

# 选择液相外延法制备 GaAs SNOM 微探尖\*

张红治 胡礼中 孙晓娟 王志俊 梁秀萍

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 使用 GaAs(001) 衬底模拟垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 外延片表面, 采用选择液相外延技术在其上面制备了用于超高密度光存储的扫描近场光学显微术 GaAs 微探尖阵列, 并用扫描电子显微镜对微探尖阵列进行了表征. 结果表明, 在合适的条件下, 微探尖呈金字塔状, 并且有着较好的分布周期性. 这对解决微探尖与 VCSEL 出光窗口的对准问题、批量制备问题和实现多探尖并行扫描具有实际应用价值.

**关键词:** 选择液相外延; 微探尖; 扫描近场光学显微术

**PACC:** 0779; 4280T; 6150C

**中图分类号:** TN305

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)06-1178-04

## 1 引言

信息技术的飞速发展要求实现超高密度光信息存储和不断提高器件的工作速度. 扫描近场光学显微术 (SNOM) 最重要的潜在应用之一就是超高密度光信息存储. Gorecki 等人<sup>[1]</sup> 在 2000 年提出一种以垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 为基础构造的微型单片集成式 SNOM 传感器. 这种由 pin 探测器、VCSEL 和金字塔状微探尖三个基本结构单元构成的单片式 SNOM 传感器具有结构小巧紧凑、工作稳定性好的优点. 目前, 采用分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 技术制备具有 pin 探测器的 VCSEL 结构外延片已经不成问题, 需要解决的关键问题是开发与 VCSEL 制作工艺相容的微探尖制作技术, 这已成为 SNOM 超高密度光存储走向实用化必须解决的关键性问题.

现在国内外制备 GaAs 微探尖的方法主要有以下几种: Heisig 等人提出的湿刻法<sup>[2~4]</sup>, Bauhuis 等人提出的 MOCVD 法<sup>[5]</sup>, 以及我们研究小组在 2001 年提出的自组织液相外延方法<sup>[6,7]</sup> 等.

本文报道一种以选择生长为基础分布周期和尺寸可控的适合单片式 SNOM 微探尖的制作方法, 其基本思想是在已经外延生长好 pin 探测器的 VC-

SEL 晶片表面沉积一层氧化物薄膜, 通过常规的光刻和腐蚀手段在氧化物薄膜上形成周期和尺寸一定的窗口阵列, 然后利用氧化膜对外延生长的阻断作用, 在窗口中外延生长出可与 VCSEL 出光窗口尺寸匹配并对准的 GaAs 微探尖.

## 2 实验

首先采用液相沉积 (LPD) 方法在 GaAs 衬底上沉积一层 SiO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[8,9]</sup>, 厚度为几十 nm, 生长温度为 40 °C. 然后采用常规的光刻和腐蚀方法<sup>[10]</sup> 在 SiO<sub>2</sub> 薄膜上形成周期和尺寸一定的方形微探尖阵列的选择生长窗口. 窗口尺寸为 20 ~ 60 μm. 所用的腐蚀液为稀释的氢氟酸 (HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 7), 具体的腐蚀时间视薄膜厚度而定, 一般在 10s 左右. 最后利用常规的液相外延技术在基片的窗口中选择生长出微探尖阵列. 这里外延时的生长温度介于 810 ~ 830 °C 之间, 降温速率介于 1 ~ 2 °C/min, 生长时间视窗口尺寸大小而定.

## 3 结果与分析

### 3.1 实验结果

图 1 为所生长的微探尖阵列的 SEM 照片, 金

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60377005), 辽宁省科学技术基金 (批准号: 20022133) 资助项目

张红治 女, 1981 年出生, 硕士研究生, 目前从事半导体材料和器件的研究.

