

基于图形衬底的 InAs/GaAs 量子点和量子环液滴外延*

赵 暎[†] 陈涌海 王占国 徐 波

(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: 液滴外延生长半导体材料是一种较为新颖的 MBE 生长技术, 而图形衬底对液滴外延的影响到目前为止并没有非常详细的研究结果. 作者在 GaAs μm 级别图形衬底上进行了 InAs 的液滴外延生长, 并在不同结构的图形衬底上得到了不同的 InAs 量子点和量子环生长结果. 基于生长结果, 分析了图形衬底对液滴外延的影响和液滴外延下量子点和量子环的形成机制以及分布规律.

关键词: 液滴外延; 图形衬底; 量子点; 量子环; 分布规律

PACC: 6855; 8110; 6150C

中图分类号: O78 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)10-2003-06

1 引言

低维纳米结构材料在诸如量子信息处理^[1], 量子密码通信^[2]等方面有着越来越广泛的应用, 许多非常具有实用价值的量子器如单分子光源都是基于对量子点的可控生长才得以实现的^[3]. 目前的低维纳米结构材料的生长包括分子束外延 (MBE) 生长技术、金属有机化合物气相淀积技术 (MOCVD) 等^[4], 其中基于分子束外延 (MBE) 生长技术的应变自组装 (SK) 生长技术是生长 In (Ga) As/GaAs 材料较为常用的生长技术, 但是 SK 生长技术有着量子点密度较难控制、对于晶格失配要求很高, 无法用于生长晶格匹配的衬底外延 (如 GaAs/AlGaAs) 等缺点.

液滴外延 (droplet epitaxy) 是一种比较新的外延生长技术, 1991 年由日本的 Koguchi 等人^[5]提出. 液滴外延生长 III-V 族半导体材料的主要生长原理是在单独生长 III 族元素的液滴之后, 外延 V 族元素与之反应, 以已经形成的 III 族液滴为基础晶化, 最终形成 III-V 族元素化合物的量子点. 作为一种新颖的量子点生长技术, 液滴外延生长方式除了在生长量子点密度方面较为容易控制, 可以生长与晶格匹配的衬底外延之外, 还可以形成很多很有特点的量子结构, 量子环就是其中之一^[6]. 量子环的形成, 以及对其能级、震荡强度、极化性、磁场强度的可控性使得它已经成为制作各种新器件的理想选择之一^[7]. 近些年来, 很多研究小组对液滴外延方式生长量子点以及量子环进行了实验和研究, 并初步得出了一定的结论^[6]. 但是, 对于量子环结构的形成机理依然没有非常完整的理论, 温度、沉积量, 尤其是衬底结构等因素对生长结果的影响依然并不清楚. 本文介绍了关于图形衬底对液滴外延生长结构的影响, 在完全相同的温度、相同沉积量和相同生长过程的衬底上, 不同的图

形衬底结构对于形成的量子点和量子环结构和分布造成的影响, 并最终通过实验结果数据统计和对衬底结构的量化计算解释了实验结果, 最终得出了和之前研究者的研究结果相吻合的结论, 进一步对液滴外延的形成机理和影响因素有了新的认识.

2 实验

2.1 图形衬底的制备

实验所选用的衬底是 (100) 晶向的 GaAs 衬底, 在生长之前, 使用普通光刻和湿法腐蚀相结合的方式. 普通光刻的光刻板的制作通过电子束曝光完成, 设计如下: $1/4$ 个 50mm 普通光刻板共包含 4 个大区域: $1\mu\text{m}$ 条形区域 (沟宽 $1\mu\text{m}$, 间距由小到大), $2\mu\text{m}$ 条形区域 (沟宽 $2\mu\text{m}$, 间距由小到大), $1\mu\text{m}$ 直径方孔区域和 $1\mu\text{m}$ 直径圆孔区域 (孔与孔的行间距和列间距由小到大). 之所以选择不同形状的图形衬底, 是为了观察不同晶向及不同图形对量子点形成位置和形貌的影响.

我们选择普通光刻曝光. 经过实际刻蚀和实际生长的摸索, 最终确定的具体实验条件是: AZ6103 薄胶, 3500 转甩胶, 6mW 光强曝光 5s, 将 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}_5\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水按照 1:4 的比例调配成显影液, 将曝光过的底片放入显影液中 40s 后取出, 光刻完成.

在腐蚀工艺的选择上, 干法刻蚀虽然具备无展宽、刻蚀深度精确的优点, 但是腐蚀侧壁过于陡直, 不利于 In 液滴在侧壁形成, 经过实际的比较, 最终确定选用冰水混合物温度下的 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (3:1:50) 混合液进行湿法腐蚀, 该配比的腐蚀液腐蚀速率大约为 1nm/s, 控制腐蚀时间也就是控制了腐蚀的深度, 腐蚀时间是 40s, 最终得到了深处 50nm, 浅处 40nm 的图形衬底结构.

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2006CB604908) 和国家自然科学基金 (批准号: 60625402) 资助项目

[†] 通信作者. Email: zhaojian@semi.ac.cn

2008-04-02 收到, 2008-04-22 定稿

2.2 液滴外延生长

具体的生长过程如下:将同时具备 $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ 沟型结构和 $1\mu\text{m}$ 孔型结构偏角 $\pm 0.5^\circ$ 的 GaAs(100) 衬底(编号 B2123)放入 Riber-32p 分子束外延(MBE)系统中,生长全过程中放置衬底的钼托始终以 $50\text{r}/\text{min}$ 的速度不停旋转,以保证束流均匀的落在衬底上. As4 源有一个阀门,通过调节阀门可以精确地控制 As4 束流的大小.在 As4 保护气中,将衬底加热至 630°C 时,反射高能电子衍射(RHEED)出现斑点图像,衬底脱氧完成.之后在 580°C 下生长 20nm GaAs 缓冲层,然后衬底降温至 120°C ,关闭 As 保护气,打开 In 源并以 $0.1\text{ML}/\text{s}$ 生长 2ML 的 In,然后关闭 In 源,As 阀门全开使得 As 压达到 $1.26 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 并持续 15min ,之后升至 450°C 高温退火 6min ,降温,取出样品.

3 结果与分析

我们按照图形衬底形成的侧面积由大到小将样品编号 1~6,并分别用原子力显微镜在接触模式下在空气中观察.其中 1 号样品是 $1\mu\text{m}$ 间距, $2\mu\text{m}$ 沟宽的图形衬底,由于光的衍射,实际形成的 3D 图形如图 1(a)所示,是一个以 $3\mu\text{m}$ 为循环单位的双沟双坡的结构,坡宽均为 $0.5\mu\text{m}$ 左右,高度 50nm ,宽沟 $1.3\mu\text{m}$,窄沟 $0.7\mu\text{m}$.经过统计,该区域量子点密度是 $2.04 \times 10^8\text{cm}^{-2}$,平均高度为 21.64nm ,平均直径为 141.4nm ,其中无量子环形成.2 号样品是边长 $1\mu\text{m}$,间距 $1\mu\text{m}$ 的方孔,在实际曝光之后形成了直径 $2\mu\text{m}$,孔深 45nm 的圆孔,圆孔与圆孔相交处有部分连通,如图 1(b)所示,其中有部分量子环出现,量子点数目开始减少.这里需要特别说明的是,虽然 2 号样品形成的圆孔直径较大,但是由于圆孔与圆孔的相交区域的图形衬底已经腐蚀塌陷,所以实际形成的有效侧面积小于 1 号样品.3 号样品是直径 $1\mu\text{m}$,间距 $1\mu\text{m}$ 的圆孔,由于刻蚀的展宽和湿法腐蚀的各向异性,实际形成了直径 $1.4\mu\text{m}$,孔深 50nm 的类圆孔,如图 1(c)所示,在该区域量子环密度进一步增加,量子点密度进一步减小.4 号样品是 $2\mu\text{m}$ 间距, $2\mu\text{m}$ 沟宽的图形衬底,实际形成了 $3.1\mu\text{m}$ 宽, $0.9\mu\text{m}$ 间距的宽沟,如图 1(d)所示.5 号样品是 $2\mu\text{m}$ 间距, $3\mu\text{m}$ 沟宽的图形衬底,实际形成了 $3.3\mu\text{m}$ 宽, $1.7\mu\text{m}$ 间距的宽沟,如图 1(e)所示.图 1(f)是用于比较的没有图形衬底的平面部分样品的 AFM 图像,样品编号是 6 号.从图中可以看出,宽沟和平面区域,量子点几乎全部转化为了量子环,量子环的密度逐步增大,但从(f)到(e)略微减小,趋于固定值.

