

分子束外延生长 InGaN/AlN 量子点的组分研究*

胡懿彬 郝智彪[†] 胡健楠 钮浪 汪莱 罗毅

(清华信息科学与技术国家实验室(筹), 清华大学电子工程系, 北京 100084)

(2012年4月19日收到; 2012年6月28日收到修改稿)

报道了分子束外延生长的绿光波段 InGaN/AlN 量子点材料, 并综合考虑 InGaN 量子点的应变弛豫, 以及应力和量子限制斯塔克效应对量子点发光波长的影响, 提出了一种结合反射式高能电子衍射原位测量与光致荧光测量确定 InGaN 量子点组分的方法.

关键词: InGaN, 量子点, 反射式高能电子衍射

PACS: 78.66.Fd, 78.67.Hc

1 引言

近年来, InGaN 量子点 (quantum dots, QDs) 材料由于其在物理特性方面的固有优势以及在单光子源、发光二极管 (light emitting diodes, LEDs) 等器件方面的潜在应用而倍受关注 [1,2]. 与 InAs/GaAs 量子点相比, InGaN/AlN 量子点的量子限制作用强、激子束缚能大, 有利于提高单光子源的工作温度. 制作 GaN 基 LED 面临着以 InGaN 量子阱作为绿光或红光等更长波长光发射有源区的难题, 其主要原因是所需高 In 组分 InGaN 量子阱和 GaN 垒之间的晶格失配很大, 外延材料质量差, 内量子效率低. 而量子点的生成过程可以释放晶格失配的部分应力, 减小位错密度, 且压电极化效应的影响变小, 有利于提高发光的量子效率.

目前, 对外延生长 InGaN 量子点的研究多集中于 InGaN/GaN 量子点材料, 对 InGaN/AlN 量子点的报道还很少. 而相对于 GaN 材料, AlN 禁带宽度较大, 其作为垒层能提供更强的量子限制, 有利于改善 InGaN 量子点的发光性能. 另一方面, 相对 GaN, InN 等二元化合物半导体材料, InGaN 材料由于铟的饱和蒸气压较高而存在严重的分解和相

分离问题, 其组分控制的复杂度和难度均较大. 此外, 如何测定 InGaN 量子点的组分也是一个难题. 由于量子点材料的特殊性, 适用于薄膜材料的成熟手段如 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 等不再有效. 由于量子点的应变状态不确定以及量子限制斯塔克效应 (quantum-confined stark effect, QCSE) 等因素的存在, 单独采用光致荧光 (photoluminescence, PL) 测量方法也无法获得 InGaN 量子点的组分 [3,4]. 为了满足 InGaN 量子点材料生长研究和器件应用的要求, 需要发展一种简单易行的方法来测定 InGaN 量子点的组分.

本文采用等离子体辅助分子束外延 (plasma-assisted molecular beam epitaxy, PA-MBE) 技术, 研究了 InGaN/AlN 量子点材料的生长, 获得了 PL 峰值波长在绿光波段的 InGaN/AlN 量子点, 并提出了一种结合反射式高能电子衍射 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 原位测量与 PL 测量来测定 InGaN 量子点组分的方法.

2 实验

目前广泛用于量子点生长的方法是采取 S-K 生长模式, 首先以二维方式生长浸润层 (wetting

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176015, 61176059, 60723002, 60977022, 51002085)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB301902, 2011CB301903) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A112, 2011AA03A106, 2011AA03A105) 资助的课题.

[†] E-mail: zbhao@tsinghua.edu.cn

layer), 当其达到临界厚度之后, 生长模式随即转变为三维岛状生长, 在晶格失配应力与表面能的共同作用下, 形成量子点, 因此这种方法易于获得位错密度较低的高质量量子点材料. 本文工作所用设备为 SVTA 公司的 PA-MBE 系统, 氮源为射频等离子体源炉. 首先, 在 (0001) 蓝宝石衬底上, 于 860 °C 下生长约 600 nm AlN 缓冲层. 然后将衬底温度降至 620 °C 生长 20 nm 低温 AlN 过渡层. 接着, 采用 S-K 模式完成双层 InGaN/AlN 量子点的生长, 其中第二层 InGaN 量子点未覆盖 AlN 盖层, 以便于观测量子点形貌 [5]. 外延材料的结构如图 1 所示. Bottcher 等 [6] 的研究表明, InGaN 中的 In 组分受限于过剩 N 束流, 故在 InGaN 量子点生长中, 保持了较高的 In/Ga 束流比 (约 7 : 1), 并调节总的 V/III 比至微富氮区域.

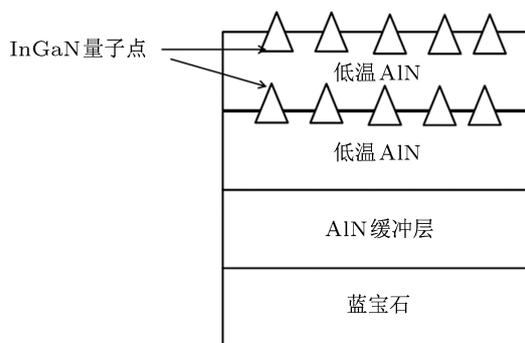


图 1 InGaN/AlN 量子点材料结构示意图

在生长过程中, 利用 RHEED 和光学反射率探测仪进行原位监测. RHEED 图样由分辨率

为 752(H) × 582(V) 的 CCD 相机采集, 不仅可以获得 RHEED 图样照片, 而且可读取 CCD 数据用于进一步的分析. 对于所生长的 InGaN/AlN 量子点材料, 采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 研究其表面形貌, 通过变温 PL 测量研究量子点的发光特性.

3 结果与讨论

MBE 技术的一大优势即便捷的原位监测手段, 如 RHEED [7,8]. 利用 RHEED 条纹, 可以非常简便地实时监测外延材料的横向晶格常数. 图 2 所示即为量子点生长过程中由 CCD 获取的 AlN 过渡层和 InGaN 量子点的 RHEED 条纹强度分布及其照片, 其 0 级和 1 级条纹间距分别为 $t_{\text{AlN}} = 83$ pixel 和 $t_{\text{InGaN}} = 80$ pixel (多次测量取平均值). 根据 RHEED 的原理和完全弛豫 (0001) AlN 的横向晶格常数 a_{AlN} , InGaN 量子点的横向晶格常数 a_{InGaN} 可由下式

$$a_{\text{InGaN}} = \frac{t_{\text{AlN}}}{t_{\text{InGaN}}} a_{\text{AlN}}, \quad (1)$$

获得.

对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料, 设其完全弛豫状态下的横向晶格常数为 a_0 , 纵向晶格常数为 c_0 , 受到应力作用后分别变为 a, c , 根据泊松系数的定义, 可以得出: [9]

$$c = c_0 \left(1 + \nu - \nu \frac{a}{a_0} \right), \quad (2)$$

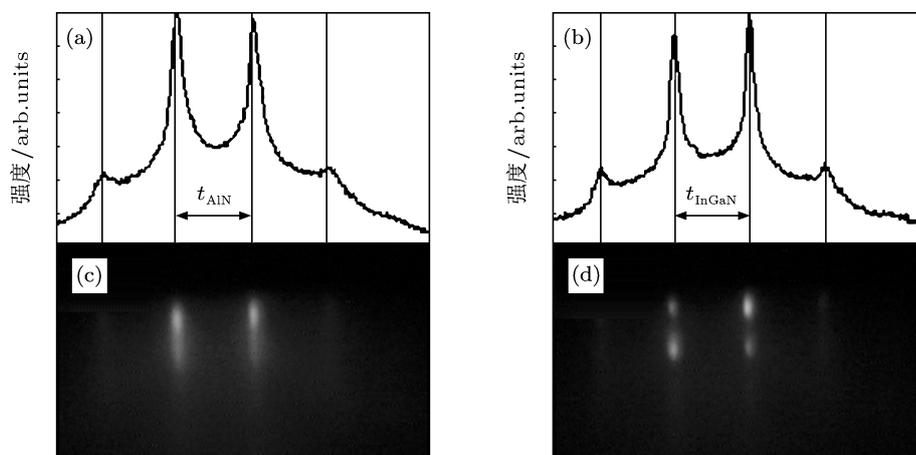


图 2 AlN 过渡层 (a) 和 InGaN 量子点 (b) 的 RHEED 条纹强度, (c) 和 (d) 为对应的 RHEED 条纹照片

其中, a_0 , c_0 和 v 可由 Vegard 公式利用 InN 和 GaN 体材料的横向和纵向晶格常数、泊松系数以及组分 (a_{InN} , c_{InN} , a_{GaN} , c_{GaN} , v_{InN} , v_{GaN} , x) 计算得到, a 即由 (1) 式通过 RHEED 条纹测算得到的 a_{InGaIn} , 于是 (2) 式实际包含了 x 和 c 两个未知数. 由于 S-K 模式生长的量子点中的应变发生部分弛豫, 在其实应变不确定量的情况下, x 和 c 可以看作是一定取值范围内的两个独立未知数.

对上述 InGaIn 量子点材料进行了 PL 谱测试, 所用激发光源为 325 nm 波长的 He-Cd 激光器. 肉眼观察可见绿色荧光, 图 3 所示为样品的室温 PL 谱, 峰值波长为 541 nm, 对应能量为 2.29 eV. 对相同条件下仅生长了 AlN 缓冲层的样品进行 PL 测试, 并未观测到类似荧光, 因此认为图 3 中的 PL 信号来自 InGaIn 量子点. 通过变温 PL 测试, 可计算出量子点发光的量子效率约为 13%. 图 3 中位于 414 nm 处的 PL 信号, 一般被认为是浸润层的发光^[10].

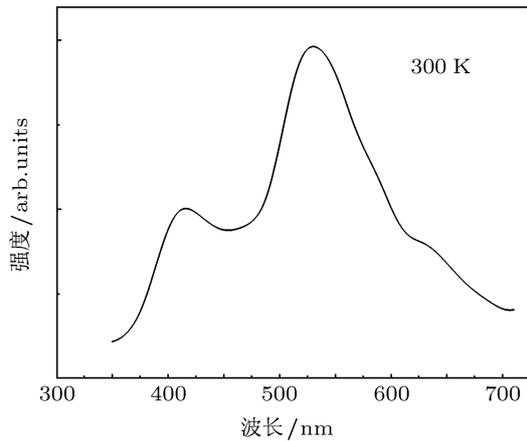


图 3 InGaIn/AlN 量子点的室温 PL 谱, 发光峰位于 541 nm 处, 414 nm 处的荧光峰来自浸润层

与体材料相比, 量子点中的量子限制作用使得势阱中电子和空穴的能级抬高. 同时, 大失配、强极化的氮化物半导体材料中的应力和极化场以及由此产生的 QCSE 效应都会导致量子点中激子发光波长的变化^[11]. 综合各方面因素, 量子点 PL 对应的激子能量由 (3) 式表示,

$$E^{\text{PL}} = E_g + E_e + E_h + \Delta E_c^e - \Delta E_v^e - E_b + \Delta E^{\text{QCSE}}, \quad (3)$$

其中, E_g 为体材料的禁带宽度, E_e 和 E_h 分别为常规条件下势阱中电子和空穴的能级能量, ΔE_c^e , ΔE_v^e 分别为应力所导致的导带底和价带顶的能量变化, E_b 为激子束缚能, ΔE^{QCSE} 为极化电场所导

致的量子点中激子能量的变化.

设 InGaIn 量子点的横向应变为 ε_t , 纵向应变为 ε_z , 则有

$$\varepsilon_z = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_t, \quad (4)$$

其中 C_{13} , C_{33} 为弹性模量. 于是对 InGaIn 材料的导带和价带 (考虑重空穴), 分别有^[12]

$$\Delta E_c^e = a_c^z \varepsilon_z + 2a_c^t \varepsilon_t, \quad (5)$$

$$\Delta E_v^e = (D_1 + D_3)\varepsilon_z + 2(D_2 + D_4)\varepsilon_t, \quad (6)$$

其中 a_c^t , a_c^z 为流体静压形变势, D_1 , D_2 , D_3 , D_4 为剪切形变势, 皆通过对 InN, GaN 对应参数插值得.

表 1 InN, GaN 对应参数一览

参数	GaN	InN
$a_c^z - D_1/\text{eV}$	-5.81 ^a	-3.62 ^a
$a_c^t - D_2/\text{eV}$	-8.92 ^a	-4.60 ^a
D_3/eV	5.47 ^a	2.68 ^a
D_4/eV	-2.98 ^a	-1.74 ^a
C_{13}/GPa	106 ^b	92 ^b
C_{33}/GPa	398 ^b	224 ^b

^a 参考文献 [13]; ^b 参考文献 [11]

再考虑极化电场所导致的 QCSE 效应, 根据微扰理论并取二阶近似, 极化电场导致的激子能量的变化可近似表示为^[3]

$$\Delta E^{\text{QCSE}} = -24 \left(\frac{2}{3\pi} \right)^6 \frac{(m_e^* + m_p^*) e^2 \xi^2 L_{\text{eff}}^4}{\hbar^2}, \quad (7)$$

其中 m_e^* , m_p^* 分别为 InGaIn 的电子和空穴有效质量, e 为单位电荷, L_{eff} 为量子点的平均高度, ξ 为极化电场强度.

氮化物半导体材料中存在自发极化和压电极化, 对于本文生长的 InGaIn/AlN 量子点, 可认为 AlN 层是完全弛豫的, 则 InGaIn 量子点中的极化电场取决于 InGaIn 与 AlN 的自发极化之差和 InGaIn 的压电极化表示为

$$\xi = \frac{P_{\text{sp,InGaIn}} - P_{\text{sp,AlN}} + P_{\text{st,InGaIn}}}{2\varepsilon}, \quad (8)$$

其中 P_{sp} 为自发极化, P_{st} 为压电极化, ε 为介电常数.

将上述 (4)—(8) 式代入 (3) 式, 即得到与 InGaIn 量子点的组分 x 以及晶格常数 a 和 c 有关的 InGaIn 量子点 PL 波长的表达式. 单独通过 PL 测量难以测

定 InGaN 量子点的组分, 主要是由于无法确定 InGaN 量子点的应变状态乃至晶格常数 a , c . 而通过结合 RHEED 测量, 这一问题得到了解决, 即通过联立 (2) 式和 (3) 式可求得 InGaN 量子点的组分 x 和纵向晶格常数 c .

图 4 所示为 InGaN/AlN 量子点的 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ AFM 扫描图像, 由此可获得 InGaN 量子点的平均高度和横向尺寸. 为简化计算, 将量子点视为底面边长 10 nm , 高 3 nm 的立方柱体. 对于本文生长的 InGaN 量子点, 利用 RHEED 条

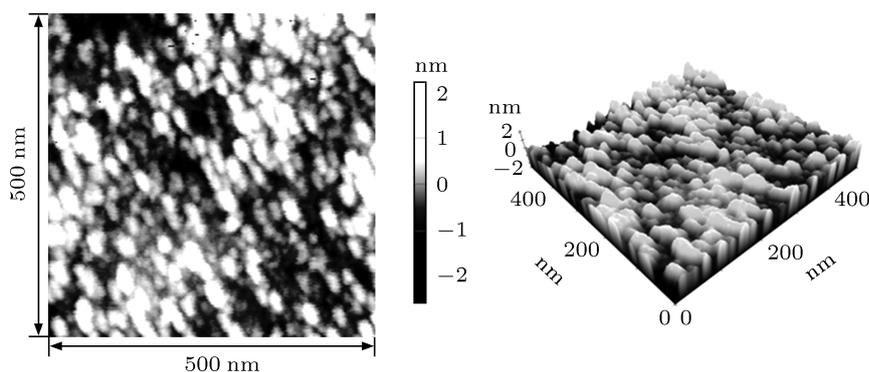


图 4 InGaN/AlN 量子点的 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ AFM 扫描图像

对本文生长的量子点, 应力导致的量子点能级变化约 63.5 meV , 而 QCSE 导致的变化约 -198 meV , 可见 QCSE 的作用占主导地位. 对量子点而言, QCSE 会严重影响内量子效率, 同时也会带来发光峰的红移. QCSE 的强度主要取决于内建电场强度和量子点的尺寸 (主要是量子点的高度), 减小内建电场, 比如采用非极性面生长, 或减小量子点尺寸, 皆可有效抑制 QCSE 的影响, 从而提高 InGaN 量子点发光的内量子效率 [14].

需要指出的是, 通常测定量子点组分的方法是采用与生长量子点相同的条件生长完全弛豫的薄膜材料, 然后利用 XRD 测量方法确定薄膜组分, 并以此近似量子点的组分. 本文采用该方法并利用高分辨 XRD 测量, 得到在相同条件下生长的 50 nm 厚 InGaN 薄膜材料的 In 组分约为 11% , 与上文得到的结果偏差较大. 利用该组分并考虑 $10\%—90\%$

纹测算出 $a = 0.323\text{ nm}$, PL 峰值波长对应的能量为 2.29 eV , 利用上述方法可计算得出 InGaN 量子点的 In 组分约为 26% , 且 $c = 0.537\text{ nm}$. 由 Vegard 公式计算得出 $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ 体材料的横向晶格常数 a_0 为 0.328 nm , 纵向晶格常数 c_0 为 0.532 nm , 并可得出 InGaN 量子点的弛豫度 $r = (a - a_{\text{AlN}})/(a_0 - a_{\text{AlN}}) = 70\%$, 横向应变 ε_t 约 -1.6% , 纵向应变 ε_z 约 1.0% . 可见, 在 InGaN 量子点的生长过程中, 一部分应力得到释放, 但 InGaN 并未完全弛豫, 仍存在一定的压应变.

的弛豫度, 计算得到 InGaN 量子点的 PL 波长范围为 $426—440\text{ nm}$, 与实测结果 541 nm 的偏差远大于计算公式的近似误差. 这是由于与体材料相比, 量子点处于部分弛豫状态, 二者应力状态不同导致了组分的差别 [15]. 由此也可知道, 利用 XRD 测量确定量子点组分的方法不适用于 InGaN 量子点材料的研究.

4 结论

本文利用 PA-MBE 生长了发光峰位于 541 nm 的绿光 InGaN/AlN 量子点, 并综合考虑了 InGaN 量子点的应变弛豫以及应力和 QCSE 对量子点发光波长的影响, 提出了一种利用 RHEED 图样结合 PL 谱确定 InGaN 量子点组分及应变的方法.

[1] Grandjean N, Damilano B, Massies J 2000 *Proceedings of the International Workshop on Nitride Semiconductors* Nagoya, Japan, November 30, 2000 pp397–402

[2] Kraus A, Hammadi S, Hisek J, Buß R, Jonen H, Bremers H, Rossow U, Sakalauskas E, Goldhahn R, Hangleiter A 2011 *Journal of Crystal Growth* **323** 72

- [3] Bayram C, Razeghi M 2009 *Appl. Phys. A* **96** 403
- [4] Ding Z B, Wang K, Wang H, Chen T X, Yao S D, Wang Q, Zhang G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2877 (in Chinese) [丁志博, 王坤, 王欢, 陈田祥, 姚淑德, 王琦, 张国义 2007 物理学报 **56** 2877]
- [5] Lü W B, Wang L, Wang J X, Hao Z B, Luo Y 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 128101
- [6] Bottcher T, Einfeldt S, Kirchner V, Figge S, Heinke H, Hommel D, Selke H, Ryder P L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **703** 3232
- [7] Kim H J, Na H, Kwon S Y, Seo H C, Kim H J, Shin Y, Lee K H, Kim D H, Oh H J, Yoon S, Sone C, Park Y, Yoon E 2004 *J. Cryst. Grow.* **269** 95
- [8] Kawamura T, Maksym P A 2011 *Journal of Philosophy, Science and Law* **80** 63602
- [9] Schuster M, Gervais P O, Jobst B, Hosler W, Averbek R, Riechert H, Iberl A, Stomme R 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** A56
- [10] Huang J S, Chen Z, Luo X D, Xu Z Y, Ge W K 2004 *J. Cryst. Growth* **260** 13
- [11] Ramirez-Morales A, Martinez-Orozco J C, Rodriguez-Vargas I 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 103715
- [12] Chuang S L, Chang C S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2491
- [13] Yan Q, Rinke P, Scheffler M, van de Walle C G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 121111
- [14] Niu L, Hao Z B, Hu J N, Hu Y B, Wang L, Luo Y 2011 *Nanoscale Research Letters* **6** 611
- [15] Singh R, Doppalapudi D, Moustakas T D, Romano L T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1089

Studies on the composition of InGaN/AlN quantum dots grown by molecular beam epitaxy*

Hu Yi-Bin Hao Zhi-Biao[†] Hu Jian-Nan Niu Lang Wang Lai Luo Yi

(Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology Department of Electronic Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 19 April 2012; revised manuscript received 28 June 2012)

Abstract

In this article we report on the green-light wavelength InGaN/AlN quantum dots (QDs) grown by molecular beam epitaxy, and propose a method to determine the composition of the InGaN QDs by combining reflection high-energy electron diffraction *in-situ* measurement and photoluminescence measurement, in which the strain relaxation and the influences of strain and quantum-confined Stark effect on the exciton energy are taken into consideration.

Keywords: InGaN, quantum dots, reflection high-energy electron diffraction

PACS: 78.66.Fd, 78.67.Hc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61176015, 61176059, 60723002, 60977022, 51002085), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB301902, 2011CB301903), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2011AA03A112, 2011AA03A106, 2011AA03A105).

[†] E-mail: zbhao@tsinghua.edu.cn