

氩等离子体诱导量子阱混合技术

彭盛华, 张 欣, 何建军

(浙江大学 现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 研究了基于 InGaAsP/InP 应变多量子阱片的氩等离子体诱导量子阱混合工艺方法. 当等离子体刻蚀机 (ICP) 的射频 (RF) 功率为 480 W、ICP 功率为 500 W、处理时间为 1 min 时, ICP 处理过程中氩 (Ar) 等离子体对量子阱片的刻蚀深度小于牺牲层的厚度 500 nm, 晶格缺陷将产生在牺牲层内. 样品在纯氮气条件、不同温度下快速退火 2 min, 缺陷扩散至量子阱层诱发量子阱混合. 不同实验条件的样品 PL 光谱表明: 随着退火温度和 ICP 功率的增加, 量子阱片的光致发光谱 (PL) 峰值波长会发生显著的蓝移, 分别在 750 °C 和 500 W 时趋于饱和; 此时获得的蓝移为 110 nm, PL 强度为原生片的 55%, 量子阱层仍保持了较好的晶格特性.

关键词: 量子阱混合; 氩等离子体; InP 牺牲层; 光致发光 (PL); 退火温度; ICP 功率

中图分类号: TN 256

文献标志码: A

文章编号: 1008-973X(2011)06-1057-05

Argon plasma induced quantum well intermixing technology

PENG Sheng-hua, ZHANG Xin, HE Jian-jun

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Argon plasma induced quantum well intermixing was investigated for an InGaAsP/InP multi-quantum well structure. When the radio frequency (RF) power was fixed at 480 W, inductively coupled plasma (ICP) power at 500 W and ICP treatment time at 1 min, the etching depth of the quantum well samples was less than 500 nm, and the defects induced by the ICP were confined in the sacrificial layer. The samples were then annealed in nitrogen atmosphere for 2 min at different temperatures, and the defects diffused to the quantum well layers to induce quantum well intermixing. The photoluminescence (PL) of experimental samples showed that with the increasing ICP power and annealing temperature, the blue-shift of the PL peaks of the quantum well samples increased and this trend saturated when the ICP power reached 500 W with the annealing temperature at 750 °C. Under this condition, the blue shift of PL peak as large as 110 nm was obtained and the PL intensity was 55% of the as-grown sample, which indicates the intermixed quantum well samples are still in good crystal lattice quality.

Key words: quantum well intermixing; argon plasma; InP sacrificial layer; photoluminescence (PL); annealing temperature; ICP power

随着光电子器件和光纤技术的不断发展, 光子集成 (PIC) 和光电子集成技术 (OEIC) 越来越受到人们的重视^[1]. 为了实现激光器、调制器、探测器和无源波导等不同功能光电子元件在同一衬底上集

成, 传统的方法为再生长 (etch-and-regrowth) 和选择性外延 (selective area epitaxy) 技术, 这些方法不仅工艺复杂、成本高昂, 而且可能因为器件衔接质量欠佳, 从而影响整个集成器件的性能和可靠性.

最近20年来,发展出了一种被称为量子阱混合(QWI)的新技术.该技术可在生长之后选择性改变量子阱的能带,以便实现不同功能的光电子元件在同一衬底上的集成,大大简化了集成器件的制作工艺.当前量子阱混合已经发展出多种方法,如:杂质诱导无序(IID)、光吸收诱导无序(PAID)、离子注入诱导无序(IICD)、无杂质空位扩散(IFVD),等等^[2-5].

Djie等^[6-7]报道了一种新的氩等离子体诱导的量子阱混合方法,它利用氩等离子体处理量子阱样品,高能氩等离子体在表面远离量子阱的区域产生大量空位缺陷,接着通过快速退火使缺陷扩散到量子阱区域,促进阱层和垒层界面处组分的互相扩散,达到改变能带结构的目的,实现量子阱混合.绝大多数情况下,量子阱的有效带隙发生展宽,使用光致发光测量(PL)其波长蓝移变短.

上述氩等离子体诱导的量子阱混合技术的不足之处是:氩等离子体处理样品时,会引入较大的刻蚀,使得样品表面InGaAs接触层被轰击变薄甚至刻穿.以往的文献中没有考虑该刻蚀深度的问题,并且未做过应变多量子阱结构的氩等离子体诱导量子阱混合研究.本文为了消除等离子体处理过程对InGaAs层的刻蚀,在样品表面生长了500 nm厚的牺牲层,并调整了实验参数,研究了退火温度、ICP功率等不同参数条件的InGaAsP/InP应变多量子阱结构的量子阱混合实验结果.

1 实验条件

实验中使用的等离子源为牛津仪器公司的Plasmlab System 100等离子体刻蚀机(inductively coupled plasma, ICP).该系统有射频(RF)和等离子(ICP)2个功率源,最大功率分别为500 W和3 000 W,可以在极低的腔体压力下(<1.33 Pa)产生高密度等离子体($10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$),主要用于Ⅲ-Ⅳ族半导体材料的刻蚀.

样品是由武汉光讯公司生长的2吋、0.9%压应变、InGaAsP/InP多量子片,其结构如图1所示.该外延片有源层由8个5 nm宽的阱和7个10 nm宽的垒组成,上下为60 nm的渐变折射率层(GRIN-SCH).渐变折射率层上为1 500 nm的 $1 \times 10^{18} \text{ Zn}$ 掺杂上包层,接触层为200 nm的Zn重掺杂InGaAs.样品表面的500 nm无掺杂InP牺牲层为本实验设计的特殊结构.量子阱混合之后,湿法去除牺牲层以测量样品的常温光致发光谱.该原生样品在常温下的PL峰值波长为 $(1\,545 \pm 5) \text{ nm}$.

Undoped	InP	500 nm	Sacrificial Layer
Zn: $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	InGaAs	200 nm	Contact Layer
Zn: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	InP	1 500 nm	Upper Cladding
Zn: $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	InGaAsP	60 nm	GRIN-SCH
0.9% C-strain	$\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.8}\text{P}_{0.2}$	5 nm	8 Wells
0.9% C-strain	$\text{In}_{0.74}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.54}\text{P}_{0.46}$	10 nm	
			7 Barriers
Si: $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	InGaAsP	60 nm	GRIN-SCH
Si: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	InP	1 500 nm	Lower Cladding
	InP substrate	350 μm	

图1 铟镓砷磷多量子阱结构图

Fig. 1 InGaAsP/InP quantum well structure

量子阱外延片经过标准工艺清洗后,解理成小片样品,编号#1~#22.实验步骤如下:首先将样品置于载片上,放入ICP刻蚀机腔体,通入体积流量为 $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ 的氩气,在RF功率480 W,ICP功率0~1 000 W,腔体压力10.7 Pa,腔体温度20℃条件下,对样品进行等离子处理.处理完后使用RTP-300系统对样品进行快速退火,升温速度为150℃/min,退火保持时间为2 min,退火温度600~800℃.退火炉石英腔内有 N_2 保护,为了防止高温表面磷(P)原子的流失,样品夹在2片InP保护片之间以提供P的保护气氛.退火后自然冷却,并测量样品室温的光致发光谱线,PL系统的激发光波长为532 nm.

2 实验结果及分析

2.1 刻蚀速率分析

氩等离子体是一种物理性强刻蚀气体,对样品表面有强烈的刻蚀效果.刻蚀速率分析确定了量子阱混合实验中Ar等离子对样品表面的刻蚀速率.使用 SiO_2 做为掩膜,ICP参数为:RF功率480 W、ICP功率500 W、腔体温度20℃、腔体压力10.7 Pa,原生样品#1~#3分别处理0.5、1、5 min后,使用台阶仪测量3个不同刻蚀时间(0.5、1、5 min)的刻蚀深度(150、280、1 600 nm).由此可以看出氩等离子对样品的刻蚀速率 v 约为300 nm/min.在前人所做的工作中,为了获得大的PL蓝移效果,ICP的处理时间在5 min左右.常用的样品包层以上的厚度小于500 nm,长时间的ICP处理所产生的刻蚀已经刻穿了牺牲层、接触层并到达上包层,使得产生的缺陷存在于上包层中.因为接触层和上包层层被刻穿,这种情况即使获得了很好的量子阱混合效果,

该量子阱片也不能继续用于激光器的制作,只能做验证性研究.为了解决这个问题,本文的实验调整等离子体处理时间为1 min,此时的刻蚀深度约为300 nm,小于牺牲层厚度500 nm,产生的缺陷主要存在于牺牲层内,刻蚀将不影响InGaAs接触层.快速退火时,因为牺牲层和量子阱层之间存在一个很大的缺陷浓度梯度,缺陷向量子阱层扩散,并促进量子阱层和垒层的组分互扩散,改变量子阱的能带.

2.2 热稳定性分析

通过热稳定性实验确定原生样品热退火过程中,PL蓝移 w 和强度 I 的变化.因为该样品是应变多量子阱结构,阱层和垒层存在0.9%的压应变晶格失配,高温快速退火会影响样品的晶格质量,必须考虑退火过程对原生样品PL影响^[8].

