

图形衬底量子线生长制备与荧光特性研究*

王秀平^{1)†} 杨晓红¹⁾ 韩勤¹⁾ 鞠研玲¹⁾ 杜云¹⁾ 朱彬¹⁾ 王杰¹⁾
倪海桥²⁾ 贺继方²⁾ 王国伟²⁾ 牛智川²⁾

1) (中国科学院半导体研究所集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2010年4月12日收到; 2010年6月28日收到修改稿)

报道了在 V 型槽图形衬底上利用分子束外延技术外延生长的 GaAs/AlGaAs 量子线. 外延截面在扫描电子显微镜下可以看到在 V 型槽底部形成了弯月型量子线结构, 量子线尺寸约为底边 60 nm 高 14 nm 的近三角形. 低温 87 K 下光致发光谱测试在 793.7 和 799.5 nm 处出现峰值, 验证了量子线的存在. 理论近似计算结果显示, 相比等宽度量子阱有 8 meV 的蓝移正是由于横向量子限制引起的.

关键词: V 型槽图形衬底, 量子线, GaAs

PACS: 07.77.Gx, 78.67.Lt, 81.65.Cf

1. 引言

量子线由于电子的运动受到了二维方向的限制^[1]而具有分立的能级结构和集中的电子态密度分布, 而且电子的迁移率^[2]和自由程有很大的提升^[3]. 这样的特性使得量子线能够充当未来高速集成电路各器件单元之间的连接线路, 而且在未来的光电子探测器件^[4,5]、单电子器件^[6]中将有重要的应用价值^[7,8].

早期的量子线制备方法主要是利用电子束曝光和干法或者湿法腐蚀. 这种方法由于存在界面损伤、离子束轰击损伤而较难制备出高质量的尺度达到 100 nm 左右的量子线, 随后的工艺主要是使用金属有机化学气相淀积 (MOCVD), 金属有机物气相外延 (MOVPE) 或者分子束外延 (MBE) 来生长量子线. 1989 年 Kapon 等利用 MOCVD 成功生长出了 V 型槽量子线^[9], 验证了量子线中一维电子态的许多相关性质, 如高态激子带束缚能级降低^[10], 鲜明的一维能带结构^[11]以及常温下窄的光致发光 (PL) 谱线^[12]等. Wang 等^[13-15]通过改进 V 型槽量子线的生长方法提高了量子线的生长质量, 生长出的量子

线的激子扩散长度超过 1 μm , 比激子的玻尔半径大两个数量级.

目前在 V 型槽图形衬底上生长 GaAs/AlGaAs 量子线较多采用 MOCVD 和 MOVPE 方法, MBE 方法在 δ 掺杂器件生长方面具有优势, 但是生长有一定的困难.

国内程文芹等^[16]使用 MBE 在 V 型槽图形衬底上生长出了 GaAs/AlGaAs 量子线, 厚度为大约 50 nm 的 V 型量子线, 77 K 低温 PL 谱测试量子线峰值在 1.5347 和 1.5403 eV 处. 国际上 Shen 和 Tanaka^[17], Sugaya 等^[18]也成功生长出了量子线. Shen 和 Tanaka 生长了高度大约为 14—16 nm, 宽度为 40—50 nm 的近抛物型量子线, 16 K 低温 PL 谱测试显示量子线峰值在 1.564 eV. Sugaya 等生长了约为 22 nm \times 85 nm 的近似三角型量子线, 15 K 低温 PL 谱测试结果显示量子线的峰值位于 1.5657 eV 处. 但是目前生长出的量子线都没能很好地保持 V 型槽形状, 而且 PL 谱测试结果并没有观察到明显的轻重空穴跃迁的分离. 本文是国际上首次采用 AlGaAs 限制层低温 463 $^{\circ}\text{C}$ 生长和 GaAs 高温 645 $^{\circ}\text{C}$ 生长的衬底变温生长方法在 MBE 生长设备中生长出量子线结构, 提高了量子线的生长质量并且很好

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB936304, 2006CB302802)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA03Z421, 2009AA03Z404) 和国家自然科学基金 (批准号: 60876093) 资助的课题.