2004-08-13 收到, 2004-10-21 定稿

字塔状的微探针整齐地分布在晶片表面上. 图 2 为一个微探针的 SEM 照片, 从图中可以看出微探针底面为正方形, 围成金字塔状微探针的四个侧面为 {111} 面, 其中两个对面为 {111}A 面, 另外两个为 {111}B 面. 这说明在我们的实验中, {111}A 和 {111}B 面的生长速率是相等的. 但是在微探针的一个侧面可以观察到一个瑕疵点.

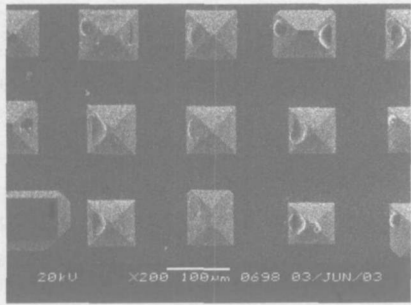


图 1 GaAs 微探针阵列的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM image of GaAs microtip array

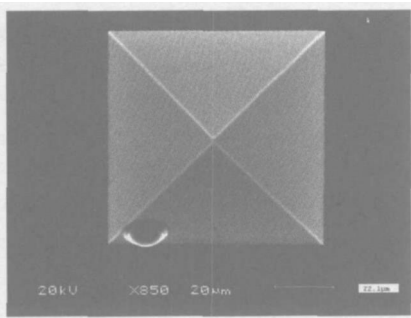


图 2 单个 GaAs 微探针的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM image of a single GaAs microtip

### 3.2 理论分析

#### 3.2.1 生长机理

首先, 液相外延是在晶体结构和晶格常数与生长层足够相似的单晶衬底上生长, 使相干的晶体结构得以延续<sup>[11]</sup>. 一般情况下, 晶格常数的失配率要控制在 1% 的范围内. 正是由于这种原因, SiO<sub>2</sub> 膜会对 GaAs 的液相外延生长起到阻断的作用, 达到周期性选择生长的目的.

其次, 给出关于微探针形貌的生长理论. 一般说来, 晶体的生长速率具有各向异性. 在给定的生长驱动力作用下, 晶面的生长速率决定于晶面的生长机制和生长的动力学规律, 而晶面的生长机制和生长动力学规律又决定于晶面的微观结构. 在自由生长系统中, 任意一晶面的生长速率是恒定的, 或者各晶

面的生长速率比值恒定, 因而晶体的三维形态决定于生长速率的各向异性<sup>[12]</sup>. 我们使用 (001) 方向的 GaAs 衬底, 在整个生长过程中 {111} 晶面族生长速率最慢. 晶体生长快面隐没、慢面显露的原理决定我们生长的微探针为由四个 {111} 面 (两个 {111}A 面, 两个 {111}B 面) 围成的金字塔尖. 这里探针的尺寸决定于 SiO<sub>2</sub> 薄膜上所开窗口的尺寸. 通过计算可以得出微探针两个对面的夹角 约为 71°. 假设探针底边尺寸为  $a$ , 得到探针高度  $h = \frac{a}{2} \text{ctg} \frac{\alpha}{2} = \frac{a}{2} \text{ctg} 35.5^\circ$ , 很明显, 探针的高度决定于探针的底边尺寸, 不可人为随意改变, 这一点在很大程度上不同于光纤探针<sup>[13]</sup>.

#### 3.2.2 影响微探针生长的几个主要因素

##### (1) 外延生长时的降温速率

所谓的液相外延就是由饱和或过饱和溶液在单晶衬底上定向生长晶体材料, 它的基础是溶质在液态溶剂中的溶解度随着温度的降低而减少<sup>[14]</sup>. 由于我们采用薄生长液和快速降温生长过程, 所以通常的扩散机制在这里不起主导作用, 晶体生长的主要驱动力来自系统内部温度梯度. 因此, 外延时的降温速率对微探针的生长是至关重要的.

经过反复的实验与摸索, 发现微探针生长过程中的降温速率应该控制在 1~2 /min. 如果降温速率低于 0.8 /min, 生长驱动力过小, 在生长窗口中就会有圆包形成, 如图 3 所示. 分析表明, 该圆包不是生长的晶体, 而是残留的生长液. 但是如果降温速率过大 (> 2 /min), 晶体的生长驱动力会过大, 带来的直接后果是生成晶体形状的不可控性. 此时生成形状怪异的平台, 如图 4 所示.

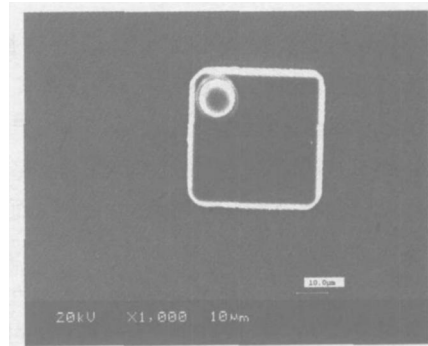


图 3 降温速率过小时形成的圆包的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM image of the round formed under insufficient cooling rate

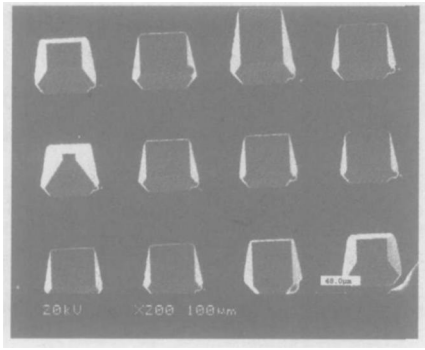


图 4 降温速率过大时生成的不规则平台的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of the irregular terraces grown under overlarge cooling rate

### (2) 生长温度

液相外延时的生长温度是直接影响微探尖生长的另一个重要因素. 实验结果表明, 温度越高, 晶体越容易生长. 但是由于受到衬底材料的限制, 外延生长温度不应高于  $830^{\circ}\text{C}$ . 因为如果生长温度高于  $830^{\circ}\text{C}$ , 相应的熔源温度将接近  $900^{\circ}\text{C}$ , 此时 GaAs 衬底容易汽化. 反之, 当温度低于  $810^{\circ}\text{C}$  时, 微探尖则不易生长. 一般情况下, 最佳的外延生长温度应控制在  $810 \sim 825^{\circ}\text{C}$ .

### (3) 光刻与腐蚀

在光刻和腐蚀的过程中一定要严格控制显影时间和腐蚀时间. 如果时间过长, 会使外延窗口形状发生改变, 从而影响微探尖的生长; 如果时间过短, 则会导致  $\text{SiO}_2$  膜的残留, 使外延生长失败.

此外,  $\text{SiO}_2$  膜的厚度与致密性、氢气的质量、脱氧时间的长短都会影响到微探尖的生长.

## 4 结论

选择液相外延法制备 GaAs 周期性微探尖, 不仅省略了探尖转移的步骤还解决了微探尖与 VCSEL 出光窗口的对准问题, 并使批量生产成为可能. 此种方法与 MOCVD 方法比较起来, 整个实验过程安全性高、重复性好, 设备简单经济, 而且生长速率要远远大于 MOCVD 方法, 更适合大尺寸的微探尖生长. 与化学腐蚀方法比较起来, 液相外延方法生长的微探尖表面更加平整. 但是, 目前利用此种方法生长微探尖在技术上还存在不足, 例如在探尖的侧面残留生长液的问题还有待解决. 在未来的时间里, 将进行更加深入的研究, 使此种方法得到不断的完善和发展.

## 参考文献

- [ 1 ] Gorecki C, Khalfallah S, Kawakatsu H, et al. New SNOM sensor using optical feedback in a VCSEL-based compound-cavity. *Sensors and Actuators A*, 2001, 87(3) : 113
- [ 2 ] Heisig S, Steffens W, Oesterschulze E. Optical active gallium arsenide probes for scanning probe microscopy. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3467 : 305
- [ 3 ] Heisig S, Oesterschulze E. Gallium arsenide probes for scanning near-field probe microscopy. *Appl Phys A*, 1998, 66(7) : 385
- [ 4 ] Khalfallah S, Gorecki C, Podlecki J, et al. Wet-etching fabrication of multilayer GaAlAs/GaAs microtips for scanning near-field optical microscopy. *Appl Phys A*, 2000, 71(2) : 223
- [ 5 ] Bauhuis G J, Mulder P, Van Kempen H. Tip formation of micrometer scale GaAs pyramid structures grown by MOCVD. *J Cryst Growth*, 2002, 240(1/2) : 104
- [ 6 ] Hu Lizhong, Sun Jie, Meng Qingduan, et al.  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  microtips grown by self-assembled LPE for integrated SNOM sensors. *J Cryst Growth*, 2002, 240(1/2) : 98
- [ 7 ] Su Yingmei, Hu Lizhong, Sun Jie, et al. Self-organized LPE growth of  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  microtips for integrated SNOM sensors. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4923 : 41
- [ 8 ] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. A new process for silica coating. *J Electrochem Soc*, 1988, 135 : 2013
- [ 9 ] Huang C J, Shih W C. Optimization of pretreatment for liquid-phase deposition of  $\text{SiO}_2$  on ARTON plastic substrate. *J Electron Mater*, 2003, 32(6) : 478
- [ 10 ] Zhang Long, Dong Wei, Zhang Xindong, et al. Fabrication technique of bulk-silicon micro-optical switch in (110) silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(1) : 99 (in Chinese) [张龙, 董玮, 张歆东, 等. 利用(110)硅片制作体硅微光开关的工艺研究. *半导体学报*, 2004, 25(1) : 99]
- [ 11 ] Keith H C, Pisani M B. Heterojunction laser. Beijing: National Defence Industry Press, 1985 : 109 (in Chinese) [凯西 H C, 帕尼什 M B. 异质结构激光器. 北京: 国防工业出版社, 1985 : 109]
- [ 12 ] Min Naiben. Physics basic of crystal growth. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1982 : 434 (in Chinese) [闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982 : 434]
- [ 13 ] Sun Jialin, Xu Jianhua, Tian Guangyan, et al. Fabrication and application of near-field optical fibre probe. *Chinese Physics*, 2001, 10(7) : 631
- [ 14 ] Yang Shuren, Ding Moyuan. Epitaxy growth technology. Beijing: National Defence Industry Press, 1992 : 304 (in Chinese) [杨树人, 丁墨元. 外延生长技术. 北京: 国防工业出版社, 1992 : 304]

## GaAs Microtips Grown by Selective LPE for SNOM Sensors \*

Zhang Hongzhi, Hu Lizhong, Sun Xiaojuan, Wang Zhijun, and Liang Xiuping

*(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,  
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)*

**Abstract :** Selective liquid phase epitaxy (LPE) is used to fabricate GaAs microtips for scanning near-field optical microscopy (SNOM) sensors. The (001) GaAs substrates are used instead of the wafers of a vertical-cavity surface-emitting laser during the preliminary experiments. Scanning electron microscopy (SEM) images show that in appropriate conditions the microtips are pyramid-like and distribute uniformly on the wafers. This method not only settles the problem of aligning the microtips with light-emitting windows of VCSEL, but also has practical values in batch production and parallel scanning with several microtips.

**Key words :** selective LPE; microtips; SNOM

**PACC :** 0779; 4280T; 6150C

**Article ID :** 0253-4177(2005)06-1178-04

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60377005), the Science & Technology Foundation of Liaoning Province (No. 20022133)

Zhang Hongzhi female, was born in 1981, postgraduate. Her current research focuses on semiconductor materials and devices.

Received 13 August 2004, revised manuscript received 21 October 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics