

# 低能氦离子注入引入的量子阱混杂带隙波长蓝移\*

周静涛 朱洪亮<sup>†</sup> 程远兵 王宝军 王 圩

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 提出了采用低能氦离子注入多量子阱(MQW)材料和合适的快速退火条件,实现了 MQW 带隙波长的蓝移. 用这种材料制作了 FP 腔激光器,与未注入器件相比,实现了 37nm 的激射波长蓝移.

**关键词:** He<sup>+</sup> 离子注入; 低能量; 量子阱混杂; 蓝移; FP 腔激光器

**PACC:** 6170T; 8140T; 7855 **EEACC:** 2550A; 2550B

**中图分类号:** TN047 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)01-0047-05

## 1 引言

近年来,人们对半导体光电集成和光子集成的研究持续升温.在光集成技术中,关键的问题是能在同一基片上实现具有多种带隙的有源材料和无源材料的组合.为此提出了一些功能集成技术,如选择区域生长技术、对接生长技术、非对称双波导技术和量子阱混杂技术等.前三种技术与外延生长技术有关,而量子阱混杂(quantum well intermixing, QWI)技术则属于外延后续处理技术,该技术与前三种技术结合起来,对光电功能集成拓展了更加广阔的发展空间.

QWI 技术通常包括三个过程:在量子阱材料表面产生点缺陷;点缺陷向量子阱区迁移;迁移导致量子阱/垒材料的组分原子在界面处发生混杂,改变材料组分进而改变带隙波长<sup>[1]</sup>.产生点缺陷实现 QWI 有多种途径,主要包括无杂质空位扩散<sup>[2]</sup>、光吸收诱导混杂<sup>[3]</sup>、离子注入诱导混杂<sup>[4]</sup>和低温生长诱导混杂<sup>[5]</sup>等.

离子注入诱导混杂是半导体集成器件制造中的一项重要工艺.在 InP 基光电器件中,广泛使用 As 离子<sup>[6]</sup>和 P 离子<sup>[7]</sup>作为注入源.往常使用的注入能量在兆电子伏特(MeV)量级,以实现大的波长蓝移量.由于 As, P 离子的原子量大,穿透性不好,高能离子注入常常在材料表面和 MQW 有源区引入较严重的注入损伤,即使经高温退火也不可能完全消除和恢复.目前常采用几十到数百 keV 的低能离子

注入以减弱注入损伤的影响.

He<sup>+</sup> 在 InP 基材料中一般被作为电隔离注入源使用<sup>[8]</sup>.近年来,He<sup>+</sup> 诱导量子阱混杂技术的研究也开始被关注.加拿大 McMaster 大学的 Yin 等人采用了 He 等离子体辅助分子束外延(MBE)生长技术.这种技术是样片在普通的分子束外延生长过程中,从电子回旋共振等离子源中引出一定能量的 He<sup>+</sup> 束入射到样片表面,从而在 MQW 上生长一层含 He 离子杂质的缺陷扩散层,经快速退火后,材料的带隙波长实现了 42nm 的蓝移<sup>[9]</sup>.但是,这种方法需使用等离子体辅助分子束外延设备,材料生长周期长、设备维护费用昂贵等缺点使得材料生长成本较高,限制了它的应用.相比之下,经过科学计算离子注入深度来确定注入条件,直接采用超低能的 He<sup>+</sup> 注入到材料表面,通过适当快速退火实现量子阱混杂,从而产生带隙波长蓝移的技术可控性强,由于采用金属有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)设备,使材料生长周期短,设备维护费用低,因而材料生长成本低,适合大规模生产.本文首次报道采用低能氦离子注入引入的量子阱混杂带隙波长蓝移技术.

He<sup>+</sup> 的原子量小,穿透力强,因此估计达到一定蓝移量所需的注入能量会低,对材料表面的损伤会小,从而使材料保持较高的晶体质量.本文中,作者将 6keV 的低能 He<sup>+</sup> 注入到 MQW 结构表层,经过适当的快速退火处理,获得了近 40nm 的带隙波长蓝移.用经过 He<sup>+</sup> 注入混杂后的 MQW 结构外延片制作了 FP 腔条型激光器,使带隙波长蓝移了 37nm.

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:90401025 和 60476009)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: zhuhl@red.semi.ac.cn

2006-07-03 收到, 2006-08-11 定稿

## 2 实验

实验样品为在掺 S 的 n 型 InP(100) 衬底上采用 MOCVD 技术生长的匹配 MQW (multiple quantum well) 外延结构. 各层依次是: 厚度为 400nm 的 n-InP 缓冲层; 厚度为 80nm、带隙波长为  $1.2\mu\text{m}$  的 InGaAsP 下分别限制层 (1.2Q-SCH); MQW 有源区层; 厚度为 130nm 的 1.2Q 上分别限制异质结构 (separate confinement heterostructure, SCH) 层以及 200nm 厚的本征 InP 层. MQW 包括 8 个阱 (阱厚 10.5nm, 带隙波长  $1.58\mu\text{m}$ ) 和 9 个垒 (垒厚 8nm, 带隙波长  $1.15\mu\text{m}$ ). MQW 层结构如图 1 所示. 顶层 200nm 的 InP 层起离子注入屏蔽和杂质缺陷扩散的作用. 样片的 PL 谱中心波长为 1487nm.

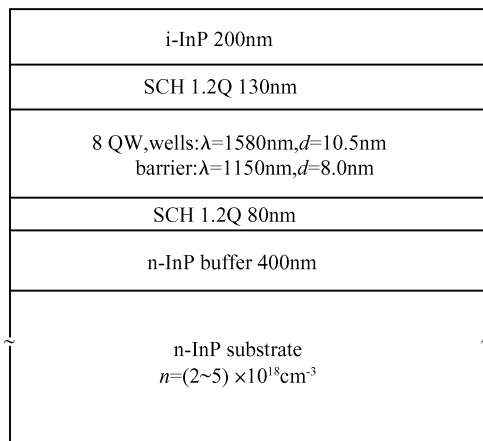


图 1  $1.5\mu\text{m}$  InGaAsP/InP 多量子阱结构

Fig. 1 Schematic layer structure of  $1.5\mu\text{m}$  InGaAsP/InP MQW

$\text{He}^+$  注入是在室温下进行的, 为使最大模拟射程控制在样片的本征 InP 层厚度之内, 作者利用 TRIM 软件模拟了  $\text{He}^+$  入射 InP 材料时纵向的入射离子分布. 图 2 所示为注入能量 6keV, 倾斜角为  $30^\circ$  时,  $\text{He}^+$  在 InP 材料中的纵向 (垂直于样品面方向) 浓度分布. 由图可见,  $\text{He}^+$  的平均射程为 56nm, 最大离子射程约为 160nm, 小于最顶层 i-InP 层 200nm 的厚度, 这样, 注入所产生的杂质和缺陷将被完全控制在在本征 InP 层之内, 使多量子阱有源区避免了离子注入的直接影响, 从而可以尽量减弱离子注入对 MQW 有源层的损伤. 据此, 实验采用 6keV 的  $\text{He}^+$  注入, 注入剂量为  $5\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ , 注入倾角为  $30^\circ$ . 在随后的快速退火中, 借助于 InP 层内的  $\text{He}^+$  杂质和注入缺陷的扩散, 希望在下层的 MQW 区内产生量子阱混杂效应.

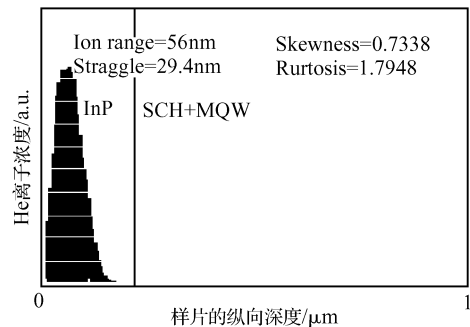


图 2 注入能量为 6keV, 倾斜角为  $30^\circ$  时,  $\text{He}^+$  在 InP 材料中的纵向浓度分布

Fig. 2 TRIM simulation of  $\text{He}^+$  implantation impurity range distributions Energy: 6keV; Tilt:  $30^\circ$

快速退火 (rapid thermal anneal, RTA) 使用的是国产 RTP-300 快速退火炉, 退火过程中样品夹在两片硅片之间并用氮气保护, 退火温度在  $700\sim 800^\circ\text{C}$  之间.

退火后的样品利用微区 PL 设备检测波长漂移情况.

## 3 结果与分析

对上述低能注入样品, 首先在固定退火温度为  $700^\circ\text{C}$  的条件下, 进行了离子注入 MQW 层的诱导蓝移退火试验, 如图 3 所示, 作为对比, 未注入样品也一同进行了退火.

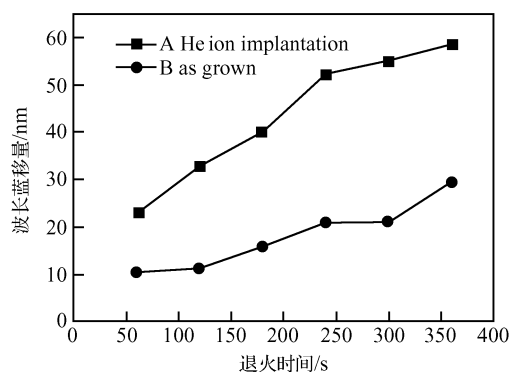


图 3 退火时间与材料的波长蓝移量变化曲线 退火温度:  $700^\circ\text{C}$

Fig. 3 Blue-shift measured by room-temperature PL versus anneal time for sample A with He ion implantation and sample B as grown Anneal temperature:  $700^\circ\text{C}$

随着退火时间的增加, 样品的蓝移量一直呈增长趋势. 经过  $\text{He}^+$  注入的样品, 蓝移量从 23nm (退

火 60s) 增加到 59nm (退火 360s). 而未进行离子注入的样品在相同退火条件下产生的蓝移量却不到注入片的一半, 为 10.5nm (退火 60s) 和 29nm (退火 360s). 显然, 低能  $\text{He}^+$  注入后, 在本征 InP 层内产生的杂质和点缺陷, 在退火过程中迁移至深层 MQW 区, 诱导阱和垒材料组分发生扩散和相互混杂, 改变了量子阱的形状, 从而导致量子阱带隙波长发生了较大的蓝移变化. 而未进行  $\text{He}^+$  注入样品, 由于只有高温引入的阱、垒材料组分互扩散的影响, 因而波长蓝移量明显小得多. 随着退火时间的增加, 可以看出两条试验曲线之间的差别越来越大, 说明  $\text{He}^+$  注入诱导蓝移的效果随退火时间而增强.

图 4 为图 3 退火样品的 PL (photoluminescence) 谱图. 可以看出, 对  $\text{He}^+$  注入样品, 随着退火时间的增加, PL 谱峰值波长向短波长方向移动 (蓝移), 峰值强度是一直增加的, 但半峰宽则略有展宽. 这一实验结果说明, 退火时间的增加不但促进了量子阱混杂蓝移效应的增加, 而且有效地恢复了离子注入带来的晶体表面损伤, 改善了样品的发光特性. PL 谱半峰宽的展宽对应着阱、垒互扩散导致的界面模糊度增强. 延长退火时间对 PL 谱峰值强度有一定的恢复作用.

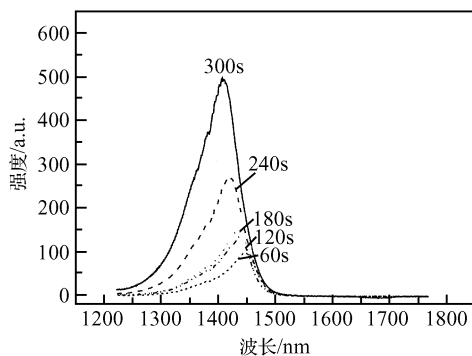


图 4 不同退火时间下材料的 PL 谱实测结果 退火温度为 700°C, 图中标注数字为退火时间.

Fig. 4 Photoluminescence results Anneal temperature is 700°C, and the marks represent different anneal times.

图 5 为固定退火时间 (60s) 而改变退火温度的试验曲线. 在实验所及温度范围, 蓝移量随退火温度的增加而增加. 经  $\text{He}^+$  注入的样品, 退火温度从 700°C 升高到 800°C, 样品带隙波长蓝移量从 23nm 增加到 51nm, 而未进行离子注入的样品只从 10.5nm 增加到 31nm, 蓝移量明显小得多. 这与前述固定退火温度而改变退火时间的结果基本类似. 然而, 随温度的升高, 注入样品和未注入样品波长蓝

移量的差值变化不大, 这说明在退火时间为 60s 时, 注入样品的波长蓝移效果对退火温度不敏感, 可能是选择的退火时间太短.

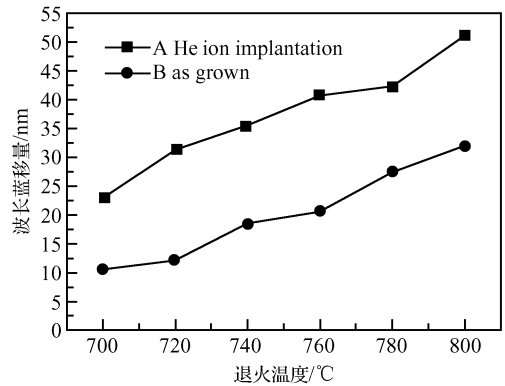


图 5 退火温度与材料的波长蓝移量关系曲线 退火时间: 60s  
Fig. 5 Blue-shift measured by room-temperature PL versus anneal temperature for sample A with He ion implantation and sample B of as grown

图 6 是图 5 退火样品的 PL 谱图. 同样可见, 对  $\text{He}^+$  注入样品而言, 随着退火温度的提升, PL 谱峰值波长向短波长方向蓝移, 当退火温度从 700°C 升高到 740°C 时, PL 谱峰值强度增加很快, 但退火温度高于 740°C 以后, PL 谱峰值强度的增加就很有有限了, 可见温度高于 740°C 以后, 提升退火温度对 PL 谱峰值强度的恢复作用有限.

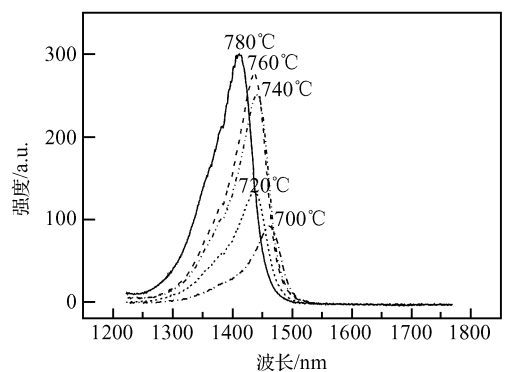


图 6 不同退火温度下材料的 PL 谱实测结果 退火时间为 60s, 图中标注数字为退火温度.

Fig. 6 Photoluminescence results Anneal time is 60s and the marks represent different anneal temperatures.

实验结果说明, 退火温度的增加同样可以促进量子阱混杂蓝移效应, 在 740°C 以下时, 提升退火温度可以有效地恢复离子注入损伤, 改善发光特性.

## 4 器件结果

为了检验  $\text{He}^+$  注入样品的实际效果, 作者分别用  $\text{He}^+$  注入样品和未经任何处理的原始样品制作了 FP 腔条型激光器.  $\text{He}^+$  注入样品的退火温度为  $700^\circ\text{C}$ , 退火时间为 120s. 将两样品选择腐蚀去掉顶层本征 InP 层, 清洗后在 MOCVD 外延炉中依次生长  $1.8\mu\text{m}$  厚的 p-InP 层和 200nm 厚的 p-InGaAs 接触层. 然后按照标准的激光器工艺制作了 FP 腔脊波导条型激光器.

图 7 是这两种 FP 腔条型激光器的  $P-I$  曲线图. 用  $\text{He}^+$  注入样片制作的激光器, 阈值电流为 45mA, 在 100mA 电流下, 出光功率为 5.3mW; 原始样片制作的激光器, 阈值电流为 34mA, 在 100mA 电流下, 出光功率为 6.4mW.  $\text{He}^+$  注入样品的阈值电流略高, 表明 MQW 材料经过离子注入混杂后, 内部损耗增加了. 但两种激光器的斜率效率没有什么变化, 表明两者的内量子效率差别不大.

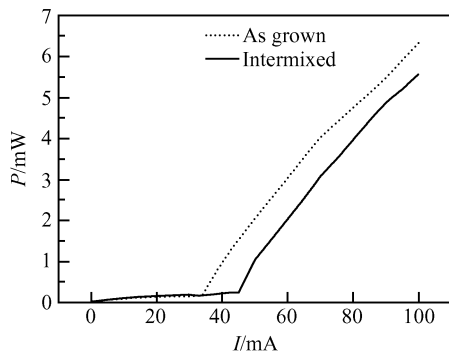


图 7 FP 腔条型激光器的  $P-I$  特性曲线

Fig. 7  $P-I$  relationships of FP lasers fabricated by the as grown and intermixed quantum well

图 8 为这两种激光器的电致发光光谱. 图 8(a) 为  $\text{He}^+$  离子注入样品的光谱, 激射中心波长为 1449nm; 图 8(b) 为原始样品的光谱, 激射中心波长为 1486nm, 两者的波长差为 37nm. 这是超低能  $\text{He}^+$  离子注入引入的 MQW 混杂蓝移的实际结果.

## 5 结论

本文首次提出采用低能  $\text{He}^+$  注入诱导量子阱混杂蓝移技术, 并通过实验, 成功验证了用该技术实现 MQW 材料带隙波长蓝移的有效性. 在所述实验条件范围,  $\text{He}^+$  注入诱导蓝移的效果随退火时间的延长和退火温度的提升而增强. 用  $\text{He}^+$  注入样品制作的脊型 FP 腔激光器, 相比于原始的样品, 激射光谱产生了 37nm 的波长蓝移.

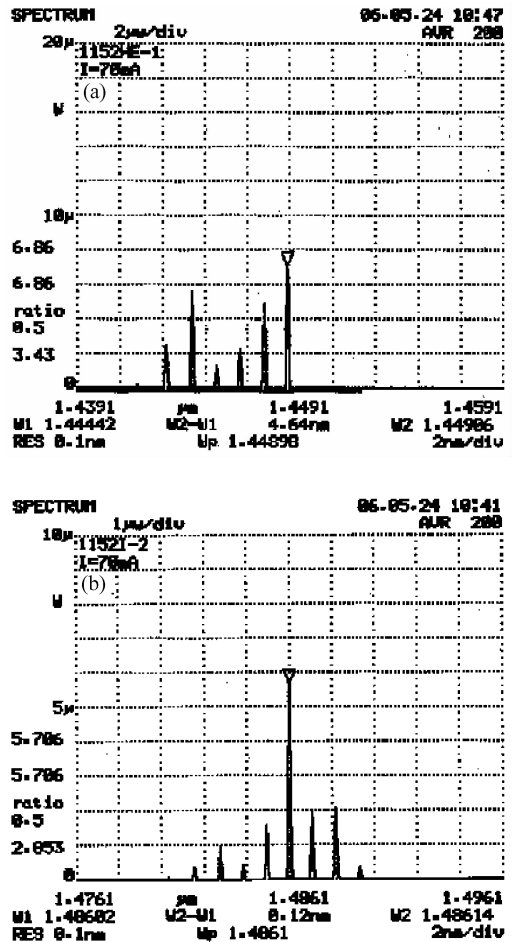


图 8 FP 腔条型激光器的电致发光光谱 (a)  $\text{He}^+$  注入样品; (b) 原始参照样品

Fig. 8 Stimulated optical spectra of the intermixed laser (a) QWI sample; (b) Original sample

## 参考文献

- [1] Qiu W, Wang W, Dong J, et al. Selective-area MOCVD growth for distributed feedback lasers integrated with vertically tapered self-aligned waveguide. *J Cryst Growth*, 2003, 250:583
- [2] Si S K, Yeo D H, Yoon K H, et al. Area selectivity of In-GaAsP-InP multiquantum-well intermixing by impurity free vacancy diffusion. *IEEE J Sel Topics Quantum Electron*, 1998, 4:619
- [3] Mclean C J, McKee A, Lullo G, et al. Quantum well intermixing with high spatial selectivity using a pulse laser technique. *Electron Lett*, 1995, 31:1284
- [4] Xia W, Pappert S A, Zhu B, et al. Ion mixing of III-V compound semiconductor layered structures. *J Appl Phys*, 1992, 71:2602
- [5] Haysom J E, Poole P J, Aers G C, et al. Quantum intermixing caused by nonstoichiometric InP. *IPRM*, 2000:56
- [6] Aimez V, Beauvais J, Beerens J, et al. Low-energy ion-implantation-induced quantum-well intermixing. *IEEE J Sel Topics Quantum Electron*, 2002, 8:870
- [7] Skogen E J, Barton J S, DenBaars S P, et al. Tunable sam-

- pled-grating DBR lasers using quantum-well intermixing. IEEE Photonics Technol Lett, 2002, 14: 1243
- [ 8 ] Liu Q Z, Chen W X. Planar semiconductor lasers using the photo elastic effect. J Appl Phys, 1998, 83(12): 7442
- [ 9 ] Yin T, Letal G J, Robinson B J, et al. The effects of InP grown by He<sup>+</sup>-plasma assisted epitaxy on quantum-well intermixing. IEEE J Quantum Electron, 2001, 37(3): 426

## Low Energy Helium Ion Implantation Induced Quantum-Well Intermixing\*

Zhou Jingtao, Zhu Hongliang<sup>†</sup>, Cheng Yuanbing, Wang Baojun, and Wang Wei

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Low energy helium ion implantation into InP heterostructures that induces controlled quantum well intermixing is reported and used for the first time. A significant blue-shift enhanced by a moderate RTA process is achieved. An intermixed FP laser is fabricated. Compared to the unimplanted laser, the lasing wavelength of the intermixed laser blue-shifts by 37nm.

**Key words:** helium ion implantation; low energy; quantum well intermixing; blue-shift; FP laser

**PACC:** 6170T; 8140T; 7855      **EEACC:** 2550A; 2550B

**Article ID:** 0253-4177(2007) 01-0047-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90401025, 60476009)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: zhuhl@red.semi.ac.cn

Received 3 July 2006, revised manuscript received 11 August 2006