

# 不同淀积厚度 InAs 量子点的喇曼散射<sup>\*</sup>

张冠杰<sup>1</sup> 徐 波<sup>2</sup> 陈涌海<sup>2</sup> 姚江宏<sup>1</sup> 林耀望<sup>1,2</sup> 舒永春<sup>1,†</sup> 皮 彪<sup>1</sup>  
邢晓东<sup>1</sup> 刘如彬<sup>1</sup> 舒 强<sup>1</sup> 王占国<sup>1,2</sup> 许京军<sup>1</sup>

(1 南开大学弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室, 天津 300457)

(2 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: 利用喇曼散射方法在 77K 温度下对不同淀积厚度的 InAs/GaAs 量子点材料进行了研究. 在高于 InAs 体材料 LO 模的频率范围内观察到了量子点的喇曼特征峰, 分析表明应变效应是影响 QD 声子频率的主要因素. 实验显示, 随着量子点层淀积厚度  $L$  的增加, InAs 量子点的声子频率由于应变释放发生红移. 在加入 InAlAs 应变缓冲层的样品中, 类 AlAs 声子峰随  $L$  增大发生了蓝移, 从侧面证实了 InAs 量子点层的应变释放过程.

关键词: 量子点; 喇曼散射; 应变效应; 限制效应

PACC: 6322; 6855; 7865P

中图分类号: TN244

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)06-1012-04

## 1 引言

随着化学气相沉积 (CVD) 和分子束外延 (MBE) 技术的发展, 各种材料体系的外延生长日趋成熟<sup>[1,2]</sup>. 其中, 以量子点 (QD) 材料作为有源区的光电材料以其潜在的优势而备受人们关注<sup>[3]</sup>. 在量子点的各种生长方法中, 基于 S-K 模式的自组织生长是近年来研究的热点. S-K 生长模式利用衬底和外延层之间的晶格失配及其所引起的应变场驱使量子点自组织生长, 在生长过程中, 三维岛状结构的形成释放了应变产生的弹性能, 因此量子点材料具有结构完整、缺陷位错少的优点. 但是, 对器件性能起关键作用的点密度、尺寸和均匀性相对较难控制, 而这些均与生长过程中的材料应变密切相关.

喇曼散射方法是研究应变的有力工具之一, 并且已越来越多地应用于超晶格、量子点等材料的研究. 由于量子点波函数的扩展性, 弛豫过程涉及到来自量子点结构不同区域的多种声子效应, 因此喇曼散射方法所获得的量子点结构的声子谱, 对理解材料内部信息, 进而获得更高质量的量子点具有重要意义. InAs/GaAs 体系量子点材料由于在半导体激光器、红外探测器等方面有比较好的应用前景而得到了广泛的重视, InAs 岛状结构的声子谱研究也已见诸报道. Zanelatto 等人<sup>[4]</sup> 利用喇曼散射研究了生长于 GaAs 衬底上的自组织 InAs 量子点的布局情况; Galzerani 等人<sup>[5]</sup> 在不同条件下生长了 InAs 量

子点, 比较了掺杂和未掺杂、单层和多层、退火和未退火样品之间的喇曼谱特征; Pusep 等人<sup>[6]</sup> 通过共振喇曼实验观察到了生长于 GaAs 衬底上的金字塔形 InAs 量子点尖端的界面振动模, 由此分析了材料应变对喇曼谱的强烈影响; Ibanez 等人<sup>[7]</sup> 研究了多层堆垛 InAs/GaAs 量子点, 发现随隔离层厚度减小, 量子点喇曼峰由于弹性应变的释放而向低频方向移动; Artús 等人<sup>[8]</sup> 研究了淀积厚度为 1.4 ~ 1.9ML 的 InAs 量子点样品的喇曼频移, 并将之归因于材料晶格失配引起的压应力.

本文对生长于 GaAs 上的 InAs 量子点材料进行了研究. 使用 MBE 设备生长了淀积厚度为 1.7 ~ 2.7ML 的量子点材料, 并利用低温背散射对样品进行了喇曼散射实验. 通过 QD 声子频率的移动, 结合量子点形貌的观察结果进一步讨论了材料生长过程中量子点形状和应力的变化关系.

