

干法刻蚀对 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱 发光特性的影响*

曹 萌^{1,2} 吴惠桢^{1,†} 劳燕锋^{1,2} 刘 成^{1,2} 谢正生^{1,2} 曹春芳^{1,2}

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用气态源分子束外延(GSMBE)生长了具有不同阱宽的 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱, 并对干法刻蚀前、干法刻蚀及湿法腐蚀不同厚度覆盖层后的多量子阱光致发光(PL)谱进行了表征. 测量发现干法刻蚀量子阱覆盖层一定厚度后量子阱光致发光强度得到了明显的增强. 这与干法刻蚀后量子阱覆盖层表面粗糙度变化及量子阱内部微结构变化有关.

关键词: 干法刻蚀; 应变量子阱; 光致发光谱; 损伤

PACC: 6170; 4255B; 7855E

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0467-04

1 引言

随着晶体生长技术的提高, 现已能生长出被弹性形变包容的较大晶格失配异质结构, 应变 InAsP/InGaAsP 超晶格量子阱结构亦引起人们越来越浓厚的兴趣^[1~3]. InAsP/InGaAsP 应变量子阱材料既是研究应变物理及二维物理的一种典型材料, 也是生产发光二极管和激光器件的理想有源层材料^[4], 以 InAsP/InGaAsP 材料为有源层的近红外波段激光器在通信、交通、环境监测等方面有重要的应用, 因此人们将研究重点放在如何改善其发光特性. 目前比较常用的方法是通过对量子阱材料进行退火以消减生长过程中带来的一些缺陷, 提高量子阱材料质量, 从而增强其发光强度^[5]; 另外量子阱阱宽、In 材料组分以及衬底取向亦对应变量子阱的能带结构和基本光学性质产生影响^[6]. 但目前尚未涉及 InP 覆盖层厚度变化及量子阱结构受损伤情况下 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱的发光特性.

本文采用气态源分子束外延(GSMBE)技术生长了 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱结构, 并且分别采用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀技术与湿法腐蚀法对其进行了处理, 研究了两种情况下量子阱光致发光特性的变化.

2 实验

实验采用 GSMBE 在 InP(100)半绝缘衬底上生长了 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱结构. 如图 1 所示, 整个结构有 6 个不同厚度的 InAsP 压应变量子阱和一个厚的 InAsP 校准层. 首先在衬底上生长了 200nm 的 InP 缓冲层和 30nm 的 InAsP 校准层, 然后由衬底向上依次生长了 6 个 InAsP 量子阱, 其厚度依次为 9.6, 6.6, 5.0, 4.0, 3.2 和 2.4nm. 各量子阱之间的垒层为 InGaAsP, 厚度均为 30nm, 最后是 80nm 的 InP 帽层.

首先制备一个样品进行湿法腐蚀. 湿法腐蚀采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ 的混合溶液. 腐蚀前用光刻胶对样品一小部分进行保护, 腐蚀时间均为 120s, 腐蚀后将光刻胶清洗掉, 并用台阶仪测量得出覆盖层腐蚀深度依次为 44nm.

然后制备一个用于干法刻蚀的样品. 刻蚀前用化学气相沉积(PECVD)对量子阱表面镀 Si_3N_4 掩膜 420nm, 然后用 HF 酸溶液清除部分 Si_3N_4 掩膜, 并对清除部分用 ICP 进行刻蚀, 刻蚀气体为 Cl_2/Ar 混合气体, 其流量比为 1/2, ICP 功率为 200W, 自偏压为 130V, 刻蚀时间分别为 26, 35, 43 和 60s. 刻蚀完成后清除剩余 Si_3N_4 掩膜并用台阶仪测量刻蚀深度, 结果为 45nm. 一个未刻蚀作为参考. 最后一个

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(批准号: 2003CB314903)

† 通信作者. Email: hzwu@mail.sim.ac.cn

2006-11-30 收到

样品作 Ar 离子轰击, Cl_2/Ar 气体流量比为 0:6, 其他条件不变, 轰击深度为 50nm.

用傅里叶红外光谱仪测量所有样品室温下的 PL 谱, 采用 514.5nm 波长的 Ar 离子激光器作泵浦光源. 测量过程均采用 100mW 泵浦功率, 并且以图 1 中未刻蚀样品量子阱 PL 谱线强度为标准进行归一化. 因此以下图中 PL 谱曲线的相对强度是可以进行比较的.

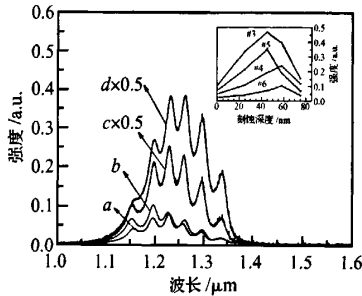


图 1 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱 PL 光谱 a: 未刻蚀; b: 湿法腐蚀 44nm; c: 干法刻蚀 45nm; d: Ar^+ 轰击 50nm 插图 为阱 3,4,5,6 PL 谱强度随干法刻蚀深度的变化.

Fig. 1 PL spectra of InAsP/InGaAsP SMQWs a: Unetched sample; b: Wet etched 44nm; c: Dry etched 45nm; d: Bombarded 50nm by Ar^+ In the inset is the PL intensity of well 3,4,5,6 changed with etching depth.

3 结果与讨论

图 1 中谱线 a 为未刻蚀多量子阱 PL 谱, 我们将其与湿法腐蚀 44nm, ICP 刻蚀 45nm 及 Ar^+ 轰击 50nm 后的样品 PL 谱强度进行了具体的比较, 可以看出, Ar^+ 离子轰击覆盖层 50nm 后多量子阱 PL 谱强度较未刻蚀样品增强了近 7 倍, 干法刻蚀覆盖层 45nm 后多量子阱的发光强度增强了近 5 倍, 湿法腐蚀 44nm 后多量子阱的发光强度只是比未刻蚀样品略有增强. 图 2 为低温下多量子阱刻蚀前后的 PL 谱强度变化. 刻蚀前后量子阱第一个阱层的发光强度比较接近. 这主要是因为低温下激子复合发光是量子阱发光的主要机制, 而且干法刻蚀后量子阱第一个阱层也受到一定程度刻蚀损伤. 但是低温下干法刻蚀后的多量子阱整体发光强度仍然比未刻蚀多量子阱发光强度增强很多.

我们知道湿法腐蚀只是改变了覆盖层的厚度, 对覆盖层及量子阱结构并没有影响, 但是 ICP 刻蚀过程中 Ar^+ 离子与覆盖层表面的物理碰撞及遂穿不仅减薄了覆盖层的厚度, 而且使多量子阱表面形貌以及多量子阱内部微结构产生了变化. 图 3 即为干法刻蚀前后多量子阱表面 AFM 图谱. 可以看到, 干

法刻蚀后多量子阱表面变粗糙(刻蚀前后量子阱表面均方根粗糙度分别为 0.385, 1.839nm).

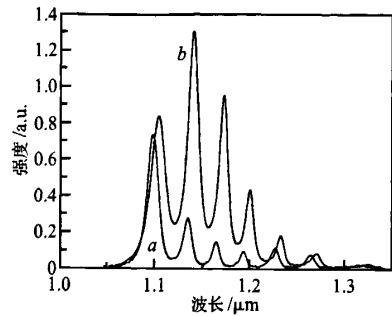


图 2 低温 100K 时, 干法刻蚀前后 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱发光强度 a: 未刻蚀; b: 干法刻蚀 45nm

Fig. 2 PL intensity of InAsP/InGaAsP SMQWs before and after dry etching at 100K a: As-grown sample; b: Dry etched 45nm

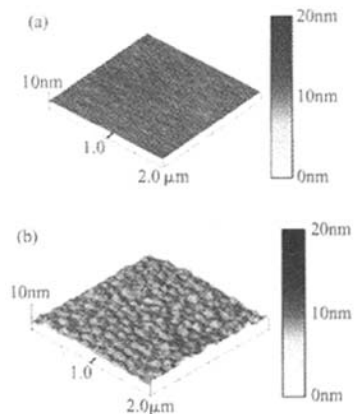


图 3 干法刻蚀前后多量子阱表面 AFM 图 (a) 干法刻蚀前; (b) 干法刻蚀 45nm 后

Fig. 3 AFM picture of InAsP/InGaAsP SMQWs (a) Before dry etching; (b) After dry etched 45nm

量子阱内部辐射复合发光在粗糙表面发生多重散射, 出射角度被随机化, 出射角小于布儒斯特角的出射光增多, 出射光的逃逸几率增大, 发光强度得到增强. 由 Yablonoish 的理论模型^[7], 对于覆盖层为 InP 的 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱, 覆盖层表面变粗糙后发光强度可提高 1.6 倍. 这与实际量子阱增强倍数相差很多, 因此肯定有其他因素导致了量子阱发光强度的增强. ICP 刻蚀过程中, Ar^+ 离子与覆盖层表面的物理碰撞及遂穿使多量子阱内部微结构产生了变化, 这些微结构的变化可能导致了多量子阱发光强度的增强.

