

Ga_xIn_{1-x}P 缓冲层组分对 InP 自组装形貌影响的研究*

王 浩¹⁾ 曾谷城²⁾ 廖常俊¹⁾ 蔡继业²⁾ 郑树文¹⁾ 范广涵¹⁾ 陈 勇²⁾ 刘颂豪¹⁾

¹⁾ 华南师范大学信息光电子学院, 广州 510631)

²⁾ 暨南大学生命科学学院, 广州 510632)

(2004 年 1 月 7 日收到 2004 年 11 月 26 日收到修改稿)

应用缓冲层对自组装结构的作用能 E_r 和自组装结构表面能 E_s 的协同作用分析了 InP 自组装结构在 Ga_xIn_{1-x}P 缓冲层表面的形貌变化. 计算发现缓冲层组分影响自组装结构的形貌. 随着缓冲层与 InP 自组装结构之间应力的增加, InP 岛倾向于拉长. 理论计算还发现随着自组装结构体积的增大, 自组装结构也随之拉长. 而且缓冲层的参数决定了自组装结构最小能量状态时的体积大小. 应用金属有机物化学气相沉积技术在 GaAs 衬底上生长了不同的 InP/GaInP 体系, 并对实验得到的自组装体系形貌进行了分析. 实验结果证实了以上的理论分析.

关键词: 自组装, 形貌, 表面能, 金属有机物化学气相沉积

PACC: 6855, 6116, 7855

1. 引 言

半导体自组装结构(量子点、量子线等低维结构)由于其优越的光电特性以及易于制备等优势, 自出现以来便受到研究者的瞩目^[1-13]. 由于自组装结构的形状影响其光电特性^[1,3], 近些年来, 关于自组装结构形状的研究, 已成为国际上的研究热点之一. 对自组装结构的形貌以及影响因素的理论研究中, 涉及到了热力学、动力学以及 Monte Carlo 模拟等^[7-10]. 比如 Scheffler 等应用密度泛函理论计算了 GaAs, InP 等自组装结构的形状, 通过计算自组装结构的表面能、边的形成能及形变能等关系推导出自组装结构的形貌^[7,8]. 对自组装结构形貌的实验研究则涉及 Si_xGe_{1-x}/Si, Ga_xIn_{1-x}As/InP, Ga_xIn_{1-x}As/GaAs, InP/GaInP 等体系^[12-22].

近年来的研究表明, 半导体自组装体系的形貌, 存在金字塔形(pyramid)^[12]、圆形(circle)^[15]、锥形(cone)^[16]、长方形(hut)^[17]、三角形(triangle)^[18]甚至更复杂的结构^[19]. 研究发现, 影响自组装结构形貌的因素很多, 机制也很复杂. 除了晶体自身的几何晶体学性质、界面能、界面相变以外, 晶体的生长机制、缓冲层的性质、生长的温度和速度、退火等都会对自

组装结构的形貌产生影响. 如 Zhang^[21]分析了生长温度对 Ge/Si 体系自组装结构形貌的影响, 发现生长温度显著影响自组装结构的形貌. 也有人发现生长中断影响 InAs 自组装的形貌^[22]. 本文中, 我们通过计算发现, 控制缓冲层与自组装之间的失配, 可以改变 InP/GaInP/GaAs 自组装结构的形貌, 并通过实验得到了证实.

2. 理论分析

2.1. 应力与自组装结构形变的关系

在自组装结构中, 由于其与缓冲层之间存在应力, 使得系统的能量升高. 自组装结构是通过形变来降低能量的. 设在衬底上存在一个长、宽、高各为 l , w , h 的岛. 根据 Tersoff 的理论^[10], 此岛的出现导致系统能量的改变为

$$E_{\text{total}} = E_s + E_r.$$

这里 E_s 是由于岛的出现而多出的表面能. 考虑自组装结构的具体情况, E_s 简化为

$$E_s = \chi(l + w)h\Gamma,$$

式中, $\Gamma = \gamma_e \csc\theta - \gamma_s \cot\theta$, θ 是岛与衬底的接触角, γ_e 和 γ_s 分别是岛和缓冲层的表面能. E_r 是由于缓

* 国家重点基础研究发展规划(批准号 2001CB510101)和广东省科技攻关项目(批准号 2002C32404)资助的课题.

