效率以及激光器的温度特性<sup>[1]</sup>。因此用 InGaAsN 取代 InGaAsP 来实现长波段光通信将是未来光通信发展的必然趋势之一。

目前 InGaAsN 材料的 VCSEL 元件激光波长已达 1.294 $\mu\text{m}$ , 但是很难再往长波段移动。困难主要在于 InGaAsN 材料之生长, 逐渐加大 N 在 InGaAsN 材料中的比例虽可使波长从 1- $\mu\text{m}$  增至 1.3- $\mu\text{m}$ , 但也会引起晶格缺陷增加, 导致材料光学特性明显降低, 波长愈长, 所需 N 含量愈多, 技术困难愈高, 这些问题是日后所必须致力来解决的。在 InGaAsN 合金中, N 原子在晶格中取代 As 原子的位置, 由于 N 原子大小比 As 原子小很多, 电负性又比较大, 因此 GaN 和 GaAs 半导体材料存在较大的互溶裂隙和相分离, 导致晶体质量下降<sup>[4]</sup>。而且 N-As 化合物晶体是在亚稳态条件下生长的——较低的衬底温度和高活性的 N 等离子源, 在这种不平衡的生长过程中容易产生大量的缺陷, 也会导致非辐射复合增强, 发光强度下降<sup>[4, 5]</sup>。已有通过生长后的快速热退火可以除掉晶体中的缺陷, 改善 InGaAsN 晶体的质量的报道<sup>[6, 7]</sup>。最近有大量的工作集中在研究退火过程中材料内部结构的变化上, 结果表明采用这种方法可以使 InGaAsN 材料的光电性质得到改善<sup>[5, 7]</sup>。

为了进一步提高晶体的质量, 新近又有研究人员提出在 InGaAsN 生长过程中掺入 Sb。Sb 在 InGaAsN 合金中作为表面活性剂, 可以保持晶体表面的平整和相的一致性, 因此可以很大程度地提高材料的发光效率<sup>[5, 8]</sup>。

## 1.2 InGaAsN 材料的特性

### 1.2.1 晶格常数与带隙

图 1.1 示出 III-V 族合金半导体的晶格常数及在 4.2K 温度下的禁带宽度<sup>[9]</sup>。一方面，在 GaAs 中掺入 In 原子，晶格常数增大；然而在 GaAs 中掺入 N 原子，晶格常数反常地减小。因此调节 In 和 N 的组配比，可以实现 InGaAsN 与 GaAs 的晶格相匹配。另一方面，GaAs 中掺入 In 后带隙减小；在 GaAs 中掺入 N 后带隙将反常减小，而且 N 引起的带隙变化比起相同组分的 In 引起的变化更大。由于 InGaAs 和 GaNAs 都是直接跃迁型半导体，因此 InGaAsN 也被认为是直接跃迁型半导体。综合上述，能够生长在 GaAs 衬底上的 InGaAsN 是实现长波长（0.8—1.0eV）激光发射的理想材料。

