

解理面预处理方法对二次外延的影响*

张春玲^{1,2,†} 唐 蕾³ 徐 波² 陈涌海² 王占国²

(1 南开大学物理科学学院, 天津 300071)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体材料重点实验室, 北京 100083)

(3 武警医学院物理教研室, 天津 300162)

摘要: 利用超晶格解理面方法制备定位生长的 InAs 量子线. 首先以分子束外延技术在 GaAs 衬底上生长 GaAs/AlGaAs 超晶格, 然后将样品取出外延系统进行解理, 对解理面进行预处理之后在(110)解理面上进行二次外延. 实验结果显示超晶格解理面的预处理方法对二次外延有重大影响, 其中择优腐蚀比自然氧化更有利于量子线的定位生长, 过高温度的脱氧除气会导致解理面的 GaAs 部分出现坑状结构, 表明(110)面上的 Ga 原子容易脱附. 同时, Ga 原子在(110)面上的迁移长度比较大, 原子的择优扩散方向为 $[00\bar{1}]$ 方向.

关键词: 分子束外延; 量子线; 表面结构

PACC: 8115G; 6865; 6890

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)03-0544-05

1 引言

平面应变自组装方法^[1]是目前制备半导体低维结构的重要方法, 但不能准确控制量子点、量子线的生长位置, 所以近年来出现了多种基于此方法的新技术. 本文提出一种超晶格解理面再生长方法, 它与 Pfeiffer 等人^[2]提出的传统的解理面生长方法(cleaved-edge overgrowth, CEO)有类似之处, 又存在明显差别.

传统的 CEO 方法步骤为首先利用 MBE 系统生长 AlGaAs/GaAs 超晶格, 并在 MBE 系统内解理晶片得到(110)解理面. 之后, 在解理面上二次外延所需结构, 利用原子级光滑的 GaAs/AlGaAs 异质结从左、右和上三边限制电子, 在下方利用电场对电子进行限制得到量子线. 由于传统的 CEO 方法需要在 MBE 设备里对样品进行原位解理, 所以对生长设备有较高的要求.

我们提出的超晶格解理面再生长方法与传统 CEO 方法的区别在于, 首先, 可以生长 GaAs/InGaAs 超晶格, 利用(110)解理面的应力调制制备出有序排列的量子点^[3]; 也可以生长 GaAs/AlGaAs 超晶格结构, 经过择优腐蚀等方法在(110)解理面上制备高度调制模板, 然后以解理面模板控制沉积原子的成核位置, 得到定位生长的量子线^[4]. 此外, 由于可以在 MBE 系统外解理衬底, 降低了对设备的要求, 并且可以在系统外对解理面进行择优腐蚀和自然氧化等处理, 更有利于对比不同解理面处理方法的效果. 本文介绍在 GaAs/AlGaAs(110)解理面上制备定位量子线过程中发现解理面预处理方法对二次外延有很大影响, 以及(110)解理面外延生长

中的一些现象.

2 样品制备

2.1 GaAs/AlGaAs 超晶格(110)解理面的制备

本文选择在 50mm 半绝缘 GaAs(100)衬底上生长 GaAs/AlGaAs 超晶格. 为比较不同 AlGaAs 组分和 GaAs, AlGaAs 厚度比对实验结果的影响, 在一块样品上生长六组超晶格(SL1-SL6), 前三组为 GaAs/Al_{0.25}Ga_{0.75}As 超晶格, 后三组为 GaAs/Al_{0.75}Ga_{0.25}As 超晶格, SL1 和 SL4 中 GaAs/AlGaAs 厚度为 30nm/30nm, SL2 和 SL5 中为 20nm/40nm, SL3 和 SL6 中为 30nm/70nm, 各组超晶格之间用 400nm GaAs 间隔层隔开. 样品的结构如图 1 所示.