## 2 实验

实验所用样品均是在 RIBER Compact21T 型 MBE 设备上采用 S-K 生长模式制备的. 在 GaAs (001) 半绝缘衬底上, 580°C 下首先生长 100nm 的 GaAs 缓冲层, 之后降温至 480°C 进行量子点有源区的生长. A, B, C, D 样品中, InAs 层的淀积厚度  $L$  分别为 1.7ML, 1.9ML, 2.1ML 和 2.7ML, 生长速率均为 0.1ML/s. 为进行比较, 另一组结构类似但有 GaAs 盖层的样品中在 InAs 岛上面继续覆盖了

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60476042) 和天津市应用基础研究 (批准号: 06YFJZJC01100) 资助项目

† 通信作者. Email: shuyc@nankai.edu.cn

2005-09-25 收到, 2006-03-02 定稿

3ML 的  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$  和 5nm 的  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , 以起到应力缓冲的作用.

在材料的生长过程中, 当 InAs 达到临界厚度附近(约 1.7ML), 反射高能电子衍射仪(RHEED)图形从线状变为燕尾状, 表明材料正从二维层状生长向三维岛状生长过渡. 利用 Renishaw RM2000 型微区喇曼光谱仪采用背散射几何配置在 77K 下测量了样品的喇曼散射谱, 激发光源为 514.5nm 的  $\text{Ar}^+$  离子激光器.

### 3 结果与讨论

表面形貌测试显示量子点的尺寸和密度随着淀积厚度的改变而发生变化. 图 1 所示为不同淀积厚度下量子点的平均直径和平均高度. 随着 InAs 厚度的增加, QD 的尺寸逐渐增大. 图 2 显示了量子点平均直径与平均高度的比值变化. 由图可见, 随着量子点的平均高度从 2.5nm 逐渐增大到 5nm 左右, QD 的尺寸纵横比则呈现下降趋势, 量子点形状逐渐改变.

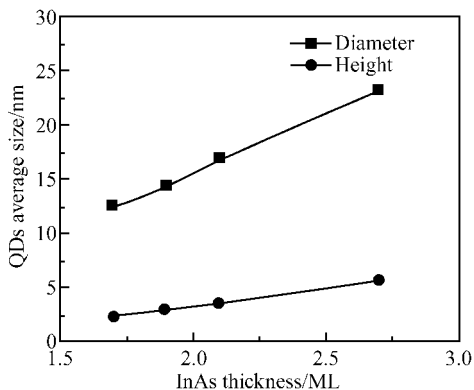


图 1 各样品中量子点的平均直径和平均高度  
Fig.1 Average diameter and height of QDs

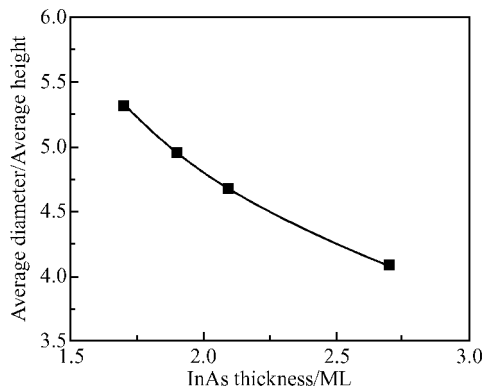


图 2 量子点尺寸纵横比随淀积厚度的变化  
Fig.2 Diameter/height ratio of QDs with InAs thickness

77K 下测量了样品的光致发光(PL)谱, 图 3 为样品 C 和样品 D 的 PL 谱比较, 其中  $\sim 1.1\text{eV}$  和  $\sim 1.2\text{eV}$  处的两个发光峰分别对应 InAs 量子点的基态和激发态跃迁<sup>[9]</sup>. 从图中可见, 样品 D 基态发光峰强度明显增大, 且与样品 C 发光峰相比, 其半高宽变窄, 量子点材料的发光质量得到提高. 由于 InAs 淀积厚度增加导致量子点尺寸和应力分布的变化, 其基态和激发态的发光峰均出现了轻微的红移<sup>[10]</sup>.

