

无杂质空位诱导量子阱混杂研究及应用现状

林 涛¹ 孙 航¹ 张浩卿¹ 林 楠² 马晓宇² 王勇刚³

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

³中国科学院西安光学精密机械研究所,瞬态光学与光子技术国家重点实验室,陕西 西安 710119

摘要 自量子阱混杂发现以来,其在这几十年的发展中取得了巨大进步。在各种量子阱混杂的方法中,无杂质空位扩散诱导量子阱混杂(IFVD)以其独特的优势获得了细致的研究和广泛的应用。主要从混杂原理、介质膜类型、材料系、低维量子点中的应用和器件应用等几个方面来全面分析IFVD研究和应用现状。

关键词 材料;量子阱混杂;IFVD;介质膜;量子点

中图分类号 TN304.2 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.030003

Present Status of Impurity Free Vacancy Disorder Research and Application

Lin Tao¹ Sun Hang¹ Zhang Haoqing¹ Lin Nan² Ma Xiaoyu² Wang Yonggang³

¹Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China

²Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

³State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China

Abstract With the discovery of quantum well intermixing (QWI), it has made tremendous progress over the past few years. Among all the approaches of QWI, meticulous researches and wide range of applications are acquired in impurity free vacancy disordering (IFVD) owing to its unique merits. Present status of IFVD research and application is comprehensively analyzed from the aspect of theory, dielectric films, materials, quantum dots and applications.

Key words materials; quantum well intermixing; IFVD; dielectric film; quantum dots

OCIS codes 140.2020; 160.3080; 230.5590; 240.0310

1 引言

量子阱混杂(QWI),是在一定环境条件下,通过一定的技术手段,促使量子阱结构中(或者超晶格)阱和垒的不同原子的相互扩散,改变量子阱区的材料组分从而改变量子阱的物理宽度、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^[1]。该技术可应用到多种实用化的光电子器件的制作中,如量子阱半导体激光器^[2]、发光二极管^[3]、光波导结构^[4]、调制器^[5]、探测器^[6]以及集成光学结构^[7]等。根据不同的应用需求,QWI技术的研究几乎涉及到所有常见的III-V族化合物半导体材料,如三元化合物AlGaAs、GaInAs、GaInP、GaAsSb、AlGaSb^[8]和四元化合物InGaAsP、AlGaInAs、AlGaInP等。

本文主要从混杂原理、介质膜类型、材料系、低维量子点中的应用和器件应用等几个方面来全面分析IFVD研究和应用现状。

2 IFVD QWI原理

实现QWT的方法主要分为六种:高温快速退火(RTA)^[9],离子注入(IID)^[10],杂质扩散(IID)^[11],无杂质空位

收稿日期:2014-06-09;收到修改稿日期:2014-07-08;网络出版日期:2015-01-29

基金项目:国家自然科学基金(61106043)、中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室开放基金(SKLST201304)

作者简介:林 涛(1977—),男,副教授,硕士生导师,主要从事半导体光电子器件方面的研究。

E-mail: llttlintao@163.com

扩散(IFVD)^[11], 激光诱导(LID)^[12]和耦合Ar等离子增强诱导QWI(PAID)^[13]。每种方法都各有其优缺点, 表1为几种混杂方法的对比介绍。

表1 QWI方法对比

Table 1 Comparison of different QWI methods

Parameter	RTA	IID	IID	IFVD	LID	PAID
Complexity	Easy	Well	Well	Easy	Well	General
Repeatability	Well	Well	General	General	Poor	Better
Lattice quality	General	Decrease	Decrease	Well	-	Well
Impurity	No	Yes	Yes	No	-	Yes

从满足实用化光电子器件的制作工艺要求和成本来看, IFVD 诱导 QWI 具有明显优势。同其他方法相比, IFVD 在混杂过程中没有 IID 诱导 QWI 所引入的杂质, 也没有 IID 诱导 QWI 带来的辐照损伤, 使得晶体在混杂后仍能保持较高的晶格品质, 也可以减少杂质所带来的自由载流子吸收, 混杂速率也远大于 RTA, 而且整个过程工艺简单, 成本低廉, 虽然重复性相比于其他方法较弱, 但是这并不影响其在光电子集成电路中(OEIC)的应用。

IFVD 诱导 QWI 是在量子阱结构的半导体外延片表面, 首先利用不同的工艺手段淀积一层介质膜, 然后再对外延片进行 RTA 处理诱导量子阱和势区发生组分混杂。RTA 过程中样品一般被同一材料系的材料上下覆盖形成三明治结构来防止高温下固体原子升华为气体, 从而改变结构组分影响材料的晶体品质。发生混杂时, 量子阱中的 III 族原子或 V 族原子扩散到介质膜中, 在原位置形成空位, 这样量子阱和量子垒之间就会产生原子浓度梯度, 引起阱和垒中原子间的相互扩散, 宏观上表现为能带的展宽, 发光波长蓝移。混杂过程中遵循间隙-替代机制^[14]和 kick-out^[15]机制, 对于 GaInP/AlGaInP 材料系的量子阱结构, IFVD 时, 在表面薄膜和高温的共同作用下, 量子阱中的 Ga 原子经过晶体内部的 Frenkel 缺陷向表面薄膜移动, 留下大量的 Ga 原子空位 V_{Ga} , 由于 V 族原子扩散小于 III 族原子, 因此分析中只考虑 III 族原子互扩散的影响。量子阱和量子垒中的 Al 和 Ga 产生浓度梯度, 由于 Al 的原子半径和 Ga 类似, 所以垒中的 Al 和 Ga 都会进入阱中占据 V_{Ga} , 使得量子阱和量子垒中原子组分发生变化, 从而影响能带的变化, 其物理过程如(1)、(2)式所示。 I_{Ga} 、 V_{Ga} 分别为间隙 Ga 原子和 Ga 空位, I_{Al} 、 V_{Al} 分别为间隙 Al 原子和 Al 空位。

$$I_{\text{Ga}} \Leftrightarrow I_{\text{Ga}} + (V_{\text{Al}} + I_{\text{Al}}) \Leftrightarrow (I_{\text{Ga}} + V_{\text{Al}}) + I_{\text{Al}} \Leftrightarrow I_{\text{Al}}, \quad (1)$$

$$V_{\text{Ga}} \Leftrightarrow V_{\text{Ga}} + (V_{\text{Al}} + I_{\text{Al}}) \Leftrightarrow (V_{\text{Ga}} + I_{\text{Al}}) + V_{\text{Al}} \Leftrightarrow V_{\text{Al}}. \quad (2)$$

在量子阱异质结的两侧, 同一组分原子实际上存在着浓度梯度, 在合适的条件下, 两侧的组分原子将会发生自扩散和互扩散。对于 AlGaInP 四元系合金材料, Al、Ga、In 以一定比例占据 III 族子晶格位, 而 P 则位于 V 族子晶格位上, 由于两类子晶格原子分别有极性, 较少出现异位替换的情形。所以在四元系 AlGaInP 量子阱材料的 QWI 理论研究中, 一般只要处理 III 族原子的互扩散问题。假设互扩散系数为常数, 且在势阱和势垒中相同, 同时扩散对量子阱界面位置不造成影响。那么根据 Fick 的扩散第二定律便可推导出多量子阱结构扩散后的组分浓度。当量子阱数目为偶数时:

$$C(z, t) = \frac{C_b - C_w}{2} \left\{ \sum_{i=-\frac{n}{2}+2}^{\frac{n}{2}} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(2i-1)l - h - z}{2\sqrt{Dt}} \right] + \operatorname{erf} \left[\frac{(2i-1)l - h + z}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} + \operatorname{erfc} \left[\frac{(n-1)l + h - z}{2\sqrt{Dt}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{(n-1)l + h + z}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} + C_w, \quad (3)$$

当量子阱数目为奇数时:

$$C(z, t) = \frac{C_b - C_w}{2} \left\{ \sum_{i=-\frac{n-1}{2}+1}^{\frac{n-1}{2}} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{2il - h - z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{2il - h + z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{(n-1)l + h - z}{2\sqrt{Dt}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{(n-1)l + h + z}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} + C_w, \quad (4)$$

式中 D 代表扩散系数, t 代表扩散时间, z 为外延片生长方向, C_b 和 C_w 为势阱和势垒中原子的组分浓度, h 是量子阱宽度的一半, $2l$ 是超晶格的周期, $i=1, 2, \dots, n$ 代表第 i 个势阱, 假设 n 为偶数。式中 erf 和 erfc 分别为误差函数和余误差函数。

对于各种不同方式的 QWI 来说, 其最大的区别在于扩散系数和扩散时间的差别, 相比简单的高温退火

扩散,其他如杂质诱导或空位诱导的方式将极大地提升量子阱结构的互扩散系数。对以GaInP/AlGaInP单量子阱结构的QWI为例,根据以上的推导结果,对不同扩散长度下量子阱区的禁带宽度变化进行模拟。由于In原子半径较大,其扩散系数小,QWI行为的结果主要是由于Al-Ga原子相互扩散引起。图1为Al原子在不同扩散长度下QWI禁带宽度变化图,计算过程中扩散长度 L_{di} 分别选取为0、0.5、1.5、2.5、5 nm。从图中可看到随着扩散长度的增加,量子阱中心处的禁带宽度不断增大,量子阱结构逐渐混杂形成异质结结构。由于量子阱中心处禁带宽度的变大,使得量子阱激光器发射的波长蓝移,但由于发光区的量子限制效应逐渐减弱,材料结构的均匀性变差,一般会在测试结果中发现光谱半峰全宽(FWHM)变大、强度降低。

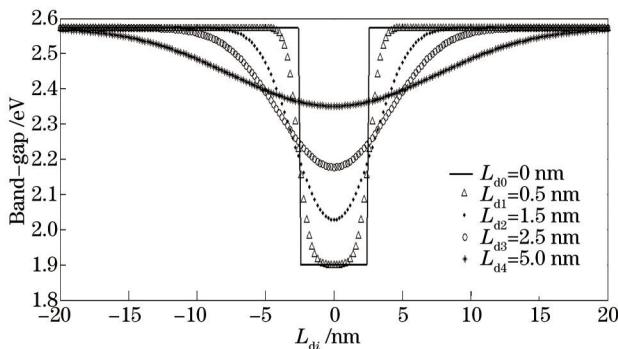


图1 Al原子在不同扩散长度下QWI禁带宽度变化图

Fig.1 Band-gap changes in different diffusion lengths of Al atoms

3 IFVD研究状况

表2为III-V族材料IFVD的研究状况。以下从介质膜的选择、适用的材料系、低维量子点和实用化器件四个方面来综合分析。

表2 III-V族材料IFVD的研究状况

Table 2 IFVD research status of III-V material

Film	Thickness /nm	Growth	Quantum well		RTA			Result		Reference	
			Cycle	Materials	Temperature /°C	Time /s	Max blue-shift /nm				
SiO ₂	150	PECVD	4	InGaAs/InP	850	10	25			[11]	
	250	PECVD	2	InGaAsP/GaAs	900	120	38			[25]	
	200	PECVD	2	InGaAsP/InGaAsP	850	40	110				
	200	E-beam	1	InGaAs/InGaAsP	900	60	40			[18]	
	400	E-beam	1	InGaAs/InGaAsP	900	60	140			[18]	
	200	Sputtering	1	InGaAs/InGaAsP	910	60	70			[18]	
	400	Sputtering	1	InGaAs/InGaAsP	925	60	220			[18]	
	250		1	InGaAs/GaAs	950	45	50			[27]	
HfO ₂	150	PECVD	5	InGaAsP/InGaAsP	750,775,800	120	157@775 °C 60@750 °C 200@800 °C			[24]	

3.1 介质薄膜的选择

介质膜作为IFVD的核心,与其有关的参数和工艺选择是评估混杂效果的关键。参数主要有介质膜类型,厚度,镀膜工艺,膜层中是否掺杂,退火温度,退火时间等。其中薄膜的类型对QWI的效果起着决定性作用,这主要取决于量子阱中III族原子或V族原子在介质膜中的溶解度、扩散系数以及介质膜与接触层之间的热膨胀系数差。

1) SiO₂

首次出现的IFVD技术就是利用SiO₂作为掩模材料^[16],由于Ga在SiO₂中具有很高的扩散系数和溶解度^[17],同时GaAs($6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和InP($4.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的热膨胀系数是SiO₂($6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)的10倍^[18],其产生的热应力会加速原子的扩散,因此SiO₂作为IFVD诱导QWI的首选介质膜。与此相关的SiO₂薄膜参数和退火工艺参数等也得到了充分研究。根据文献报道来看,SiO₂薄膜越厚,III族原子或V族原子在其中的溶解量也相对上

升,更多的量子阱区原子向薄膜中扩散,使阱区的原子空位增多,从而引起QWI程度变大。但是,当薄膜厚度达到一定程度时,由于量子阱区中的III族原子或V族原子有限,不可能无限制的向介质膜中扩散,QWI达到饱和,此时薄膜厚度的增加不会提高蓝移效果。

此外,不同的薄膜生长方法决定了膜层的密度和状态,使得原子扩散速率发生改变,也影响到QWI过程。介质薄膜主要采用电子束蒸发,等离子增强化学气相沉积(PECVD)和磁控溅射来生长。电子束蒸发通常形成非晶薄膜,其孔洞要多于溅射形成的多晶薄膜,更有利于III族原子或V族原子在其中的扩散,所以相同条件下,采用蒸发形成的薄膜,其QWI的程度要大些^[18]。不仅如此,接触层的材料类型也对QWI程度有着很重要的影响。由于Ga原子在SiO₂薄膜中有很大的扩散系数,所以SiO₂/InGaAs界面结构的混杂效果要好于SiO₂/InP的混杂效果^[11]。

当单一薄膜混杂发展到一定阶段时,薄膜掺杂以及与其他技术的结合来研究对于QWI的影响成为研究热点。实验表明,在SiO₂中掺入P,P的比重变化可以促进或者抑制QWI^[19]。当P的质量分数为0.11%时,对QWI几乎没有影响;当质量分数为1%时,可以提高Ga在SiO₂中的溶解度,从而对混杂起到促进作用;而质量分数达到到5%时,过多的P原子会增加SiO₂的密度,减小其空隙,并增加其热膨胀系数,以减小Ga原子的扩散,从而抑制QWI^[20-21]。在SiO₂中掺Ga,无论比重多少都会抑制QWI,这是因为薄膜中的杂质Ga原子降低了阱区Ga在薄膜中的溶解度^[19]。

多种QWI技术相结合的应用是QWI研究中的一个新热点。Peng等^[22]把IFVD和IID结合起来进行QWI,对外延片进行P离子注入之后再采用PECVD生长SiO₂薄膜,然后再进行快速退火,虽然混杂效果略有提升,但是起主要作用的仍是离子注入。Chang等^[23]利用感应耦合等离子体(ICP-RIE)对外延片进行干法刻蚀来缩短量子阱中的原子扩散距离,之后采用溅射镀膜加高温退火来增强混杂效果。但是,若等离子体轰击时间过长,则会损伤量子阱区,影响混杂程度。

虽然介质膜在IFVD过程中起到了核心作用,但是镀膜后的RTA对于混杂也是密不可分的,所以良好的RTA工艺参数的选择对于QWI有着重要作用^[24]。一般来说,温度越高,时间越长,由于热膨胀系数的差别产生压应力,而且Ga、In、As、P在高温下的不稳定性也促使其更快更多地进入介质膜中,QWI越明显,带隙蓝移程度越大^[18]。但是过大的蓝移量对器件的发光性能产生影响,所以采用低于活化能的退火温度对混杂后的外延片进行循环退火处理,可以优化晶格质量,使其发光强度上升^[25]。

2) 其他介质膜

SiO₂与某些薄膜相结合也可以控制QWI混杂程度。由于Ga在Si₃N₄,Ga₂O₃,SrF₂,TiO₂中的溶解度很低^[11,26-28],其单一薄膜在经过退火后光致发光(PL)峰值蓝移程度只有几个纳米,对QWI起到抑制作用,所以在外延片与SiO₂之间生长这些薄膜,通过厚度控制,可以控制混杂程度。而在SiO₂薄膜上覆盖生长SiO(P)电介质薄膜^[29],在RTA之后,其中的P向量子阱结构中扩散,同时促进量子阱中V族缺陷的扩散,可以极大地促进混杂过程。

本课题组曾对660 nm的GaInP/AlGaInP量子阱结构利用磁控溅射生长SiO₂并对其IFVD特性进行了初步研究。图2为SiO₂介质膜IFVD诱导QWIPL图,可以看出,在900 °C、60 s的快速退火下,PL峰值产生29.5 nm的蓝移,相对发光强度也发生下降,说明退火过程中引起的QWI使能带发生展宽,从而改变发射波

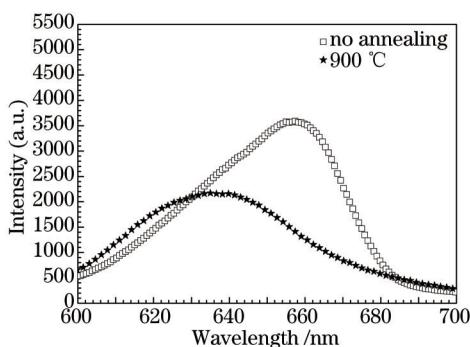


图2 SiO₂介质膜IFVD诱导QWIPL图

Fig.2 PL spectra of IFVD intermixing using SiO₂

长和发光强度。

HfO_2 薄膜作为一种新型的薄膜材料,还未获得广泛研究。对682 nm的GaInP/AlGaInP量子阱结构利用电子束蒸发生长135 nm HfO_2 薄膜,通过RTA来对其QWI的特性做了初步研究^[30]。表3为淀积 HfO_2 介质膜样品的退火参数,对样品进行切片处理,并进行同一时间下不同温度的退火处理来研究其混杂特性。图3为 HfO_2 介质膜IFVD诱导QWI不同退火温度下的PL谱。从图中可以看出随着退火温度的上升,QWI程度增加,同时相对强度和光谱FWHM也发生改变。1000 °C的退火温度下获得最大蓝移,虽然最大蓝移程度只有18 nm,但是发光强度有显著上升,这是与以往QWI研究所不同的地方,分时可能是由于量子效应减弱而增加光注入,同时高温退火改善了晶格品质。

表3 淀积 HfO_2 介质膜样品的退火参数

Table 3 Annealing parameters of the samples deposited HfO_2

Parameters	Number		
	Sample I	Sample II	Sample III
Time /s	20	20	20
Temperature /°C	850	950	1000

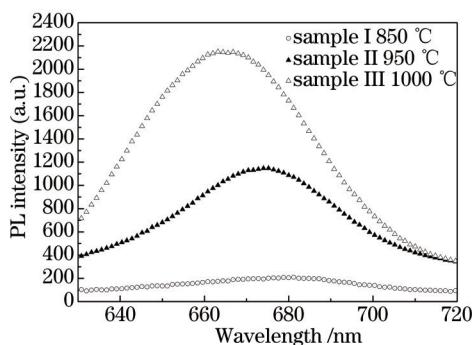


图3 HfO_2 介质膜诱导QWI在不同退火温度下的PL谱

Fig.3 PL spectra of different annealing temperatures using HfO_2 induced intermixing

3.2 适用的材料系

在目前的IFVD研究中,GaAs和InP两大材料系为主要研究对象。QWI发展初期,主要研究对象为基于GaAs衬底的AlGaAs/GaAs量子阱结构^[27];随着半导体技术的发展,既与InP又与GaAs晶格匹配的GaInAsP四元材料系主要应用于制作可见光和近红外波段(0.6~1.1 μm)的发光器件^[9],而且很有发展前景的InGaAs^[25]也有相关报告。本课题组在GaAs衬底上对GaInP/AlGaInP量子阱结构进行IFVD的研究,取得了一定研究成果。GaAs材料系的一些研究侧重点与成果均在前文提到,在此只做简述。

本课题组在808 nm InGaAsP/GaInP量子阱结构上生长 SiO_2 介质膜,并进行750 °C、210 s的快速热退火,图4为退火前后PL谱,结果发现与原片的799.8 nm发光波长相比,其发光峰为807.2 nm,红移7.4 nm,在QWI中,阱中的III族原子向 SiO_2 覆盖层中扩散,由此促使量子阱中空位的产生。而对于 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.68}\text{P}_{0.32}/\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 结构,阱中Ga元素组分含量要高于势垒中的含量,因而经过混杂,阱中的Ga元素会向势垒中扩

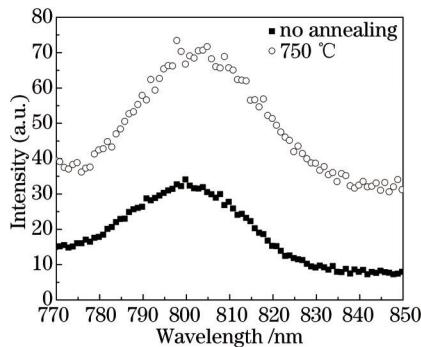


图4 退火前后PL谱

Fig.4 PL spectra before and after annealing

散,由此导致器件的禁带宽度变窄,产生红移效果。

随着光通信的发展,针对 InP 材料系的 IFVD 研究显著增多,主要应用于红外 LD, 光电二极管, 红外光电探测器等远红外领域。针对基于 InP 衬底的 InGaAs/InP^[11,31~32]、GaInAsP/InP^[9,33~37]、InGaAsP/InGaAsP^[38]、InGaAs/InGaAsP^[38]、AlInGaAs/InGaAs^[39]等四元量子阱结构的 IFVD 混杂理论研究和应用都有相关的报道。对 InP 基材料而言, SiO₂ 介质膜引起的 IFVD 程度更大地取决于波导层的材料组分。虽然 InP 的热膨胀系数要远大于 SiO₂;但是在 SiO₂ 中,V 族元素的扩散系数要小于 Ga 的扩散系数,所以含 Ga 的波导层的混杂程度在相同退火条件下要明显大于无 Ga 的波导层。对 InP 基材料来说,当波导层为 InP 时,Si₃N₄ 介质膜引起的带隙蓝移要比 SiO₂ 大^[11],但是在掺 P 的 SiO_xP_yN_z 介质膜中获得 224 meV 的蓝移。同时,带隙调制的程度也与量子阱厚度和阱区组分有关,阱垒之间元素组分差别不大或者阱区过薄时,也会抑制混杂程度。此外,应变 InP 衬底对混杂也会产生一定的影响^[35]。

由于近红外和中红外领域的需求,针对 GaSb 材料系引起了研究的广泛兴趣。针对 GaSb/AlGaSb 和 InGaAsSb/AlGaAsSb 量子阱结构的互扩散模型机制的建立可以为 IFVD 实验打下良好的基础^[8]。

3.3 低维结构中的应用

IFVD 技术不仅在二维量子阱中有着广泛的应用,也逐渐的在三维量子点(QD)结构中取得了不错的理论成果^[40]。目前主要研究的量子点结构为 InAs/InGaAs^[41~42]、InAs/GaAs^[42~43]、InAlAs^[41]、InGaAs/GaAs^[41]。同量子阱结构的 IFVD 一样,量子点中的 Ga 原子在 SiO₂ 中仍有很高的扩散系数,说明 SiO₂ 在量子点 IFVD 中仍可广泛应用,也可通过其他类型薄膜来控制带隙偏移程度。2004 年,Lever 等^[43]在 InGaAs 量子点结构基础上分别在单量子点和三量子点结构上利用 PECVD 生长 200 nm SiO₂ 和 Si₃N₄ 薄膜,利用电子束蒸发生长 TiO₂ 薄膜,并进行 RTA 处理,结果表明 SiO₂ 薄膜样品的蓝移程度最大(单量子点结构蓝移 260 nm, 三量子点结构蓝移 280 nm),而 TiO₂ 蓝移程度最小。2009 年,Hsu 等^[41]在 InAs, InAlAs 和 InGaAs 量子点结构上分别利用等离子溅射和 PECVD 生长 300 nm SiO₂ 薄膜,并进行 RTA 处理,由于溅射成膜可以提供更高的空位密度,样品在溅射条件下最大蓝移程度明显高于 PECVD。从这些研究成果可以看出,量子点结构中的 IFVD 依然遵循着量子阱 IFVD 中的基本规律,镀膜工艺,薄膜厚度,退火工艺依然是影响带隙展宽程度的主要因素。

除了理论研究之外,量子点在红外光电探测器上获得广泛应用。利用 IFVD 处理的量子点红外探测器不仅可以获得良好的峰值响应,并且在多色探测、量子点密度等方面都有不错的改进,在 77 K 时也可观测到很强的垂直入射条件下的光电流信号^[44~46]。

3.4 IFVD QWI 的器件应用

半导体激光器具有体积小、质量轻、寿命长等优点^[47],随着研发设备、器件结构、制作工艺的不断进步,大功率半导体激光器已广泛应用于社会诸多领域。然而伴随着输出功率的提高而出现的腔面光学灾变损伤(COD)、曲线扭折、热饱和、热击穿、工作中的缓慢老化等现象,严重影响激光器的光输出功率、寿命和可靠性。COD 是当半导体激光器的光功率密度超过某个临界值时,光输出端面局部温度达到了半导体材料的熔点从而导致激光器的腔面融化和快速重结晶,这种不可恢复性损伤对激光器造成严重的破坏,因而它是限制大功率半导体激光器输出功率和可靠性的主要因素^[48]。为了提高输出功率,同时抑制或延缓大功率工作的半导体激光器 COD 的发生,从理论上讲必须遏制腔面处的光吸收和减少作为复合中心的表面态,为此常采用的方法是采用 QWI 技术来增加激光器腔面处有源层的带隙,形成非吸收窗口;通过 IFVD 技术形成的非吸收窗口可以有效提高激光器的出光功率和 COD 阈值^[49~50]。

非吸收窗口的概念最早出现在 1990 年,Ueno 等^[51]采用 Zn 杂质扩散诱导 QWI 制作出了带有非吸收窗口结构的 680 nm AlGaInP 激光器,连续输出功率 75 mW,是常规激光器的 2~3 倍^[51]。相比于杂质诱导 QWI, IFVD 因其不引入杂质、工艺简单等优势,广泛用于非吸收窗口的制作。2000 年,McDougall 等^[52]利用溅射 SiO₂QWI 技术制作出带有非吸收腔面的 GaAs 基 PIN 光电二极管,腔面温度相比常规器件有显著下降。利用 IFVD 制备的带有非吸收窗口的 980 nm LD 提高了 COD 阈值和高温下的稳定性。

国内方面,1998 年中国科学院半导体研究所率先采用无杂质空位诱导方法在 978 nm 量子阱激光器上制作了非吸收窗口,通过 SiO₂ 薄膜和 SrF₂ 薄膜来控制混杂程度,该结构器件最大输出功率达 340 mW,相比常规结构提升了 36%^[53]。长春理工大学通过快速热退火诱导 QWI 制作了带有非吸收窗口的 980 nm 量子

阱激光器;采用 SiO_2 薄膜无杂质空位QWI技术(膜厚200 nm、875 °C快速热退火、蓝移29.8 nm)制备了带有非吸收窗口结构的940 nm半导体激光器,器件COD功率提高了1.6倍^[54];采用优化工艺的无杂质空位QWI技术(蓝移24 nm)制备了带有非吸收窗口的940 nm半导体激光器,其COD功率提高了116%^[28]。吉林师范大学利用AlN薄膜制作出带有非吸收窗口的GaAs激光器,其腔面处的光吸收也得到显著减小^[55];

IFVD在激光与光电器件上也应用广泛^[56],近年来不断有器件特性报道表明该技术有着一定的实用空间。中国科学院半导体研究所利用QWI制备的电吸收调制(EAM)分布反馈(DBF)激光器(EML)^[57],通过IFVD抑制LD区波长蓝移,增大EAM区混杂程度,制成1.5 μm波长的EML管芯,阈值20 mA,出光功率在注入电流90 mA时可达2 mW,静态消光比在+6V反偏压下为9.5 dB;利用传统的选择区域外延生长(SAG)与IFVD相结合的方法制备出可调谐电吸收调制分布反馈激光器(TEML)^[53,58],在同一芯片上实现三种不同发射波长,阈值37 mA,出光功率在注入电流100 mA时可达3.5 mW,在0~+2V反偏压作用范围下静态消光比超过20 dB。利用IFVD技术制备的带有高速EAM的短腔980 nm DBR激光器^[59]既有垂直腔面发射激光器(VCSELs)的低功率耗散,易于耦合的优点,又具备边发射激光器的单模输出特性,其射频(RF)带宽为20 GHz,在数据传输速率10 Gb/s时可以无差错运行。不仅如此,基于波导的电吸收调制器^[60],具有不同的吸收边波长,在IFVD作用下,吸收边可实现波长调制。

IFVD在多波长激光器上也有广泛应用。1995年,Hofstetter等^[26]在GaAs/AlGaAs单量子阱结构上分别利用电子束蒸发生长 SiO_2 ,热蒸发生长SrF₂介质膜,并进行RTA处理(960 °C,90 s),制作出多波长FP激光器,前者蓝移程度可达70 nm,而后者只有不到10 nm。阈值电流比未处理器件低,而后者比原始器件高,也从侧面说明 SiO_2 对混杂的促进导致带隙的大幅度调制。2008年,Sugawara等^[61]利用 SiO_2 介质膜和RTA(900 °C,3 min)激发IFVD,制作出980 nm InGaAs/GaAs单量子阱结构垂直腔面发射激光器,带隙蓝移程度可以达到160 nm。使用QWI技术制备掩埋异质结^[62],可形成一种新型的高亮单横模脊型激光器。脊型宽度5 μm,提高了横模稳定性和COD阈值,有良好的远场光束质量。InAlGaAs1.3 μm被动锁模拓展腔激光器^[63],最大带隙蓝移100 nm,低阈值电流和良好的温度稳定性。利用IFVD制备可调谐DBR激光器^[64],阈值电流51 mA,调谐范围3.2 nm,边模抑制比(SMSR)高达40 dB。

IFVD技术也可用于复杂的光电集成回路。基于1.5 μm InGaAs/InGaAsP多量子阱结构的马赫-曾德尔干涉仪(MZI)光开关^[65],在相移部分采用IFVD技术。相移效率高达140 mA/mm,消光比大于等于20 dB;经过IFVD处理的InGaAsP/InGaAsP激光器结构上制备3 dB波导的定向耦合器^[66]。

4 结 论

随着半导体材料技术几十年的发展,对IFVD的机理研究越来越深入,其在光电子领域中的应用越来越广泛。新材料、新器件的不断涌现一直促进者该技术的不断进步。国外对IFVD有了充分的研究,虽然国内起步较晚,但是没有停下追赶的脚步,在该领域亦取得了不错的研究成果,这也为其在国内市场的发展提供了坚实的基础。本文主要对IFVD的产生机理和应用现状进行总结,从不同角度和不同应用领域对其进行介绍了介绍。

参 考 文 献

- 1 Nguyen Hong Ky, J D Ganiere, M Gaihanou, et al.. Self-interstitial mechanism for Zn diffusion-induced disordering of GaAs/Al_xGa_{1-x}As ($x=0.1\sim1$) multiple quantum well structures[J]. J Appl Phys, 1993, 73(8): 3769~3781.
- 2 Zheng Kai, Lin Tao, Jiang Li, et al.. High power red-light GaInP/AlGaInP laser diodes with nonabsorption windows based on Zn diffusion-induced quantum well intermixing[J]. Chin Opt Lett, 2006, 4(1): 27~29.
- 3 P J Poole, M Dabies, M Dion, et al.. The fabrication of a broad-spectrum light-emitting diode using high-energy ion implantation[J]. IEEE Photon Technol Lett, 1996, 8(9): 1145~1147.
- 4 R Lai, J Pamulapati, P K Bhattacharya, et al.. Low-loss, single mode In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As/InP optical waveguides fabricated by Zn-induced impurity-induced layer disordering[J]. J Appl Phys, 1991, 70(9): 5136~5137.
- 5 G B Morrison, J W Raring, C S Wang. Electroabsorption modulator performance predicted from band-dege absorption spectra of bulk, quantum-well, and quantum-well-intermixed InGaAsP structures[J]. Solid State Electron, 2007, 51(1): 38~47.

- 6 Gregory B Tait, David B Ameen. Barrier-enhanced InGaAs/InAlAs photodetectors using quantum-well intermixing[J]. *Solid-State Electron*, 2004, 48(10-11): 1783-1790.
- 7 H S Djie, T Mei, Plasma-induced quantum well intermixing for universal high-density photonic integration[J]. *J Crys Growth*, 2006, 288(1): 49-52.
- 8 Y Wang, H S Djie, B S Ooi, et al.. Interdiffusion effect on quantum-well structures grown on GaSb substrate[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(10): 4352-4355.
- 9 D H Zhang, L Sun, S F Yoon. Doping effect on the intermixing in GaInAsP/InP multiple quantum well structures grown using all solid sources[J]. *J Crys Growth*, 2004, 268(3): 401-405.
- 10 S Dhamodaran, G Devaraju, A P Pathak, et al.. Ion beam modification studies of InP based multi quantum wells[J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2008, 266(8): 1810-1815.
- 11 J Zhao, J Chen, Z C Feng, et al.. Band gap blue shift of InGaAs/InP multiple quantum wells by different dielectric film coating and annealing[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 498(1-2): 179-182.
- 12 J E Epler, R D Burnham, R L Thornton, et al.. Laser induced disordering of GaAs-AlGaAs superlattice and incorporation Si impurity[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 49(21): 1447-1449.
- 13 D Nie, T Mei, H S Djie, et al.. Analysis of inductively coupled argon plasma-enhanced quantum-well intermixing process for multiple bandgap implementation[J]. *J Crys Growth*, 2006, 288(1): 32-35.
- 14 Frank F C, Turnbull D. Mechanism of diffusion of copper in germanium[J]. *Phys Rev*, 1956, 104(3): 617-618.
- 15 Gosele U, Morehead F. Diffusion of zinc in gallium arsenide: a new model[J]. *J Appl Phys*, 1981, 52(7): 4617-4619
- 16 C J Frosch, L Derick. Surface protection and selective masking during diffusion in silicon[J]. *J Electrochem Soc*, 1957, 104(9): 547-552.
- 17 Mclean C J, Marsh J H, Delarue R M, et al.. Layer selective disordering by photoabsorption induced thermal diffusion in InGaAs/InP based multiquantum well structures[J]. *Electron Lett*, 1992, 28(12): 1-117.
- 18 Qiao Zhongliang, Tang Xiaohong, Lee EngKian Kenneth, et al.. Large energy band-gap tuning of 980 nm InGaAs/InGaAsP quantum well structure via quantum well intermixing[J]. *Solid State Electron*, 2013, 79: 281-284.
- 19 L Fu, R W v d Heijden, H H Tan, et al.. Study of intermixing in a GaAs/AlGaAs quantum-well structure using doped spin-on silica layers[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(7): 1171-1173.
- 20 E V K Rao, A Hamoudi, Ph Krauz, et al.. New encapsulant source for III-V quantum well disordering[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(4): 472-474.
- 21 Cusumano P, Ooi B S, HelmySaher, et al.. Suppression of quantum well intermixing in GaAs/AlGaAs laser structures using phosphorus-doped SiO₂ encapsulant layer[J]. *J Appl Phys*, 1997, 81(5): 2445-2447.
- 22 Peng Jucun, Wu Boying, Chen Jie, et al.. Plasma-enhanced chemical vapor deposition SiO₂ film after ion implantation induces quantum well intermixing[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2006, 21(4): 105-107.
- 23 H J Chang, E Y Lin, K Y Chuang, et al.. Quantum well intermixing in InGaAs/InGaAlAs structures by using ICP-RIE and SiO₂ sputtering[C]. *International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, 2007.
- 24 Zhang Jing, Lu Yu, Wang Wei. Quantum well intermixing of InGaAsP QWs by impurity free vacancy diffusion using SiO₂ encapsulation[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(8): 785-788.
- 25 V Hongpinyo, Y H Ding, C E Dimas, et al.. Intermixing of InGaAs/GaAs quantum well using multiple cycles annealing [C]. *Singapore: IEEE Photonics Global*, 2008.
- 26 Hofstetter D, Zappe H P, Epler J E, et al.. Multiple wavelength Fabry-Perot lasers fabricated by vacancy-enhanced quantum well disordering[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(14): 1978-1980.
- 27 Boon SiewOoi, K McIlvaney, Michael W Street, et al.. Selective quantum-well intermixing in GaAs-AlGaAs structures using impurity-free vacancy diffusion[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1997, 33(10): 1784-1793.
- 28 Zhou Lu, Bo Baoxue, Wang Yunhua, et al.. Study of 940 nm semiconductor lasers with non-absorb window structure fabricated by impurity-free vacancy disordering[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(8): 0802001.
周路,薄报学,王云华,等.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[J].中国激光,2012,39(8): 0802001.
- 29 Yang Gedan, Wang Yongchen, Zhao Jie, et al.. A new technology of enhancing quantum well intermixing[J]. *Photon Technology*, 2004, 3(5): 132-155.
杨格丹,王永晨,赵杰,等.一种增强量子阱混合的新技术[J].光子技术,2004,3(5): 132-155.

- 30 Tao Lin, Haoqing Zhang, Hang Sun, *et al.*. Impurity free vacancy diffusion induced quantum well intermixing based on hafnium dioxide films[J]. Mater Sci Semicon Proc, 2015, 29: 150–154.
- 31 B L Weiss, Y Chan, W C Shiu, *et al.*. The electro-optic properties of interdiffused InGaAs/InP quantum well structures [J]. J Appl Phys, 2000, 88(6): 3418–3425.
- 32 H S Djie, C K F Ho, T Mei, *et al.*. Quantum well intermixing enhancement using Ge-doped sol-gel derived SiO₂ encapsulant layer in InGaAs/InP laser structure[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(8): 081106.
- 33 J Zhao, Z C Feng, Y C Wang, *et al.*. Luminescent characteristics of InGaAsP/InP multiple quantum well structures by impurity-free vacancy disordering[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(10): 3245–3249.
- 34 Gordon B Morrison, Erik J Skogen, Chad S Wang, *et al.*. Photocurrent spectroscopy for quantum-well intermixed photonic integrated circuit design[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2005, 17(7): 1414–1416.
- 35 O Hulko, D A Thompson, B J Robinson, *et al.*. Quantum well intermixing of a quantum well structure grown on an InAsP metamorphic pseudo substrate on InP[J]. J Appl Phys, 2009, 105(7): 073507.
- 36 Huang Xiaodong, Huang Dexiu, Liu Xuefeng. SiO₂ encapsulant enhanced quantum well intermixing for InGaAsP superlattice[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(11): 1107–1110.
黄晓东, 黄德修, 刘雪峰. SiO₂膜增强 InGaAsP 超晶格外延片的量子阱混合[J]. 半导体学报, 2000, 21(11): 1107–1110.
- 37 Han Dejun, Zhu Hongliang, J G Simmons, *et al.*. Silicon dioxide encapsulated anneal enhanced quantum well intermixing for InP based laser material[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(3): 231–236.
韩德俊, 朱洪亮, J G Simmons, 等. 二氧化硅覆盖退火增强磷化铟基体激光器材料的量子阱混合[J]. 半导体学报, 1999, 20(3): 231–236.
- 38 D A May-Arrioja, N Bickel, M Torres-Cisneros, *et al.*. Intermixing properties of InP-Based MQW's[C]. IEEE/LEOS Summer Topical Meetings, 2008. 41.
- 39 S c Du, L Fu, H H Tan, *et al.*. Study of intermixing mechanism in AlInGaAs/InGaAs quantum well[C]. Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2010. 47–48.
- 40 Ch Heyn, A Schramm, T Kipp, *et al.*. Kinetic model of intermixing during self-assembled InAs quantum dot formation [J]. J Crys Growth, 2007, 301–302: 692–696.
- 41 T C Hsu, T E Tzeng, E Y Lin, *et al.*. Blue-shift emission in InP-based quantum dots by SiO₂ sputtering and rapid thermal annealing[J]. J Crys Growth, 2009, 311(7): 1787–1790.
- 42 C K Chia, S J Chua, Y J Wang, *et al.*. Impurity free vacancy disordering of InAs/GaAs quantum dot and InAs/InGaAs dot-in-a-well structures[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(7–8): 3927–3931.
- 43 P Lever, H H Tan, C Jagadish. Impurity free vacancy disordering of InGaAs quantum dots[J]. J Appl Phys, 2004, 96(12): 7544–7548.
- 44 I McKerracher, J Wong-Leung, G Jolley, *et al.*. Spectral tuning of InGaAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors using selective-area intermixing[C]. Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2010. 49–50.
- 45 Ian McKerracher, Jenny Wong-Leung, Greg Jolley, *et al.*. Selective intermixing of InGaAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors[J]. IEEE J Quantum Electron, 2011, 47(5): 577–590.
- 46 Ma Wenquan, Yang Xiaojie, Zhong Ming, *et al.*. InGaAs/GaAs quantum dot infrared photodetector[J]. Infrared and Laser Engineering, 2008, 37(1): 34–36.
马文全, 杨晓杰, 种明, 等. InGaAs/GaAs 量子点红外探测器[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(1): 34–36.
- 47 Ma Xiaoyu, Wang Jun, Liu Suping. Present situation of investigations and applications in high power semiconductor lasers[J]. Infrared and Laser Engineering, 2008, 37(2): 189–194.
马晓宇, 王俊, 刘素平. 国内大功率半导体激光器研究及应用现状[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(2): 189–194.
- 48 B W Hakki, F R Nash. Catastrophic failure in GaAs double-heterostructure injection lasers[J]. J Appl Phys, 1974, 45(9): 3907–3912.
- 49 Zheng Xiaogang, Li Te, Lu Peng, *et al.*. Analysis of temperature characteristics of 980 nm semiconductor laser facet[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1102004.
郑晓刚, 李特, 芦鹏, 等. 980 nm 半导体激光器腔面温度特性分析[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1102004.
- 50 Liu Bin, Liu Yuanyuan, Cui Bifeng. Long term aging and failure analysis for 980nm laser diodes[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(9): 091404.
刘斌, 刘媛媛, 崔碧峰. 980 nm 半导体激光器长期老化结果及失效分析[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(9): 091404.

- 51 Y Ueno, K Endo, H Fujii, *et al.*. Continuous-wave high-power (75 mW) operation of a transverse-mode stabilised window-structure 680 nm AlGaInP visible laser diode[J]. Electron Lett, 1990, 26(20): 1726–1728.
- 52 S D McDougall, M L Lubber, O P Kowalski, *et al.*. GaAs/AlGaAs waveguide pin photodiodes with non-absorbing input facets fabricated by quantum well intermixing[J]. Electron Lett, 2000, 36(8): 749–750.
- 53 Xu Zuntu, Xu Junying, Yang Guowen, *et al.*. InGaAs/GaAs/AlGaAs strained quantum well lasers with window regions fabricated by impurity-free vacancy disordering[J]. Chinese J Lasers, 1998, 25(12): 1078–1082.
徐遵图, 徐俊英, 杨国文, 等. 量子阱天序的窗口结构 InGaAs/GaAs/AlGaAs 量子阱激光器[J]. 中国激光, 1998, 25(12): 1078–1082.
- 54 Lu Zhou, Xin Gao, Liuyang Xu, *et al.*. InGaAs/GaAsP/GaInP quantum well lasers with window structure fabricated by impurity free vacancy disordering[J]. Solid State Electronics, 2013, 89: 81–84.
- 55 E Herbert Li, Advances in intermixed quantum well devices[C]. Electron Devices Meeting, 1998. 60–65.
- 56 Chunling Liu, Xueyi Hou, Yanping Yao. The principle experiment of AlN used as a non-absorbing window material of LDs[J]. Advanced Material Research, 2012, 510: 446–450.
- 57 Zhang Can, Zhu Hongliang, Liang Song, *et al.*. Electroabsorption modulated DFB lasers fabricated by IFVD-QWI technology[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2013, 24(8): 1451–1455.
张 灿, 朱洪亮, 梁 松, 等. 采用 IFVD-QWI 技术制备电吸收调制 DFB 激光器[J]. 光电子·激光, 2013, 24(8): 1451–1455.
- 58 Zhang Jing, Li Baoxia, Zhao Lingjuan, *et al.*. A wavelength tunable DBR laser integrated with an electro-absorption modulator by a combined method of SAG and QWI[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(11): 2053–2057.
- 59 Chad S Wang, Yu-Chia Chang, Uppili Krishnamachari, *et al.*. Short-cavity 980 nm DBR lasers with quantum well intermixed integrated high-speed EA modulators[J]. IEEE J Sel Top Quant, 2007, 13(5): 1151–1156.
- 60 Daniel Hofstetter, Bernd Maisenholder, Hans P Zappe. Quantum-well intermixing for fabrication of lasers and photonic integrated circuits[J]. IEEE J Sel Top Quant, 1998, 4(4): 794–802.
- 61 Yuta Sugawara, Tomoyuki Miyamoto. Quantum Structure Intermixing for Small Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser [OL]. <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=4634520>. [2015-1-23].
- 62 C L Walker, A C Bryce, J H Marsh. High brightness single-mode ridge laser utilizing buried heterostructure defined by quantum-well intermixing[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2002, 14(10): 1391–1393.
- 63 F Robert, A C Bryce, J H Marsh, *et al.*. Passive mode locking of InAlGaAs 1.3- μm strained quantum wells extended cavity laser fabricated by quantum well intermixing[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2004, 16(2): 374–376.
- 64 Lu Yu, Zhang Jing, Wang Wei, *et al.*. Wavelength tuning in the two-section distributed bragg reflector laser fabricated by quantum-well intermixing[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(9): 903–906.
- 65 H Y Wong, M Sorel, A C Bryce, *et al.*. Monolithically integrated InGaAs-AlGaInAs Mach-Zehnder interferometer optical switch using quantum-well intermixing[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2005, 17(4): 783–785.
- 66 Jongbum Nah, Patrick LiKamWa. Quantum wells intermixing in InGaAsP/InGaAsP laser structure for photonic integrated circuits[C]. Quantum Electronics and Laser Science Conference, 2005. 1257.

栏目编辑：何卓铭