

# 阳极氧化对 GaAs/AlGaAs 量子线荧光的影响

陈效双 万明芳 刘兴权 窦红飞 陆 卫 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室 上海 200083)

S. Yuan, G. Li and C. Jagadish

*Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physical Science and Engineering,  
Institute of Advanced Studies, The Australian National University, Canberra ACT 0200, Australia*

**摘要** 本文报道脉冲阳极氧化对低压金属有机化学气相沉积自组织生长的 GaAs/AlGaAs 量子线荧光的影响。通过比较阳极氧化和无阳极氧化且均快速退火样品的荧光谱获得互扩散减少直接生长样品存在的缺陷和无序等,从而减小量子线非辐射复合;另一方面,无序等涨落的消除减小槽边量子阱对光生载流子的局域化,导致大量的光生载流子从槽边量子阱输运到量子线中产生相对于无阳极氧化非常增强的荧光信号。考虑量子线横向宽度的变化作为微扰,采用简单模型理论上计算给出与实验完全一致的结果。

**PACC:** 7320, 7855

随着纳米制备技术的发展和半导体应用的进一步需要,半导体量子线的制备、研究及应用受到日益广泛的关注。由于一维载流子局域化,散射减小,导致迁移率的提高将有益于半导体光电子器件的应用<sup>[1]</sup>。例如:Weisbuch 等已经表明与量子阱激光器比较量子线激光器有低的阈值电流和高的差分增益等<sup>[2]</sup>。在众多一维量子线制备技术中,在刻蚀的衬底上自组织制备量子线机制最引人注目<sup>[3~5]</sup>。这种技术利用 AlGaAs 与 GaAs 层在刻蚀 GaAs 衬底的 V 形槽底部自组织制备量子线。由于 Ga 吸附原子的迁移率比 Al 吸附原子的迁移率大,在 (100) 面 GaAs 选择生长在 V 形槽的底部,形成月牙形的量子线结构。这种量子线展示高的光学量子效率和大的子带间隙 ( $> kT, T = 300\text{K}$ )<sup>[6]</sup>。互扩散技术对改进材料与器件的性能也是非常重要的。例如:不用腐蚀与再外延生长,互扩散技术已经用于制备具有不同波长的激光器<sup>[7]</sup>。选择性互扩散也已经用于制备光波导器件<sup>[8]</sup>。最近 Yuan<sup>[9]</sup> 等人提出一种新的互扩散技术研究 GaAs/AlGaAs 量子阱的光学性质,通过脉冲阳极氧化样品,接着快速退火来实现自由杂质互扩散。研究表明用脉冲阳极氧化的氧化物作为点缺陷的扩散源,退火后互扩散明显增强,量子阱的荧光强度明显增加。

陈效双 男, 1963 年出生, 博士, 当前从事半导体物理与半导体器件物理专业  
万明芳 男, 1968 年出生, 博士生, 当前从事半导体物理与半导体器件物理专业  
1997-06-02 收到, 1997-08-02 定稿

本文报道在刻蚀的 GaAs 衬底, 通过低压金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 自组织生长制备 GaAs/AlGaAs 量子线。采用脉冲阳极氧化的氧化物作为点缺陷的扩散源, 接着快速退火, 通过比较荧光峰的分布和强度变化, 可以看出阳极氧化导致原子间的互扩散增加, 在直接生长的样品中存在的各种无序和缺陷等非辐射复合中心减弱, 表现为量子线的荧光明显增大, 并且峰宽无太大变化, 表明大量光生载流子由边上量子阱区域输运到量子线区域。

采用光刻方法, 首先在  $P^+$ -GaAs 衬底上刻制 50 个宽  $2\mu\text{m}$  间距  $2\mu\text{m}$  的条纹, 条纹刻制完成后, 在  $0^\circ$  条件下, 利用化学腐蚀 (腐蚀液配制体积比为  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1 : 1$ ) 对 GaAs 衬底进行腐蚀, 可获得深度约为  $2.5\mu\text{m}$  的锯齿形槽。在刻蚀的  $P^+$ -GaAs 衬底上通过低压 MOCVD 自组织外延生成量子线样品, 开始外延约 100nm 的 GaAs 缓冲层, 接着约  $1\mu\text{m}$  Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As 下垒层, 然后 GaAs 层, 再外延 100nm Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As 上垒层, 最后生长约 150nm GaAs 覆盖层。在 V 形槽的底部, 基于自组织生长原理形成 GaAs 量子线结构。所有外延层的厚度通过同时在平面 GaAs 衬底上外延层的厚度比较来确定, 仅仅存在较小的误差, 样品不作人为掺杂。由于自组织生长制备的量子线结构利用了不同平面方向生长的速度差别, 势必会产生许多缺陷和无序等, 自然会对光学性质产生一定的影响。为了消除缺陷和无序等非辐射复合中心对量子线结构荧光的影响, 我们利用互扩散技术改善材料性能。首先用脉冲阳极氧化技术让 GaAs 覆盖层氧化, 开始将样品的一半覆盖热胶保护层, 然后浸泡样品于乙二醇-水-酸溶液中, 同时对样品施加电流脉冲 ( $40\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流强度, 1ms 脉冲宽度, 8.3% 的工作循环) 进行阳极氧化。覆盖热胶的部分不会被氧化, 相反没有覆盖热胶的部分被氧化。目的是每块样品一半被氧化另一半未被氧化, 保证互扩散处理后, 获得可靠的氧化与未氧化样品的光致发光谱的比较。当脉冲打开时, 氧化开始, 当脉冲关闭后, 利用电解液慢慢腐蚀掉阳极氧化物, 最终留下约 60nm 厚的氧化层。氧化后样品分成两块, 采用类似于保护层技术, 在 GaAs 衬底上外延厚度为 2~ $4\mu\text{m}$  的厚的非掺杂的保护层来支撑衬底, 目的为避免任何污染的影响。然后将样品放入 Ar 气腔中在  $850^\circ\text{C}$  条件下快速退火 30s。断面透射电子显微镜 (Cross-section transmission electron microscopy) 研究显示在 V 形槽的底部量子线结构为月牙形。月牙形的结构中位于横向阱和垒材料间弯曲的宽阱部分显现为一维特征。按通常采用的方法, 确定这个具有弯曲部分为量子线结构<sup>[10]</sup>, 其中月牙形的垒中点间垂直距离为  $L_w$  和垒间的横向距离为  $L_z$ , 详情参见图 1 (见图版 D)。

实验测量的光致发光谱是在 SPEX 1400 谱仪上进行的, 激光光源为 Ar 离子激光器, 所用波长为 514.5nm, 所用探测器为硅光二极管, 测量中 Ar 离子激光聚焦在量子线区域, 其中光束直径约为  $200\mu\text{m}$ 。用循环致冷机保持样品在 10K 左右, 分别测量了阳极氧化后快速退火样品和无阳极氧化快速退火样品的光致发光谱, 图 2 中 (见图版 D) 给出两种样品的光致发光谱。从图 2 看到无阳极氧化的样品, 相对其它的荧光峰, 量子线的荧光强度非常弱。通过用显微光谱方法, 改变光斑大小直接激发量子线区域, 相对槽边量子阱的荧光, 量子线的荧光几乎不增加, 强度仅仅达到槽边量子阱的 1/100 倍。因为直接生长的样品存在大量的非辐射复合中心, 众所周知, 低维结构界面原子所占的比例要较体材料大为增加, 自然地量子线的界面原子所占的比例要大得多, 各种缺陷和无序对非辐射复合中心的贡献也会更明显, 表现为大量非辐射复合中心淬灭了量子线的荧光, 使量子线的荧光相对槽边量子阱来说非常弱。另一方面由于各种无序的存在, 产生不均匀势分布, 导致载流子的局域化, 使得槽边量子阱的大量载流子不能输运到量子线区域。在阳极氧化样品量子线的荧光峰和槽边量子阱的

荧光峰都存在蓝移,但是最显著的是阳极氧化后量子线的荧光强度明显增加。相对槽边量子阱,量子线的荧光约为槽边量子阱荧光峰的100倍。由于阳极氧化接着快速退火诱导的互扩散大大消除了样品制备过程中的缺陷和无序等非辐射复合中心;另一方面由于减小无序和缺陷使得各种散射机制减弱,更大程度上减小槽边量子阱对光生载流子局域化,保证量子阱中的大量载流子在复合之前运输到量子线中。另外由于互扩散,横向局域加强,也有利于载流子局域到量子线中,最终导致荧光强度明显增加。对于槽边量子阱和量子线的荧光峰均存在蓝移这一问题,我们认为这是由于互扩散导致垒中Al原子和阱中的Ga原子相互渗透,使得原来近似于方形的势阱变得光滑,能级上移。实验观察到的荧光峰的蓝移类似于量子阱中的互扩散导致的荧光峰的蓝移<sup>[9]</sup>。基于断面透射电子显微镜图象,因为在V形槽底部的量子线月牙厚度逐渐变细使得载流子的横向局域能逐渐增加,即横向的变化导致二维势阱局域电子和空穴到一维量子线。因为量子线逐渐变细导致有效带隙变化比垂直方向来自Al组分差别的变化更光滑,因此,用微扰方法计算量子线的电子能级结构是可能的。图3(见图版D)显示GaAs月牙形量子线的厚度作为横向位置的函数,对月牙形量子线最低位置的能级,相应的横向变化局域能可通过有效质量近似下的有限阱模型获得。横向势分布通常用下列形式近似<sup>[11]</sup>:

$$U(z) = E_{cl}(0) + \Delta E_{cl} \tanh^2(z/2L_z) \quad (1)$$

其中  $E_{cl}(0)$  是在月牙形的中心垂直方向带隙变化的局域能;  $\Delta E_{cl} = E_{cl}(\infty) - E_{cl}(0)$ ,  $E_{cl}(\infty)$  是远离中心的有效导带边和  $L_z$  是势阱的宽度。相对于体材料的带边,方程(1)给出的能级如下<sup>[12]</sup>:

$$E_{cl,m} = E_{cl}(0) + \Delta E_{cl} - (\hbar^2/2m^*L_z^2) \left[ - (1 + 2m) + [1 + (2m^*L_z^2\Delta E_{cl}/\hbar^2)]^{1/2} \right]^2 \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

其中  $m^*$  是电子有效质量。方程(2)表明量子线横向逐渐变细产生的微扰导致  $E_{cl}(0)$  分裂为一系列横向能级。本文样品的量子线月牙的垂直厚度是7nm,横向势阱宽度是67nm,横向导带势是101meV和价带为68meV。计算获得第一电子带到第一重空穴态的跃迁能量为1.61eV(772nm),然而槽边量子线的宽度约为2.3nm,计算到获得荧光能量位置为1.71eV。通过比较在同样退火时间下阳极氧化和无阳极氧化样品的荧光强度可见阳极氧化样品显示非常弱的槽边量子阱荧光和非常强的量子线荧光。这一结果类似于另外多量子阱荧光研究阳极氧化诱导扩散导致光生载流子从更窄的量子阱转移到临近的宽量子阱的结果<sup>[9]</sup>。因为阳极氧化诱导扩散增加原子间的互扩散,消除大量的非辐射复合中心,减小槽边量子阱的局域效应,使得大量光生载流子在复合前能容易运输到量子线区域。因此我们有理由相信阳极氧化诱导的互扩散从垒进入槽边量子阱和量子线导致量子线荧光强度增加是合理的,同时阳极氧化诱导的互扩散也反映在量子线本身荧光峰的移动。

综上所述,利用阳极氧化诱导扩散技术研究低压金属有机化学气相沉积(MOCVD)自组织生长制备GaAs/AlGaAs量子线的互扩散机制。通过分析荧光峰的分布和强度变化,可以看出在槽边的量子阱,局域减弱,更多的载流子扩散到量子线,表现为荧光强度的大大增加。另外,阳极氧化诱导的扩散也反映在量子线本身的荧光峰的蓝移。

## 参 考 文 献

[1] H. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 1980, 19: L735~L737; H. Sasaki, J. Vac. Sci. Technol., 1981, 19: 148~

151.

- [ 2 ] C. Weisbuch and J. Nagle, *Science and Engineering of One-Zero-dimensional Semiconductors, Series B*, **124**: 309 ~ 313, Nato ASI
- [ 3 ] E. Kapon, M. C. Tamargo and D. M. Hwang, *Appl Phys Lett*, 1987, **50**: 347~ 349.
- [ 4 ] E. Kapon, *Optoelectronic, Devices Technol*, 1993, **8**: 429~ 432
- [ 5 ] W. R. Tribe, M. J. Steer, D. J. Mowbray *et al*, *Appl Phys Lett*, 1997, **70**: 993~ 995
- [ 6 ] A. Gustatsson, F. Reinhardt, G. Biasiol *et al*, *Appl Phys Lett*, 1995, **67**: 3673~ 3675
- [ 7 ] B. S. Ooi, S. G. Ayling, A. C. Bryce *et al*, *IEEE Photonics Technol Lett*, 1995, **7**: 944~ 946
- [ 8 ] J. Werner, T. P. Lee, E. Kapon *et al*, *Appl Phys Lett*, 1990, **57**: 810~ 812
- [ 9 ] S. Yuan, Y. Kim, C. Jagadish *et al*, *Appl Phys Lett*, 1996, **70**: 1269~ 1271.
- [ 10 ] H. Weman, M. Potemski, M. E. Lazzouni *et al*, *Phys Rev. B*, 1996, **53**: 6959~ 6962
- [ 11 ] E. Kapon, D. W. Hwang and R. Bhat, *Phys Rev. Lett*, 1989, **63**: 430~ 433
- [ 12 ] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1977), 3rd ed, p. 73~ 74

## Effect of Anodization on Photoluminescence of GaAs/AlGaAs Quantum Wires

Chen Xiaoshuang, Wan Mingfang, Liu Xingquan,  
Dou Hongfei, Lu Wei and Shen Xuechu

*(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
The Chinese Academy of Science, Shanghai 200083)*

S. Yuan, G. Li and C. Jagadish

*(Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physical Science and Engineering,  
Institute of Advanced Studies, The Australian National University, Canberra ACT 0200, Australia)*

Received 2 June 1997, revised manuscript received 24 August 1997

**Abstract** The effect of anodization on the photoluminescence (PL) of GaAs/AlGaAs quantum wires of the seeded self-ordering growth by low pressure metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) is reported. A comparison of PL from the anodization and subsequent rapid thermal annealing quantum wire and the as-grown and also rapid thermal annealing quantum wire shows that the lateral confinement of quantum wire is enhanced, while the confinement of sidewall is reduced. Thus, the transfer of photo-generated carriers from sidewall into quantum wire results in that the PL intensity of quantum wire is enhanced for the anodization inducing the intermixing. By considering the lateral tapering in the thickness of quantum wire crescent as a perturbation, the calculation shows that the results in agreement with the experimental ones by a simple model of effective mass approximation.

**PACC:** 7320, 7855

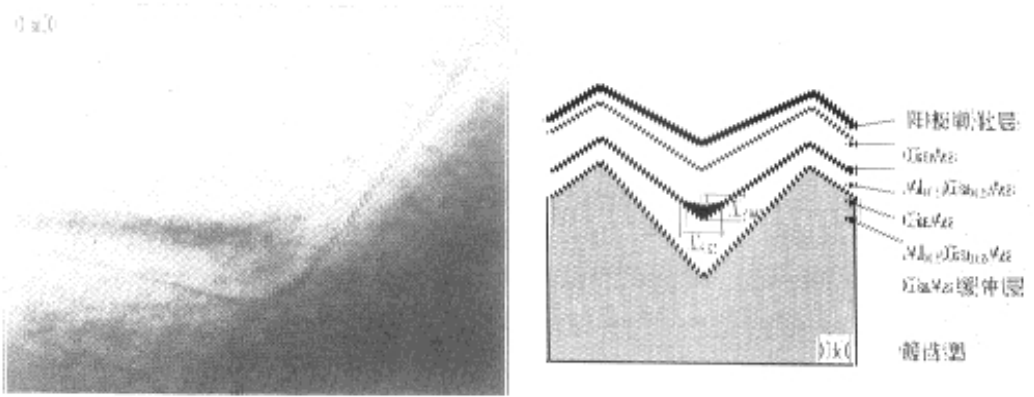


图 1 阳极氧化的, 生长在 GaAs V 型槽衬底上的 GaAs/AlGaAs 量子线结构断面图  
(a) 断面透射电子显微图; (b) 量子线结构简图

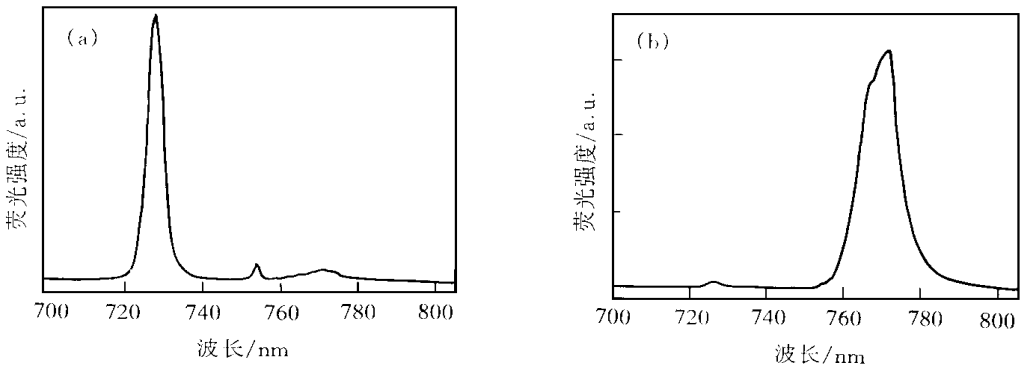


图 2 在 10K 条件下量子线样品的光致发光谱  
(a) 仅仅在 950 条件下快速退火 30s; (b) 阳极氧化且在 950 条件下快速退火 30s

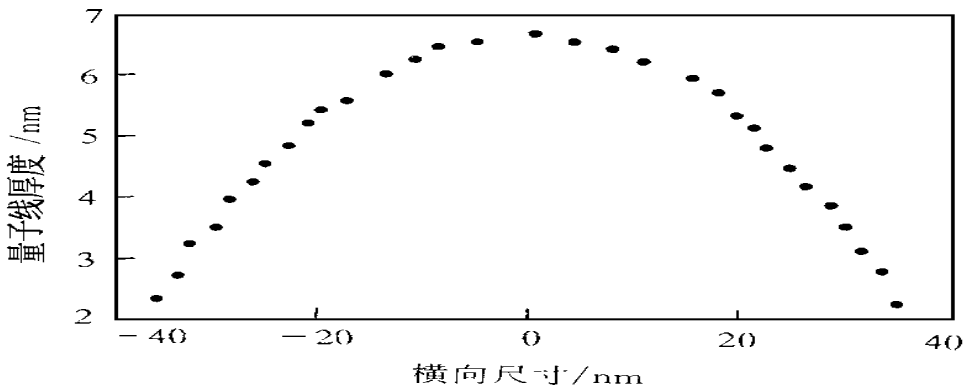


图 3 量子线月牙侧向宽度与横向位置的关系图