AFM 统计结果如图 2 所示,其中横坐标是样品编号 1~6.

从图 2 中可以看出,随着图形衬底所形成的侧面积的减小,量子点密度渐渐减少,量子环密度逐渐增大并最终趋于固定值.量子环的高度从 2~4 逐步增大,但是

从 5 开始下降并且趋于固定值,同时量子环的内径和外径几乎没有什么变化.和之前非图形衬底的类似生长条件的液滴外延研究结果相比较^[7],我们发现虽然由于设备条件、As 压强的变化使得具体数据存在差异,但是由于图形衬底增加的侧面积导致实际图形衬底区域 In 平均沉积量低于平面沉积量,出现了和文献[7]直接改变 In 沉积量在量子点和量子环密度变化趋势、量子环直径变化趋势、量子环和量子点高度变化趋势非常相似的结果,也就是说,图形衬底起到了和直接改变沉积量相同的作用.在这里需要进行一下计算说明,文献[7]中使用的衬底不旋转,以一定角度向衬底外延液滴的方法可以根据束流余弦定理(the cosine law of effusion)进行估计.^[8]当沉积量达到 2ML 时,量子环密度变得很大,而且几乎没有量子点出现,这也就是平面衬底沉积 2ML In 即 6 号样品的生长结果.量子环密度达到峰值 $1/3$ 附近的时候,量子点和量子环的密度基本相等,在文献[7]中相对应的沉积量是 1.51ML ,与之对应的 3 号样品虽然仅仅多出了 5.5% 的侧面积,却达到了类似文献[7]中沉积量减少 24% (也可以换算为实际表面积增大 33%)的效果.由此可知,侧面积的增大,导致类似表面积增大的 In 液滴稀释效果,而且效果明显很多.

首先分析平面衬底随沉积量增大的量子结构生长过程^[7].在沉积量较小的时候,In 是以 In 沉积层而非 In 液滴形式存在于缓冲层表面的,当 In 进一步沉积到第一个临界值的时候,为了释放表面的应变,In 开始形成量子点,其原理类似应变自组装生长模式^[9].这时候,量子点出现,没有量子环形成.当 In 进一步沉积,超越第二个临界值的时候,In 液滴出现,成为 In 的成核中心,并在随后的 InAs 形成过程中形成量子环,量子环较量子点能更为有效地释放表面的应变,因此当沉积量增大时,InAs 量子环逐步取代 InAs 量子点.

在本实验中,图形衬底增加的侧面积一方面可以增大实际有效表面积,降低实际 In 平均沉积量,更重要的一方面是,图形衬底形成的台阶结构能非常有效地释放 In 沉积层的应变,使得 In 更倾向于沉积在台阶附近,因此台阶附近的 In 几乎不会形成量子点或者量子环(见图 3),这就是图形衬底较直接增大表面积效果明显很多的原因.不平坦的衬底表面阻碍了液滴和量子点的形成,从而进一步阻碍了 InAs 量子环、量子点的形成.

由于在同一样品上精确控制不同的沉积量非常困难,而图形衬底的形貌可以精确控制并且可以非常显著的起到与改变沉积量相同的效果,可以使用加入图形衬底的方法实现在同一材料上有效沉积量的调制.同时也可以推知,在液滴外延生长 InAs 的过程中由于脱氧等因素形成的衬底的微小不平坦将有可能使得实验结果发生很大偏差.

基于实验结果,我们还发现,远离图形衬底形成的台阶部分,台面和沟底量子点和量子环的密度非常接近,这可能是由于在较低的生长温度下,In 液滴或者 In 量子点直接形成了 InAs,而较高的生长温度(如 550°C)