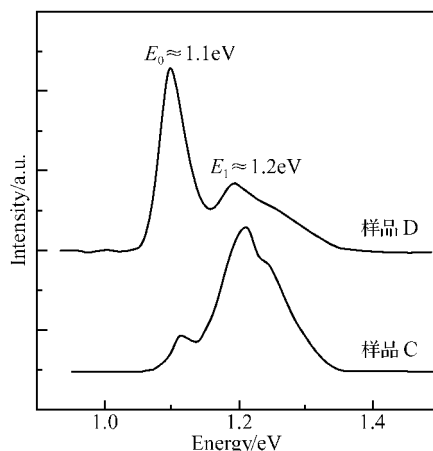


图 3 77K 下样品 C, D 的 PL 谱  
Fig.3 PL spectra of samples C and D at 77K

图 4 中将不同淀积厚度的四个样品的低温喇曼散射谱进行了比较. 各个样品中, 位于  $293\text{cm}^{-1}$  处的 GaAs LO 模均为强度最大的峰,  $270\text{cm}^{-1}$  处的较弱峰来源于本应禁戒的 GaAs TO 模<sup>[11]</sup> 在非完全背散射配置下的泄漏. 在低于 GaAs TO 模的频率范围内, 有另外一个喇曼特征峰, 虽然其强度相对微弱, 但在 InAs 淀积量超过临界厚度( $\geq 1.7\text{ML}$ )的几个样品中都可以观察到, 并且其频率位置随样品 InAs 淀积厚度增加而发生移动, 证实了该峰既不是类 GaAs 界面模的信号, 也不是浸润层(WL)声子的贡献, 而是来源于样品中的量子点声子<sup>[8,12]</sup>.

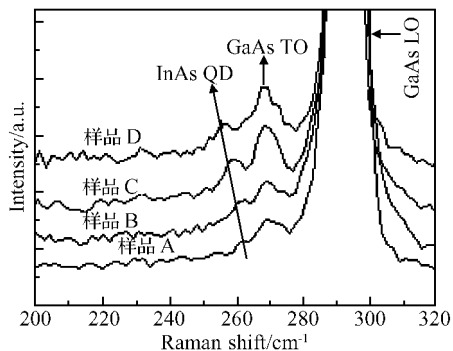


图 4 77K 下四样品的喇曼散射谱对比  
Fig.4 Raman spectra of the four samples at 77K

与 InAs 体材料相比, QD LO 模频率发生了较大程度的蓝移. 一般而言, In 组分、应变效应和限制效应均可能使量子点的声子频率发生移动. Chu 等人<sup>[12]</sup>认为, 生长温度较高时 ( $\geq 530^\circ\text{C}$ ), 由于界面处 In 和 Ga 的互混, 导致 InGaAs 混晶形成, 使声子振动频率很大程度上决定于材料中的 In 含量. 而事实上, 由于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  声子谱所具有的双模行为, 且对于  $x$  较大的情况, 类 InAs 声子频率相对其体材料将向低频轻微移动<sup>[13]</sup>, 考虑到我们样品较低的生长温度, 基本可以排除 In, Ga 界面混晶对 QD 声子频率的影响.

下面考虑应变效应和限制效应对 InAs LO 的影响. 对 InAs/GaAs 体系, 压应变将导致喇曼峰频率相对于体材料蓝移, 限制效应将使喇曼峰红移. 特别是对于量子点层上方有覆盖层的情况, 量子点声子三维受限, 须考虑限制效应引起的频移, 即在计算中引入  $\Delta\omega_{\text{con}}$  项. 而在无覆盖层样品中, 则限制效应可以忽略, 应变效应导致的频移可表示为<sup>[14]</sup>:

$$\Delta\omega_{\text{str}} = -326.9\epsilon$$

其中 内建应变系数  $\epsilon$  主要由晶格失配度决定, 对于 InAs/GaAs 体系,  $\epsilon \approx -6.9\%$ . 利用这种方法, 得到压应变效应将使 InAs LO 模产生约  $22\text{cm}^{-1}$  的频移. 实验测得的结果 ( $\omega(L=1.7\text{ML}) \approx 261.5\text{cm}^{-1}$ ) 也证实了除应变效应外, 其他因素对 QD 声子模频率的影响较小.

图 4 显示了随 InAs 层厚增加, 量子点喇曼峰相对于体材料声子 ( $242 \pm 1\text{cm}^{-1}$ ,  $77\text{K}$ )<sup>[15]</sup> 的频移量变化情况. 随着 InAs 的淀积量增大, QD 声子峰向低频方向移动, 这与 Artús 等人<sup>[8]</sup> 的研究结果有所差异. 在 Artús 等人的实验中, InAs 层的淀积厚度为  $1.4 \sim 1.9\text{ML}$ , 并且随 InAs 厚度增大, 其 LO 模频率发生一定程度的蓝移. 首先, 与该报道中的样品相比, 我们实验中所用的生长温度较高 ( $480^\circ\text{C}$ ), InAs 岛具有较大的平均高度和较小的尺寸纵横比, QD 形状更接近于金字塔形. 因而, 量子点形成过程和岛状结构的应力分布均与文献<sup>[8]</sup> 中的样品具有明显差异. 另一方面, Artús 等人的样品结构中包含  $25\text{nm}$  的 GaAs 盖层, 则其产生的限制效应会对 QD 声子频率带来与应变效应相反的影响.

在不考虑边界能的情况下, 采用 S-K 模式的量子点生长过程中系统的总能量可表示为:

$$E = \Delta E_{\text{surface}} + \Delta E_{\text{elastic}}$$

即系统总能量  $E$  决定于表面能  $\Delta E_{\text{surface}}$  与弹性应变能  $\Delta E_{\text{elastic}}$  之和. 当 InAs 淀积量到达临界厚度后, 为了使系统的总能量  $E$  为最小值, 只有通过三维生长减小  $\Delta E_{\text{elastic}}$ , 这也是自组织量子点生长的驱动力. 在我们的样品中, 随着 InAs 淀积量的增加, 根据 AFM 形貌观察的统计分析表明三维岛尺寸的纵横

比减小, 三维生长的趋势越来越显著, 很大程度上释放了 InAs QD 内应变, 从而导致其 Raman 峰出现红移. 图 5 中近似线性的频移关系显示, 弹性应变的释放是影响量子点喇曼峰频率位置的主要因素<sup>[7,16]</sup>.

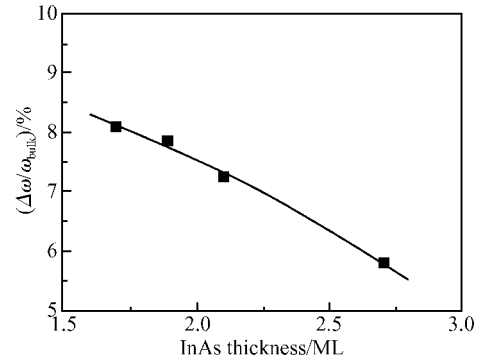


图 5 量子点声子频移量与 InAs 淀积厚度的关系

Fig. 5 QD phonon-frequency shift as a function of InAs thickness  $L$

对另一组在 InAs QD 和 GaAs 盖层间加入应变缓冲层的样品的实验显示, 随 InAs 层淀积厚度增大, 来源于与 InAs 层相邻的  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{As}$  层的类 AlAs LO 模信号向高频方向移动, 如图 6 所示. 这一现象同样证实了在岛状结构生长过程中, 不同淀积厚度量子点层的应变发生了显著变化.

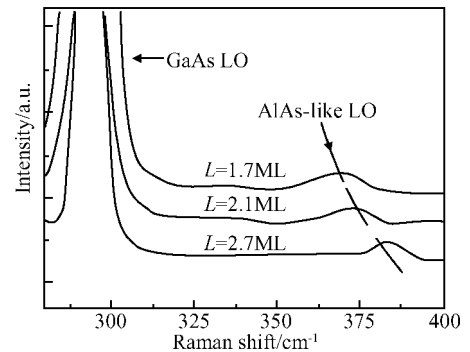


图 6 随 InAs 淀积厚度增加 AlAs-like LO 模的频率移动

Fig. 6 Frequency shift of AlAs-like LO mode as InAs thickness increases

## 4 结论

对淀积厚度不同的 InAs/GaAs 量子点材料进行了背散射喇曼实验. 在  $77\text{K}$  下, 观察到的 QD 声子模较 InAs 体材料 LO 模向高频方向发生了较大的频移, 通过计算分析, 认为应变效应对喇曼峰频率的移动产生较大影响. 随着量子点层淀积厚度  $L$  的增加, InAs LO 模发生红移, 我们分析了材料中量子点尺寸和形状的变化, 认为 QD 纵横比减小引起

的应变释放是影响其频移的主要因素.

## 参考文献

- [1] Hu Huiyong, Zhang Heming, Dai Xianying, et al. Growth of strained  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  layer by UV/UHV/CVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(4): 641
- [2] Zhang Guanjie, Shu Yongchun, Pi Biao, et al. Compatibility study on growing high quality modulation doped GaAs and InP/InP epilayers by solid source molecular beam epitaxy. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(3): 395
- [3] Zhao Fengai, Zhang Chunling, Wang Zhanguo. Semiconductor quantum dots and their potential applications. *Physics*, 2004, 33(4): 249 (in Chinese) [赵凤瑗, 张春玲, 王占国. 半导体量子点及其应用. *物理*, 2004, 33(4): 249]
- [4] Zanelatto G, Pusep Y A, Moshegov N T, et al. Raman study of the topology of InAs/GaAs self-assembled quantum dots. *J Appl Phys*, 1999, 86(8): 4387
- [5] Galzerani J C, Pusep Y A. Raman spectroscopy characterization of InAs self-assembled quantum dots. *Physica B*, 2002, 316/317: 455
- [6] Pusep Y A, Zanelatto A, Silva S W, et al. Raman study of interface mode subjected to strain in InAs/GaAs self-assembled quantum dots. *Phys Rev B*, 1998, 58(4): R1770
- [7] Ibanez J, Patane A, Henini M, et al. Strain relaxation in stacked InAs/GaAs quantum dots studied by Raman scattering. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(15): 3069
- [8] Artús L, Cusco R, Hernandez S, et al. Quantum-dot phonons in self-assembled InAs/GaAs quantum dots: Dependence on the coverage thickness. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(22): 3556
- [9] Grundmann M, Heitz R, Ledentsov N, et al. Electronic structure and energy relaxation in strained InAs/GaAs quantum pyramids. *Superlattices and Microstructures*, 1996, 19(2): 81
- [10] Wang Xiaodong, Wang Hui, Wang Hailong, et al. Study of self-assembled InAs quantum dots grown on low temperature GaAs epi-layer. *J Infrared Millim Waves*, 2000, 19(3): 177 (in Chinese) [王晓东, 汪辉, 王海龙, 等. 低温 GaAs 外延层上生长 InAs 量子点的研究. *红外与毫米波学报*, 2000, 19(3): 177]
- [11] Milekhin A G, Toropov A I, Bakarov A K, et al. Vibrational spectroscopy of InAs and AlAs quantum dot structures. *Physica E*, 2004, 21: 241
- [12] Chu L, Zrenner A, Bichler M, et al. Raman spectroscopy of In(Ga)As/GaAs quantum dots. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(24): 3944
- [13] Groenen J, Carles R, Landa G, et al. Optical-phonon behavior in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ : The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. *Phys Rev B*, 1998, 58(16): 10452
- [14] Groenen J, Mlayah A, Carles R, et al. Strain in InAs islands grown on InP(001) analyzed by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(7): 943
- [15] Carles R, Saint-Cricq N, Renucci J B, et al. Raman scattering in  $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$  alloys. *J Phys C*, 1980, 13: 899
- [16] Tenne D A, Bakarova A K, Toropova A I, et al. Raman study of self-assembled InAs quantum dots embedded in AlAs: influence of growth temperature. *Physica E*, 2002, 13: 199

## Raman Scattering of InAs Quantum Dots with Different Deposition Thicknesses\*

Zhang Guanjie<sup>1</sup>, Xu Bo<sup>2</sup>, Chen Yonghai<sup>2</sup>, Yao Jianghong<sup>1</sup>, Lin Yaowang<sup>1,2</sup>, Shu Yongchun<sup>1,†</sup>, Pi Biao<sup>1</sup>, Xing Xiaodong<sup>1</sup>, Liu Rubin<sup>1</sup>, Shu Qiang<sup>1</sup>, Wang Zhanguo<sup>1,2</sup>, and Xu Jingjun<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of the Ministry of Education of Advanced Techniques and Fabrication of Weak-Light Nonlinear Photonics Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

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

**Abstract:** The Raman scattering of InAs/GaAs self-assembled quantum dots (QDs) with different InAs thicknesses is investigated. The vibrational mode, which can be assigned to QD phonons, is observed. Analysis indicates that strain is the most important factor that influences the InAs QD frequency. As the InAs deposition thickness  $L$  increases, the InAs-like LO mode frequency decreases, which we attribute to the relaxation of the strain in the QD layer. In another sample with an InAlAs strain buffer layer, the AlAs-like LO mode shows a blue shift as  $L$  increases. This also supports the proposed strain relaxation process in QDs.

**Key words:** quantum dots; Raman scattering; strain effect; confinement effect

**PACC:** 6322; 6855; 7865P

**Article ID:** 0253-4177(2006)06-1012-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60476042) and the Applied Basic Research Foundation of Tianjin (No. 06YFJZJC01100)

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

Received 25 September 2005, revised manuscript received 2 March 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics