

98, 1/1/16 / 401-407

1798/P5821A/017/006

量子点的湿法腐蚀制备及尺寸分布研究*

刘兴权 万明芳 陈效双 张波 陆卫 沈学础
(中科院上海技术物理所红外物理国家开放实验室, 上海, 200083)

TN304.23

0571

0471.1

摘要 介绍了用可见光光刻后同湿法腐蚀制备 GaAs/AlGaAs 量子点的方法,并用小光点光荧光的方法检测了所制备量子点的均匀性,从理论上给出量子点的尺寸分布,并结合多量子阱阱宽的涨落,分析了荧光峰的线型和展宽机制.

关键词 量子点, 湿法腐蚀, 荧光光谱.

砷化镓 尺寸分布

引言

准零维半导体结构近年来引起人们的很大兴趣^[1],因为它有不同于体材料半导体结构的物理特性,并具有潜在的应用前景^[2].量子点的制作工艺有许多种,如常用的外延的方法^[3],自组织生长模式生长,其优点是可以获得没有缺陷的准零维结构,同时量子效率也很高,但是外延方法受生长条件,衬底表面状态等因素的影响,可控性还不理想.量子点的另一个常用的制作方法是光刻技术,通过光刻技术在两维结构样品表面产生一定尺寸的掩膜,通过干法或湿法腐蚀,获得一定尺寸的量子点结构,这种方法的可控性好,而且更容易设计.其中最常用的曝光源为电子束^[4],它可以获得小尺寸量子点结构,但电子束曝光有几点不足,首先用于曝光的电子束能量很高,可能带来衬底损伤;其次是电子束对样品的注入效应;另外,大面积量子点阵制作困难.本文报道用可见光作为曝光光源,用湿法腐蚀的办法制作量子点阵列,并用 PL 来研究尺寸效应,在理论上计算了尺寸效应所造成的量子化效应对荧光光谱的影响,计算结果很好地解释了实验结果.

1 实验

样品在 RIBER 32P R&D II-V 族 MBE 系统上生长,其结构为 GaAs/AlGaAs 多量子阱结构,阱宽为 25nm,垒宽为 15nm,垒 Al 组分 $x=0.3$. GaAs(001) 半绝缘的衬底,经有机溶剂清洗后用 5:1:1 ($H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$) 在 60℃ 下腐蚀 3min,去离子水清洗后装入 MBE 系统,脱氧后 600℃ 生长 500nm 的 GaAs 缓冲层,然后生长 20 个周期的 GaAs/AlGaAs 多量子阱结构,样品取出后涂光刻胶,用具有直径为 4 μ m 圆点阵列的掩膜版在光刻机上光刻,显影烘干后蒸金,取出剥离,金点作为保护罩.为了光谱测量的方便,去除多量子阱外延层下的衬底,具体的方法是先用黑腊在三氯乙烯中的溶液涂在蒸有金点的样品表面,然后将样品平放在培养皿中自然风干,在样品表面形成一层牢固的黑腊保护膜,该保护膜中心

* 国家自然科学基金(编号:79776018)资助项目
稿件收到日期 1997-01-28,修改稿收到日期 1998-02-25

是突出的圆顶形状, 使得样品受到一个向中心的张力. 将该样品放在选择性腐蚀液 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} (1 : 6)$ 的溶液中腐蚀约 48h, 外延层将与衬底层脱离, 在黑蜡膜的支撑下, 外延膜完整地脱离于衬底, 将该薄膜取出, 然后将外延膜贴在玻璃板上, 用 $3 : 1 : 1 (\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2)$ 腐蚀, 边腐蚀边测荧光. Ar^+ 离子激光 514.5nm 线作为激发光源. 因为 Ar^+ 离子激光经过透镜的聚焦, 其光斑面积约为 $30\mu\text{m}^2$, 因此所激发的量子点仅包含几个. 因为腐蚀的不均匀性, 不同部分腐蚀的速度不同 (玻璃的不平整性造成膜贴在玻璃上不同部分所产生的应力不同), 因此不同部分的尺寸不同. 腐蚀到 100Sec 后, 发现荧光峰开始蓝移, 停止腐蚀, 移动光斑, 观测其荧光峰相对未腐蚀时的移动. 不同位置的荧光峰如图 1 所示, 图 1(a) 和图 1(b) 分别为室温和 77K 下的荧光光谱. 通过移动光点获得不同点荧光峰的位置相对未腐蚀时荧光峰的位置. 获得了最大 10meV 的能量移动. 因为激发点内只包含几个量子点, 可以看到荧光峰相对于腐蚀时的线型变化不大, 因此, 每一个微小区域内量子点的荧光峰的展宽不明显.