冲层弹性作用而多出的能量 ,

$$E_r = -2ch \left[l \ln \left(\frac{w}{\phi h} \right) + w \ln \left(\frac{l}{\phi h} \right) \right],$$

式中 $c = \sigma^2(1-\nu)2\pi u$, $\phi = e^{-3/2} \cot \theta$, σ 是外延层的应力 , ν 是泊松比 , u 是衬底的剪切模量 . 由此得到单位体积的能量表达式 ,

$$\frac{E_{total}}{V} = 2\Gamma \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{w} \right) - 2ch \left[\frac{1}{l} \ln \left(\frac{l}{\phi h} \right) + \frac{1}{w} \ln \left(\frac{w}{\phi h} \right) \right], \quad (1)$$

式中 V 是岛的体积 .

2.2. 缓冲层的组分对自组装结构纵横比 l/w 的影响

下面应用(1)式来分别计算在不同组分的 $Ga_xIn_{1-x}P$ 缓冲层上生长的自组装结构的长和宽的变化情况 . 为方便计算 , 这里假设自组装结构的接触角 θ 、体积 V 和高度 h 固定不变 , 岛的长度为 $l = V/wh$.

对于 γ_s , σ , ν 和 u 等具体的参数 , 有的可以查到相关的数据 , 如 InP 和 GaP 等^[23,24] . 而对于 $Ga_xIn_{1-x}P$ 材料由于没有现成的数据 , 这里采用线性近似 , 即根据 Ga , In 的组分来近似处理 , 比如 : $\gamma_{GaInP} = x\gamma_{GaP} + (1-x)\gamma_{InP}$. 假设岛的体积为 $110^2 \times 15$ (任意单位 , 全文同) , 其中岛的高度为 15 . $Ga_xIn_{1-x}P$ 缓冲层的组分 x 分别为 0.51 0.70 0.90 .

应用(1)式计算所得结果见图 1 . 图 1 曲线 a 、曲线 b 、曲线 c 分别代表 InP 自组装岛在不同组分的 $Ga_xIn_{1-x}P$ 缓冲层上的单位能量与形貌的关系 . 从计算结果看 , 此种自组装体系中在同样的能量 E/V 时 , 从曲线 a 到曲线 c 随着 $GaInP$ 中 Ga 组分的增加自组装结构被拉得更长 . 如图 1 中能量 $E/V = -0.7$ 时 , 纵横比 l/w 变化分别为 1.01 , 1.19 , 1.55 . 这说明 InP 自组装结构随缓冲层的组分变化 , 倾向于采用拉长的晶体结构 .

2.3. 自组装结构的体积对自身形貌的影响

现在通过(1)式研究同一自组装体系中不同体积自组装结构的形貌问题 , 此处选取缓冲层中 Ga 含量为 0.70 时的体系来计算 . 设定三种不同体积的自组装岛 , 其体积分别为 $100^2 \times 13$, $110^2 \times 15$, $120^2 \times 17$, 计算结果如图 2 所示 . 结果发现在同一能量下 , 随着自组装岛体积的增加 , 自组装结构开始拉长 . 如当 $E/V = -1.1$ 时 , 在上述三个体积下 , 自组装结构的 l/w 从 1.01 到 1.10 再到 1.41 .

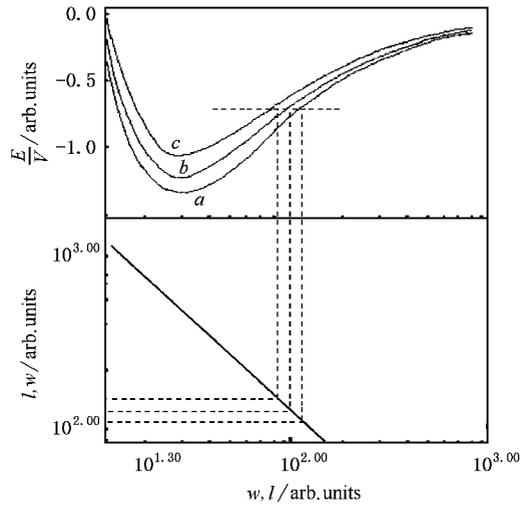


图 1 根据(1)式计算得到的不同 $Ga_xIn_{1-x}P$ 缓冲层时 InP 自组装结构单位体积能量(上图)与其形貌的关系(下图) . 曲线 a 对应 $x = 0.51$ 时的自组装体系 , 曲线 b 对应 $x = 0.70$ 时的自组装体系 , 曲线 c 对应 $x = 0.90$ 时的自组装体系 . InP 体积设定为 $110^2 \times 15$, 高度为 15 . 上图水平虚线处 $E/V = -0.7$

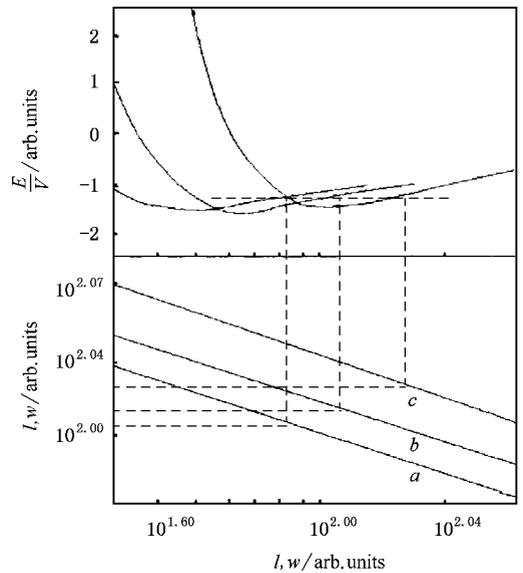


图 2 根据(1)式计算模拟在 $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x = 0.70$) 缓冲层上不同体积时的 InP 自组装结构单位体积能量(上图)与其形貌的关系(下图) . 曲线 a 对应体积为 $100^2 \times 13$ 时的自组装体系 , 曲线 b 对应体积为 $110^2 \times 15$ 时的自组装体系 , 曲线 c 对应体积为 $120^2 \times 17$ 时的自组装体系 . 上图水平虚线处 $E/V = -1.1$

2.4. 缓冲层中的组分对自组装结构最优体积的影响

在(1)式中 , 体系的能量在某个情况时存在一个最小值 , 即自组装结构体积最优的状态^[10] . 如果不

限制自组装结构的体积,当 h 不变, $l_e = w_e$ 时,就是(1)式存在极值的时候.此时

$$l_e = w_e = e\phi h e^{\Gamma/dh}. \quad (2)$$

假设自组装结构的接触角固定,则自组装的尺寸 $l \propto e^{1/c}$,而 c 是外延层应力 σ ,泊松比 ν 以及剪切模量 u 的函数,即外延层的参数影响长宽相等时自组装结构的尺寸.由此可知,自组装结构在体积最优时的尺寸由外延层决定.

当自组装结构的体积变小时,形貌趋向于能量最低状态,即长宽趋于一致.对于不同组分的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 材料,随 Ga 组分的增加外延层与自组装结构之间的应力 σ 增加,从而使得(2)式中的 l_e 在不同的 InP/GaInP 体系中随 x 的增加而减小.

3. 自组装结构的生长与测量

根据上述的计算,首先应当制备不同组分的 GaInP 外延层,然后再在此外延层上继续生长 InP 自组装量子点,这样才能获得不同形貌的自组装量子点.

试验是在 Turbo-Disk 金属有机物化学气相沉积设备上进行的.设备的具体运行条件见文献[25, 26].先在(100)偏向(111)15°的砷化镓衬底上生长 GaAs 缓冲层,之后以三甲基铟(TMIIn),三甲基镓(TEGa)和砷烷为原料,按 $1.6 \mu\text{m}/\text{h}$ 的生长速率生长 4 min 的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 异质缓冲层,最后再在此表面生长 0.3 min 的 InP 自组装结构.原料的运输量以及 TMIIn 和 TEGa 原料间的变化等实验参数见表 1.

表 1 试验的生长参数及 GaInP 缓冲层的组分

	GaInP 缓冲层		InP 自组装结构	GaInP 组分
	TEGa 运输量 $/10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$	TMIIn 运输量 $/10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$	TMIIn 运输量 $/10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$	
样品 1	3.11	2.46	1.64	0.51
样品 2	3.11	1.64	1.64	0.69
样品 3	3.11	0.82	1.64	0.92

通过改变 TMIIn 和 TEGa 之间比例,得到不同组分的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 缓冲层,其组分使用 Philips 公司的 X'pert x 射线双晶衍射仪检测得到,结果见表 2.检测分析的具体方法见文献[27]. InP 自组装结构的形貌通过原子力显微镜(AFM)测试得到,测试条件为室温、湿度 70%、大气条件下,采用接触式探针,针尖的力常数为 0.1 N/m ,扫描速率为 1 Hz ,针尖与样品的接触力为 $5 \mu\text{N}$,测试结果见图 3.

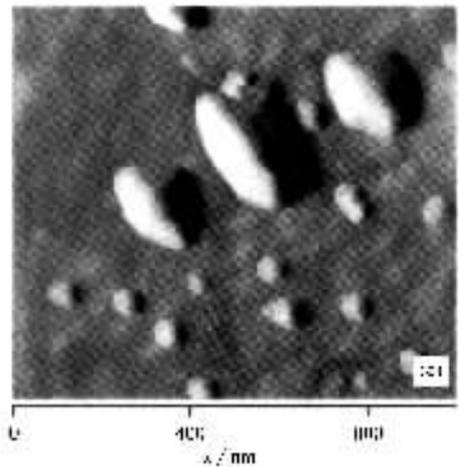
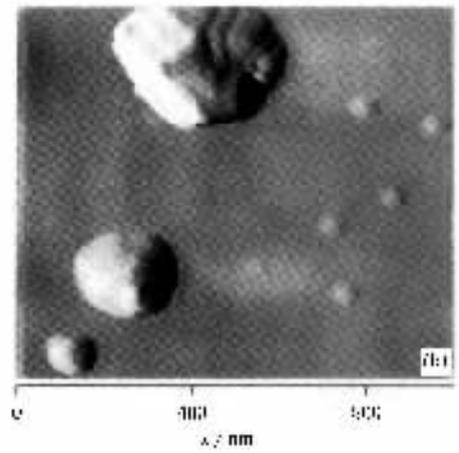
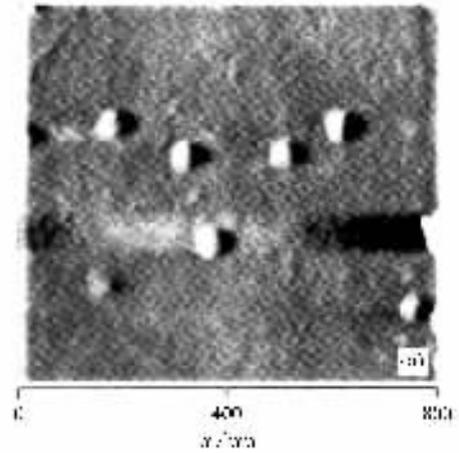


图 3 不同 InP/GaInP 样品表面的 AFM 形貌图 (a) 样品 1 (b) 样品 2, (c) 样品 3

4. 结果分析与讨论

通过对 AFM 扫描得到的自组装岛状结构的分

析 得到 InP 自组装结构沿 [110] 晶向和 $\bar{1}\bar{1}0$ 晶向的尺寸分布变化情况, 统计结果见表 2. 表 2 中给出

了自组装结构的长宽比和尺寸的统计, 每个数据都是 7 个以上体积相近的自组装结构的统计平均值.

表 2 InP 自组装结构失配对长和宽的影响

	样品 1	样品 2	样品 3
外延层与 InP 的失配度 / %	-3.7	-4.9	-6.6
l/w	1.02 ($l = 57 \text{ nm}, w = 56 \text{ nm}$)	1.06 ($l = 56 \text{ nm}, w = 53 \text{ nm}$)	1.08 ($l = 55 \text{ nm}, w = 51 \text{ nm}$)
l/w	1.04 ($l = 146 \text{ nm}, w = 141 \text{ nm}$)	1.27 ($l = 127 \text{ nm}, w = 99 \text{ nm}$)	1.34 ($l = 134 \text{ nm}, w = 101 \text{ nm}$)
l/w	1.19 ($l = 467 \text{ nm}, w = 395 \text{ nm}$)	1.31 ($l = 520 \text{ nm}, w = 398 \text{ nm}$)	1.71 ($l = 365 \text{ nm}, w = 213 \text{ nm}$)

4.1. 外延层组分对自组装岛形貌的影响

研究表 2 的结果发现, 自组装结构与外延层之间的失配与拉长的情况密切相关, 失配越大拉得越长. 如样品 1 的失配度为 -3.7%, 即使在自组装结构尺寸比较大 ($l = 467 \text{ nm}, w = 395 \text{ nm}$) 时, l/w 也只有 = 1.19. 样品 3 的失配度有 -6.6%, l/w 在自组装结构尺寸比较大 ($l = 365 \text{ nm}, w = 213 \text{ nm}$) 时变化明显大于样品 1 和样品 2, 达到了 1.71. 这个实验结果与第 2 节中所得出的结论一致: 随 GaInP 外延层与自组装结构之间失配的增加, 自组装结构的 l/w 不断变大.

4.2. 自组装岛的体积对自身形貌的影响

从统计结果看, 对每一组失配度相同的自组装结构, 随着自组装结构体积的增大, 自组装结构被逐渐拉长. 如在 GaInP 外延层的 Ga 组分为 0.69 时, 随其表面的 InP 自组装结构体积的增大, 自组装结构的 l/w 从 1.06 ($l = 56 \text{ nm}, w = 53 \text{ nm}$) 增加到 1.27 ($l = 127 \text{ nm}, w = 99 \text{ nm}$) 再到 1.31 ($l = 520 \text{ nm}, w = 398 \text{ nm}$). 这个实验结果与第 2 节中所得出的结论一致: 随自组装结构体积的变化, 自组装结构的 l/w 发生改变.

4.3. 最小的长宽相等自组装岛的体积

对实验使用的三个样品, 当自组装结构尺寸较小时, 自组装结构的 l/w 趋向于 1. 而且随着失配的增加, 长宽相等时的尺寸随之减小. 如样品 1 的失配为 -3.7%, 在尺寸为 $l = 57 \text{ nm}, w = 56 \text{ nm}$ 时, 其 l/w 接近为 1. 样品 2 的失配为 -4.9%, 在小于样品 1 的尺寸时 ($l = 56 \text{ nm}, w = 53 \text{ nm}$), 其 l/w 大于样品 1 样

品 3 的失配为 -6.6%, 在小于样品 2 的尺寸时 ($l = 55 \text{ nm}, w = 51 \text{ nm}$), 其 l/w 却大于样品 2.

这个实验结果与第 2 节中所得出的结论一致: 当自组装结构的体积变小时, 形貌趋向于能量最小时的状态, 即长宽趋向于一致. 这个能量最优状态时的值由外延层的性质决定, 即由 (2) 式决定. 上述的三个实验样品, 随 Ga 组分的增加, l_c 不断变小, 使得三个样品的长宽相等的尺寸不断减小. 表 2 的统计结果说明: 样品 2 的体积最优的尺寸小于 $l = 56 \text{ nm}, w = 53 \text{ nm}$; 样品 3 的体积最优的尺寸小于 $l = 55 \text{ nm}, w = 51 \text{ nm}$. 而在实际生长过程中, 形成的自组装结构的体积并不是恰好等于最小能量时的体积, 于是自组装结构就趋向于拉长, 以降低自身能量.

通过研究发现, 缓冲层与自组装结构之间的失配作用是非常有趣的. 失配导致自组装结构拉长自身以降低体系能量, 使其能稳定存在. 拉长的情况与失配的大小、自组装岛的体积都是相关的. Scheffler 等理论计算也发现失配条件下的自组装结构采用低对称结构的形貌在能量学上更稳定^[5,6]. 拉长的岛状体系更容易稳定存在. 这与我们的结果也是相符的.

5. 结 论

理论计算表明, InP 半导体自组装结构的形貌可以通过 GaInP 缓冲层来控制. 随着缓冲层与自组装结构间失配的变化, 自组装的形貌发生了显著变化. 研究发现: 自组装结构的体积大小会影响自组装结构本身的形貌. 最小的纵横相等的形貌可以通过控制缓冲层的组分来得到, 并通过实验进行验证. 计算与实验中得出的结论相符, 说明采用与自组装结构失配不同的缓冲层, 可以改变 InP 自组装结构的形貌.

- [1] Kaganer V M , Ploog K H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205301
- [2] Pierre M P , Axel L 2001 *Physics Today* **54** (5) 46
- [3] Luo Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1320 (in Chinese) [罗 莹等 1999 物理学报 **48** 1320]
- [4] Zhu T W *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2087 (in Chinese) [朱天伟等 2003 物理学报 **52** 2087]
- [5] Xu S J *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3335
- [6] Wang H *et al* 2003 *Proc. SPIE* **5277** 383
- [7] Liu Q K K *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 17008
- [8] Wang L G *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4042
- [9] Platen J *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3957
- [10] Tersoff J , Tromp R M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2782
- [11] Jiang W H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1541 (in Chinese) [姜卫红等 1999 物理学报 **48** 1541]
- [12] Ross F M , Tromp R M , Reuter M C 1999 *Science* **286** 1931
- [13] Mo Y W , Savage D E , Swartzentruber B S *et al* 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1020
- [14] Richard N , Jiro T , Toshiaki T 1994 *Nature* **369** 131
- [15] Jouni A *et al* 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L35
- [16] Eaglesham D J , Hull R 1995 *Mater. Sci. Eng. B* **30** 197
- [17] Jesson D E *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5156
- [18] Hannon J B , Tersoff J , Tromp R M 2002 *Science* **295** 299
- [19] Lacombe D *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1680
- [20] Xu S J *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3335
- [21] Zhang Y W 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10388
- [22] Wang B Z *et al* 2000 *Physica E* **8** 290
- [23] Brantley W A 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 534
- [24] Steigmeier E F 1956 *Appl. Phys. Lett.* **3** 6
- [25] Wang H *et al* 2004 *J. Synthetic Cryst.* **33** 549 (in Chinese) [王浩等 2003 人工晶体学报 **33** 549]
- [26] Wang H *et al* 2003 *J. South China Normal University* (Natur. Sci. Ed.) **100** 54 (in Chinese) [王浩等 2003 华南师范大学学报 (自然科学版) **100** 54]
- [27] Wang H *et al* 2004 *J. Synthetic Cryst.* **33** 96 (in Chinese) [王浩等 2003 人工晶体学报 **33** 96]

Study on the metamorphosis of InP self-organized islands grown on $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ buffer layers^{*}

Wang Hao¹⁾ Zeng Gu-Cheng²⁾ Liao Chang-Jun¹⁾ Cai Ji-Ye²⁾ Zheng Shu-Wen¹⁾
Fan Guang-Han¹⁾ Chen Yong²⁾ Liu Song-Hao¹⁾

¹⁾(School of Information and Optoelectronic Science and Engineering , South China Normal University , Guangzhou 510631 , China)

²⁾(College of Life Science and Technology , Jinan University , Guangzhou 510632 , China)

(Received 7 January 2004 ; revised manuscript received 26 November 2004)

Abstract

The morphology of InP self-organized islands grown on GaInP buffer layer was calculated by employing the combination of the elastic energy E_r caused by the stress of the buffer layer and the excessive surface energy of the island E_s . The result shows that the island morphology is affected by the mismatch between $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ buffer layer and InP island. With Ga content increasing in GaInP layer , the island elongates itself with mismatch increasing. The island metamorphosis was elongated also with volume increasing of the island. The parameters of the buffer layer determine the volume of the island which is at the minimized state. The morphology of different InP/ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ systems , grown on GaAs substrate by metal organic chemical vapor deposition method , was consistent with our calculations.

Keywords : self-organized , metamorphosis , surface energy , metal organic chemical vapor deposition

PACC : 6855 , 6116 , 7855

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB510101) and the Science and Technology Program of Guangdong Province , China (Grant No. 2002C32404) .