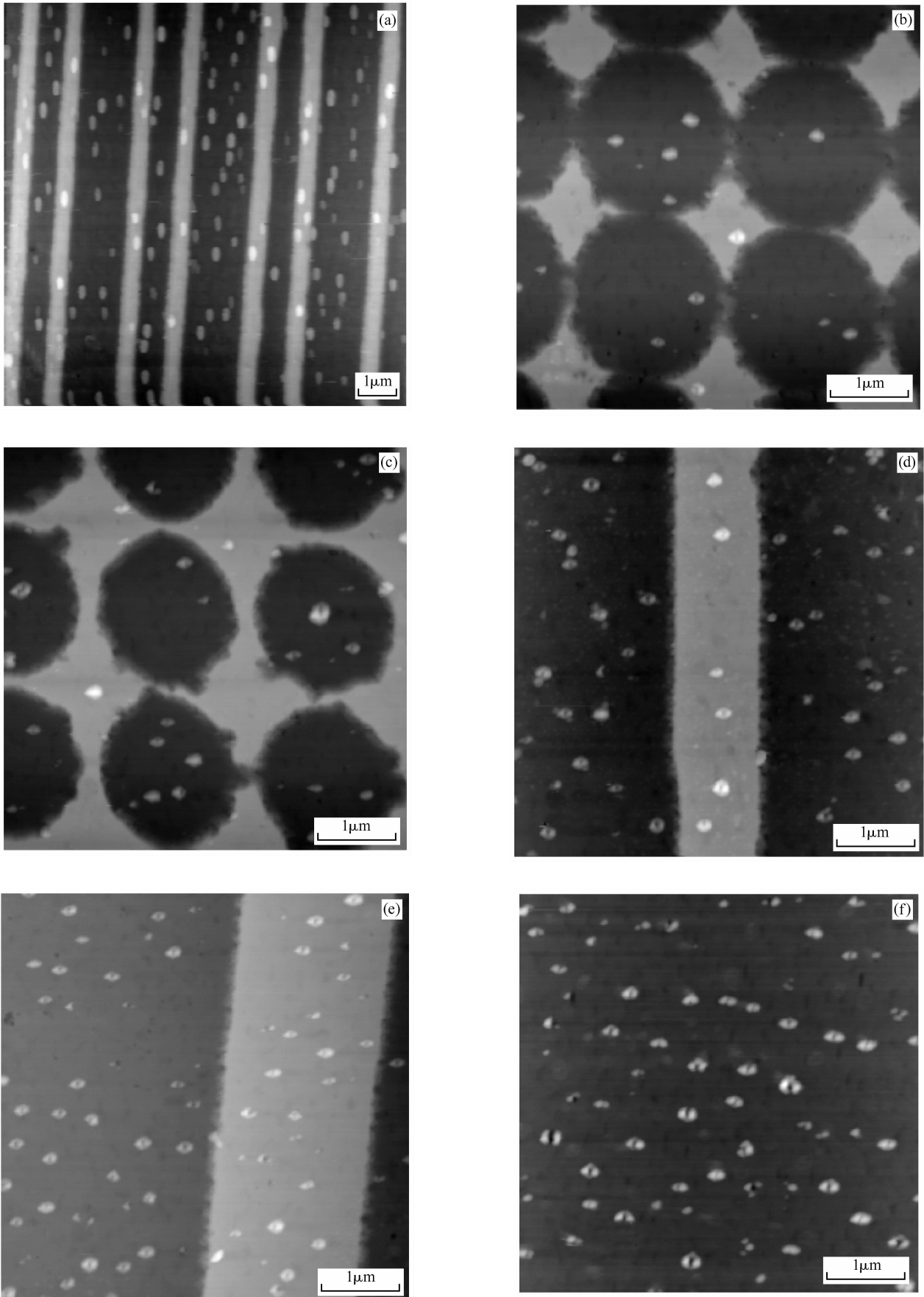


图 1 (a)~(e)分别是 5 个典型图形衬底区域 1~5 号样品的 AFM 照片；(f)是非图形衬底的普通平面即 6 号样品的 AFM 平面照片
Fig. 1 AFM images of InAs structures on patterned substrate for samples 1~5((a)~(e)) and AFM images for InAs structures on plane substrate for sample 6(f)

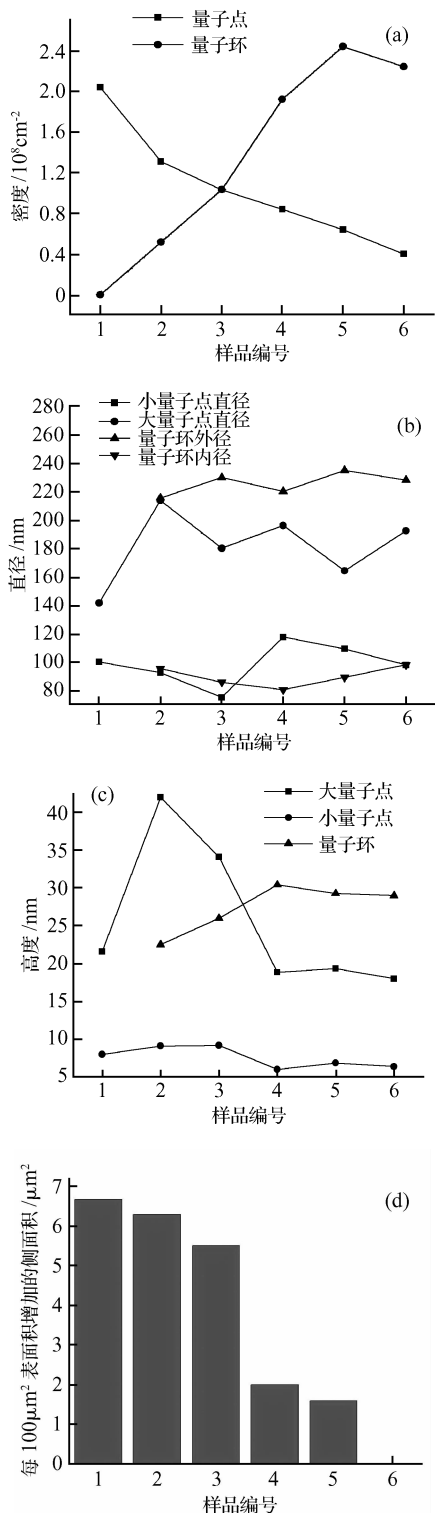


图 2 由 AFM 测量的实验结果 (a) 量子点, 量子环平均密度; (b) 量子点量子环平均直径; (c) 量子点量子环平均高度 其中直径大于 120nm 的是大量子点; (d) 原衬底每 $100 \mu\text{m}^2$ 表面积由于加入了图形衬底而增加的侧面积

Fig. 2 Experimental results from AFM measurements (a) Average densities of quantum dots and quantum rings; (b) Average diameters of quantum dots and quantum rings; (c) Average heights of In quantum dots and quantum rings; The dot with diameter larger than 120nm is considered as large quantum dots; (d) Additional surface area induced by patterned substrate per $100 \mu\text{m}^2$

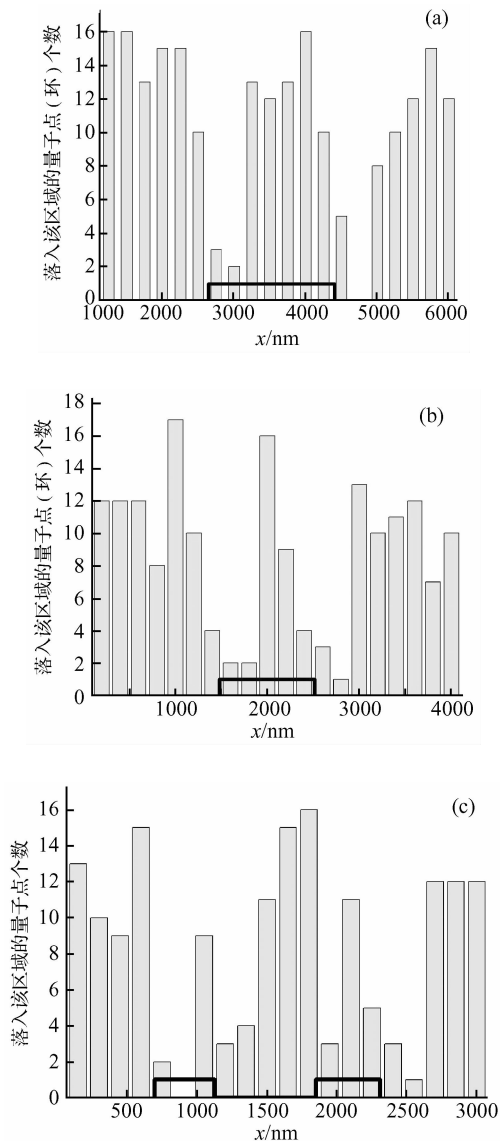


图 3 由 AFM 测量的实验结果得到的 GaAs 长沟型图形衬底上 InAs 量子点(环)的分布图 样品沿着和沟接近垂直的方向(x 轴)由一个循环长度等间距分为 20 份,柱状图对应落入相应区域的量子点(环)数目,黑线对应相应衬底的高度起伏. (a) 对应 5 号样品; (b) 对应 4 号样品; (c) 对应 1 号样品.