使用 Riber 32P MBE 系统进行样品制备. 首先, 将衬底固定在钨托上, 衬底预除气和脱氧之后, 在 620°C 进行衬底除气, 并在此衬底温度下进行首次外延: 先生长 300nm GaAs 缓冲层, 然后是六组由 GaAs 间隔层隔

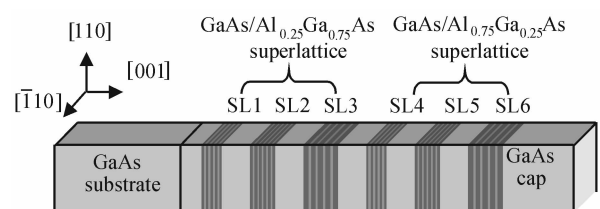


图 1 样品的超晶格结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the pre-grown superlattices

* 国家自然科学基金(批准号:60390071,60276014,90101004), 国家重点基础研究专项基金(批准号:G2000068303)和国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA311070)资助项目

† 通信作者. Email: zhangchl@nankai.edu.cn

2007-09-04 收到, 2007-10-18 定稿

表1 各组样品的生长结构和生长参数

Table 1 Growth parameters and structures in each experiment

| 生长编号 | 是否除气 | 衬底温度、生长结构和生长速率 |
|------|------|---|
| S1 | 是 | 450°C, 2ML InAs, 0.06 ML/s |
| S2 | 否 | ①580°C, 3nm GaAs 缓冲层, 0.906 μ m/h ②450°C, 2ML InAs, 0.06 ML/s, 长 0.1ML 停 1.667s |
| S3 | 否 | 450°C, 2ML InAs, 0.06 ML/s |
| S4 | 是 | 450°C, 2ML InAs, 0.2 ML/s |
| S5 | 是 | 500°C, 2ML InAs, 0.2 ML/s |
| S6 | 是 | 400°C, 2ML InAs, 0.2 ML/s |

开的 GaAs/AlGaAs 超晶格, 最后是 GaAs 盖帽层. AlGaAs 的生长速率均为 0.6 μ m/h, GaAs 间隔层的生长速率为 1 μ m/h, SL1-SL3 中 GaAs 层的生长速率为 0.45 μ m/h, SL4-SL6 中 GaAs 层的生长速率为 0.15 μ m/h.

外延结束后将衬底从 MBE 里取出, 在超净间沿 $\langle 110 \rangle$ 方向将其解理成 1mm 宽的样品条^[5], 要求样品条的 (110) 解理面在光学显微镜下观察不到明显起伏. 然后对解理面进行自然氧化或者择优腐蚀处理. 自然氧化法只需把新解理的样品条暴露在空气中 2h, 择优腐蚀法是将新解理的样品条立即放入 CAP 腐蚀液 (重量比为 50% 柠檬酸溶液和 30% 的双氧水按照 10:1 的体积比配置的腐蚀液) 中 1min. 选用 CAP 腐蚀液的目的是择优腐蚀 GaAs^[6,7], 也可以选用 DS 腐蚀液 ($\text{CrO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) 或者稀释的盐酸溶液 (浓盐酸与水的体积比为 1:1) 择优腐蚀 AlGaAs.

由于 AlGaAs 氧化后体积膨胀, 所以自然氧化或 CAP 择优腐蚀后 (110) 解理面上的 AlGaAs 区高出 GaAs 区. 因此, 经过预处理的解理面放入 MBE 系统中进行二次外延时, AlGaAs 和 GaAs 的高度差能影响新沉积原子的成核位置, 起到模板作用.

2.2 (110) 解理面上的二次外延

由于 (110) 解理面的面积小, 在外延生长中无法利用 RHEED 判断其是否脱氧, 因此, 首先在钼托的中心位置粘贴一片 (100) 晶向的半绝缘 GaAs 衬底, 在生长过程中以其作陪片间接判断衬底脱氧温度. 然后, 用钼在陪片周围同时粘贴经过择优腐蚀和自然氧化的样品条, 并使 (110) 面朝上, 以比较择优腐蚀和自然氧化对实验结果的影响.

将粘有陪片和解理面的钼托重新放入 MBE 设备. 共进行六组实验, 其中实验 S1, S4~S6 在衬底脱氧与高温除气后进行二次外延, 实验 S2 和 S3 则在衬底脱氧后直接进行二次外延. 二次外延中生长的结构为 3nm GaAs 和 2ML InAs, 或者仅为 2ML InAs. 各组样品中 GaAs 和 InAs 的生长速率和生长结构如表 1 所示.

3 结果与讨论

二次外延后对 (110) 解理面进行 AFM 形貌检测, 分析各种实验条件对结果的影响.

