

Si_xN_y 沉积参数对量子阱混杂效果的影响

王予晓^{1,2}, 朱凌妮^{1*}, 仲莉^{1,3**}, 林楠¹, 刘素平¹, 马骁宇^{1,3}

¹中国科学院半导体研究所光电子器件国家工程中心, 北京 100083;

²中国科学院大学电子电气与通信工程学院, 北京 100049;

³中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049

摘要 Si_xN_y 常被用作量子阱混杂(QWI)的抑制材料,为了探索 Si_xN_y 的生长工艺对 InGaAs/GaAs 量子阱结构混杂效果的影响,对等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法的工艺参数,如沉积时间、SiH₄ 流量以及射频(RF)功率进行一系列实验。实验结果表明:Si_xN_y 可以较好地保护量子阱,但其厚度对 QWI 抑制效果的影响较小;当 SiH₄ 流量较大时, Si_xN_y 中富 Si,退火过程中 Si 可能发生扩散而与 P 型欧姆接触层形成电补偿,同时诱导量子阱混杂,使其波长发生较大蓝移;减少 SiH₄ 流量, Si_xN_y 中 Si 的含量降低,折射率降低,但蓝移量仍较大;在一定范围内,蓝移量随着 RF 功率的增大而增大;当 RF 功率为 50 W、SiH₄ 流量为 50 sccm 时, Si_xN_y 起到较好的量子阱保护作用,蓝移量仅为 14.1 nm。

关键词 薄膜; Si_xN_y; 量子阱混杂; InGaAs/GaAs; 蓝移; PECVD

中图分类号 TN314+.3; TN315+.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1031003

Influence of Si_xN_y Deposition Parameters on Intermixing of Quantum Wells

Wang Yuxiao^{1,2}, Zhu Lingni^{1*}, Zhong Li^{1,3**}, Lin Nan¹, Liu Suping¹, Ma Xiaoyu^{1,3}

¹National Engineering Research Center for Optoelectronic Devices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

²School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Si_xN_y is often used as the suppression material of quantum well intermixing (QWI). In order to explore the effect of Si_xN_y growth process on the intermixing effect of InGaAs/GaAs quantum well structure, a series of experiments are carried out on the process parameters of plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method, such as deposition time, SiH₄ flow rate, and radio frequency (RF) power. The experimental results show that Si_xN_y can protect the quantum well well, but its thickness has little effect on the inhibition effect of QWI. When the SiH₄ flow rate is large, Si is rich in Si_xN_y, and Si may diffuse during annealing to form electrical compensation with P-type ohmic contact layer, and at the same time induce quantum well intermixing, resulting in a large blue shift of its wavelength. With the decreases of SiH₄ flow rate, the content of Si in Si_xN_y decreases, and the refractive index decreases, but the blue shift is still large. In a certain range, the blue shift increases with the increase of RF power, and when the RF power is 50 W and the SiH₄ flow rate is 50 sccm, Si_xN_y plays a better in quantum well protection, and the blue shift is only 14.1 nm.

Key words thin films; Si_xN_y; quantum well intermixing; InGaAs/GaAs; blue shift; PECVD

收稿日期: 2021-11-11; **修回日期:** 2021-11-27; **录用日期:** 2021-12-20

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2020B090922003)

通信作者: *lingxiao431@semi.ac.cn; **zhongli@semi.ac.cn

1 引言

量子阱混杂 (QWI) 通过高温热退火^[1-5]、离子注入^[5-8]、激光辐射^[9] 等手段在半导体内部引入缺陷, 这会促使量子阱结构中量子阱与量子垒之间的元素相互扩散, 导致量子阱禁带宽度的改变, 从而使波长出现蓝移或红移的现象。因 QWI 对波长的控制能力, 故其被广泛应用于 III-V 族半导体功率激光器非吸收窗口 (NAW) 的制备。