† E-mail: xpwang@semi.ac.cn

地保持生长之后 V 型槽的形状,生长出了弯月型量子线结构,PL 谱测试观察到轻重空穴不同的跃迁峰值,并且与理论计算符合得较好.

2. V 型量子线制备实验

量子线外延之前的关键步骤是制备 V 型槽图形衬底,V 型槽图形衬底是经过光刻工艺在 Si (001)GaAs 衬底上制备出沿 $[-110]$ 方向宽度为 $2\ \mu\text{m}$ 线条,之后利用 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀液进行腐蚀出侧壁接近 (111)A 面 V 型槽图形衬底,图 1 为 V 型槽示意图.其中 V 型槽腐蚀是决定量子线生长质量的关键.腐蚀液配制时要先将 NH_4OH , H_2O_2 和 H_2O 以体积比为 1:3:50 的比例混合,然后恒温避光条件下静置一段时间, H_2O_2 的加入时间决定了 V 型槽侧壁的状况,如果加入的时间过早, H_2O_2 会分解而使得 V 型槽腐蚀出来的侧壁角度不够并且粗糙度比较大.此外,温度也是对 V 型槽腐蚀影响较大的因素. $0\ \text{C}$ 条件下腐蚀速率约为 $0.45\ \mu\text{m}/\text{min}$,能够得到很好的侧壁接近 (111)A 面的 V 型槽图形衬底,如图 2 所示.

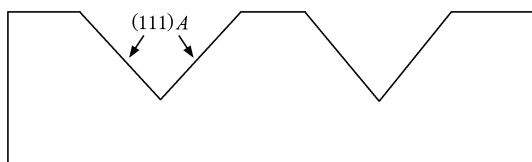


图 1 湿法腐蚀得到的 V 型槽图形衬底示意图

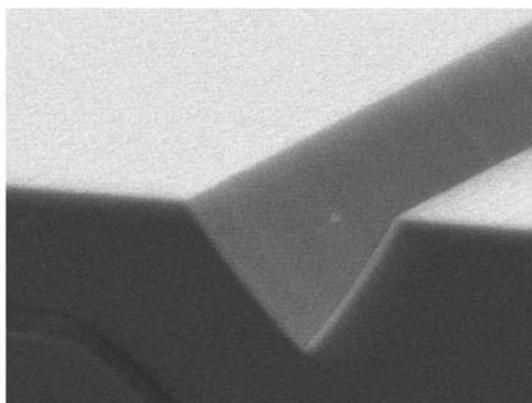


图 2 腐蚀 V 型槽 SEM 图

在 V 型槽制备完毕,去掉表面的氧化物,并以氮气保护,随后送入 MBE 设备中进行外延生长多层 $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 结构.图 3 所示为变温生长的样

品, AlGaAs 限制层采用了低温 $463\ \text{C}$ 生长,采用 $645\ \text{C}$ 高温生长 GaAs 量子线层.其中 AlGaAs 的生长速率控制在 $1.0\ \mu\text{m}/\text{h}$, GaAs 的生长速率为 $0.6\ \mu\text{m}/\text{h}$ ^[19], Ga 和 As_2 束流的强度分别为 $1.4 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$ 和 $1.3 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ ^[20],其中 AlGaAs 层的厚度为 $180\ \text{nm}$, GaAs 层厚度为 $10\ \text{nm}$.从图 3 中样品的 SEM 图片中可以初步判定,衬底变温生长的方法生长出了量子线结构.

