

含磷组分薄膜对 InGaAsP/InP 多量子阱无序处理的影响*

王永晨¹ 张晓丹¹ 赵 杰¹ 殷景志² 杨树人² 张淑云³

(1 天津师范大学物理系, 天津 300074)

(2 吉林大学电子工程系, 长春 130023)

(3 天津第四半导体器件厂, 天津 300111)

摘要: 报道了采用不同的电介质薄膜 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 Si_3N_4 和 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 及其组合用于 InGaAsP/InP 多量子阱材料的包封源. 在高纯氮气保护下经 850°C 、7s 的快速退火处理, 结果发现: 含磷组分 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 电介质薄膜包封下的 InGaAsP/InP 量子阱带隙展宽十分显著, 高达 224meV, PL 谱峰值波长蓝移 342nm, 半宽较窄仅为 25nm, 说明量子阱性能保持十分良好, 并对此现象的成因做了初步分析.

关键词: 量子阱混合互扩; 无杂质空位扩散; 等离子体增强化学气相淀积

PACC: 4255P; 6630N; 6822; 8155H **EEACC:** 4320J; 0520F

中图分类号: O47 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2002)03-0276-04

1 引言

单片光电子集成电路的研制, 常常要求同一量子阱材料上不同位置有不同带隙, 通常采用多次腐蚀和量子阱再生长的方法来实现^[1]. 然而, 该技术复杂、烦琐、成本高, 还带来了多次污染和界面问题, 导致效率低下.

近年来, 量子阱生长后置无序技术的出现为满足光集成这一要求开拓了一个新的途径. 无杂质空位扩散无序(IFVD)是该无序技术的一个重要方法, 它具有工艺简单与器件制作同步和低的光损耗、低损伤等优点^[2~5].

通常, IFVD 技术是在 MQWs 材料所需位置上生长一层厚为 200~300nm 的 SiO_2 、 Si_3N_4 或是 SiO_xN_y 电介质薄膜, 在适当的快速热退火条件下, 电介质盖层下量子阱互扩, 组分改变造成带隙变化. PL 谱结果显示波长蓝移(带隙增宽)或相反. 1995 年法国 Rao 等人提出了掺 P 的 SiO_2 新的包封源, 获得了较大的蓝移^[6], Ramdane 等人用该法制备出了新的光集成器件^[7]. 本文则研究了不同电介质薄

膜组合和含 P 组分的 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 新的薄膜作为 1.55 μm p-i-n 激光器结构 InGaAsP/InP (MQWs) 材料包封源, 经过快速退火后, 研究它们对量子阱带隙蓝移的影响.

2 实验

我们将加拿大北方电讯公司用 MOCVD 生长的波长 1.55 μm 标准的 p-i-n InGaAsP/InP 量子阱激光器结构晶片切割成 5mm×10mm 小块, 经常规清洁处理后备用. 该结构 i 层具有 4 个 InGaAsP 量子阱结构, 如图 1 所示.

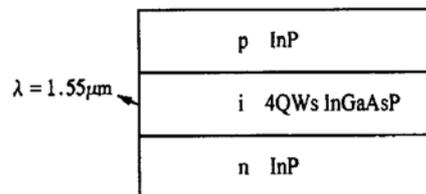


图 1 1.55 μm 波长多量子阱激光器(MQWs)结构
Fig.1 Structure of MQWs with 1.55 μm wavelength

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69886001, 69896260)

王永晨 男, 1941 年出生, 教授, 研究生导师. 从事化合物半导体物理、材料和器件的研究.

2001-07-20 收到, 2001-10-13 定稿

为确保淀积电介质薄膜盖层的质量, 采用美国 PECVD 设备, 型号为 AMSF-50 型. 淀积薄膜前, 将石英反应室进行抽空, 再通 Ar 气清洗系统, 这样反复进行多次, 再将系统抽真空 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa 以上. 当淀积时, 引入各种源气体, 反应室压力维持在 133.3 Pa, 其微波功率调整到 900 W, 并保持稳定. 为保证样品表面与薄膜表面的粘附性, 样品被加热到 380°C. 为便于比较, 我们制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{MQWs}$, $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{MQWs}$, $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z/\text{MQWs}$ 三种电介质薄膜结构, 其厚度均为 300 nm. 它们的工艺条件是:

(1) 当淀积 SiO_xN_y 或是 SiO_2 薄膜时, 引入 SiH_4 和 N_2O , 它们的流量分别为 80 mL/min 和 6800 mL/min. 如样品 3CS4, 4CT1.

(2) 当淀积 Si_3N_4 薄膜时, 引入 SiH_4 和 NH_3 , 它们的流量分别为 400 mL/min 和 4000 mL/min. 如样品 3CS4.

(3) 当淀积不同掺磷量的 SiO_2 薄膜 [$\text{SiO}(\text{P})$] 时, 引入 SiH_4 、 PH_3 和 N_2O , 它们的流量分别为 40~80 mL/min、80~100 mL/min 和 6800 mL/min. 调整 SiH_4/PH_3 比率可达到上述目的. 如样品 3CT5.

(4) 当淀积含磷组分的 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 薄膜时, 引入 SiH_4 、 PH_3 和 N_2O , 它们的流量分别为 50 mL/min、2000~4500 mL/min 和 6800 mL/min. 但此时应特别注意系统的安全性, 否则易出现爆炸的危险. 如 2CS4.

改变各种气体的流速比可改变薄膜中的各种组分, 薄膜组分 Si、O、N、P 可通过 X 射线能谱分布

分析 (XEDA) 确定. 3CT5 包封层中能谱分析测定掺磷量为 7.8%.

将制备好的不同结构电介质包封层的 MQWs 样品, 进行快速热退火 (RTA) 处理. 退火时将样品放入充满高纯 N_2 保护的卤钨灯加热的处理室内, 样品上下由抛光好的 GaAs 晶片压封, 以防样品分解. 退火温度为 850°C, 持续时间为 7 s.

3 结果及讨论

退火后, 用 Bio-Rad 公司的傅里叶变换光谱仪 (FTS) 测量光致发光谱 (PL 谱), 激励功率为 50 mW, PL 谱如图 2 所示, 带隙移动的结果如表 1 所示.

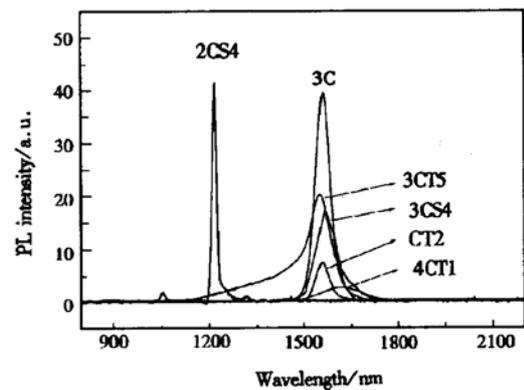


图 2 不同结构的 PL 谱 (10K)

Fig. 2 PL spectra for different dielectric layer structure

表 1 InP 基量子阱无序处理后带隙改变及 PL 波长移动表 退火条件: N_2 保护, 850°C, 7s

Table 1 Band gap shift for different dielectric structures Annealing condition: N_2 ambient, 850°C, 7s

样品号	3C	CT2	3CS4	4CT1	3CT5	2CS4
电介质结构	原样品 (未退火)	原样品 (退火)	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{MQWs}$	$\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{MQWs}$	$\text{SiO}_2(\text{P})/\text{MQWs}$	$\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z/\text{MQWs}$
薄膜厚度/nm	0	0	150/150/MQWs	300/MQWs	300/MQWs	300/MQWs
PL 谱 (10K) 峰值位置/nm	1560.05	1556.19	1572.9	1633.3	1548.48	1218.03
带隙能量 E/meV	796.41	798.36	789.88	760.67	802.32	1020.03
波长移动 $\Delta\lambda/\text{nm}$	0	-3.86	+12.9	+73.3	-12.0	-342.0
带隙改变 $\Delta E/\text{meV}$	0	+1.95	-6.53	-35.74	+5.91	+223.59

通常, 认为无杂质空位扩散 (IFVD) 诱导量子阱后置无序其原理是: 在退火条件下, Ga 原子从量子阱材料中大量快速扩散至电介质 SiO_2 包封层或该层与量子阱表面的界面位置, 随后溶解在电介质中, SIMS 分析表明 SiO_2 层内确实存在大量的 Ga 原

