

质子轰击条形 InGaAsP/InP 双异质结激光器*

朱龙德 张盛廉 汪孝杰 王 莉 高淑芬及七室器件工艺组
(中国科学院半导体研究所)

提 要

用液相外延方法生长了 InGaAsP/InP 四层双异质结，采用了镀金石英玻璃炉和水平滑动式石墨舟。研究了外延生长界面平直晶体质量好的 InGaAsP/InP 和 InP/InGaAsP 异质结的工艺细节。测量了异质结晶格失配度，确定了异质结匹配生长条件。研究了在 InP 液相外延中锌和碲的掺杂规律，分析了掺锌工艺对 p-n 结的位置、结的注入效率和其它结特性的影响。制作了质子轰击条形 InGaAsP/InP DH 激光器。在室温 (300 K) 连续激射波长为 1.30—1.33 μm。室温宽接触激光器的阈电流密度为 2000 A/cm²，规一化阈电流密度为 5 kA/cm² · μ。测量了阈电流随温度的变化，在 80—285 K 范围内特征温度 $T_e = 79—108\text{K}$ ，室温附近 $T_e = 63—73\text{K}$ 。选择两只激光器作了长期工作实验，其中一只寿命为 560 小时，另一只已经工作 2500 小时，现仍在继续工作中。

一、引言

对光纤的进一步研究表明，以熔融石英为基质的光纤，当氢氧基的含量降低到 50 ppb 时出现两个重要的长波长传输窗口，其中 1.3 μm 波长附近的窗口传输损耗降低到 0.47 dB/km^[1]，1.55 μm 附近的窗口损耗降为 0.2 dB/km^[2]，都接近于相应的理论极限。当氢氧基含量再降低到 0.8 ppb 时 1.24 μm 和 1.39 μm 吸收峰消失，1.2—1.6 μm 波长范围都变成低损耗窗口，其损耗低于 0.5 dB/km^[3]。另一方面，单模光纤的色散特性主要由材料色散决定，而熔融石英的零色散点在 1.27 μm 波长^[4]。因此，为了用石英基质光纤实现大容量长中继距离光纤通信，1.3 μm 波长是最合适的窗口。

做为在这个波段的光源，正在积极研究 InGaAsP/InP 双异质结激光器^[5—7]。由于 InGaAsP 四元固溶体禁带宽度和晶格常数可以分别调节，而且用 InP 为基片可以生长发射波长为 0.92—1.67 μm 的晶格匹配的异质结^[8]，InGaAsP/InP 异质结结构是制作石英光纤低损耗波段光电器件的合适材料。

本文将叙述，用镀金石英玻璃炉液相外延生长高质量 InGaAsP/InP 异质结的工艺技术，异质结匹配生长条件及外延片的检测，InGaAsP/InP 系统中掺杂技术和掺杂规律以及

* 1981 年 3 月 5 日收到。

掺杂条件对发光特性的影响, 质子轰击条形激光器的制作工艺和 $1.3\mu\text{m}$ 室温连续相干激光器的特性。

二、InGaAsP/InP 异质结的液相外延生长

液相外延装置由滑动式石墨舟和镀金石英玻璃炉构成, 如图 1 所示。镀金石英玻璃炉由于热惯性小, 可以用各种控温方式进行液相外延。基片为掺 Sn 的 InP 单晶片, 晶向为(100), 载流子浓度 $n \sim (0.7-2) \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 位错密度 $N_D \sim 10^4-10^5/\text{cm}^2$ 。基片用