干法刻蚀过程中, 我们采用的是氟气和氩气的

混合气体.但 Cl_2 在刻蚀中起腐蚀和清除样品表面残留物的作用,而且刻蚀前后的含量不会有变化,因此不会影响量子阱的发光.氢有可能在刻蚀过程中钝化半导体内部包括浅掺杂物、深能级及界面悬挂键等在内的很多活动中心的电学性质,降低非辐射复合中心的浓度,从而提高载流子寿命和量子阱发光效率,但条件是氢的浓度必须达到 10^{15} ions/ cm^2 [8],而由多量子阱生长条件及过程可知,氢的含量远没达到 10^{15} ions/ cm^2 ,因此氢也不会对多量子阱 PL 谱强度的增强有贡献.而干法刻蚀后量子阱结构内部 Ar^+ 含量很多,而且遂穿至量子阱结构内部很深的地方.如图 4 中利用 SIMS 分析干法刻蚀后量子阱结构内部 Ar^+ 含量变化所示.

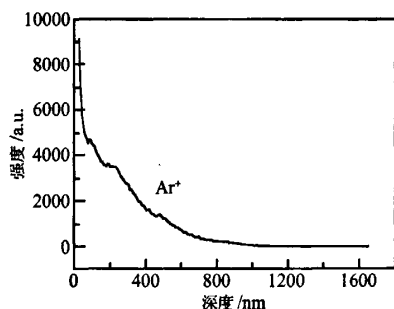


图 4 SIMS 分析干法刻蚀 45nm 后多量子阱中 Ar^+ 含量在量子阱结构内部的变化

Fig. 4 Content of Ar^+ change inside the quantum well structure after dry etched 45nm analyzed by SIMS

当刻蚀覆盖层深度较小时,Ar 离子对量子阱结构的物理损伤不是很严重.而量子阱阱层和垒层之间,由于晶格失配而存在一定密度的点缺陷和位错,Ar 离子的隧穿作用可使 As 或 P 原子产生位移,从而消除部分点缺陷和位错,导致量子阱发光强度增强[9].另外,原子位移产生的空位也可能成为发光中心或电子陷阱,可以俘获导带电子或价带空穴,当泵浦光照射多量子阱材料时,俘获的电子或空穴可以被释放出来,并产生复合发光[10].但是随着刻蚀深度的增大,Ar 离子与量子阱材料产生的强烈物理碰撞,不仅在量子阱覆盖表面而且在接近覆盖层的阱层内部,均产生很多严重的物理缺陷,这些物理缺陷会降低阱层的发光效率,量子阱的整体发光强度亦会随之变弱,如图 1 插图所示.

图 5 中,多量子阱经 300℃ 退火 10min 后,强度下降很多.干法刻蚀在量子阱覆盖层内部产生的点缺陷在退火过程中会发生凝聚,同时向量子阱结构内部扩散,其中一些从覆盖层和垒层扩散至阱层,从而导致量子阱发光强度的下降.缺陷扩散程度随着退火温度的提高而增大,因此量子阱发光强度也会

随着退火温度的提高而减弱,如图 5 插图所示.可见刻蚀过程中产生的缺陷对量子阱发光有重要的影响.

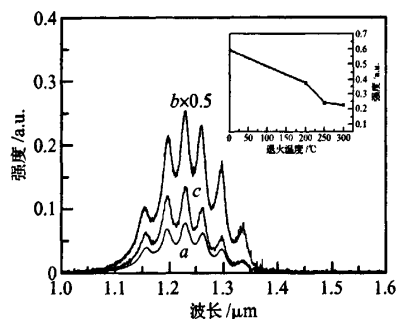


图 5 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱 PL 光谱 a: 未刻蚀; b: 干法刻蚀 45nm; c: 干法刻蚀 45nm 后的样品在 300℃ 退火 10min.

Fig. 5 PL spectra of InAsP/InGaAsP SMQWs a: Unetched sample; b: Dry etched 45nm; c: Annealing 10min at 300℃ of the dry etched 45nm sample

4 结论

本文用 GSMBE 生长了 InAsP/InGaAsP 应变多量子阱,并对刻蚀前、干法刻蚀及湿法腐蚀不同厚度覆盖层 PL 谱进行了测量,分析并比较了不同情况下 PL 谱的特点.测量发现,干法刻蚀量子阱覆盖层一定厚度后量子阱光致发光(PL)强度得到了明显的增强.干法刻蚀后量子阱覆盖层表面粗糙度变大,出射光在粗糙的量子阱表面发生多重散射,从而使出射光强度增强,另外 Ar^+ 的遂穿作用也消除了量子阱结构内部的一些本征缺陷,从而使量子阱发光强度增强.研究结果对我们了解多量子阱的发光特性及以后的器件设计很有帮助.

参考文献

- [1] Ren Zaiyuan, Hao Zhibiao, He Wei, et al. Solid source molecular beam epitaxy growth of InAsP using As_2 and As_4 modes. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23 (1); 57 (in Chinese)[任在元,郝智彪,何为,等.采用 As_2 和 As_4 模式的新型全固源 InAsP 分子束外延生长.半导体学报, 2002, 23 (1); 57]
- [2] Wang Yongchen, Zhang Xiaodan, Zhao Jie, et al. Evident influence on band gap of InGaAsP/InP multiple quantum well structure by capped layer with phosphorous composition. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23 (3); 276 (in Chinese)[王永晨,张晓丹,赵杰,等.含磷组分薄膜对 InGaAsP/InP 多量子阱无序处理的影响.半导体学报, 2002, 23 (3); 276]
- [3] Hou H Q, Tu C W. Optical property of InAsP/InP strained quantum wells grown on InP (111)B and (100) substrates. J

- Appl Phys, 1994, 75(9):4673
- [4] Lei Pohsun, Wu Mingyuan, Wu Mengchi, et al. 1.3 μm InAsP multi-quantum well laser diodes with the n-type modulation-doped InAsP/InP/InGaP active region. J Vac Sci Technol B, 2002, 20(3):1013
- [5] Yu L S, Song J D, Lee Y T, et al. Effects of rapid thermal annealing on the optical properties of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ multiple quantum wells with InGaAs and dielectric capping layers. J Appl Phys, 2002, 91(4):2080
- [6] Bai J, Wang T, Sakai S. Influence of the quantum-well thickness on the radiative recombination of InGaP/GaN quantum well structures. J Appl Phys, 2000, 88(8):4729
- [7] Yablonovitch E. Statistical ray optics. J Opt Soc Am, 1982, 72(7):899
- [8] Chang Y L, Tan I H, Reaves C, et al. Passivation of InGaAs/InP surface quantum wells by ion-gun hydrogenation. Appl Phys Lett, 1994, 64(20):2658
- [9] Djie H S, Mei T, Arokiaaraj J. Photoluminescence enhancement by inductively coupled argon plasma exposure for quantum-well intermixing. Appl Phys Lett, 2003, 83(1):60
- [10] Xu Xurong, Su Mianzeng. Luminescence and luminous material. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:98 (in Chinese) [徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2004:98]

Influence of Etching on the Luminescence Characteristic of Strained InAsP/InGaAsP Multiple Quantum Wells*

Cao Meng^{1,2}, Wu Huizhen^{1,†}, Lao Yanfeng^{1,2}, Liu Cheng^{1,2},
Xie Zhengsheng^{1,2}, and Cao Chunfang^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: To investigate the influence of dry etching on the luminescence characteristic of strained multiple quantum wells, InAsP/InGaAsP multiple quantum wells are grown using gas source molecular epitaxy (GSMBE). It was found that after dry etching a certain depth of the cap layer of the multiple quantum well structure, the PL intensity of the quantum well is enhanced greatly. It was caused by rough surface and microstructure change after dry etching.

Key words: etching; strained multiple quantum wells; PL spectra; damage

PACC: 6170; 4255B; 7855E

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0467-04

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2003CB314903)

† Corresponding author. Email: hzwu@mail.sim.ac.cn

Received 30 November 2006