Fig. 3 InAs quantum dots (rings) distributions on patterned trench substrate from AFM measurements. The sample is divided into 20 equal shares along the direction (x axis) which is perpendicular to the trench. The histogram represent the amount of quantum dots (rings) lying in the relevant area, and the black lines represent the ups and downs in the relevant substrate. (a) correspond to Sample 5; (b) correspond to Sample 4; (c) correspond to Sample 1.

容易造成 In 的迁移^[6]. 虽然图形衬底形成的衬底高度的不同没有对量子点(环)的形成位置起到调制作用,但是图形衬底形成的台阶部分,却对量子点(环)的分布有着明显的影响.

为了便于比较,选取了 3 种不同的沟型衬底取一定长度进行数目统计,如图 3 所示,沿和沟垂直的方向将长沟型衬底的一个循环长度(即两个完全等价的沟之间的距离)等分为 20 份,统计各个区域的量子点(环)的数

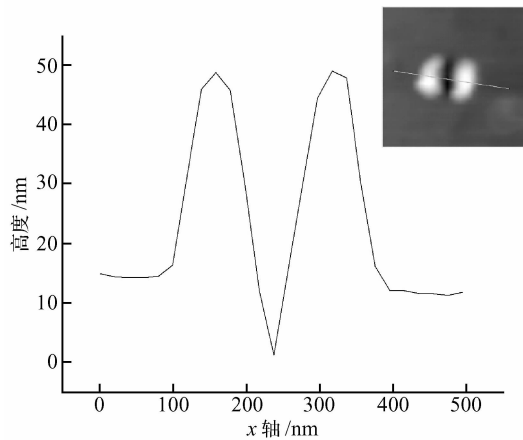


图 4 量子环中心塌陷低于 GaAs 缓冲层的 AFM 图片和截面图 其中 x 轴沿右上方图中亮线方向.

Fig. 4 Line profile of the quantum ring whose centre collapse is under the GaAs buffer layer The x axis represents the line in the inset AFM image of sample.

目,并在相应的距离上标示出了衬底的起伏.从图中可以看出,不同宽度和间距的沟上量子点(环)呈现非常接近的分布规律,即量子点(环)不易在沟的边缘处形成,越远离沟的台阶边缘,量子点(环)的密度越大.但是,并不是距离台阶绝对距离越近密度越小.从图中可以看出,量子点(环)密度最小的中心位置较台阶右移,而且无论是左高右低的台阶还是右低左高的台阶,都是右边密度明显低于左边.由于图形衬底的曝光主轴是沿着 50mm GaAs 衬底自然解理面的垂直方向,忽略对焦的误差,可以近似认为右边即图 3 的 x 轴正向平行于 $[110]$ 方向.

正如之前的分析,由于图形衬底形成的台阶结构在增大了表面积的同时,吸引 In 沉积在台阶附近,有效地释放了附近 In 沉积层的应变,In 量子点(环)不易于在台阶附近形成,但是量子点密度的最低点向 $[110]$ 方向的偏移说明了表面 InAs 结构发生了重构.重构导致沿 $[110]$ 方向正向和反向的表面原子层结构的不对称,能量势垒的不对称,因此形成了量子点(环)的左右不对称分布,这种重构引起的不对称性也曾在前人的研究工作中出现^[10],有待于进一步的研究.

和 GaAs 量子环形成机制类似^[11,12], InAs 液滴转化为 InAs 量子环也是由 In 吸附原子迁移并在 As 气氛下结晶化的结果.液滴边缘较为容易吸收 In 原子,因此晶化较快,当边缘周围的 In 全部转化为 InAs 之后,液滴中心的 In 就会向外迁移并形成新的 InAs 表面.中心 In 原子向外的迁移导致液滴中心的塌陷,形成类似环的结构.但是,随着晶化的进一步进行,由于 InAs 的各向异性,不同方向上 InAs 生长速度的不同,生长速度较慢的方向上的 In 液滴逐步向生长速度较快的部分迁移,最终该方向的 InAs 塌陷,环形结构逐步变为半环乃至双点结构.本实验样品也进行了类似文献[6]中的高

温退火过程,所以相当一部分量子环都以半环或者双点的形式存在于 GaAs 表面.大部分量子环中心的塌陷都高于 GaAs 缓冲层,但是在无图形衬底的平面上有少数量子环的中心塌陷已经远低于 GaAs 缓冲层平面,如图 4 所示的双点结构,这和文献[13]描述的生长结果类似.可能是由于在少数情况下,In 原子和 GaAs 缓冲层发生了反应,也有可能是因为量子环恰好生成在脱氧形成的凹陷上,因此数目非常少.

