

PbSe 缓冲层表面微结构的演化及 PbTe 量子点的制备*

徐天宁¹ 吴惠桢^{1,†} 斯剑霄¹ 曹春芳¹ 邱东江¹ 戴 宁²

(1 浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 用分子束外延技术在 BaF₂ 衬底(111)晶面上生长了 PbSe 单晶薄膜,研究了不同 Se/PbSe 束流比(R_f)对薄膜表面形貌的影响.在无 Se 束流($R_f = 0$)下制备的 PbSe 薄膜表面呈现三维岛状结构.当 R_f 较小(例如 0.2)时,样品表面呈现三角形孔状结构特征,孔的尺寸随 R_f 的增大而减小.当 R_f 较大(0.6)时,样品表面的三角形孔消失,出现单原子层厚度的螺旋结构.螺旋由台阶环构成,平面尺寸为 1~3 μ m,表面台阶平均宽度为 150nm,台阶间高度差为一个单原子层(1ML = 0.354nm).PbSe 薄膜表面微结构的演化是由于 Se 束流改变了薄膜中的应变弛豫方式,从而改变了薄膜的生长模式引起的.最后,我们在以螺旋结构为特征的 PbSe 缓冲层表面自组织生长了 PbTe 量子点,观察到两种高度分布的量子点.

关键词: PbSe; MBE; 螺旋结构; 量子点

PACC: 7360F; 7128; 6855

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0087-05

1 引言

近年来,人们对应变层异质外延产生了极大的兴趣,因为其为设计和制造可调制半导体异质结构提供了更多的自由度^[1].在异质结构的实际应用中,要求生长过程中不仅能严格控制缺陷密度,而且能够控制样品的表面形貌.应变弛豫在晶格失配异质外延中是一个重要的问题,决定了外延层体系的结构和表面特征的稳定性^[2].因而通过研究异质外延的应变弛豫机制来控制其表面形貌是十分有意义的.异质外延中一类重要的应用是自组织生长半导体量子点,如在 Si 衬底上生长 Ge 量子点^[3],在 GaAs 衬底上生长 InAs 量子点^[4].IV-VI 族窄禁带化合物半导体由于在红外激光器和红外探测器等光电器件方面有着重要的应用^[5,6],其量子点的制备成为近年来的研究热点.其中,研究较多的一类 IV-VI 族半导体量子点是通过 Stranski-Krastanow 生长模式在 PbTe(111)缓冲层(buffer layer)上自组织生长的 PbSe 量子点^[7~10].PbSe 和 PbTe(111)体系都是立方晶体,两者的晶格常数分别为 0.6124 和 0.6462nm.相互间存在 5.5%的晶格失配.PbSe 在 PbTe(111)缓冲层上首先进行二维层状生长,当外

延层厚度超过临界厚度时自发形成三维岛状结构.岛状结构的形成是由于晶格失配使 PbSe 外延层中存在张应变(tensile strain),应变能随外延层厚度积聚到一定程度发生弛豫引起的.相比之下,有关 PbTe 量子点制备方面的文献报道却不多^[11].

在缓冲层上生长量子点要求缓冲层具备良好的结晶性和平整的表面,因而研究缓冲层的生长机理和表面微结构的演化是必要的.我们首先优化了作为缓冲层材料的 PbSe 单晶薄膜的生长参数,用原子力显微镜(AFM)研究了 PbSe 薄膜表面微结构与 Se 束流的演化关系,观察到两种不同的应变弛豫方式.在 Se/PbSe 束流比(R_f)为 0.6 时获得了以螺旋结构为特征的平整表面,并利用大晶格失配(5.5%)产生的压应变(compressive strain)在 PbSe 缓冲层上自组织生长了 PbTe 量子点.

2 实验

我们的 IV-VI 族化合物半导体分子束外延系统配备了 Se, Te, PbSe 和 PbTe 等固态源,源材料的纯度为 99.999%.实验采用 BaF₂ 单晶材料做衬底,并用新解理的(111)解理面作为外延层的生长面.生长室的本底气压为 2.0×10^{-8} Pa. PbSe 样品分两个系

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:10434090)

† 通信作者, Email: hzww@zju.edu.cn

2005-11-01 收到

列. 其中用作优化衬底温度的样品, PbSe 的束流保持在 2.7×10^{-4} Pa, Se 的蒸发束流保持在 1.7×10^{-5} Pa. 薄膜样品的生长速率为 $\sim 0.6 \mu\text{m}/\text{h}$. 衬底温度从 300 到 550°C 范围变化. 样品薄膜的厚度控制在 $\sim 900\text{nm}$. 用作 AFM 表征 Se 束流对 PbSe 薄膜表面微结构影响的样品, 保持 PbSe 束流和生长温度不变, 改变 Se/PbSe 束流比 R_f . 生长 PbTe 量子点时, PbTe 的生长速率为 4ML/min (对 PbTe 而言, 1ML = 0.373nm), 衬底温度为 420°C. PbSe 样品薄膜表面形貌通过 NT-MDT 原子力显微镜进行表征和分析. 采用 Philips X'Pert 高分辨 X 射线衍射仪 (HRXRD) 测定薄膜的晶体结构和结晶质量. 用能量色散 X 射线分析仪 (EDX) 对薄膜的组分进行分析, 激发 X 射线的电子能量为 25keV.

3 结果与讨论

图 1 是 PbSe 样品的 HRXRD 摇摆曲线半高宽 (FWHM) 与生长温度的关系. 插图之一为 450°C 生长的 PbSe 样品的 HRXRD 摇摆曲线. 只观察到 2 个衍射峰, 它们是位于 12.426° 的 BaF_2 (111) 衬底峰和位于 12.580° 的 PbSe (111) 薄膜外延峰, 相应计算得到 PbSe 的晶格常数为 0.6125nm, 与文献中的 0.6124nm 相同. 由图可知, 当生长温度为 450°C 时, 样品的 FWHM 为 $164''$. 而生长温度升高或降低, 其 PbSe (111) 衍射峰的 FWHM 都明显增大. 在无 Se 束流制备的 PbSe 样品中, 其 FWHM 具有相同的变化趋势, 如插图之二所示. 因此, 可以认为 PbSe 薄膜的最佳结晶生长温度为 450°C. 对于低衬底温度生长的 PbSe 薄膜, 由于吸附到衬底表面的 PbSe 分子缺少足够的能量, 因而只具有较短的表面扩散长度, 容易形成团簇影响结晶. 相反, 在较高的生长温度下, PbSe 薄膜中 Se 再蒸发现象变得明显, 也会影响薄膜的表面形貌和晶体质量.

图 2 为相同衬底温度 (450°C), 不同 R_f (0 ~ 0.6) 下生长的 PbSe 晶体薄膜的 AFM 表面形貌图. 图 2(a) 是 Se 束流 R_f 为 0 情况下生长的 PbSe 样品的表面形貌. 样品表面出现三维岛状结构, 岛间相互粘连. 当生长过程中加入一定量的 Se 束流, 我们发现制备的 PbSe 样品表面形貌发生明显的改变. 图 2 (b) 是 $R_f = 0.2$ 时生长的 PbSe 样品的表面形貌, 表面出现规则三角形孔状结构, 无明显的岛状特征. 孔的平均直径为 100nm, 平均深度为 15nm, 密度为 $\sim 10^9/\text{cm}^2$. 继续增加 R_f , 样品表面的三角形孔间相互粘连变得明显, 同时孔的平均尺寸和深度都减小, 分别减为 75 和 10nm, 如图 2(c) 所示. 有意思的是, 当 R_f 增加到 0.6 时, 样品表面特征由螺旋结构取代了三角形孔, 如图 2(d) 所示. 螺旋由表面台阶环

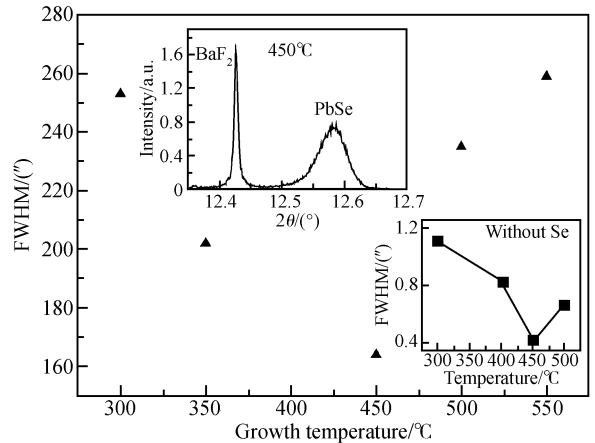


图 1 PbSe (111) 衍射峰半高宽与衬底温度的变化关系. 插图之一为 450°C 生长的 PbSe 薄膜的 HRXRD 摇摆曲线; 插图之二为无 Se 束流下生长的 PbSe 薄膜的 (111) 衍射峰半高宽与衬底温度的变化关系.

Fig.1 FWHM of PbSe (111) diffraction peak versus substrate temperature. The insets are the HRXRD rocking curve of PbSe film grown at 450°C with Se vapor and the FWHM of rocking curve versus substrate temperature of PbSe film grown without Se vapor, respectively.

构成, 平面尺寸为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$. 表面台阶平均宽度为 150nm, 台阶间高度差恰好为一个 ML (0.354nm).

异质外延中, 应变外延层的表面形貌的变化, 或者说表面粗糙化 (surface roughening) 主要由应变弛豫的方式决定^[1]. 外延层中应变弛豫存在两种方式, 一种是通过应变诱发形成三维岛状结构的弹性弛豫, 即 S-K 生长模式^[12]; 另一种是由位错滑移引起的塑性弛豫^[13]. 由于铅盐矿 (111) 面具有较大的表面自由能, 因而在 BaF_2 (111) 衬底上的外延生长初始阶段首先按照三维 Vollmer-Weber 模式进行^[11, 14]. 当生长继续进行, 在衬底表面成核的三维岛发生相互粘连形成二维应变层. 应变层达到某一临界厚度时, 积聚的应变能将通过何种方式进行弛豫取决于生长条件^[15]. 对 PbSe 而言, 当生长过程中采用单一的 PbSe 束流, 由晶格失配 (1.2%) 产生的应变能将通过首先通过形成三维岛状结构获得弹性弛豫, 如图 2(a) 所示. 这是因为在衬底温度为 450°C 无 Se 束流参与下生长的 PbSe 薄膜为富铅的 (能量色散 X 射线分析仪测得薄膜中 Se : Pb = 1 : 1.04), Pb 填隙原子的存在改变了薄膜中应变能和表面自由能的分布, 使得薄膜倾向于 S-K 模式生长. 而当生长过程中加入一定量的 Se 束流时, 薄膜中 Se : Pb 化学配比得到改善. 图 2(b) 和 (c) 中未观察到三维岛状结构, 说明 S-K 生长模式被抑制, 薄膜进行二维层状生长. 薄膜中的应变能将通过位错滑移发生塑性弛豫. 对于 PbSe 等铅盐矿结构材料而言, 位

错主要沿 $\langle 110 \rangle \{100\}$ 体系发生滑移. 当失配应变 (misfit strain) 能积聚到一定程度时, 线位错在应力作用下沿滑移面移动并发生弯曲, 在界面处形成失配位错, 使得应变能得到弛豫. 由于 (111) 面具有六阶对称性, 位错滑移形成的台阶线将沿 $\langle 110 \rangle$ 的三个不同的滑移线方向, 因而在薄膜表面将形成梯台状 (terraced) 结构^[16]. 图 2(b) 和 (c) 中的三角形孔及其围成的平台结构正是位错滑移引起的表面特征. 当 Se 束流进一步加大 ($R_f = 0.6$), PbSe 薄膜表

面出现了螺旋结构, 在台阶表面没有观察到三维岛. 这说明薄膜按照台阶流模式生长 (step flow growth)^[17]. 螺旋台阶的出现, 改善了薄膜表面的平整性. 与图 2(a)~(c) 观察到的表面相比, 薄膜表面的均方根粗糙度 (rms) 减小了 10 倍, 仅为 0.4 nm. 继续增大 Se 束流 ($R_f = 1$) 并不改变 PbSe 薄膜表面的螺旋特征, 因此可以认为 $R_f = 0.6$ 时, Se 束流已经足够. 螺旋结构的形成与薄膜中位错密度和位错的动力学机制有关^[14].

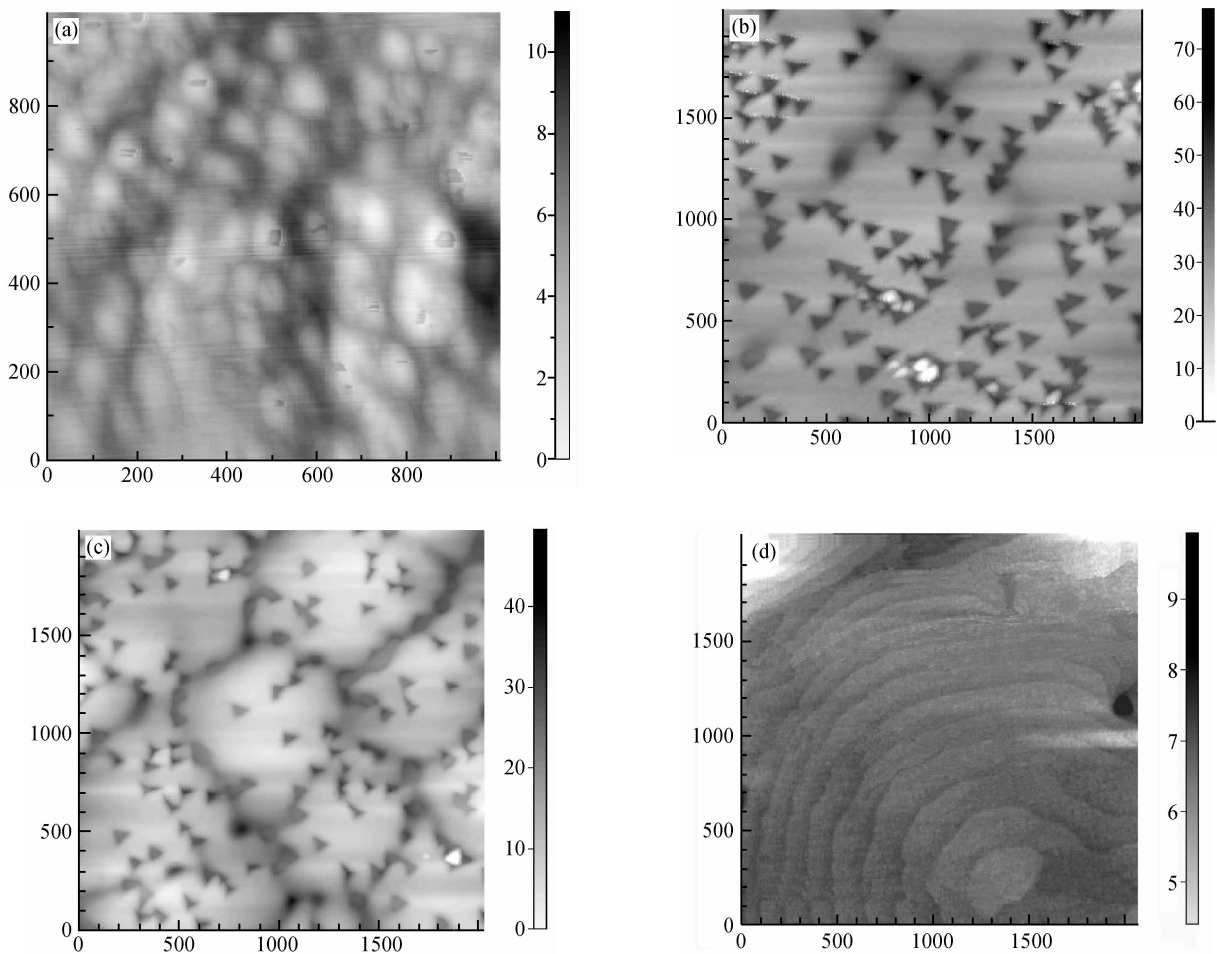


图 2 不同 Se/PbSe 束流比 R_f 下生长的 PbSe 薄膜的 AFM 表面形貌图 (a) $R_f = 0$; (b) $R_f = 0.2$; (c) $R_f = 0.3$; (d) $R_f = 0.6$
Fig. 2 AFM surface morphologies of PbSe films grown at different Se/PbSe flux ratios (R_f) from 0 to 0.6 (a) $R_f = 0$; (b) $R_f = 0.2$; (c) $R_f = 0.3$; (d) $R_f = 0.6$

利用具有螺旋特征的 PbSe 薄膜表面良好的平整性, 我们在螺旋结构的表面自组织生长了 PbTe 量子点. PbTe 的平均厚度为 1ML, PbTe 量子点和 PbSe 缓冲层的 AFM 表面形貌如图 3 所示. 图中 PbSe 缓冲层上的螺旋结构清晰可见, PbTe 量子点随机分布在螺旋台阶的表面. 由图 4 可知, PbTe 量子点分为大小两种尺寸类型, 大岛平均高度为 23nm, 小岛平均高度为 11nm. 根据统计分析, 量子

点高度分布的标准偏差为 7%. 两种高度尺寸分布的量子点结构在 PbSe/PbTe 体系中有报道^[7].

4 结论

用 AFM 研究了 PbSe 晶体薄膜表面微结构与 Se 束流的演化关系, 观察到两种应变弛豫的方式. 无 Se 束流时, PbSe 晶体薄膜中应变通过形成三维

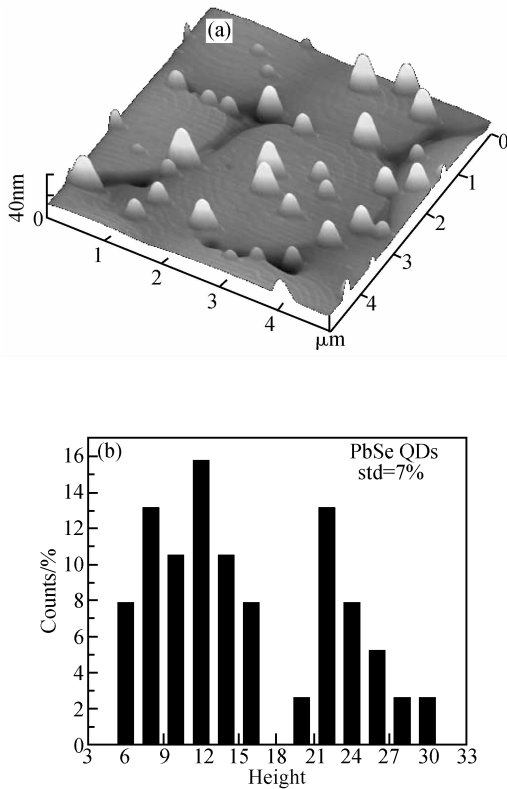


图3 (a)在PbSe缓冲层上自组织生长的PbTe量子点的三维形貌图;(b)PbTe量子点高度的统计分布图

Fig.3 (a) 3D AFM morphology of PbTe QDs self-organized on PbSe buffer layer;(b) Height distribution of PbTe QDs on PbSe buffer layer

岛进行弹性弛豫.当加入Se束流时,应变能通过位错滑移进行塑性弛豫.Se束流足够大($R_f = 0.6$)时,PbSe薄膜表面形成螺旋结构,获得平整表面($rms = 0.4nm$).Se束流改变薄膜中Se:Pb的化学配比,从而改变了薄膜的应变弛豫方式.在PbSe螺旋台阶上自组织生长了PbTe量子点,量子点的高度分为23和11nm两种尺寸.

参考文献

[1] Springholz G, Bauer G, Holy V. Scanning-tunneling-microscopy observation of stress-driven surface diffusion due to localized strain fields of misfit dislocations in heteroepitaxy. *Phys Rev B*, 1996, 54: 4500

- [2] Wiesauer K, Springholz G. Critical thickness and strain relaxation in high-misfit heteroepitaxial systems: $PbTe_{1-x}Se_x$ on $PbSe(001)$. *Phys Rev B*, 2004, 69: 245313-1
- [3] Yang Bin, Liu Feng, Lagally M G. Local strain-mediated chemical potential control of quantum dot self-organization in heteroepitaxy. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 025502-1
- [4] Leonard D, Pond K, Petroff P M. Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs. *Phys Rev B*, 1994, 50: 11687
- [5] McCann P J, Kamat P, Li Y, et al. Optical pumping of $IV-VI$ semiconductor multiple quantum well materials using a GaSb-based laser with emission at $\lambda = 2.5\mu m$. *J Appl Phys*, 2005, 97: 053103
- [6] Zhao F, Wu H, Majumdar A, et al. Continuous wave optically pumped lead-salt mid-infrared quantum-well vertical-cavity surface-emitting lasers. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 5133
- [7] Pinczolits M, Springholz G, Bauer G. Direct formation of self-assembled quantum dots under tensile strain by heteroepitaxy of PbSe on PbTe(111). *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 250
- [8] Raab A, Springholz G. Oswald ripening and shape transitions of self-assembled PbSe quantum dots on PbTe(111) during annealing. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2991
- [9] Raab A, Springholz G. Controlling the size and density of self-assembled PbSe quantum dots by adjusting the substrate temperature and layer thickness. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 2457
- [10] Alchalabi K, Zimin D, Kistorz G, et al. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 026104-1
- [11] Ferreira S O, Neves B R A, Magalhães-Paniago R, et al. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer-Weber mode. *J Cryst Growth*, 2001, 231: 121
- [12] Snyder C W, Orr B G, Kessler D, et al. Effect of strain on surface morphology in highly strained InGaAs films. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 3032
- [13] Shiryaev S Y, Jensen F, Petersen J W. On the nature of cross-hatch patterns on compositionally graded $Si_{1-x}Ge_x$ alloy layers. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 3305
- [14] Springholz G, Ueta A Y, Frank N, et al. Spiral growth and threading dislocations for molecular beam epitaxy of PbTe on $BaF_2(111)$ studied by scanning tunneling microscopy. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2822
- [15] Tersoff J, LeGoues F K. Competing relaxation mechanisms in strained layers. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 3570
- [16] Zogg H, Blunier S, Fach A, et al. Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF_2 , BaF_2/CaF_2 , and $PbSe/BaF_2/CaF_2$ layers on Si(111) after many temperature cycles. *Phys Rev B*, 1994, 50: 10801
- [17] Springholz G, Frank N, Bauer G. Surface roughening transition and critical layer thickness in strained-layer heteroepitaxy of EuTe on PbTe(111). *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 2970

Evolution of Micro-Structures on PbSe Buffer Layer and Self-Organization of PbTe QDs*

Xu Tianning¹, Wu Huizhen^{1,†}, Si Jianxiao¹, Cao Chunfang¹, Qiu Dongjiang¹, and Dai Ning²

(¹ Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(² State Key Laboratory of Infrared physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: PbSe single crystal films are grown on cleaved (111) surface of BaF₂ substrate by molecular beam epitaxy. The effects of different Se/PbSe flux ratio (R_f) on morphologies of PbSe films are studied. For PbSe film grown without Se vapor, the surface morphology is characterized by 3D islanding. This feature is changed into triangle holes when low R_f is used, and the dimension of triangle holes decreases as R_f increases. Spirals with monolayer (1ML = 0.354nm) steps are observed at $R_f = 0.6$. The diameters in plane of spirals range from 1 to 3 μ m, and the average step spacing within the spirals is 150nm. The reason for evolution of microstructures on PbSe surface is that the Se vapor has played an important role in the strain relaxation, which can change the growth mode of PbSe films. Finally, we demonstrate the self-organization of PbTe QDs on PbSe buffer layer with the spiral features. The PbTe QDs with two-height distribution are observed. The average heights of the two type PbTe QDs are 11 and 23nm, respectively.

Key words: PbSe; MBE; spirals; quantum dots

PACC: 7360F; 7128; 6855

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0087-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10434090)

† Corresponding author. Email: hzwu@zju.edu.cn

Received 1 November 2005