

InP 基多周期 InAs/ InAlGaAs 量子点阵列 的结构和光学性质*

黄秀颀 刘峰奇 车晓玲 刘俊岐 雷文 王占国

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

摘要: 在 InP(001) 衬底上使用分子束外延技术自组织生长了多周期 InAs/ InAlGaAs 量子点阵列结构. 根据对透射电镜和光致发光谱结果的分析, 认为引入与 InP 衬底晶格匹配的 InAlGaAs 缓冲层可以获得较大的 InAs 量子点结构, 而 InAlGaAs 层的表面特性对 InAs 量子点的结构及光学性质有很大影响. 对 InP 基 InAlGaAs 缓冲层上自组织量子点的形核和演化机制进行了探讨, 提出量子点的演化过程表现为量子点的合并长大并伴随着自身的徙动, 以获得能量最优的分布状态.

关键词: 量子点; 分子束外延; InAlGaAs 缓冲层

PACC: 7360F; 6855; 7865

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)02-0309-05

1 引言

近年来, 由于理论预言利用量子点作为有源区的半导体激光器将具有极低的阈值电流、极高的特征温度、高的微分增益和极窄的谱线宽度^[1], 因此, 利用 Stranski-Krastanov 模型生长的自组织半导体量子点(QDs)一直是研究的热点, 并且已经取得了很大成功. 然而, 时至今日, 对应变自组织量子点的研究无论在理论上还是在实验上都依旧存在很多问题, 还没有一个完善的理论来解释自组织量子点的形成机制, 因而人们尚无法在纳米尺度上精确地控制量子点的尺寸和均匀性. 这也是半导体量子点激光器的性能远没有达到理论预言水平的原因.

大多数关于 QDs 的研究都是基于 In(Ga)As/GaAs 体系^[2,3]. 与 InAs/GaAs 体系的晶格失配为 7% 相比, InAs 与 InP 的晶格失配只有约 3.2%, 这种低应力体系与界面间可能的化学反应使得 QDs 的形成非常复杂, 而且长出的通常是密度较低、尺寸比较分散的大岛^[4~6], 因此 InAs/InP 体系生长 QDs 的报道相对较少, 而关于 InP 衬底上自组织量子点

的形成和演化机制方面的研究报道就更少. 另外, 虽然到目前为止已经有一些使用 InP, InAlAs, InGaAs 和 InGaAsP 等化合物作为缓冲层, 在 InP 衬底上生长 InAs 量子点的研究^[7~9], 但在 InAlGaAs 缓冲层上生长 InAs 量子点的研究仍然很少.

本文, 我们利用分子束外延设备(MBE)生长了与 InP 衬底晶格匹配的多周期 InAs/ InAlGaAs 量子点阵列, 使用透射电镜(TEM)和光致发光谱(PL)对样品的结构特性和光学性质进行了研究, 并对 InP 基 InAlGaAs 缓冲层上自组织量子点在生长过程中的形核和演化机制进行了探讨.

2 实验

本文所研究的样品是使用固源 Riber 32P MBE 系统在半绝缘(001) InP 衬底上生长的. 为了保证生长条件相同, 所有衬底都贴在同一粘 In 钼托上, 生长过程中钼托高速旋转以增加生长的均匀性. 生长速率采用反射高能电子衍射仪(RHEED)校准. 样品经去油腐蚀后送入进样室, 在 300 预除气后送入生长室进行生长. 在 540 脱去氧化层后再生长缓

*国家自然科学基金资助项目(批准号:90101002,60136010)

黄秀颀 男, 1981 年出生, 博士研究生, 目前主要从事量子点、量子线结构纳米衍射光学元件研究.

2004-01-15 收到, 2004-06-14 定稿

冲层,然后按设计生长量子点结构,生长每周期量子点前后一般停顿 60s,目的是为了得到一个平整的表面以及使 In 原子有足够的时间迁移以使量子点更加均匀.长完整个量子点结构后将衬底加热器的电流降为 0,使衬底温度迅速降至 120 ,取出样品作下一步测试.

样品的生长结构如下:去除衬底表面氧化层后,先生长 200nm 晶格匹配的 InAlGaAs 缓冲层,再生长 5 个周期的 InAs 量子点和 InAlGaAs 缓冲层阵列结构,接下来生长 70nm 的 InAlGaAs 盖层,最后生长几个单层(ML)的 InAs 量子点.其中,样品 1 的 InAs 淀积厚度和缓冲层厚度分别为 5ML 和 15nm;样品 2 的是 7ML 和 20nm, InAlGaAs = $(\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As})_{0.6} + (\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_{0.4}$.

为了对样品的结构特性进行表征,使用型号为 JEM-2000FX 的分析透射电镜对样品的平面像进行了观察,并使用型号为 JEM-2010 的高分辨电镜(HRTEM)观察截面像. TEM 样品的制备是采用先机械抛光再离子减薄的方法.样品光学性质的表征在 IFS 120HR 傅里叶变换红外光谱仪上进行,激光光源为 Ar^+ 激光器的 514.5nm 谱线,用低温 InSb 探测器探测光致发光谱.

3 结果及分析

图 1 示出了两种不同厚度 InAs/InAlGaAs 五周期量子点阵列结构的 TEM 平面像和截面像,由 InAs 与 InAlGaAs 晶格常数不同导致的应变所引

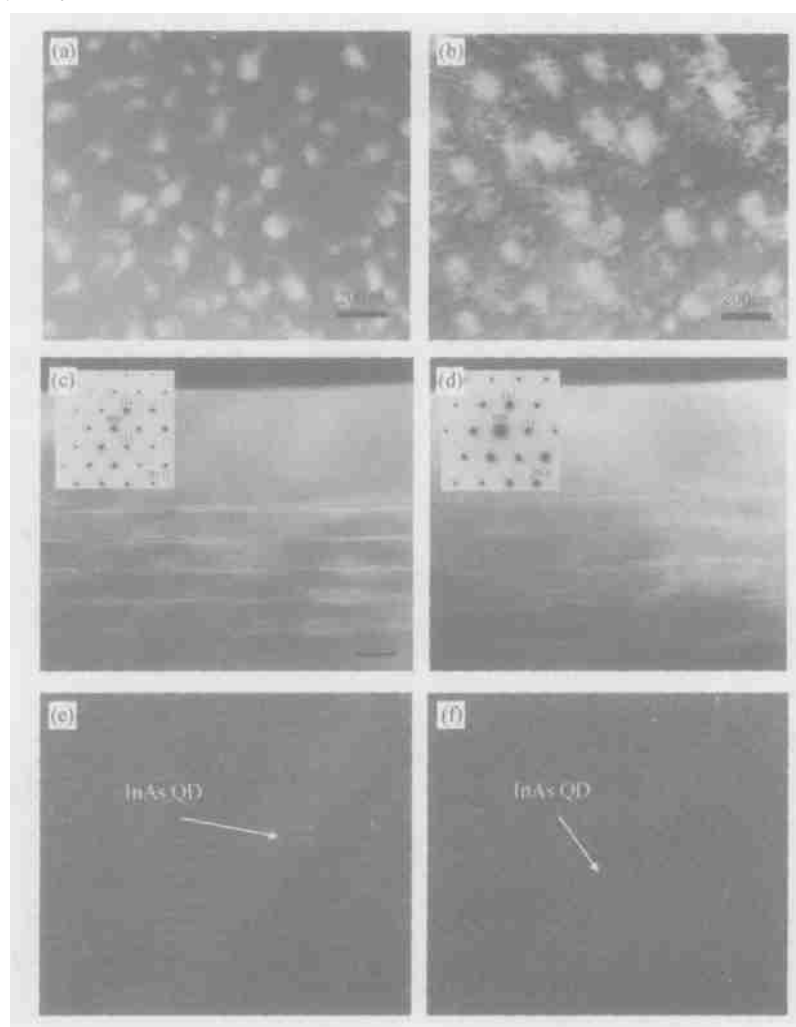


图 1 (a),(c),(e)为样品 1 的 TEM 平面像、截面像及截面像局部放大图;(b),(d),(f)为样品 2 的 TEM 平面像、截面像及截面像局部放大图;(c),(d)中插图为选区电子衍射像

Fig. 1 Plan view, cross-sectional TEM images of InAs QDs in sample 1 ((a),(c)) and sample 2 ((b),(d));(e) and (f) are local amplification of (c) and (d) Insets in (c) and (d) show the selected area diffraction images.

起的黑白场对比清楚地显示出了 InAs 量子点结构的形成。在样品的 TEM 平面像中(图 1(a)和(b))，虽然样品生长了五个周期的量子点阵列,但考虑到 TEM 样品的制备工艺是从衬底开始减薄,故样品的薄区部分中仍应该有 70nm 的 InAl GaAs 盖层,而两个样品的每周期量子点与缓冲层厚度分别为 15nm + 5ML 和 20nm + 7ML,所以可以认为从样品上方垂直入射的电子束只作用于最上面一个周期的量子点,亦即样品的平面像中所反映的仅仅是第一层量子点的形貌。在对样品 1 的 TEM 观察过程中,在样品的不同位置多个角度倾转都观察到了呈“蝌蚪”状且尾部指向无规则的量子点结构,其典型形貌如图 1(a)所示,这种形状在其他文献中尚未见有报道。而从图 1(b)中可以看出,样品 2 中获得的是分布无规则的较大岛状结构。

从两个样品的 TEM 截面像(图 1(c)和(d))中可以清楚地看到两个样品的结构,从上至下首先是 70nm 的 InAl GaAs 盖层,接下来是五周期的 InAs/ InAl GaAs 量子点阵列,最后是 InAl GaAs 缓冲层,其中量子点周期并不是垂直耦合。图 1(e)和(f)是两个样品截面像的局部放大图,从图中可以观察到 InAs/ InAl GaAs 界面两侧晶格点阵基本重合,没有出现位错,故生长的量子点是共格的,图 1(c)和(d)插图中获得的单晶电子衍射图也证明了这一点。另外,也可以看到量子点与缓冲层之间的界面并不是完全平整的,有一定的厚度起伏。因为在 600 °C 生长可以获得界面很平整的高质量 InAl GaAs 晶体^[10],所以当 InAl GaAs 晶体在 540 °C 生长时, Ga 族原子的局部偏析就可能使得 InAl GaAs 的表面粗糙度增加^[11]。对比两图可以看出,样品 1 中厚度为 15nm 的 InAl GaAs 缓冲层平整度更好,这使得其上生长的 InAs 量子点密度较高且尺寸较均匀。

从样品的平面和截面电镜照片中统计得出的量子点结构尺寸及密度数据如表 1 所示,可以看出量子点结构的横向尺寸具有较宽的分布。与样品 1 相比,样品 2 的量子点结构尺寸更大,而密度相对较小。

表 1 样品的 InAs 量子点横向尺寸、纵向尺寸和密度统计
Table 1 Statistics of lateral size, vertical size, and density of InAs QDs

样品编号	横向尺寸/nm	纵向尺寸/nm	密度/cm ⁻²
1	65 ~ 85	2.5	2 × 10 ⁹
2	100 ~ 150	~5.5	8 × 10 ⁸

图 2 为两个 InAs 量子点阵列样品的光致发光(PL)谱,激发功率为 200mW。在样品 1 中,发光峰位在 0.72eV,对应波长为 1.73μm,半高宽为 100.40meV,我们认为其来源于 InAs 量子点。对于样品 2,最强的发光峰峰位在 0.66eV,对应波长为 1.87μm。根据发光峰的位置,我们认为其来源也是 InAs 量子点。样品 2 的发光峰相对于样品 1 红移了约 60meV,考虑到量子点的垂直高度远小于其横向尺寸,量子限制效应主要由垂直方向上的高度所决定^[12]。因此,样品 2 中的 InAs 量子点结构垂直高度较高,这与从透射电镜照片中获得的结果一致。另外,在光谱中并没有观测到浸润层发光,说明势垒限制了载流子从量子点逃逸到浸润层。

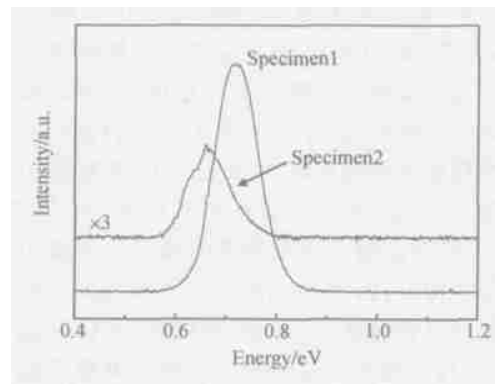


图 2 样品的室温光致发光谱 激发功率:200mW
Fig.2 Room-temperature PL spectra of the samples
Excitation power:200mW

通过对前述实验结果进行分析,我们认为,引入与 InP 衬底晶格匹配的 InAl GaAs 作为缓冲层可以获得较大的量子点结构,InAl GaAs 缓冲层的表面特性和它与量子点层之间 Ga 族原子的交换对在其上生长出的量子点结构的形状、尺寸及密度起非常大的作用^[13]。众所周知,In 原子在 2 × 4 重构的表面上沿 [110] 方向迁移比沿 [110] 方向容易^[14]。另外,沿 [110] 方向台阶边缘较强的反应在生长过程中也会对各向异性有所贡献^[15]。因此,InAlAs 缓冲层的表面形貌表现为沿 [110] 方向排列的台阶。然而,当引入 InAl GaAs 作为缓冲层时,表面形貌会有很大的改变。首先,在淀积 InAs 层时,InAl GaAs 中 Ga 族元素偏离平衡位置,其表面会析出大量 In 原子团簇,这些团簇会进一步成为 InAs 量子点成核的中心。同时,相同温度下 Ga 吸附原子和 Al 吸附原子的吸附系数和迁移率等的不同可能会部分破坏表面重构,

从而使得 InAlGaAs 缓冲层表面并不像 InAlAs 表面那样呈现为沿 $[1\bar{1}0]$ 方向排列的台阶,而是表现为原子级的无规则起伏,这导致了在其上生长的 InAs 量子点出现无序分布^[11,16].本课题组李月法在文献[17]中给出的在生长量子点之前的 InAlAs 和 InAlGaAs 缓冲层表面形貌之间的对比也说明了这一点.

因此,在 InAlGaAs 缓冲层上淀积的 InAs 量子点的形核和演化过程即如下所述:

在 S-K 生长模式中,当达到临界厚度时,高应变半导体材料中自由表面和衬底形变的弹性释放导致了共格岛的形成.随着 InAs 的淀积,当厚度达到由岛的形变引起的表面能增加可以被应变能的降低所补偿时,即产生了从 2D 到 3D 的生长模式的转变^[18].由于 InAlGaAs 缓冲层的表面粗糙度导致了应变外延层具有相对较大的局域应力,所以浸润层的表面也变得粗糙,并且形成了微小的台阶.而后,应力的释放使得淀积在表面上的 In 吸附原子通过质量输运迁移到台阶处并在那里形核.另外,在 540 的相对高温下吸附原子的较高迁移能力也是原因的一部分,因为这会使得在已有的岛上吸附比形成新的岛更容易^[19].因此,此时的 InAs 小岛为随机分布,其位置由 InAlGaAs 表面的无规则起伏所支配.

根据 Tersoff 的理论^[20],当继续淀积超过特定厚度以后,为了缓解应变能的增加,岛可能会从圆形变为伸长的形状,即形成量子线.如文献[21]所示,在淀积过程中,当应力为各向异性时,InAlAs 缓冲层上生长的初始的独立 InAs 点将沿垂直于最大应力的方向进行连续链状合并以降低总自由能.因此,量子点沿 $[1\bar{1}0]$ 方向合并,并形成量子线结构.同样,当采用 InAlGaAs 作为缓冲层时,一旦达到临界淀积厚度,InAlGaAs 淀积的量子点也应沿与局域最大表面应力垂直的方向合并.考虑到前面述及的 InAlGaAs 缓冲层表面存在原子级的无规则起伏,其表面应力指向为无规则分布,那么量子点在形核后的演化就应为小岛的局域合并,在总体上即表现为量子点的增大并伴随着自迁移,以获得能量最优的分布,这样就形成了如图 1(a)中所示的“蝌蚪”状量子点.

随着 InAs 的继续淀积,量子点小岛的合并以及自迁移逐渐趋向于稳定状态,量子点的长大占据了主导地位,其横向尺寸以及垂直高度都增大,从而形成如图 1(b)中所示的淀积 7ML InAs 后观察到的较大无规则岛状结构.

4 结 论

在半绝缘(001) InP 衬底上使用 MBE 系统自组织生长了多周期 InAs/InAlGaAs 量子点阵列结构,并对其结构和光学性质进行了研究.结果表明,通过引入与 InP 衬底晶格匹配的 InAlGaAs 缓冲层可以获得较大的 InAs 量子点结构,其结构及光学性质与 InAlGaAs 的表面特性密切相关.另外,提出了 InP 基 InAlGaAs 缓冲层上自组织量子点形核和演化机制的模型,认为量子点在演化过程中通过沿与局域表面应力最大方向垂直的方向合并的方式来降低能量,在总体上即表现为量子点的长大并伴随着自身的徙动,以获得能量最优的位置分布.

参 考 文 献

- [1] Arakawa Y, Sakaki H. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current. *Appl Phys Lett*, 1982, 40(11):939
- [2] Wang Zhanguo, Liu Fengqi, Liang Jiben, et al. High power In(Ga)As/GaAs quantum dot laser. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(8):827 (in Chinese) [王占国,刘峰奇,梁基本,等.大功率 In(Ga)As/GaAs 量子点激光器. *半导体学报*, 2000, 21(8):827]
- [3] Qian Jiajun, Xu Bo, Chen Yonghai, et al. Optical characteristics of strained self-organized InAs/GaAs quantum dot materials and laser diodes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24 (suppl):51 (in Chinese) [钱家骏,徐波,陈涌海,等.应变自组装 InAs/GaAs 量子点材料与器件光学性质研究. *半导体学报*, 2003, 24(增刊):51]
- [4] Li YF, Ye XL, Xu B, et al. Room temperature 1.55 μ m emission from InAs quantum dots grown on (001) InP substrate by molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2000, 218:451
- [5] Saito H, Nishi K, Sugou S. Ground-state lasing at room temperature in long-wavelength InAs quantum-dot lasers on InP(311)B substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(3):267
- [6] Brault J, Gendry M, Grenet G, et al. Surface effects on shape, self-organization and photoluminescence of InAs islands grown on InAlAs/InP(001). *J Appl Phys*, 2002, 92(1):506
- [7] Brault J, Gendry M, Grenet G, et al. Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP(001). *Appl Phys Lett*, 1998, 73(20):2932
- [8] Yoon S, Moon Y, Lee T W, et al. Effects of As/P exchange reaction on the formation of InAs/InP quantum dots. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(14):2029
- [9] Jeong W G, Dapkus P D, Lee U H, et al. Epitaxial growth and optical characterization of InAs/InGaAsP/InP self-assembled

- quantum dots. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(9):1171
- [10] Tournie E, Zhang Y H, Pulsford N J, et al. Structural and optical properties of $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ layer grown on InP by molecular beam epitaxy: Influence of the substrate temperature and of a buffer layer. *J Appl Phys*, 1991, 70(12):7362
- [11] Kim J S, Lee J H, Hong S U, et al. Formation of self-assembled InAs quantum dots on InAl(Ga)As/InP and effects of a thin GaAs layer. *J Cryst Growth*, 2003, 259(3):252
- [12] Fafard S, Allen C N. Intermixing in quantum dot ensembles with sharp adjustable shells. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(16):2374
- [13] Kim J S, Yu P W, Leem J Y, et al. Effects of high potential barrier on InAs quantum dots and wetting layer. *J Appl Phys*, 2002, 91(8):5055
- [14] Cotta M A, Hamm R A, Staley T W, et al. Kinetic surface roughening in molecular beam epitaxy of InP. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(26):4106
- [15] Horikoshi Y, Yamaguchi H, Briones F, et al. Growth process of - compound semiconductors by migration-enhanced epitaxy. *J Cryst Growth*, 1990, 105:326
- [16] Li H X, Daniels T, Hasan M. Effects of the matrix on self-organization of InAs quantum nanostructures grown on InP substrates. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(8):1367
- [17] Li Y F, Ye X L, Liu F Q, et al. Structural and optical characterization of InAs nanostructures grown on (001) and high index InP substrates. *Appl Surf Sci*, 2000, 167:191
- [18] Eaglesham D J, Cerullo M. Dislocation free Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(100). *Phys Rev Lett*, 1990, 64(16):1943
- [19] Meixner M, Schöll E, Shchukin V A, et al. Self-assembled quantum dots: Crossover from kinetically controlled to thermodynamically limited growth. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(23):236101
- [20] Tersoff J, Tromp R M. Shape transition in growth of strained islands: Spontaneous formation of quantum wires. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(18):2782
- [21] Liu F Q, Wang Z G, Xu B, et al. Metamorphosis of self-organized quantum dots into quantum wires. *Phys Lett A*, 1998, 249:555

Structural and Optical Properties of InAs/ InAlGaAs Quantum Dots Matrix Grown on InP Substrates^{*}

Huang Xiuqi, Liu Fengqi, Che Xiaoling, Liu Junqi, Lei Wen, and Wang Zhanguo

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Self-assembled InAs quantum dots in InAlGaAs matrix are grown on InP (001) substrate by molecular beam epitaxy and evaluated by transmission electron microscopy and photoluminescence. Through introducing InAlGaAs buffer layer lattice-matched to InP substrate, large InAs QDs structure can be obtained. It is found that the structural and optical properties of InAs QDs are significantly affected by the surface characteristics of InAlGaAs layer. The nucleation and evolution mechanism of self-assembled QDs grown on InAlGaAs buffer layer is discussed. It is believed that the evolution of QDs represents as coalescence and growing accompanied by self-migration, in order to achieve the distribution energetically favorable.

Key words: quantum dots; molecular beam epitaxy; InAlGaAs buffer layer

PACC: 7360F; 6855; 7865

Article ID: 0253-4177(2005)02-0309-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 90101002, 60136010)

Huang Xiuqi male, born in 1981, PhD candidate. He is engaged in the research on weaving nanometer optical elements out of quantum dots and quantum wires.

Received 15 January 2004, revised manuscript received 14 June 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics