

GaSb 量子点液相外延生长

胡淑红¹, 邱锋¹, 吕英飞¹, 孙常鸿¹, 王奇伟¹, 郭建华¹, 邓惠勇¹,
戴宁¹, ZHUANG Qian-Dong², YIN Min², KRIER Anthony²

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;
2. 英国兰卡斯特大学 物理系, 英国 兰卡 LA1 4YB, UK)

摘要:采用改进的快速推舟液相外延技术在 GaAs 衬底上成功地生长了 GaSb 量子点材料. 通过原子力显微镜观测了不同生长参数下 GaSb 量子点材料的形貌(形状、尺寸、密度、尺寸分布均匀性等). 分析了不同衬底、不同生长源配比、生长源与衬底的不同接触时间等生长条件参数对 GaSb 量子点生长的影响. 研究表明在 GaAs 衬底上、富镓生长源配比以及较短的生长源和衬底接触时间下更易获得高质量的 GaSb 量子点. 上述生长条件的摸索和研究对于 GaSb 量子点器件应用具有重要意义.

关键词: GaSb 量子点; 二类量子点结构; 液相外延, 原子力显微镜

中图分类号: O47 **文献标识码:** A

GaSb Quantum Dots growth by Liquid Phase Epitaxy

HU Shu-Hong¹, QIU Feng¹, LV Ying-Fei¹, SUN Chang-Hong¹, WANG Qi-Wei¹, GUO Jian-Hua¹,
DENG Hui-Yong¹, DAI Ning¹, ZHUANG Qian-Dong², YIN Min², KRIER Anthony²

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. Physics Department, Lancaster University, Lancaster LA1 4YB, UK)

Abstract: The results on the growth of GaSb quantum dots (QDs) by liquid phase epitaxy (LPE) were reported. The dot Morphology in term of size, shape, density and uniform was studied by atomic force microscopy (AFM). The effects of growth conditions such as substrate, melt composition, and melt-substrate contact time on the morphology of GaSb QDS were investigated. It was found that it's easier to get high quality GaSb QDs in condition of GaAs substrate, Ga-rich melt and shorter of contact time.

Key words: GaSb quantum dots; type-II QDs structure; Liquid Phase Epitaxy; atomic force microscopy

PACS: 81.07. Ta

引言

半导体量子点是继超晶格与量子阱之后与量子线同时发展起来的一种介观体系, 又称细小体系或小量子体系. 人们利用量子点材料特殊的电子能级结构来制备一些新型光电器件有巨大优势, 如太阳能电池、红外探测器、发光二极管等光电子器件^[1].

目前大多数量子点材料体系的研究集中在一类

量子点 (type-I QDs), 而二类量子点材料如 GaSb QDs/GaAs 由于只限制电子或空穴而具有的独特性质, 近年来逐渐引起了科研工作者的兴趣^[2-3]. 其材料生长方法大都采用分子束外延 (MBE) 和金属有机化学气相沉积方法 (MOCVD)^[4-5], 采用液相外延技术生长 GaSb 量子点材料方面的研究还未见相关报道. 液相外延技术是一种近热平衡材料生长技术, 可以生长点缺陷和杂质很少的高质量材料. 英国

收稿日期: 2012-06-27, 修回日期: 2012-12-18

Received date: 2012-06-27, revised date: 2012-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (61274139); 上海市创新专项基金 (11DZ1140500); 上海市自然科学基金 (12ZR1435500)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (61274139); Special Innovation fund of Shanghai (11DZ1140500); Shanghai City of Committee for Science and Technology Grant (12ZR1435500)

作者简介 (Biography): 胡淑红 (1973-), 女, 甘肃兰州人, 副研究员, 博士, 主要研究领域为半导体光电材料生长及器件研究. Email: hush@mail.sitp.ac.cn.

Lancaster University 的课题小组开创性地采用快速滑舟的液相外延技术开展了 InSb、InAsSb、PbSe 等量子点材料体系的研究^[6-7]. 本研究采用上述快速推舟的液相外延技术, 在国际上首次采用液相外延技术生长了 GaSb 量子点材料. 研究了衬底、生长源体系、生长源与衬底接触时间等生长条件对 GaSb 量子点材料形貌、尺寸、密度、分布特性的影响. 量子器件的性能好坏与量子点材料的质量密切相关, 而量子点材料的生长是一个非常复杂的过程, 量子点体系的性质敏感地决定于具体的生长条件. 因此上述生长条件的摸索和研究对于 GaSb 量子点器件应用具有重要意义.