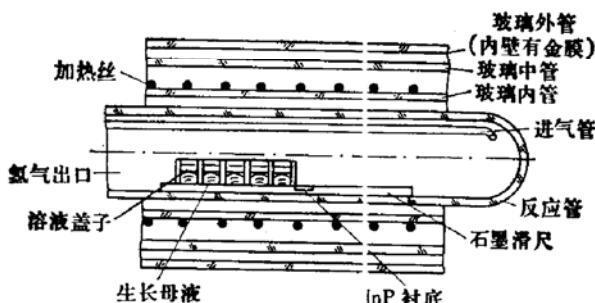


图 1 InGaAsP/InP 异质结液相外延装置。它由组装式石墨舟, 石英反应管和镀金石英玻璃炉构成, 炉外管内壁上有镀金反射膜

M1.5 刚玉粉抛光, 放入石墨舟中之前再用 $1\% \text{Br}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液化学抛光二分钟。生长 InGaAsP 层的溶液由精确称量的 GaAs, InAs 和七个“9”的高纯 In 配制, 并加入稍许过量的(100)InP 单晶片。溶液加热到 680°C 并保持一小时后控制降温, 生长开始之前用纯 In 溶液回熔基片表面 $\sim 15\mu\text{m}$, 然后依次生长掺 Te-InP 缓冲层, $n \sim (3-6) \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 未掺杂 $\text{In}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{As}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 有源层, 掺 Zn-InP 限制层, $P \leqslant 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 及重掺 Zn-InGaAsP 电极层; 其厚度分别为 $\sim 5\mu\text{m}$, $0.2-0.5\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ 。有源层的生长温度为 635°C , 降温速率为 $0.2-0.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图 2 为 InP/InGaAsP/InP 三层结构外延片解理面的 SEM 照片 (见图版 I)。可见异质界面平直。解理面异质结构的染色采用了铁氰化钾, 氢氧化钾, 水(1:1:10)的溶液。

为了生长界面平直的异质结界面, 生长 p-InP 限制层的溶液与已长上四元有源层的片子接触时应具有足够的过冷度。如果从生长缓冲层开始以低于 $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率连续生长缓冲层、有源层和 p-InP 限制层, 则异质结界面会是不平直的, 如图 3 所示 (见图版 I)。照片表明, InGaAsP 晶体在长上 p-InP 之前先溶入了 p-InP 生长溶液中, 留下了残缺不全的锯齿状界面。即使是轻微的, 它对散射特性影响很大, 因为波导边界的凹凸不平引起导波光的散射。这种溶解现象的发生是因为异质结晶体的生长过程原则上是非平衡过程。用适当偏离平衡饱和度的溶液迫使相变在异质晶体表面上发生, 而其偏离度又不至于影响生长晶体的质量, 才能得到较好的异质结结构。在上述情况下 p-InP 生长溶液具有足够的过冷度才能防止 InGaAsP 层中 As, Ga 等物质的回溶。

反之, (100) InP 源片与未饱和 In-Ga-As 溶液接触, 饱和溶解一小时后推开溶液, 用

俄歇能谱仪检查 InP 源表面,发现表面上析出了很薄的 InGaAsP 层,如图 4 所示。说明 In-Ga-As 溶液溶解 InP 的过程中,在 InP 表面生成与之相平衡的四元晶体,再通过这个层与异质的 InP 建立动态平衡。因此,饱和 In-Ga-As-P 溶液在 InP 上生长四元固溶体时,只要溶液组份满足生长晶体晶格匹配条件,就能长出完整平直的 InGaAsP/InP 异质结。不过因为 P 的蒸气压高,而且溶液中 P 的溶解度很低,工艺上保证 P 的充分饱和溶解为控制

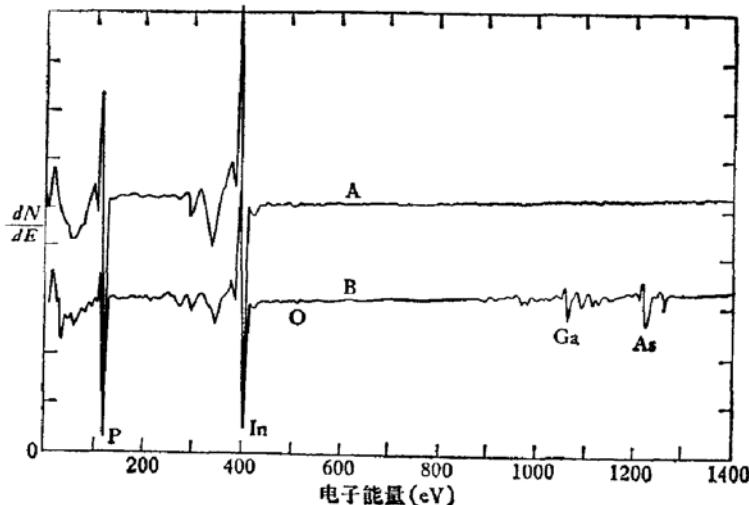


图 4 (100) InP 源片在 645°C 饱和溶解
In-Ga-As 溶液前后源片表面俄歇能谱测
量结果. A:饱和溶解之前 InP 源表面俄歇
能谱, B:饱和溶解之后 InP 源表面俄歇能谱

晶体的匹配组份是很重要的。

图 5 表示有源层生长厚度和生长时间的关系,可见生长厚度比例于生长时间的平方

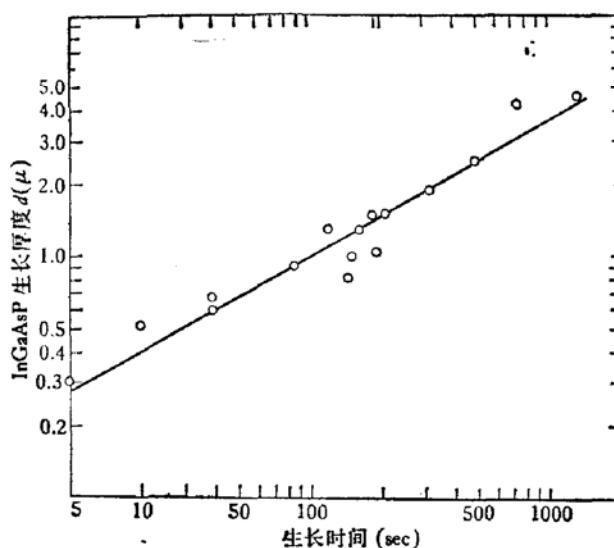


图 5 InGaAsP 有源层生长厚度和生长时间的关系
生长温度 635°C
冷却速率 0.8°C/min
溶液组份 $x_{\text{Ga}}^l = 1.1\%$, $x_{\text{As}}^l = 4.8\%$

根,说明在这个生长条件下生长速率由溶液内溶质的扩散速率所限制,因此生长溶液是过冷的。

三、InGaAsP/InP 异质结的晶格匹配

可以改变组份来调节 InGaAsP 固溶体的禁带宽度和晶格常数^[9],但是生长的 InGaAsP 固相组份不仅依赖于生长溶液的组份,而且还依赖于生长方法和条件。因此,首先选择了能长出较好晶体的生长条件,在这些条件下研究了在 1.3μ 附近几个波长的匹配生长条件。样品为如图 3 的三层结构,不过上面 InP 和 InGaAsP 层的厚度分别是 $\sim 1\mu$ 和 $\sim 0.5\mu$,以保证晶格匹配测量中 InGaAsP 和缓冲层的 X 射线衍射强度足够大。 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线在 (400) 晶面上双晶衍射得到了如图 6 的迴摆曲线。在举例的这一套实验中固定了溶液中

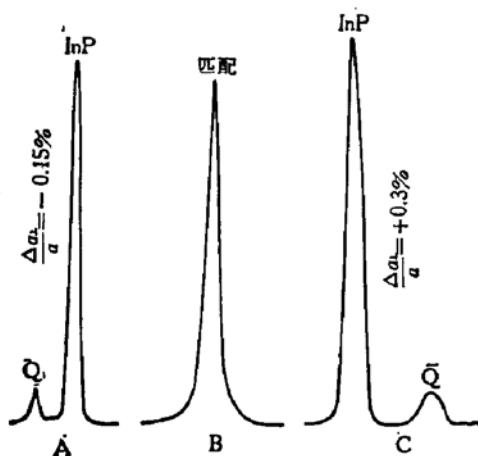


图 6 $\text{CuK}\alpha_1$ X 射线在 (400) 晶面上双晶衍射迴摆曲线。A:负失配, B:完全匹配,C:正失配

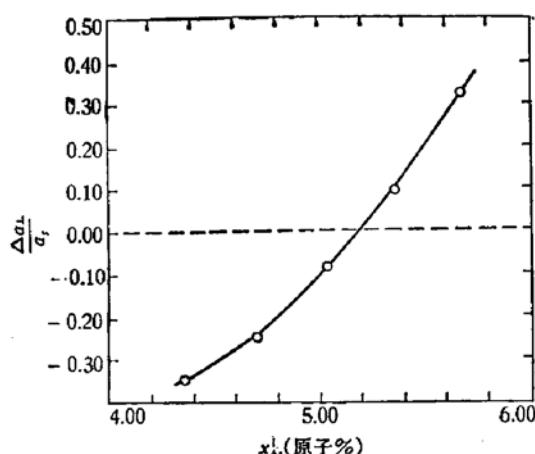


图 7 InGaAsP/InP 异质结的晶格失配度和溶液中 As 原子份数的关系,生长温度 635°C ,冷却速率 $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$, $x_{\text{Ga}}^l = 1.2$ 原子%

Ga 的组份而改变了 As 的组份。由于失配,异质结晶格发生形变。我们测量了垂直于异质结界面方向的晶格常数 a_\perp 的失配度。失配度 $\Delta a_\perp/a_s$ 随溶液中 As 原子份数的变化如图 7。根据公式^[10]

$$f = \frac{a_g - a_s}{a_s} = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \cdot \frac{\Delta a_\perp}{a_s}$$

可以计算出异质结晶格的失配度 f ,其中 a_s , a_g 为 InP 和 InGaAsP 在自然状态下的晶格常数, ν 为泊松比,这里 $\nu = 0.35$ ^[11]。在图 7 的匹配条件下生长的双异质结片子在室温连续激射波长为 $\lambda_L(300\text{K}) = 1.327\mu\text{m}$ 。

四、InGaAsP/InP 异质结生长中掺杂控制

n 型 InP 缓冲层的杂质采用了 Te。外延层电子浓度和溶液中 Te 的原子份数的关系如图 8。电子浓度是在掺 Fe 的半绝缘 InP 上生长掺杂外延层后进行霍耳测量而得到

的。可见在 10^{18} — $10^{19}/\text{cm}^3$ 的浓度范围内 $n \propto (x_{\text{Te}}^l)^m$, $m = 1$.

p 型杂质采用了锌。由于铟溶液中 Zn 有高的挥发蒸气压，各层生长溶液之间会发生严重的污染。这会使缓冲层和有源层的杂质浓度不能降低到合理的数值，在不适当的掺杂条件下甚至有可能使缓冲层补偿或反型，p-n 结移到缓冲层和衬底的边界。我们用扫描电镜形貌像和电子束感应电流像重叠的方法确定了 p-n 结在异质结构中的位置。图 9 表示缓冲层污染反型情况下 p-n 结的位置(见图版 I)。由于 Zn 在 InP 中扩散速率大，而且其速率依赖于浓度，如果 p-InP 限制层中 Zn 浓度过高，p-n 结位置也可能由于 Zn 的扩散而移到 InP 缓冲层中去。图 10 表示这种片子解理面的 SEM 照片(见图版 II)。当 p-n 结位置在 InP 缓冲层和衬底的边界或缓冲层内时电荧光光谱中出现两个发射峰，一个是 $1.3\mu\text{m}$ 波长，另一个是 $0.98\mu\text{m}$ 的 InP 发射峰。两个峰的强度比随 p-n 结的位置和结两边载流子浓度而变化。p-n 结位置控制在有源层内时电荧光光谱中只有 $1.3\mu\text{m}$ 发射峰。图 11 表示这种情况下激光器的 EBIC 像(见图版 II)。可见内建势场极大值位置在 InGaAsP 有源层之内。在零偏压下像的亮区延伸到 p-InP 层内约 1μ ，其边界常常是 p⁺-InGaAsP 电极层锌的扩散前沿。

p-n 结位置和掺杂浓度的不同直接反映在 V-I 特性上。如果 p-n 结的位置深入到

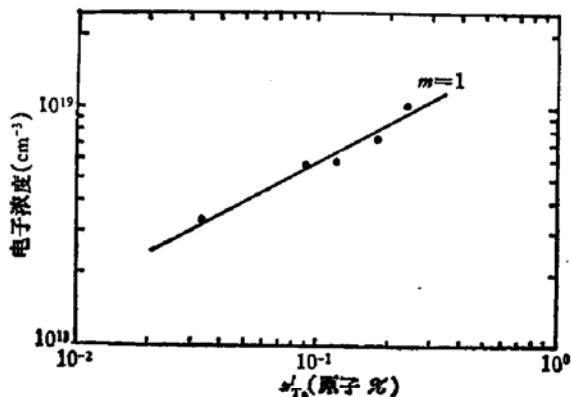


图 8 LPE InP 生长层中电子浓度随生长溶液中锌浓度 x_{Te}^l 的变化。生长温度间隔 650 — 635°C , 降温速率 $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$.

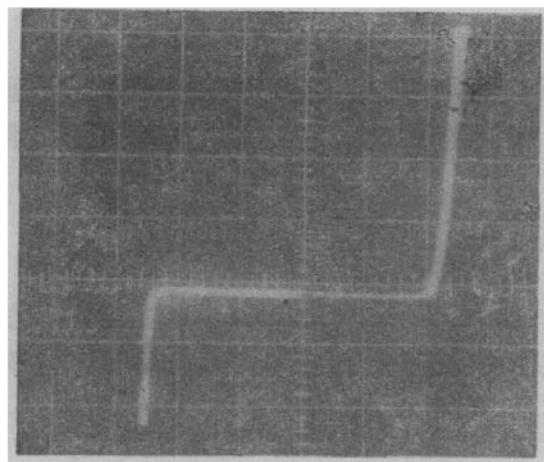


图 12 p-n 结深入到 InP 缓冲层内时激光器的 V-I 特性
正向横轴 $0.5\text{V}/\text{格}$,
反向横轴 $5\text{V}/\text{格}$,
反向纵轴 $0.1\text{mA}/\text{格}$

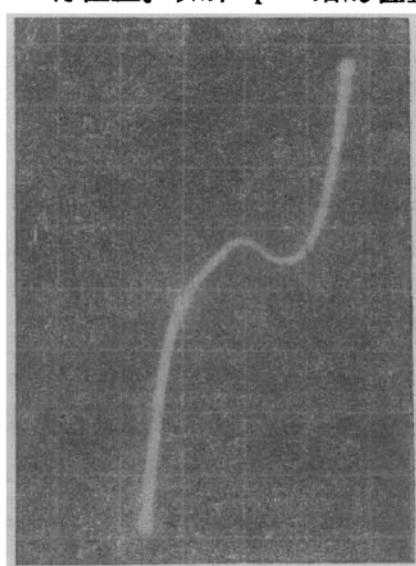


图 13 隧道过程严重的 p-n 结 V-I 特性
正向横轴 $0.2\text{V}/\text{格}$,
正向纵轴 $0.5\text{mA}/\text{格}$,
反向横轴 $0.5\text{V}/\text{格}$,
反向纵轴 $0.1\text{mA}/\text{格}$

InP 缓冲层中，而且结的 P 型一边近乎补偿，则与图 9 相对应的 p-n 结的 $V-I$ 特性如图 12。其正向注入电压为 1.0—1.1V，反向击穿电压为 15—17V。如果 p-n 结位置基本上与异质结重合，但两边载流子浓度还高，则会出现如图 13 的 $V-I$ 特性，即在反向偏压下和正向 $\sim 0.2V$ 为止隧道过程占主导地位。加之如果在异质结面有大量失配位错，则 p-n 结的漏电流和暗复合就大。

各层的掺杂浓度直接决定注入效率和谐振腔内部损耗，是影响激光器特性的重要因素。尤其是蒸气压高而且分凝系数又大的锌的掺杂控制是很重要的。为此，与 DH 片生长过程相同的工艺条件下在掺 Fe 的 InP 基片上生长了掺 Zn 外延层，然后进行霍耳测量。图 14 表示外延层空穴浓度和溶液中锌份量之间的关系。可见，空穴浓度在 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以下范围内空穴浓度 $P_{\text{oc}}(x_{\text{Zn}}^l)^m$, $m = 1$ 。

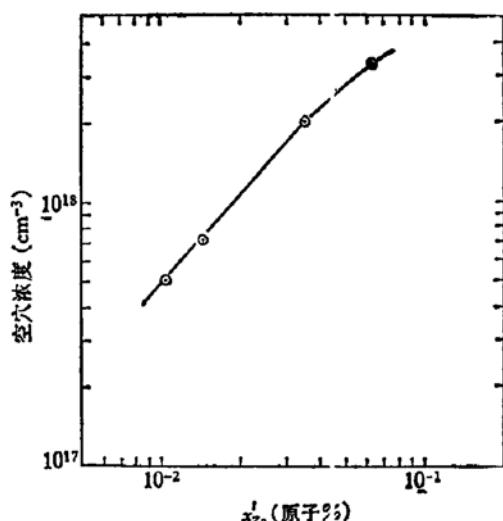


图 14 外延层空穴浓度和溶液中 Zn 浓度的关系
生长温度间隔 635—623°C

五、质子轰击条形激光器的制作

研磨双异质结外延片的基片一边，使片子厚度减薄至 $80\mu\text{m}$ ，抛光清洗之后在 N 面上

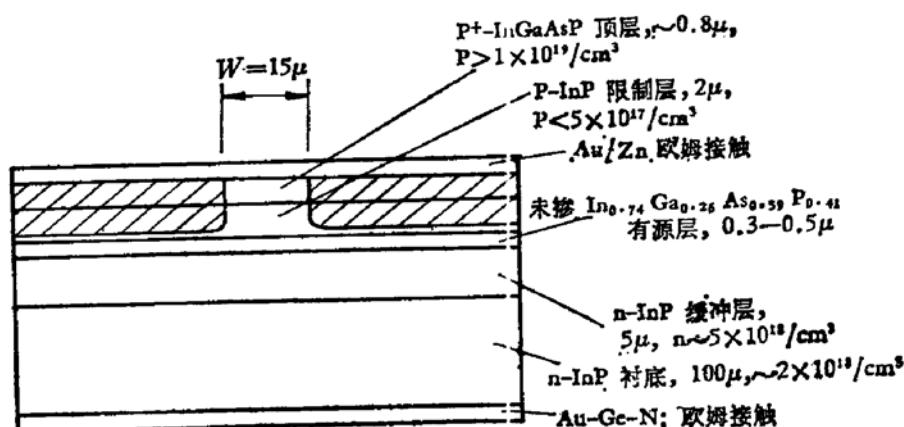


图 15 质子轰击条形 InGaAsP/InP DH 激光器的结构示意图
(斜线部分为质子轰击区)

蒸发 Au-Ge-Ni, p 面上蒸发 Au-Zn, 在 $\sim 430^{\circ}\text{C}$ 氢气氛中合金形成欧姆接触。用间隔为 $300\mu\text{m}$, $\phi 15\mu\text{m}$ 的钨丝网做为掩模进行质子轰击, 轰击能量为 $300\text{--}400\text{ keV}$, 注入剂量为 $(1\text{--}2)\times 10^{15}/\text{cm}^2$, 轰击区接近有源层, 但未透过有源层。由于质子轰击在 InP, InGaAsP 中产生深能级缺陷中心^[2], 形成高阻隔离条形。片子解理并切割成腔长 $150\text{--}250\mu\text{m}$ 宽 $300\mu\text{m}$ 的芯片, 芯片 P 面朝下装在镀 In 的铜热沉上。质子轰击条形激光器的结构如图 15, 条形宽度为 $15\mu\text{m}$ 。

六、 $1.3\mu\text{m}$ 室温连续激光器的特性

激光器的 $V-I$ 特性如图 16。正向注入电压为 $0.8\text{--}0.9\text{V}$ 。 100 mA 附近器件的微分串联电阻 $R_s=2\Omega$ 。激光器的反向击穿电压为 $0.5\text{--}2.0\text{ V}$ 。

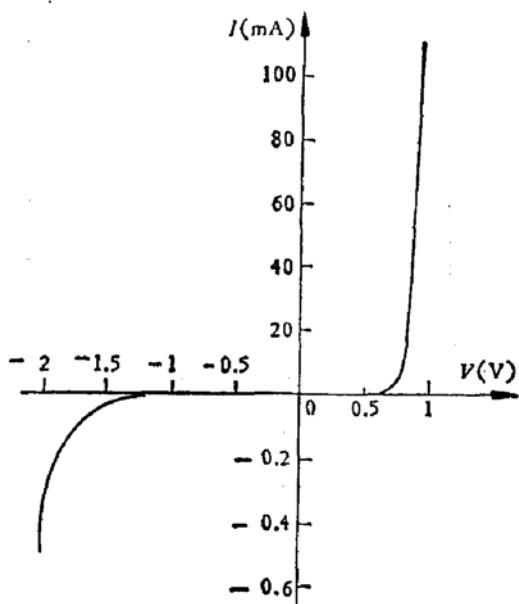
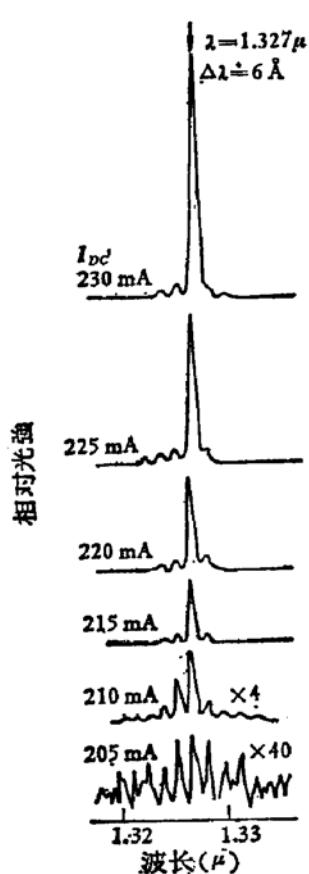
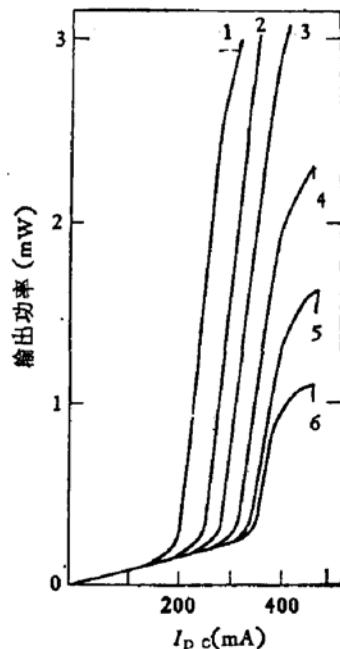
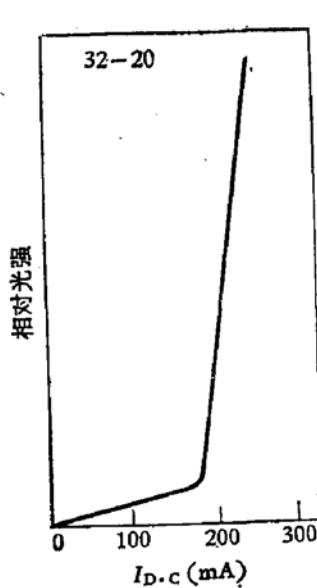


图 16 $1.3\mu\text{m}$ InGaAsP/InP DH 激光器的 $V-I$ 特性

根据输出功率和注入电流的关系确定了激射阈电流。用宽度为 $1\mu\text{s}$, 重复频率为 1kc 的脉冲电流测量了宽接触激光器和质子轰击条形激光器的输出特性。宽接触激光器的脉冲阈电流密度达到 2000 A/cm^2 , 相应的规一化阈电流密度 $j_{nom}=5\text{kA/cm}^2 \cdot \mu$ 。质子轰击条形激光器 $80\text{--}21\#-3$ 的脉冲阈电流为 175mA , 腔长 $L=235\mu\text{m}$, 条形阈电流密度为 5kA/cm^2 。

图 17(a) 表示条形激光器 $32\#-20$ 在室温(300 k)连续工作状态下的功率-电流曲线。该器件在 21°C 的直流阈电流为 165 mA , 300 K 的阈电流为 180 mA 。激光器 No6 在室温附近不同温度下单面输出光功率和直流注入电流的关系如图 17(b)。功率是用 $\phi 5\text{ mm}$ 锗光电二极管测量的, 由于探测器的光敏面积小, 测量到的功率可能偏低。

质子轰击条形 $1.3\mu\text{m}$ InGaAsP/InP DH 激光器的室温(300 k)连续激射谱线随注入电流的变化如图 18。随着电流的增加, 注入载流子浓度有所增高, 并且结温上升, 由于在激



射状态下后者的效应大于前者, 光谱峰值向长波方向稍有移动。此外, 从图上可以看到, 在阈值附近谱线有很多振荡模式, 当电流增至 $I = 1.2I_{th}$ 时 $\lambda = 1.327 \mu\text{m}$ 的纵模式占主导地位, 激射光谱变成单纵模。条宽 $15 \mu\text{m}$ 的质子轰击条形 InGaAsP/InP DH 激光器在 $I = 1.2I_{th}$ 以上常常以单纵模工作。器件 21#-10 在 14.5°C , $I_{D,c} = 150\text{mA}$ 时单纵模激射波长为 $\lambda = 1.305 \mu\text{m}$, 谱线半宽度为 $\Delta\lambda = 6 \text{ Å}$, 微弱的各纵模之间间隔 $\nabla\lambda = 14.5 \text{ Å}$ 。由纵模间距公式 $\nabla\lambda = \lambda^2/2 \cdot L \cdot \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)$ 得到有源区有效折射率 $n_{eff} = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} = 3.9$, 并近似地用 InP 的色散参数 $\frac{dn}{d\lambda} = -0.4/\mu\text{m}$ 代替 InGaAsP 有源区的 $\frac{dn}{d\lambda}$, 得到有源区折射率 $n = 3.4$ 。

从 80K 到 330K 范围内测量了激光器的阈电流随温度的变化。为了减少结区发热, 使结温尽可能接近热沉温度, 用宽度为 $1\mu\text{s}$, 频率为 1kc 的脉冲电流驱动了激光器。图 19(a,b) 表示条形激

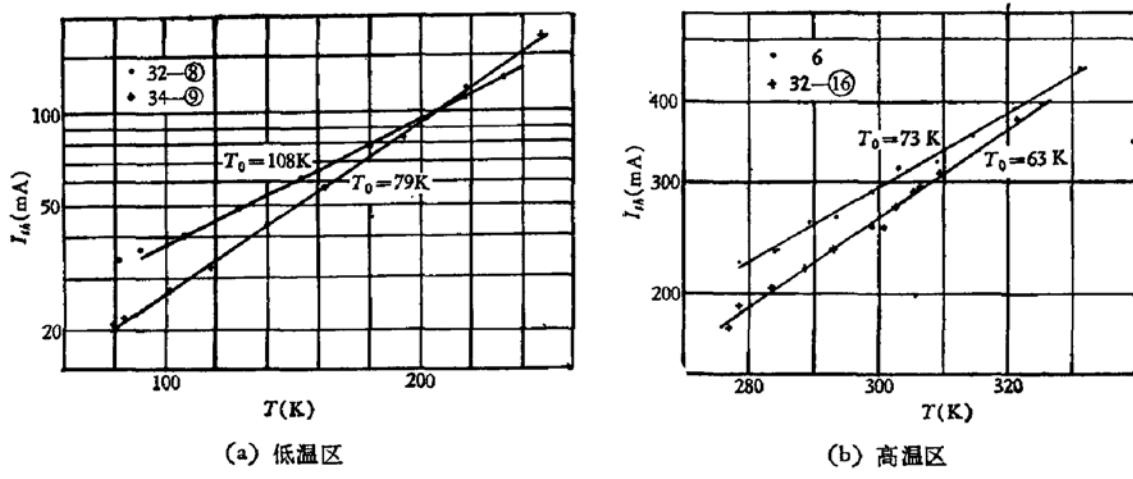


图 19 条形激光器的阈电流随热沉温度的变化

● 质子轰击条形 + 氧化物条形

光器的阈电流随温度的变化, 可见, 阈电流随温度的变化满足

$$I_{th} = I_0 \exp(T/T_0).$$

曲线斜率在 280 K 附近发生转折, 在 80—280 K 范围内阈电流的特征温度 $T_0 = 79—108 \text{ K}$, 而在 $\sim 280 \text{ K}$ 以上 $T_0 = 63—73 \text{ K}$.

观察了管芯压触在镀 In 铜热沉上的激光器在 10—16°C 环境温度连续工作状态下的退化情况。考验过程中工作点的选择保证器件处于受激状态, 并且经常调节电流使输出功率基本保持不变。选择两个器件进行了实验。器件 1 在工作 560 小时之后再不能维持以前的输出水平, 器件 2 已经工作 2400 多小时, 仍在继续工作中。实验是在实验室大气气氛中进行的。

在这项工作中得到了王守武, 王启明同志的指教, 我所一室 104 组同志们提供了 InP 单晶, 我所理化研究室葛玉如, 李成基, 王万年, 蒋四南, 王维明等同志协助我们测量了样品, 质子轰击是在复旦大学物理二系的大力协作下进行的, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] M. Horiguchi, *Electron. Lett.*, **12**, 311(1976).
- [2] T. Miya et al., *Electron. Lett.*, **15**, 106(1976).
- [3] Moriyama T. et al., *Electron. Lett.*, **16**, 698(1980).
- [4] D. N. Payue and W. A. Gambling, *Electron. Lett.*, **11**, 176(1976).
- [5] J. J. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 283(1976).
- [6] T. Yamamoto et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14**, 97(1978).
- [7] H. Nishi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 232(1979).
- [8] M. A. Pollack et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 314(1978).
- [9] G. A. Antypas and R. L. Moon, *J. Electron. Mater.*, **3**, 635(1974).
- [10] J. W. Matthews et al., *J. Appl. Phys.*, **41**, 3800(1970).
- [11] W. A. Brantley, *J. Appl. Phys.*, **44**, 534(1973). M. Neuberger, "Handbook of Electronic Materials", **2**, IFI/Plenum, New York, (1971).
- [12] B. R. Pruniaux et al., *IEEE Trans.*, **ED-19**, 5(1972).

Proton-Defined Stripe Geometry InGaAsP/InP Double Heterostructure Lasers

Zhu Lungde, Zhang Shenglian, Wang Xiaojie, Wang Li,
Gao Shufen and Device Technology Group

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

InGaAsP/InP four layer double heterostructure wafers have been grown by liquid phase epitaxy. The conditions needed for growing InGaAsP/InP and InP/InGaAsP heterojunctions with flat interfaces and high crystal quality have been investigated. The heterojunction lattice mismatch was measured and LPE conditions for lattice matched-heterojunctions established. The influence of various concentrations of Te and Zn in the melt on the carrier concentrations in the LPE layers of InP as well as the effect of zinc doping conditions on the junction position, injection efficiency of the p-n junctions and other junction properties were investigated. Stripe geometry InGaAsP/InP DH lasers were fabricated by the use of proton bombardment. The wavelength of the lasers operating continuously at room temperature (300 K) was 1.30—1.33 μm . The room temperature threshold current density of the broad contact lasers was 2000 A/cm^2 and the normalized threshold current density $5 \text{ kA/cm}^2 \cdot \mu$. The temperature dependence of the threshold current between 80—330 K was measured and the characteristic temperature T_c found to be 79—108 K in the range of 80—285 K and around room temperature $T_c = 63—73 \text{ K}$. Continuous operation of more than 3000 hours has been achieved under atmospheric conditions.