

表面应力诱导 InGaN 量子点的生长及其性质*

李昱峰 韩培德 陈 振 黎大兵 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: 为了得到高性能的 GaN 基发光器件, 有源层采用 MOCVD 技术和表面应力的不均匀性诱导方法生长了 In-GaN 量子点, 并通过原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)和光致发光(PL)谱对其微观形貌和光学性质进行了观察和研究. AFM 和 TEM 观察结果表明: InGa_N/Ga_N 为平均直径约 30nm, 高度约 25nm 的圆锥; InGa_N 量子点主要集中在圆锥形的顶部, 其密度达到 $5.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. 室温下, InGa_N 量子点材料 PL 谱强度大大超出相同生长时间的 InGa_N 薄膜材料, 这说明 InGa_N 量子点有望作为高性能有源层材料应用于 GaN 基发光器件.

关键词: InGa_N; 量子点; MOCVD

PACC: 7360F; 7865; 6855

中图分类号: TN 304.2⁺ 6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)01-0039-05

1 引言

70 年代, Esaki 和朱肇祥的量子阱和超晶格的概念的提出和超薄层外延技术的发展完善, 开辟了以量子阱、超晶格材料为基础的新型量子器件和量子阱激光器的时代^[1]. 由于量子阱结构在一维方向上对载流子有限制作用, 从而提高了电子-空穴复合的几率, 降低了阈值电流密度. 而进一步降低有源区维数, 如零维量子点结构, 有望进一步降低阈值电流密度^[2]. 理论上, 以量子点为有源区的量子点激光器与量子阱激光器相比, 有更高的特征温度、更高的微分增益^[3]和更高的调制带宽等优点^[2]. 因此, 生长和研究 InGa_N 量子点作为制备 GaN 基发光器件的有源区材料, 对提高 GaN 基蓝/绿光发光器件的发光效率有着重要的意义. 目前对于 InGa_N 量子点材料制备的方法主要分为两类: 一类是通过掩膜、刻蚀然后选择性生长, 称为人工镶嵌式^[4]; 另一类是自组装生长^[5~9], 即先二维生长, 再转变为三维生长. 这两

种方法相比较, 前者的缺点是量子点的尺寸比较大, 对载流子的限制较弱, 量子效应不明显; 另外, 由于刻蚀后图形实际分辨率不高, 量子点横向尺寸远比纵向尺寸大, 甚至可称为“量子盒”(quantum box)或“量子盘”(quantum disk); 同时, 加工过程会引入各种损伤、缺陷和杂质污染. 故目前研究工作主要集中在自组装生长方面, 而这又分为两种: 一种是在 AlGa_N/Ga_N/SiC 复合衬底上, 引入 Si 作为“抗表面活性剂”(anti-surfactant), 用低压 MOCVD 生长自组装 InGa_N 量子点^[5]; 另一种是, 用常压 MOCVD 在 Ga_N/Al₂O₃ 复合衬底上直接生长自组装 InGa_N 量子点^[6]而不使用“抗表面活性剂”. 在第一种方法中, 由于 Si 分布的均匀性难以控制, 从而导致 In-GaN 量子点尺寸的大小不一. 而在第二种方法中, 由于常压 MOCVD 反应室中的气流不均匀, 也容易导致量子点生长的不均匀. 为此, 我们对上述方法加以改进, 提出了用表面应力的不均匀性诱导 InGa_N 量子点形成的方法. 并成功地生长出均匀的 InGa_N 量子点.

* 国家自然科学基金(批准号: 60086001)和国家重点基础研究专项经费(No. G20000683)资助项目

李昱峰 男, 硕士研究生, 目前从事 GaN 基化合物的 MOCVD 生长及性质研究.

韩培德 男, 研究员, 目前从事 GaN 基化合物的 MOCVD 生长及性质研究.

王占国 男, 研究员, 中国科学院院士, 目前从事低维半导体材料制备和量子器件应用研究.

2002-03-19 收到, 2002-06-24 定稿

2 设计

类似于 InAs/GaAs 量子点纵向耦合的现象和原理^[10], 本文提出增大表面应力的不均匀性来促使 InGaN 量子点的形成. 在 InAs/GaAs 量子点体系中, 其纵向耦合是这样实现的: 在 InAs 量子点上覆盖一层极薄的 GaAs, 受下层 InAs 量子点的影响, 这层 GaAs 中的应力是不均匀的. 在 InAs 量子点的正上方, GaAs 处于张应力中, 晶格较大; 而在无量子点处上方, 其 GaAs 覆盖层中则无应力, 晶格变化不大. 因此, 在第二次生长 InAs 量子点时它会首先成核在那些失配较小之处^[11]. 这里实现 InGaN 量子点生长的具体的步骤是: 首先在蓝宝石(Al₂O₃)衬底上生长一层薄的 GaN 岛状结构, 通过其表面形貌的起伏来形成表面应力的不均匀性, 从而进一步诱导 InGaN 量子点的形成. 考虑到将来器件的可应用性, 我们应在蓝宝石衬底上先生长一层高温 GaN, 然后在高温 GaN 上再生长岛状 GaN, 而不是直接利用缓冲层的岛状 GaN. 但因为岛状 GaN 与高温生长的 GaN 之间无失配, 我们可以从降低生长温度和钝化两个方面来促使岛状 GaN 形成.

2.1 降低生长温度的作用

从生长动力学角度看来, 为维持三维生长, 应该减小 GaN 表面扩散长度(SDL)才更有利于岛状 GaN 的生成. 表面扩散长度 λ 可表述为:

$$\lambda = \sqrt{\tau D} \quad (1)$$

式中 τ 为原子在表面的平均驻留时间; D 为表面扩散系数, 可表述为:

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (2)$$

式中 E 为阻止表面原子迁移势垒; T 为生长温度; D_0 为某一常数. 由(1)和(2)式可知, 降低生长温度 T , 则扩散系数 D 减小, 即扩散长度 λ 减小, 有利于三维岛状生长. 当然, 并不是生长温度越低越好, 因为过低的生长温度有可能导致生成物为多晶和非晶.

2.2 钝化的作用

在外延生长薄膜时, 如 $\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i$, 生长将以岛状方式(Volmer-Weber 模式, 简称 V-W 模式)进行; 如 $\sigma_s > \sigma_f + \sigma_i$, 生长将以逐层生长方式(Frank-Vander Merwe 模式, 简称 FVDM 模式)进行, 其中

σ_s 、 σ_f 和 σ_i 分别代表衬底表面自由能、薄膜表面自由能和界面自由能. 钝化的过程是将生长好的 GaN 薄膜置于空气中 24h, 使之被空气钝化. 钝化后和未经钝化的高温 GaN 表面相比, 钝化后的表面悬挂键多被空气中的氧饱和. 因此, 表面自由能 σ_s 降低, 使得在钝化后的表面生长的 GaN 以岛状形式出现. 另外, 对氧和氮做比较, 氧的非金属性更强, 所以氧、镓之间的键和氮、镓之间的键相比, 极性更强, 键能会更大, 因而更稳定. 这一点也起到了减小表面扩散的作用, 促进了三维形核的过程.

3 实验

3.1 InGaN 量子点生长

生长氮化物所用到的 Ga、In、N 源, 分别为 TMGa、EDMIn 和 NH₃, 载气为 H₂, 其流量分别为 15.3sccm、58sccm 和 3slm.

第一步, 在蓝宝石衬底上生长常规的 GaN 薄膜. 分别用三氯乙烯、丙酮、乙醇清洗 C 面蓝宝石, 用 H₂SO₄、HNO₃ (1:1) 将其煮沸, 在 200℃ 下用 H₃PO₄、H₂SO₄ (1:3) 对其腐蚀 20min. 然后用去离子水冲洗干净, 并用红外灯烘烤干表面. 最后, 将其放入反应室, 用两步法生长一层常规的高温 GaN 薄膜. 即在 1050℃ 下 H₂ 气氛中烘烤蓝宝石衬底约 20min, 接着在 NH₃ 气氛下氮化 3min. 然后在 550℃ 下生长一层约 50nm 厚的低温 GaN 缓冲层, 再升温至 1050℃, 生长约 1.2μm 厚的一层 GaN 薄膜.

第二步, 钝化 GaN 薄膜. 将上述的 GaN/Al₂O₃ 样品在空气中暴露 24h, 使得 GaN 表面被空气中的氧钝化.

第三步, 生长岛状 GaN 薄层. 依次用超声波水浴、三氯乙烯、丙酮、乙醇清洗经钝化的 GaN 薄膜, 以去掉表面残留的碳氢化合物, 用 HNO₃、H₂SO₄ (1:1) 腐蚀去除沾污, 然后用去离子水冲洗干净. 最后烘干, 送入 MOCVD 反应室. 在氢气气氛中 550℃ 下烘烤 20min. 然后, 在 550℃ 下的氢气气氛中淀积很薄的一层的低温 GaN. NH₃ 和 H₂ 的流量分别为 3slm 和 3slm.

第四步, 生长 InGaN 量子点. 将炉温升至 850℃, 并切换环境气氛, 在稳定的 N₂ 气氛下, 短时间通入 NH₃ 和 TMGa 以及 EDMIn, 得到 InGaN 量子点.

3.2 InGaN 量子点的 AFM、TEM 观察及光致发光测试

通过用原子力显微镜对量子点的表面形貌进行观察, 结果如图 1 所示. 为了确认得到的是 InGaN 量子点, 采用了 TEM 的观察结果作为辅证, 结果如图 2 和 3 所示. 最后, 我们做了光致发光测试, 结果如图 4 所示. 光致发光测试中的激发光源为 25mW

的 He-Cd 激光, 中心波长为 325nm.

4 结果及分析

图 1 为用 AFM 测得的 InGaN 量子点表面形貌. 整个样品表面基本上都分布着尺寸大小比较均匀的 InGaN 量子点, 平均直径约 30nm, 高度约 25nm, 其密度为 $5.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$.

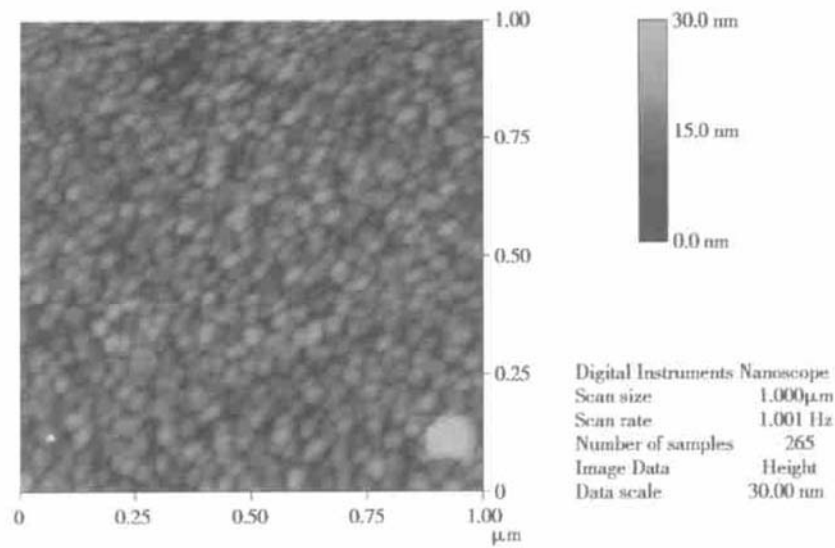


图 1 InGaN 量子点表面 AFM 图

Fig. 1 Surface morphology of InGaN QDs (by AFM)

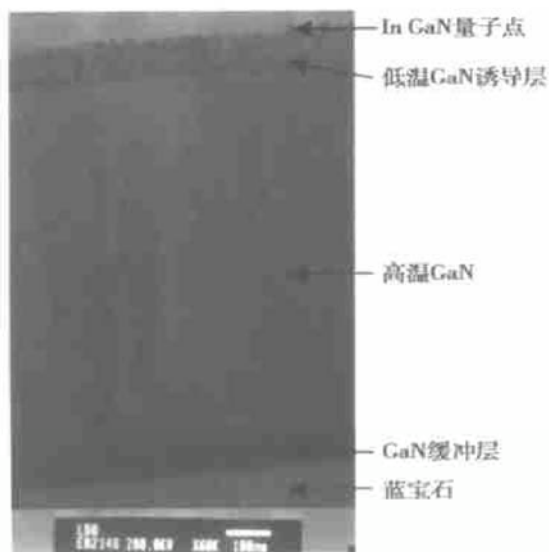


图 2 6 万倍下 InGaN 量子点样品截面的 TEM 像

Fig. 2 Cross section of InGaN QDs (by TEM, $\times 60,000$)



图 3 30 万倍下 InGaN 量子点样品截面的 TEM 像

Fig. 3 Cross section of InGaN QDs (by TEM, $\times 300,000$)

图 2 为用 TEM 在 6 万倍下观察得到的 In-GaN/GaN/ Al_2O_3 横截面像. 由图可见, 在 Al_2O_3 衬底上, 首先是一层约 50nm 的 GaN 缓冲层, 其黑色是由高密度的缺陷和局部样品较厚所致. 在其上是 1.2 μm 厚的 GaN 薄膜, 竖直的黑线为位错线. 再上面一层, 是约 80nm 的低温 GaN 诱导层, 表面明显

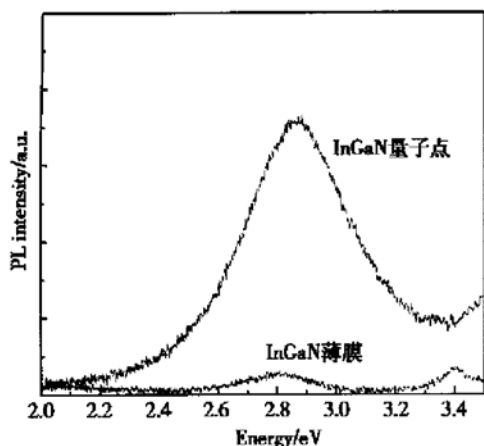


图4 室温下相同生长时间的 InGaN 量子点和普通 InGaN 薄膜的光致发光谱

Fig. 4 PL spectra of InGaN QDs and normal InGaN film with same growth condition at room temperature

粗糙,无法看清 InGaN. 进一步放大至 30 万倍(见图 3), 岛状的 InGaN 呈圆锥体, 平均直径约 30nm, 高度约 25nm. 这和用 AFM 观察后得到的结论一致.

通常来说, GaN 表面为压应力^[12], 所以在低温 GaN 岛的顶部, 应力释放较多, 与 InGaN 晶格失配较小, 系统总能量比较低. 所以在这样的区域, InGaN 应该容易成核, 形成量子点. 在 GaN 岛和岛之间, 应力释放较少, 系统总能力比较高, InGaN 不容易附着在上面. 故低温 GaN 层起的是诱导 InGaN 选择性成核的作用.

图 4 为用测试得到的 InGaN 量子点和相同生长时间的普通 InGaN 薄膜的 PL 谱. 普通 InGaN 薄膜质量较好^[13, 14], 只是生长时间比较短(为和量子点的样品做对比). 比较它们的强度可以发现: InGaN 量子点的光致发光谱强度为相同生长时间的普通 InGaN 薄膜的 10 倍以上. 由此可以看出, InGaN 量子点材料比普通 InGaN 薄膜材料有更好的发光性能, 可以应用到 GaN 基 LED 等发光器件上, 以提高发光强度.

总之, 这里生长 InGaN 量子点的过程实际上是一种“小晶面”(facet)机制在起作用. 这种“小晶面”机制是二维的表面重排, 形成周期性的峰-谷结构, 从而使得表面自由能降低. 这样, 在钝化低温生长 GaN 诱导层的生长条件下, 将导致 InGaN 以岛状生长, 形成量子点. 相似地, 用掺“抗表面活性剂”的方法来生长 InGaN 量子点^[5], 实际上也是为了降低

表面自由能.

5 结论

采用低压 MOCVD 技术以及表面应力的不均匀性诱导方法在 GaN/Al₂O₃ 上生长出均匀的 InGaN 量子点. 在生长 InGaN 量子点的过程中, 岛状 GaN 层起到诱导 InGaN 选择性成核的作用. 得到的 InGaN 平均直径约 30nm, 高度约 25nm, 密度约为 $5.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; InGaN 量子点 PL 谱峰强度也大大超过用常规方法生长同样长时间的普通 InGaN 薄膜, 因此可用于制作 GaN 基发光器件.

致谢 在论文的写作和讨论过程中, 刘祥林老师给予了极大的帮助, 陆大成老师、王晓晖老师、汪度老师也给予了很大的帮助, 在此一并表示感谢!

参考文献

- [1] Jiang Jianping. Semiconductor lasers. Beijing: Electronic Industry Publishing House, 2000 (in Chinese) [江建平. 半导体激光器. 北京: 电子工业出版社, 2000]
- [2] Wang Zhanguo. Semiconductor quantum dot lasers. Physics, 2000, 29(11): 643 (in Chinese) [王占国. 半导体量子点激光器研究进展. 物理, 2000, 29(11): 643]
- [3] Landsberg P T, Abrahams M S, Sinski M O, et al. Evidence of no k-selection in gain spectra of quantum well AlGaAs laser diode. IEEE J Quantum Electron, 1985, 21(1): 24
- [4] Wang J, Nozaki M, Lachab M, et al. Metalorganic chemical vapor deposition selective growth and characterization of InGa quantum dots. Appl Phys Lett, 1999, 75(7): 950
- [5] Hirayama H, Tanaka S, Ramvall P, et al. Intense photoluminescence from self-assembling InGa quantum dots artificially fabricated on AlGa surfaces. Appl Phys Lett, 1998, 72(14): 1736
- [6] Tachibana K, Someya T, Arakawa Y, et al. Nanometer-scale InGa self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition. Appl Phys Lett, 1999, 74(3): 383
- [7] Tanaka S, Iwai S, Aoyagi Y. Self-assembling GaN quantum dots on Al_{1-x}Ga_xN surfaces using a surfactant. Appl Phys Lett, 1996, 69(26): 4096
- [8] Widmann F, Daudin B, Feuillet G, et al. Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots. J Appl Phys, 1998, 83(12): 7618
- [9] Adelman C, Simon J, Feuillet G, et al. Self-assembled InGa quantum dots grown by molecular-beam epitaxy. Appl Phys Lett, 2000, 76(12): 1570

- [10] Xie Q, Madhukar A, Chen P, et al. Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100). *Phys Rev Lett*, 1995, 75(13): 2542
- [11] Wang Zhiming, Deng Yuanming, Feng Songlin, et al. Vertically coupled multilayers of self-assembled InAs quantum dots. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(7): 550(in Chinese) [王志明, 邓元明, 封松林, 等. 自组织生长多层垂直耦合 InAs 量子点的研究. *半导体学报*, 1997, 18(7): 550]
- [12] Ning X J, Chien F R, Pironz P, et al. Growth defects in GaN films on sapphire: the probable origin of threading dislocations. *J Mater Res*, 1996, 11(3): 580
- [13] Yan Hua, Lu Liwu, Wang Zhanguo. Properties of InGaN layers grown on sapphire substrates by MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2): 166(in Chinese) [阎华, 卢励吾, 王占国. MOCVD 生长的 InGaN 合金的性质. *半导体学报*, 2001, 22(2): 166]
- [14] Han Peide, Liu Xianglin, Wang Xiaohui, et al. Optical and electronic properties of InGaN thin film layers. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(2): 143(in Chinese) [韩培德, 刘祥林, 王晓晖, 等. 铟镓氮薄膜的光电特性. *半导体学报*, 2002, 23(2): 143]

Growth and Property of Surface Stress Induced InGaN Quantum Dots^{*}

Li Yufeng, Han Peide, Chen Zhen, Li Dabing and Wang Zhanguo

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

Abstract: In order to achieve an excellent property of GaN-based light emitting device, InGaN quantum dots (QDs) are grown as active layer by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) by the ununiformity of the surface stress. Their microstructure and optical properties are studied by atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL) technique. From the results of AFM and TEM, it is concluded that InGaN/GaN appear cones in about 30nm diameter and 25nm height, and InGaN QDs concentrate on the top of the cones. Their density is about $5.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. InGaN QDs have stronger PL intensity than the normal InGaN film grown at the same time, and can be used to improve the light output of GaN-based light emitting device.

Key words: InGaN; Quantum Dots; MOCVD

PACC: 7360F; 7865; 6855

Article ID: 0253-4177(2003)01-0039-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60086001) and Special Funds for Major State Basic Research Program of China(No. G20000683)

Li Yufeng male, master student, researching for growth and properties of GaN-based compounds.

Han Peide male, professor, researching for growth and properties of GaN-based compounds.

Wang Zhanguo professor, academician of The Chinese Academy of Sciences, researching for growth and applications of low dimension materials and devices.

Received 19 March 2002, revised manuscript received 24 June 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics