

文章编号: 1006-4710(2012)01-0039-06

# 量子阱混杂对 AlGaInP/GaInP 有源区光致发光特性的影响

林涛<sup>1</sup>, 林楠<sup>1</sup>, 马新尖<sup>1</sup>, 郑凯<sup>2</sup>, 马骁宇<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学 自动化与信息工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 研究了不同扩散温度下 Zn 杂质扩散诱导量子阱混杂对 AlGaInP/GaInP 有源区发光特性的影响规律。当扩散时间为 20 min 时随着扩散温度从 520℃ 升高到 580℃, 激光器外延片扩散窗口处的光致发光谱波长蓝移量从 13 nm 增加到 65 nm, 且相对发光强度减小, 但 PL 谱的半高宽变化复杂, 既有增加又有减小。较高温度和较长时间的扩散条件会对有源区的发光特性造成灾难性破坏。

**关键词:** 量子阱混杂; 光致发光谱; 半导体激光器

**中图分类号:** TN304      **文献标志码:** A

## Effect of Quantum Well Intermixing upon Photoluminescence Behaviors in AlGaInP/GaInP Active Regions

LIN Tao<sup>1</sup>, LIN Nan<sup>1</sup>, MA Xinjian<sup>1</sup>, ZHENG Kai<sup>2</sup>, MA Xiaoyu<sup>2</sup>

(1. Faculty of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** This paper deals with the influencing law of spectrum behaviors of quantum well intermixing induced by Zn impurity diffusion at the different temperature in AlGaInP/GaInP active regions. It is found that when the diffusion temperature increases from 520℃ to 580℃ with the diffusion time kept for 20 minutes, the blue shifts in the PL wavelength for the diffusion windows of the LD wafer changed from 13 nm to 65 nm with the corresponding peak intensity decreases, while the FWHMs of the spectra changed complicatedly with either increase or decrease. Photoluminescence of the active region is found to have the catastrophic damages at higher Zn diffusion temperatures and longer diffusion time.

**Key words:** quantum well intermixing; photoluminescence; semiconductor laser

量子阱混杂是在一定的环境条件下通过某些技术手段促使量子阱结构中阱和垒的不同原子相互扩散, 改变量子阱区的材料组分从而改变量子阱的物理宽度与禁带宽度, 并带动材料的子带能态、光吸收、折射率等物理特性的相应变化<sup>[1]</sup>的现象。量子阱混杂现象引发了大量与半导体材料相关的物理机理的研究, 例如在量子阱混杂情况下子能带态的变

化、电光吸收、折射率变化、量子限制 stark 效应、缺陷产生和抑制等。目前, 量子阱混杂技术可应用到多种实用化光电子器件的制作中, 如大功率量子阱半导体激光器、发光二极管、光波导结构、调制器、探测器以及集成光学结构等<sup>[2-5]</sup>。关于量子阱混杂技术的系统研究, 不仅有助于深入了解化合物半导体材料的物理特性, 而且在工程上也利于摸索出控制

**收稿日期:** 2011-08-27

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(61106043); 陕西省教育厅科学研究计划基金资助项目(09JK630); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20096118120009)。

**作者简介:** 林涛(1977-), 男, 陕西西安人, 博士, 副教授, 研究方向为化合物半导体材料生长和光电子器件制作。

E-mail: lltlintao@163.com。

性好、重复性好的工艺条件,从而极大地改善半导体光电子器件尤其是大功率半导体激光器的工作特性。

本研究主要探讨了闭管 Zn 杂质扩散诱导量子阱混杂技术对 670 nm 波段 AlGaInP/GaInP 有源区光学特性的影响,以期为制作带有非吸收窗口的大功率 AlGaInP 半导体激光器提供理论依据与技术指导。

## 1 实验

采用 MOCVD(AIX-200 系统)生长 670 nm 波段 AlGaInP/GaInP 有源区半导体激光器外延片,具体的激光器结构见图 1。

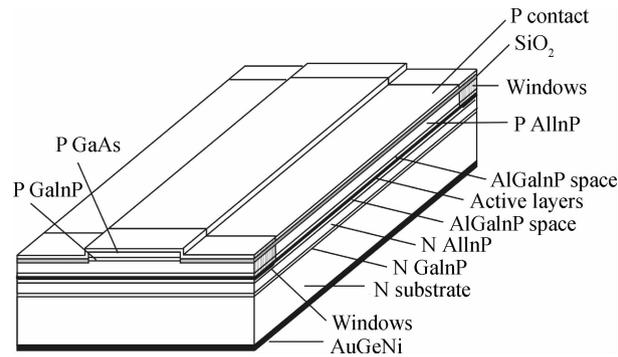


图 1 670 nm 半导体激光器结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of 670 nm semiconductor laser diode

如图 1 所示,外延片在(100)面向 $\langle 111 \rangle$ A 方向偏角  $6^\circ$  的 n-GaAs 衬底上(Si 掺杂  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 生长而成,从下到上依次生长的材料为 76 nm 厚的 n-GaInP 缓冲层(Si 掺杂  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )、1100 nm 厚的 n-AlInP 下限制层(Si 掺杂  $(1 \sim 2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )、120 nm 厚的不掺杂  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.22}\text{In}_{0.5}\text{P}$  下波导层。有源区采用单量子阱结构,阱区为 13.8 nm 厚的 GaInAsP,垒区为 4 nm 厚的  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.22}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 。激光器的结构为 120 nm 厚的不掺杂  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.22}\text{In}_{0.5}\text{P}$  上波导层、1100 nm 厚的 p-AlInP 限制层(Zn 掺杂  $(1 \sim 2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )、180 nm 厚的 p-GaInP 层(Zn 掺杂  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )和 200 nm 厚的 p+-GaAs 接触层(Zn 掺杂  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )。

完成材料结构的外延生长后,需要制作 Zn 扩散窗口进行区域性 Zn 扩散,而该窗口后续将成为激光器的解理面窗口。采用 PECVD 的方法生长  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  薄膜,用 HF 溶液腐蚀出扩散窗口,窗口宽度为 50  $\mu\text{m}$ ,窗口周期为 900  $\mu\text{m}$ 。采用湿法腐蚀去掉窗口处的 GaAs 层,并控制腐蚀深度,形成稳定的扩散窗口以提高 Zn 的扩散效率。Zn 杂质扩散实验为闭

管扩散方式,将适量的  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  和制作了扩散窗口的样品放入特制的石英管内进行真空密封,固定好样品和扩散源位置后将石英管放入扩散炉内,改变扩散时间和扩散温度进行系列实验<sup>[6]</sup>。实验条件见表 1。

表 1 扩散样品及其实验条件

样品编号	扩散温度/ $^\circ\text{C}$	扩散时间/min
样品 A	520	20
样品 B	540	20
样品 C	580	20
样品 D	580	70

采用扫描电子显微镜(SEM)和双晶 X 射线衍射仪(DXRD)测试外延片材料结构和晶体特性。扩散完成后通过室温光致发光谱测试样品扩散前后光学特性中 PL 谱中心波长、半高宽(FWHM)以及发光强度的变化。进行 PL 谱测试前采用  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  腐蚀液和  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$  腐蚀液分别对样品表面进行刻蚀,避免 GaAs 层、GaInP 层和 AlGaInP 上限制层对 AlGaInP/GaInP 有源区 PL 谱测量结果的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 外延片晶体特性分析

图 2 为 670 nm 半导体激光器截面 SEM 图。由图 2 可见 AlInP 下限制层、上限制层厚度基本和设计值一致。有源区中量子阱很薄且组分差异不大,图片衬度不明显,但可以看出波导层和有源区总共有 260 nm。此外,测定的上限制层上面的 P 型 GaInP 层,重掺杂 GaAs 接触层也和设计值相符。各外延层为层状生长模式,界面光滑、平直且无明显晶格缺陷。

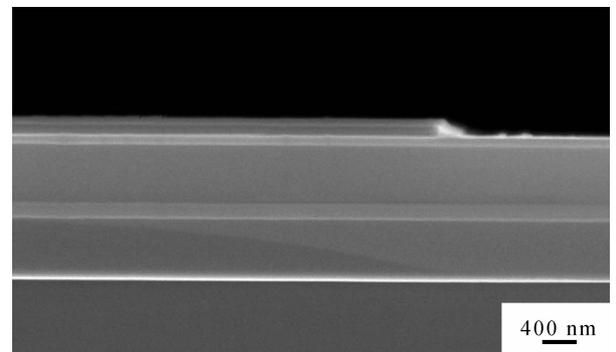


图 2 670 nm 半导体激光器截面 SEM 图  
Fig. 2 Cross-sectional SEM image of 670 nm semiconductor laser wafer

对该激光器的外延片进行双晶 X 射线摇摆曲线测试, 其结果见图 3。图 3 中最高峰为衬底衍射峰, 经过多次腐蚀并测试, 确定出晶格失配为  $1.42 \times 10^3$  ppm、 $8.35 \times 10^2$  ppm、 $4.66 \times 10^2$  ppm、 $-4.52 \times 10^2$  ppm 的四个外延峰依次是 GaInP 层、AlInP 下限制层、AlInP 上限制层和  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.22}\text{In}_{0.5}\text{P}$  波导层。整体看来, 该外延片各层的最大失配为  $1.42 \times 10^3$  ppm, 且来自不发光的 GaInP 过渡层, 其他的波导区和量子阱区的失配度都很小, 可以完全满足制作器件要求, 因而外延片具有很好的晶体特性。

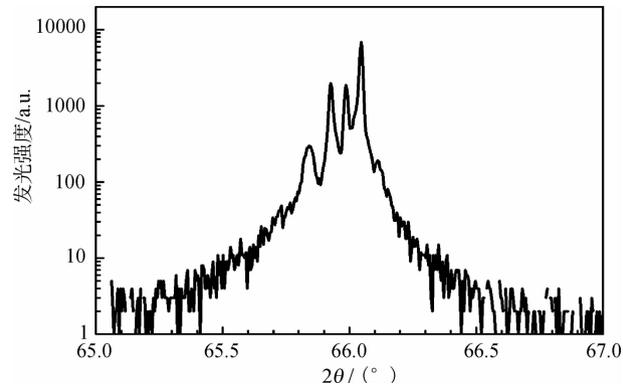


图 3 激光器外延片的双晶 X 射线摇摆曲线  
Fig. 3 Double-crystal X-ray rocking curve of the semiconductor laser wafer

## 2.2 量子阱混杂导致的蓝移效应

图 4 给出室温下样品 A 的 PL 谱发光波长、

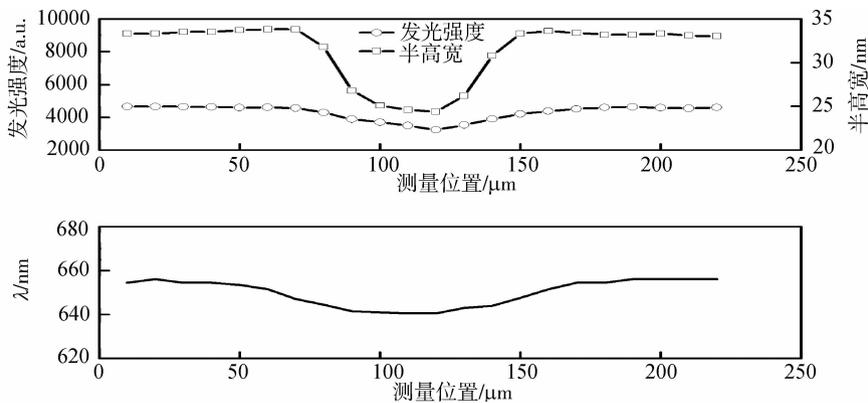


图 4 样品 A 的 PL 谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系

Fig. 4 The relationships among the PL spectra of wavelength, FWHM, intensity and the diffusion positions of sample A

图 5 给出了室温下样品 B 的 PL 谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系。

相比样品 A 的测量结果, 样品 B 中扩散诱导量子阱混杂产生的波长蓝移发生在更窄的区域内, 窗口处的平均波长蓝移量约为 15 nm。

由图 5 可见, 发光强度变化趋势和波长蓝移基

FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系, 测试宽度为扩散窗口附近  $250 \mu\text{m}$ 。

对于  $\text{SiO}_2/\text{N}_2$  薄膜阻挡的外延片区域, 本研究所采用的扩散条件对其有源区发光特性的影响可以予以忽略, 因而由图 4 可知扩散前样品 A 的 PL 谱波长为 655 nm、FWHM 为 33 nm, 发光强度约为 4 200 a. u.。当该样品进行了  $520^\circ\text{C}$ 、20 min 的 Zn 扩散诱导量子阱混杂后, 整个扩散窗口处的 PL 谱波长、FWHM 和发光强度均出现了较为明显的变化, 在宽约 150 nm 的范围内均发生了 PL 谱的蓝移, 窗口处的平均波长蓝移量约为 13 nm, 平均发光强度下降了约 15%, 而对于 PL 谱的 FWHM 则发生了相反的变化, PL 谱的 FWHM 从 33 nm 减小到 25 nm。量子阱混杂造成的波长蓝移和 PL 谱的强度降低是由 Zn 扩散进入有源区后引起量子阱区和量子垒区的组分互扩散所造成的, 由此导致量子阱区的 Al、Ga 组份发生变化而引起发光波长变化, 同时 Zn 的掺入所引入的能级和缺陷也加剧了量子阱区的非辐射复合比例, 并相应地减小了发光强度<sup>[7]</sup>。FWHM 的减小说明窗口处有源区的界面特性、晶体特性得到了一定的改善, 这可能是由于该条件下 Zn 扩散过程中高温退火在一定程度上消除了量子阱和垒中的晶格缺陷和界面态所致。

本一致, 但窗口处的强度减小了近 80%。对于 FWHM 的改善效果有一定程度的减弱, 在 Zn 扩散区明显出现了 FWHM 的不均匀性, 这也说明高温退火对晶体特性的优化作用已经开始部分地被 Zn 扩散引入的晶格破坏所抵消, 该条件下 Zn 扩散导致的阱、垒互扩散界面模糊度开始增强<sup>[8]</sup>。

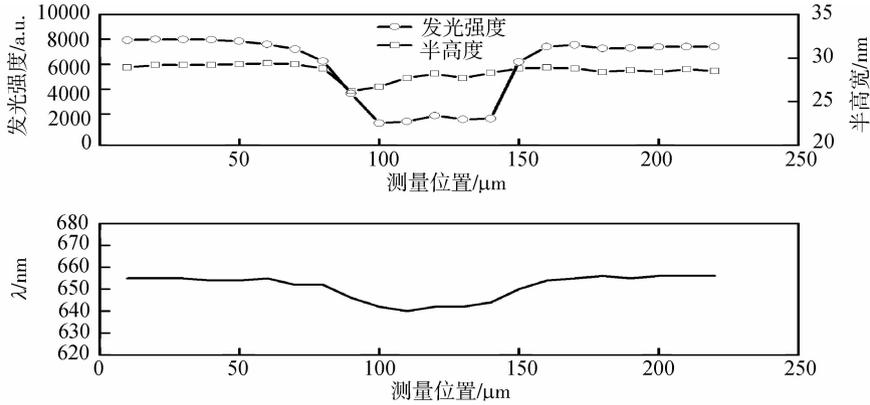


图5 样品 B 的 PL 谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系

Fig. 5 The relationships among the PL spectra of wavelength, FWHM, intensity and the diffusion positions of sample B

图6给出了室温下样品C的PL谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系。

关于量子阱混杂造成的波长蓝移和PL谱的峰值强度降低的机理同前面类似。相比前面两个样品,样品C得到了更大的波长蓝移,窗口处的最大波长蓝移量可达65 nm,同时发生量子阱混杂导致波长蓝移的区域更窄,仅为80 μm。这说明升高Zn的扩散温度则Zn杂质的纵深扩散速度会得到较大的提升,同时该方向扩散的顺利进行也在一定程度上抑制了横向扩散。

在发光强度关系曲线中可以看到发生Zn扩散的区域在峰值强度上均有较大损失,这是由于过多的Zn进入到有源区以后产生的杂质能级导致了更

多的非辐射复合,同时间隙式Zn的增加也对有源区的晶体特性造成一定损伤。

对于FWHM和前面样品相比有明显的变化,Zn扩散窗口区域的FWHM均要宽于非扩散区,在扩散窗口和非扩散区之间的过渡区域FWHM从非扩散区的23 nm增加到37 nm,而在窗口区中心附近FWHM又变窄到28 nm。这说明在过渡区内量子阱和量子垒间的混杂并未充分进行,组份之间存在不均匀性,从而导致两者的界面展宽。

而在中心区域内扩散进入的Zn最充分的诱导了量子阱混杂,虽然产生了一些缺陷影响了发光强度,但量子阱区的组份变化趋于稳定,和垒之间的界面较为平整<sup>[9]</sup>。

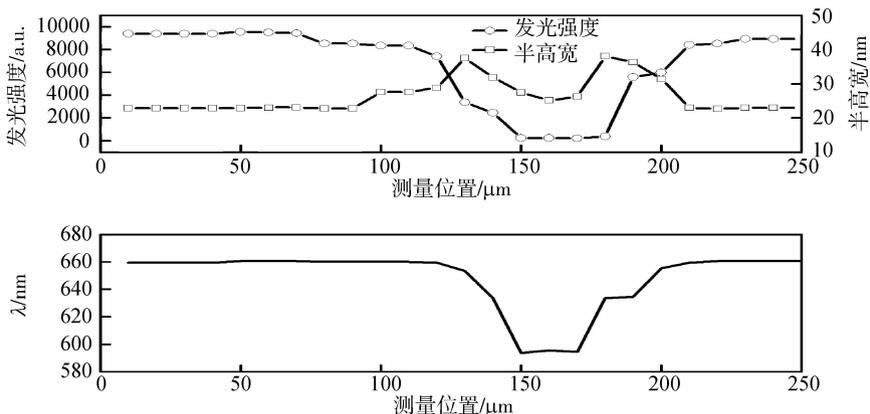


图6 样品 C 的 PL 谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系

Fig. 6 The relationships among the PL spectra of wavelength, FWHM, intensity and the diffusion positions of sample C

图7给出了室温下测量的样品D的PL谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系。

相比前面的样品,Zn进行580℃,70 min的扩散给样品D的晶体特性带来了严重的影响。整个Zn扩散窗口区没有得出光致发光谱,但从图7的变化

趋势来看,发生波长蓝移的区域达到180 μm。当扩散时间增加时,更多的Zn原子进入到有源区内,它们除了诱导量子阱混杂外,还在量子阱区形成了间隙式缺陷,从而导致晶体特性恶化。

同时,从图7也可看出,在Zn扩散窗口区外的部分区域发光强度有所增加,其对应的波长蓝移量

约为 25 nm,造成这一现象的具体机理尚不清楚,可能是较宽区域内的量子阱混杂比较均匀,晶体缺陷有一定改善所致<sup>[10]</sup>。但从 FWHM 的变化关系来看,发生了波长蓝移的过渡区内 FWHM 变宽,但在量子阱混杂窗口处 FWHM 存在减小趋势。长时间的 Zn 扩散导致的 Zn 杂质的横向扩散使得过渡区

域有源区的界面不再是突变结,而是部分的转变为缓变结。同时,Zn 杂质的纵向扩散使得窗口处的 PN 结发生移动,甚至 Zn 扩散引入的 P 型区域已经穿过了量子阱,再加上对晶体特性的破坏作用,扩散窗口处已不能产生光致发光。

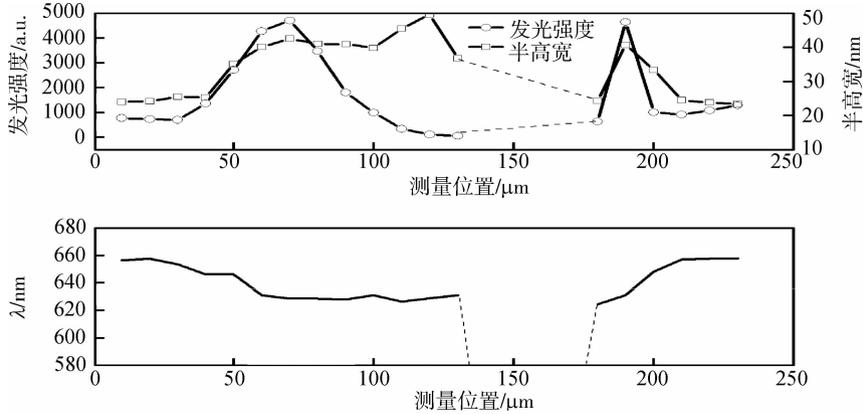


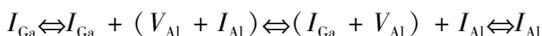
图7 样品 D 的 PL 谱发光波长、FWHM、发光强度和测试位置之间的变化关系

Fig. 7 The relationships among the PL spectra of wavelength, FWHM, intensity and the diffusion positions of sample D

### 2.3 PL 谱蓝移机理分析

对于实验中出现的 PL 谱峰蓝移,笔者认为量子阱 GaInAsP 和垒中的 AlGaInP 产生量子阱混杂所致。一般在三元、四元合金材料中 III 族子晶格的互扩散系数比 V 族子晶格的要大,对于本研究的 Al-GaInP/GaInAsP 量子阱混杂过程,由于两者之间的 In 组分含量的差别很小,As 组份含量也很低,量子阱混杂的结果主要是 Al 和 Ga 相互扩散的结果,因而在分析中可忽略 In 和 As 的扩散。

扩散源  $Zn_3As_2$  在高温下会产生  $As_4$  气氛和杂质 Zn 原子,被  $As_4$  气氛包围的样品表面会产生大量 III 族元素的 Frenkel 缺陷。其中,填隙原子  $I_{Ga}$  有较快扩散速率很容易迁移到样品表面并和气氛中的 As 原子反应,如此表面产生的 Ga 原子的空位  $V_{Ga}$  越积越多,在热扩散作用下  $V_{Ga}$  能从晶体表面移动到晶体内部。Zn 原子高温扩散进入外延片以后将占据 III 族原子子晶格成为替位式杂质  $Zn_s^-$ ,也可能成为填隙式杂质  $Zn_i^+$ <sup>[11]</sup>。通过 Zn 扩散的 Kick-Out 机制  $Zn_s^-$ 、 $Zn_i^+$  之间相互转换, $Zn_i^+ \Leftrightarrow Zn_s^- + I_{III} + h^+$ ,其中, $h^+$  代表空穴, $I_{III}$  代表三族元素填隙原子<sup>[12]</sup>。高温下 Zn 的扩散不断加速诱导着 III 族元素缺陷的扩散,进而促进组分混杂。在量子阱和垒中 Al、Ga 原子不断形成空位和填隙缺陷,由于组份浓度梯度的存在,在杂质 Zn 原子扩散的诱导下两者在界面处进行相互扩散,其转变过程可表示为:



$V_{Ga} \Leftrightarrow V_{Ga} + (I_{Al} + V_{Al}) \Leftrightarrow (V_{Ga} + I_{Al}) + V_{Al} \Leftrightarrow V_{Al}$   
式中, $V_{Ga}$ 、 $I_{Ga}$  分别代表 Ga 原子的空位和填隙式 Ga 原子, $V_{Al}$ 、 $I_{Al}$  分别代表 Al 原子的空位和填隙式 Al 原子。

不考虑 Zn 杂质引入缺陷的影响,有源区的光电特性取决于其阱和垒的组分分布及量子阱带边形状。扩散温度升高或时间增大后,更多的 Zn 原子扩散进入有源区,诱导的 Al、Ga 组份改变更为明显,因而有源区的 PL 谱峰值不断蓝移。

对于本研究的单量子阱结构,在 Zn 扩散初期有源区组分基本能保持原有突变的阶跃分布,因而对 PL 谱强度和 FWHM 的影响不太明显,仍具有量子阱结构的光谱。

随着扩散过程的深入,有源区的势阱和势垒开始完全混合,形成均匀的合金相,这使得量子阱区呈现出缓变异质结特性,因而 PL 谱强度和 FWHM 均有变差的趋势<sup>[13]</sup>。

在实验中,Zn 扩散引入的晶体缺陷和杂质能级,扩散窗口边界条件引入的扩散不均匀性,高温引入的退火改善晶体特性等因素共同作用,使得 FWHM 变化复杂。

### 3 结论

本研究探讨了 Zn 杂质扩散温度和扩散时间对 AlGaInP/GaInP 有源区光谱特性的影响。扩散温度从 520℃ 升高到 580℃ 时激光器外延片扩散窗口处

的光致发光谱波长蓝移量从 13 nm 加到 65 nm,且伴随着相对发光强度的减小。

580°C 和 70 min 的扩散条件对有源区的发光特性造成致命破坏。

分析认为 Zn 杂质扩散通过 Kick-Out 机制诱导了量子阱 GaInAsP 和 AlGaInP 垒界面处产生量子阱混杂,改变了量子阱中的组份导致了波长蓝移。

#### 参考文献:

- [1] Chang L L, Koma A. Interdiffusion between GaAs and AlAs[J]. Applied Physics Letters, 1976, 29: 138-140.
- [2] Lai R, Pamulapati J, Bhattacharya P K, et al. Low-loss, single-mode  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$  optical waveguides fabricated by Zn-induced impurity-induced layer disordering [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(9): 5136-5137.
- [3] Gordon B M, James W R, Chad S W, et al. Electronic absorption modulator performance predicted from band-edge absorption spectra of bulk, quantum-well, and quantum-well-intermixed InGaAsP structures [J]. Solid-State Electronics, 2007, 51(1): 38-47.
- [4] Gregory B T, David B A. Barrier-enhanced in GaAs/InAlAs photodetectors using quantum-well intermixing [J]. Solid-State Electronics, 2004, 48(10-11): 1783-1790.
- [5] Djie H S, Mei T. Plasma-induced quantum well intermixing for the universal high-density photonic integration [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 288(1): 49-52.
- [6] 林涛,段玉鹏,郑凯,等. 带非吸收窗口的大功率 657 nm 半导体激光器[J]. 中国激光,2009,39(1):104-109.  
Lin Tao, Duan Yupeng, Zheng Kai, et al. High power 657 nm laser diodes with nonabsorbing windows[J]. Chinese Journal of Laser, 2009, 39(1): 104-109.
- [7] 许振嘉. 半导体的检测与分析[M]. 北京:科学出版社, 2007.
- [8] 周静涛,朱洪亮,程远兵,等. 低能氦离子注入引入的量子阱混杂带隙波长蓝移[J]. 半导体学报,2007,28(1): 47-51.  
Zhou Jingtao, Zhu Hongliang, Cheng Yuanbing, et al. Low energy helium ion implantation induced quantum well intermixing[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2007, 28(1): 47-51.
- [9] Petoff P M, Miller R C, Gossard A C, et al. Impurity trapping, interface structure and luminescence of GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy [J]. Applied Physics Letters, 1984, 44(2): 217-219.
- [10] Weisbuch C, Dingle R, Gossard A C, et al. Optical characterization of interface disorder in GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As multi-quantum well structures [J]. Solid State Communications, 1981, 38(8): 709-712.
- [11] 林涛,郑凯,马骁宇. Zn 杂质扩散诱导 AlGaInP/GaInP 量子阱混杂[J]. 光学学报,2008,28(11):2209-2214.  
Lin Tao, Zheng Kai, Ma Xiaoyu. AlGaInP/GaInP quantum well intermixing induced by Zinc impurity diffusion [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(11): 2209-2214.
- [12] Gosele U, Morehead F. Diffusion of zinc in gallium arsenide: a new model [J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(7): 4617-4619.
- [13] 岳优兰. InGaAsP 量子阱混合技术理论及模拟研究[J]. 量子电子学报,2003, 20(3): 350-357.  
Yue Youlan. Study of theory and simulation on semiconductor InGaAsP quantum wells intermixing technique[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2003, 20(3): 350-357.

(责任编辑 李虹燕)