

二氧化硅覆盖退火增强磷化铟基体 激光器材料的量子阱混合*

韩德俊¹ 朱洪亮² J. G. Simmons³ Q. C. Zhao³

(1 北京师范大学低能核物理所 北京 100875)

(2 国家光电子工艺中心 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(3 Center for Electrophotonic Materials and Devices, McMaster University, Canada)

摘要 我们对 SiO₂ 覆盖退火增强 InGaAs/InGaAsP/InP 激光器材料量子阱混合技术进行了实验研究。相对于原始样品,退火时无 SiO₂ 覆盖的样品经 800 °C, 30s 快速退火后,其光致发光谱的峰值波长“蓝移”了 7nm,退火时有 SiO₂ 覆盖的样品经过同样的快速退火后,其光致发光谱的峰值波长“蓝移”了 56nm。即在同一片子上实现了在需要量子阱混合的区域带隙的“蓝移”足够大的同时,不希望量子阱混合的区域能带结构的变化创记录的小。本文认为增大量子阱的宽度、采用无应力的量子阱结构以及引入足够厚的缓冲层可以改善量子阱材料的晶格质量,有利于提高量子阱混合技术的可靠性与重复性,改善量子阱材料的热稳定性。

PACC: 7300, 7800

1 引言

光集成线路(PIC)一般是由不同功能的光电元件经光波导连接组合而成。这些光电元件之间或者光电元件与光波导之间往往需要有不同的禁带宽度。例如在激光器与电吸收型调制器单片集成线路中,为了减小调制器对光的吸收,获得较高的消光比(Extinction Ratio),调制器的禁带宽度应当稍大于激光器的禁带宽度^[1]。又例如在基于光放大器原理工作的光开关中,光波导把起“开”或“关”作用的半导体光放大器连接起来,光波导的禁带宽度应当大于光放大器的禁带宽度^[2]。如果采用选择腐蚀和选择外延生长的方法来制作这样的光集成线路,将不得不利用比较昂贵和复杂的二次外延生长工艺^[3],并且不同波导元件之间的光耦合的损耗较大。近年来量子阱混合(Quantum Well Intermixing 或 Quantum Well Disorder)技术在半导体光电子器件研究领域引起人们的极大兴趣^[4-10]。加拿大 Charbonneau 等人报道了一系列利用高能注入及随后退火的方法实现半导体激光器材料的量子阱混合^[6,11,12]。因为磷在 III-V 族材料中不起掺杂剂的作用(即不提供载流子),所以磷被用来作为 InGaAsP/InP 量子阱材料体系的注入元素。在注入能量是 1MeV,注入剂量是 $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$,注入时的衬底温度是 200 °C 的条件下,经 700 °C、90s 快速退火后,在 5K 低温下

* 本项研究由国家自然科学基金(批准号: 69786001)及北京科技新星计划基金资助
韩德俊 男, 1964 年出生, 副教授, 现从事光子学中的半导体器件物理及工艺的研究
1998-10-07 收到, 1998-11-20 定稿

测得样品的光致发光谱峰值波长蓝移了 52nm. 利用不同厚度的 SiO_2 作离子注入的掩膜, 达到了有选择地调控不同区域量子阱的禁带宽度的目的. Noel 等人用高能注入增强互扩散方法在 2 英寸 $\text{InGaAs}/\text{InGaAsP}/\text{InP}$ 片子上制作出了 $1.3\mu\text{m}$ 激光器, 并进行了可靠性与寿命测量. 加速老化试验的结果显示激光发射波长“蓝移”量在 35nm 以内的激光器寿命超过 25 年, 和未经量子阱混合的激光器寿命相同, 达到了实用标准^[10]. 本文作者之一也报道了采用高能离子注入增强量子阱混合技术来制作基于光放大器原理工作的光开关中的“透明”光波导^[13].

