

干法刻蚀影响应变量子阱发光的机理研究*

曹 萌^{1)†} 吴惠楨^{1)†} 刘 成¹⁾ 劳燕锋¹⁾ 黄占超¹⁾ 谢正生¹⁾ 张 军³⁾ 江 山³⁾

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)

3) 武汉邮电科学研究院, 武汉 430074)

(2006 年 5 月 4 日收到, 2006 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用感应耦合等离子体刻蚀技术对 InAsP/InP 应变多量子阱和 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱材料的覆盖层进行了不同厚度的干法刻蚀. 实验结果表明, 干法刻蚀后量子阱光致荧光强度得到了不同程度的增强. 干法刻蚀过程不仅增加了材料表面粗糙度, 同时使其内部微结构发生变化. 采用湿法腐蚀方法去除表面变粗糙对量子阱发光特性的影响, 得到干法刻蚀覆盖层 20 nm 后应变单量子阱微结构变化和其表面粗糙度变化两个因素分别使荧光强度提高 1.8 倍和 1.2 倍的结果.

关键词: 干法刻蚀, 应变多量子阱, 光致发光谱, 损伤

PACC: 6170, 4255B, 7855E

1. 引 言

随着晶体生长技术的提高, 现如今已能生长出高质量的晶格失配异质结构, 如受到广泛研究的应变量子阱结构^[1-4]. InAsP/InP 应变量子阱既是研究应变及二维物理的一种典型结构, 也是半导体发光二极管和激光器件的理想光增益材料^[5-7], 以 InAsP/InP 材料为光增益有源层的近红外激光器在通讯、交通、环境监控等方面有着重要的应用. 为了提升激光器件的性能, 改善量子阱发光特性成为研究重点之一. 比较常用的方法是对材料进行退火处理以及氢离子注入. 由于退火过程可以部分地湮没杂质、应变等导致的缺陷非辐射复合中心, 从而使材料结构的发光特性得到改善^[8]; 而通过注入氢钝化量子阱内部电学活动中心(如浅掺杂、深能级、界面悬挂键等)可以提高载流子的寿命和发光效率^[9]. 目前关于采用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀技术改变应变量子阱微结构, 进而提升其发光特性的研究还很少.

本文采用气态源分子束外延(GSMBE)技术生长了 InAsP/InP 应变多量子阱(SMQWs)和 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱(SSQW)结构材料. 分别应用

ICP 刻蚀技术和湿法腐蚀方法对量子阱覆盖层进行了不同厚度的刻蚀, 通过比较两种情况下量子阱光致荧光特性的变化规律, 得出干法刻蚀影响应变量子阱结构发光特性的机理.

2. 实 验

为了分析量子阱结构在 ICP 刻蚀后的发光特性变化规律, 我们设计了如图 1(a)所示的 InAsP/InP 应变多量子阱结构^[11]. ICP 刻蚀过程一方面会引起样品表面粗糙度的变化, 另一方面也对量子阱内部微结构造成影响, 为了区分这两个因素对量子阱发光特性的影响, 我们同时设计了 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱结构, 如图 1(b)所示, 其中第 2 层 InGaAsP 既是量子阱的势垒层, 又是湿法腐蚀的阻挡层.

对于 InAsP/InP 应变多量子阱, 用直接外延生长的量子阱材料制备 5 个样品. 其中一个作为参考样品, 另外 4 个用于 ICP 刻蚀. 刻蚀前首先在样品表面用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法沉积 420 nm 厚的 SiN_x, 之后用氢氟酸溶液腐蚀掉部分 SiN_x, SiN_x 起到掩膜的作用, 最后对样品进行 ICP 刻蚀. 刻蚀过程中采用 Cl₂/Ar 混合气体, 气体流量比、

* 国家重点基础研究发展计划(973)批准号 2003CB314903 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hzhu@mail.sim.ac.cn

ICP 功率、自偏压分别为 6/12, 200 W, 130 V, 刻蚀时间分别为 26, 35, 43 和 60 s. 刻蚀完成后清除剩余 SiN_x 掩膜并用台阶仪测量刻蚀深度, 分别为 25, 45, 58 和 75 nm. 采用同样的方法和条件对 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱刻蚀 20 nm.

