

文章编号: 0253-2239(2007)03-0494-5

刻蚀改变 InGaN/AlGaN 应变多量子阱发光特性

曹 萌^{1,2} 吴惠桢¹ 劳燕锋¹ 刘 成¹ 谢正生¹

(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: 为了分析干法刻蚀对应变多量子阱(SMQWs)发光特性的影响,采用感应耦合等离子体(ICP)刻蚀技术对金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长的 InGaN/AlGaN 应变多量子阱覆盖层表面刻蚀了约 95 nm。通过光致发光(PL)特性表征发现,干法刻蚀后量子阱光致发光强度较未刻蚀量子阱光致发光强度提高了近 3 倍。干法刻蚀后,量子阱表面呈现高低起伏状形貌,粗糙度提高,出射光在起伏状粗糙形貌表面反复散射,从而逃逸概率增大,有助于光致发光强度增强。理论计算结果得出表面形貌变化引起的量子阱光致发光强度增强因子约为 1.3 倍。另外,由于所采用的感应耦合等离子体功率较小,刻蚀损伤深度几乎不会达到量子阱阱层,然而干法刻蚀过程中 Ar 离子隧穿到量子阱阱层内部可能形成新的发光中心,从而使量子阱的发光强度得到提高。

关键词: 光学材料; 应变多量子阱; 干法刻蚀; 损伤; 光致发光

中图分类号: TN383.1 文献标识码: A

Photoluminescence of InGaN/AlGaN Strained Multiple Quantum Wells Influenced by Dry Etching

Cao Meng^{1,2} Wu Huizhen¹ Lao Yanfeng¹ Liu Cheng¹ Huang Zhanchao¹ Xie Zhengsheng¹

(¹ State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)
(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: To investigate the influence of dry etching on strained multiple quantum wells (SMQWs), we etch the cap layer of metalorganic chemical vapor phase deposition (MOCVD) grown InGaN/AlGaN SMQWs about 95 nm by inductively coupled plasma (ICP). Photoluminescence (PL) measurements show that, the photoluminescence intensity of the quantum wells is enhanced about 3 times after dry etching. The surface of the quantum well becomes fluctuant, the degree of roughness becomes larger, and it allows the photons generated within the quantum wells to escape surface more easily by multiple scattering at the rough surface. The theoretic calculation result shows that the pattern change of the quantum well surface causes the enhancement of the photoluminescence intensity about 1.3 times. On the other side, because the inductively coupled plasma power is small, the damage depth almost cannot reach the well layer, but the tunneling of Ar⁺ inside the quantum well structure may bring new luminescence centers, and enhances the photoluminescence intensity.

Key words: materials; strained multiple quantum wells; dry etching; damage; photoluminescence

1 引 言

Ⅲ族氮化物材料属于直接带隙半导体材料,具有禁带宽度宽、物理性质和化学性质稳定、耐高温和抗腐蚀等特性^[1~3]。随着材料生长和器件工艺水平

的不断提高以及一些关键技术获得突破,Ⅲ族氮化物薄膜研究空前活跃,Ⅲ族氮化物基器件发展十分迅速^[4,5]。其中 In_xGa_{1-x}N Ⅲ族氮化物光电器件材料最为引人关注,通过调节 In 的含量可以获得较大

* 国家重点基础研究计划(973 计划,2003CB314903)的资助课题。

作者简介: 曹 萌(1977-),男,河北正定人,博士研究生,主要从事化合物半导体光电子器件物理的研究。

E-mail: cm2004@mail.sim.ac.cn

导师简介: 吴惠桢(1959-),男,浙江杭州人,研究员,博士生导师,主要从事化合物半导体光电子材料与器件物理的研究。E-mail: hzwu@mail.sim.ac.cn

收稿日期: 2006-07-03; 收到修改稿日期: 2006-10-08

能量范围的带隙(0.7~3.4 eV)。因此, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 通常可以提供较好的辐射复合效率, 并且没有黄带发光, 适合用于制造工作于可见光和 UV 波段的发光二极管和激光器等多种 III 族氮化物光电器件^[6]。这些光电器件的内量子效率可以接近 100%, 但是外量子效率却很低。为了提高器件外量子效率, 可将有源层结构优化设计或对出光表面进行粗糙化处理^[7]。干法刻蚀可以提高量子阱表面粗糙度, 但量子阱结构也会受到一定程度损伤。而目前对应变量子阱受损伤情况下的发光特性研究较少。本文采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长了 InGaN/AlGaN 应变多量子阱, 分别采用感应耦合等离子体刻蚀技术与湿法腐蚀方法对多量子阱进行了不同程度的刻蚀, 通过比较两种情况下量子阱荧光特性的变化, 研究了干法刻蚀影响应变多量子阱发光特性机理。

2 实 验

InGaN/AlGaN 应变多量子阱结构由 MOCVD 生长技术在蓝宝石衬底上生长。先是生长了厚度约为 3 μm 的 GaN 缓冲层, 接着是 5 个阱宽相同的 InGaN/AlGaN 应变量子阱, 阱层和垒层厚度分别为 3 nm 和 10 nm, 最后是 180 nm 厚掺 Mg 的 p 型 GaN 覆盖层。

将上述 InGaN/AlGaN 应变多量子阱结构的外延片解理成三块样品, 一个作为参考, 另两个分别作干法刻蚀和湿法腐蚀实验。感应耦合等离子体(ICP)刻蚀功率为 400 W, 偏置电压为 150 V。刻蚀气体为氩和氯的混合气体, 其流量比为 8/32。干法刻蚀前先用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法在样

品表面沉积 420 nm SiN_x , 然后用 HF 酸溶液将样品表面的一半 SiN_x 去除, 使样品表面 GaN 覆盖层重新暴露出来, 便于离子刻蚀。而样品表面另一半仍被 SiN_x 覆盖, 不受干法刻蚀影响。干法刻蚀 20 s 后, 将量子阱覆盖层表面剩余 SiN_x 去除。这样, 量子阱样品表面一半受到离子刻蚀, 而另一半未受到离子刻蚀, 在样品表面形成台阶, 台阶的高度即为干法刻蚀深度。由 XP-2 型台阶仪测量得到刻蚀深度约 95 nm。第二块样品用湿法腐蚀进行处理, 湿法腐蚀溶液为体积比 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$ 的混合溶液。用可控温电炉将湿法腐蚀溶液加热在 250 $^\circ\text{C}$ 左右, 腐蚀时间为 20 min。所有样品光致发光(PL)光谱利用 THR 1000 紫外光栅光谱仪在室温下测量得到, 325 nm 的 He-Cd 激光器提供抽运光源, 所有测得的光谱以未刻蚀样品为参考进行归一化。

3 结果和讨论

图 1 中曲线 1 为未刻蚀 InGaN/AlGaN 应变多量子阱光致发光谱。在整个包络上面有五个干涉峰, 干涉峰的极值也叫法布里-泊罗干扰带极值, 极值之间的距离均为约 15 nm。干涉峰的个数和形状与样品外延层的厚度有关, 外延层厚度增大, 干涉峰会变密集, 外延层结构厚度减小, 干涉峰会变稀疏。图 1 中曲线 2、3 分别为湿法腐蚀及干法刻蚀后应变多量子阱光致发光谱。湿法腐蚀后量子阱光致发光谱强度较未刻蚀量子阱略微提高, 干涉峰的峰位有微量的红移。而干法刻蚀后量子阱光致发光谱强度较未刻蚀量子阱光致发光谱强度提高近 3 倍, 干涉峰的峰位有微量的蓝移。

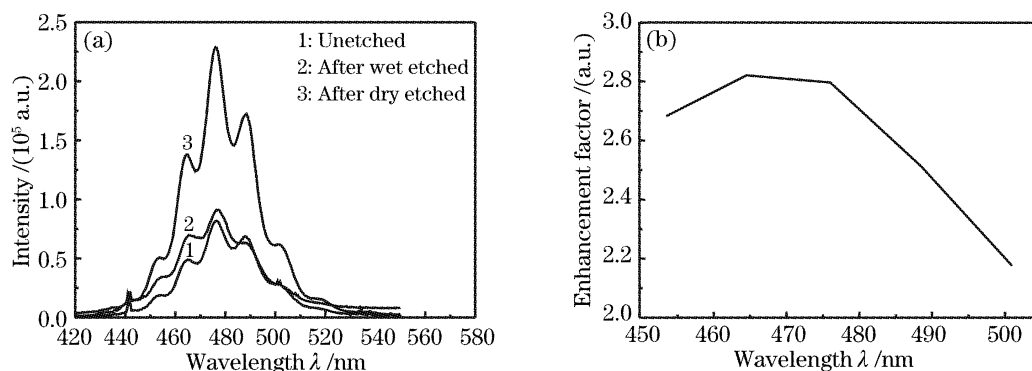


图 1 (a) InGaN/AlGaN 应变多量子阱光致发光谱, (b) 干法刻蚀后各个干涉峰强度较未刻蚀样品的增强因子
Fig. 1 (a) Photoluminescence spectrum intensity of InGaN/AlGaN strain multi-quantum well (SMQW), (b) the enhancement factor of the interference peak intensity of dry etched sample relative to un-etched sample

品表面形貌所受影响很小。而干法刻蚀过程中 Ar 离子与样品表面的碰撞导致样品表面形貌产生较大

品表面形貌所受影响很小。而干法刻蚀过程中 Ar 离子与样品表面的碰撞导致样品表面形貌产生较大

改变。图 2(a)和图 2(b)分别为干法刻蚀前后多量子阱表面的原子力显微镜(AFM)图。干法刻蚀前样品表面粗糙度为 0.85 nm,干法刻蚀后样品表面粗糙度为 3.4 nm。干法刻蚀后样品表面粗糙度提高了近四倍,而且样品表面呈现许多高低起伏状形貌。

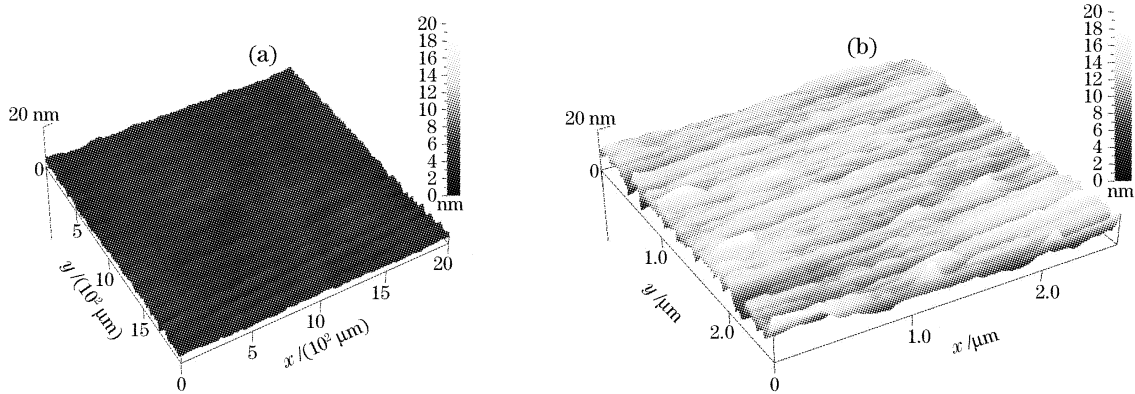


图 2 刻蚀前后多量子阱表面的原子力显微镜图。(a) 干法刻蚀前,(b)干法刻蚀后

Fig. 2 Atomic force microscopic map (AFM) of multiple quantum wells before and after dry etching. (a) Before dry etching, (b) after dry etching

另外根据朗伯发射方程^[8],从 GaN 内部一点光源出射到空气中的强度可表示为 $I_{\text{air}} = \alpha I_{\text{GaN}} \cos \phi_{\text{air}}$,其中 $I_{\text{GaN}} = P_{\text{source}}/4\pi r^2$ 为 GaN 内部距点光源距离为 r 处的光强度, ϕ_{air} 为从 GaN 到空气中的逃逸角, $\alpha = (n_{\text{air}}/n_{\text{GaN}})^2$, n 为折射率。如果 ϕ_{air} 用 ϕ_{GaN} 表示, ϕ_{GaN} 为点光源到 GaN/air 界面的入射角,根据折射 (Snell) 定律, $I_{\text{air}} = \alpha I_{\text{GaN}} \sqrt{1 - \sin^2 \phi_{\text{GaN}}/\alpha}$ 。刻蚀后样品表面出现很多起伏状特征的粗糙形貌,其中点光源在斜面上的入射角 ϕ_{GaN} 与在平面上相比会变小,出射光强度可以变大。但是当覆盖层为 GaN 时,由 Eli Yablonovitch 的计算模型^[9],对于具有起伏状粗糙表面的样品,出射光强度 $I_{\text{esc}} \approx I_{\text{inc}} \cdot \bar{T}_{\text{esc}}$ (\bar{T}_{esc} 为加权平均转换因子)。而对于表面光滑的样品 $I'_{\text{esc}} \approx 2 \int_0^{\theta_c} I_{\text{inc}} \cdot T_{\text{esc}}(\theta) \cos \theta d\theta$ 。具有起伏状粗糙表面的样品发光强度大约为表面光滑样品发光强度的 1.3 倍,但图 1 中干法刻蚀后量子阱发光强度较刻蚀前提高约 3 倍,两者相差较大。另外,如果量子阱发光强度的增强仅仅是样品表面形貌的变化,那么刻蚀后样品的各个干涉峰较未刻蚀样品各个干涉峰的增强因子应该大概一致。而图 1 插图中,干法刻蚀后干涉峰的增强因子差别较大。这说明量子阱发光强度的提高不完全是因为样品表面形貌的变化。干法刻蚀过程中 Ar 离子与样品表面的物理碰撞以及在量子阱结构内部的透穿也会对量子阱发光产生影响。

干法刻蚀过程中采用的刻蚀气体为氯气和氩气

这样量子阱发出的光可在高低起伏的表面发生多重散射,在反复散射的过程中出射角度被随机化,使出射角小于布儒斯特角的出射光增多,出射光的逃逸概率变大,出射光强变大。

的混合气体,氯气很难与样品表面的 GaN 发生反应,只能将刻蚀产生的碎屑清除掉,因此对样品发光没有影响。生长过程中虽然有氢气作为载气,但是室温下通过氢原子来钝化量子阱结构内部浅掺杂、界面悬挂键等电学活动中心需要 H 的含量在 $10^{13} \sim 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ 之间^[10],而 MOCVD 生长 InGaN/AlGaIn 应变多量子阱过程中 H 的含量还没达到这个要求,因此也不会对量子阱发光特性有较大影响。而干法刻蚀过程中 Ar 离子与 GaN 覆盖层表面会产生强烈的物理碰撞,在减薄 GaN 覆盖层的同时使覆盖层表面以下的晶格结构受到的损伤。干法刻蚀损伤深度随着感应耦合等离子体刻蚀功率的增大而增大,当感应耦合等离子体刻蚀功率较大时,刻蚀深度较深,干法刻蚀引起的损伤深度可以达到量子阱阱层,并在量子阱阱层产生大量物理缺陷,形成非辐射复合中心,降低量子阱发光强度。而实验采用的感应耦合等离子体刻蚀功率比较小,Ar 离子的能量不大,Ar 离子在样品表面的入射距离约为几个纳米,大部分会因与 GaN 覆盖层表面原子碰撞而停滞下来^[11]。另外一些 Ar 离子会在量子阱结构内部透穿,隧穿离子类型和能量很大程度上决定着隧穿距离。透穿离子能量以晶格损伤的形式消失掉,并在 GaN 覆盖层结构内部产生空位、间隙等点缺陷和局限性的缺陷复合体。Ar 离子能量较小时干法刻蚀所引起的损伤深度约为几十个纳米^[12],而本实验中,干法刻蚀后样品刻蚀部位剩余覆盖层表

面至最接近覆盖层的量子阱顶部距离约为 95 nm (剩余覆盖层厚度和最接近覆盖层的量子阱的垒层厚度之和), 因此量子阱结构接近覆盖层的阱层受损伤较小或者不会受到损伤, 其发光强度不会因干法刻蚀而减弱。但是透穿离子中沿着晶格低晶面指数方向进行传播的 Ar 离子在样品内部透穿较深。这些 Ar 离子的透穿作用使量子阱阱层内部的原子产生位移, 产生一些点缺陷如 N 空位、Ga 空位以及反位等。Boguslawski 等^[13] 计算表明, N 空位, N 反位, 以及 Ga 间隙原子、Ga 空位等都可能形成带电中心, 这有利于提高辐射复合发光; 其次, N 空位也可能成为发光中心或电子陷阱, 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^[14]。这方面将做进一步的理论和实验分析。

图 3 中, 曲线 3 为 InGaN/AlGaN 应变多量子阱结构经干法刻蚀 95 nm 后, 再进行 650 °C 退火

10 min 得到的光致发光谱曲线, 其强度较干法刻蚀 95 nm 后样品的光致发光谱强度 (曲线 2) 下降很多, 但仍然高于未刻蚀样品的光致发光谱强度 (曲线 1)。而且干法刻蚀样品退火后样品干涉峰峰位与未刻蚀样品干涉峰峰位相比出现明显红移。这是因为干法刻蚀在 GaN 覆盖层内部产生的点缺陷退火后会发发生凝聚, 同时向量子阱结构内部扩散, 其中一些从 GaN 覆盖层和 AlGaN 垒层扩散至 InGaN 阱层, 从而导致量子阱发光强度的下降^[15]。由于 GaN 的晶格常量比蓝宝石大, 生长过程中量子阱材料受到压应变的影响而使量子阱带隙变宽, 但随着退火温度的提高量子阱内部应力得到释放, 同时量子阱带宽变窄, 因此退火后应变量子阱峰位发生红移^[16]。插图中量子阱发光强度随着退火温度的提高逐步降低, 而峰位的红移随着退火温度的提高逐步增大。可见刻蚀过程中产生的缺陷对量子阱发光有重要的影响。

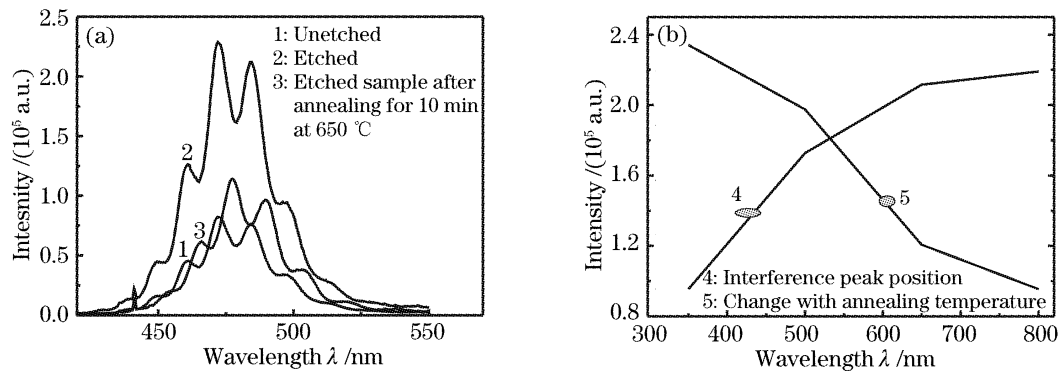


图 3 InGaN/AlGaN 应变多量子阱光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectrum intensity of InGaN/AlGaN strain multiple quantum well

4 结 论

本文采用 MOCVD 生长了 InGaN/AlGaN 应变多量子阱结构, 干法刻蚀后量子阱整体发光强度得到较大提高。这一方面是由于刻蚀后样品表面呈起伏状的粗糙形貌, 出射光在量子阱起伏状形貌表面发生多重散射, 从而使出射角小于布儒斯特角的出射光增多, 量子阱发光强度得到增强, 理论计算得到增强因子为 1.3; 干法刻蚀过程中 Ar 离子的透穿作用在量子阱结构内部带来 N 空位等, N 空位可能成为发光中心或电子陷阱, 从而使发光中心增多, 提高了量子阱的发光强度。

致谢 感谢南昌大学江凤仪教授提供给我们 InGaN/AlGaN MQWs 结构, 感谢李晓良高工在感应耦合等离子体刻蚀实验中给予的支持和帮助。

参 考 文 献

- Lai Tianshu, Wang Jiahui, Zhang Lili *et al.*. Mechanisms of blue and red luminescence of GaN film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1493~1496 (in Chinese)
赖天树, 王嘉辉, 张莉莉 等. GaN 薄膜的蓝光和红光发射机理研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1493~1496
- Mo Chunlan, Li Peng, Wang Li *et al.*. Properties dependence of GaN:Si Films on gas flow mixture[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 181~185 (in Chinese)
莫春兰, 李 鹏, 王 立 等. 气流混合对生长 GaN:Si 膜性能影响的研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 181~185
- Xu Ke, Xu Jun, Zhou Guoqing *et al.*. Growth and defects of LiGaO₂ crystal used for GaN epitaxy[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(4): 499~502 (in Chinese)
徐 科, 徐 军, 周国清 等. GaN 外延衬底 LiGaO₂ 晶体的生长和缺陷[J]. *光学学报*, 1998, **18**(4): 499~502
- T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma *et al.*. Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(6): 855~857
- Chia-Feng Lin, Zhong-Jie Yang, Jing-Hui Zheng *et al.*. Enhanced light output in nitride-based light-emitting diodes by

roughening the mesa sidewall[J]. *IEEE Photon Technol. Lett.*, 2005, **17**(10): 2038~2040

6 W. W. Chow, A. F. Wright, A. Girndt *et al.*. Microscopic theory of gain for an InGaN/AlGaIn quantum well laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(18): 2608~2610

7 Hung-Wen Huang, J. T. Chu, C. C. Kao *et al.*. Enhanced light output of an InGaN/GaN light emitting diode with a nano-roughened p-GaN surface [J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**: 1844 ~1848

8 D. W. Kin, H. Y. Lee, M. C. Yoo *et al.*. Highly efficient vertical laser-lift-off GaN-based light-emitting diodes formed by optimization of the cathode structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 052108-1~052108-3

9 Eli Yablonovitch. Statistical ray optics[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1982, **72**(7): 899~907

10 Ying-Lan Chang, I-Hsing Tan, Casper Reaves *et al.*. Passivation of InGaAs/InP surface quantum wells by ion-gun hydrogen[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(16): 2658~2660

11 M. Rahman. Channeling and diffusion in dry-etched damage[J]. *J. Appl. Phys.*, **82**(5): 2215~2224

12 Elaine D. Habere, Monica Hansen, Steve Denbaars. Channeling as a mechanism for dry etch damage in GaN[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(26): 3941~3943

13 P. Boguslawski, E. L. Briggs, J. Bernholc. Native defects in gallium nitride[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**: 17255~17259

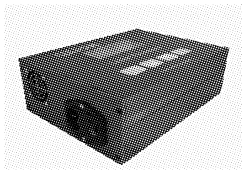
14 Xu Xurong, Su Mianzeng. *Luminescent Science and Luminescent Material* [M]. Beijing: Publishing Company of Chemical Industry, 2004. 74~82 (in Chinese)
徐叙瑗, 苏勉曾. *发光学与发光材料*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 74~82

15 H. S. Djie, T. Mei, J. Arokiaraj. Photoluminescence enhancement by inductively coupled argon plasma exposure for quantum well intermixing[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(1): 60~62

16 Takashi Mukai, Daisuke Morita, Shuji Nakamura. High-power UV InGaN/AlGaIn double-heterostructure LEDs[J]. *J. Cryst. Growth.*, 1998, **189/190**: 778~781

· 广 告 ·

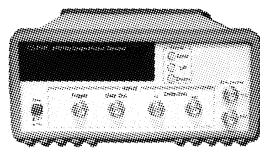
光镊



夹持物体尺寸	10nm-10 μm
夹持力	fN-pN
功率稳定度	<0.1%

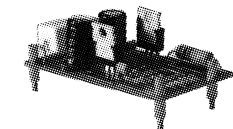
采用水吸收少的激光，双光臂光镊。可以夹持微小物体（例如纳米颗粒，细胞或者大分子）并进行移动或者其他操作。

量子加密：量子通提供量子信息，量子纠缠检测以及极弱光探测方面的解决方案。



探测效率	60%
暗计数概率	1E-6
触发频率	≤10M

- | | |
|-----------|-----------|
| 产品 | 应用 |
| ● 单光子源 | ● 弱信号探测 |
| ● 单光子探测器 | ● 生物检测 |
| ● 短脉冲激光器 | ● 量子信息 |
| ● 量子加密系统 | ● 通讯技术 |
| ● 真随机数发生器 | |



半导体激光器，驱动器，以及电源模块

量子通提供各种大功率半导体激光器，大功率半导体激光器以及光纤激光器和固体激光器的解决方案，也可以按照客户要求定制各种激光电源方案，制作各种DC-DC AC-DC恒流源，恒压源。



我们也提供以下产品：

基于光电技术的工业检测设备，基于成像技术的工业识别设备，高灵敏度的气体探测器，光纤传感器。
作中国人自己的核心技术，创自然之道的完美解决方案。

满足客户个性化的需求

QLINK 深圳市量子通科技有限公司

www.qulinktech.com.cn Tel: 86-755-26993898 / 86147755 Fax: 86-755-26993182 sales@qulinktech.com