Si_xN_y 常用来作为 GaAs 基量子阱结构 QWI 的抑制材料^[10-12], 但随着介质膜质量的改变, 可能会出现促进 QWI 的效果。Yu 等^[13] 提出 Si_xN_y 的促进或抑制效果与等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法生长 Si_xN_y 时的 SiH_4 流量有关, SiH_4 流量越大, Si_xN_y 介质膜的折射率越大, 孔隙含量越低, 量子阱波长的蓝移量越小。当 SiH_4 流量由 20 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 增加到 300 sccm 时, Si_xN_y 介质膜的折射率由 1.79 增加到 2.69, 在退火温度为 850 °C、退火时间为 30 s 的条件下, 波长蓝移量由 75 nm 减小到 6 nm。

一般来说, Si_xN_y 介质膜越致密, 其抑制混杂的效果越好, 因为致密的膜结构可以抑制外延片表面的 Ga 和 As 溢出, 减少表面空位浓度, 从而抑制由空位诱导的 QWI^[13-14]。为了探索 PECVD 法的生长参数对 QWI 效果的影响, 本文针对 Si_xN_y 沉积时间、 SiH_4 流量以及射频 (RF) 功率等参数进行了一系列实验。

2 外延结构及实验细节

实验采用 InGaAs/GaAs 量子阱外延结构, 由下而上依次是 GaAs 衬底、 $\text{Al}_{0.37}\text{GaAs}$ 及 $\text{Al}_{0.31}\text{GaAs}$ 下限制层、 $\text{Al}_{0.25}\text{GaAs}$ 下波导层、GaAs 量子垒、 $\text{In}_{0.156}\text{GaAs}$ 量子阱、GaAs 量子垒、 $\text{Al}_{0.25}\text{GaAs}$ 上波导层、 $\text{Al}_{0.37}\text{GaAs}$ 上限制层以及高掺杂 GaAs 欧姆接触层, 如图 1 所示。该激光器的原始光致发光 (PL) 波长为 981.2 nm。

本文采用 PECVD 法制备 Si_xN_y 介质膜, 反应气体为 SiH_4 和 NH_3 , 实验中通过调整沉积时间来改变介质膜的厚度, 通过调节 SiH_4 流量及微调 RF 功率来改变介质膜的质量。其中, Si_xN_y 介质膜的标准制备工艺参数包括 SiH_4 流量为 60 sccm、RF 功率为 50 W。退火工艺在高温管式炉中进行, 样片的上下表面覆盖 GaAs 衬底片以提供 As 压, 管内通入 N_2 保护气。

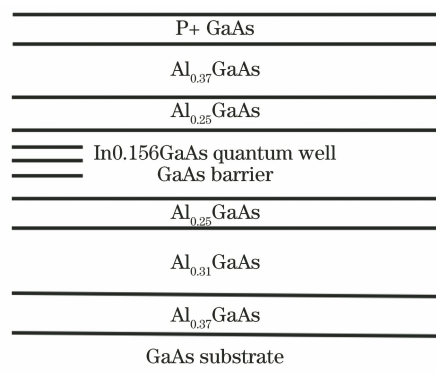


图 1 外延层结构示意图

Fig. 1 Epitaxial layer structure diagram

退火后样片的混杂效果通过 PL 谱来表征, 外延结构表面的掺杂浓度通过电化学循环伏安 (ECV) 测试设备来表征。考虑到腐蚀工艺会导致 PL 谱的强度误差较大, 故下文采用归一化的 PL 谱。

3 实验结果与分析

3.1 Si_xN_y 介质膜厚度的影响

在标准工艺参数下制备厚度分别为 50, 100, 150, 200 nm 的 Si_xN_y 介质膜, 并在 810 °C 的退火温度下退火 16 h, 退火前后样片的 PL 谱如图 2 所示。从图 2 可以看到, 无介质膜覆盖的样片在退火后波长蓝移 78.1 nm, PL 谱的半峰全宽 (FWHM) 变大, 波形变差, 而覆盖厚度为 50, 100, 150, 200 nm 的 Si_xN_y 的样片的峰值波长分别为 920.6, 921.6, 920.3, 918.6 nm, 蓝移量依次为 60.6, 59.6, 60.9, 62.6 nm, 四者差别较小, 而且都小于无介质膜样片。实验结果表明, Si_xN_y 可以相对较好地保持 PL 谱的波形, 但是退火后外延片的 PL 谱仍有较大蓝移, 且谱中均出现了明显的侧峰, 说明量子阱已经有劣化的趋势。

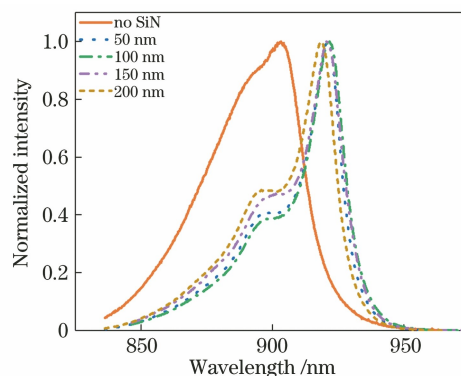


图 2 Si_xN_y 在不同厚度下的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of Si_xN_y at different thicknesses

3.2 SiH₄ 流量的影响

使用标准工艺参数在样片表面上生长厚度为 100 nm 的 Si_xN_y, 在 830 °C 的退火温度下进行 12 h 的高温热退火, 波长相比未退火原片蓝移了 61.2 nm, 如图 3(a) 所示。对该样片进行 ECV 测试, 并与未退火的原片进行对比, 退火后 P 型欧姆接触层的掺杂浓度 *P* 大幅降低, 出现了电荷补

偿^[15], 如图 3(b) 所示。标准工艺所制备的 Si_xN_y 介质膜的折射率为 2.1, 而标准 3:4 配比的 Si₃N₄ 介质膜的折射率一般在 2 左右, 因此可以推断由标准工艺生长的 Si_xN_y 介质膜中富 Si。由于 Si 可作为 III-V 族化合物的 N 型掺杂材料^[16], 且在高温下易向 III-V 族材料扩散, 因此猜测 Si 的扩散造成了 P 型欧姆接触层掺杂浓度的降低。

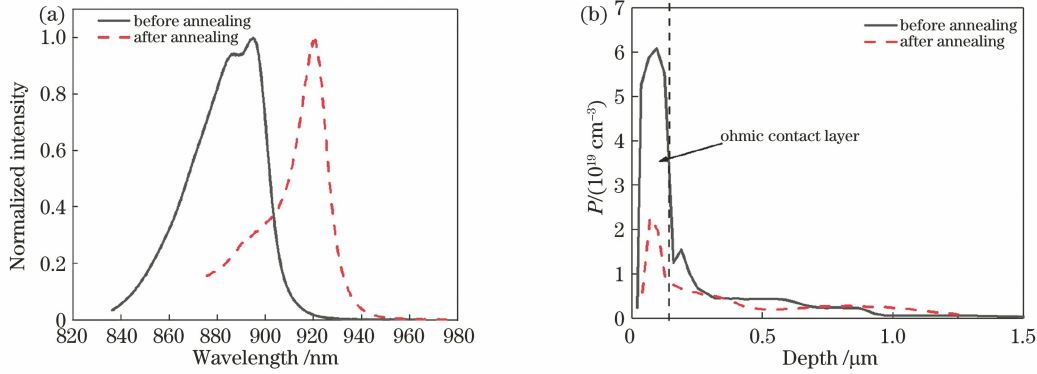


图 3 退火前后 Si_xN_y 的性能曲线。(a) PL 谱; (b) ECV 曲线

Fig. 3 Performance curves of Si_xN_y before and after annealing. (a) PL spectra; (b) ECV curves

为了降低 Si_xN_y 中的 Si 含量, 故在标准工艺参数的基础上降低 SiH₄ 流量。当 SiH₄ 流量分别为 60, 50, 40 sccm 时, Si_xN_y 介质膜的折射率分别为 2.100、2.023 和 1.949, 随着 SiH₄ 流量的减小, Si_xN_y 介质膜的折射率降低, 如图 4(a) 所示。在退火温度为 790 °C、退火时间为 16 h 的条件下退火, 样片的波长蓝移量分别为 28.5、14.1、29.0 nm, 即呈现先减小后增大的趋势, 如图 4(b) 所示。当 SiH₄ 流量为 50 sccm 时, 波长的蓝移量最小, 故 Si_xN_y 介质膜起到较好的保护作用。当 SiH₄ 流量

为 40 sccm 时, Si 含量更低, 但蓝移量却比 SiH₄ 流量为 50 sccm 时更大, 这可能是由折射率下降、介质膜质量变差、孔隙变多导致的^[13]。图 4(c) 的 ECV 图像验证了 Si 扩散的猜测, 不同 SiH₄ 流量下, 欧姆接触层的掺杂浓度均有不同程度的减小, 当 SiH₄ 流量为 60 sccm 时减少得最多, 次之为 40 sccm, SiH₄ 流量为 50 sccm 的减少量最小。对于 SiH₄ 流量为 60 sccm 时限制层掺杂浓度增大的现象, 其原因有待进一步探索。

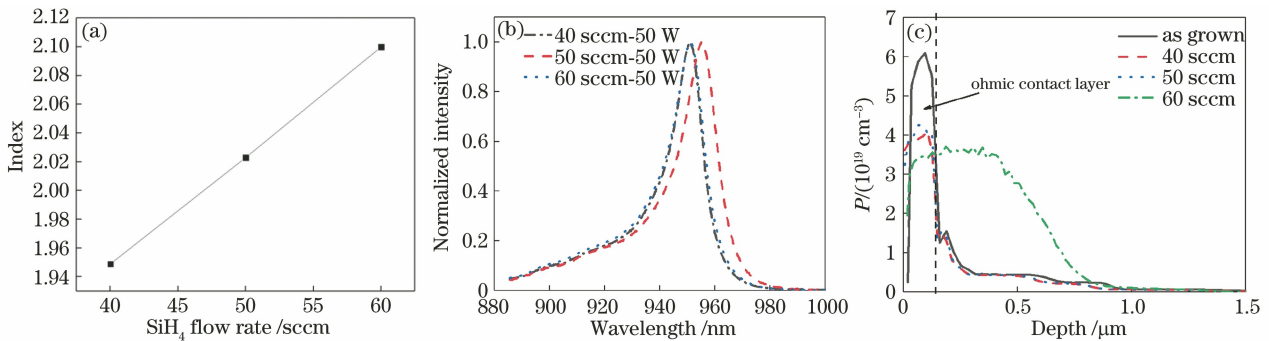


图 4 不同 SiH₄ 流量下 Si_xN_y 介质膜的性能曲线。(a) 折射率变化曲线; (b) 退火后的 PL 谱图; (c) 退火后的 ECV 曲线

Fig. 4 Performance curves of Si_xN_y dielectric films at different SiH₄ flow rates. (a) Refractive index curve; (b) PL spectra after annealing; (c) ECV curves after annealing

3.3 RF 功率的影响

将 SiH₄ 流量固定在 40 sccm, 在不同 RF 功率下沉积 Si_xN_y, 并在退火温度为 790 °C、退火时间为

16 h 的条件下进行高温退火, 图 5 为退火前后的 PL 表征图。从图 5 可以看到, 当 RF 功率分别为 50, 70, 80 W 时, 样片的波长蓝移量分别为 29.0、23.6、

18.3 nm, 由此说明波长蓝移量随着 RF 功率的增大而减小。这是因为 RF 功率的大小决定气体分子电离的程度, 一定范围内, RF 功率越大, SiH_4 、 NH_3 等反应气体的电离越充分, 这可以为 Si_xN_y 的生长提供越多的基团或离子, 所以介质膜的沉积速率增大, 致密性更高^[17-19], 对应的 Si_xN_y 抑制 QWI 的效果更好。此外, 电离产生的等离子体对介质膜表面起到一定的轰击作用, 这可以刻蚀掉薄膜上的弱键合部分, 进一步提高介质膜的致密性。文献[17]显示, 当 SiH_4 流量进一步增大时, 反应气体的电离达到饱和, 电离出的高能 H 粒子会被轰击到薄膜表面, 使原本稳定结构发生畸变, 所以介质膜的致密性反而会下降^[18-19]。

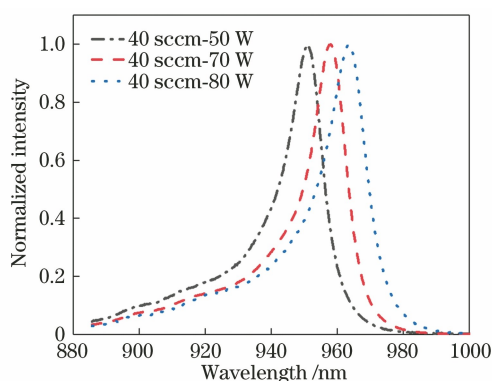


图 5 不同 RF 功率下 Si_xN_y 的 PL 谱图

Fig. 5 PL spectra of Si_xN_y at different RF powers

4 结 论

本文探索了 PECVD 法的沉积时间、 SiH_4 流量以及 RF 功率对 Si_xN_y 抑制 QWI 效果的影响, 退火过程在高温管式炉中进行。实验发现 Si_xN_y 可以较好地保持量子阱激射谱的波形, 不同厚度下 Si_xN_y 抑制 QWI 的效果差别较小。当 Si_xN_y 中富 Si 时, 退火过程中 Si 可能会扩散, 从而导致在欧姆接触层形成电补偿, 降低外延层表面的掺杂浓度, 并诱导量子阱混杂而使其波长产生较大蓝移。当 Si 含量较少时, Si_xN_y 介质膜的折射率降低, 介质膜的质量变差, 蓝移量同样会增大。此外, 在一定范围内, 波长蓝移量随 RF 功率的增大而减小。在 RF 功率为 50 W、 SiH_4 流量为 50 sccm 时, 波长蓝移量可以控制在 14.1 nm。实验结果证明, 改变 Si_xN_y 沉积工艺的参数可以较大地改变介质膜的性质, Si_xN_y 沉积工艺的优化改进将会大大推进其在半导体激光器非吸收窗口方面的应用。

参 考 文 献

- [1] 郭春扬, 张瑞英, 刘纪湾, 等. Cu/SiO₂ 逐层沉积增强无杂质空位诱导 InGaAsP/InGaAsP 量子阱混杂[J]. 半导体技术, 2019, 44(3): 189-193.
Guo C Y, Zhang R Y, Liu J W, et al. InGaAsP/InGaAsP quantum well intermixing induced by impurity free vacancy enhanced through Cu/SiO₂ deposition[J]. Semiconductor Technology, 2019, 44(3): 189-193.
- [2] 刘翠翠, 林楠, 熊聪, 等. Si 杂质扩散诱导 InGaAs/AlGaAs 量子阱混杂的研究[J]. 中国光学, 2020, 13(1): 203-216.
Liu C C, Lin N, Xiong C, et al. Intermixing in InGaAs/AlGaAs quantum well structures induced by the interdiffusion of Si impurities [J]. Chinese Optics, 2020, 13(1): 203-216.
- [3] Jia Z K, Yang H, Perrott A H, et al. Study on the proximity of QWI in InP-based AlGaInAs MQWs using the IFVD method and its application in single frequency teardrop laser diodes[J]. Optics Express, 2020, 28(21): 31904-31913.
- [4] 张娜玲, 井红旗, 袁庆贺, 等. 不同 Al 组分的扩散阻挡层对无杂质空位诱导量子阱混杂的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(24): 2403001.
Zhang N L, Jing H Q, Yuan Q H, et al. Influence of diffusion barriers with different Al compositions on impurity-free vacancy induced quantum well mixing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(24): 2403001.
- [5] 何天将, 井红旗, 朱凌妮, 等. 对 915 nm InGaAsP/GaAsP 初次外延片量子阱混杂的研究[J]. 光学学报, 2022, 42(1): 0114003.
He T J, Jing H Q, Zhu L N, et al. Quantum well intermixing of 915 nm InGaAsP/GaAsP primary epitaxial wafers [J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(1): 0114003.
- [6] Hiramoto K, Sagawa M, Kikawa T, et al. High-power and highly reliable operation of Al-Free InGaAs-InGaAsP 0.98- μm lasers with a window structure fabricated by Si ion implantation[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1999, 5(3): 817-821.
- [7] Lee J K, Park K H, Jang D H, et al. Improvement of catastrophic optical damage (COD) level for high-power 0.98- μm GaInAs-GaInP laser [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 1998, 10(9): 1226-1228.
- [8] 葛晓红, 张瑞英, 郭春扬, 等. 多变量离子注入型量子阱混杂效应[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(1): 011409.
Ge X H, Zhang R Y, Guo C Y, et al. Multiple factor

- ion implantation-induced quantum well intermixing effect[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(1): 011409.
- [9] Kaleem M. 紫外激光诱导的量子阱混合技术及光子集成器件应用[M]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Kaleem M. UV-laser induced quantum well intermixing technique and its application for photonic integrated devices [M]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [10] Pepin A, Vieu C, Schneider M, et al. Evidence of stress dependence in the diffusion of point defects in GaAs/GaAlAs heterostructures[C]//Proceedings of Semiconducting and Semi-Insulating Materials Conference, April 29-May 3, 1996, Toulouse, France. New York: IEEE Press, 1996: 263-266.
- [11] Du S C, Fu L, Tan H H, et al. Investigations of impurity-free vacancy disordering in (Al)InGaAs(P)/InGaAs quantum wells [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2010, 25(5): 055014.
- [12] Guido L J, Holonyak N, Hsieh K C, et al. Effects of dielectric encapsulation and as overpressure on Al-Ga interdiffusion in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ quantum-well heterostructures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 61(4): 1372-1379.
- [13] Yu J S, Chung K S. Effect of the property of dielectric capping layers on impurity-free vacancy diffusion in InGaAs/InGaAsP MQW structures [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2007, 22(8): 919-924.
- [14] Choi W J, Lee S, Zhang J M, et al. Enhancement effect of plasma enhanced chemical vapor deposited SiN capping layer on dielectric cap quantum well disordering[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34(4A): L418-L421.
- [15] 刘翠翠. Si 杂质诱导 InGaAs/AlGaAs 高功率半导体激光器量子阱混杂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
Liu C C. Study on the quantum well intermixing induced by Si impurities in InGaAs/AlGaAs high power semiconductor lasers [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [16] Deppe D G, Holonyak N. Atom diffusion and impurity-induced layer disordering in quantum well III-V semiconductor heterostructures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64(12): R93-R113.
- [17] 张龙龙, 周炳卿, 张林睿, 等. PECVD 制备富硅氮化硅薄膜的工艺条件及其性质的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(4): 757-763.
Zhang L L, Zhou B Q, Zhang L R, et al. Study on technological conditions and properties of Si-rich silicon nitride thin films prepared with PECVD [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(4): 757-763.
- [18] 周艺, 欧衍聪, 郭长春, 等. PECVD 工艺参数对双层 SiN_x 薄膜性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(6): 827-830.
Zhou Y, Ou Y C, Guo C C, et al. Influence of technological parameter on the property of double-layer SiN_x film by PECVD [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012, 30(6): 827-830.
- [19] 马康, 王海燕, 吴芳, 等. PECVD 低温制备微晶硅薄膜的研究[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(1): 97-101.
Ma K, Wang H Y, Wu F, et al. Study on the microcrystalline silicon films by PECVD at low temperature [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, 37(1): 97-101.