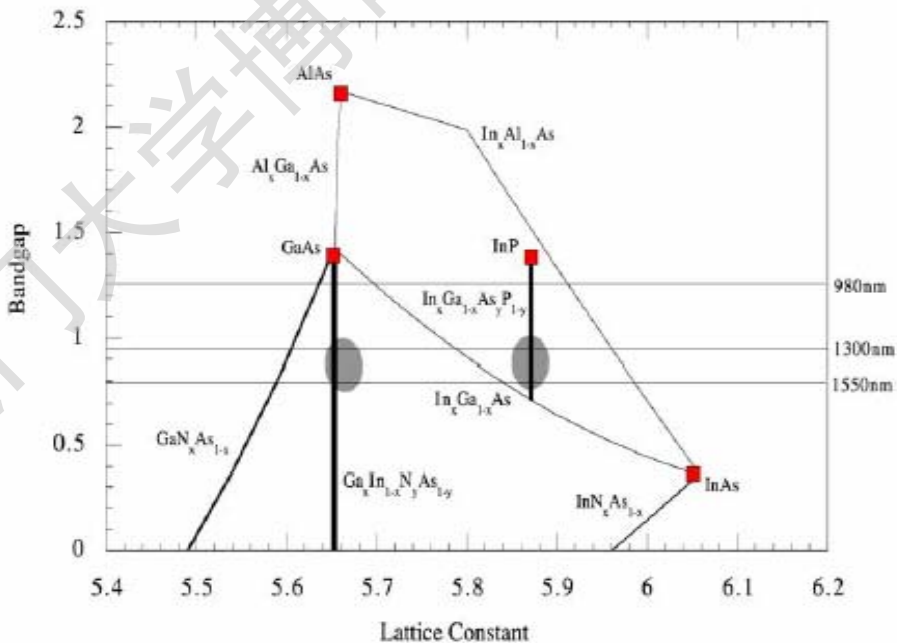


图 1.1 III-V 族合金半导体的晶格常数及在 4.2K 温度下的禁带宽度。

### 1.2.2 能带结构

作为激光发射有源区的材料必须具有第 I 类量子阱的能带结构，才能将电子和空穴有效地限制在量子阱层内。图 1.2 为 InGaAsN 的能带示意图。其中，GaNAs 和 InGaAs 的能带结构也分别显示在图 1.2 的左边和右边。Sakai 等人在理论上预测 GaNAs 价带的弯曲可以忽略不计<sup>[10]</sup>，因此在图 1.2 中，假设它为零。因而，GaNAs 导带的弯曲很大，导带和禁带宽度具有同样大小的弯曲量。增加 InGaAs 中 In 的组分，压应变增大，导带下降，价带上升，因此带隙减小；增加 GaNAs 中 N 的组分，张应变增大，导带和价带都下降，由于导带降低的速度比价带快，因此 N 组分的增加总体上也是引起带隙减小。假设在 InGaAs 中掺入少量的 N 得到 InGaAsN 四元合金，此时导带和价带将分别从 A 和 D 移到 B 和 E 的位置，当 In 和 N 的组分子满足 InGaAsN 的晶格与 GaAs 相匹配的时候，压应变消失，InGaAsN 的导带和价带将分别位于 C 和 F 的位置。因此把 InGaAsN 和宽

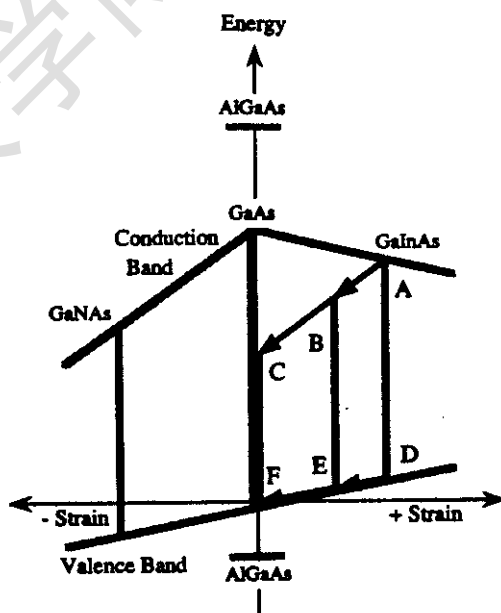


图 1.2 GaInAs, GaNAs 和 InGaAsN 的能带结构

禁带半导体材料比如 AlGaAs 等结合在一起，就很容易得到第 I 类量子阱的能带结构。而当 InGaAsN 与 GaAs 结合只有存在压应变的时候才能得到第 I 类的异质界面，而且 InGaAsN 量子阱层的厚度必须要比它的临界厚度薄，以避免薄膜之间产生失配位错而得不到良好质量的 InGaAsN/GaAs 量子阱材料<sup>[9]</sup>。