实验中,样品#5~#10直接在RTP-300快速退火炉退火,退火时间固定为120 s,未作任何处理的样品#4做原生参考片.退火后,测量样品#5~#10与原生片#4的PL强度,见图2.可以看出,随着退火温度 t 的增加,样品蓝移从500℃的无波长蓝移增加到800℃的36 nm;PL相对强度逐渐降低,从500℃的96%降低到800℃的78%.

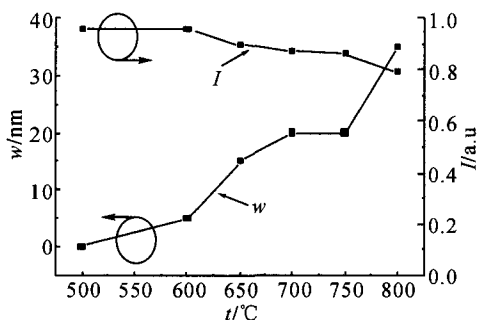


图2 样品#5~#10的PL蓝移和PL强度相对于退火温度的变化

Fig. 2 Changes of PL blue shift and PL intensity versus annealing temperature for sample #5~#10

图3所示为样品#4、#7、#9、#10的PL光谱形貌图,其PL峰值波长逐渐减小.图中, λ 为PL峰值波长, I 为PL峰值强度.样品#9在750℃退火条件下,由热退火引起的蓝移仅为20 nm;PL峰值强度略微降低为原来的85%.这说明750℃的热退火过程,样品的有源层能够保持较好的晶格状态,在该温度下样品热稳定性很好.而样品#10在800℃下,热蓝移急剧增大到37 nm,PL峰值强度也降低到80%以下,这说明有源层的晶格退化已经比较严重.以上实验给出了样品在不同退火温度下的原生热蓝移,并说明原生片在750℃以下退火,样品能保持较好的晶格状态.

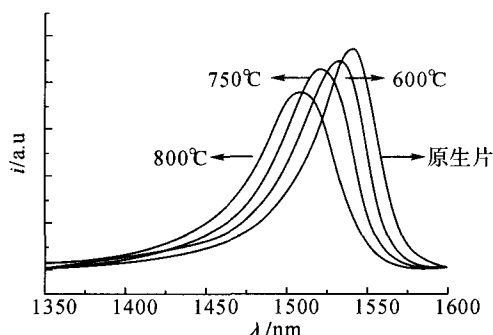


图3 样品#4、#7、#9、#10的PL光谱图

Fig. 3 PL spectrum for sample #4, #7, #9, #10

2.3 退火温度对蓝移影响分析

氩等离子体处理样品后,缺陷存在于牺牲层中,退火温度决定了缺陷向量子阱层扩散的速度.为了研究氩等离子体处理完后退火温度与蓝移的关系,实验中固定ICP参数RF功率为480 W、ICP功率为500 W、处理时间为1 min.样品#11~#15经过ICP处理后,在退火之前测量的PL强度和峰值波长均明显无变化,这证明氩等离子体产生的缺陷只存在于样品表面,对有源层没有直接损伤,不影响光致发光效率^[9].

图4所示为样品#11~#15经过ICP处理后在不同温度600、650、700、750、800℃下退火2 min的PL结果.其中虚线为原生参考样品#1的PL光谱强度,从图4中可以看出,原生样品#4的峰值波长 λ 为1545 nm,随着退火温度的增加,样品的PL峰值波长逐渐减小,从600℃的1535 nm,逐渐降至750℃的1435 nm和800℃的1430 nm.这说明了退火温度越高,表层的缺陷向量子阱层扩散的越快,阱层与垒层混杂的越厉害,PL的蓝移也越大.

同时PL峰值的强度也随着温度的增加而降低,在750℃的时候大约为原生样品#1的55%左右,800℃为40%.这是因为在高的退火温度情况下,缺陷的热运动和量子阱层、垒层界面的互扩散影响了量子阱层晶格质量,造成发光效率的降低.从图中可以看出,在750℃退火的样品#14 PL蓝移为110 nm,趋于饱和.除去750℃退火时的20 nm原生热蓝移,样品#14的蓝移为90 nm.由上可知:对于量子阱混合样品,750℃是合适的退火温度,能获得较大的量子阱混合效果,并且可以保证有较好的PL光谱强度.

2.4 ICP功率对蓝移影响分析

除了ICP处理时间和退火温度外,ICP处理功率也是影响量子阱混合的一个重要参数.随着ICP功率增大,腔体中的氩等离子体浓度相应增加,这将

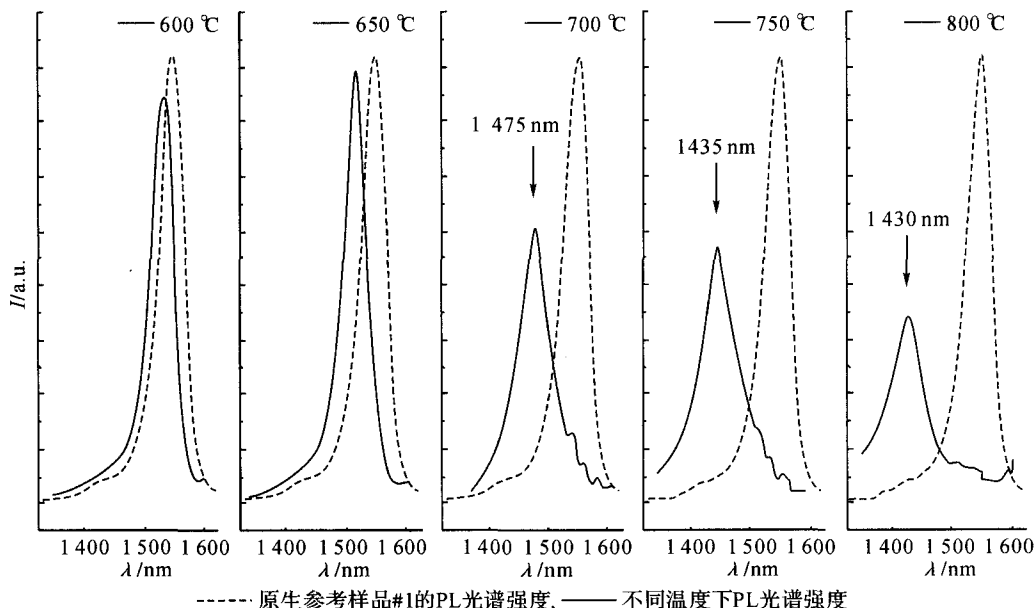


图4 在不同温度下退火 2 min 量子阱片的 PL 光谱图

Fig. 4 PL spectrum after 2 min RTA in different annealing temperature

影响等离子处理过程在样品表面单位时间内产生的缺陷数量。

为了研究 ICP 功率与 PL 蓝移的关系,固定 ICP 处理参数 RF 功率为 480 W、处理时间为 1 min,改变 ICP 功率:0、150、300、450、600、750、900 W,分别处理样品 #16~#22,之后在退火温度为 700 °C,持续通入 2.5 L/min 的氮气条件下快速退火 2 min。样品 #16~#22 的 PL 蓝移和 ICP 上下极板偏压(上下极板的电势差, U)随 ICP 功率(P)变化关系如图 5 所示,其中 U 决定了氩等离子的动能。

从图 5 可以看出,当 ICP 功率为 0~500 W 时,随着 ICP 功率的增加, U 的绝对值呈线性减小,PL 蓝移逐渐增加,这是因为随着 ICP 功率增大,腔体等离子体浓度增加,而等离子的动能降低不明显,氩等离子在样品表面产生的缺陷总量增加;当 ICP 功率增加到 500 W 以后,等离子体浓度继续增加,但

是 DC Bias 的降低意味着等离子的动能降低,依靠氩等离子动能在样品表面产生的缺陷数量趋于稳定,PL 蓝移基本保持不变。

通过上述分析,可以发现对于氩等离子诱导的量子阱混合存在一个适当的 ICP 功率。当 ICP 功率小于该值时,增加 ICP 功率 PL 蓝移会逐渐增加;当 ICP 功率大于该值时,由于表面生成的缺陷趋于稳定,PL 蓝移也趋于稳定。

3 结 语

本文通过在样品表面生长牺牲层,控制 ICP 处理时间,解决了氩等离子诱导量子阱混合中刻蚀过大的问题。在此基础上研究了退火温度和 ICP 功率对标准的 InGaAsP/InP 应变多量子阱样品的量子阱混合的影响。发现随着退火温度的增加,样品在 700 °C 之后发生了显著的蓝移现象,PL 强度略有降低。在 750 °C 时绝对蓝移已经达到了约 110 nm,PL 强度为原生片的 55%;随着 ICP 功率的增加,PL 蓝移逐渐增加,并在 ICP 功率为 500 W 时达到饱和。因为存在 PL 强度降低和刻蚀的问题,可以认为对于实验中使用的量子阱外延样品,当退火温度为 750 °C、ICP 功率为 500 W 量子阱混合处理时,可以获得较大的蓝移,并能保证样品具有较好的晶格质量。

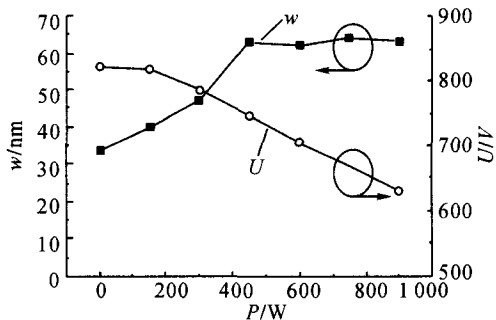


图5 不同 ICP 功率下的 PL 蓝移和极板偏压

Fig. 5 PL Blue shift and DC Bias in different ICP power conditions

致谢:对新加坡南洋理工大学梅霆教授的指导和生长量子阱片的武汉光讯公司表示感谢!

参考文献 (References):

- ## 参考文献 (References):
- [1] MARSH J H, KOWALSKI O P. Quantum well intermixing in material systems for 1.5 μm (invited) [J]. **The Journal of Vacuum Science and Technology A**, 1998, 16(2): 810-816.
 - [2] CHARBONNEAU S, KOTELES E S, HE J J, et al. Photonic integrated circuits fabricated using ion implantation [J]. **IEEE JSTQE**, 1998, 4(4): 772-793.
 - [3] 黄晓东, 黄德修, 刘雪峰. SiO_2 膜增强 InGaAsP 超晶格外延片的量子阱混合[J]. 半导体学报, 2000, 21(11): 1107-1110.
HUANG Xiao-dong, HUANG De-xiu, LIU Xue-feng. SiO_2 encapsulant enhanced quantum well intermixing for InGaAsP superlattice [J]. **Chinese Journal of Semiconductors**, 2000, 21(11): 1107-1110.
 - [4] KOWALSKI O P, MARSH J H. A universal damage induced technique for quantum well intermixing [J]. **Applied Physics Letters**, 1998, 72(5): 581-583.
 - [5] OOI B S, MCILVANEY K, MARSH J H. Selective quantum well intermixing in GaAs/AlGaAs structures using impurity free vacancy diffusion [J]. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, 1997, 33(10): 1784-1793.
 - [6] DJIE H S, MEI T. Plasma Induced quantum well intermixing for photonic integration [J]. **IEEE JSTQE**, 2005, 11(2): 373-382.
 - [7] NIE D, MEI T. Argon plasma exposure enhanced intermixing in undoped InGaAsP/InP QW structure [J]. **Journal of Applied Physics**, 2006, 100(4): 46103.
 - [8] 黄晓东, 黄德修, 刘雪峰. InGaAsP 四元系量子阱材料的热稳定性 [J]. 华中理工大学学报, 1999, 27(10): 36-39.
HUANG Xiao-dong, HUANG De-xiu, LIU Xue-feng. Thermal stability of InGaAsP quaternary quantum wells materials [J]. **Journal of Huazhong University of Science and Technology**, 1999, 27(10): 36-39.
 - [9] DJIE H S, AROKIARAJ J, MEI T. Experimental and theoretical analysis of Argon plasma enhanced quantum well intermixing [J]. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, 2004, 40(2): 166-174.

下期论文摘要预登

降雨与边坡地下水位关系的时间序列分析

王智磊, 孙红月, 刘永莉, 尚岳全

(浙江大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 针对边坡地下水位监测工程中存在的监测成本高且长期监测稳定性差的问题, 提出以监测降雨量辅助地下水位监测的方案. 考虑到降雨与地下水位的相关性, 研究通过降雨量数据间接估计地下水位变化趋势的方法. 将基于统计理论的单因素时间序列分析法, 根据影响因素类别的数量拓展至多维空间, 建立降雨-地下水位关系的多因素时间序列分析模型, 探讨影响地下水位变化的各因素作用规律及滞后效应, 分析降雨影响阈值. 将建立的降雨-地下水位分析模型应用于官家村滑坡工程实践中, 根据该滑坡的前期监测数据建立模型对地下水位进行长期预测, 并与实测数据进行对比, 验证了该模型在边坡地下水预测领域中的有效性.

关键词: 时间序列分析;地下水;降雨;滑坡