

SiO₂ 膜增强 InGaAsP 超晶格 外延片的量子阱混合*

黄晓东 黄德修 刘雪峰

(华中理工大学光电子工程系, 武汉 430074)

摘要: 对晶格与 InP 匹配的 InGaAsP 超晶格结构外延片, 运用等离子增强化学气相沉积法镀 SiO₂ 膜, 随后用碘钨灯快速热退火, 进行无杂质空位扩散(IFVD)技术的实验研究, 测量光致发光谱后得到了最大 50nm 的峰值位置蓝移; 表明在没有掺杂和没有应变的情况下, IFVD 仍有较好的处理量子阱材料的能力. 对影响 IFVD 工艺的重复性因素进行了探讨.

关键词: 超晶格材料; 无杂质空位扩散; InGaAsP; 量子阱混合

PACC: 8115; 8140G; 7480

中图分类号: TN 304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)11-1107-04

SiO₂ Encapsulant Enhanced Quantum Well Intermixing for InGaAsP Superlattice*

HUANG Xiao-dong, HUANG De-xiu and LIU Xue-feng

(Department of Optoelectronic Engineering, Huazhong University of
Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Received 27 October 1999, revised manuscript received 13 December 1999

Abstract: Impurity-Free Vacancy Diffusion (IFVD) technology on InGaAsP superlattice, which lattice-matches InP, is investigated experimentally, with SiO₂ deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition and rapid thermal annealing proceeded with iodine tungsten lamp. Up to 50nm blue shift of photoluminescence spectrum is observed, which shows IFVD has a capacity to treat QWs even without any impurities or strain. Factors are also discussed, that will affect the repetition of IFVD.

Key words: superlattice material; impurity-free vacancy diffusion; InGaAsP; quantum wells intermixing

* 国家自然科学基金资助项目(批准号 69586002) [Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69586002].

黄晓东 男, 1969 年出生, 博士研究生, 现从事半导体器件物理与工艺的研究.
1999-10-27 收到, 1999-12-13 定稿

PACC: 8115; 8140G; 7480

Article ID: 0253-4177(2000)11-1107-04

1 引言

在半导体光子集成(PIC)和光电子集成(OEIC)技术中,关键的问题是要能在同一衬底材料上制成具有各种功能的光电子器件并加以低损耗连接。从材料的角度来看,就是要将具有不同带隙的器件(包括光波导)集成在一起。量子阱混合(QWI)作为一种后工艺手段以其能简单有效地改变量子阱结构的禁带宽度而成为PIC和OEIC中的热门研究领域。自Illinois的N.Holoyak小组^[1]于1981年提出QWI方法以来,已发展出数种不同类型的技术。有通过杂质扩散或离子注入以引入杂质原子的,有通过激光照射产生缺陷或利用其温度效应的,还有就是通过在外延片上镀诱导膜并辅以快速热退火(RTA)的无杂质空位扩散(Impurity-Free Vacancy Diffusion, IFVD)^[2]。相对于其它方法来说,IFVD方法无杂质引入,高温处理时间短,从而电学、光学性能退化较少,而且工艺相对简单,处理材料的空间分辨率好,是一种非常有前途的技术。

量子阱混合是通过增大量子阱异质结(QWH)两侧的原子互扩散来达到改变量子阱位形空间及k空间的形状。IFVD技术在不引入杂质的情况下,直接增大有源层附近的空位浓度,在随后的RTA过程中,这些空位增大组分原子的自扩散和互扩散,从而达到量子阱混合。在IFVD中,运用的介质诱导膜包括SiO₂^[2,3]、SiO_xN_y^[4]、SiN_x^[5]、SrF₂^[6]及SiO:P^[7]等,并由其发展同阳极氧化物诱导混合^[8]和氢等离子钝化^[9]等方法。不过其中最通常的做法仍是在外延片上镀以适当厚度的SiO₂膜,并加以快速热退火。这是由于III族元素Ga在SiO₂的溶解度很大,能造成RTA过程中Ga向SiO₂中的扩散,导致SiO₂膜下产生大量空位。至于其它类型的介质膜的致密程度较SiO₂要高,诱发的量子阱混合程度都不如SiO₂膜或干脆对QWI有抑制作用,一般是与SiO₂联合使用以形成选择性的混合^[3,7]。

本文运用等离子增强化学气相沉积(PECVD)对未掺杂的晶格与InP匹配的InGaAs/InGaAsP超晶格结构外延片镀SiO₂膜,随后用碘钨灯对其进行了快速热退火。PL谱测量得到最大达50nm的峰位蓝移,表明对未掺杂样品IFVD同样产生量子阱混合效果。文中还对影响IFVD重复性的因素进行了探讨,提出改进IFVD重复性的关键在于镀膜的质量。

2 实验及测试

实验所采用的样品为晶格与InP匹配的InGaAs/InGaAsP超晶格结构外延片,它是利用金属有机化合物气相外延(MOCVD)系统在(001)取向的InP衬底上生长的。样品结构自InP衬底沿生长方向向上依次为:26nm激射波长λ_g=1.15μm的In_{0.82}Ga_{0.18}As_{0.38}P_{0.62}下波导层;20周期无应变超晶格的有源层,由厚度为5nm的In_{0.78}Ga_{0.22}As_{0.48}P_{0.52}势阱和厚度为10nm的In_{0.82}Ga_{0.18}As_{0.38}P_{0.62}势垒交替生长构成;其上是26nm的In_{0.82}Ga_{0.18}As_{0.38}P_{0.62}上波导层;最上面有50nm的InP上覆盖层。实验中为摒除杂质原子对QWI的影响而仅研究SiO₂膜所造成的IFVD效应,各层均未作掺杂。

样品经标准工艺清洗后,在表面上用PECVD法生长一层厚度约170nm的SiO₂薄膜。将镀上SiO₂的样品划为5mm×3mm的四片,随后用碘钨灯对它们进行快速热退火。快速热退火RTA过程的升温速率约为50°C/s,在750°C的温度下,对各样品划片恒温数十秒,随后运用水冷进行快速冷却,冷却至室温约需10s。整个过程中,样品划片置于石英腔内并以N₂气氛进行保护,划片表面均朝下置于表面抛光的GaAs片上。实验中,分别对四个划片在750°C处进行了恒温15、30、40和45s的处理。

为了解IFVD的效果,在用缓冲氢氟酸液洗去表面的SiO₂后对各划片进行了室温PL谱的测量。测量是在BIO-RAD公司的PL6120光荧光谱仪上进行的,激发光源为氩离子激光器,作为探测器的锗探头浸于液氮中以降低信号噪声。图1为样品在RTA前后的PL谱。图中各谱线的峰值位置列于表1中。

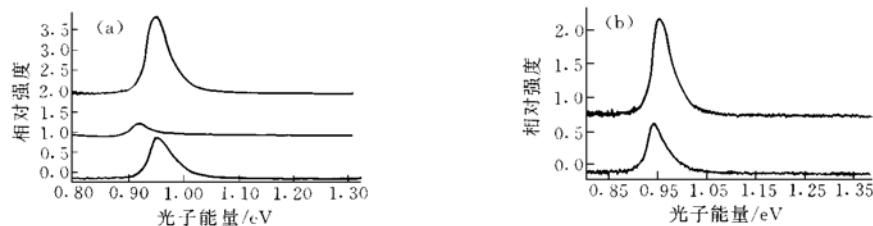


图 1 超晶格外延片 IFVD 处理前后的光致发光谱

(a) 比较片和进行 30、45s 的 IFVD 后的 PL 谱(从上至下分别为 45s、比较片、30s 的谱线, 对应峰值位置光子能量 0.952eV、0.917eV、0.947eV), (b) 15s、40s 的 IFVD 后 PL 谱(位于上方的 40s 和下方的 15s 谱线对应峰位为 0.950eV、0.940eV)(各谱线全高半宽均为 45—47meV)

FIG. 1 Photoluminescence of InGaAs/InGaAsP Before and After IFVD

表 1 PL 谱线的峰值位置及退火后的峰位蓝移

Table 1 Peak Position of PL Spectrum and its Blue Shift After annealing

退火时间/s	0(比较片)	20	30	40	45
峰值位置/eV	0.917	0.940	0.947	0.950	0.952
中心波长/ μm	1.352	1.319	1.309	1.305	1.302
峰位蓝移/nm	0	33	43	47	50

3 结果讨论

从 PL 谱上可以看出, 经 RTA 后, 各样品的 PL 谱峰值位置相对于原始样品向高能方向移动, 即有 PL 蓝移产生, 各外延片的蓝移量也附于表 1 中。从表中可以很明显地看出, 退火时间越长, PL 蓝移也越大。

众所周知, 晶格与 InP 匹配的 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 合金材料($y \approx 2.2x$)的带隙 $E_g \approx 1.35 - 0.72y + 0.12y^2$, 一般 InGaAsP/InP 量子阱结构中作为势阱材料的合金 y 值都较大。在 QWI 中 III、V 族元素在各自的子晶格互扩散后, 量子阱中的组分 As 原子浓度即 y 值会有所减小, 导致带隙增大, 在光致发光(PL)谱测量的结果上将体现为峰位蓝移。当然, 量子阱的能带与体材料中并不一样, 除与材料本身组分有关外, 还与量子阱和垒宽、应变、掺杂、异质结界面等诸多因素有关, 所以 QWI 后禁带宽度的改变是十分复杂的, 有时甚至会出现反常的 PL 红移^[10]。

在本实验中, 采用的样品是晶格与 InP 匹配的超晶格外延片, 且各层均未掺杂。一方面, 晶格匹配意味着量子阱无应变, 排除了应力对组分原子扩散的影响。另一方面, 由于掺杂不仅会引入杂质, 产生晶格缺陷, 对 IFVD 有影响, 而且掺杂引起晶格费米面的变化也会影响原子扩散速率, 故为研究“纯”的 IFVD 效应, 我们有意识地没有对原始外延片进行掺杂。虽然不少实验中靠掺杂或应变增大蓝移, 但是在没有这些条件的情况下, 我们得到的蓝移结果仍是令人满意的。我们所采用的材料, 即使有源区阱、垒的组分材料完全混合形成均匀的合金相, 也只能得到波长 λ_g 为 $1.226\mu\text{m}$ 的 $\text{In}_{0.78}\text{Ga}_{0.22}\text{As}_{0.48}\text{P}_{0.52}$ 四元合金材料, 相当于对原始片有 126nm 的蓝移。而在我们的 IFVD 实验中, RTA 仅 30s 的划片 PL 峰位蓝移量 43nm 就已超过其三分之一, 这说明即使在没有应力和杂质初始条件下, 仅“纯”的 IFVD 效应就能有效进行量子阱混合。

作者在基于 InP 衬底的量子阱外延片的热稳定性实验^[11]中曾经指出, 虽然单量子阱结构较多量子阱及超晶格结构更不具热稳定性即容易产生 QWI, 但在未镀 SiO_2 的情况下对单量子阱外延片进行的 15s 快速热退火仅有 7meV(折合 14nm)的蓝移。本实验中进行的 15s 的 IFVD 处理, 峰位蓝移达 33nm, 这充分说

明 SiO_2 膜是 IFVD 技术中产生量子阱混合的必不可少的条件之一。

由于扩散长度随退火时间的延长而增加, 可以预计退火前后的 PL 谱蓝移应该随退火时间的增加而加大。将表 1 的数据绘制成图 2 可以清晰地看出这个趋势。从图 2 中还可以发现, PL 蓝移并不与退火时间成线性关系, 而是随退火时间的加长而趋于“饱和”。将 PL 蓝移与完全均匀合金相材料 $\text{In}_{0.78}\text{Ga}_{0.22}\text{As}_{0.48}\text{P}_{0.52}$ 所得到的蓝移 126 nm 相减, 得到相对 PL 蓝移如图 2 中的台阶折线。从中可以看出台阶高度的逐步递减, 这意味着 PL 蓝移的增加随退火时间的增加而有所放缓。分析其原因, 我们认为从扩散动力方面考虑, 一方面由于随 RTA 时间的增加, 量子阱异质结 QWH 两侧组分原子的浓度梯度有所降低, 阻碍了进一步的原子互扩散。另一方面, 由于溶解度的限制, Ga 原子向 SiO_2 中的外逸速度随时间的增加将不可避免的减小, 而且扩散过程使空位分布趋于均匀而导致原子的互扩散动力降低。从能带角度来看, 由于扩散导致的 QWH 界面趋于平缓及阱宽的增大, 量子限制作用将有所减小, 从而使量子阱中导带底更接近于体材料的导带底, 也在一定程度上减缓了禁带宽度的增加。

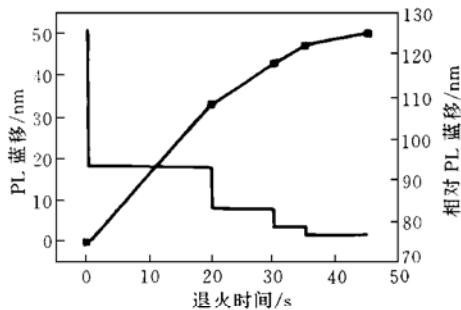


图 2 PL 蓝移与 RTA 时间的关系

FIG. 2 Relation Between PL Blue Shift and Time of RTA

本实验中, 由于采用同一外延片并在一次镀膜后进行划片, 所以结果有一定的规律性。若要将 IFVD 技术运用于 PIC 和 OEIC 中, 不同批次工艺的重复性将是需要解决的关键。从组分原子的扩散过程取决于空位缺陷来分析影响 IFVD 重复性的因素, 可以认为, IFVD 的重复性主要取决于外延片的质量、 SiO_2 镀膜和 RTA 过程。基于现有的技术, InGaAsP 量子阱材料的生长技术已经比较成熟, 外延片质量较好, 同一工艺参数下材料中和表面的缺陷浓度可以得到较好的控制; 而 RTA 的温度、时间、环境控制也比较容易做到。故 IFVD 技术目前要解决的应当是控制镀膜质量的问题。从物理角度来看, SiO_2 镀膜是 IFVD 中除外延生长以外惟一有可能引入界面缺陷的过程, 是影响 IFVD 的重要因素之一。另外, SiO_2 膜与外延片的 InGaAsP 层在 RTA 过程中界面将会产生应力, 由于不同的膜厚产生的应力不同, 其对扩散过程也是至关重要的。所以, 如果镀膜质量及重复性能得到保证, IFVD 技术的重复性应该可以有一个突破。

致谢 本工作外延片生长和 PL 测试均是在武汉邮电科学研究院进行的, 实验中得到了金锦炎、张哲民和丁国庆等同志的大力协助, 谨在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. D. Laidig, N. Holoyak Jr., M. D. Camras *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**(10): 776—778.
- [2] D. G. Deppe, L. J. Guido, N. Holoyak Jr. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**(9): 510—512.
- [3] F. Camacho, E. A. Avrutin, P. Cusumano *et al.*, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1997, **9**(9): 1208—1210.
- [4] Y. Suzuki, H. Iwamura, T. Miyazawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(26): 2745—2747.
- [5] W. J. Coi, S. M. Han, S. I. Shah *et al.*, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.*, 1998, **4**(4): 624—628.
- [6] I. Gontijo, T. Krauss, J. H. Marsh *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1994, **30**(5): 1189—1195.
- [7] A. Hamoudi, E. V. K. Rao, P. Krauz *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(9): 5638—5641.
- [8] S. Yuan, Y. Kim, H. H. Tan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(2): 1305—1311.
- [9] B. S. Ooi, A. C. Bryce and J. H. Marsh, *Electron. Lett.*, 1995, **31**(6): 449—451.
- [10] I. J. Papc, P. Li Kam W, J. P. R. David, P. A. Claxton *et al.*, *Electron. Lett.*, 1988, **24**(15): 910—911.
- [11] 黄晓东, 黄德修, 刘雪峰, 华中理工大学学报, 1999, **27**(10): 36—38. [HUANG Xiaodong, HUANG Dexiu and LIU Xuefeng, *Journal of Huazhong University of Science and Technology*, 1999, **27**(10): 36—38(in Chinese)].