

基于无杂质空位混杂法制备带有无吸收窗口的 940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs 半导体激光器研究

周 路 薄报学 王云华 贾宝山 白端元 乔忠良 高 欣

(长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要 为提高 940 nm 半导体激光器抗灾变性光学损伤(COD)能力,采用无杂质空位量子阱混杂技术制备了带有无吸收窗口的 940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs 半导体激光器。借助光致发光光谱分析了退火温度和介质膜厚度对 GaInP/GaAsP/GaInAs 单量子阱混杂的影响;通过电化学电容-电压(EC-V)方法检测了经高温退火后激光器外延片的掺杂浓度分布的变化情况。实验发现,在 875 °C 快速热退火条件下,带有磁控溅射法制备的 200 nm 厚的 SiO₂ 盖层样品发生蓝移达 29.8 nm,而电子束蒸发法制备的 200 nm 厚 TiO₂ 样品在相同退火条件下蓝移量仅为 4.3 nm。两种方法分别对蓝移起到很好的促进和抑制作用。将优化后的条件用于带有窗口结构的激光器器件制备,其抗 COD 能力提高了 1.6 倍。

关键词 激光器;非吸收窗口;无杂质空位诱导;灾变性光学损伤;量子阱混杂

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0802001

Study of 940 nm Semiconductor Lasers with Non-Absorb Window Structure Fabricated by Impurity-Free Vacancy Disordering

Zhou Lu Bo Baoxue Wang Yunhua Jia Baoshan Bai Duanyuan
Qiao Zhongliang Gao Xin

(State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract To improve catastrophic optical damage threshold power of 940 nm semiconductor laser, the 940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs semiconductor laser with non-absorbing window is fabricated. The impacts of rapid thermal annealing (RTA) temperature and thickness of SiO₂ on intermixing are evaluated by photoluminescence spectra. The distribution of doped concentration tested by electrochemical capacitance-voltage (EC-V) method is also studied. Experimental results show that, the samples coated by sputtering method with 200-nm SiO₂ shows 29.8-nm blueshift at 875 °C after RTA. But the blue shift of samples coated with 200-nm TiO₂ by electron beam evaporation method is only 4.3 nm, which ensures a large band gap shift in the window region and maintains original band gap in gain region simultaneously. The optimized condition is used on semiconductor lasers with non-absorption window (NAW). It is found that the COD threshold is improved 1.6 times, and the output power has been greatly improved.

Key words lasers; non-absorption window; impurity-free vacancy disordering; catastrophic optical damage; quantum intermixing

OCIS codes 140.2020; 140.3330; 310.4925

1 引 言

量子阱混杂(QWI)技术,广泛应用于光电子集

成、多波长激光器和非吸收窗口制作^[1~3]等领域中,一直是近年来的研究热点。实现量子阱混杂的方法

收稿日期: 2012-03-20; 收到修改稿日期: 2012-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(61177019,61176048)和国家重点实验室项目预研基金(9140C3102071001)资助课题。

作者简介: 周 路(1987—),女,博士研究生,主要从事高功率半导体激光器方面的研究。E-mail: zhoulu885@163.com

导师简介: 薄报学(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事高功率半导体激光器制备及应用等方面的研究。

E-mail: bbx@cust.edu.cn(通信联系人)

有很多:离子注入诱导、杂质诱导^[4]和无杂质空位诱导(IFVD)^[5-7]等。而无杂质空位诱导被认为是最可行的方法,其无杂质引入,不会导致自由载流子光吸收,虽然退火温度较高,但处理时间短,因而能保持器件良好的光电特性。940 nm 波长的高功率半导体激光器(LD)主要用于抽运 Yb:YAG 固体激光器,倍频后产生 515 nm 激光,可代替氩离子激光器。国内外关于量子阱混杂的报道很多,但针对 940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs 应变量子阱混杂的研究却几乎没有。

本文以 940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs 应变单量子阱结构外延片为研究对象,采用 IFVD 量子阱混杂方法制备无吸收窗口以提高器件抗灾变性光学损伤(COD)能力^[8],优化溅射 SiO₂ 厚度和快速热退火温度,在保证外延片质量的前提下,获得最大光谱蓝移,同时使用电子束蒸发 SiO₂/TiO₂ 双层结构保护非窗口区,抑制其发生量子混杂。最后将优化条件用于器件制备中,测试激光器输出特性。

2 实 验

IFVD 的实施通常是在半导体外延片表面覆盖一层介质薄膜来诱导点缺陷的产生,半导体与介质膜之间存在应力差^[9],点缺陷在快速热退火过程中由半导体-介质膜界面处向内部运动,促使阱层-垒层原子互扩散,进而改变量子阱形状。影响混杂效果的因素有很多,如薄膜类型,一般地 GaAs 基系统与 SiO₂, Cu-SiO₂^[10] 组合能促进混杂,而与 SrF₂, TiO₂, Si₃N₄ 及 P-SiO₂^[11] 等组合则抑制混杂;除此之外,混杂程度还与薄膜生长方法、本征点缺陷浓度以及退火条件等许多因素有关。

本实验以溅射沉积 SiO₂ 和电子束蒸发 TiO₂ 为主要薄膜生长手段,结合快速热退火过程,分析外延片混杂效果,所用样品是完整的激光器外延结构,如表 1 所示,其中有源区为 7% 压应变 GaAs_{0.9}P/GaIn_{0.11}As 单量子阱。

实验前,首先选择光致发光均匀性良好的(928±2)nm 外延片,截成 3 mm×3 mm 大小的样品。使用 Allwin21 Corporation 生产的 AccuThermo AW 410 型快速退火炉,工作条件设置如图 1 所示,温度稳定性控制在±1 °C 以内,整个退火过程是在高纯 N₂ 氛围中完成的。

2.1 退火温度对混杂程度的影响

选择合适的退火条件对量子阱混杂起着至关重要的作用。相比于退火时间来讲,退火温度对蓝移

表 1 940 nm 样品片外延结构

Table 1 Epitaxial structure of 940 nm samples

Material	Doped /cm ⁻³	Thickness /nm
GaAs	Zn: 2.7×10 ¹⁹	200
Ga _{0.51} In _{0.49} P	Zn: 1×10 ¹⁸	50
Al _{0.2} Ga _{0.31} In _{0.49} P	Zn: 1×10 ¹⁸ —2×10 ¹⁷	1000
Ga _{0.51} In _{0.49} P	Undoped	400
Ga _{0.1} As _{0.9} P	Undoped	10
Ga _{0.89} In _{0.11} As	Undoped	9
Ga _{0.1} As _{0.9} P	Undoped	10
Ga _{0.51} In _{0.49} P	Undoped	400
Al _{0.2} Ga _{0.31} In _{0.49} P	Si: 2×10 ¹⁷ —1×10 ¹⁸	1000
GaAs	Si: 1×10 ¹⁸	500

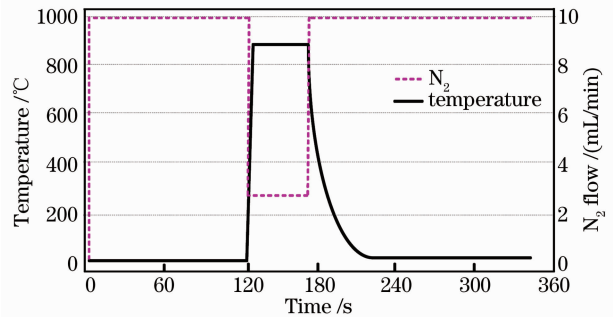


图 1 快速退火过程

Fig. 1 Process of the rapid thermal annealing 量的影响大得多,因此实验重点研究退火温度,而将退火时间固定为 1 min。将覆盖有溅射法沉积的 200 nm SiO₂ 的外延片连同没有做任何处理的样品一同放入退火炉里进行快速热退火,退火温度从 700 °C 升至 900 °C。得到如图 2 所示的结果。

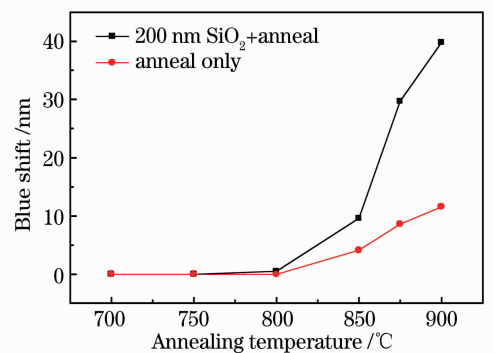


图 2 退火温度对蓝移效果的影响

Fig. 2 Blue shift influence of annealing temperature

从图 2 可以看出,两种实验样品在 800 °C 附近才开始出现蓝移,但相对蓝移量较小,850 °C 时仅为 6 nm 左右。升温至 875 °C,相对蓝移量为 22.6 nm。进一步增加退火温度至 900 °C,相对蓝移量达到 30.2 nm,与 as-grown 样品比较,蓝移高达 40 nm。虽然 900 °C 外延片的混杂程度最高,但此时不管外

延片表面是否盖有 SiO₂, 光谱强度都已大大降低, 仅为处理前 1/10 左右; 光谱半峰全宽 (FWHM) 变宽, 达原样品的 3~5 倍, 这表明外延片质量变得很差, 难以满足器件工艺需要, 所以综合考虑后, 选择光致发光强度和宽度最佳的 875 °C 退火温度, 如图 3 所示。如果样品表面不覆盖 SiO₂, 经过 800 °C 以上退火处理, 由于 As 的析出, 外延片内部和表面形貌会受到严重破坏。所以 SiO₂ 不仅具有诱导混杂的作用, 而且还具有保护样品表面的作用。

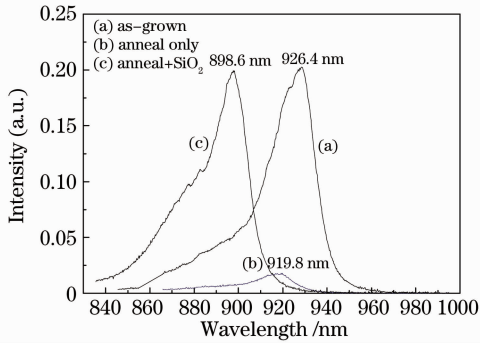


图 3 875 °C 退火后不同样品的光致发光光谱
Fig. 3 Photoluminescence spectra after annealing at 875 °C

2.2 SiO₂ 厚度对混杂程度的影响

SiO₂ 能在高温退火下促进量子阱混杂, 许多文献都给出过解释^[12~14]: Ga 原子在 SiO₂ 中是可以移动的, 外扩散导致留下 Ga 空位 (在高温退火下具有高迁移率), Ga 空位扩散进掩埋的量子阱中促进阱垒原子相互扩散。GaAs 的热膨胀系数远大于 SiO₂, 因此 GaAs 表面在退火中受到压应力, 应力的存在加速了空位从 SiO₂ 界面的逃出, 因此促进了混杂。原则上讲, 覆盖的 SiO₂ 厚度越厚, 能溶解的 Ga 原子数就越多, 蓝移量就越大。但对带有 200~700 nm 厚度的 SiO₂ 盖层样品退火后发现, 并没有

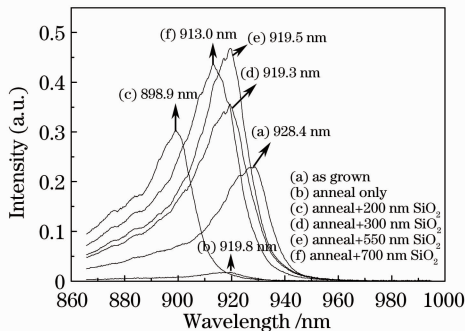


图 4 镀有不同厚度 SiO₂ 的样品 875 °C 退火后的光致发光光谱
Fig. 4 Photoluminescence spectra of samples with different thicknesses of SiO₂ after annealing at 875 °C

观察到这种现象。如图 4 所示, 200 nm 膜厚已经达到了最大蓝移, 继续增加膜厚, 混杂效果反而受到抑制, 对于这种反常现象, 猜测可能来自于 SiO₂ 对样品受辐照程度的影响: 高温退火利用的是钨卤素灯辐照加热, 通过样品本身对辐射吸收达到快速升温, SiO₂ 厚度不同, 对辐照光的反射率就不同 (最大差异量达到 20%)。吸收程度越低, 加热效果就越差, 而混杂程度又强烈依赖于退火炉的钨卤素灯辐照强度, 因而蓝移量呈现出上述差异。

2.3 TiO₂ 对混杂的抑制效应研究

TiO₂ 可以被用于抑制混杂, Ga 不溶于 TiO₂, 并且它的热膨胀系数大于 GaAs, 所以, 没有额外的 Ga 空位产生, 而且已存在的 Ga 空位也会被困在 TiO₂/GaAs 界面。因此, 对于非吸收窗口以外的区域, 采用电子束蒸发方法镀制 TiO₂ 膜来抑制混杂。需要指出的是, 实验发现, TiO₂/SiO₂ 双层薄膜也会对混杂起到抑制的作用, 只要 SiO₂ 够薄, 那么在退火处理中, SiO₂ 对混杂的促进效果将会受到其上高张应力 TiO₂ 的影响得到抑制。之所以研究 TiO₂/SiO₂ 双层结构, 是因为单纯的 TiO₂ 较难去除, 需要采用复杂干法刻蚀手段, 而在 TiO₂ 下沉积一薄层 SiO₂ (10 nm), 则只需简单的 HF 化学腐蚀即可将 TiO₂ 连同 SiO₂ 一起去掉。从图 5 可以看出, 同样的样品在 875 °C 退火条件下, 覆盖有 10 nm SiO₂ + 200 nm TiO₂ 薄膜的样品仅蓝移 4.3 nm, 与 Anneal-only 样品 (蓝移 8.6 nm) 比较, 抑制效果明显。

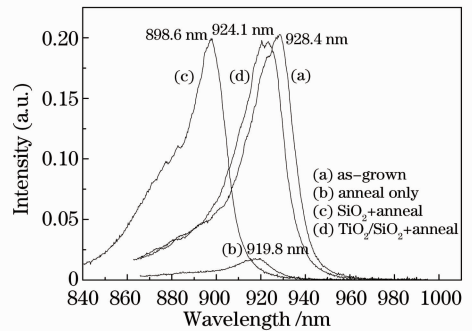


图 5 875 °C 退火下 SiO₂/TiO₂ 对混杂效果的影响
Fig. 5 The impact of SiO₂/TiO₂ on intermingling after annealing at 875 °C

3 高温退火对样品掺杂浓度的影响

为实现良好的欧姆接触, 激光器外延片需要进行一定水平的掺杂, 欧姆接触层的掺杂浓度更是高达 10¹⁹ 数量级。高温退火处理会对样品掺杂浓度分布产生影响, 如掺杂元素逸出表面或从掺杂层扩散

到激光器本征层内。如果外延片在无吸收窗口制作过程中掺杂分布发生很大变化,势必会导致激光器阈值电流增大等一系列问题,严重时会使器件失去实用价值。为此,这里对样品表面 1 μm 以内区域进行电化学电容-电压(EC-V)测试,观察 875 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后杂质分布情况,结果如图 6 所示。

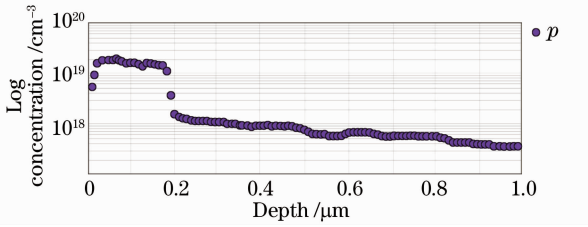


图 6 875 $^{\circ}\text{C}$ 高温退火后掺杂浓度的 EC-V 分布图
Fig. 6 EC-V depth profile of the doped concentration after annealing at 875 $^{\circ}\text{C}$

可以看出,由于 Zn 有较高的迁移率,875 $^{\circ}\text{C}$ 高温还是会对 Zn 杂质分布产生一定影响,尤其是重掺杂表面 20 nm 以内区域,Zn 杂质浓度相比标准参数有所降低,这与文献[15,16]报道的一致,但降低程度不是很大。在实际器件制作前,可以对高温退火后的外延片进行表面微腐蚀处理来解决这个问题。

4 器件制作及测试

将 SiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层薄膜材料系统分别用于激光器窗口区和增益区的制备工艺,激光器腔长取 1000 μm (前后窗口区各占 25 μm),器件宽度 500 μm ,其中注入区条宽 100 μm 。退火及腐蚀处理后的外延片直接采用常规激光器的制作工艺完成其余流程。采用大功率半导体激光器综合测试仪对解理后未镀腔面膜的管芯进行初测,为验证带有无吸收窗口 (NAW) 激光器的优越性,同时对常规 940 nm 激光器进行制备和测量。表 2 为其中 5 组芯片 COD 测试结果。数据显示,常规器件 COD 阈值普遍较低,均值只有 0.74 W,原因是常规器件有源区具有统一的带隙宽度,激光器工作后,由于腔面承受极高的功率密度,导致该处温升较大,对应带隙收缩从而对输出光产生吸收。而腔面吸收光能量后,温度进一步升高,带隙继续收缩,如此恶性循环下去,直至腔面发生 COD,器件失效。而带有非吸收窗口的激光器,由于腔面区域已经过混杂处理,其对应初始带隙较激光器内部高,这样即使其带隙收缩,但只要与激光器内部带隙差值为正值,其对输出光就是透明的,所以抗 COD 能力更强,其平均 COD

阈值较常规器件提高 1.6 倍左右。

为更直观地看出两种器件的差异,选取 5 组管芯中具代表性的一组(其 COD 阈值功率较接近平均水平),给出输出特性测试图,结果如图 7 所示,其中 I - V 曲线为带无吸收窗口激光器的。

表 2 半导体激光器 COD 阈值功率

Table 2 COD threshold power of LD

No.	Type	
	Conventional LD /W	NAW LD /W
1	0.65	2.14
2	0.83	1.73
3	0.75	1.97
4	0.69	2.07
5	0.78	1.92
Average COD		0.74

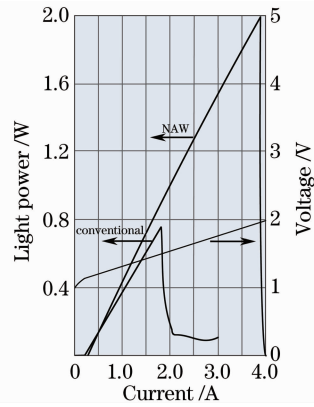


图 7 带有无吸收窗口的 940 nm 半导体激光器和常规半导体激光器 P - I 特性比较

Fig. 7 P - I - V properties comparison between the NAW LD and the conventional LD

与常规器件相比,带有窗口结构的激光器显示出优良的输出特性,仅阈值电流有微弱的增加;激光器斜率效率由原来的 0.49 W/A 提高到 0.53 W/A;由于腔面附近量子阱区材料带隙增大,对应光吸收大幅下降,器件抗灾变性光学损伤阈值能力由原来的 0.75 W 提高到 1.97 W,提高了 1.6 倍。

5 结 论

采用无杂质空位量子阱混杂技术制备了 940 nm 半导体激光器无吸收窗口,提高了器件抗 COD 能力。实验得到盖有溅射法沉积的 200 nm SiO_2 样品在 875 $^{\circ}\text{C}$ 快速热退火条件下,获得 29.8 nm 蓝移,而盖有电子束蒸发 10 nm SiO_2 + 200 nm TiO_2 的样品在相同退火条件下蓝移量仅为 4.3 nm,分别对量子阱混杂起到很好的促进和抑制作用;同时高温退火后外延片的光学性能得到了一定程度的保证。将上述

工艺条件应用于 940 nm 半导体激光器窗口区和增益区的制备中,测试表明,带有窗口结构的 940 nm 激光器输出特性得到明显改善,抗 COD 能力提高了 1.6 倍左右。

参 考 文 献

- 1 H. Taniguchi, H. Ishii, R. Minato *et al.*. 25-W 915-nm laser with window structure fabricated by impurity-free vacancy disordering [J]. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, 2007, **13**(5): 1176~1179
- 2 C. L. Walker, A. C. Bryce, J. H. Marsh. Improved catastrophic optical damage level from laser with nonabsorbing mirrors[J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2002, **14**(10): 1394~1396
- 3 Qiao Zhongliang, Bo Baoxue, Yao Yanpin *et al.*. High power semiconductor laser of new window on insulation film of Al_xN_y [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2277~2281
乔忠良, 薄报学, 幺艳平等. 基于 Al_xN_y 绝缘介质膜的新型窗口大功率半导体激光器 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2277~2281
- 4 Xia Wei, Ma Deying, Wang Ling *et al.*. High power 650 nm red semiconductor laser with transparent window [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1182~1184
夏伟, 马德营, 王翎等. 高透腔面大功率 650 nm 红光半导体激光器 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1182~1184
- 5 Hery Susanto Djie, Ting Mei. Plasma-induced quantum well intermixing monolithic photonic integration [J]. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.*, 2005, **11**(2): 373~382
- 6 Lin Tao, Duan Yupeng, Zheng Kai *et al.*. High power 657 nm laser diode with non-absorbing windows [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 104~109
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, **36**(1): 104~109
- 7 J. Zhao, Z. C. Feng, Y. C. Wang *et al.*. Luminescent Characteristics of InGaAsP/InP Multiple Quantum Well Structures by Impurity-Free Vacancy Disorder [R]. MRS Online Proceedings Library, 2002. ADP012585
- 8 Zhou Lu, Wang Yunhua, Bo Baoxue *et al.*. Deposition of AlN film for AR coating of semiconductor lasers [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2011, **32**(12): 1292~1296
周路, 王云华, 薄报学等. 半导体激光器腔面增透膜 AlN 薄膜的制备 [J]. *发光学报*, 2011, **32**(12): 1292~1296
- 9 Qiao Zhongliang, Bo Baoxue, Gao Xin *et al.*. High brightness high power broad area semiconductor lasers with no-absorption mode filter [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(4): 0402003
乔忠良, 薄报学, 高欣等. 无吸收模式滤波结构高亮度大功率宽条形半导体激光器 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(4): 0402003
- 10 V. Hongpinyo, Y. H. Ding, C. E. Dimas *et al.*. Intermixing of InGaAs/GaAs quantum well using multiple cycles annealing Cu-doped SiO₂ [C]. Singapore; IEEE Photonics Global @ Singapore, 2008. 404753
- 11 P. Cusumano, J. H. Marsh Ziegler, M. J. Rose *et al.*. High-quality extended cavity ridge lasers fabricated by impurity-free vacancy diffusion with a novel masking technique [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1997, **9**(3): 282~284
- 12 P. L. Gareso, M. Buda, L. Fu *et al.*. Influence of SiO₂ and TiO₂ dielectric layers on the atomic intermixing of In_xGa_{1-x}As/InP quantum well structure [J]. *Semiconductor Sci. & Technol.*, 2007, **22**(9): 988~992
- 13 Ian Mckerracher, Jenny Wong-Leung, Greg Jolley *et al.*. Selective intermixing of InGaAs/GaAs quantum dot infrared photodetector [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2011, **47**(5): 577~590
- 14 S. C. Du, L. Fu, H. H. Tan *et al.*. Investigation of impurity-free vacancy disordering in intermixing (Al)InGaAs(P)/InGaAs quantum wells [J]. *Semiconductor Sci. & Technol.*, 2010, **25**(5): 055014
- 15 P. L. Gareso, M. Buda, M. Petracic *et al.*. Effect of rapid thermal annealing on the atomic intermixing of Zn- and C-doped InGaAs/AlGaAs quantum well laser structures [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(9): 878~882
- 16 P. L. Gareso, M. Buda, L. Fu *et al.*. Suppression of thermal atomic interdiffusion in C-doped InGaAs/AlGaAs quantum well laser structures using TiO₂ dielectric layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5583~5585

栏目编辑: 宋梅梅