1 实验方法

GaSb 量子点的生长采用了水平快速推舟的液相外延技术, 材料生长气氛为经过钨管净化后的氢气还原气氛. 衬底分别尝试选用(100)取向的 InAs 和 GaAs 衬底. 选用 7N 纯度的纯锑(Sb)元素和纯镓(Ga)元素配置 GaSb 配料源. 富镓和富锑的 GaSb 配料源在 650 °C 恒温下均匀熔源 1.5h 后, 先以 2 °C/min 的冷却速度降温, 随后以 0.2 °C/min 的冷却速度降温 30 min 左右到预定生长温度, 快速推舟生长. 所有样品均为 20 °C 过冷度的生长条件下生长. 采用型号为 A Topometrix TMX 2000 Explorer 的原子力显微镜对量子点材料进行观察研究.

2 实验结果与讨论

在本研究中, 根据 GaSb 二元相图分别配置了富锑和富镓的生长源体系, 根据以往液相外延生长经验在约 20 °C 左右的过冷度下开始推舟生长. 除过冷度这一关键生长参数的影响外, 液相外延生长过程中还涉及到衬底、生长源体系、生长源与衬底接触时间等生长参数的变化. 量子点材料的质量与上述生长参数密切相关. 下面分别加以详述.

2.1 衬底对量子点材料的影响

在其他生长参数相同的条件下, 研究不同衬底对 GaSb 量子点形貌的影响. 我们分别在(100)方向的 InAs 和 GaAs 衬底上生长了 GaSb 量子点材料. 图 1 (a)、(b)为两种衬底上获得的量子点材料. 实验结果表明在 GaAs 衬底上更易于获得 GaSb 量子点材料, 而在 InAs 衬底上未形成有效的量子点材料.

GaSb 量子点生长的起始阶段, 与衬底相邻的几个单层(monolayer, ML)能够承受晶格失配导致的应变而继续保持平面连续状态, 这几个单层称为浸

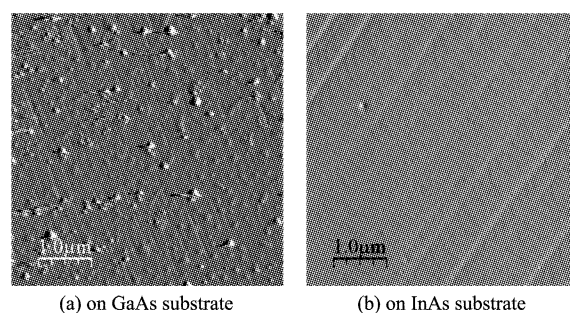


图 1 不同衬底上 GaSb 量子点材料的原子力显微镜形貌照片

Fig. 1 Images of atomic force microscopy for GaSb QDs samples on different substrates (a) on GaAs substrate, (b) on InAs substrate

润层. 浸润层上的其他原子层当应变能累积到超过某一临界点时将会被拉断而自组织形成三维岛状结构的量子点, 这就是 Stranski Krastanow (SK) 生长模式, 相应的量子点称为自组织量子点. 采用的快速推舟液相外延技术生长的 GaSb 量子点材料的生长正是基于这种生长模式. GaSb QDs /InAs 和 GaSb QDs/GaAs 体系的晶格失配分别为 0.6% 和 7.6%. 研究认为, SK 生长模式所需晶格失配需大于 2%, 如文献[8,9]报道的 GeSi/Si, InGaAs/GaAs 等体系. 本研究中, 两种不同衬底体系的量子点生长进一步证实: 基于 SK 模式的液相外延技术量子点生长过程, 衬底和所要生长的量子点材料之间也必须满足晶格失配需大于 2% 这一前提: 失配产生的应变能促使单层浸润层材料的生长变得不稳定而形成三维量子点结构. 因此选择合适衬底是生长量子点材料需要满足的前提条件.

2.2 熔源体系对量子点材料的影响

在其他生长参数相同的条件下, 研究了富锑(锑元素做熔剂)和富镓(镓元素做熔剂)配置的生长源下 GaSb 量子点材料的生长情况. 实验结果表明富镓的生长源更有利于 GaSb 量子点材料的生长, 这可能与富镓生长源配置中镓元素做熔剂时与 GaAs 衬底更容易形成最初的浸润层有关. 对于富锑的生长源体系, 发现当增加生长源与衬底的接触时间后似乎有助于 GaSb 量子点的生成, 但还需要进一步的实验验证.

2.3 生长源和衬底接触时间对量子点体系的影响

液相外延技术是一种近热平衡的晶体生长方式, 生长的材料缺陷少, 质量高, 但与 MBE 和 MOCVD 生长方式相比, 不易生长低维结构的量子阱和量子点结构. 本研究采用英国兰卡斯特大学提

出的快速滑舟的液相外延技术,采用速度可调的自动推舟电机马达以及特殊形状设计的石墨舟体,使得生长源与衬底的接触时间控制在毫秒量级,从而形成独特的三维量子点结构.生长源与衬底的接触时间这一生长参数是影响量子点材料形貌、尺寸、密度等性质的一个关键参量,也是本文研究工作的重点内容.图3(a)、3(b)、3(c)是生长源和衬底接触时间分别为100、10、5 ms条件下生长(其他生长参数保持不变)的GaSb量子点材料样品的原子力显微镜形貌图.

2.3.1 量子点形貌

研究表明SK生长模式形成的量子点一般为塔状结构,此外还有透镜形状、细长塔状、球形、箱型等形式的量子点.可以看出采用快速推舟液相外延技术在GaAs衬底上生长的GaSb量子点的形貌亦为塔状结构,量子点形状基本不随生长源与衬底接触时间的变化而变化.

2.3.2 量子点尺寸

采用快速推舟液相外延技术在GaAs衬底上生长的GaSb量子点的底部尺寸约为40~50 nm左右,高度约为10~20 nm.研究表明随生长源与衬底接触时间变短,GaSb量子点的底部尺寸和高度都略有减小.

2.3.3 量子点尺寸分布的均匀性

从图4不同接触时间样品的GaSb量子点尺寸分布图可以看出,随生长源与衬底接触时间变短,GaSb量子点的尺寸分布均匀性变好.生长源与衬底接触时间为100 ms样品的GaSb量子点尺寸分布一般,从图4(a)可以看出:该生长条件下大多数量子点尺寸为50 nm宽,15~20 nm高,约占量子点总数的87%;一些小尺寸量子点的尺寸30 nm宽,5 nm高,约占量子点总数的10%;还有少量大尺寸量子点的尺寸为100 nm宽,50 nm高,约占量子点总数的3%.比较而言,生长源与衬底接触时间为5 ms

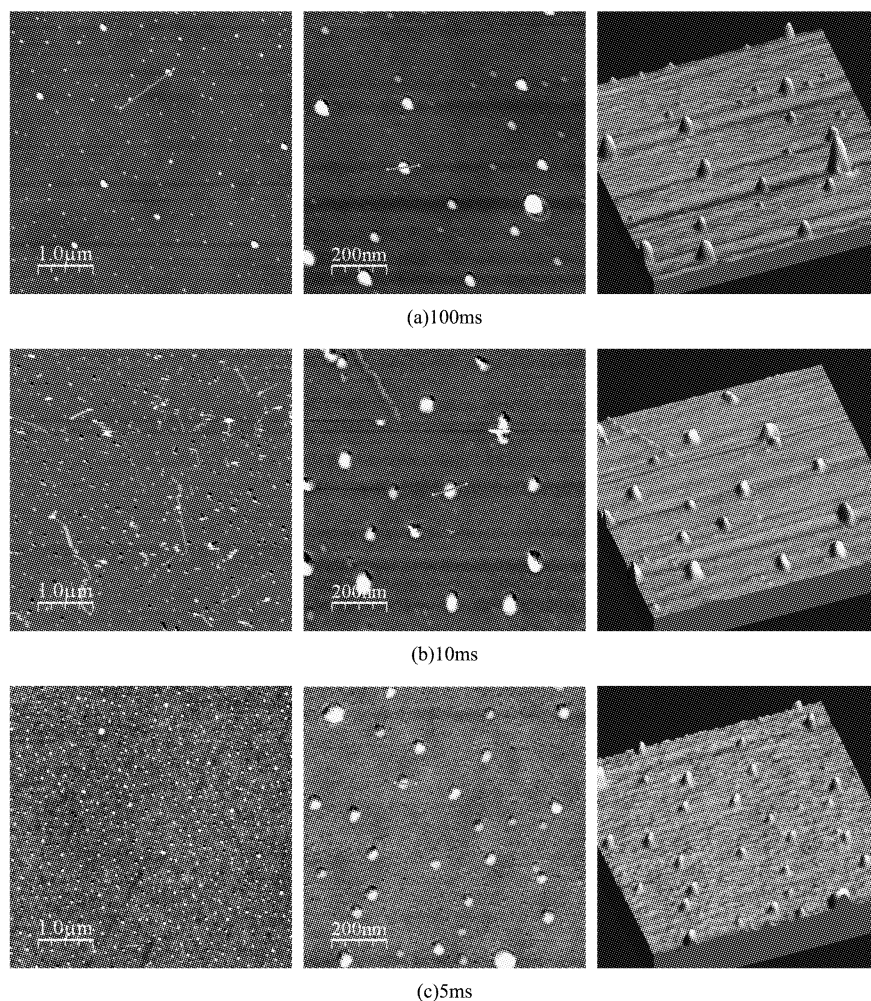


图3 不同接触时间的GaSb量子点材料的原子力显微镜形貌照片(a)100ms,(b)10ms,(c)5ms
Fig. 3 Images of atomic atomic force microscopy for GaSb QDs samples made at different melt-substrate contact time (a)100ms,(b)10ms,(c)5ms

样品的量子点尺寸均匀性很好.

2.3.4 量子点密度

从图 3(a)、(b)、(c) 可以看出,采用液相外延技术生长的 GaSb 量子点的密度大概在 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 数量级,随生长源与衬底接触时间变短, GaSb 量子点密度略有增加. 与文献 [10] 报导的采用 MBE 方法生长的 GaSb 量子点的密度 ($2.7 \times 10^9 \sim 4.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 相比,量子点密度还有待进一步提高.

表 1 归纳总结了不同接触时间样品的量子点形貌比较. 可以看出随着生长源与衬底接触时间的变小, GaSb 量子点材料的质量变好 (尺寸变小, 密度变大, 均匀性提高).

表 1 不同接触时间样品的 GaSb 量子点形貌比较

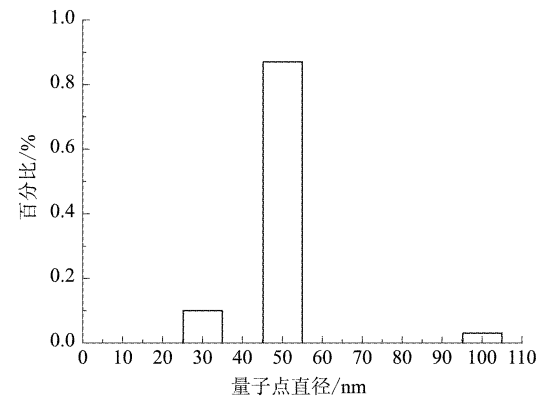
Table 1 Morphology comparison for GaSb QDs samples prepared with different melt - substrate contact time

生长源与衬底接触时间	量子点尺寸	量子点密度	尺寸均匀性
100ms	宽 50 nm, 高 15 ~ 20 nm	$1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	一般
10 ms	宽 50 nm, 高 12 ~ 15 nm	$2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	好
5 ms	宽 40 nm, 高 10 ~ 12 nm	$3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	很好

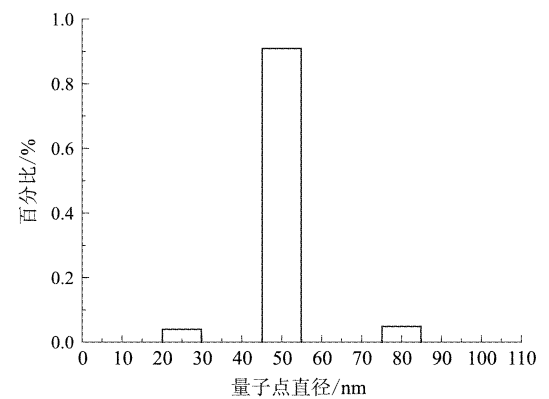
采用改进的快速推舟液相外延技术, 得出以下结论: (1) GaAs 衬底相对于 InAs 衬底而言, 更有利于 GaSb 量子点的形成和生长; (2) 富镓体系的生长源相对于富铟体系的生长源更易获得 GaSb 量子点; (3) 生长源与衬底的接触时间分别为 100、10、5 ms 的三个样品中, 接触时间为 5 ms 的样品 GaSb 量子点的尺寸分布最为均匀, 量子点的密度较其他两个样品的密度高, 量子点的尺寸也更小些. 后续实验可进一步降低生长源与衬底的接触时间至 4、3、2、1 ms, 从而摸索出一最佳接触时间从而获得量子点尺寸更小, 分布更均匀, 量子点密度更高的 GaSb 量子点材料.

3 结论

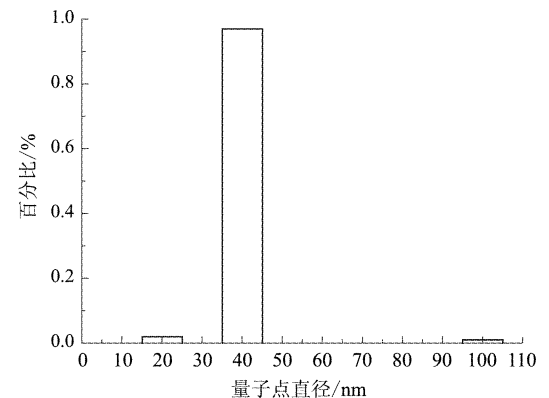
采用改进的快速推舟液相外延技术成功地在 GaAs 衬底上生长了 GaSb 量子点材料. GaSb 量子点密度约为 $1 \sim 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 量子点尺寸约为 40 ~ 50 nm, 高度约为 10 ~ 20 nm. 同时研究了各种不同生长条件对 GaSb 量子点形成的影响, 研究发现 GaAs 衬底相对于 InAs 衬底、富镓体系的生长源相对于富铟体系的生长源而言更易获得 GaSb 量子点, 另外生长源与衬底接触时间为 5 ms 的样品相对于 10 ms, 100 ms 的样品而言, GaSb 量子点材料的质量更好. 上述 GaSb 量子点材料的获得为进一步生长多层



(a) 100ms



(b) 10ms



(c) 5ms

图 4 不同接触时间样品的 GaSb 量子点尺寸分布直方图 (a) 100ms, (b) 10ms, (c) 5ms

Fig. 4 Diameter distribution of GaSb QDs samples made at different melt - substrate contact time (a) 100ms, (b) 10ms, (c) 5ms

GaSb 量子点以及嵌埋 GaSb 量子点材料打下了很好的基础, 同时开创了采用液相外延技术生长 GaSb 量子点材料的这一新的研究领域.

REFERENCES

- [1] Leonard D, Krishnamurthy M, Reaves C M, *et al.* Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*

- 1993, **63**(23): 3203–3206.
- [2] Hayne M, Razinkova O, Bersier S, *et al.* Optically induced charging effects in self-assembled GaSb/GaAs quantum dots [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(8): 081302–081306.
- [3] Bansal B, Hayne M, Geller M, *et al.* Excitonic Mott transition in type-II quantum dots [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(24): 241304–241308.
- [4] Motlan, Butcher KSA, Goldys EM. Multilayer GaSb/GaAs self-assembled quantum dots by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, **81**(1), 8–10.
- [5] Moltan, Goldys EM, Tansley TL. Growth optimization of GaSb/GaAs self-assembled quantum dots grown by MOCVD [J]. *J. of Crystal growth*. 2002, **236**(4): 621–626.
- [6] Krier A, HUANG X L, Hammiche A. Midinfrared photoluminescence of InAsSb quantum dots grown by liquid phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2000, **77**(23): 3791–3794.
- [7] Huang X L, Labadi Z, Hammiche A Growth of self-assembled PbSe quantum-dots on GaSb(100) by liquid phase epitaxy [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002, **35**(23): 3091–3095.
- [8] Lang C. The interdependency of morphology, strain and composition in buried GeSi/Si(001) quantum dots [J]. *Philosophical Magazine*. 2010, **90**(35-36): 4703–4709.
- [9] Heldmaier M, Hermannstadter C, Witzany M, *et al.* Growth and spectroscopy of single lateral InGaAs/GaAs quantum dot molecules [J]. *Physic Status Solidi B-basic Solid state Physics*. 2012, **249**(4): 710–720.
- [10] M Ahmad Kamarudin1, Hayne1 M, Zhuang Q D, *et al.* GaSb quantum dot morphology for different growth temperatures and the dissolution effect of the GaAs capping layer [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010, **43**(6) 065402–065407.

(上接 213 页)

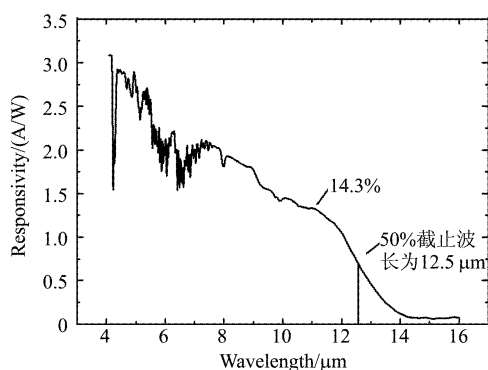


图 6 长波单元器件电流响应率与截止波长的关系
Fig. 6 Responsivity of device with 200 period absorber regions

料和单元探测器. 超晶格材料采用 MBE 技术生长在 GaSb 衬底上. 单元器件采用 PBIN 的多层异质结构. 制备的单元探测器 50% 截止波长为 12.5 μm. 单元器件的电流响应率在液氮温度零偏下达到 1.29 A/W, 器件的黑体探测率达到 $2.1 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$, 器件峰值量子效率为 14.3%.

REFERENCES

- [1] Sa-Halasz G A, Tsu R, Esaki L, A new semiconductor superlattice [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **30**: 651–653.
- [2] Johnson J L, Samoska L A, Gossard A. C., *et al.* Electrical and optical properties of infrared photodiodes using the InAs/Ga_{1-x}In_xSb superlattice in heterojunctions with GaSb [J]. *J. Appl. Phys.* 1996, **80**: 1116–1127.
- [3] Razeghi M, Wei Y, Bae J, *et al.* Type II InAs/GaSb superlattices for high-performance photodiodes and FPAs [J]. *Proceedings of SPIE the International Society for Optical Engineering*, 2003, 5246: 501–511.
- [4] Rogalski A. Material consideration for third generation infrared photon detectors [J]. *Infrared Physics and Technology*, 2007, **50**: 240–252.
- [5] Soibel A, Ting D Z-Y, Hill C J, *et al.* Gain and noise of high-performance long wavelength superlattice infrared detectors [J], *Appl. Phys. Lett.* 2010, **96**: 111102.
- [6] Haddadi A, Darvish S R, Chen G, *et al.* High Operability 1024 × 1024 Long Wavelength Infrared Focal Plane Array Base on Type-II InAs/GaSb Superlattice, *AIP Conf. Proc.* 2011, 1416: 56–58.
- [7] Nguyen B M, Hoffman D, Delaunay P Y, *et al.* Band edge tenability of M-structure for heterojunction design in Sb based Type-II superlattice photodiodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2008, **93**: 163502.
- [8] Ting D Z. -Y, Hill C J, Soibel A, *et al.* A high-performance long wavelength superlattice complementary barrier infrared detector [J], *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**: 183502.
- [9] Gautam N, Plis E, Kim H S, *et al.* Heterostructure Band Engineering of Type-II InAs/GaSb Superlattice based Long-wave Infrared Photodiodes using Unipolar Current Blocking Barriers [J]. *Proc. Of SPIE*, 2010, Vol. 7660, doi:10.1117/12.849889.
- [10] Xu Qing-qing, Chen Jian-xin, Zhou Yi, *et al.* Mid-wavelength infrared InAs/GaSb superlattice grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*. (徐庆庆, 陈建新, 周易, 等. InAs/GaSb 超晶格中波焦平面材料的分子束外延技术. 红外毫米波学报), 2011, **30**(5): 406–408.
- [11] Gin A, Wei Y, Bae J, *et al.* Passivation of Type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes [J], *Thin Solid Films*, 2004, 447: 489–492.
- [12] Nguyen J, Ting D Z, Hill C J, *et al.* Dark current analysis of InAs/GaSb superlattice at low temperatures [J], *Infrared Physics and Technology* 2009, **52**: 317–321.
- [13] Wei Yajun, Razeghi Manijeh. Modeling of type-II InAs/GaSb superlattices using an empirical tight-binding method and interface engineering [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 085316.
- [14] Zhou Yi, Chen Jian-xin, He Li. Band structure calculation of InAs/GaSb superlattice under 4 layers model. *J. Infrared Millim. Waves*, (周易, 陈建新, 何力. 四层结构模型下的 InAs/GaSb 超晶格材料能带计算. 红外毫米波学报), 2013, **32**(1): 13–17.