

引用格式: HE Tianjiang, LIU Suping, LI Wei, et al. Study on Quantum Well Intermixing Induced by Zn Impurities in GaInP/AlGaInP Red Semiconductor Lasers[J]. Acta Photonica Sinica, 2024, 53(1):0114001

何天将, 刘素平, 李伟, 等. Zn 杂质诱导 GaInP/AlGaInP 红光半导体激光器量子阱混杂的研究[J]. 光子学报, 2024, 53(1): 0114001

※封面论文※

Zn 杂质诱导 GaInP/AlGaInP 红光半导体激光器 量子阱混杂的研究

何天将^{1,2}, 刘素平¹, 李伟¹, 林楠^{1,2}, 熊聪¹, 马骁宇^{1,2}

(1 中国科学院半导体研究所 光电子器件国家工程研究中心, 北京 100083)

(2 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要:在 GaAs 基 GaInP/AlGaInP 单量子阱结构外延片上分别使用磁控溅射设备生长 ZnO 薄膜和等离子增强化学气相沉积设备生长 SiO₂ 薄膜, 以 ZnO 介质层作为 Zn 杂质诱导源, 采用固态扩 Zn 的方式对激光器进行选择性区域诱导以制备非吸收窗口来提高器件的腔面光学灾变损伤阈值, 从而提高半导体激光器的输出功率和长期可靠性。在 580~680 °C、20~60 min 退火条件下对 Zn 杂质诱导量子阱混杂展开研究, 实验发现, ZnO/SiO₂ 或 ZnO/Si₃N₄ 复合介质层的采用比单一 Zn 介质层的杂质诱导蓝移量大, 且在 680 °C、30 min 的条件下获得了最大 55 nm 的蓝移量。分析结果表明, 介质层所施加的压应变会将外延片表面 GaAs 层中 Ga 原子析出, 促使 Zn 原子进入外延层中以诱导量子阱混杂。通过测量光致发光光谱发现发光强度并没有明显下降, 可为后期器件制作提供借鉴。

关键词: 半导体激光器; 量子阱混杂; 复合介质层; 蓝移; 非吸收窗口

中图分类号: TN248.4

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20245301.0114001

0 引言

大功率红光半导体激光器发展迅速, 凭借其体积小、功耗低、成本低廉、易于集成等优点而广泛应用于光盘存储、医疗、激光显示和泵浦源等方面^[1]。随着大功率激光器的光电转换效率和输出功率不断提高, 量子阱区的光功率密度已超过 10¹⁰ W/cm³, 发生在激光器腔面处的光学灾变损伤(Catastrophe Optical Damage, COD)效应对激光器造成的影响日益严峻, 为此, 可通过量子阱混杂后处理工艺在腔面处制作非吸收窗口(Non-absorption Window, NAW)来提高 COD 阈值以增大输出功率。量子阱混杂首先通过一定的技术手段对外延层表面做处理, 然后在高温退火条件下, 促使半导体激光器中量子阱和量子垒发生组分互扩散^[2,3], 从而改变量子阱区的组分组成, 减少对输出光的吸收, 形成对光的“透明”, 使腔面处达到降低温度的目的。Zn 在 GaAs 基半导体激光器中扩散较快, 因此, Zn 杂质诱导量子阱混杂(Quantum Well Intermixing, QWI)颇受人们青睐。此外, 根据 HALLIBURTON L E^[4]对 ZnO 的高温退火实验, 可以推断出在高温退火过程中 ZnO 中产生大量 Zn 间隙原子 Zn_i和 O 空位 O_v, 且高温条件下, Zn 原子扩散系数要远大于 O 原子^[5], 这为 ZnO 介质提供 Zn 原子诱导 QWI 提供理论基础。

在诱导红光半导体激光器量子阱混杂方面, 早在 1997 年, 日本三菱电机采用 ZnO 薄膜作为 Zn 杂质诱导源, 在 630 °C、4~9 h 退火条件下对 638 nm 红光激光器制作 NAW, 实现 1 W 以内的连续输出^[6]。2008-2012 年, 林涛^[7,8]先后对 670 nm、650 nm 红光激光器进行 Zn 杂质诱导, 采用气态源闭管扩散方式, 在 520~580 °C、20~120 min 退火条件下进行一系列 QWI 实验, 光致发光(Photoluminescence, PL)谱最大

基金项目: 国家自然科学基金(No. 62174154)

第一作者: 何天将, hetianjiang19@mails.ucas.ac.cn

通讯作者: 刘素平, spliu@semi.ac.cn

收稿日期: 2023-09-08; 录用日期: 2023-10-19

<http://www.photon.ac.cn>

蓝移量为 53 nm,制得的器件超过常规的无窗口结构激光器最大输出功率的两倍。2018年,朱振^[9,10]使用化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)方法在外延片表面生长 ZnO,采用固态扩 Zn 方式,分别对 640 nm、660 nm 波段激光器制作 NAW,窗口处蓝移 43 nm,器件最大输出功率达到 1.4 W。本文在前人工作的基础上,通过磁控溅射 ZnO 薄膜的方式,进行复合介质层杂质诱导 QWI 实验,简化操作并降低制作成本。

1 Zn 杂质诱导原理及仿真计算

QWI 技术中出现最早的是杂质诱导量子阱混杂技术(Impurity Induced Disordering, IID),在 1981 年由 LAIDING W D^[11]等研究 Zn 在 GaAs/AlGaAs 超晶格中扩散时发现。其研究意义在于 Zn 扩散促使 Al、Ga 原子发生互扩散的温度可以比本征状态下发生互扩散时所需的温度低约 300 °C,制作 NAW 需要在同一晶圆片上进行选择性区域诱导,有选择地使不同区域量子阱结构组成成分、有效折射率、禁带宽度发生改变,而 Zn 的扩散可以通过 TiO₂、Si₃N₄ 等介质膜进行掩蔽,为制作 NAW 提供可能。此后,相关扩散实验和诱导原理逐步被开展和解释说明^[12,13],但有关扩散诱导 QWI 的原理还需补充和完善。

1.1 Zn 的扩散机制

对于 GaAs 基半导体激光器,Zn 在 GaAs 中扩散时,会以两种方式存在。一种是占据晶格位点成为替位原子 Zn_s,另一种是在是在间隙位成为间隙原子 Zn_i,而 Zn_i 扩散要远远快于 Zn_s,所以,在 Zn 原子的扩散中,Zn_i 占据主导地位。此外尽管 Zn_s 数量上占据优势,但总体上以 Zn_i 的扩散为主。Zn_i 在扩散时,通常以 Longini 机制和 Kick-out 机制进行,分别如图 1(a)和(b)所示。

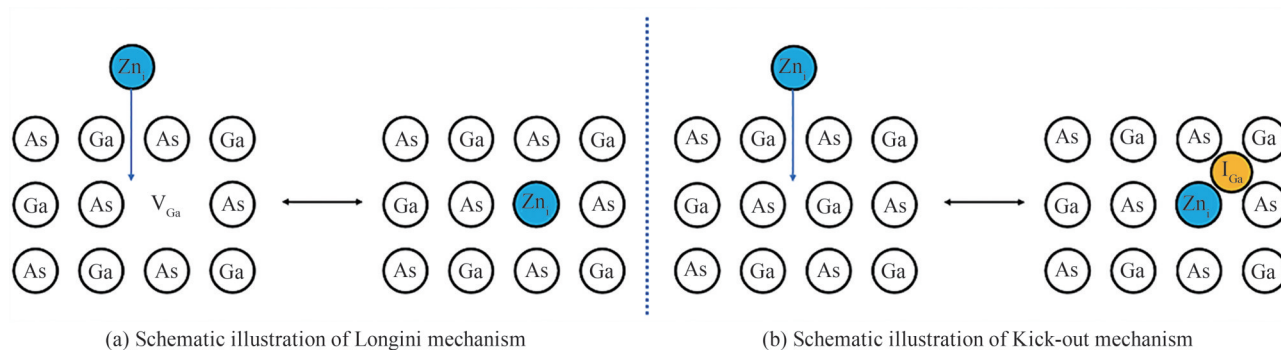


图 1 Zn 在 GaAs 中的扩散机制示意图

Fig.1 Schematic diagram of Zn diffusion mechanism in GaAs

根据激光器外延层从上至下的 p-i-n 掺杂类型,Zn 进入 p 型掺杂 GaAs 时,由于费米能级效应^[14],Zn 原子极易失去两个电子成 Zn²⁺,此时,上述两种扩散机制为可表示为



式中,V_{III}和 I_{III}分别代表 III 族空位和 III 族填隙原子,h⁺代表空穴。描述为:在 Longini 机制中,Zn_i在快速扩散时占据一个 III 族空位,成为替位原子;而在 Kick-out 机制中,Zn_i则是通过将 III 族原子撞离出晶格位点而成为替位原子。

Zn 扩散过程中,材料中的掺杂类型、掺杂浓度和材料本身都会影响 Zn 扩散的距离。对 GaAs、InP 分别进行 Mg 和 Si 掺杂,使用 Silvaco TCAD 模拟 680 °C、30 min 下 Zn 在 GaAs 和 InP 中的扩散,气氛设置为 N₂,模拟结果如图 2、3 所示。从图 2 和 3 中可以观察到,对于 Mg 杂质之类 p 型掺杂,随着掺杂浓度的提升,Zn 在 GaAs 或 InP 中扩散得越快,在相同时间条件下,扩散深度越深。而对于 Si 之类的 n 型掺杂,掺杂浓度的提升会阻碍 Zn 的扩散。对于扩散材料本身,Zn 在 GaAs 基外延片中的扩散要大于 InP 基。

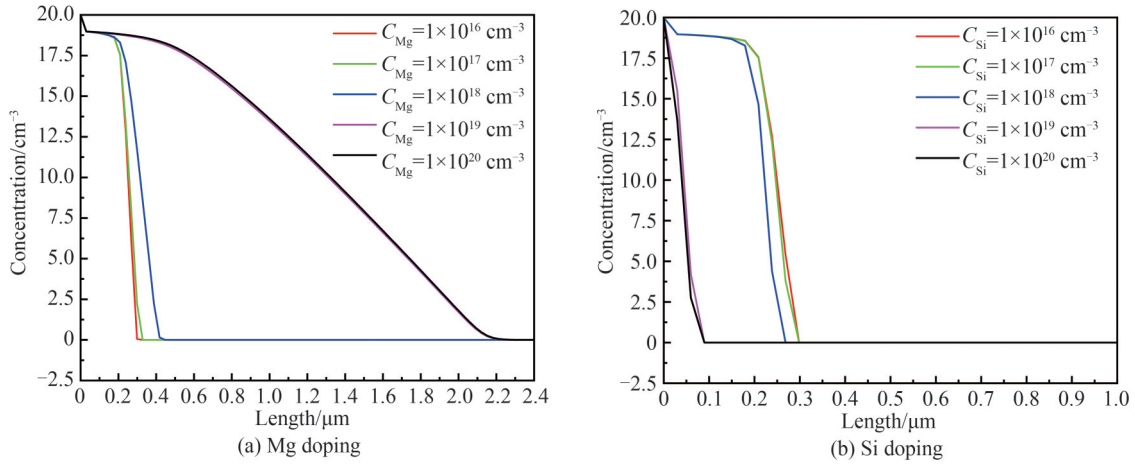


图2 680 °C、30 min条件下Zn在GaAs中的扩散
Fig. 2 Diffusion of Zn in GaAs under the condition of 680 °C and 30 min

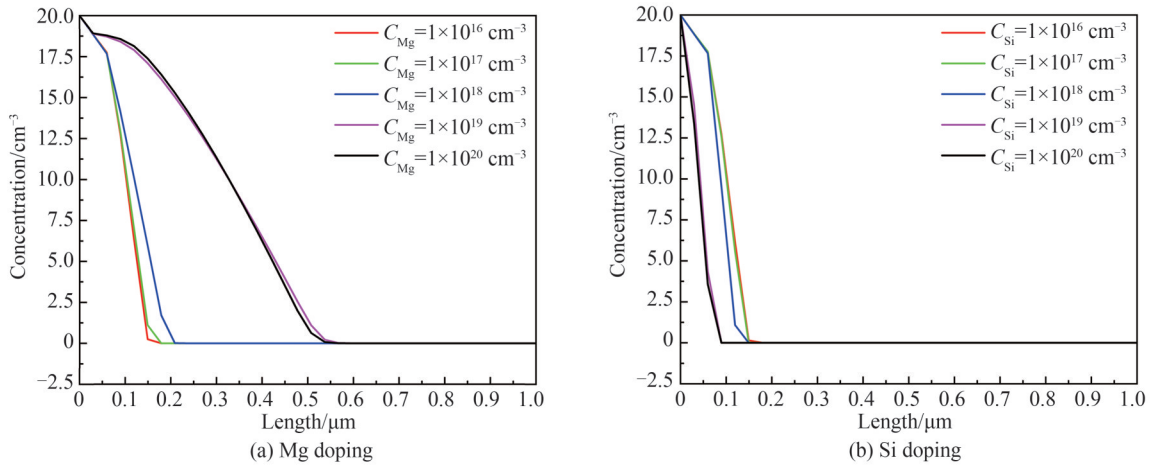


图3 680 °C、30 min条件下Zn在InP中的扩散
Fig. 3 Diffusion of Zn in InP under the condition of 680 °C and 30 min

1.2 介质层所施加的应变

采用ZnO介质薄膜诱导QWI主要分为两个过程,分别是杂质原子Zn进入外延片表面源的过程,和Zn的高温推进扩散过程。热退火时,由于介质膜材料和外延片材料之间的热膨胀系数不同,会在不同材料之间产生热应力,而热应力过大会造成介质层破裂,对外延片引入大量缺陷和不容易去除介质层等问题。同时,热应力所产生的应变对Zn扩散诱导QWI也有重要影响,为此,可模拟在热退火环境下,介质层及外延片之间所产生的热应力。外延所用衬底为450 μm厚的GaAs,整个外延层厚度约为2.8 μm,表层为200 nm的GaAs层。为了避免相对误差过大而导致模拟计算出现错^[15],使用长度为100 μm,厚度为450 μm的GaAs来代替半导体激光器外延片,介质层厚度设置为100 nm。根据半导体材料GaAs、SiO₂、Si₃N₄和ZnO之间的杨氏模量、泊松比、密度及热膨胀系数等参数,使用COMSOL模拟在630 °C下ZnO与GaAs之间所产生的热应力,结果如图4所示。从图4中可看出,此时在GaAs表层产生张应力,而张应力的产生不利于GaAs产生较多的Ga空位缺陷^[16]。那么对于QWI进程来说,Zn扩散进入GaAs源中比较困难。另一方面,在外延片内部材料中,Zn、Ga、Al原子的扩散程度也与空位间隙等点缺陷浓度有很强的正相关关系^[17],为此,要较容易实现QWI,可采用复合介质层的方式来改变应力类型。由于SiO₂、Si₃N₄材料热膨胀系数较小,可使用等离子增强化学气相沉积(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)设备在ZnO上层再生一层SiO₂或Si₃N₄。图5模拟出复合介质层ZnO/SiO₂和ZnO/Si₃N₄在630 °C下在GaAs上所产生的热应力。根据图示,可看出在复合介质层的作用下,ZnO单一介质层所产生的张应力被抑制,在GaAs表层产生了压应力。图6为在模拟的基础上选取GaAs表层处的应力数据。在只有单一介质层ZnO的情况下,应力值约为

0.56 MPa, 在复合介质层 ZnO/SiO₂ 和 ZnO/Si₃N₄ 的条件下, 应力值分别为 -0.47 MPa 和 -2.51 MPa。而压应变则会有助于 Ga 原子析出, 从而留下大量 Ga 空位, 使 QWI 过程得以更好地实现。

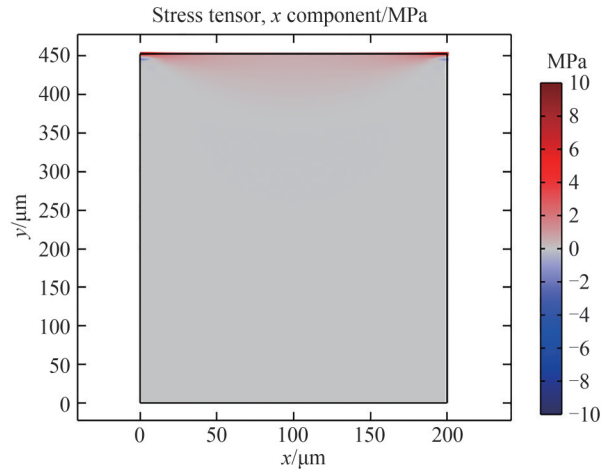
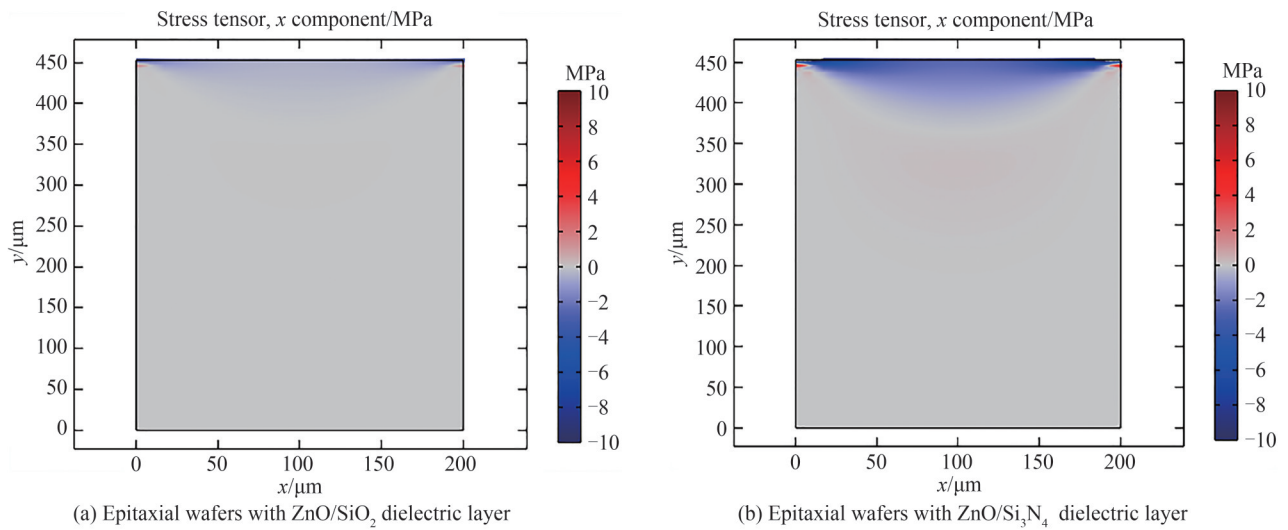


图4 带有 ZnO 介质层的外延片退火时所产生的热应力

Fig. 4 Thermal stress generated during annealing of epitaxial wafers with ZnO dielectric layer



(a) Epitaxial wafers with ZnO/SiO₂ dielectric layer

(b) Epitaxial wafers with ZnO/Si₃N₄ dielectric layer

图5 带有 ZnO/SiO₂、ZnO/Si₃N₄ 介质层的外延片退火时所产生的热应力

Fig. 5 Thermal stress generated during annealing of epitaxial wafers with ZnO/SiO₂ and ZnO/Si₃N₄ dielectric layers

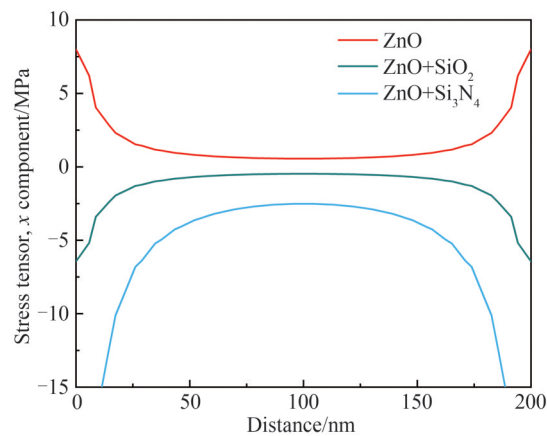


图6 带有 ZnO、ZnO/SiO₂、ZnO/Si₃N₄ 介质层的外延片退火时所产生的热应力值

Fig. 6 Thermal stress values generated during annealing of epitaxial wafers with ZnO, ZnO/SiO₂, and ZnO/Si₃N₄ dielectric layers

1.3 Zn的缺陷形成能对扩散过程的影响

根据第一性原理模拟计算了 Zn 在 GaInP 和 AlGaAs 中的缺陷形成能。使用投影缀加平面波 (Projector Augmented Wave, PAW) 计算,并在 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 模拟包中实现。交换相关泛函采用 Perdew-Burke-Ernzehof 近似。将平面波基准的截止能量设置为 400 eV,自洽计算直到能量变化小于 1×10^{-6} eV 才停止。缺陷形成能 ΔH_f 计算公式为

$$\Delta H_f(\alpha, q) = E_{\text{tot}}(\alpha, q) + q(\epsilon_F + \epsilon_{\text{VBM}}) - E_{\text{tot}}(\text{host}) + \sum_i n_i (E_i + \mu_i) \quad (3)$$

式中, α 代表缺陷种类, q 代表缺陷带电量, $E_{\text{tot}}(\alpha, q)$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{host})$ 分别代表有缺陷和无缺陷的超胞总能量, ϵ_F 代表参考到价带最大值 (Valance Band Maximum, VBM) 的电子库费米能级, 且 VBM 处能量为 ϵ_{VBM} 。 E_i 是相应元素形成最稳定固态或者气态时的单原子能量, μ_i 为稳定固相或气相中的原子化学势, 与原子能量 E_i 相关, n_i 表示形成缺陷时体系与原子库之间所交换的原子数, i 表示第 i 个元素。缺陷形成过程中, 能量为 $E_i + \mu_i$ 的 n_i 原子与原子库交换, 根据超胞的大小, 采用 $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack 网格进行 k 点采样。所有原子都是松弛的, 直到每个原子上的赫尔曼-费曼力小于 0.2 eV/nm。Zn 扩散进入 GaAs 后, 要计算其缺陷形成能, 首先是对扩散后 GaAs 的 n、p 型进行分析, 一般来说, Zn 扩散完成后, GaAs 会形成 p 型半导体, 可首先考虑替位式掺杂, 因为替代位杂质会使 GaAs p 型增强, 而间隙位杂质则会使 GaAs n 型增强。对 GaAs 进行建模, 然后将 Zn 原子分别替代 Al、Ga、As 等原子。观察缺陷形成能量的变化, Zn 的缺陷形成能对于 AlGaAs 和 GaInP 三元化合物中 Al、Ga、As 原子的占据, 和 Ga、In、P 原子的占据, 数据见表 1。

表 1 在 AlGaAs 和 GaInP 材料中, Zn 取代各个原子时的缺陷形成能

Material	Substituent atom	Formation energy/eV
AlGaAs	$\Delta H_f(\text{Zn-Al})$	-1.821
	$\Delta H_f(\text{Zn-Ga})$	0.009 1
	$\Delta H_f(\text{Zn-As})$	2.361
GaInP	$\Delta H_f(\text{Zn-Ga})$	-0.593
	$\Delta H_f(\text{Zn-In})$	0.372
	$\Delta H_f(\text{Zn-P})$	2.347

根据表 1 可知, 对于欧姆接触层以下的限制层和波导层来说, 为使 Zn 较快扩散, 可适当调节三元化合物中的原子组分, 以增加量子阱混杂程度。同时这一过程也给出了量子阱混杂中主要参与扩散的原子。由于 Zn 在取代 V 族原子 As 和 P 过程中其缺陷形成能较大, 所以参与扩散的原子主要是 III 族原子 Al 和 Ga。扩散过程可以描述为: 当 Zn 原子扩散进入外延片材料中, 大量 Zn 原子进入间隙位迅速往下扩散, 之后在 Zn 原子的诱导下, Ga、Al 原子开始不断被 Zn 取代, 形成大量的 Ga 间隙原子、Al 间隙原子、Ga 空位和 Al 空位, 这些间隙原子和空位继续往有源区扩散, 最终使有源区量子阱 GaInP 材料与量子垒 AlGaInP 材料发生组分互扩散。

2 实验及结果分析

2.1 实验过程

实验所用样片由金属有机化学气相沉积 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 设备制备的 635 nm AlGaInP/GaInP 量子阱半导体激光器。外延结构从下至上分别为: 200 nm 的 GaInP 缓冲层, 800 nm 的 AlInP 下限制层, 420 nm 的 AlGaInP 下波导层, 有源区 (4.52 nm 的上下势垒层, 12 nm 的 GaInP 量子阱层), 420 nm 的 AlGaInP 上波导层, 800 nm 的 AlInP 上限制层以及 200 nm 的 GaAs 欧姆接触层。其中, p 型一侧采用 Mg 掺杂, n 型一侧采用 Si 掺杂。GaInP/AlGaInP 材料体系激光器采用张应变结构, 在阈值电流和工作电流降低的同时效率也得到提高。此外, 张应变的引入使价带能级发生分裂, 宏观上表现为三谱峰。包含外延结构信息的半导体激光器器件结构示意图和原始外延片 PL 光谱如图 7 所示。

MOCVD 生长完样片后, 在同一晶圆片上分别标记为样品 1、样品 2 和样品 3。如图 8 所示, 在样品 1、样品 2 和样品 3 上首先使用磁控溅射设备生长 100 nm 厚的 ZnO, 再进行光刻分区, 去除增益发光区表面上的 ZnO, 对样品 2 和样品 3 再分别使用 PECVD 分别生长 100 nm 的 Si_3N_4 和 100 nm SiO_2 的, 再去除增益发光区

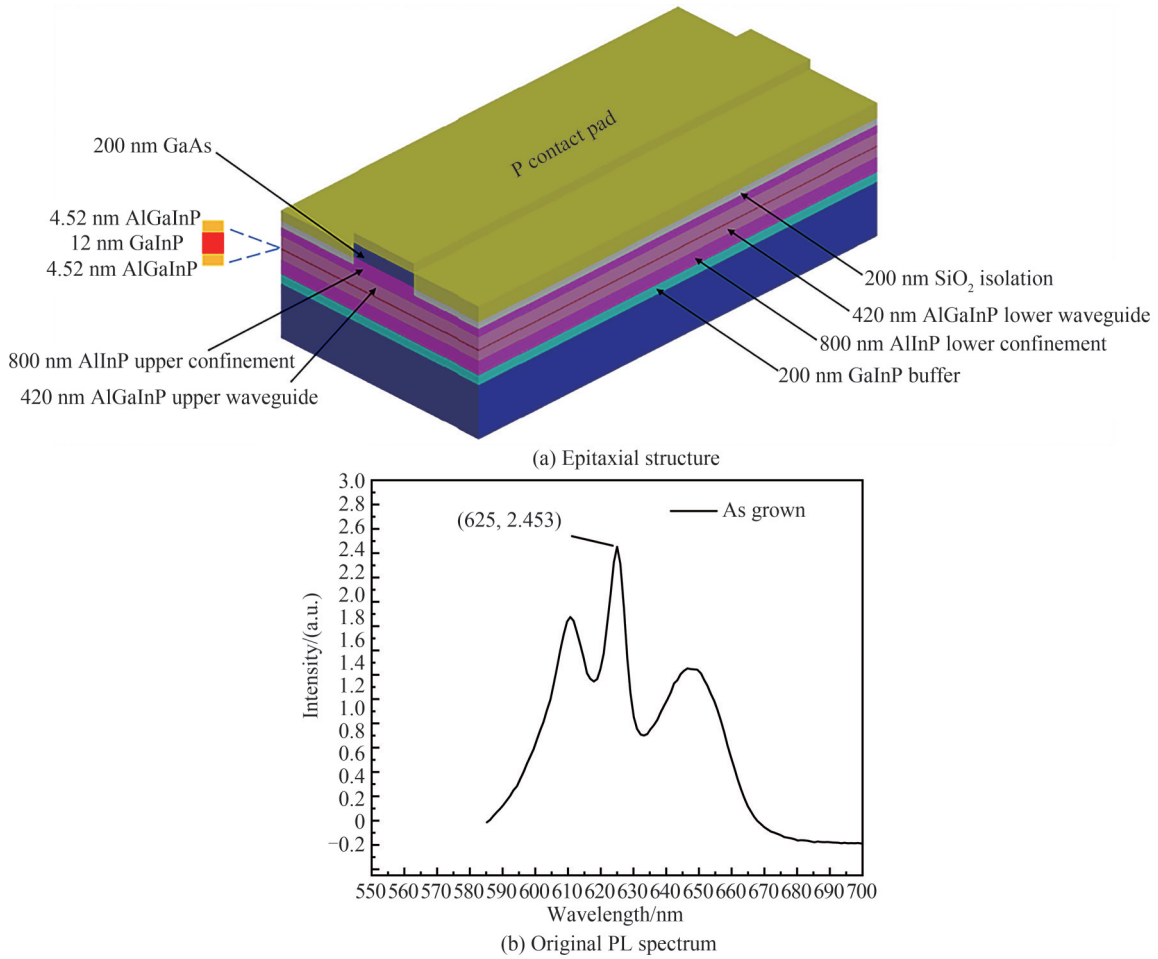


图7 包含外延结构信息的半导体激光器器件结构示意图和原始外延片PL光谱
 Fig. 7 Schematic diagram of semiconductor laser device structure with epitaxial structure information and photoluminescence spectrum of the original epitaxial wafer

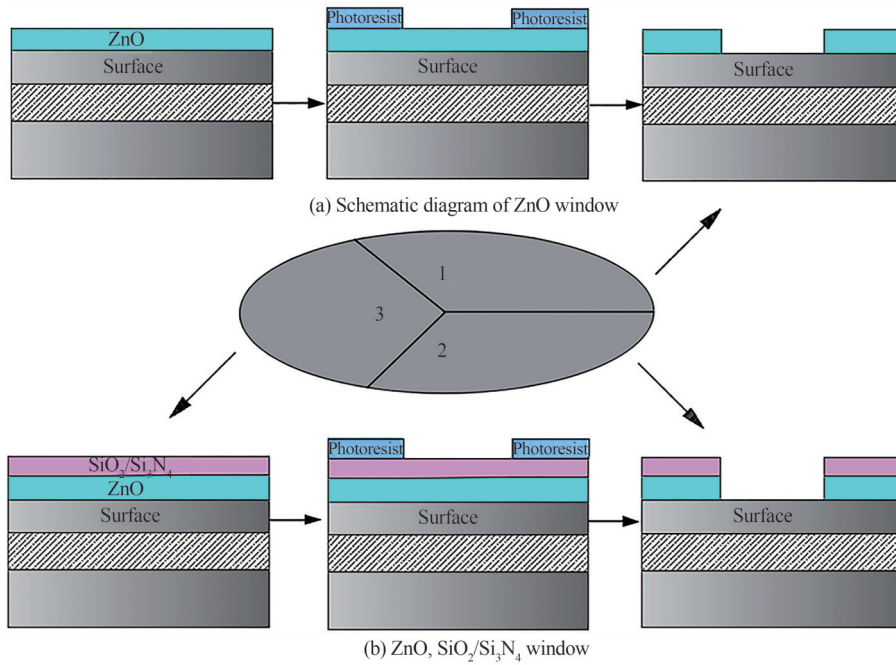


图8 Zn扩散制作非吸收窗口示意图
 Fig. 8 Schematic diagram of Zn diffusion for the fabrication of non-absorbing window

表面上的 ZnO、SiO₂和 Si₃N₄。将样品 1、2 和 3 分别截成 6 mm×6 mm 的标准小块,使用快速退火设备(Rapid Thermal Processor, RTP)退火炉及管式炉分别进行热退火处理,随后对样片进行 PL 谱测试。

2.2 结果及分析

使用 RTP 设备对样品 1 进行退火处理,退火时间设定为 30 min,退火温度设定为 580~680 °C,ZnO 覆盖区域和未覆盖区域的 PL 谱如图 9 所示。图 10 为 650 °C 30 min 退火条件下的 PL 谱。

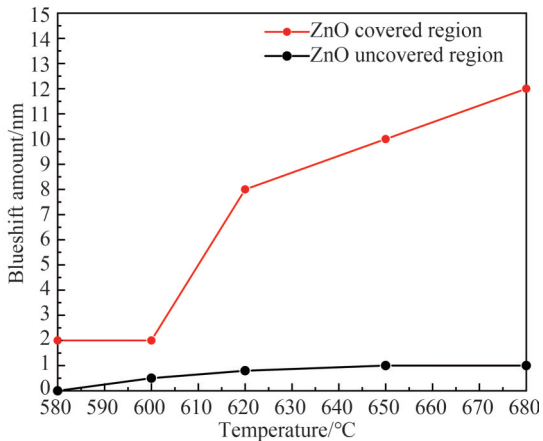


图 9 各个温度下 ZnO 覆盖区和无 ZnO 覆盖区的蓝移量
Fig. 9 Blue shift at various temperatures in ZnO-covered and ZnO-uncovered regions

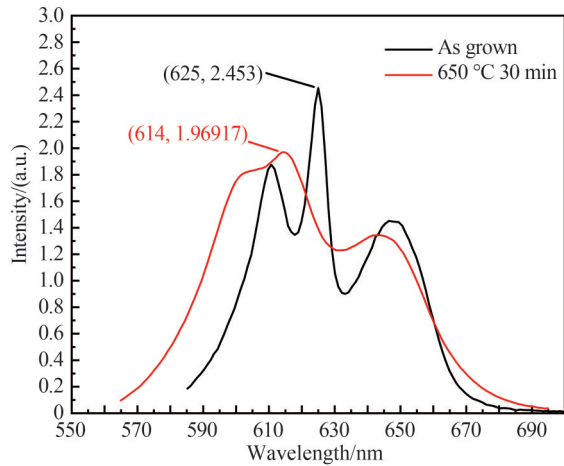


图 10 样品在 1 650 °C、30 min 退火条件下 PL 谱
Fig. 10 PL spectrum of sample under annealing conditions of 650 °C and 30 min

根据图 9,可发现在 ZnO 未覆盖区域,各个温度 30 min 热处理条件下,样片 PL 谱波峰基本无蓝移,PL 谱和图 7(b)类似,这表明,仅通过在此温度范围下的热处理过程不会使样片发生明显变化。此外,在 ZnO 所覆盖的窗口区域,波长有所蓝移,但蓝移范围最大值为 11 nm,说明单一介质层 ZnO 在诱导混杂过程中诱导程度较小。

根据 Ga_{0.595}In_{0.405}P/Al_{0.313}Ga_{0.277}In_{0.41}P 材料体系,当 Zn 进入材料内部后,会对 Al、Ga 原子进行替换,从而促使其组分进行相互扩散,最终使得有源区 GaInP 逐渐向四元 AlGaInP 过渡,使有源区禁带宽度变大,增益峰蓝移,对输出光形成透明窗口。

对样品 2 进行热退火处理,实验结果如图 11 所示。实验发现,在 ZnO/Si₃N₄ 介质层的作用下,蓝移量有所增加,在 630 °C、650 °C 30 min 条件下分别蓝移 18.1 nm 和 31.3 nm,在无 ZnO/Si₃N₄ 介质层覆盖的区域下基本无蓝移。但由于 Si₃N₄ 所施加的应力较大,在退火过程中出现介质膜破裂的现象,如图 12 所示。介质膜的

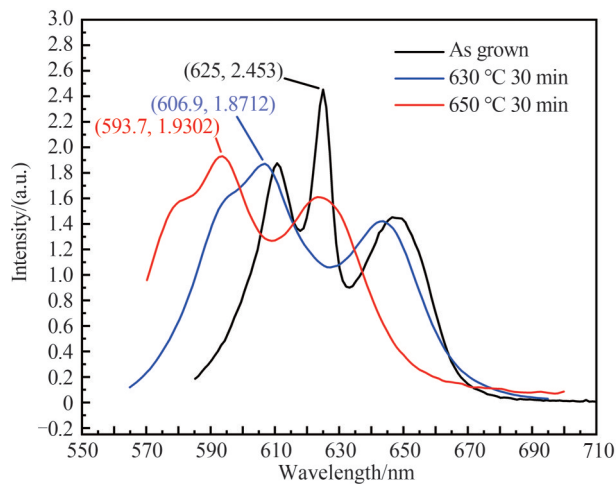


图 11 样品 2 经不同温度处理后的 PL 谱
Fig. 11 PL spectrums of sample after different temperature treatments

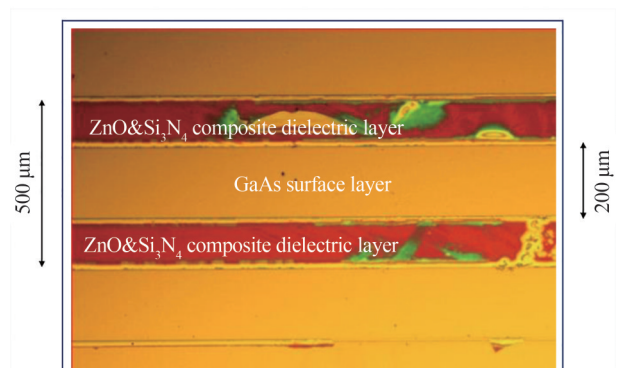


图 12 应力过大导致的介质膜破裂图
Fig. 12 Diagram of dielectric film cracking caused by excessive stress

破裂一方面会在材料内部引入过量缺陷,不利于器件性能的提升;另一方面,会对外延片表面形貌造成破坏。为此,在介质膜选取过程中,以选择 ZnO/SiO₂ 为主,即样品 3。

对样品 3 进行热退火处理,样品介质膜整体良好。各个温度下波峰值结果如图 13 所示。在 620 °C、650 °C 和 680 °C 退火温度下,蓝移量分别达到 10 nm、35 nm 和 55 nm。温度过高不利于器件性能,为此可选择 650 °C。

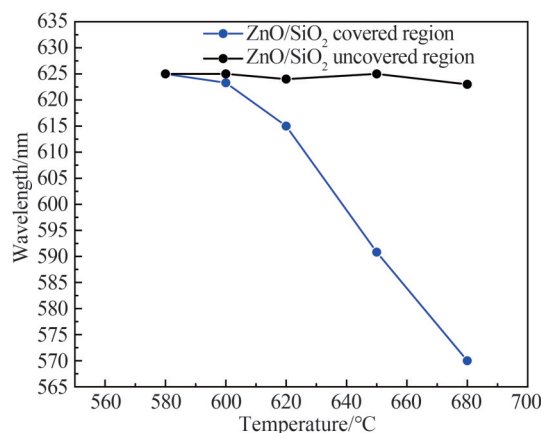


图 13 样品 3 经不同温度处理后的峰值波长

Fig. 13 Peak wavelengths of sample 3 after different temperature treatments

为尽量减小高温退火对外延片性能质量的影响,采用循环退火处理的方案^[18],采用 620 °C、30 min 的循环退火,循环次数为三次,结果如图 14 所示。在经过 1~3 次循环退火后,蓝移量分别为 10 nm、18.1 nm 和 35.6 nm。在循环三次后,达到适宜的蓝移窗口(~30 nm)。从对样品 2 和样品 3 的退火结果来看,可以推测, Si₃N₄/SiO₂ 所施加的应力促使 Zn 粒子扩散进入 GaAs 源中,以使材料内部 Al、Ga 原子点缺陷发生互扩散,最终使量子阱量子垒材料混杂,达到非吸收窗口的效果。

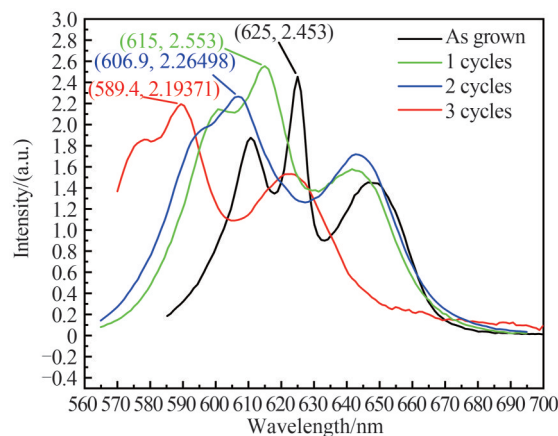


图 14 样品 3 在经过 620 °C、30 min 循环退火 1~3 次后的 PL 谱

Fig. 14 PL spectrums of sample 3 after 1~3 cycles of annealing at 620 °C in 30 min

在样片退火完成后,将样品 1 和样品 3 分别截成一块 1 cm×1 cm 小块,将表面介质层去除,对外延片进行能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)测试,对样片材料中微区成分元素种类和含量进行分析,测试结果如图 15 所示。可以看出,测量后的样片中,除了外延样片本身所含有的元素外,还有一定的 Zn 元素,表明 Zn 扩散进入外延片中。此外,可以观察到,样品 3 的含 Zn 量要大于样品 1,表明在复合介质层 ZnO/SiO₂ 的退火过程中,更多的 Zn 对 Al、Ga 原子进行替位掺杂, QWI 程度整体要大于单一介质层 ZnO。

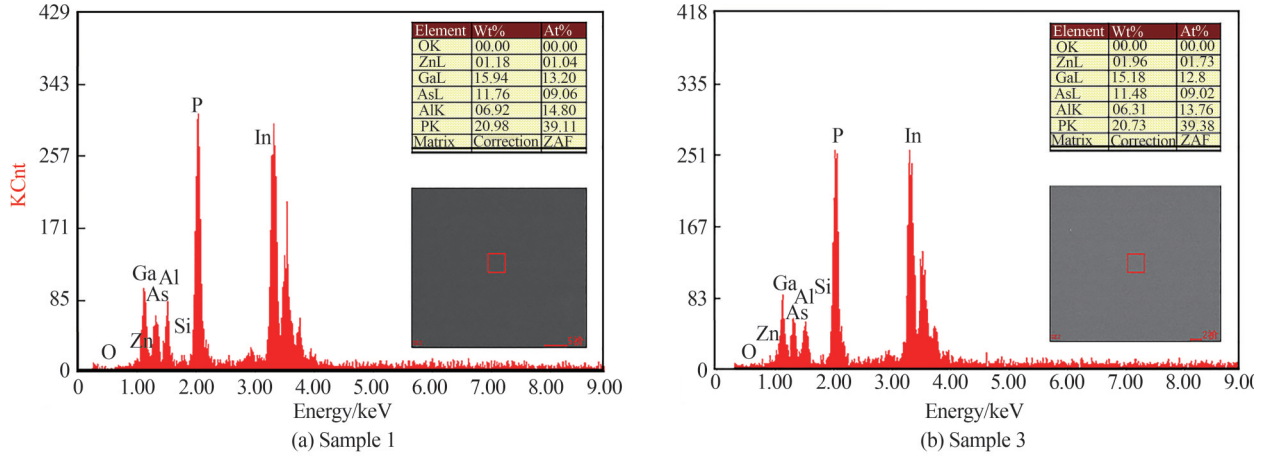


图 15 退火后样品 1 和样品 3 的 EDS 图

Fig. 15 EDS maps of annealed sample 1 and sample 3

考虑在一维条件下,沿外延片生长方向为 z 方向,各组分原子浓度 C 随时间 t 变化遵从由质量守恒导出的 Fick 第二定律^[19],即

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4)$$

式中, D 表示组分原子的扩散系数。

对于本次实验所使用的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{Al}_{0.313}\text{Ga}_{0.277}\text{In}_{0.41}\text{P}$ 量子阱外延片来说, Al 组分在阱垒区的初始分布为

$$C_{\text{Al}}(z, 0) = \begin{cases} C_b & |z| \geq h \\ C_w & |z| < h \end{cases} \quad (5)$$

式中, C_b 和 C_w 分别代表势垒区和势阱区中原子的组分浓度, h 为量子阱宽度的一半。结合初始条件,根据 Fick 第二定律,可推导出 Al 原子在阱垒区中的分布式为

$$C(z, t) = \frac{C_b - C_w}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{h - z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{h + z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + C_w \quad (6)$$

扩散长度 $L_d = \sqrt{Dt}$, 可模拟计算出 Al 原子扩散长度分别为 1 nm、3 nm 和 5 nm 条件下阱垒区的 Al 原子组分浓度,如图 16 所示。

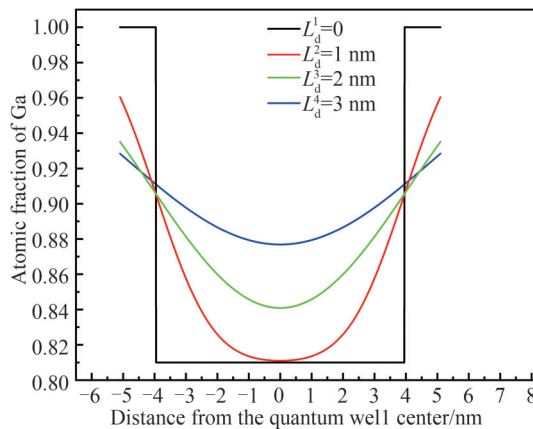


图 16 Al 扩散不同距离后,量子阱内 Al 元素的浓度

Fig. 16 Composition concentration of quantum well after Al diffusion at different distances

根据图 16, Al 初始组分在量子垒中为 0.313, 在量子阱层中为 0, 随着 Al 原子扩散长度的增加, 阱垒区 Al 组分的浓度差逐渐减少。当 Al 原子扩散长度为 5 nm 时, 量子阱区 Al 组分浓度增加到 0.124, 量子阱中的 GaInP 材料逐渐向四元 AlGaInP 过渡。对量子阱量子垒材料 GaInP/AlGaInP 进行增益谱峰模拟, 其中量子

阱材料由最初的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 逐渐变为 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.5}\text{P}$, 模拟结果如图 17 所示。从图 17 中可以看出, 当量子阱材料为 GaInP 时, 增益谱峰为 619 nm 左右, 随着热退火的进行, Al、Ga 原子发生互扩散现象, 表现为量子垒中 Al 原子逐渐向量子阱区扩散, 当量子阱材料中 Al 组分逐渐增加到 0.15 时, 材料的增益谱峰也逐渐蓝移到 573 nm。

为研究长时间 (>9 h) 低温条件下热退火对固态扩 Zn 的影响, 将样品 3 各个标准小块放入常压管式炉中进行长时间低温退火, 温度分别设置为 520 °C、550 °C 和 580 °C, 时间设定为 9 h。结果如表 2 所示。在三种温度下, 蓝移量分别为 0.9 nm、1.4 nm 和 24.8 nm, 可以推测长时间低温热退火条件下, 温度仍对量子阱混杂起着关键性作用。当把温度升高到 620 °C 并把退火时间增加到 14 h, 此时蓝移量达到 50 nm。经过实验和分析, 在常压低温长时间退火处理条件下, 可在 580 °C 9 h 以上时间下制得 NAW。

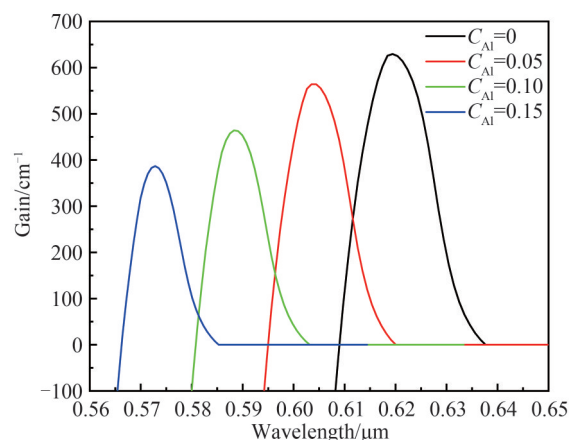


图 17 材料增益谱峰随 Al 组分的变化模拟结果
Fig. 17 Simulation results of the material gain spectral peaks with the changes of Al composition

表 2 长时间退火条件下的谱峰值和蓝移量

Table 2 The peaks of PL spectrums and amount of blue shift under long-term annealing conditions

Temperature/°C	Anneal time/h	Peak of PL spectrum/nm	Amount of blue shift/nm
520	9	624.1	0.9
550	9	623.6	1.4
580	9	600.2	24.8
620	14	575	50

3 结论

研究了单一介质层 ZnO 和复合介质层 ZnO/Si₃N₄、ZnO/SiO₂ 在 635 nm GaInP/AlGaInP 半导体激光器量子阱混杂过程, 发现 ZnO/Si₃N₄ 和 ZnO/SiO₂ 复合介质层相比单一 ZnO 介质层, 具有更大的杂质诱导蓝移效果。在 680 °C 30 min 的条件下, 复合介质层 ZnO/SiO₂ 诱导的蓝移量达到了 55 nm。此外, 在扩散过程中, 复合介质层 ZnO/Si₃N₄ 和 ZnO/SiO₂ 能够改变单一介质层 ZnO 所施加的应力类型, 从而促进 Zn 在激光器外延层中的扩散。Zn 在 AlGaAs 和 GaInP 中的缺陷形成能的计算结果表明 Zn 更有利于占据 AlGa 等 III 族原子, 对量子阱混杂的诱导原理进行了补充。探索出了使用 ZnO/SiO₂ 复合介质层在 650 °C 30 min 条件下制备 NAW 的适宜条件, 为器件制作提供了理论和实验上的参考。这一研究不仅为半导体激光器性能的优化和制备提供了关键信息, 还拓展了对复合介质层在量子阱混杂中作用机制的认识。

参考文献

- [1] AN Ning, HAN Xingwei, LIU Chengzhi, et al. Simulation analysis of 2 μm InGaAsSb/AlGaAsSb laser diode with dual waveguide[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(9): 0914001.
安宁, 韩兴伟, 刘承志, 等. 2 μm InGaAsSb/AlGaAsSb 双波导半导体激光器的结构设计[J]. 光子学报, 2016, 45(9): 0914001.
- [2] HE T, LIU S, LI W, et al. Research on quantum well intermixing of 680 nm AlGaInP/GaInP semiconductor lasers induced by composited Si-Si₃N₄ dielectric layer[J]. Journal of Semiconductors, 2022, 43(8): 082301.
- [3] WANG Xin, ZHAO Yihao, ZHU Lingni, et al. Impurity-free vacancy diffusion induces quantum well intermixing in 915 nm semiconductor laser based on SiO₂ film[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(3): 0314003.
王鑫, 赵懿昊, 朱凌妮, 等. 基于 SiO₂ 薄膜的 915 nm 半导体激光器的无杂质空位诱导量子阱混合研究[J]. 光子学报, 2018, 47(3): 0314003.
- [4] HALLIBURTON L E, GILES N C, GARCES N Y, et al. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(17): 172108.
- [5] SOARES S, FERREIRA R, BARBOSA F W. Oxygen diffusion in pure and doped ZnO[J]. Materials Research, 2003, 6

- (2): 173-178.
- [6] TADA H, SHIMA A, UTAKOJI T, et al. Uniform fabrication of highly reliable, 50-60 mW-class, 685 nm, window-mirror lasers for optical data storage[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(5): 2666-2670.
- [7] 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.
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.
- [8] LIN Tao, DUAN Yupeng, ZHENG Kai, et al. High power 657 nm laser diode with nonabsorbing windows[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(1):104-109.
林涛, 段玉鹏, 郑凯, 等. 带非吸收窗口的大功率657nm半导体激光器[J]. 中国激光, 2009, 36(1): 104-109.
- [9] ZHU Zhen, XIAO Chengfeng, XIA Wei, et al. Design and fabrication of high power 640 nm red laser diodes[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(8): 081403.
朱振, 肖成峰, 夏伟, 等. 大功率640 nm红光半导体激光器的设计及制备[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(8): 081403.
- [10] ZHU Zhen, ZHANG Xin, XIAO Chengfeng, et al. Fabrication of highly reliable watt-level 660 nm semiconductor lasers[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(5): 0501002.
朱振, 张新, 肖成峰, 等. 高可靠性瓦级660nm半导体激光器研制[J]. 中国激光, 2018, 45(5): 0501002.
- [11] LAIDIG W D. Disorder of an AlAs-GaAs superlattice by impurity diffusion [J]. Applied Physics Letters, 1981, 38(10): 776-778.
- [12] KAWABE M, MATSUURA N, SHIMIZU N, et al. Effects of implantation and impurity density on disorder of AlAs/GaAs superlattice[C]. Proceedings of the 1984 International Conference on Solid State Devices and Materials, 1984.
- [13] RAO E, OSSART P, ALEXANDRE F, et al. Influence of boron on tin induced interdiffusion in GaAs-Ga_{0.72}Al_{0.28}As superlattices[J]. Applied Physics Letters, 1987, 50(10): 588-590.
- [14] TAN T Y, GÖSELE U, YU S. Point defects, diffusion mechanisms, and superlattice disordering in gallium arsenide-based materials[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1991, 17(1): 47-106.
- [15] LIU Cuicui, LIN Nan, MA Xiaoyu, et al. High performance InGaAs/AlGaAs quantum well semiconductor laser diode with non-absorption window[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2022, 43(1): 110-118.
刘翠翠, 林楠, 马骁宇, 等. 带有非吸收窗口的高性能InGaAs/AlGaAs量子阱激光二极管[J]. 发光学报, 2022, 43(1): 110-118.
- [16] HE T, QI Q, LIN N, et al. Research on the fabrication of high-power semiconductor lasers by impurity-free vacancy disordering[J]. Optical Engineering, 2023, 62(11): 116102.
- [17] MEI P, YOON H W, VENKATESAN T, et al. Kinetics of silicon-induced mixing of AlAs-GaAs superlattices [J]. Applied Physics Letters, 1987, 50(25): 1823-1825.
- [18] WANG Yuxiao, ZHU Lingni, ZHONG li, et al. Research on Si-induced quantum well intermixing based on cyclic annealing (invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(2):0251210.
王子晓, 朱凌妮, 仲莉, 等. 基于循环退火的Si诱导量子阱混杂研究(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(2): 0251210.
- [19] 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 Journal of 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非吸收窗口的940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs 半导体激光器研究[J]. 中国激光, 2012, 39(8): 0802001.

Study on Quantum Well Intermixing Induced by Zn Impurities in GaInP/AlGaInP Red Semiconductor Lasers

HE Tianjiang^{1,2}, LIU Suping¹, LI Wei¹, LIN Nan^{1,2}, XIONG Cong¹, MA Xiaoyu^{1,2}
(1 National Engineering Research Center for Optoelectronic Devices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)
(2 College of Materials Science and Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As the photovoltaic conversion efficiency and output power of high-power lasers continually ascend, the escalating impact of Catastrophic Optical Damage (COD) effects occurring at the laser cavity surface poses an increasingly severe challenge. Consequently, a post-processing technique involving

Quantum Well Intermixing (QWI) can be employed at the cavity surface to fabricate a Non-absorption Window (NAW), thereby augmenting the COD threshold and amplifying the output power. Given the swift diffusion of Zn in GaAs-based semiconductor lasers, Zn impurity-induced QWI is favorably regarded. In the epitaxial growth of GaAs-based GaInP/AlGaInP single quantum well structures, ZnO thin films were selectively grown on the epitaxial wafer using magnetron sputtering equipment. Utilizing ZnO as the medium for Zn impurity induction, a solid-state Zn diffusion process was employed to selectively induce regions in the laser, thereby increasing the bandwidth at the laser cavity surface to prepare NAW and elevate the threshold for optical damage, consequently enhancing the long-term reliability and output power of the semiconductor laser.

In addition to the induction annealing experiments conducted with a single ZnO dielectric layer, experiments were also conducted with composite dielectric layers ZnO/Si₃N₄ and ZnO/SiO₂. These experiments involved the growth of these composite layers using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) equipment atop the ZnO dielectric layer. Initially, through simulation calculations, it is observed that for p-type doping such as Mg impurity, as the doping concentration increases, Zn diffusion in GaAs or InP accelerates, resulting in deeper diffusion depths under the same time conditions. Conversely, for n-type doping such as Si, an increase in doping concentration impedes Zn diffusion. Moreover, the diffusion of Zn in GaAs-based epitaxial wafers surpasses that in InP-based wafers. During the diffusion process, the composite dielectric layers ZnO/Si₃N₄ and ZnO/SiO₂ can alter the type of stress exerted by the singular ZnO dielectric layer. This shift transforms from the tensile stress applied by the ZnO single dielectric layer to the compressive stress exerted by the composite dielectric layer. The compressive stress has the potential to induce more Ga vacancies on the epitaxial wafer surface, thereby facilitating Zn diffusion within the laser epitaxial layers. Defect formation energies of Zn in AlGaAs and GaInP were also calculated, indicating the propensity of Zn to occupy Group III atoms such as Al and Ga. This supplementation contributes to a comprehensive understanding of the induction principles governing QWI. Experimental investigations, conducted under annealing conditions ranging from 580 °C to 680 °C for 20 min to 60 min, revealed that the adoption of ZnO/SiO₂ or ZnO/Si₃N₄ composite dielectric layers yielded a greater impurity-induced blue shift compared to a single Zn dielectric layer, with a maximum blue shift of 55 nm achieved under conditions of 680 °C for 30 min. Additionally, a study was undertaken on the long-term, low-temperature effects of composite dielectric layer ZnO/SiO₂ annealing on solid-state Zn diffusion, with temperatures set at 520 °C, 550 °C, and 580 °C, and times specified at 9 h. Blue shifts were observed at 0.9 nm, 1.4 nm, and 24.8 nm, suggesting the pivotal role of temperature in QWI even under prolonged low-temperature annealing conditions. Through experimental endeavors and analysis, it is established that NAW can be successfully fabricated under prolonged low-temperature annealing conditions exceeding 580 °C for 9 h or under relatively higher-temperature, short-duration conditions at 650 °C for 30 min. To minimize the impact of high-temperature annealing on the performance and quality of the epitaxial wafer, a cyclic annealing approach was adopted, employing annealing cycles at 620 °C for 30 min. The annealing process was repeated three times. Following 1 to 3 cycles of annealing, the observed blue shifts were 10 nm, 18.1 nm, and 35.6 nm, respectively. After three cycles, an optimal blue shift window of approximately 30 nm was achieved. This study furnishes theoretical and experimental references for device fabrication. Not only does this research offer essential information for optimizing the performance and fabrication of semiconductor lasers, but it also expands our understanding of the operational mechanisms of composite dielectric layers in the context of QWI.

Key words: Semiconductor laser; Quantum well intermixing; Composite dielectric layer; Blue shift; Non-absorption window

OCIS Codes: 140.3330; 140.5960; 140.5965; 230.2090; 230.5590