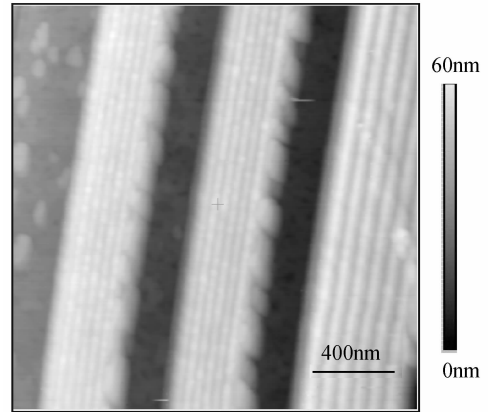


图2 实验 S2 中经择优腐蚀的解理面二次外延后高铝组分超晶格区的 AFM 像

Fig.2 AFM image of the superlattices with high composition of Al after selective etching and overgrowth in experiment S2

3.1 超晶格组分的影响

对解理面进行大面积扫描, 发现高铝组分超晶格区域远高于低铝组分超晶格区域和衬底部位, 进一步缩小扫描范围无法观察到超晶格内部的详细结构. 图 2 所示为实验 S2 中经过择优腐蚀处理的解理面在二次外延之后高铝组分超晶格的形貌, 可见 GaAs 和 AlGaAs 的高度差达到 60nm 左右, 而且 AlGaAs 层几乎连在一起, 看不到超晶格内部 GaAs 上方的精细结构.

分析认为这是高铝组分区域对择优腐蚀和自然氧化更加敏感的结果. 一方面, 高铝组分超晶格内 AlGaAs 和 GaAs 组分差异大, CAP 腐蚀液对 AlGaAs 和 GaAs 的腐蚀速率差大, 导致腐蚀后 AlGaAs 和 GaAs 的高度差大. 另一方面, 自然氧化除了可以因 AlGaAs 膨胀使 AlGaAs 和 GaAs 产生高度差, AlGaAs 还会发生横向膨胀而挤压超晶格内的 GaAs. 和低铝组分区域相比较, 高铝组分 AlGaAs 横向膨胀程度高, 超晶格内部的 GaAs 被挤压严重. 所以在 GaAs 间隔小的情况下, AFM 的针尖无法探测到 GaAs 部位的情况.

此外, 由于新鲜解理面暴露在空气中的瞬间就在解理面上形成氧化层, 其中 AlGaAs 部位除形成 GaAs 的氧化产物, 还会形成 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等成分. 其中含水化合物在温度较高时不稳定, 失去结晶水, 而 Al_2O_3 在 200~1200°C 内只发生从 γ 相到 α 相的转变, 不会消失^[8,9]. 所以, 尽管二次外延之前进行了高温脱氧和衬底除气处理, 但由于两者的温度是针对 GaAs 部位的, 只有 600°C 左右, 所以在进行二次外延时解理面由 GaAs 和 AlGaAs 的氧化层组成.

3.2 高温除气对生长结果的影响

对实验 S1 和 S4~S6, 在观察到 GaAs 陪片脱氧之后进行了高温除气. AFM 测量显示这几组实验中所有解理面的 GaAs 部位都出现了孔洞, 而且除气温度越高、时间越长, 孔洞的密度越高. 图 3(a) 为实验 S5 中经自然氧化解理面二次外延后 GaAs 衬底和部分超晶格