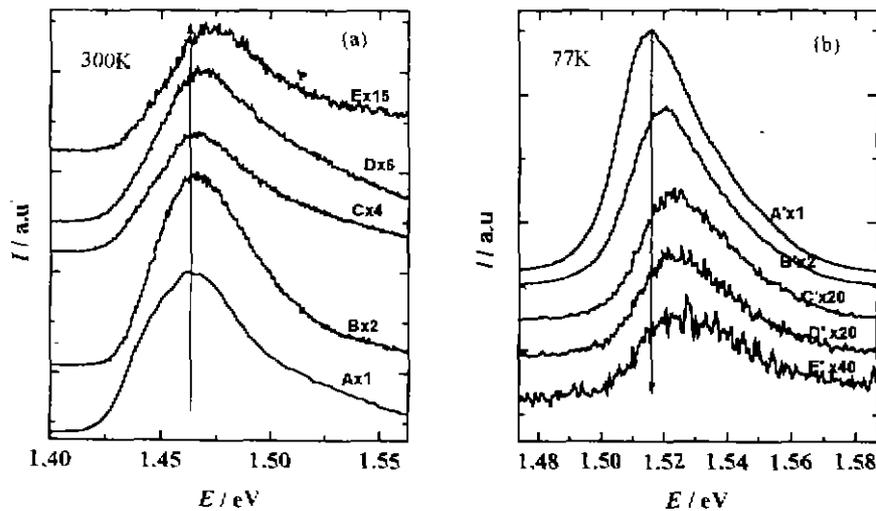


图 1 不同尺寸量子点的光荧光谱
(a) 300K (b) 77K

Fig. 1 Photoluminescence spectra of quantum dots with various sizes

2 结果与讨论

在未腐蚀的多量子阱结构中, 垂直生长方向的平面由于是没有约束的两维电子气, 当腐蚀后, 侧面真空势垒的形成和尺寸的缩小, 原来的两维电子气受到真空势垒的约束, 使得阱中的电子空穴能级向高能方向移动, 引起荧光峰的蓝移. 这一点从图 1 中可见量子阱的荧光峰有一定的线宽, 这种展宽起源于多量子阱阱宽的涨落和温度效应. 腐蚀后, 由于尺寸效应所造成的能量移动, 可以用下列模型来给出由腐蚀而产生的尺寸分布. 根据腐蚀量子点的实验特点, 我们模型化量子点为圆盘形状, 平均直径为 d_0 , 平均高度为量子阱的阱宽 l_0 , 用类似于 Kane 平均场方法和 Lifshitz 几率观点, 认为量子点系统的尺寸服从高斯分布:

$$P_v = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma} \exp - \frac{(V - V_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

式(1)中 σ, V, V_0 分别为量子点体积的均方差、体积和平均体积。

在荧光实验中, 由于激发光斑的聚焦, 使得荧光来源于腐蚀量子点的范围很小, 量子点几乎是均一的, 由此在光荧光光谱中相对于每一微小区域量子点圆盘直径 d_0 涨落很小, 认为是不变的量。比较量子阱和量子点的荧光光谱, 可见峰宽几乎不变, 因此对不同微小区域, 量子点的荧光峰展宽主要来源于量子阱宽度 l_0 的涨落, 由此可以获得量子点的尺寸分布为

$$P_v = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp - \frac{(\pi d_0)^2 (l - l_0)^2}{2\sigma^2}, \quad (2)$$

基于文献[5]的方法, 我们能获得能量坐标下荧光光谱的线型为:

$$P_v \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_0^\infty \delta(\Delta E - \Delta E_\perp - \Delta E_\parallel) l \exp - \left(\frac{(\pi d_0)^2 (l - l_0)^2}{2\sigma^2} \right) dl$$

$$\propto \frac{K}{(\Delta E_0 - \Delta E_\parallel)^{5/2}} \exp \left(- \frac{(\pi d_0)^2 \left(\left(\frac{\Delta E_\perp}{\Delta E_0} \right)^{1/2} - 1 \right)^2}{2\sigma^2} \right), \quad (3)$$

式(3)中 $\Delta E_\parallel = \frac{\hbar^2 (3.8317)^2}{2\mu R^2}$, $\Delta E_\perp = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu l^2}$ 来源于量子局域化模型 (μ 为电子空穴的约化质量: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$), K 为归一化常数, R 为量子点圆盘半径。用该方法拟合实验光谱图(见图2), 给出与实验光谱符合很好的结果, 因此认为:

(1) 每一个微小区域内荧光峰的线型不对称主要起源于该区域内生长方向上量子阱的尺寸分布。

(2) 量子尺寸效应导致的峰移动与量子局域化模型的结果一致。

(3) 微区峰宽的主要贡献起源于生长方向尺寸分布(层厚度分布)的不均匀。由此我们根据不同区域量子点的荧光峰(室温), 计算量子点尺寸大小如下:

由表1内得到用腐蚀法获得的量子点的尺寸分布相对均方差为13%, 这种可见光光刻后湿法腐蚀的方法, 可以制作大面积的量子点阵列, 为了检测因腐蚀不均匀性造成的尺寸分布, 进而为优化腐蚀条件提供必要的的数据, 用小光点荧光来检测不同量子点尺寸是一种很有效的方法。

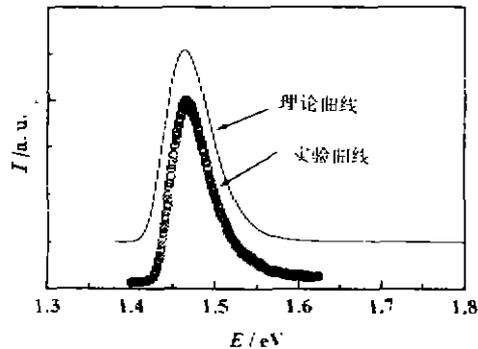


图2 理论拟合结果与实验结果的比较
Fig. 2 Photoluminescence spectra of experimental and theoretical results, the solid line is theoretical and the circle one is experimental results

表 1 不同区域能量移动(ΔE)及相应尺寸(D)
Table 1 Energy shift (ΔE) and size (D)
at different region

不同区域	能量移动 $\Delta E/\text{MeV}$	量子点尺寸 D/nm
A(未腐蚀)	0	∞
B	2	219
C	3	181
D	5	140
E	10	99

3 结语

本文通过可见光曝光后湿法腐蚀的方法获得了量子点阵列,并用荧光方法研究了其尺寸分布,在理论上计算了这种从多量子阱演变到量子点后的荧光峰,给出了相应的尺寸分布.

REFERENCES

- 1 Marc A K. *Phys. Today*, 1993, Jan. :24
- 2 Kirstaedter N, Ledentsov N N, Grundmann M, Bimberg D, et al. *Electronics Letters*. 1994, **30**:1416
- 3 Marzin J Y, Gerard J M, et al. *Phy. Rev. Lett.*, 1994, **73**:716
- 4 Steffen R, Koch T H, Oshinowo J, Aller F, Forchel A. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**:223
- 5 CHEN Xiao-Shuang, LIU Xing-Quan, LU Wei, SHEN Xue-Chu. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (陈效双, 刘兴权, 陆卫, 沈学钊, 红外与毫米波学报), 1997, **16**(2):81

FABRICATION OF QUANTUM DOTS BY WET ETCHING AND STUDY OF SIZE DISTRIBUTION*

LIU Xing-Quan WAN Ming-Fang CHEN Xiao-Shuang
ZHANG Bo LU Wei SHEN Xue-Chu

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Fabrication of GaAs/AlGaAs quantum dots by wet etching was accomplished by visible light lithography. The uniformity of the size was determined by tiny spot photoluminescence. Theoretical calculation was done to simulate the size distribution and to compare with the experimental results, in which the thickness fluctuation of quantum well was considered.

Key words quantum dots, wet etching, photoluminescence spectrum

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China.
Received 1997-01-28, revised 1998-02-25