4 结论

在 GaAs 图形衬底上用液滴外延生长 InAs 量子点,得到了和之前的研究者在类似生长条件下改变沉积量生长非常相似的实验结果,证明了图形衬底对于 InAs 结晶形成的量子点向量子环转化的过程中起到了显著的调制作用,图形衬底形成的侧面积越大,量子环越不易于形成.图形衬底的侧面积即使在相对于平面来说非常微小的情况下,也会发挥出非常明显的稀释 In 液滴沉积的效果.同时,图形衬底形成的台阶结构有非常强的量子点量子环限制作用,量子点(环)的密度随着向台阶面的靠近逐步降低,但是由于表面原子结构的再构,密度的最低点在台面沿 $[110]$ 方向有所偏移.

参考文献

- [1] Knill E, Laflamme R, Milburn G J. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 2001, 409: 46
- [2] Gisin N, Ribordy G, Tittel W, et al. Quantum cryptography. *Rev Mod Phys*, 2002, 74: 145
- [3] Chang W H, Chen W Y, Chang H S, et al. Efficient single-photon sources based on low-density quantum dots in photonic-crystal nanocavities. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 117401
- [4] Wang Zhanguo, Chen Yonghai, Ye Xiaoling, et al. Semiconductor nano-technology. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese) [王占国, 陈涌海, 叶小玲, 等. 纳米半导体技术. 北京: 化学工业出版社, 2006]
- [5] Koguchi N, Takahashi S, Chikyow T. New MBE growth method for InSb quantum well boxes. *J Cryst Growth*, 1991, 111: 688
- [6] Wang Z M M, Holmes K, Mazur Y I, et al. Self-organization of quantum-dot pairs by high-temperature droplet epitaxy. *Nanoscale Res Lett*, 2006, 1: 1
- [7] Zhao C, Chen Y H, Xu B, et al. Evolution of InAs nanostructures grown by droplet epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 033112
- [8] Herman M A, Sitter H. Molecular beam epitaxy: fundamental and current status. Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989
- [9] Seifert W, Carlson N, Miller M, et al. In-situ of quantum dot structure by Stranski-Krastanow growth mode. *Porg Crystal Growth Charact*, 1996, 33: 423
- [10] Wang Z G, Wu J. Controllable growth of semiconductor nanometer structures. *Microelectronics Journal*, 2003, 34: 379
- [11] Mano T, Koguchi N. Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy. *J Cryst Growth*, 2005, 278: 108
- [12] Mano T, Kuroda T, Sanguinetti S, et al. Self-assembly of concentric quantum double rings. *Nano Lett*, 2005, 5: 425
- [13] Park H S, Park S J, Kim Y M, et al. Growth of InAs microcrystals on GaAs using droplet epitaxy by molecular beam epitaxy. *J Korean Phys Soc*, 1997, 30: s155

Growth of InAs/GaAs Quantum Dots and Quantum Rings by Droplet Epitaxy Based on Patterned Substrate*

Zhao Jian[†], Chen Yonghai, Wang Zhanguo, and Xu Bo

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

Abstract: Droplet epitaxy is a new MBE growth method for semiconductor materials, but there has been no effective research concerning the influence of patterned substrate on droplet epitaxy until now. The authors report different quantum dots and quantum rings grown on different types of μm -scale patterned substrates and analyze the influence of patterned substrate on droplet epitaxy, the formation mechanism of the quantum rings, and their distribution behavior.

Key words: droplet epitaxy; patterned substrate; quantum dot; quantum ring; distribution behavior

PACC: 6855; 8110; 6150C

Article ID: 0253-4177(2008)10-2003-06

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB604908) and the National Natural Science Foundation of China (No. 60625402)

[†] Corresponding author. Email: zhaojian@semi.ac.cn

Received 2 April 2008, revised manuscript received 22 April 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics