

快速热退火引起 GaAs/AlGaAs 双量子阱 中铝原子的扩散研究

徐遵国¹⁾²⁾ 徐俊英²⁾ 杨国文²⁾ 张敬明²⁾ 殷 涛¹⁾
赵红东¹⁾ 廉 鹏¹⁾ 陈良惠²⁾ 沈光地¹⁾

1)(北京工业大学电子工程系, 北京 100022)

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

(1997 年 10 月 24 日收到; 1997 年 12 月 16 日收到修改稿)

用分子束外延生长了 GaAs/AlGaAs 双量子阱激光器结构样品, 并对不同温度快速热退火导致量子阱组分无序即阱和垒中三族元素的扩散过程进行了实验和理论研究. 用光荧光技术测量退火样品的 $n=1$ 量子阱能级跃迁峰值位置, 结果表明退火前后样品量子阱能级位置发生蓝移, 蓝移量随温度的提高而增大. 对退火过程中 GaAs/AlGaAs 量子阱中三族元素的扩散过程进行了理论分析, 并与实验结果相比较, 获得了不同退火温度下铝原子的扩散系数和扩散过程的激活能. 950 °C, 30 s 退火条件下, 铝原子的扩散系数为 $6.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, 扩散过程的激活能为 5.0 eV.

PACC: 6114F; 4282; 7855; 7360F

1 引 言

半导体激光器的单片集成、低损耗波导、相位调制器、窗口量子阱激光器等都需要在同一外延片上不同的区域有不同的带隙, 因此控制量子阱的形状及深度对发展这些器件是非常有意义的^[1]. 对材料的量子阱形状及深度的控制技术主要有生长过程控制和生长后控制两类. (1) 材料生长过程中的控制方法^[2,3], 这种方法是利用不同宽度的掩膜造成不同区域的材料生长厚度和组分的差别来改变量子阱形状和深度的方法. (2) 材料生长后的控制方法, 主要有杂质诱导无序(impurity induced disorder)^[4-6]和无杂质的空位诱导量子阱无序(impurity-free vacancy induced disordering)^[7,8]又称为互扩散(interdiffusion)或互混(intermixing). 量子阱无序过程是指量子阱的垒层和阱层元素的互扩散过程. 杂质诱导量子阱无序的方法是通过在样品不同区域引入的杂质的量或深度不同, 利用退火实现不同区域杂质诱导量子阱无序化程度的不同来改变量子阱的形状和深度, 从而改变带隙. 无杂质的空位诱导量子阱无序是指通过在样品表面淀积一层薄膜, 利用退火方法在样品中产生空位, 空位诱导量子阱中组分发生变化, 从而引起量子阱形状和深度的变化使带隙发生变化. 我们知道, 在具有 GaAs/AlGaAs 量子阱的样品表面上淀积一层 SiO₂, 并且在高温下退火, 可以产生很大的量子阱能级间跃迁的蓝移^[9]. 造成这种蓝移的原因可作如

下解释:在退火过程中与 SiO_2 接触的 GaAs 或 AlGaAs 中的镓原子向外扩散进入 SiO_2 中,从而在 GaAs 或 AlGaAs 中产生镓空位. 镓空位向材料内部扩散进入 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱的界面附近,并促使垒上的铝原子扩散进入量子阱. 这就造成了量子阱的形状和深度发生变化,一方面阱底上移,另一方面量子阱的有效宽度变窄. 两种效应都使导带量子阱子能级上移,价带量子阱子能级下移,产生子带能级差的移动,即能级间跃迁的蓝移. 不同类型的薄膜覆盖层,在退火过程中对量子阱组分互扩散所起的作用不同. 文献[10]对具有 SiO_xN_y 薄膜覆盖层的样品进行了研究,研究发现退火后在 $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{GaAs}(\text{AlGaAs})$ 界面的镓原子外扩散与 SiO_xN_y 中氧的含量有关. 纯 Si_3N_4 对镓原子外扩散程度的影响最小, SiO_2 的影响最大,随氧含量的增大,影响程度越来越大. 对具有 SiO_2 薄膜覆盖层的量子阱样品的退火研究发现,随 SiO_2 的厚度增加,镓原子的外扩散程度增强,从而对量子阱组分互扩散程度的影响增大^[9]. 这使我们在覆盖不同厚度或不同组分的薄膜样品中,在相同退火条件下能产生不同数量的镓空位,使量子阱无序化程度不同,从而能够在同一样品上不同区域产生不同的带隙. 本文从理论和实验两个方面对无杂质的空位诱导量子阱组分互扩散进行了研究,并采用光荧光技术获得了相应结构及工艺条件下的 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱中铝原子的扩散系数和激活能.

2 理论分析模型

2.1 空位诱导 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱中铝原子的扩散

在快速热退火过程中, $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 双量子阱无序过程是铝原子的扩散过程. 该扩散过程服从 Fick 定律^[11], 并且存在两种情况, 一种情况是初始浓度为 C_0 的物质被限定在 $z < 0$ 的半无限大区域中的扩散问题, 另一种情况是初始浓度为 C_0 的物质被限定在 $2w$ 的有限区域内的扩散问题. 下面分别给出两种情况下的物质浓度分布表达式. 初始浓度为 C_0 的物质被限定在 $z < 0$ 的半无限大区域中的扩散浓度随时间变化的分布满足如下关系:

$$C(z, t) = \frac{1}{2} C_0 \left[\text{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1)$$

式中 $\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$, $\text{erf}(z)$ 为余误差函数.

初始浓度为 C_0 的物质被限定在 $2h$ 的有限区域内的扩散浓度随时间变化的分布满足如下关系:

$$C(z, t) = \frac{1}{2} C_0 \left[\text{erf} \left(\frac{h-z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \text{erf} \left(\frac{h+z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (2)$$

(2)式中的坐标零点定义为 $2h$ 区域的中心.

对无限大的双量子阱结构,如图 1(a)所示,两边的 AlGaAs 垒层是无限宽,两个阱中间的 AlGaAs 垒层其宽度和阱宽相等,所以这种结构可以看成是上述两种情况的结合. 因此,图 1(a)结构中经热退火引起量子阱诱导无序后,铝原子的浓度可以表示为

$$C(z, t) = \frac{1}{2} C_0 \left[2 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{3w-z}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{2w-z}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{z-w}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \quad (3)$$

(1)–(3)式中 D , t , w 和 z 分别为扩散系数、扩散时间、阱宽和位置坐标。

实际的应用常为激光器结构, 这时双量子阱两边的 AlGaAs 垒宽虽不是无限大, 但在快速热退火过程中可以近似看成远大于量子阱的宽度. 因此, 可以按图 1(a) 半无限大双量子阱结构进行处理, (3) 式也表示实际双量子阱结构经空位诱导无序后铝原子的扩散分布情况。

2.2 量子阱中的能级

量子阱中的能级可以通过解任意分布势函数 $V(x)$ 的一维薛定谔方程得到, 定态薛定谔方程表示为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m^*(z)} \frac{d}{dz} + V(z) \right] \varphi(z) = E\varphi(z). \quad (4)$$

对任意分布的势函数 $V(x)$, 方程 (4) 没有解析解, 只有数值解. 因此, 需要将方程 (4) 变成差分形式, 并且结合波函数的连续性条件进行数值计算. 下面给出波函数的连续性条件, 将势函数的分布区域等间距分割成 m 份, 在第 j 点的连续性条件表示为

$$\varphi_j(z_j) = \varphi_{j+1}(z_j), \quad (5)$$

$$\frac{1}{m_j^*} \frac{d}{dz} [\varphi_j(z_j)] = \frac{1}{m_{j+1}^*} \frac{d}{dz} [\varphi_{j+1}(z_j)]. \quad (6)$$

2.3 扩散系数 D 与激活能 E_a 的关系

$D(T)$ 与 E_a 的关系为

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (7)$$

式中 D_0 和 T 分别为扩散系数常数和温度, k_B 为玻耳兹曼常数. 对 (7) 式两边取对数, $\ln D = \ln D_0 - E_a/k_B T$, 设 $u = \ln D$, $v = 1/k_B T$, $a = E_a$, $b = \ln D_0$, 则 (7) 式变为直线方程 $u = b - av$, 从直线的斜率 a 可以获得激活能 E_a 的值。

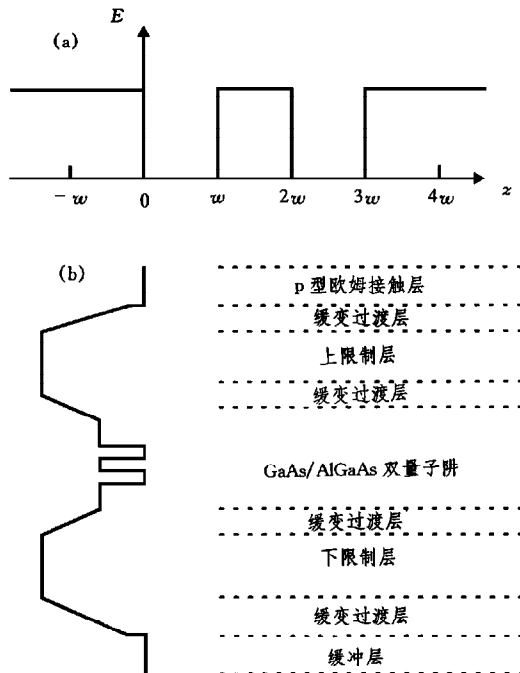


图 1 双量子阱结构示意图 (a) 无限大势垒 GaAs/AlGaAs 双量子阱结构; (b) 双量子阱激光器结构

3 实验及结果

利用分子束外延技术生长了 GaAs/AlGaAs 双量子阱激光器结构,如图 1(b)所示.具体生长条件及结构是在(100)面偏<111> A 方向 2°的 n⁺-GaAs 衬底(掺 Si:2×10¹⁸ cm⁻³)上,依次生长下列各层:(1)3000 nm 的 n⁺-GaAs 缓冲层(掺 Si:2×10¹⁸ cm⁻³);(2)2000 nm 的 n-Al_xGa_{1-x}As 缓变过渡层(掺 Si:1×10¹⁸ cm⁻³), *x* 值从 0.1 上升到 0.5;(3)15000 nm 的 n-Al_{0.5}Ga_{0.5}As 下限制层(掺 Si:1×10¹⁸ cm⁻³);(4)1500 nm 的不故意掺杂的 i-Al_xGa_{1-x}As 下波导层, *x* 值从 0.5 下降到 0.22;(5)不故意掺杂的双量子阱有源区,两边的垒宽为 15 nm Al_{0.22}Ga_{0.78}As,两阱中间的垒宽为 10 nm Al_{0.22}Ga_{0.78}As,量子阱为 10 nm GaAs;(6)1500 nm 不故意掺杂的 Al_xGa_{1-x}As 上波导层, *x* 值从 0.22 上升到 0.5;(7)15000 nm 的 p-Al_{0.5}Ga_{0.5}As 上限制层(掺 Be:1×10¹⁸ cm⁻³);(8)1500 nm 的 p-Al_xGa_{1-x}As 缓变过渡层, *x* 值从 0.5 下降到 0.1;(9)1000 nm 的 p⁺-GaAs(掺 Be:1×10¹⁹ cm⁻³)和 20 nm 的 p⁺⁺-GaAs(掺 Be:5×10¹⁹ cm⁻³)欧姆接触层.这是一种典型的激光器结构,实验中采用这一结构而不采用超晶格结构的目的是为了应用在实际光电子器件中.

材料生长完成后,用等离子增强化学汽相淀积的方法在样品表面淀积一层厚度为 200 nm 的 SiO₂.样品被分成几块,在不同温度下进行快速热退火.退火炉加热方式为卤钨灯光热法,升温速率 250 ℃/s.样品退火时通氩气作为保护气体,流速为 6 L/min.

退火之后,所有的样品都被去掉表面的 SiO₂,并且腐蚀掉 GaAs 盖层和部分 AlGaAs 层,在 10 K 下进行光荧光测量.首先对没有退火的样品进行测量,以获得材料生长之后的量子阱 *n*=1 子能级间跃迁光荧光峰值波长,然后分别测量不同退火条件下的样品.将退火样品的测量结果和未退火样品的测量结果进行比较,获得了退火样品相对未退火样品的量子阱 *n*=1 子能级间跃迁光荧光峰值波长的移动,将波长移动值转换成能量移动值,表示为 Δ*E*₁,其结果列于表 1 中.从表 1 可以看出,退火后样品的光荧光峰值波长发生蓝移,随着温度的提高光荧光峰值波长的蓝移量增加.

表 1 实验样品的退火条件和测量结果

退火条件	850℃, 30s	880℃, 30s	900℃, 30s	930℃, 30s	950℃, 30s
Δ <i>E</i> ₁ /meV	0.959	3.515	6.713	12.600	19.180
<i>D</i> /cm ² ·s ⁻¹	8×10 ⁻¹⁸	4.7×10 ⁻¹⁷	1.8×10 ⁻¹⁶	5.0×10 ⁻¹⁶	6.6×10 ⁻¹⁶

4 实验结果的分析及讨论

对覆盖 SiO₂ 薄膜的 GaAs/AlGaAs 量子阱结构样品在高温下进行快速热退火,结果造成量子阱无序,进而引起量子阱 *n*=1 子能级光荧光峰值波长发生蓝移.文献[9]对这种现象进行了研究,并认为这种现象是由于在退火过程中样品表面的镓原子向外扩散到 SiO₂ 薄膜中,使样品表面产生镓空位引起的.产生的镓空位向里扩散至 GaAs/AlGaAs 量

子阱的阱、垒界面,从而诱导 AlGaAs 中的铝原子向 GaAs 阱中扩散,改变了量子阱的组分,引起量子阱形状的变化,使光荧光波长发生蓝移.不同的工艺条件和器件结构所导致的量子阱无序程度不同,我们针对现有的工艺条件和量子阱激光器结构进行了研究,获得了该条件下的物理参数.下面我们采用本文的理论模型对实验结果进行定量分析.计算中所采用的参数如下:电子的有效质量为 $0.667 + 0.835x$,空穴的有效质量为 $0.34 + 0.412x$, AlGaAs 的带隙为 $1.424 + 1.247x$,导带与价带的不连续性之比为 $0.6:0.4$,带隙与温度的依赖关系为 $1.519 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 (204 + T)^{-1}$,其中 x 为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的铝原子与镓原子的组比分, T 代表量子阱材料的温度.

利用数值计算可以算得任意形状分布的量子阱中的能级位置.由(2)式可以得到已知扩散系数和扩散时间的铝原子的组分浓度分布,从而可确定量子阱的形状,即导带底或价带顶的能量分布.因此,可以计算出该条件下的量子阱中 $n=1$ 子能级的位置.反过来,知道了量子阱中子能级的位置,通过拟合又可以计算铝原子的扩散系数 D .依照这一想法,我们可以用光荧光技术测量样品退火前后的量子阱第一子能级的位置和移动量,计算出给定退火温度下铝原子的扩散系数.下面以 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 30 s 的退火条件为例进行具体分析.从表 1 可以看出,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 30 s 的退火条件下,测得的 10 K 下的量子阱 $n=1$ 电子和空穴子能级差移动为 19.180 eV .我们给定扩散系数的实验值,通过反复叠代,可以获得符合退火前后样品量子阱 $n=1$ 子能级间跃迁光荧光峰值移动的量子阱形状的变化和子能级的位置,以及铝原子的扩散系数.在 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 30 s 的退火条件下获得的铝原子的扩散系数为 $6.6 \times 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$.

图 2 表示退火前后 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱导带底的能量分布和导带电子的子能级位置,图 3 表示退火前后价带顶的能量分布和价带空穴的子能级位置.从图 2 和图 3 可以看出,退火后造成光荧光峰值位置的变化是由于量子阱无序过程中铝原子扩散引起的量子阱形状的变化所致.退火后量子阱形状的变化有两个方面,一方面是量子阱的等效宽度变窄;另一方面是带边位置提高.这两个因素都使得量子阱中的能级位置提高.

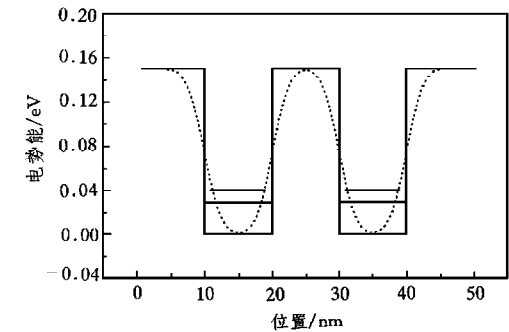


图 2 退火前后量子阱导带底的形状和电子 $n=1$ 能级位置 ——为退火前,……为退火后

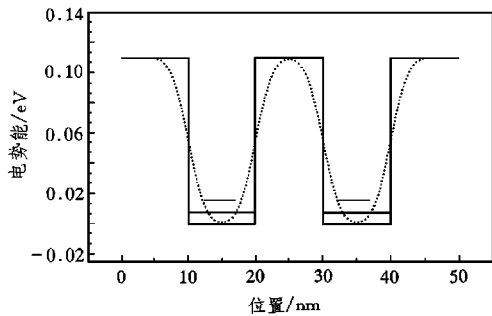


图 3 退火前后量子阱价带顶的形状和空穴 $n=1$ 能级位置 ——为退火前,……为退火后

为了获得铝原子的激活能,从第二部分知道需要从实验中得到不同温度下的扩散系数数值.因此,我们计算了不同退火温度下的量子阱能级的变化,所得数值列于表 1 中,并画

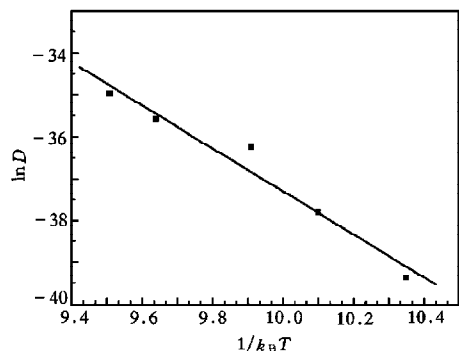


图 4 扩散系数与温度的关系

出了扩散系数的自然对数与 $k_B T$ 乘积的倒数的关系曲线, 该曲线为一直线, 如图 4 所示. 从直线的斜率我们确定了铝原子的激活能 E_a , 其值为 5.0 eV . 这与文献[11—13]中已证明的激活能的值落在 $2.7\text{—}6.0 \text{ eV}$ 之间是相符的, 说明我们获得的铝原子激活能是合理的. 激活能的值对不同材料的样品及样品表面的不同覆盖物是不同的, 它与生长方法、材料质量和材料的类型有关, 还与样品表面覆盖物的类型和工艺有关, 这方面的研究将另文报道.

5 结 论

利用快速退火, 对覆盖 SiO_2 的 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱激光器结构样品进行了空位诱导量子阱无序研究. 用光荧光方法测量了退火前后样品的光荧光峰值位置, 并通过理论计算和实验结果进行拟合, 获得了退火过程中 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱中铝原子的扩散系数, 利用不同温度下的扩散系数与温度的关系获得了铝原子的激活能. 证明光荧光技术用于分析和决定热退火 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱无序过程是一种有效的方法. 这在半导体量子阱激光器的单片集成、窗口量子阱激光器等的设计与应用方面有着重要的指导意义.

- [1] R. M. de la Rue, J. H. Marsh, Proc. Integrated Optics and Optoelectronics (SPIE, Los Angeles, CA, 1993), p.259.
- [2] M. Aoki, M. Suzuki, M. Takahashi *et al.*, *Electron. Lett.*, **28**(1992),157.
- [3] M. Aoki, H. Sano, M. Suzuki *et al.*, *Electron. Lett.*, **27**(1991),2138.
- [4] W. D. Ladig, N. Holonyaka, M. D. Camras *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981),776.
- [5] M. O'Neil, A. C. Bryce, J. H. Marsh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989),1373.
- [6] J. Wernner, T. P. Lee, E. Kapon, E. Colas *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),810.
- [7] M. Katayama, Y. Tokuda, Y. Inoue *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991),3541.
- [8] M. Katayama, Y. Tokuda, N. Ando *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989),2559.
- [9] H. Ribot, K. W. Lee, R. J. Simes *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989),672.
- [10] M. Kazuhara, T. Nozaki, T. Kamejima, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989),672.
- [11] T. E. Schlesinger, T. Kuech, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986),519.
- [12] J.D.Rashton, S.O'Brien, G.W.Wicks *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988),1511.
- [13] K. B. Kahen, D. L. Perterson, G. Rajeswaran *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989),651.

DIFFUSION OF ALUMINUM IN DOUBLE QUANTUM WELL STRUCTURE UPON RAPID THERMAL ANNEALING

XU ZUN-TU¹⁾²⁾ XU JUN-YING²⁾ YANG GUO-WEN²⁾ ZHANG JING-MING²⁾ YIN TAO¹⁾

ZHAO HONG-DONG¹⁾ LIAN PENG¹⁾ CHEN LIANG-HUI²⁾ SHEN GUANG-DI¹⁾

1)(*Department of Electronic Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022*)

2)(*National Engineering Research Center for Optoelectronics Devices, Institute of Semiconductors,
Academia Sinica, Beijing 100083*)

(Received 24 October 1997; revised manuscript received 16 December 1997)

ABSTRACT

We have investigated theoretically and experimentally the impurity-free vacancy induced disordering for GaAs/AlGaAs double quantum well laser structure grown by MBE with capped SiO₂ by rapid thermal annealing. The position of the photoluminescence peaks, due to the $n=1$ electron to heavy-hole transition, was measured before and after annealing the samples. As a result, the samples annealed rapidly show blue shift in the position of photoluminescence peaks and the magnitude of shift increases with increasing temperature. We analyzed theoretically the Al-Ga interdiffusion process in GaAs/AlGaAs quantum well structure and the experimental energy shifts were compared with a theoretical model to obtain the diffusion coefficient of aluminum into the quantum well at different temperatures and the activation energy of aluminum diffusion process. The aluminum diffusion coefficient in the sample annealed at 950 °C for 30 s is $6.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. The activation energy found is 5.0 eV.

PACC: 6114F; 4282; 7855; 7360F