再制备 5 个 InAsP/InP 应变多量子阱样品, 用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$ 的混合溶液在不同时间下腐蚀量子阱覆盖层. 腐蚀前样品表面小部分区域用光刻胶进行保护, 腐蚀后清洗光刻胶并用台阶仪测得腐蚀深度依次为 23, 33, 44, 53, 63 nm.

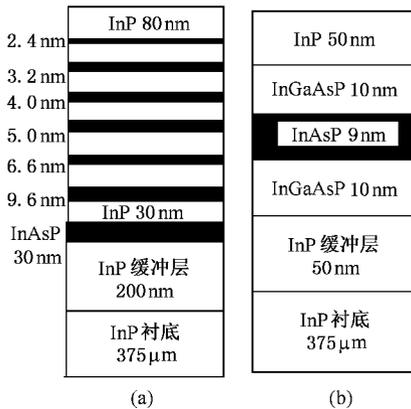


图 1 (a) InAsP/InP 应变多量子阱结构 (b) InAsP/InGaAsP 应变单量子阱结构

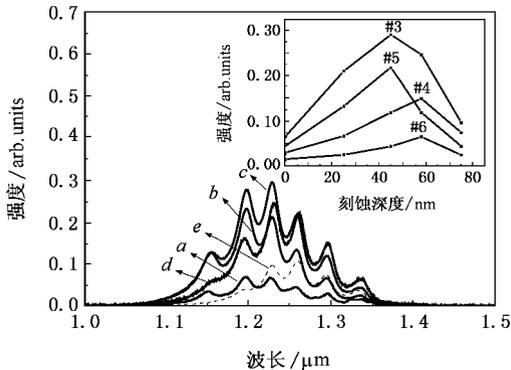


图 2 干法刻蚀覆盖层不同深度后 InAsP/InP 应变多量子阱 PL 谱强度变化. 曲线 a, b, c, d, e 分别对应刻蚀深度 0, 25, 45, 58, 75 nm. 插图为阱 3, 4, 5, 6 PL 谱强度随刻蚀深度的变化

所有样品的光致荧光 (PL) 谱在室温下用傅里叶红外光谱仪测量得到, 测试中采用 514.5 nm 波长的 Ar 离子激光器作为抽运光源, 抽运功率均为 100 mW. 所有样品均以 InAsP/InP 应变多量子阱未刻蚀样品的 PL 谱线为标准进行归一化, 因此以下各图中样品 PL 谱曲线的相对强度是可以进行比较的.

3. 结果与讨论

图 2 中曲线 a 为刻蚀前 InAsP/InP 应变多量子阱的 PL 谱. 由于抽运光的能量比覆盖层、垒层和阱层的禁带宽度都大, 因此覆盖层、垒层和阱层对抽运光有着不同程度的吸收. 由光在半导体中传播时的衰减规律 $I = I_0 e^{-\alpha_i d}$ 可知阱 1 至阱 6 的 PL 强度会逐渐减弱. 其中 α_i 为量子阱材料的吸收系数 (不同厚度的阱层吸收系数亦不同), d 为光在半导体中的传播距离. 对于阱宽较窄的阱 1, InAsP 导带第一子带向上移动较多, 势垒对电子限制减弱, 从而使 PL 谱强度相对降低. 另外 InAsP/InP 应变多量子阱结构的阱层与垒层的异质界面存在界面态, 由于阱 1 非常薄, 界面态的非辐射复合对其影响较大, 但随着阱层的增厚界面态非辐射复合的影响将会减小, 因此阱 1 的发光强度比阱 2 和阱 3 要弱. 干法刻蚀后多量子阱接近覆盖层的阱层发光强度虽然受到削弱, 严重的已接近消失, 但整体发光强度比未刻蚀量子阱有不同程度的增强. 干法刻蚀掉覆盖层 45 nm 后量子阱发光强度增强最多.

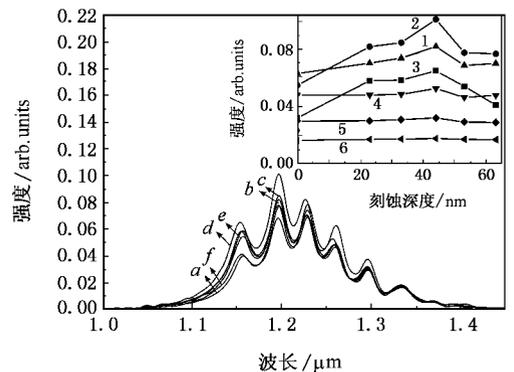


图 3 湿法腐蚀覆盖层不同深度后 InAsP/InP 应变多量子阱 PL 谱强度变化曲线. a, b, c, d, e, f 分别对应刻蚀深度 0, 23, 33, 45, 53, 63 nm. 插图为单个阱层 PL 谱强度随腐蚀深度的变化

图 3 插图中, 阱 1 至阱 6 的 PL 谱强度随湿法腐蚀覆盖层深度的增加先增强然后依次减弱. 由光传播衰减公式 $I = I_0 e^{-\alpha_i d}$ 可知, 覆盖层厚度减小即抽运光到阱层的传播距离减小, 则抽运光由于量子阱材料的吸收而产生的损耗也会减小, 到达各个阱层的抽运光得到相对增强. 但覆盖层厚度减小较多时, 虽然抽运光还可增强, 但阱层载流子向覆盖层的隧穿增多^[12], 垒层和阱层之间界面态的强耦合作用和界面缺陷亦削弱多量子阱发光效率, 从而降低

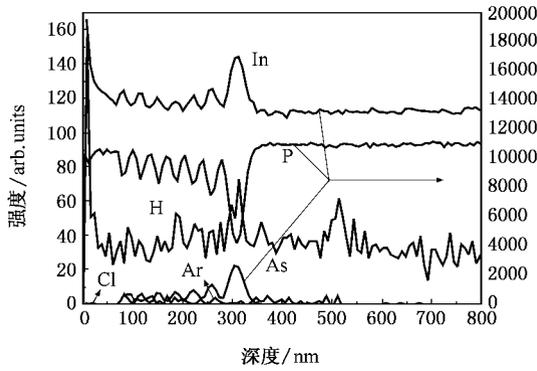


图4 干法刻蚀前 InAsP/InP 应变多量子阱各组分 SIMS 图谱

多量子阱发光强度^[13]。图2插图中阱3至阱6的PL谱强度随着干法刻蚀覆盖层深度的增加亦是先增强然后逐步减弱。但是图3中湿法腐蚀不同厚度覆盖层后量子阱的PL谱整体强度没有得到较大提高。可见只改变覆盖层的厚度多量子阱发光强度受影响不大。而ICP刻蚀过程中Ar离子与覆盖层表面的物理碰撞及隧穿不仅减薄了覆盖层的厚度而且使多量子阱覆盖层表面形貌及其内部微结构发生变化。

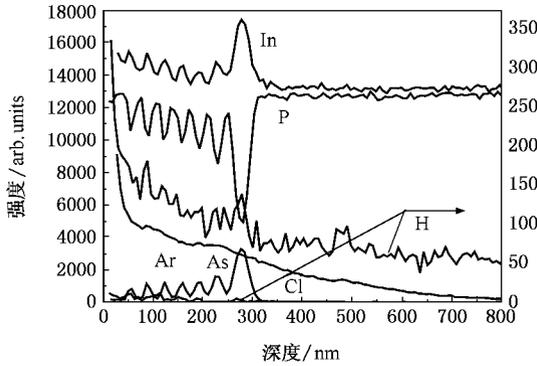


图5 干法刻蚀覆盖层45 nm后 InAsP/InP 应变多量子阱各组分 SIMS 图谱

首先,干法刻蚀增加了样品表面粗糙度,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,出射光的逃逸概率增大,发光强度得到增强。其次,干法刻蚀使量子阱内部微结构发生变化。为了分析干法刻蚀后多量子阱微结构的变化,我们对干法刻蚀前后的多量子阱结构作了二次离子质谱(SIMS)分析,结果如图4和5所示。刻蚀前后In, As, P和Cl的含量几乎没有变化,氢的含量在多量子阱结构表面部位提高了近三倍。氢化作用提高载流子寿命和量子阱发光效率的条件是氢的浓度达到

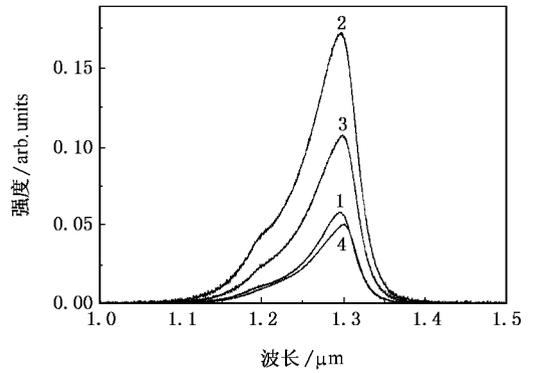


图6 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱 PL 强度 1——未刻蚀, 2——干法刻蚀 20 nm, 3——干法刻蚀 20 nm 后用湿法腐蚀 30 nm, 4——未作干法刻蚀样品用湿法腐蚀 50 nm

$10^{15} \text{ i/cm}^{-2}$ ^[14],而由多量子阱生长条件及过程可知氢的含量远未达到 $10^{15} \text{ i/cm}^{-2}$,因此尽管刻蚀后氢的含量有所增加,但是对多量子阱 PL 谱强度增强的贡献很小。刻蚀后多量子阱中 Ar 离子的含量较刻蚀前有了较大的提高,并且穿透到多量子阱结构内部 InAsP 校准层以下。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^[15]。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,当抽运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^[16]。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。

为了区分干法刻蚀后量子阱表面粗糙度及微结构变化各自影响 PL 谱的程度,我们首先对 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱结构覆盖层刻蚀了 20 nm,并由原子力显微镜(AFM)测试得到干法刻蚀前后样品表面均方根粗糙度(RMS)分别为 0.817 nm 和 1.43 nm,刻蚀后样品表面粗糙度提高了近两倍。然后将该刻蚀样品用 $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:3$ 的混合溶液选择性湿法腐蚀去除剩余的 30 nm InP 覆盖层,再由 AFM 测得其表面粗糙度变为 0.628 nm,与未刻蚀样品表面粗糙度接近。采用选择性湿法腐蚀 InP 的方法消除了干法刻蚀造成的表面粗糙度变化对量子阱发光的影响。

响. 因此, 量子阱内部微结构变化导致其 PL 强度变化可由图 6 中的谱线 1 与 3 比较得到, 干法刻蚀过程使量子阱结构 PL 提高了 1.8 倍. 而图 6 中干法刻蚀的量子阱 PL 强度比未刻蚀样品提高了 3 倍. 除去量子阱内部微结构变化引起 PL 的变化这个因素, 干法刻蚀过程引起样品粗糙度变化使其发光强度增强了 1.2 倍. 由 Eli Yablonovish 的理论模型^[17], 表面粗糙的量子阱发光强度 $I_{esc} \approx I_{inc} \bar{T}_{esc}$ (I_{esc} 为量子阱出射光强, I_{inc} 为量子阱内部光强, \bar{T}_{esc} 为加权平均转换因子); 光滑表面的量子阱发光强度 $I_{esc} \approx 2 \int_0^{\theta_c} I_{inc} \bar{T}_{esc} \cos(\theta) d\theta$, 则对于覆盖层为 InP 的 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱, 覆盖层表面变粗糙后发光强度提高 1.6 倍, 与实验结果(1.2 倍)接近.

图 6 中谱线 3 为干法刻蚀 20 nm 后的样品选择性湿法腐蚀掉 30 nm InP 覆盖层后的 PL 谱强度 (RMS 为 0.628 nm), 谱线 4 为未刻蚀样品选择性湿

法腐蚀掉 50 nm InP 覆盖层后的 PL 谱强度 (RMS 为 0.657 nm), 前者 PL 谱强度为后者的 2 倍. 这也说明量子阱微结构变化导致量子阱发光强度增强.

4. 结 论

研究了干法刻蚀影响应变量子阱发光特性的机理. 采用 ICP 刻蚀技术对 InAsP/InP 应变多量子阱和 InAsP/InGaAsP 应变单量子阱覆盖层进行了不同厚度的刻蚀, 刻蚀后量子阱整体发光强度得到了不同程度的增强. 这与干法刻蚀过程中量子阱微结构及其表面粗糙度的变化有关. 通过对刻蚀前后应变单量子阱覆盖层的选择性湿法腐蚀, 得到了与未刻蚀样品粗糙度接近的光滑表面, 对 PL 谱强度分析表明, 干法刻蚀覆盖层 20 nm 后量子阱微结构变化及量子阱表面粗糙度变化使应变单量子阱发光强度分别提高 1.8 倍和 1.2 倍.

- [1] Kinder D, Nicholas R J, Stavrinou P N, Haywood S K 1996 *Semicond. Sci. Technol.* **11** 34
- [2] Zuo S L, Bi W G, Tu C W, Yu E T 1998 *J. Vac. Sci. Tech. B* **16** 2395
- [3] Hou H Q, Tu C W 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 4673
- [4] Ji L L, Wu L A 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 736 (in Chinese) [季玲玲、吴令安 2005 物理学报 **54** 736]
- [5] Lei P H, Wu M Y, Wu M C 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1013
- [6] Kan R F, Liu W Q, Zhang Y J, Liu J G *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1927 (in Chinese) [阚瑞峰、刘文清、张玉钧、刘建国等 2005 物理学报 **54** 1927]
- [7] Cui B F, Li J J, Zou D S, Lian P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2150 (in Chinese) [崔碧峰、李建军、邹德恕、廉鹏等 2004 物理学报 **53** 2150]
- [8] Yu L S, Song J D, Lee Y T 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2080
- [9] Lord S M, Roos G, Pezeshki G, Harris Jr J S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2276
- [10] Bai J, Wang T, Sakai S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4729
- [11] Cao M, Wu H Z, Lao Y F, Huang Z C *et al* 2006 *Chin. J. of Semiconductors* **27** 178 (in Chinese) [曹萌、吴惠桢、劳燕峰、黄占超等 2006 半导体学报 **27** 178]
- [12] Dagnall G, Stock S R, Brown A S 1999 *J. Cryst. Growth* **201** 242
- [13] Chang Y L, Tan H I, Zhang Y H 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 5144
- [14] Chang Y L, Tan H I, Casper R 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2658
- [15] Djie H S, Mei T, Arokiaraj J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 60
- [16] Xu X R, Su M Z 2004 *Luminescence and Luminous Material* (Beijing: Chemical Industry Press) p98 (in Chinese) [徐叙、苏勉曾 2004 发光学与发光材料 (北京: 化学工业出版社) 第 98 页]
- [17] Eli Y 1982 *J. Opt. Soc. Am.* **72** 899

Effect of dry etching on light emission of InAsP/InP SMQWs^{*}

Cao Meng^{1,2)} Wu Hui-Zhen^{1)†} Liu Cheng¹⁾ Lao Yan-Feng¹⁾ Huang Zhan-Chao¹⁾

Xie Zheng-Sheng¹⁾ Zhang Jun³⁾ Jiang Shan³⁾

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

² *Graduated University of CAS, Beijing 100039, China*

³ *Wuhan Research Institute of Posts & Telecommunications, Wuhan 430074, China*

(Received 4 May 2006 ; revised manuscript received 29 June 2006)

Abstract

The cap layers of InAsP/InP SMQWs and InAsP/InGaAsP strained single quantum wells (SSQW) are etched to different depths using ICP. The PL intensity of the quantum wells is enhanced by different degrees after dry etching. The quantum well surface becomes rough and the microstructure inside the quantum well is changed during dry etching. The influence of surface roughness to the photoluminescence of quantum well is eliminated by selectively wet etching the InP cap layer of the SSQW. It is attained that after the cap layer is dry etched off about 20 nm the PL intensity of SSQW is enhanced about 1.8 and 1.2 times due to the change in microstructure and the roughening of surface, respectively.

Keywords : dry etching, strained multiple quantum wells, PL spectra, damage

PACC : 6170, 4255B, 7855E

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB314903).

[†] Corresponding author. E-mail : hzww@mail.sim.ac.cn