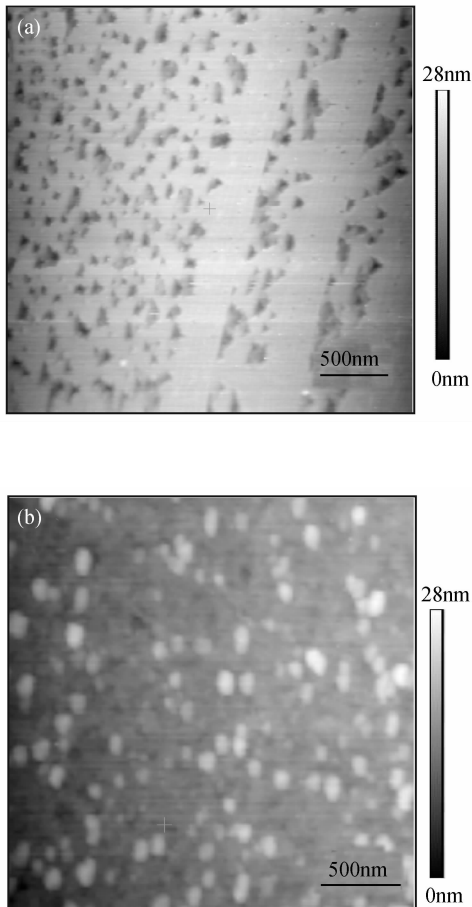


图 3 实验 S5 中经自然氧化的解理面(a)和实验 S2 中经择优腐蚀的解理面(b)的衬底区域二次外延后的 AFM 像

Fig.3 AFM images of the cleaved edge after native oxidation and overgrowth in experiment S5 (a) and the substrate part after selective etching and overgrowth in experiment S2 (b)

区域的 AFM 结果,图中出现大量的孔状结构.而对实验 S2 和 S3,在脱氧之后未进行高温除气处理,图 3(b)为实验 S2 中择优腐蚀解理面二次外延后衬底区域的 AFM 结果,GaAs 部位基本没有出现孔洞.

对比上述现象,我们认为高温除气使(110)解理面经历长时间高温,引起解理面上大量 Ga 原子脱附.所以,为了避免解理面出现孔洞,薄片脱氧之后可以选择不进行高温除气,但是前提是尽可能保证解理面的清洁.同时,由于孔洞只在 GaAs 部位出现,而 AlGaAs 部位基本没有出孔,所以,进一步证明 AlGaAs 部位的氧化层十分稳定.

3.3 择优腐蚀和自然氧化效果比较

以择优腐蚀 GaAs 或自然氧化法处理解理面后,AlGaAs 部位均高于 GaAs 部位,二次外延中可以利用这种高度差来影响沉积原子的成核位置.图 4(a)和(b)分别为实验 S1 经自然氧化和择优腐蚀解理面二次外延后的结果.虽然两块样品的外延参数完全相同,但图 4(b)中 InAs 原子的排列更规则,形成准量子线,表明经择优腐蚀的解理面对 InAs 的定位效果比自然氧化的效果好,其原因可能是由于经择优腐蚀的解理面上 GaAs

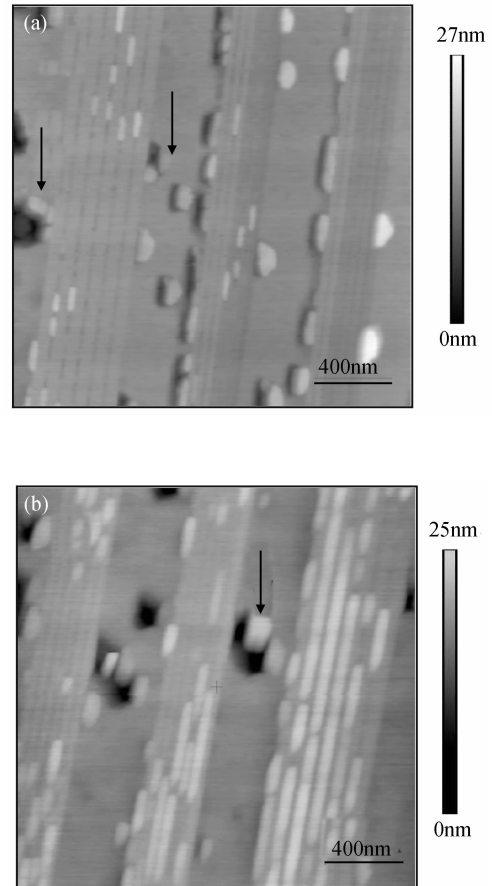


图 4 实验 S1 中经自然氧化(a)和择优腐蚀 GaAs 处理(b)的解理面二次外延后的 AFM 像

Fig.4 AFM images of the cleaved edges after native oxidation and overgrowth (a) and that after selective etching and overgrowth in experiment S1 (b)

和 AlGaAs 氧化层的高度差较大,而经过自然氧化的高度差较小.