子, 其结果导致量子阱材料内产生较多的 Ga 空位 (V_{Ga}), 这些空位促进了 III 族原子 Ga/In 或是 Ga/Al 互扩, 增加了 III 族晶格的无序, 引起量子阱组分的变化, 而使带隙改变^[5,8]. 当电介质层内 Ga 原子增多时, 就 InP 基量子阱而言, InGaAsP 合金组分

内 Ga 的含量降低,就使得带隙变宽,PL 谱波长向短波长移动(蓝移)。

从图 2 和表 1 我们可看出:原始未退火样品 3C 与经过同样退火条件(850°C, 10s)下的样品 CT2 相比,其 PL 峰值位置几乎没有移动,也就是说,未加电介质包封层的 MQWs InGaAsP,在该条件下阱、垒未发生互扩,带隙未发生变化。

在我们的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{MQWs}$ 和 $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{MQWs}$ 结构中,却发现 PL 谱峰值波长均出现了红移,向长波长方向移动,带隙变窄.在样品 3CS4 中峰值波长增加了 13nm,带隙窄了 6.53meV.在样品 4CT1 中波长增加了 73.3nm,带隙窄了 35.74meV.我们认为,红移的出现是由于退火过程中电介质层中出现了较多的来自于电介质层下 MQWs 内部的 In 原子,则 MQWs 内部存在较多的 In 空位(V_{In}),它的存在促进了 Ga/In 原子互扩引起 InGaAsP 四元合金 In 组分减少,带隙变窄,波长峰值红移。

样品 3CT5 是掺有一定量磷(P)的 SiO_2 电介质薄膜作为包封层,即 $\text{SiO}_2(\text{P})/\text{MQWs}$ 结构中,在同样退火条件下,出现了蓝移,样品 3CT5 蓝移较小,波长峰值仅变化 12nm,带隙增宽了 5.91meV。

但是,值得注意的是 2CS4 样品,出现了可观的蓝移量,PL 谱波长峰值从原始 1560nm 移动到 1218nm,蓝移量达到了 342nm,相当于带隙从 796.41meV 展宽到 1020meV,增加了 223.59meV.我们将样品多次分割,多次测量,并且又经新加坡国立大学测量,证明该数据准确、可靠.同时,在 PL 谱中,1218nm 位置的峰非常清晰,半宽很窄仅为 25nm,重复性也非常好。

针对这一奇异现象,我们追寻膜的生长工艺过程,发现在 PECVD 系统内,制作含 P 电介质薄膜时, PH_3 气体输入量非常大(2000~4500mL/min),大大超过了 SiH_4 气体流量(50mL/min).根据等离子体化学自由基原理,出现了新的键和结构,可能形成新的 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 的电介质膜包封层,初步估算这里 P 在薄膜中的比例接近 30%~40%.Si 的比例可能占 20%~30%,O 占有一定比例,N 占很少比例.该种介质膜可能是内键力较小的一种新多孔结构电介质薄膜,而且其具有极强的吸水性.因此在生长后应特别注意保持其干燥。

这么大的蓝移效果,可能是由两个原因引起的.其一,由于含 P 组分电介质膜是具有低的分子间的内键力的多孔结构的新包封层^[6,9],在退火过程中,

具有极强的点缺陷吸收作用,使得阱、垒四元组分中的 Ga 原子引起快速扩散到该介质膜中,使得 Ga 在 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 膜或是 $\text{Si}_3\text{P}_4\text{N}_y$ 膜中的含量增大,空位扩散增强,使得 Ga/In 互扩增强,导致在 InGaAsP 四元合金的阱中 Ga 组分减少,带隙增宽,蓝移量增大.它的作用类似于在离子注入的 GaAs 中,退火后发现在注入层中存在 Ga 的反常快速扩散,通常称之为 Ga 原子增强扩散.或类似于离子注入的 Si 材料,退火后可吸收 Si 材料体内中的杂质,增强杂质点缺陷的快速扩散一样^[10].其二,由于 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 膜或是 $\text{Si}_3\text{P}_4\text{N}_y$ 膜中分子内键力的减弱,在热处理过程中,MQWs 上面界面处相当于存在一高浓度非气体掺杂的 P 源,P 从包封层向阱层中扩散,在体内空位状态引导下以快速扩散方式作用在 V 族格点上,又促进 As、P 原子的互扩,增加了四元阱中 P 的组分,引起带隙增宽许多,从 PL 谱来看,波长蓝移效果显著。

2CS4 样品经过多次分割后,又时隔半年到一年复测,峰值多次清晰、重复、半高宽很窄,进一步说明经此 QWI 技术处理,量子阱性能优异、稳定、横向均匀。

由于 P 是 InGaAsP/InP MQWs 中材料的组成元素,因此该种电介质薄膜盖层下的带隙改变也是属于无杂质扩散的一种。

通常,含 P 的 SiO_2 薄膜用于硅器件表面钝化,它吸水效果显著,能较好保护器件。

4 结论

在我们的实验中,采用生长高浓度含磷电介质薄膜 $\text{SiO}_x\text{P}_y\text{N}_z$ 或 $\text{Si}_3\text{P}_4\text{N}_y$ 膜,经快速退火后首次获得了大到 224meV 蓝移的带隙改变,同时具有优异的量子阱性能,进一步研究其工艺的稳定性 and 重复性,这种无杂质扩散技术将有可能成为一种获得大的波长峰值蓝移的方法.它无疑将推动单片光电集成电路的发展。

参考文献

- [1] Kotaka I, Wkita K, Okamoto M, et al. IEEE Photonics Technol Lett, 1993, 5: 61
- [2] Bryce A C, Camacho F, Casumano P, et al. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 1997, 3: 885
- [3] Bukner S, Ralston J D, et al. IEEE Photon Technol Lett,

- 1995, 7(9): 941
- [4] Cusumano P, Oai B S, Helmy Saher A, et al. *J Appl Phys*, 1997, 81: 2445
- [5] Burkner S, Maier M, et al. *J Electronic Materials*, 1995, 24 (7): 805
- [6] Rao E V K, Hamoudi A, et al. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(4): 472
- [7] Ramdane A, Krauz P, et al. *IEEE Photonics Tech Lett*, 1995, 7(9): 1016
- [8] Nishitsuji Mitsuru, Tamura Akigoshi. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(10): 1384
- [9] Lee J H, Si S K, Moon Y B, et al. *Electronics Letters*, 1997, 33 (13): 1179
- [10] Hsieh C M, Mathews J R, Seidel H D, et al. *Appl Phys Lett*, 1973, 22(5): 238

Evident Influence on Band Gap of InGaAsP/InP Multiple Quantum Well Structure by Capped Layer with Phosphorous Composition^{*}

Wang Yongchen¹, Zhang Xiaodan¹, Zhao Jie¹, Yin Jingzhi², Yang Shuren² and Zhang Shuyun³

(1 Department of Physics, Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China)

(2 Department of Electronic Engineering, Jilin University, Changchun 130023, China)

(3 The Fourth Factory of Tianjin Semiconductor Devices, Tianjin 300111, China)

Abstract: Quantum well intermixing (QWI) of InGaAsP/InP MQWs is investigated through capping SiO₂, SiO_xN_y, Si₃N₄ and SiO_xP_yN_z thin film by PECVD and consequently rapid thermal annealing. The dielectric layers are grown on InGaAsP/InP MQWs materials with the thickness of 300nm. The samples are annealed at 850°C for 7s under high purity nitrogen protection. The results show that the band gap blue shift is up to 224meV (342nm) for SiO_xP_yN_z capped layer evidently. Furthermore, it has excellent characteristic after QWI. This unusual phenomenon is discussed.

Key words: quantumwell well intermixing (QWI); impurity-free vacancy diffusion (IFVD); plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)

PACC: 4255P; 6630N; 6822; 8155H **EEACC:** 4320J; 0520F

Article ID: 0253-4177(2002)03-0276-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(Nos. 69886001, 69896260)

Wang Yongchen male, was born in 1941, professor. His research interests are in the physics, materials and devices of compound semiconductor.