Mokey 等人报道了利用光吸收诱导量子阱混合 (photoabsorption induced QW intermixing) 的工作^[14]. 他们采用波长为 $1.064\mu\text{m}$ 、功率密度约为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 的 Nd:YAG 固体激光器照射样品 (衬底温度为 240℃), 制作出的宽接触 $\text{InGaAs}/\text{InGaAsP}$ 激光器发射波长蓝移了 160nm, 其激光特性没有变坏. 这种技术的缺点是由于激光束光强分布不均匀 (高斯分布), 中心区域的光比其周围要强, 致使量子阱混合不均匀, 激光器的发射波长分布范围达 30nm^[14]. Dubowski 等人还比较了激光诱导及高能离子注入增强量子阱混合二种方法, 得出了用前种方法获得的量子阱混合材料的光学特性不比后种方法获得的量子阱混合材料差的结论^[5].

在诸多种量子阱混合技术当中, 研究和报道比较多的一个是 SiO_2 覆盖退火增强量子阱混合技术, 也称无杂质参与空位扩散 (Impurity-Free Vacancy Diffusion) 量子阱混合技术^[1,4,8]. Cao 等人利用等离子增强化学气相淀积 (PECVD) 的方法生长 SiO_2 介质膜, 采用的实验样品为 $1.5\mu\text{m}$ -压缩应变 $\text{InGaAsP}/\text{InP}$ 量子阱激光器材料. 相对于原始 (As-Grown) 样品, 退火时没有 SiO_2 覆盖的样品经 750℃, 30s 或 90s 快速退火后, 其 PL 峰值波长相对于原始样品蓝移了 20nm 或 29nm, 而退火时有 SiO_2 覆盖的样品经同样条件快速退火后, 室温下光致发光谱峰值波长分别“蓝移”了 46nm 和 112nm. Kowalski 等人的实验结果显示, 用射频溅射的方法制作的 SiO_2 比用等离子增强化学气相淀积的方法生长的 SiO_2 更容易实现量子阱的混合^[7]. 例如用溅射方法制作的 SiO_2 覆盖的 InGaAsP 多量子阱激光器材料在 550℃, 退火 60s, 其光致发光谱的峰值波长便有明显的“蓝移”, 但用等离子增强化学气相淀积生长的 SiO_2 覆盖退火, 在 650℃ 退火 60s, 其光致发光谱的峰值波长没有明显的蓝移. Kowalski 等人将上述量子阱混合阈值温度降低的原因归因于溅射过程离子轰击样品表面产生大量点缺陷. 一方面这些点缺陷退火时扩散对量子阱混合有增强作用, 另一方面这些点缺陷使表面分解加剧, 也对量子阱混合有增强作用^[7]. 利用这种方法, 结合 200nm PECVD SiO_2 和 $1.8\mu\text{m}$ 光刻胶共同作溅射 SiO_2 的掩膜, 实现了有选择的量子阱混合, 研制出了带无源光波导工作波长为 $1.5\mu\text{m}$ 的 $\text{InGaAs}/\text{InGaAsP}$ 脊型激光器^[9].

尽管 InP 基体激光器材料的量子阱混合技术的实验研究有了很大的进展, 其工艺难度和成本明显比选择腐蚀和选择外延生长的方法小得多. 但由于该技术的重复性和可靠性比较差, 目前还不能应用到大规模的生产中. 需要指出的是, 量子阱混合技术涉及高温热处理过程, 其可靠性与重复性直接与材料本身的热稳定性 (即量子阱的禁带宽度及其形状对高温的敏感程度) 有关. 在实际应用量子阱混合技术时, 往往希望在同一单晶片上需要量子阱混合的区域禁带宽度的增量可控且满足需要, 不希望混合的地方量子阱能带结构的变化越小越好, 这就要求材料的热稳定性要好. 另外, 材料的热稳定性对某些需要用到高温制作工艺同时对工作波长要求极高的器件 (如分布反馈激光器) 也非常重要. 然而针对量子阱混合技

术可靠性、重复性以及材料热稳定性进行深入探讨的文献却不多^[15]。本文针对 SiO_2 覆盖退火增强量子阱混合技术进行了实验研究, 对影响其可靠性和重复性的几个主要因素, 尤其是影响量子阱材料热稳定性的因素进行了讨论

2 实验

我们在实验中使用的材料全部由同一台低压金属有机物化学汽相沉积 (LPMOCVD) 设备生长, 生长温度皆为 650 。共有 608[#]、310[#] 和 143[#] 三种样品, 其层结构如表 1 所示:

表 1 实验所用样品材料的层结构

608 [#]	310 [#]	143 [#]
		InP 40nm Zn: $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
InGaAs 250nm Zn: $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	InGaAs 250nm Zn: $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	InGaAs 200nm Zn: $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
InP 1300nm Zn: $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	InP 1540nm Zn: $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	InP 1400nm Zn: $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
1. 2Q 5nm Zn: $2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$		
InP 40nm Zn: $2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$		
1. 1Q 60nm 不掺		
1. 2Q 60nm 不掺	1. 25Q 120nm 不掺	1. 28Q 100nm 不掺
InGaAs 8 个阱 4nm, 0.8%, 不掺	InGaAs 10 个阱 4nm, 0.8%, 不掺	InGaAs 4 个阱 6.5nm, 无应力, 不掺
1. 2Q 势垒 10nm - 0.3%, 不掺	1. 25Q 势垒 10nm 无应力, 不掺	1. 28Q 势垒 10nm 无应力, 不掺
1. 2Q 60nm, 掺 Si	1. 25Q 70nm, 掺 Si	1. 28Q 100nm, 不掺
1. 1Q 60nm, 掺 Si		
InP 750nm Si: $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	InP 1000nm 掺 Si	InP 1000nm Si: $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
InP 衬底 掺 Si	InP 衬底 (向 100 偏 2°) Si: $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	InP 衬底 Si: $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

所有样品按标准工艺清洗后划成 4mm × 8mm 小条, 放入 PECVD 系统生长 100nm 厚的 SiO_2 后, 用光刻胶掩蔽一半区域, 然后用缓冲 HF 去除部分 SiO_2 膜。去胶并清洗后, 将样品面朝下放在一个表面抛光的 GaAs 片子上。在 N_2 保护气氛中以 50 /s 的升温速率升至 750~800 , 恒温 1~90s。为了减小在光致发光测量时材料盖帽层 (Cap Layer) InGaAs 与包裹层 (Cladding Layer) InP 对激发的强烈吸收, 所有进行光致发光谱测量的样品都用 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ 腐蚀去除了表层 InGaAs, 用 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$ 腐蚀去除了量子阱上面的 InP 包裹层。

143[#] 材料 SiO_2 覆盖退火实验样品室温下的光致发光谱测量结果如图 1 所示。显然 SiO_2 覆盖退火对量子阱混合有明显的增强作用。相对于原始样品, 退火时无 SiO_2 覆盖的样品经 80Q、30s 退火后 (升温速率为 50 /s), 光致发光谱的峰值波长仅“蓝移”了 7nm, 退火时有 SiO_2 覆盖的样品按同样条件退火后, 其光致发光谱的峰值波长“蓝移”了 56nm。310[#] 材料光致发光谱测量结果由图 2 表示。快速退火的条件是 750 , 60s (升温速率是 50 /s)。相对于原始片, 退火时没有 SiO_2 覆盖的样品, 光致发光谱“蓝移”了 38nm, 而退火时有 SiO_2

覆盖的样品(即实验样品),光致发光谱“蓝移”了76nm,这些数据 and 文献[4]报道的结果相近

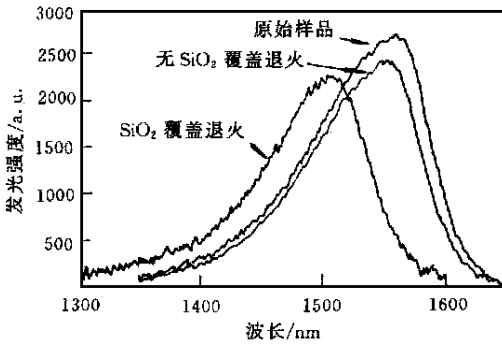


图1 143# InP 基体激光器材料的光致发光谱
快速退火的温度是 800 ℃,退火时间是
30s,升温速率是 50 ℃/s

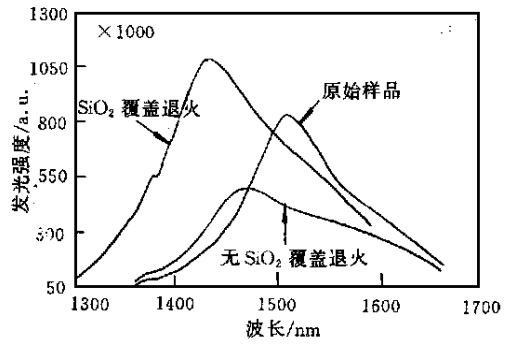


图2 310# InP 基体激光器材料的光致发光谱
快速退火的温度是 750 ℃,退火时间是
60s,升温速率是 50 ℃/s

608# 材料也进行了一系列的 SiO₂ 覆盖退火增强量子阱混合及热稳定性的实验 快速退火的条件是 750 ℃, 1~ 75s(升温速率是 50 ℃/s), 实验结果全部表示在图 3 中 很显然这种

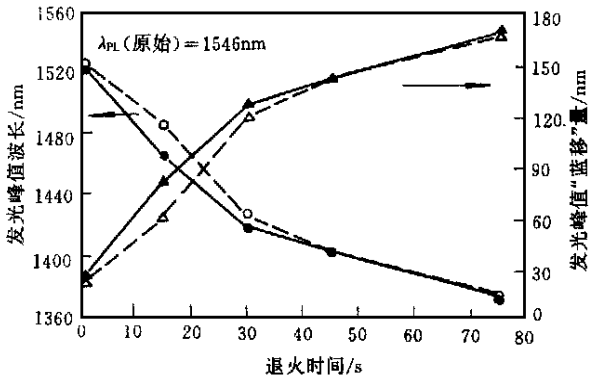


图3 608# InP 基体激光器材料光致发光谱
峰值波长及其“蓝移”与退火时间的关系
退火温度是 750 ℃,升温速率是 50 ℃/s,
... 无 SiO₂ 覆盖退火; - - - SiO₂ 覆盖退火;
... 无 SiO₂ 覆盖退火; - - - SiO₂ 覆盖退火

结构的材料的热稳定性很差, SiO₂ 覆盖退火对量子阱的互扩散没有起到明显的增强作用

3 讨论

上述三种样品是由同一台 LPMOVC D 系统生长, 生长温度相同, 但其量子阱混合的实验结果, 尤其是材料的热稳定性的差异却非常大 我们发现退火设备及量子阱混合实验条件的重复性不是造成这一问题的主要原因, 因为在同一片子上同一小区域(如 4nm × 8nm)内, 量子阱混合或热稳定性实验的结果是一致的并且比较重复 我们认为造成

III-V 族材料量子阱混合技术可靠性和重复性差以及材料热稳定性差异大的根本原因在于材料本身. 即一方面材料的微观结构, 如缺陷、位错、层结构以及材料组分等在生长材料的过程中较难控制, 另一方面量子阱混合技术对材料中的空位、位错、表面热分解、制作工艺带来的表面缺陷等因素比较敏感, 造成了量子阱混合技术可靠性和重复性差, 给实际应用带来困难 事实上无论是衬底材料还是外延生长层, 晶格质量都不是“完美”的, 在量子阱材料的外延生长过程中就有可能产生大量空位和位错, 尤其是当衬底材料的质量较差或者表面没有处理好时, 这些空位对量子阱组成元素的互扩散有增强作用, 因此导致材料的热稳定性差

143[#] 材料的热稳定性较好, 也许和材料的晶格质量好有关。另外在材料层结构方面, 除了阱和垒之间的组分梯度对量子阱混合有重要影响外, 理论计算表明, 量子阱禁带宽度的“蓝移”对量子阱的宽度也非常敏感。一般来说, 量子阱越窄, 越容易发生量子阱混合, 或者说材料的热稳定性越差^[16]。143[#] 材料的热稳定性较好, 与其量子阱较宽有关系。还应当注意的是, 143[#] 材料的量子阱与垒是无应力的, 即是晶格完全匹配的结构, 这也是材料热稳定性好的一个重要原因。

4 结论

SiO₂ 覆盖退火增强量子阱混合技术是一种比较简单、低成本并能够在同一片子上不同区域有选择地改变量子阱禁带宽度的技术。用这种技术能够在同一片子上实现需要量子阱混合的区域, 带隙“蓝移”足够大(如 56nm), 不希望量子阱混合的区域能带结构的变化非常小(如带隙的“蓝移”仅 7nm)。欲提高量子阱混合技术的可靠性和重复性, 使其真正能够用于实际生产中, 就必须提高材料生长的可靠性和重复性, 提高材料的晶格质量, 减少材料中的缺陷及位错密度, 提高量子阱材料的热稳定性。同时还需要寻找更有效的量子阱混合方法, 尽量减小发生量子阱混合所需退火温度的阈值, 优化量子阱混合技术的工艺条件。

参 考 文 献

- [1] A. Ramdane, P. Krauz, E. V. K. Kao *et al.*, IEEE Photonics Technol Lett, 1995, 7: 1016~ 1018
- [2] W. van Berlo, M. Janson, L. Lundgren *et al.*, IEEE Photonics Technol Lett, 1995, 7: 1291~ 1293
- [3] Masatoshi Suzuki, Yuko Noda, Hideaki Tanaka *et al.*, J. Lightwave Technol, 1987, 5: 1277~ 1285
- [4] N. Cao, B. B. Elenig, J. G. Simmons *et al.*, Appl Phys Lett, 1997, 70: 3419~ 3421
- [5] Dubowski J. J., Charbonneau S., Roth A. P. *et al.*, Proceedings of the SPIE, 1997, 2991: 113~ 118
- [6] J. -J. He, S. Charbonneau, P. J. Poole *et al.*, Appl Phys Lett, 1996, 69: 562~ 564
- [7] O. P. Kowaski, C. J. Hamilton, S. D. McDougall *et al.*, Appl Phys Lett, 1998, 72: 581~ 583
- [8] J. H. Lee, S. K. Si, Y. B. Moon *et al.*, Electron Lett, 1997, 33: 1179~ 1181
- [9] S. D. McDougall, O. P. Kowaski, A. C. Bryce *et al.*, Electron Lett, 1997, 33: 1957~ 1958
- [10] J. -P. Noel, D. Melville, T. Jormes *et al.*, Appl Phys Lett, 1996, 69: 3516~ 3518
- [11] S. Charbonneau, P. J. Poole, Y. Feng *et al.*, Appl Phys Lett, 1995, 67: 2954~ 2956
- [12] P. J. Poole, S. Charbonneau, G. C. Aers, J. Appl Phys, 1995, 78: 2367~ 2371
- [13] Han Dejun, Zhuang Wanru and K. T. Chan, Nuclear Instrument and Method B, 1997, 132: 599~ 606
- [14] A. Mckee, C. J. McLean, A. C. Bryce *et al.*, Appl Phys Lett, 1994, 65: 2263~ 2265
- [15] W. P. Gillin, I. V. Bradley, W. L. Foo, Fifth International Conference on Indium Phosphide and Related Material, MB2, 1993, 33~ 35
- [16] W. Seidel and P. Voisin, Semicond Sci Technol, 1993, 8: 1885~ 1888

Silicon Dioxide Encapsulated Anneal Enhanced Quantum Well Intermixing for InP Based Laser Material

Han Dejun¹, Zhu Hongliang², J. G. Simmons³, Q. C. Zhao³

(1 *Institute of Ion Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

(2 *National Research Center for Optoelectronic Technology, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

(3 *Center for Electrophotonic Materials and Devices, McMaster University, Canada*)

Received 7 October 1998, revised manuscript received 20 November 1998

Abstract SiO_2 encapsulated anneal enhanced QW intermixing has been investigated experimentally. Blue shift in PL peak of 56nm has been demonstrated in SiO_2 encapsulating regions of the InGaAs/InGaAsP/InP wafer, on its non-encapsulated region, a record small blue shift in PL peaks of 7nm is achieved. We believe that a lattice-matched QW structure with wider well and thicker buffer layer is benefit to improve the reliability of the quantum well intermixing technology and the thermal stability of the material.

PACC: 7300, 7800