### 1.2.3 InGaAsN 激光二极管的特征温度

量子阱激光二极管的特征温度  $T_0$  与导带能量差  $\Delta E_C$  的关系如图 1.3 所示，图中也给出了 GaInPAs 和 AlGaInAs 的情况<sup>[1]</sup>。这个关系是根据 Suemune 等人提出的热电子（离子）发射模型得出的<sup>[11]</sup>。当量子阱的势阱深度足够抑制电子从阱层逃逸到垒层， $T_0$  可达到 180K，将这个值作为激光二极管的本征值。 $T_0$  的大小主要取决于俄歇复合和价带间的吸收，如果这些效应比较小，则  $T_0$  增大，反之亦然。图 1.3 中可以看到，当  $\Delta E_C$  大于 300meV 的时候，它将足以抑制电子的逃逸。

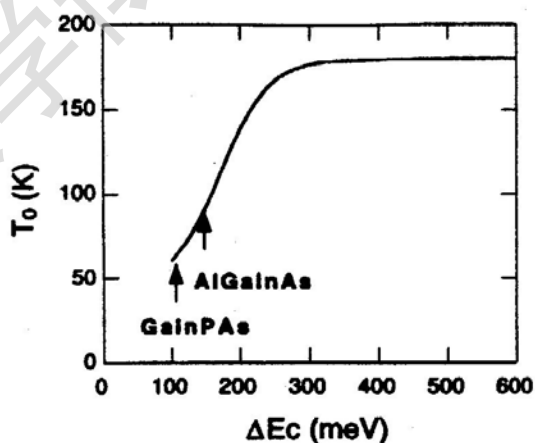


图 1.3 特征温度  $T_0$  与导带能量差  $\Delta E_C$  的关系

图 1.4 示出发光在  $1.3 \mu\text{m}$  波段的量子阱材料的能带结构图<sup>[1]</sup>。从图 1.4 (a) 可以看到，传统的  $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6}/\text{InP}$  异质界面的导带底的能量差 ( $\Delta E_C$ ) 比价带顶的能量差 ( $\Delta E_V$ ) 小， $\Delta E_C \sim 100\text{meV}$  太小不足以抑制电子的逃逸。然而， $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$  异质界面具有较大的导带能量差， $\Delta E_C \sim 350\text{meV}$  足以有效得将电子限制在 InGaAsN 量子阱中，正如前面讨论的结果。因此，用 InGaAsN 量子阱材料制造的激光二极管将具有较好的温度特性。

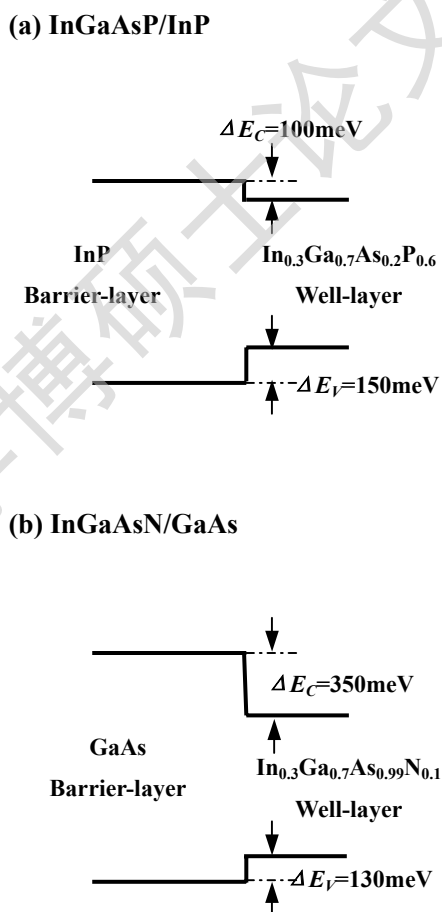


图 1.4  $1.3 \mu\text{m}$  波段的量子阱材料的能带结构图



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库