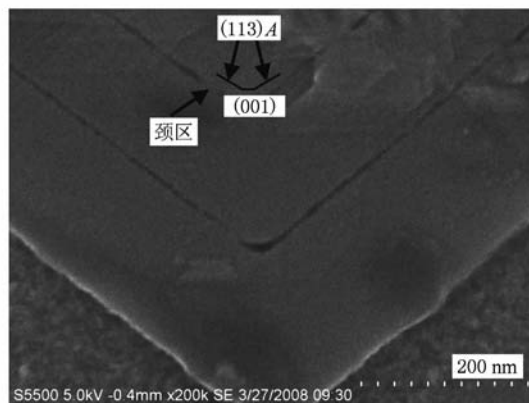


图 3 变温生长出量子线截面 SEM 图

V 型槽量子线生长机理可以从以下两方面解释:MBE 在非平面衬底上生长 GaAs 材料时到达各个晶面上有效的 Ga 原子束流与晶向有关系, $F_{(111)} = F_{(001)} \cos(54.7^\circ)$ ^[21].从上述关系式中可以看出,沉积在 (001) 面上的 Ga 原子数目要多于沉积在 (111) 面上的 Ga 原子数目. Hersee 等^[21] 和 Haider 等^[22] 的研究发现,III 族原子的迁移长度与晶向有关,沉积在 (111)A 面上 Ga 原子的迁移长度要大于 (001) 面上 Ga 原子的迁移长度,因而 (111)A 面上的 Ga 原子就会向 (001) 面迁移而形成量子线.

3. 量子线 PL 谱结果分析与讨论

图 3 所示为生长出的 $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 量子线的外延截面的 SEM 图片,可以看到底部形成了弯月型的量子线,量子线尺寸约为底边 $60\ \text{nm}$,高 $14\ \text{nm}$ 的近三角形.量子线的顶部的底端形成了三种不同的晶面,中间是一个 (001) 晶面,两边形成了 (113)A 晶面. (113)A 面和 (111)A 面交叠的部分形成了一个颈区,这个颈区能在横向对载流子提供很好的限制作用.

在生长出量子线以后,进行微区 PL 谱测试,为

了排除 V 型槽之间脊型区域量子阱在 PL 谱测试时的影响,进行了第二步光刻,将 V 型槽用光刻胶掩蔽,而 V 型槽上面的脊型区域暴露,之后使用 $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$ 体积比为 1:1:38 的腐蚀液将脊型区域腐蚀掉,去胶之后将样品在低温 87 K 下使用 488 nm 氩离子 (Ar^+) 激光光源进行微区 PL 谱测试,如图 4 所示.

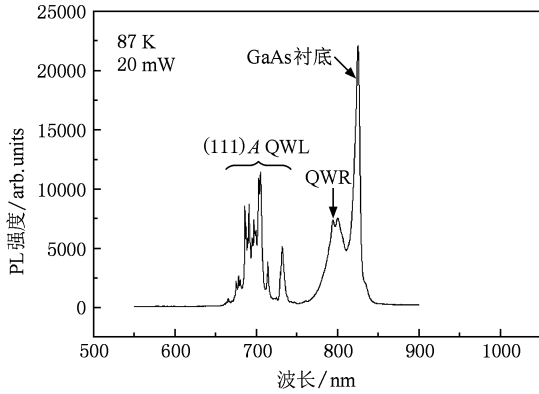


图 4 87 K 下 GaAs/AlGaAs 量子线微区 PL 谱图 QWL 表示量子阱层, QWR 表示量子线

由图 4 PL 微区测试谱可以看出,中心波长范围从 674 nm(能量为 1.84 eV)到 731 nm(能量为 1.7 eV)的多峰结构是(111)A 面量子阱层的峰值,中心波长为 793.7 nm(能量为 1.562 eV)和 799.5 nm(能量为 1.55 eV)的两个距离比较近的峰值是 GaAs 量子线的峰值,最右边中心波长为 824.6 nm(能量为 1.5 eV)是 GaAs 衬底的谱峰^[23,24].

多峰结构的形成可能有以下几方面的原因^[25]. 第一,量子阱厚度涨落^[26]. 量子阱中电子、重空穴和轻空穴的子带能量随阱宽的变化而变化,因而光致荧光谱线的峰值就会随着发生变化. 从测得的图 3 的截面 SEM 图片中可以看出,侧壁量子阱的厚度具有明显的不均匀性,故认为这是出现多峰结构的主要原因之一. 第二,Al 组分的涨落. Al 组分的涨落会引起势垒高度的变化,因而影响量子阱中电子和空穴能级的位置,进而发光峰的位置会有相应的变化.

为了验证 1.55 和 1.562 eV 处的发光峰为量子线的发光峰,进行了理论上的计算,利用有效质量理论,只考虑(001)面,将形成量子线的部分近似为

量子阱进行计算^[27,28],采用单能带有效质量近似得出量子阱中束缚能级随波数变化关系

$$\cos(k_{Ah}l_A)\cos(k_{Bh}l_B) - \frac{1}{2}\left(\frac{m_A^*k_{Bh}}{m_B^*k_{Ah}} - \frac{m_B^*k_{Ah}}{m_A^*k_{Bh}}\right) \times \sin(k_{Ah}l_A)\sin(k_{Bh}l_B) = \cos(q), \quad (1)$$

通过求解上述方程可以求解出量子阱中各束缚态子能级的能量 E , 其中

$$k_{Ah} = \frac{2m_A^*}{\hbar^2}(E - E_g),$$

$$k_{Bh} = \frac{2m_B^*}{\hbar^2}(E - E_g - \Delta E_v), \quad (2)$$

这里, m_A^* 和 m_B^* 分别为 GaAs 和 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 材料中有效质量, ΔE_v 为价带势垒高度, l_A 和 l_B 分别为 GaAs 阱宽和 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 势垒宽度, $l = l_A + l_B$, q 为波数.

计算中只考虑 Γ 点,电子和轻、重空穴质量以及能隙如下: 温度 $T = 87$ K; GaAs: $E_g = 1.4957$ eV, $m_e^* = 0.067$, $m_{hh(001)}^* = 0.33$, $m_{lh(001)}^* = 0.090$ ^[29]; $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$: $E_g = 1.9945$ eV, $m_e^* = 0.0962$, $m_{hh(001)}^* = 0.402$, $m_{lh(001)}^* = 0.1260$ ^[30].

计算结果显示,沟底区域等效量子阱中基态电子到价带重空穴、轻空穴的跃迁能量分别为 1.5417 和 1.5537 eV,与实际测量的 1.55 和 1.562 eV 相差分别为 8.21 和 8.27 meV,认为 8 meV 的蓝移正是由于横向量子限制引起的. 而且理论计算值与实际测量值对应说明 1.55 eV 对应于量子线中基态电子与价带重空穴的跃迁能量,1.562 eV 对应于量子线基态电子与价带轻空穴的跃迁能量.

4. 结 论

使用 AlGaAs 低温 463 °C 生长和 GaAs 高温 645 °C 生长量子线的衬底变温生长方法在 V 型槽图形衬底上成功生长出了弯月型量子线结构,并且很好地保持了 V 型槽的形状. SEM 图像和微区 PL 谱测试结果验证了量子线的存在,此外将量子线部分等效为相同厚度量子阱的计算结果与量子线测量峰值相符合,8 meV 的蓝移正是由量子线的横向限制引起的,进一步验证了量子线的存在.

- [1] Song Y X, Zheng W M, Liu J, Chu N N, Li S M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6471 (in Chinese) [宋迎新、郑卫民、刘静、初宁宁、李素梅 2009 物理学报 **58** 6471]
- [2] Auslaender O M, Yacoby A 2002 *Science* **295** 825
- [3] Wang X L, Voliotis V 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 121301
- [4] Yan R X, Gargas D, Yang P D 2009 *Nature Photonics* **3** 569
- [5] Divochiy A, Marsili F, Bitauld D 2008 *Nature Photonics* **2** 302
- [6] Pekola J P, Vartiainen J J 2008 *Nature Physics* **4** 120
- [7] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H 2003 *Advanced Materials* **15** 353
- [8] Li H, Guo H Z, Lu C, Li L, Gao J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5863 (in Chinese) [李宏、郭华忠、路川、李玲、高洁 2008 物理学报 **57** 5863]
- [9] Kapon E, Hwang D M, Bhat R 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 430
- [10] Rinaldi R, Cingolani R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2899
- [11] Vouilloz F, Oberli D Y, Dupertuis M A, Gustafsson A, Reinhardt F, Kapon E 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1580
- [12] Wang X L, Ogura M, Matsuhata H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3629
- [13] Wang X L, Voliotis V, Matsuhata H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1506
- [14] Wang X L, Ogura M, Matsuhata H 1997 *J. Cryst. Growth* **171** 341
- [15] Wang X L, Voliotis V 2000 *J. Cryst. Growth* **221** 556
- [16] Cheng W Q, Cai L H, Chen H, Zhou J M, Xie X G, Mei X B, Zhao T N, Zhu G 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1429 (in Chinese) [程文芹、蔡丽红、陈弘、周均铭、谢小刚、梅笑冰、赵铁男、朱格 1995 物理学报 **44** 142]
- [17] Shen X Q, Tanaka M 1994 *J. Cryst. Growth* **135** 85
- [18] Sugaya T, Nakagawa T, Sugiyama Y 1998 *J. Cryst. Growth* **186** 27
- [19] Liu G S, Liu S, Wang W X, Zhao H M, Liu B L, Jiang Z W, Gao H C, Wang J, Huang Q A, Chen H, Zhou J M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3355 (in Chinese) [刘桂生、刘肃、王文新、赵宏鸣、刘宝利、蒋中伟、高汉超、王佳、黄庆安、陈弘、周均铭 2007 物理学报 **56** 3355]
- [20] Gao H L, Zeng Y P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1119
- [21] Hersee S D, Barbier E, Blondeau R 1986 *J. Cryst. Growth* **77** 310
- [22] Haider N, Wilby M R, Vvedensky D D 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 3108
- [23] Jia W Y, Lu Z D, Huang Y, Zhou J M, Li Y K, Wang Y Y 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 6 (in Chinese) [贾惟义、鲁志东、黄绮、周均铭、李永康、王彦云 1988 物理学报 **37** 6]
- [24] Li Z F, Lu W, Liu X Q, Shen X C, Fu Y, Willander M, Tan H H, Jagadish C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1809 (in Chinese) [李志锋、陆卫、刘兴权、沈学础、Fu Y, Willander M, Tan H H, Jagadish C 2000 物理学报 **49** 1809]
- [25] Jin S R, Xu Z Y 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 384 (in Chinese) [金世荣、徐仲英 1994 物理学报 **43** 384]
- [26] Niu Z C, Zhou Z Q, Lin Y W, Li X F, Zhang Y, Hu X W, Lü Z D, Xu Z Y 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 969 (in Chinese) [牛智川、周增圻、林耀望、李新峰、张益、胡雄伟、吕振东、徐仲英 1997 物理学报 **46** 969]
- [27] Casey H C 1978 *Heterostructure Lasers Part A: Fundamental Principle* (New York: Academic Press) p188
- [28] Shu Q, Shu Y C, Zhang G J, Liu R B, Yao J H, Pi B, Xing X D, Lin Y W, Xu J J, Wang Z G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1379 (in Chinese) [舒强、舒永春、张冠杰、刘如彬、姚江宏、皮彪、邢晓东、林耀望、许京军、王占国 2006 物理学报 **55** 1379]
- [29] Adachi S 1994 *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties* (Singapore: World Scientific Press) p151
- [30] Adachi S 1994 *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties* (Singapore: World Scientific Press) p254

Preparation and photoluminescence study of patterned substrate quantum wires^{*}

Wang Xiu-Ping^{1)†} Yang Xiao-Hong¹⁾ Han Qin¹⁾ Ju Yan-Ling¹⁾ Du Yun¹⁾ Zhu Bin¹⁾ Wang Jie¹⁾
Ni Hai-Qiao²⁾ He Ji-Fang²⁾ Wang Guo-Wei²⁾ Niu Zhi-Chuan²⁾

1) (State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083 China)

(Received 12 April 2010; revised manuscript received 28 June 2010)

Abstract

GaAs/AlGaAs quantum wires grown by molecular beam epitaxy on a V-groove patterned substrate was described. The cross section of scan electron microscopy (SEM) image shows that crescent-type quantum wire were formed at the V groove bottom, which is a triangle of about 60 nm in width and 14 nm in height. Two peaks at 793.7 nm and 799.5 nm of photoluminescence spectrum at 87 K verified the existence of quantum wires. Theoretical calculation gives 8 meV blue shift, which is proved to be caused by lateral confinement compared with quantum well of the same width.

Keywords: V-groove substrate, quantum wires, GaAs

PACS: 07.77.Gx, 78.67.Lt, 81.65.Cf

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2007CB936304, 2006CB302802), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2007AA03Z421, 2009AA03Z404), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60876093).

[†] E-mail: xpwang@semi.ac.cn