

文章编号: 0253-2239(2008)11-2209-06

Zn 杂质扩散诱导 AlGaInP/GaInP 量子阱混杂

林 涛¹ 郑 凯² 马晓宇²

(¹ 西安理工大学 电子工程系, 陕西 西安 710048; ² 中国科学院 半导体研究所, 北京 100083)

摘要 杂质扩散诱导量子阱混杂技术可用于制作腔面非吸收窗口, 提高大功率半导体激光器的输出功率。以 Zn_3As_2 为扩散源, 采用闭管扩散方式, 在 550 °C 下对 650 nm 半导体激光器的外延片进行了一系列 Zn 杂质扩散诱导量子阱混杂的实验。实验发现, 随着扩散时间从 20~120 min, 样品光致发光 (PL) 谱蓝移偏移增加, 峰值波长蓝移 53 nm; 当扩散时间超过 60 min 后, 样品的 PL 谱中不仅出现了常见的蓝移峰, 同时还出现了红移峰, 峰值波长红移 32 nm。分析表明 PL 谱蓝移来自 Zn 扩散引起的 AlGaInP/GaInP 间的量子阱混杂; 红移来自 Zn 杂质扩散对样品中 $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ 缓冲层的影响。还研究了扩散温度 (550 °C) 和扩散时间对样品晶体品质的影响, 并在理论上计算了 AlGaInP/GaInP 量子阱混杂中的 Al-Ga 的互扩散系数。

关键词 光学材料; 半导体激光器; 量子阱混杂; 扩散; 蓝移; AlGaInP

中图分类号 TN304.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082811.2209

AlGaInP/GaInP Quantum Well Intermixing Induced by Zinc Impurity Diffusion

Lin Tao¹ Zheng Kai² Ma Xiaoyu²

(¹ Department of Electronic Engineering, Xian University of Technology, Xian, Shaanxi 710048, China)
(² Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract Quantum well intermixing induced by impurity diffusion has been used in fabricating nonabsorbing windows in the cavity facets to improve the output power of high-power laser diodes. A series of experiments on quantum well intermixing induced by Zn impurity diffusion were done on 650 nm laser diode wafers at 550 °C. Zn was diffused using a closed ampoule method with Zn_3As_2 as source material. Blue shifts of photoluminescence (PL) spectra taken on the sample increase with the increasing of diffusion time, and the maximum PL blue shift is 53 nm. When the diffusion time was above 60 min, PL red shift occurred with a PL blue shift on the samples and the maximum PL red shift is 32 nm. It is concluded that the PL blue shifts come from the inter-diffusion of Al and Ga atoms between GaInP wells and AlGaInP barrier layers, while the PL red shifts come from the $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ buffer layer, and they are both induced by the Zn impurity diffusion into the sample. Additionally, the effects of the diffusion time and temperature on the crystal quality of the sample were studied, and the Al-Ga diffusion coefficient was calculated.

Key words optical materials; laser diode; quantum well intermixing; diffusion; blue shift; AlGaInP

1 引 言

实现量子阱混杂 (QWI) 的方法可分为五种: 高温退火^[1]、离子注入^[2]、杂质扩散^[3]、无杂质空位扩散^[4]、激光诱导混杂^[5]。其中杂质扩散诱导 QWI 所应用到器件制作中的实验温度 (500 °C ~ 600 °C) 远低于快速高温退火诱导无序的温度 (800 °C ~

1000 °C), 并且工艺简单、易于操作。可使用的扩散杂质有很多种, 由于 Zn 原子在 GaAs 等材料中扩散速度较快, 因而一直以来它被选作常用的杂质扩散诱导源^[6,7]。

AlGaInP 材料主要用于制作 630 ~ 690 nm 波段的红光半导体激光器, 该类器件常被用在光盘读

收稿日期: 2008-03-11; 收到修改稿日期: 2008-04-07

基金项目: 中国博士后科学基金 (20070411137) 资助课题。

作者简介: 林 涛 (1977-), 男, 博士, 讲师, 主要从事化合物半导体的 CVD 生长和半导体光电子器件制作等方面的研究。E-mail: llttlintao@163.com

写系统、条形码阅读器、激光打印、激光显示^[8]、气体监测^[9]和医疗器械等领域。应用领域的拓展不断对激光器输出功率提出更高的要求,这需要进一步优化、改进激光器的材料选择、器件结构^[10],和制作工艺来提高激光器的光灾变损伤(COD)功率水平。利用 AlGaInP/GaInP 材料的 QWI 技术可以方便地在红光半导体激光器的腔面处制作非吸收窗口来提高输出功率和器件寿命^[6,7],极具实用价值。本文选择 Zn 杂质扩散诱导的方法,研究了 AlGaInP/GaInP 的 QWI,实验得到的数据对大功率红光半导体激光器非吸收窗口的制作有一定指导意义。

2 实 验

实验样品为 650 nm 半导体激光器的外延片,该材料结构采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术(Aixtron 公司 AIX-200 系统)生长而成,具体的材料结构如图 1 所示。样品的结构层外延生长在(100)面向 $\langle 111 \rangle$ A 方向偏角 15° 的 n-GaAs 衬底上(n 型掺杂 Si: $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$),从下到上依次生长下列各层:

0.2 μm 厚的 n-GaInP 缓冲层(n 型掺杂 Si: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$);

1.25 μm 厚的 n-(Al_{0.92}Ga_{0.08})_{0.5}In_{0.5}P 下限制层(n 型掺杂 Si: $1 \sim 2 \times 10^{17 \sim 18} \text{ cm}^{-3}$);

含有压应变双量子阱结构的有源区(非掺杂): 40 nm 厚的 (Al_{0.55}Ga_{0.45})_{0.5}In_{0.5}P 下波导层,双量子阱结构:5 nm 厚的 GaInP 阱与 4 nm 厚的 (Al_{0.55}Ga_{0.45})_{0.5}In_{0.5}P 垒,压应变是 $\Delta a/a = +1\%$, 40 nm 厚的 (Al_{0.55}Ga_{0.45})_{0.5}In_{0.5}P 上波导层;

1.25 μm 厚的 p-(Al_{0.92}Ga_{0.08})_{0.5}In_{0.5}P 上限制

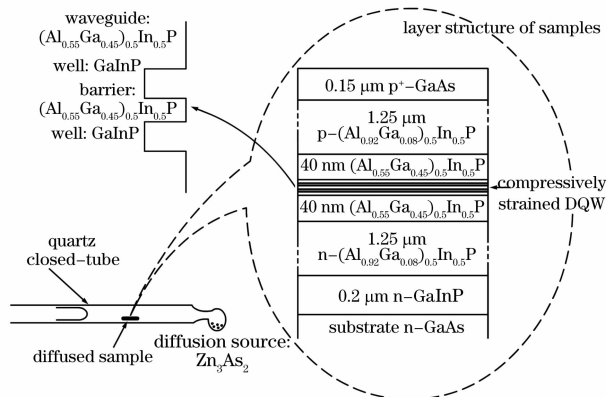


图 1 样品的材料结构和闭管扩锌示意图

Fig. 1 Material structure of the sample and schematic diagram of the closed ampoule method

层(p 型掺杂 Zn: $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$);

0.15 μm 厚的 p⁺-GaAs 接触层(p 型掺杂 Zn: $1 \times 10^{18 \sim 19} \text{ cm}^{-3}$)。

Zn 杂质扩散实验为闭管扩散方式。将质量为 45 mg 的 Zn₃As₂ 和外延样品放入特制的石英管内,石英管内封闭的体积约为 35 cm³,管内真空度约为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,样品与扩散源分别置于石英管的两端,图 1 中左下角也给出闭管扩锌的示意图。封闭好样品和扩散源后,固定两者位置,再将石英管放入加热炉内,采用不同的扩散时间和扩散温度进行一系列实验。

选用的扩散温度为 550 $^\circ\text{C}$,扩散时间分别为: 20 min、40 min、50 min、60 min、80 min、100 min、120 min。扩散完成后,立即对样品处理以进行双晶 X 射线衍射(XRD)测试和光致发光谱(PL)测试。先后采用 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 腐蚀液和 H₂SO₄:CH₃COOH:H₂O 腐蚀液对样品表面进行刻蚀,以避免 GaAs 层和 (Al_{0.92}Ga_{0.08})_{0.5}In_{0.5}P 上限制层对 PL 谱测量结果的影响。此外还做了一组对比实验,选取了三种不同偏角(6° 、 10° 、 15°)的 n-GaAs 衬底上生长的同样的 AlGaInP/GaInP 双量子阱结构的外延片进行实验。实验时将三个不同偏角的样品密封于同一个石英管内,其他实验方法与过程和前面一样,唯一不同是管内没有放置 Zn₃As₂ 扩散源,样品只是在 550 $^\circ\text{C}$ 下恒温加热,加热的时间分别为 20 min、40 min、60 min、100 min。对比实验的目的主要是研究 550 $^\circ\text{C}$ 下,加热不同时间对样品 PL 谱的影响。

3 结果和讨论

3.1 Zn 杂质扩散对样品 PL 谱的影响

图 2 给出了室温(297 K)下测量的不同扩散时间样品的 PL 谱。从图 3 可以看出扩散前外延样品的 PL 谱峰值为 646 nm,随着扩散时间增大,PL 谱峰值的偏移程度不断增大。有些样品的 PL 谱中不仅出现了常见的蓝移峰(PL 谱峰值往短波长方向改变)^[7],还同时出现了红移峰(PL 谱峰值往长波长方向改变)^[1]。随着扩散时间的增加,PL 谱峰值从 646 nm 蓝移至 639 nm(20 min)、634 nm(40 min)、624 nm(50 min)、615 nm(60 min)、602 nm(80 min),直至 596 nm(100 min)、593 nm(120 min)。扩散 120 min 的样品的 PL 谱的半峰全宽(FWHM)已经很宽了。扩散时间增加到 60 min 后,样品的 PL 谱中出现了双峰,并且偏长波的峰 651 nm 随扩

散时间的增加红移至 658 nm(80 min)、665 nm(100 min);随着扩散时间的增加,PL 谱红移峰的强度也不断减小,FWHM 不断增加。直至 120 min 扩散后,PL 谱峰红移至 678 nm,虽然此时样品的 PL 谱峰中红移占了主导地位,但 PL 谱曲线的形状已经极不规则,它的 FWHM 变得很宽。

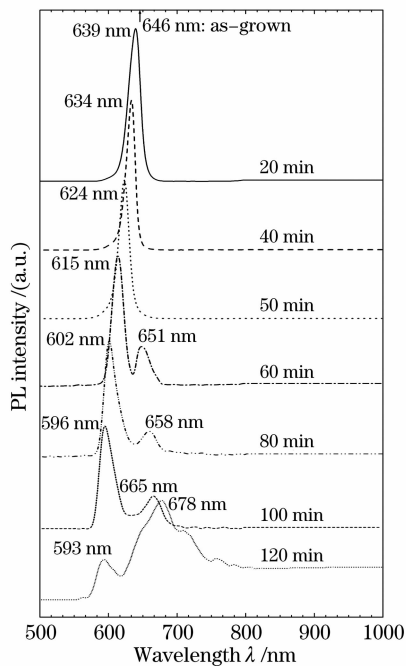


图 2 室温下测量的不同扩散时间样品的 PL 谱
Fig. 2 Room-temperature PL spectra of the samples with different Zn diffusion time

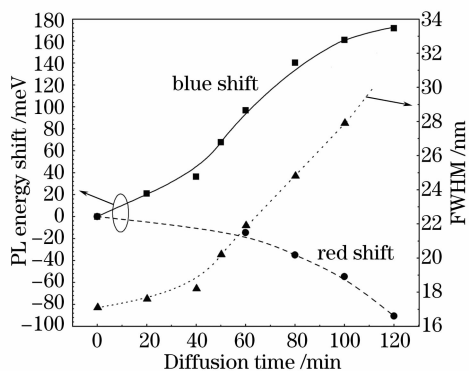


图 3 样品的 PL 谱能量偏移、FWHM 与扩散时间的关系
Fig. 3 Relationships of PL energy shift, FWHM and Zn diffusion time of the samples

图 3 为样品的 PL 谱能量偏移、FWHM 与扩散时间的关系。当扩散时间少于 40 min 时,PL 谱的蓝移能量偏移变化趋势较缓;当扩散时间再增加时,PL 谱峰的蓝移能量偏移有一个先快速增加而后渐趋于饱和的现象。这是由于在初始阶段只有少部分 Zn 杂质能扩散到有源区引起 GaInP 量子阱和

AlGaInP 量子垒层的混杂;扩散时间超过 40 min 后,Zn 杂质开始大规模扩散到有源区,引起更多的杂质扩散诱导 QWI,因而这一阶段蓝移能量偏移有一快速增加;扩散时间超过 100 min 后,大部分 Zn 杂质已经越过了有源区,QWI 将逐渐进入饱和状态。同时图中可知蓝移的 PL 谱峰对应的 FWHM 在扩散时间少于 40 min 时变化趋势也比较缓;扩散时间再增加时,FWHM 基本是线型的增加。对于 120 min 扩散的样品,虽然其蓝移最大,可达 171.6 meV,但其 PL 谱峰的强度和 FWHM 均变得很差,偏离了正常规律,这样的结果将会对半导体激光器的输出特性将造成很大的损伤。图 3 中还给出了 PL 谱峰的红移能量偏移和扩散时间的变化关系,红移能量偏移和扩散时间(超过 60 min 后)近似满足抛物线型关系。红移的 PL 谱峰对应的 FWHM 也是随着扩散时间增加在快速增加,虽然 120 min 扩散的样品的红移能量偏移达到最大 -90.6 meV,但其对应的 PL 谱峰型极差,对应的 FWHM 很宽。

表 1 不同扩散时间的样品对应的能量偏移量与 FWHM 的具体参量值

Table 1 Parameters of the energy shifts and FWHMs of the samples with different Zn diffusion time

Diffusion time / min	ΔE_g / meV		FWHM of blue shift / nm
	Blue shift	Red shift	
20	21	—	17.2
40	36.3	—	18.2
50	67.7	—	20.2
60	96.8	-14.7	21.9
80	140.3	-35.0	24.8
100	161.0	-54.8	27.9
120	171.6	-90.6	101.2

3.2 加热对样品 PL 谱的影响

由于 QWI 实验中出现了 PL 谱峰蓝移和红移同时出现的新结果,为了检验在长时间扩散时,550 °C 这个温度是否会影响到样品材料结构的变化,进行了 550 °C 加热,不放 Zn_3As_2 扩散源的对比实验。对比实验样品在加热前后均进行了 PL 谱测试,图 4 给出了其 PL 谱能量偏移和加热时间的关系。从图中可知,加热时间短于 20 min 时,生长在三种不同偏角衬底上的样品的 PL 谱均没有能量偏移。虽然当加热时间增加到 40 min、60 min、100 min 后,样品的 PL 谱峰能量偏移有微弱变化,但这种偏移量一般小于 2 meV(对应的波长偏移量在 ± 1.0 nm 之

间),且其随加热时间的增长并非线性增加,而是呈现出波动。这可能与测量精度的选取有关系,并非是 QWI 造成 PL 谱蓝移现象的结果反映。说明本实验中选定的 550 °C 的扩散温度,对不同偏角衬底上生长的 AlGaInP/GaInP 量子阱结构的晶体品质相对安全。该温度下,不会由于高温而引起量子阱中 Al-Ga 原子的相互扩散。这也说明前面 3.1 节中的实验结果完全是由 Zn 杂质扩散所致。

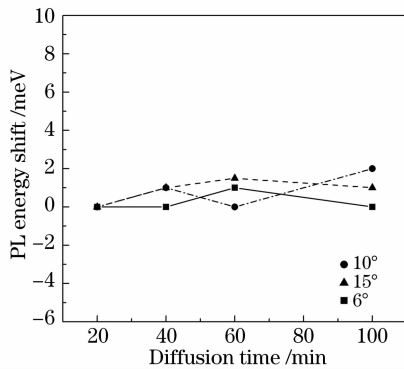
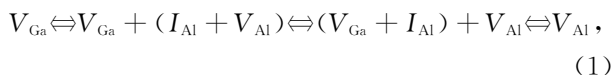


图 4 对比实验样品的 PL 谱能量偏移和加热时间的关系

Fig. 4 Relationships of PL energy shift and Zn diffusion time of the contrast samples

3.3 PL 谱蓝移和红移的定性解释

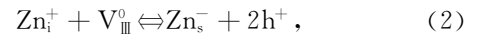
Nguyen Hong Ky 等^[3]在做以 ZnAs₂ 为扩散源的 AlGaAs/GaAs 量子阱混杂实验时,就提出在一定扩散温度下 ZnAs₂ 分解为 Zn 和 As₄,被 As₄ 气氛包围的样品表面会产生大量弗伦克尔缺陷,也就是 V_{III}-I_{III} 对(V_{III}、I_{III} 分别代表 III 族原子的空位与填隙式原子)。Zn₃As₂ 扩散源性质和 ZnAs₂ 类似,作用机理也相同,都是在高温下分解为 Zn 和 As,其中 Zn 原子进行扩散,而 As 气氛则起一定保护作用,防止 GaAs 材料中的 As 分解,扩散源的差别仅会造成最佳扩散时间和时间的不同。因为 I_{Ga} 有较快扩散速率,很容易迁移到样品表面和气氛中的 As 原子反应,这样表面的 V_{Ga} 越积越多;同时在热扩散作用下 V_{Ga} 能从晶体表面移动到晶体内部,其扩散过程如(1)式^[11]:



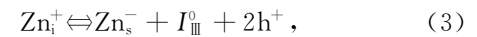
式中 V_{Ga}、I_{Ga}、V_{Al}、I_{Al} 分别代表 Ga 原子的空位、填隙式 Ga 原子、Al 原子的空位和填隙式 Al 原子。上述过程仅仅是一种常规组分扩散,扩散速度较慢,但 Zn 的引入会加速这种扩散。在 III-V 族半导体中,Zn 原子可能占据 III 族原子晶格成为替位式杂质 Zn_s⁻;也可能成为填隙式杂质 Zn_i⁺。理论研究认为

Zn_s⁻-As 的结合能比 Zn_i⁺-As 的结合能大,这就使得 Zn_s⁻、Zn_i⁺ 在材料中分别具有较大的溶解度和较快的扩散速率。Zn_s⁻、Zn_i⁺ 的相互转换就促进了 Zn 在材料中的扩散,解释 Zn_s⁻、Zn_i⁺ 相互转换的物理模型有两种:

1) 有 V_{III} 参与 Zn 扩散的离解(Dissociative)机制:

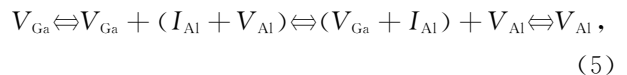
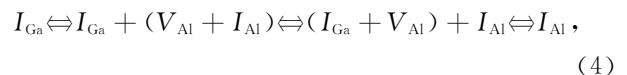


2) 有 I_{III} 参与 Zn 扩散的 Kick-Out 机制^[11]:

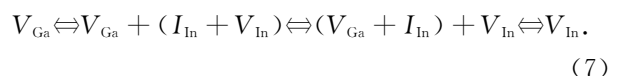
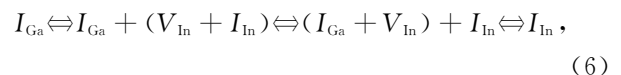


式中 h⁺ 代表空穴。从(2)式、(3)式可以看出,Zn 的快速扩散,实质上是 Zn_s⁻、Zn_i⁺ 相互转换,不断加速诱导着 III 族元素缺陷的扩散,进而促进组分混杂。

PL 谱峰蓝移是 AlGaInP/GaInP 间 QWI 的效果。峰值的不断蓝移,是由于垒和阱中的 Al、Ga 原子在杂质 Zn 原子扩散的诱导下不断进行互扩散的结果。借鉴前面的理论分析,其扩散过程可表示为



一般认为如果化合物半导体量子阱结构中的 V 族原子间发生互扩散则会产生 PL 谱峰红移^[1]。对扩散时间大于 60 min 的样品,首先进行一次 PL 测量,之后精确控制腐蚀时间和温度,用 H₂SO₄:CH₃COOH:H₂O 腐蚀液将有源区层去掉,腐蚀到 n-(Al_{0.92}Ga_{0.08})_{0.5}In_{0.5}P 下限制层。此时再测试 PL 谱时,发现蓝移峰消失了,而红移峰依然存在。由于在 (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P 材料系中,当 x>0.6 时它是间接带隙材料,在室温 PL 测试中就得不到明显的激射峰,因此认为样品中的红移峰来自 Ga_{0.51}In_{0.49}P 缓冲层,红移的原因是 In 原子参与了扩散混杂的结果。对于 Ga_xIn_{1-x}P 材料来讲,随着 x 值的减小,即 In 组分的增加,其材料带隙逐渐减小,对应的 PL 谱峰便出现了红移现象。与 Ga-Al 原子互扩散一样,In-Ga 原子互扩散有相似的扩散方程:



Zn 的过分扩散会影响掺杂浓度。扩 Zn 时间越长,就会有越多的 Zn 原子进入 n 型的 Ga_{0.51}In_{0.49}P 缓冲层,改变该层的掺杂浓度。由于掺杂效应,随着 Zn 杂质的掺入,一是杂质数量的增多引起材料带隙的收

缩,二是在 $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ 材料中引入 Zn 杂质能级。这种效应对样品 PL 谱峰的红移也有一定贡献。

3.4 Al-Ga 互扩散系数的理论计算

由前面的分析中可知,扩散样品 PL 谱中的红移峰来自 $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ 缓冲层,而蓝移峰则是由 Zn 杂质扩散诱导的 AlGaInP/GaInP 间 QWI 所致。在 AlGaInP/GaInP QWI 过程中,量子阱结构中的 In 组分基本没有变化,QWI 的结果主要是 Al 和 Ga 互扩散的结果,在计算中忽略 In 的扩散。选用的样品结构是双量子阱结构,属于多量子阱混杂问题,Al 组分在 QWI 过程中的扩散变化方程可用(8)式表示^[12]:

$$N_{\text{Al}}(z, t) = N_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z - R_{\text{former}}}{2L_d^1} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z - R_{\text{latter}}}{2L_d^1} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z - \omega_1}{2L_d^1} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z - b_1}{2L_d^1} \right) \right\}, \quad (8)$$

式中 $N_{\text{Al}}(z, t)$ 是经过 t 时间的扩散后 Al 在多量子阱结构中 z 位置的组分含量; N_0 是量子垒中 Al 的初始含量; D_1 与 t 分别是 Al-Ga 的互扩散系数与扩散时间, $L_d^1 = \sqrt{D_1 \cdot t}$ 则是量子阱混杂中 Al-Ga 互扩散的扩散长度; R_{former} 、 ω_1 、 b_1 、 R_{latter} 分别为初始位置到上波导层结束处的界面、第一个量子阱结束处、量子垒结束处、下波导层开始处的距离; $\operatorname{erf}(x)$ 为误差函数。

将本实验中样品的有源区结构参量代入,计算从上波导层开始到下波导层结束(总厚度为 94 nm),则 $N_0 = 0.275$, $R_{\text{former}} = 40$ nm, $\omega_1 = 45$ nm, $b_1 = 49$ nm, $R_{\text{latter}} = 54$ nm。计算中,为简便起见只考虑 Al 组分含量 x 对禁带宽度 $E_g(x)$ 的函数关系,忽略了量子阱子能带对激光波长的影响。通过(8)式对不同的扩散时间可计算出一系列扩散长度 L_d^1 ,根据 L_d^1 可导出扩散系数 D_1 。对 $t < 60$ min 的扩散,由拟合 L_d^1-t 实验曲线得出的模拟曲线可以推出 $D_1 = 7.8 \times 10^{-18}$ cm^2/s ;对 $t > 80$ min 时的情形,由 L_d^1-t 曲线可算出 $D_1 = 2.04 \times 10^{-17}$ cm^2/s 。图 5 为扩散样品中,Al-Ga 互扩散的扩散长度 L_d 与扩散时间的关系。可以看出,在两个温度范围内得到不同的 D_1 ,从理论分析来看这应该和混杂后的量子阱结构有关。在扩散时间小于 60 min 时,混杂后的量子阱仍然表现为双量子阱的结构,见图 5 中的下部小图;而扩散时间大于 60 min 时,混杂后的量子阱逐渐呈现为单量子阱的结构,见图 5 中的上部小图。在本文扩散样品的结构中,相比量子阱的宽度,波导层厚度可看作

无限宽垒,该宽垒对 Al-Ga 互扩散的促进作用大于有限宽垒。这样在双量子阱的结构形式下,阱内的 Al-Ga 互扩系数取决于一个无限宽垒和一个有限宽垒的贡献;而在单量子阱的结构形式下,阱内的 Al-Ga 互扩系数则只取决于两个无限宽垒的贡献。因此,在长时间的扩散下,随着双量子阱结构的破坏而转变为单量子阱,其 Al-Ga 的互扩系数也相应变大。

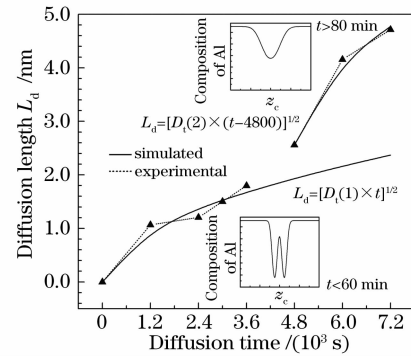


图 5 Al-Ga 互扩散的扩散长度 L_d 与扩散时间的关系
Fig. 5 Relationship of Al-Ga diffusion length and Zn diffusion time

通常认为,Al-Ga 互扩散在 AlGaInP/GaInP 量子阱结构比在 AlGaAs/GaAs 量子阱结构中更易发生,因而 AlGaAs/GaAs 量子阱混杂中的 Al-Ga 的互扩系数 D_1^{AlGaAs} 一般小于 AlGaInP/GaInP 中的 D_1^{AlGaInP} 。但所得 Zn 杂质扩散诱导 QWI 中的 Al-Ga 互扩系数(约 $10^{-17} \sim 10^{-18}$ cm^2/s)与文献[1]($10^{-16} \sim 10^{-15}$ cm^2/s)相比小了两个数量级,可能是以下原因所致:一是温度对扩散系数的影响非常大,本工作中的扩散温度为 550 $^{\circ}\text{C}$,小于文献的 575 $^{\circ}\text{C}$;二是本论文的样品不是单纯的量子阱结构,它还有较厚的 P 型 GaAs 接触层和 $(\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 限制层,这会在一定程度影响 Zn 扩散诱导 QWI 过程的计算;三是文献采用的是 AlGaAs/GaAs 量子阱,而本文中的 AlGaInP/GaInP 量子阱中的 In 原子较大,可能会阻碍 Al-Ga 的相互扩散^[1]。

实际的大功率激光器制作过程中,在采用 QWI 技术的基础上,要尽可能减小对激光器外延结构的晶体品质的影响。对经过不同扩散时间的样品进行了 X 衍射摇摆曲线测试,发现所有样品的摇摆曲线形状非常类似,唯一不同的是外延峰和衬底峰之间的晶格失配度。图 6 为扩散样品外延结构层失配度与 Zn 扩散时间的关系,图中右上角的插图是未扩散样品的 X 衍射摇摆曲线。

可以看出,外延峰的失配度随着扩散时间的增加,基本上呈线性逐渐减小。但失配度在(1450~

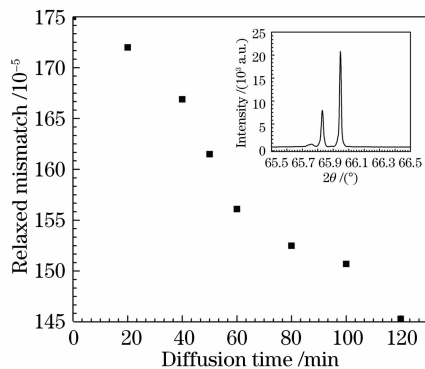


图 6 扩散样品外延结构层失配度与 Zn 扩散时间的关系

Fig. 6 Structure mismatch of the diffused samples as a function of Zn diffusion time

$1750) \times 10^{-6}$ 之间,经分析发现该外延峰主要来自 $(\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 限制层。由于 Zn 原子的共价半径小于 Al、Ga、In 原子,当 Zn 扩散进入 $(\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 限制层后,占据 III 族原子晶格的替位式 Zn 会减小限制层的晶格常数,此外当 Zn 扩散进入 $(\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 下限制层和 $n\text{-Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ 缓冲层后,根据 3.3 节分析的两者之间的混杂,也即 $(\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 限制层和 $n\text{-Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ 缓冲层之间的 In、Ga 互扩散会使得 $(\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 层具有更大的负失配。所以实验中发现随着扩散时间的增加,样品的外延层具有更多的负失配。对于实用化的半导体激光器外延片,其外延层失配度改变 300×10^{-6} 并不会对器件的光电特性造成很大影响,Zn 扩散诱导 QWI 由于避免了高温扩散和长时间扩散,只要该工艺没有损坏到激光器的有源区,仅就外延结构晶体品质而言,该工艺影响很小。

4 结 论

采用闭管扩散方式,在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行了一系列 Zn 杂质扩散诱导量子阱混杂的实验。研究了扩散样品的 PL 谱和摇摆曲线,并在理论上计算了 AlGaInP/GaInP 量子阱混杂中的 Al-Ga 互扩散系数。

随着扩散时间增加,样品 PL 谱蓝移能量偏移增加;当扩散时间超过 60 in 后,样品的 PL 谱中不仅有常见的蓝移峰,同时还出现了红移峰;

PL 谱蓝移来自 Zn 扩散引起的 AlGaInP/GaInP 间的量子阱混杂,红移来自 Zn 杂质扩散对样品中 $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ 缓冲层的影响;

扩散温度 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,虽然扩散时间从 20 min 增加到 120 min 对样品晶体品质的影响不大,但当扩

散时间超过 60 min 后,外延片中出现的红移峰说明在制作激光器的非吸收窗口的工艺中,Zn 扩散时间必须小于 60 min 以保证激光器的正常输出;

计算得出 Zn 杂质扩散诱导 AlGaInP/GaInP 量子阱混杂中的 Al-Ga 互扩系数约为 $10^{-17} \sim 10^{-18}\text{ cm}^2/\text{s}$,同时由计算过程可知扩散时间超过 60 min 后,混杂的双量子阱逐渐呈现出单量子阱的结构特征。

参 考 文 献

- 1 C. Francis, M. A. Bradley, P. Boucaud *et al.*. Intermixing of GaInP/GaAs multiple quantum wells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(2): 178~180
- 2 W. Xia, S. A. Pappert, B. Zhu *et al.*. Ion mixing of III-VI compound semiconductor layered structures [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(6): 2602~2610
- 3 Nguyen Hong Ky, J. D. Ganiere, M. Gailhanou *et al.*. Self-interstitial mechanism for Zn diffusion-induced disordering of GaAs/Al_xGa_{1-x}As ($x = 0.1 \sim 1$) multiple quantum well structures[J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(8): 3769~3781
- 4 J. Y. Chi, X. Wen, Emil S. Koteles *et al.*. Spatially selective modification of GaAs/AlGaAs quantum wells by SiO₂ capping and rapid thermal annealing[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(9): 855~857
- 5 J. Genest, J. J. Dubowski, V. Aimez. Suppressed intermixing in InAlGaAs/AlGaAs/GaAs and AlGaAs/GaAs quantum well heterostructures irradiated with a KrF excimer laser[J]. *Appl. Phys. A*, 2007, **89**(2): 423~426
- 6 Kai Zheng, Tao Lin, Li Jiang *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
- 7 Xia Wei, Ma Deying, Wang Ling *et al.*. High power 650 nm red semiconductor laser with transparent window [J]. *Chin. 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
- 8 Zhao Xing, Fang Zhiliang, Cui Jicheng *et al.*. Study on the optical engine of the mini-projector [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(5): 913~918
赵星, 方志良, 崔继承等. 微型投影机光学引擎的研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(5): 913~918
- 9 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 67~70
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 67~70
- 10 Zhong Li, Wang Jun, Feng Xiaoming *et al.*. 808 nm high-power lasers with Al-free active region with asymmetric waveguide structure[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(8): 1037~1042
仲莉, 王俊, 冯小明等. 808 nm 大功率无铝有源区非对称波导结构激光器 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(8): 1037~1042
- 11 U. Gösele, F. Morehead. Diffusion of zinc in gallium arsenide: A new model[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**(7): 4617~4619
- 12 E. Herbert Li, Bernard L. Weiss, Kwok-Sum Chan. Eigenstates and absorption spectra of interdiffused AlGaAs-GaAs multiple-quantum-well structures[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1996, **32**(8): 1399~1416