为证实此推测,我们比较了新鲜解理面仅进行自然氧化或择优腐蚀处理的差异.在自然氧化实验中,将样品解理后立刻放入 AFM 检测设备中,然后每隔 10min 检测一次解理面表面形貌.结果显示解理面暴露在空气中后迅速氧化,但是 AlGaAs 和 GaAs 部位的高度差并不随着时间线性增大,而是快速趋近饱和,30min 和 2h 自然氧化的效果基本相同.图 5(a)为将样品解理 30min 后的 AFM 结果,其中左边超晶格为低铝组分超晶格 SL3,右边为高铝组分超晶格 SL4. SL4 中 AlGaAs 和 GaAs 高度差约为 2.5nm,而 SL3 中 AlGaAs 和 GaAs 高度差更小.我们的实验结果与 Dwir 等人^[10]的自然氧化结果基本相同,他们发现 AlGaAs 自然氧化速度与时间成对数关系,在自然氧化 24h 之后,Al_{0.72}Ga_{0.88}As/GaAs 高度差约为 3nm,Al_{0.20}Ga_{0.80}As/GaAs 高度差仅为 0.5nm 左右.因此,自然氧化实验表明,不能通过控制氧化时间来任意调节 AlGaAs 和 GaAs 部位的高度差.

对于择优腐蚀方法,我们发现可以通过控制腐蚀时间在更大范围内调节 AlGaAs 和 GaAs 的高度差,图 5

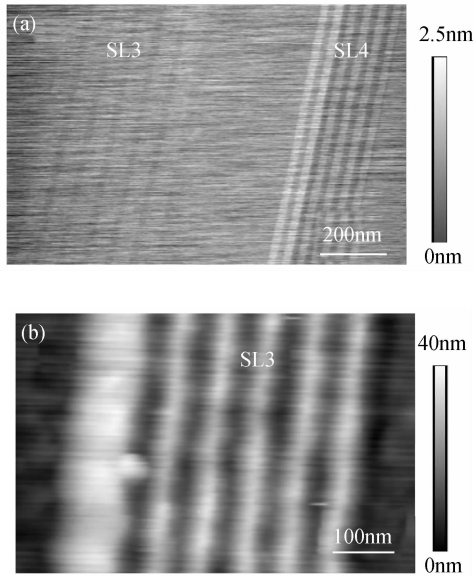


图 5 解理面经过自然氧化(a)或 CAP 择优腐蚀(b)预处理的 AFM 像
Fig.5 AFM images of the cleaved edges after native oxidation (a) or after CAP selective etching (b)

(b)为室温下经 CAP 择优腐蚀 1min 后 SL3 部位的 AFM 结果.可见即使在低铝组分超晶格区域,AlGaAs 和 GaAs 的高度差仍能达到 20nm 左右.因此,为实现定位生长目的,择优腐蚀的效果要比自然氧化的效果好.

3.4 原子在(110)面择优沿[00 $\bar{1}$]方向扩散

在对实验 S1 结果进行观察时,发现原子除聚集在超晶格内部的 GaAs 上方,还有些聚集在由高温除气产生的孔洞的右侧,如图 4 中箭头所示.图 6 所示为实验 S1 的 GaAs 衬底部位,此处的孔洞沿[010]方向伸长,原子也聚集在孔洞的右侧.由于 Ga 原子在(110)GaAs 表面的迁移长度大(例如在 600℃,As₄ BEP 为 9×10^{-4} Pa 条件下, Ga 原子在(110)面上的扩散长度约为 $12 \mu\text{m}$ ^[11,12]),所以沉积在解理面上的原子有充裕的时间进行迁移以寻找择优成核位置.孔洞的边缘可以提供择优成核位置,但新沉积的原子却只在孔洞的右侧成核,说明原子在(110)面上的择优扩散方向为[00 $\bar{1}$]方向.

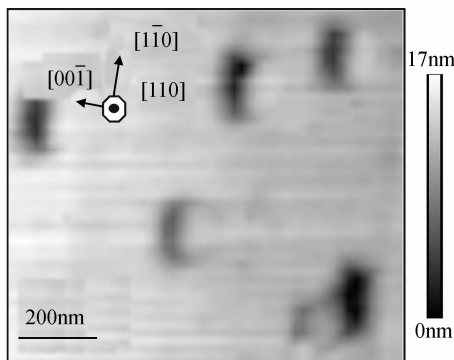


图 6 实验 S1 中经自然氧化处理的解理面二次外延后衬底部位的 AFM 像
Fig.6 AFM image of the substrate part after native oxidation and overgrowth in experiment S1

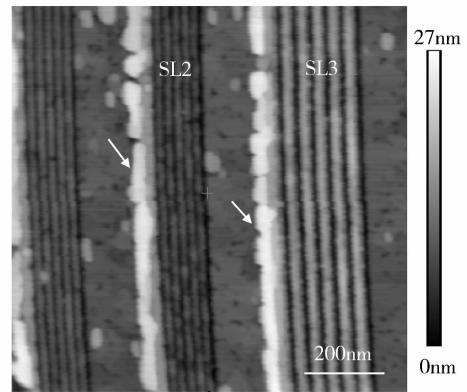


图 7 实验 S2 中经过择优腐蚀预处理的解理面二次外延后的 AFM 像
Fig.7 AFM image of the cleaved edge after selective etching and overgrowth in experiment S2

由于择优腐蚀后 GaAs 表面的平整度变差,所以在实验 S2 中希望通过生长 3nm GaAs 使 GaAs 表面更为平滑,以利于 In 原子的表面迁移.图 7 为实验 S2 的结果,虽然图中 GaAs 表面并不十分平滑,原子主要聚集在 GaAs 缓冲层的最右侧(如图中箭头所指),在超晶格内部并未出现量子线,但结果却进一步证实原子在(110)面上的择优扩散方向为[00 $\bar{1}$]方向.由于解理面由 GaAs 和 AlGaAs 氧化层组成,而在 S2 样品中原子只在 GaAs 缓冲层的右侧成核,这说明新沉积的原子在 AlGaAs 氧化层上成核困难,相比较而言原子更容易在 GaAs 上成核.这与 Sun 等人^[13]的观点基本一致,他们在研究局部氧化的 AlGaAs 表面液相外延 AlGaAs 时,发现无氧区域相对于氧化区域更容易成核.

前面分析了择优腐蚀、自然氧化和高温除气等预处理方法对实验结果的影响.对比发现实验 S3 所选用的条件从各方面更有利于取得最佳效果.对 S3 样品的检测结果与预期的一致.图 8 所示为实验 S3 中经过择优腐蚀的解理面直接外延 2ML InAs 之后的结果.此样品中原子的成核位置更为规则,形成的最长 InAs 量子线超过 $2 \mu\text{m}$.由于一些位置的沉积原子并未完全连在一起,所以我们称这些结构为准量子线,是 InAs 层厚度

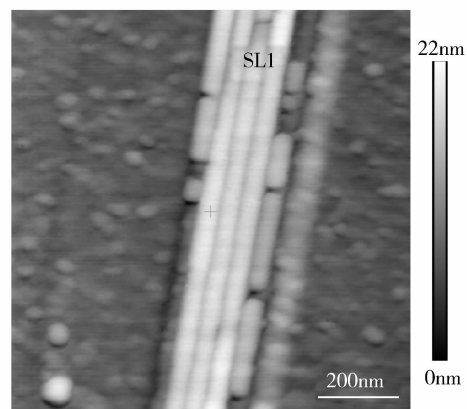


图 8 实验 S3 中经择优腐蚀的解理面二次外延后 AFM 像
Fig.8 AFM image of the cleaved edge after selective etching and overgrowth in experiment S3

较薄的结果. 如果增加 In 的沉积量, 更多的 InAs 填补在空缺的位置, 应该能得到更佳效果.

4 结 论

本文通过在 MBE 系统外解理 GaAs/AlGaAs 超晶格, 并对(110)解理面进行择优腐蚀和自然氧化处理, 以及在 MBE 内脱氧除气后进行二次外延, 得出以下结论: (1)超晶格解理后表面 AlGaAs 迅速发生氧化, 但由于 AlGaAs 氧化层稳定, 因此二次外延时(110)解理面由 GaAs 和 AlGaAs 氧化物构成. 但是相对自然氧化方法, 择优腐蚀更便于调节 GaAs/AlGaAs 层高度差. (2)(110)面上的 Ga 原子容易脱附, 在 GaAs(100)衬底的除气温度下, (110)超晶格解理面的 GaAs 部位就会由于 Ga 脱附而留下孔状缺陷. (3)Ga 原子在(110)面上的迁移长度大, 原子择优扩散方向为 $[00\bar{1}]$ 方向.

参 考 文 献

- [1] Liu Yumin, Yu Zhongyuan, Yang Hongbo, et al. Influences of differently shaped quantum dots on elastic strain field distributions. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26 (12): 2355 (in Chinese)[刘玉敏, 俞重远, 杨红波, 等. 应变自组织量子点的几何形态对应变场分布的影响. *半导体学报*, 2005, 26(12): 2355]
- [2] Pfeiffer L, West K W, Stormer H L, et al. Formation of a high quality two-dimensional electron gas on cleaved GaAs. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(17): 1697
- [3] Cui C X, Chen Y H, Zhao C, et al. Cleaved-edge overgrowth of aligned InAs islands on GaAs (110). *Nanotechnology*, 2005, 16 (11): 2661
- [4] Zhang C L, Wang Z G, Chen Y H, et al. Site controlling of InAs quantum wires on cleaved edge of AlGaAs/GaAs superlattice. *Nanotechnology*, 2005, 16(8): 1379
- [5] Okui T, Hasegawa S, Fukutome H, et al. Shearing orientation dependence of cleavage step structures on GaAs(110). *Surface Science*, 2000, 448: 219
- [6] Müller S, Weyher J L, Dian R, et al. Progress in the layer thickness determination of AlGaAs/GaAs heterostructures using selective etching and AFM imaging of the (110) cleaved planes. *Materials Science and Engineering*, 1997, B44: 96
- [7] Juang C, Kuhn K J, Darling F B. Selective etching of GaAs and $\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{As}$ with citric acid/hydrogen peroxide solutions. *J Vac Sci Technol B*, 1990, 8(5): 1122
- [8] Dallesasse J M, EI-Zein N, Holonyak N, et al. Environmental degradation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs quantum-well. *J Appl Phys*, 1990, 65(5): 2235
- [9] Lagowski J J. *Modern inorganic chemistry*. Marcel Dekker, Inc, 1973
- [10] Dwir B, Reinhardt F, Biasiol G, et al. Cross-sectional atomic force imaging of semiconductor heterostructures. *Materials Science and Engineering*, 1996, B37: 83
- [11] Lopez M, Nomura Y. Surface diffusion length of Ga adatoms in molecular-beam epitaxy on GaAs(100)-(110) facet structures. *J Cryst Growth*, 1995, 150: 68
- [12] Kangawa Y, Ito T, Taguchi A, et al. Monte Carlo simulation for temperature dependence of Ga diffusion length on GaAs(001). *Appl Surf Sci*, 2002, 190: 517
- [13] Sun Jie, Hu Lizhong, Sun Yingchun, et al. Liquid phase epitaxy of AlGaAs islands. *J Cryst Growth*, 2004, 270: 38

Effect of Pretreatment of Cleaved Edges on Overgrowth*

Zhang Chunling^{1,2,†}, Tang Lei³, Xu Bo², Chen Yonghai², and Wang Zhanguo²

(1 College of Physics Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(2 Laboratory of Semiconductor Material Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(3 Physics Staff Room, Medical College of Chinese People's Armed Police Force, Tianjin 300162, China)

Abstract: Site-controlled InAs quantum wires were fabricated with the cleaved edge overgrowth method. First, AlGaAs/GaAs superlattices were grown on GaAs substrate by molecular beam epitaxy. Then, the sample was taken out of the MBE system and cleaved along the $[1\bar{1}0]$ direction. After pretreatment, the (110) cleaved edges acted as a nanopattern in overgrowth. Experimental results demonstrate that the pretreatment on the cleaved edge affects the overgrowth and that selective etching is better than natural oxidation for site-controlled growth of quantum wires. High temperature degasification will induce pits on GaAs spacers, indicating that Ga atoms can easily escape from (110) cleaved edges. Furthermore, the surface diffusion length of Ga atoms on the (110) surface is long and the preferred diffusion direction of the atoms on (110) surface is toward $[00\bar{1}]$.

Key words: molecular beam epitaxy; quantum wire; surface structure

PACC: 8115G; 6865; 6890

Article ID: 0253-4177(2008)03-0544-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60390071, 60276014, 90101004), the Special Funds of National Key Basic Research Plan of China (No. G2000068303), and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA311070)

† Corresponding author. Email: zhangchl@nankai.edu.cn

Received 4 September 2007, revised manuscript received 18 October 2007