

# 半导体量子点及其应用( I )\*

赵凤瑗 张春玲 王占国<sup>†</sup>

( 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** 量子点, 又称“人造原子”, 它是纳米科学与技术研究的重要组成部分. 由于载流子在半导体量子点中受到三维限制而具有的优异性能, 构成了量子器件和电路的基础, 在未来的纳米电子学、光电子学、光子、量子计算和生命科学等方面有着重要的应用前景, 受到人们广泛重视. 文章分为 I、II 两个部分: 第 I 部分介绍了半导体量子点结构的制备和性质; 第 II 部分介绍了量子点器件的可能应用.

**关键词** 量子点, 制备, 性质, 检测, 应用

## Semiconductor quantum dots and their potential applications

ZHAO Feng-Ai ZHANG Chun-Ling WANG Zhan-Guo<sup>†</sup>

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

**Abstract** Quantum dots, usually called “artificially made atoms”, are one of the most important subjects of nanometer science and technology. The superior properties of semiconductor quantum dots resulting from the three-dimensional confinement of the carrier constitute the basis of quantum devices and circuits. The research and development as well as application of semiconductor quantum dots are expected to attract more and more attention and greatly influence nanometer electronics and optoelectronics, photon and quantum computing and even the life sciences. In this article the fabrication and properties of semiconductor quantum dots and potential application of the devices based on quantum dots are briefly reviewed.

**Key words** quantum dot, preparation, character, detection, application

### 1 引言

1970 年, 半导体超晶格、量子阱概念的提出<sup>[1]</sup>, 开创了人工设计、制备低维量子结构材料研究的新领域. 所谓低维量子结构材料, 通常是指除三维体材料之外的二维超晶格、量子阱材料, 一维量子线和零维量子点材料. 二维超晶格、量子阱材料是指载流子在两个方向(如在  $x, y$  平面内)上可以自由运动, 而在另外一个方向( $z$ )则受到约束, 即材料在这个方向的特征尺寸可与电子的德布罗意波长相比拟或更小. 在量子线材料中, 载流子仅在一个方向可以自由运动, 而在另外两个方向则受到约束; 在量子点中,

载流子在三个维度上都受到势垒约束而不能自由运动. 根据量子力学分析, 量子点中的载流子在三个维度方向上的能量都是量子化的, 其态密度分布为一系列的分立函数, 类似于原子光谱性质, 因而人们往往也把量子点称之为“人工原子”. 控制量子点的几何形状和尺寸可改变其电子态结构, 实现量子点器件的电学和光学性质的“剪裁”, 是目前“能带工程”设计的一个重要组成部分, 也是国际研究的前沿热

\* 国家自然科学基金(批准号 90101004, 60290081)、国家重点基础研究发展计划(批准号 G2000068303)和国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA311070)资助项目

2003-05-15 收到初稿, 2003-09-22 修回

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zgwang@red.semi.ac.cn

点领域。

由于量子点所具有的量子尺寸(约束)、量子隧穿、库仑阻塞、量子干涉、多体关联和非线性光学效应明显,以及它在微电子、光电子器件、超大规模集成电路和超高密度存储以及量子计算等方面的潜在应用优势,故在低维量子结构的研究中,对载流子施以尽可能多的空间限制,制备零维量子点结构并开发其应用,受到世界各国科学家和有眼光的企业家的高度重视。

量子点结构是一个涉及物理、化学和材料等多学科交叉的研究领域,内容广泛。本文主要讨论半导体量子点的制备、性质和它可能的应用。

## 2 半导体量子点材料的制备技术

高质量量子点材料的制备是量子器件和电路应用的基础,如何实现对无缺陷量子点的形状、尺寸、面密度、体密度和空间分布有序性等的可控生长,一直是材料科学家追求的目标和关注的热点。经过多年的努力,现已发展了多种制备半导体量子点的技术,归纳起来,不外乎所谓的“自上而下”和“自下而上”以及这两种方法相结合的制备技术。下面给予简单的介绍。

### 2.1 应变自组装技术

应变自组装方法属于典型的“自下而上”制备技术,它是利用 Stranski - Krastanow (S - K) 生长模式,适合于晶格失配较大但表面、界面能不是很大的异质结材料体系;实验上可采用分子束外延 (MBE)、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 和原子层外延 (ALE) 等技术制备。在 S - K 生长模式中,外延层和衬底间的晶格失配较大,但是在外延的初始阶段,外延材料可以通过弹性形变适应晶格失配,以二维层状模式生长,称之为浸润层 (wetting layer)。随着浸润层厚度的增加,应变能不断积累,当浸润层厚度达到某一个临界值  $t_c$  时,弹性形变二维层状生长不再是最低能量状态,应变能通过浸润层上形成三维岛而得到释放。形成三维岛后,应变能减小,表面能增加,但系统的总的能量降低。三维岛生长初期形成的纳米量级尺寸小岛周围是无位错的,若用禁带宽度较大的材料将其包围起来,小岛中的载流子将受到三维限制;小岛的直径一般为几十纳米,高约几个到十几个纳米,通常称为量子点。

通过应变自组装方法可以制备 III - V 族、II - VI 族和 IV - IV 族的半导体量子点,目前已经成功地

在 GaAs, InP, SiC, ZnSe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Si 等衬底上制备了 InAs, In(Ga, Al)As, GaN, CdSe, ZnO, Ge 和 GeSi 等量子点结构。量子点的形状视生长条件不同,可以是菱形、方形、金字塔形、球形、椭圆形和三角形等。图 1 为 InP 衬底上生长的 InAs 量子点的明场透射电镜 (TEM) 像。通过对应变异质结构材料体系应变分布的设计(如晶向、晶格失配度的合理选择等)、生长动力学的控制和生长工艺优化等,原则上可制备出尺寸和分布比较均匀的无缺陷量子点材料。

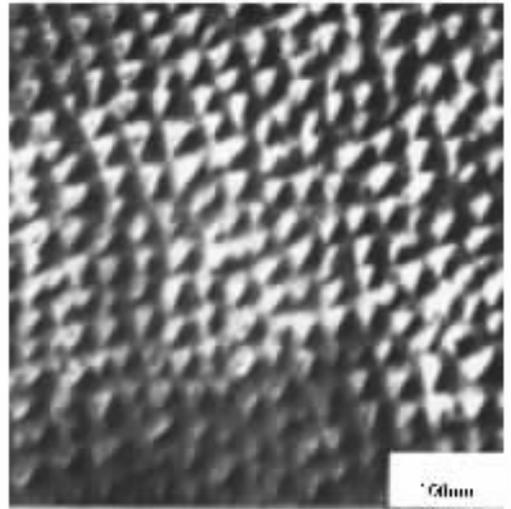


图 1 InP 衬底上 InAs 量子点的明场 TEM 像<sup>[2]</sup>

应变自组装技术不仅无需诸如高空间分辨的电子束曝光和刻蚀等复杂的工艺技术,方法简单,而且还不会引入杂质污染和形成自由表面缺陷,是目前制备量子点材料最常用、最有效的方法,但由于量子点在浸润层上的成核是无序的,故其尺度、形状、分布均匀性难以控制,量子点的定位生长就更加困难。为解决这个问题,人们进行了广泛的尝试。例如,在高指数晶面上自组制备的量子点的均匀性可得到改善(见图 2 左),这是由于高指数面具有高的表面能,在外延生长过程中,高指数面将分解成具有较低表面能和特定的周期结构的邻近小平面,以降低其表面能,达到稳定的表面结构。故在高指数面上生长量子点(线)是改善量子点(线)结构和性能的有效方法之一。从图 2 右可以看出,加入埋层或种子层,还可以显著地改善量子点的密度。又如,在 GaAs 和具有 InGaAs 缓冲层的 InP 衬底上生长 In(Ga)As 量子点(线)超晶格时,若隔离层不太厚,被间隔层嵌埋的量子点(线)将在其上方的间隔层内产生张应力,当下一层量子点开始生长时,这个张应力区将诱导新量子点优先成核,以减小整体失配,这种过程的

复制将导致生长方向上的量子点超晶格的有序排列, InAs/GaAs 和 InAs/InGaAs 量子点(线)超晶格都是典型的垂直对准结构(见图3)。但对缓冲层为 InAlAs 的 InP 衬底上制备的 InAs 量子线超晶格而言,由于 In 和 Al 原子的迁移速度不同, InAlAs 合金空间隔层将会出现富 In 和富 Al 的横向组分周期性被调制的现象,即在下层量子点(线)之间上方的间隔层中形成富 In 区(张应力区),且择优取向为  $[110]$ ,从而使上层的量子线优先在下层两个相邻的量子线的中间成核,导致了量子线的隔层对准排列,也称之为斜对准(图4)。

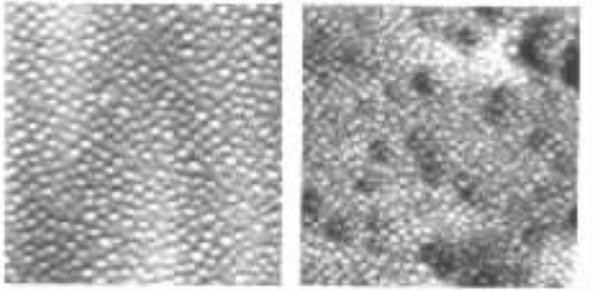


图2 (311)B GaAs 衬底上引入 InAlGaAs 埋层前(左图)和后(右图)的 InGaAs 量子点的 AFM 图像<sup>[3]</sup>

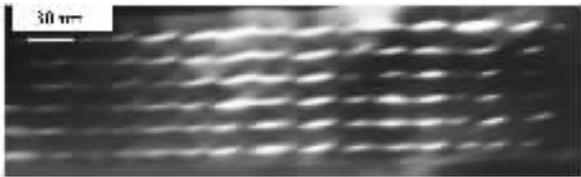


图3 典型的垂直耦合 InAs/InGaAs/InP 量子点(线)超晶格的 TEM 暗场像<sup>[4]</sup>

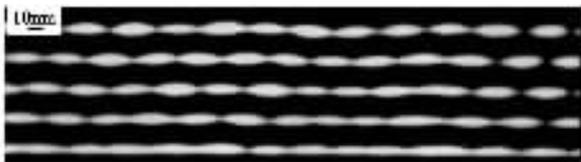


图4 典型的斜对准 InAs/InAlAs/InP 量子线超晶格结构的 TEM 像<sup>[5]</sup>

通过在衬底和量子点(线)层之间引入埋层或种子层,也可用来有效地调节上层量子点(线)的几何参数,因为特殊设计埋层的应变场会延伸至隔离层表面,从而影响上层量子点(线)的初始成核。如在(100)GaAs 面上引入 InAlGaAs 种子层量子点后, InGaAs 量子点则沿  $[01\bar{1}]$  方向拉长,而无种子层的单层 InGaAs 点则为圆形;在(511)B 面上,没有

InAlGaAs 量子点埋层时, InGaAs 量子点分布没有什么规律,大小也明显不均匀;当引入 InAlGaAs 后, InGaAs 量子点大致在与  $[01\bar{1}]$  成  $45^\circ$  角的方向优先排列<sup>[3]</sup>。

## 2.2 微结构生长与微细加工相结合方法

由于受到微细加工技术空间分辨率的限制,早期的微结构生长和微细加工技术相结合制备出的量子点的尺寸较大,难以满足量子尺寸限制的需要,但随着微细加工水平的不断提高,这种微结构生长与微细加工相结合的方法再次引起人们的关注。虽然实际加工中产生的表面、界面损伤和杂质污染等仍然常使其器件性能与理论预言值存在差异,但是这种方法的突出优点是量子点的形状、尺寸、密度和空间分布的有序性可控。按照微结构生长和微细加工的先后顺序,这种方法可以分为两类:

(1) 微结构生长后进行微细加工制备技术<sup>[6]</sup>。首先用 MBE 或 MOCVD 等技术生长制备低维结构材料,如 GaAs/AlGaAs 二维电子气等超晶格、量子阱材料,然后用高分辨电子束曝光直写和湿法或干法刻蚀,或者通过聚焦离子束注入使材料内部某些区域的组分等发生变化,从而隔离制备量子点(线)。这种方法也就是常说的所谓“自上而下”的制备技术,原则上它可以制备最小特征宽度为 10nm 的结构,而且图形的几何形状和密度可控,常用来制备二维点阵和纳米分离器件,但是难于用于三维点阵结构的制备;此外,加工过程带来的损伤和杂质污染会使量子点的电学和光学性质退化,是在这种技术实用化前必需要解决的难题。

利用分裂门技术在二维电子气基础上形成量子点,是开展量子点物理研究中的一个重要方面。当两个导体之间的距离等于或小于电子的弹性散射程时,被称为量子点接触,此时单电子输运过程中将显示电导率量子振荡行为。在 GaAs-AlGaAs 异质结中的二维电子气,其费米波长为几十纳米,比金属的长得多,因此在这类系统中容易实现量子点接触。图5示意了量子点接触的结构<sup>[7]</sup>, GaAs-AlGaAs 异质结上形成二维电子气。在 AlGaAs 上面制备门电极,使其中间形成纳米隙,称为分裂门结构。当分裂门电极上加负电压时,便在源-漏之间形成纳米尺寸的电子气通道。随着门电压不同,通道的尺寸在改变。当电子气通道达到纳米尺寸时,可以测到量子电导行为。利用量子点接触中的电子输运特性可以制成量子开关、逻辑电路、量子相干、衍射等器件。其缺

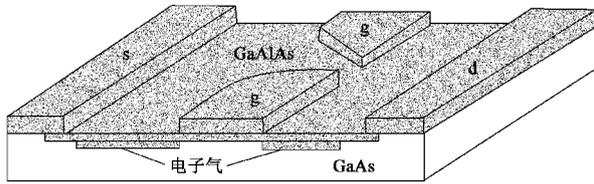


图5 分裂门二维电子气结构<sup>[7]</sup>

点是这个量子电导对温度敏感,温度高时,由于热噪声的存在,台阶行为将变弱。

(2)微细加工后再进行微结构生长技术.首先利用物理或化学方法在衬底上进行微细加工,制造择优成核位置,然后进行外延生长,实现对量子点生长位置的控制.例如,使用刻蚀方法在衬底上制备V型槽、T型台,使衬底表面出现不同取向晶面,利用不同取向晶面上吸附原子的迁移距离、粘附系数和生长速度等不同,在某些晶面上制备量子点(线)结构<sup>[8-11]</sup>(图6);在衬底上生长SiO<sub>2</sub>等掩膜层,利用刻蚀技术在掩膜层上开窗口,或者直接将开有窗口的模板放置到衬底上,然后利用外延材料在衬底和掩膜层或模板材料间粘附系数的差异,在未被掩蔽的衬底部分进行选择性外延<sup>[12,13]</sup>;将衬底局部毛化,如通过电子束直写或者使用原子力显微镜的探针在衬底上刻孔,通过孔内高密度的台阶影响吸附原子的迁移,从而限制量子点只在孔内成核<sup>[14,15]</sup>,或者用离子束等对具有掩膜的衬底的暴露部分进行轰击,毛化了的部分成为外延生长的择优成核位置,从而实现对量子点生长位置的控制。

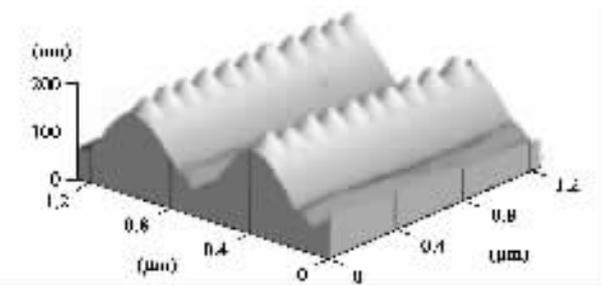


图6 在110方向的Si条形台面上自组装生长Ge量子点的三维AFM像<sup>[11]</sup>

这些方法的优点是可以通过人为设计择优成核位置的尺寸和排列,从而控制量子点的生长情况,但是刻蚀等微细加工工艺的水平对其制备效果有很大影响,如果这些工艺的水平能够进一步提高的话,此方法将成为量子点有序生长与定位生长的有效制备方法。

此外,可以将多孔硅作为衬底,直接生长制备Ge量子点<sup>[16]</sup>,将SiN<sub>x</sub><sup>[17]</sup>或阳极氧化铝多孔膜<sup>[18,19]</sup>等放置在衬底上,或者以碳纳米管<sup>[20]</sup>和沸石<sup>[21]</sup>等作框架,然后通过物理或化学反应在它们的孔道中限位生长量子点(线).这种方法得到的量子点(线)原则上可严格地按照模板的图形排列(图7);但实践中也存在很多问题,例如,如果沸石笼子或者碳纳米管的孔道被阻塞,原子向笼子或纳米管内的沉积则不能顺利进行,这将影响量子点(线)的质量。

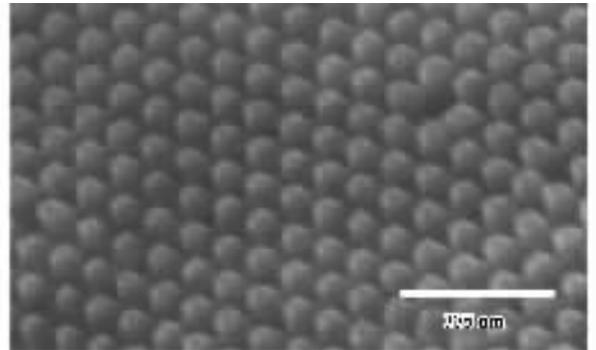


图7 使用阳极氧化铝模板制备的Si量子点的SEM像<sup>[19]</sup>

### 2.3 表面活性剂法

一般来说,生长前沿外延层与衬底之间表面能与界面能之间的关系决定外延生长的模式.如果满足

$$\sigma_s > \sigma_f + \sigma_i,$$

其中 $\sigma_s$ 为衬底的表面能, $\sigma_f$ 为外延层的表面能, $\sigma_i$ 为界面能,则外延层可浸润衬底,外延生长以二维层状模式进行;如果 $\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i$ ,则表明系统开始三维生长.如果将第三种成分(表面活性剂)如As,Sb或者Sn引入到衬底上,则可以通过改变衬底的表面自由能来改变不等式的符号,从而影响外延结构的形态.例如,应用MOCVD技术在Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(x=0—0.2)表面上生长GaN时,通常为二维层状生长;但是,如果在生长GaN之前,将四乙基硅烷作为表面活性剂喷射到衬底上,则四乙基硅烷会降低衬底的表面自由能,GaN则以量子点的形式出现,见图8.然而,对于Ge/Si体系则正好相反,作为表面活性剂的V族元素会通过调节表面自由能,在表面上迁移从而抑制岛的形成。

### 2.4 纳米结构的汽-液-固相(VLS)生长模式

VLS生长模式的原理是:首先采用物理或化学方法,在特定的衬底表面上制备空间有序排列的金属液滴(包括金属催化剂等),在反应容器或生长装置内,由分子束炉向衬底表面喷射金属原子或通入

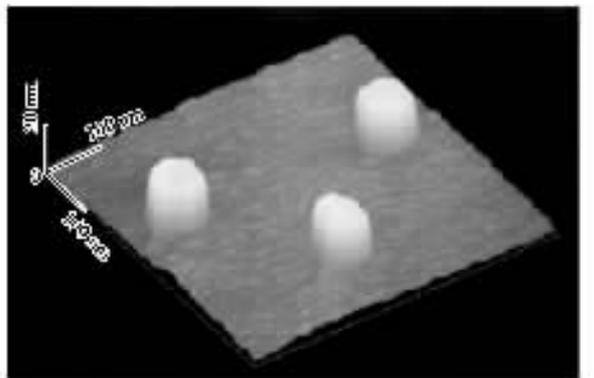


图8 在AlGaIn表面上,以四乙基硅烷为表面活性剂得到的GaIn量子点<sup>[22]</sup>

气体分子,并使其与液滴反应生成所需的纳米结构.应用这种方法,已成功制备了GaIn/AlGaIn/SiC, GaIn/6H-SiC(0001)<sup>[23]</sup>, Si/SiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, InAs/InP和InAs/GaAs等多种量子点(线).

### 2.5 离子注入法

离子注入是20世纪30年代发展起来的材料表面改性技术,它是通过离子束与衬底材料中的原子或分子发生一系列物理和化学相互作用,使入射离子逐渐损失能量,最后停留在材料中,从而引起材料表面成分、结构和性能发生变化.将离子注入到晶体中会引起非晶化,再经过退火可以使非晶部分重新结晶.利用这种原理也可以实现量子点的制备.例如,首先用热氧化方法在Si衬底上制备一层SiO<sub>2</sub>,然后在大约为100kV的加速电压下进行Si离子注入.注入的Si离子将破坏SiO<sub>2</sub>的Si—O键,同时改变SiO<sub>2</sub>中的Si与O的化学配比,形成SiO<sub>x</sub>( $x < 2$ ).将其在N<sub>2</sub>气氛下退火,在富Si的氧化硅区形成纳米硅颗粒<sup>[24]</sup>,即Si量子点.

除了通过退火使非晶硅重新结晶形成量子点外,还可以借助低温生长与高温退火的方法获得量子点.例如,利用MOCVD技术,先在蓝宝石(a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)衬底上低温沉积一薄层GaIn,然后进行高温退火,可制备出密度为 $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 到 $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,直径约40nm的GaIn量子点. GaIn量子点的密度和大小,可由制备工艺的温度和时间来控制.为什么GaIn量子点仅在高温退火后才能生成呢?可能的原因是由于最初低温沉积层中的应变能无法释放,成为具有较高能量的中间亚稳态相,通过高温退火,形成GaIn量子点,从而使应变能得到释放<sup>[25]</sup>.

上面介绍的主要是基于物理的方法,而利用化学方法也可合成半导体纳米晶态胶体量子点.常用

的化学方法有溶胶凝胶法、苯热法、溶液法和自组装聚合体法<sup>[26-29]</sup>等.用此方法已成功制备出大量的单质和合金纳米粉体材料以及GaIn, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiC, Cu<sub>2</sub>O, CdS和CdSe等半导体纳米晶材料,其光学和电学性质引人注目.化学方法的优点是:量子点尺寸可以小至2—10nm,平均尺寸分布大约在5%—10%范围内,量子点的组分易于控制,可获得高密度的量子点阵列,并且制备价格低廉,但由化学方法制备纳米粉体材料的团聚、稳定性以及如何实现空间的有序排列等问题,还有待进一步解决.

此外,还有单原子操作加工技术等,这里就不一一讨论了.

## 3 半导体量子点结构的性质和检测

### 3.1 半导体量子点的主要性质

半导体量子点结构对其中的载流子(如电子、空穴和激子)有强三维量子限制作用,使其表现出一系列新颖的物理特性,例如具有量子尺寸效应、量子隧穿效应、量子干涉效应和库仑阻塞效应等,下面分别作一简介.

#### 3.1.1 量子点的电子态

量子点的电子态是研制新型量子点器件和电路的物理基础,所以对量子点电子态的了解有着重要的意义.通过将势阱作无限深平底势阱的理想化假设,可以计算得到箱形量子点、球形量子点以及柱形量子点的本征能量、波函数以及有效态密度.结果表明,量子点结构的电子能量在三个维度上都是量子化的,量子化能级间距与该方向的特征长度的平方成反比.随着该方向的尺寸减小,该方向量子化能级间距增大,量子化效应更加明显.量子点中电子的态密度为 $\delta$ 函数形式,为分立态密度,类似气体原子的分立光谱.但是上述的讨论是建筑在理想势的基础上,事实上,由于不同形状的量子点的限制势不同,会对量子点的态密度和电子本征能量产生影响,而量子点的尺寸又决定了量子点的能级间距,所以对量子点的形貌和尺寸的控制及实验观察是非常重要的. Asaoka<sup>[30]</sup>等人利用微区PL谱研究了AlGaAs夹层中InAs单量子点的发光特性,观察到仅有60 $\mu\text{eV}$ 峰宽的微区PL谱,在实验上证实了量子点的 $\delta$ 函数态密度特性.

#### 3.1.2 量子干涉特性

由于量子点的尺寸与电子的德布罗意波长相比拟或者更小,所以在处理输运现象时必须考虑电子

的波动性. 如果样品尺寸等于或小于相位相干长度, 也就是小于电子在材料中相继两次受到非弹性散射后所走过的距离<sup>[31]</sup>, 那么电子通过样品时只发生弹性散射, 储存在电子波函数里面的信息不会被破坏, 而只是发生一定的相移. 电子从不同路径通过样品时发生弹性散射的情况不同, 相位的积累也不同.

假设某时刻电子通过样品时只有两条路径, 那麽由两个波函数叠加得到的几率分布<sup>[32]</sup>为

$$|A_1 + A_2|^2 = A_1^2 + A_2^2 + A_1 A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (6)$$

当样品的尺寸远大于状态相干长度时, 电子会遭受非弹性散射, 上式最后一项的平均值为零; 如果样品尺寸与相位相干长度同一量级, 交叉项就会有一比值, 由于通过不同路径时遇到杂质的情况不同, 所以此值随机变化. 如果在样品的两端放置两个探头, 理论上来说就能够测量到干涉结果, 这就是量子干涉现象. 所以在相位相干长度内, 载流子所输运的电流不仅与其速率有关, 还与其相位有关, 故其  $I-V$  特性不再遵从欧姆定律. 基于量子干涉效应可以制备多种新型量子器件, 例如量子干涉晶体管等.

由于一个具有两种状态的系统可以看作是一个“二进制”的量子比特, 而量子点的能级具有基态和激发态, 量子点系统又具有量子叠加性、相干性、纠缠性等, 所以量子点的能级可以制成量子计算的基本单元——量子比特.

### 3.1.3 库仑阻塞效应

如果一个量子点与其所有相关电极的电容之和足够小(如小于  $10^{-18} \text{F}$ ), 这时只要有一个电子进入量子点, 引起系统增加的静电能就会远大于电子热运动能量  $k_B T$ , 这个静电能将阻止随后的第二个电子进入同一个量子点, 这种现象叫做库仑阻塞(Coulomb blockade)效应. 在实验上, 可以利用电容耦合通过外加栅压来控制双隧道结连接的量子点体系的单个电子的进出.

基于库仑阻塞效应可以制造多种量子器件, 如单电子器件和量子点旋转门等. 单电子器件不仅在超大规模集成电路制造上有着重要应用前景, 而且还可用于研制超快、超高灵敏静电计, 其分辨率可高达  $1.2 \times 10^{-5} \text{e/Hz}^{1/2}$ , 可用来检测小于  $10^{-4}$  电子电荷的电量.

### 3.1.4 量子点的热学稳定性

众所周知, 在应变自组装量子点(如  $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}$  等)结构的浸润层和量子点中, 存在着应力, 这就是说, 系统的总能量并非处于极小值的稳定状态.

自然, 基于它的量子器件, 特别是大功率量子点激光器, 在工作时随着应力的释放, 缺陷将会产生, 从而导致器件性能的退化, 甚至失效, 因而研究它的热学稳定性十分必要.

实验发现, 当退火温度低于  $650^\circ\text{C}$  时,  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  量子点的发光波长与原生样品相比, 保持不变, 这说明量子点中的镓原子( $\text{In}$ )与势垒层(空间隔离层)中的镓原子( $\text{Ga}$ )的互扩散可以忽略; 但随着退火温度的升高,  $\text{In}$  与  $\text{Ga}$  原子间的互扩散加剧, 光致发光波长随着蓝移. 对于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  量子点,  $\text{In}$  组分  $x$  越大, 界面处的  $\text{In}$  组分梯度大, 量子点与势垒层的晶格失配度大, 这将增强  $\text{In}$  和  $\text{Ga}$  原子的互扩散, 换句话说,  $\text{In}$  组分低的量子点, 可经历较高的退火温度而光学性质保持不变.

应变自组装  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  量子点的退火效应<sup>[33]</sup> 与应变量子阱、超晶格的情况类似, 在退火过程中, 通过组分原子的互扩散或产生位错, 使结构迟滞, 降低系统的应变能. 如果原生量子点结构中的位错密度很低, 应变将使组分原子间互扩散增强, 应变越大, 互扩散系数也越大, 这是光致发光波长蓝移的主要原因. 相反, 如果原生量子点结构中失配位错的密度较高, 则其中的应变已得到较大程度的释放, 互扩散现象也就不明显了, 退火倾向于产生更多的位错. 总之, 研究量子点的热学稳定性对于提高量子点的光学、电学质量和器件应用等都是重要的.

### 3.2 半导体纳米结构的检测技术<sup>[6]</sup>

随着材料的特征尺寸减小到纳米量级范围, 现有的基于反映体材料宏观平均性质的实验技术都不再适用, 需要发展新的纳米尺度的测试分析技术. 下面主要介绍量子点(线)的形貌、密度、组分和分布均匀性以及量子点(线)的电学与光学性质的检测评价技术.

(1)形貌检测: 量子点的尺寸、形状、密度和分布均匀性、有序性是量子点质量的最直观表现. 目前多使用扫描隧道显微镜( $\text{STM}$ )、原子力显微镜( $\text{AFM}$ )和扫描电子显微镜( $\text{SEM}$ )对其进行检测. 但是需要注意,  $\text{STM}$  图像所反映的不是精确的样品表面原子的实际形貌, 而是原子实际位置与表面电子局域态密度的综合结果; 另外,  $\text{AFM}$  设备的纵向和横向分辨率的标称值一般为  $0.01\text{nm}$  和  $0.1\text{nm}$ , 但是由于  $\text{AFM}$  的针尖效应, 当被测微粒的尺寸与针尖尺寸(商用  $\text{AFM}$  针尖顶端曲率半径的标称值多为  $20\text{--}60\text{nm}$ )相当时, 测出的微粒横向尺寸误差较大, 必须进行误差分析<sup>[5]</sup>.

单个量子点(线)表面的晶体学特征,可通过高能电子衍射(RHEED)和X射线衍射等方法<sup>[34,35]</sup>来了解。此外,高分辨透射电子显微镜(HRTEM)的分辨率可达到0.1nm以下,也可以在原子尺度直观地观察材料的微缺陷和结构。偏振差分反射光谱(RDS)则不仅适合于表征半导体异质材料的界面性质,如界面有序结构、原子偏析、界面化学键、生长停顿对界面的影响等,而且也可用于研究半导体的表面和亚表面损伤行为。

(2)组分检测:应变自组装量子点(线)材料是一个异质结构,理想的异质结材料的界面是陡变的,界限分明,但是由于存在原子互扩散,异质界面之间存在着原子互混。例如,在GaAs衬底上制备InAs量子点时,会在异质界面上出现InGaAs,从而对材料质量产生影响,所以需要量子点内部的组分进行分析。对量子点内部应变和化学组分的分析,可借助X射线衍射、STM截面分析和TEM能量选择成像技术进行研究。

(3)光学性质检测:光致发光(PL)和阴极荧光(CL)技术常用来表征量子点的光学性质。但由于PL设备的光源束斑常在几到几十微米之间,光斑将同时照在多个量子点上,所以得到的谱线反映的是该光斑面积下众多量子点的发光行为,其谱线宽度在十几到近百毫电子伏之间,这并不代表量子点的光学行为。如果量子点密度比较低,如每平方微米仅有1个量子点,结合金掩膜开窗方法,在低温下,可得到单个量子点的PL谱。此外,利用近场高空间分辨PL和EL技术,结合高灵敏的光探测器,可对单个量子点光学性质进行研究。例如,低温近场光谱技术已成功地用于研究尺度为几十纳米的量子点(线)、单个或多个量子阱的发光和微区发光的不均匀性等行为。Toda<sup>[35]</sup>等人则用近场磁光谱仪研究了单个自组装InAs量子点的PL谱,当磁感应强度增加到10T时,观察到了单个量子点能级的塞曼分裂现象。

(4)电学性质检测:由于纳米结构单元或单元之间的互连和电极接触工艺难度大、信号微弱以及电学性质测试条件苛刻等原因,致使有关半导体纳米结构输运性质研究的报道较少。很多情况下需要首先测试器件的性能,然后再反推材料电学性能的优劣。另一方面,报道了利用STM或AFM作为探针,在室温下观察到了库仑台阶和单电子隧穿效应;用深能级瞬态谱(DLTS)研究了量子点中载流子的热发射激活能和量子点对载流子的俘获行为;用导

纳谱研究了锗量子点的库仑荷电效应<sup>[37]</sup>;用极低温强磁场双探针扫描隧道显微镜研究了磁性/半导体纳米结构体系的磁、光和电学性质之间相互关联而产生的量子现象,如电子的自旋态和能量量子化,纳米尺度上的电荷输运和磁场下的库仑阻塞现象等。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Esaki L, Tsu R. IBM J Res Dev. ,1970, 14 :467
- [ 2 ] Li F, Wang J Z, Ye X L *et al.* J. App. Phys. , 2001, 89 : 4186
- [ 3 ] 姜卫红. 博士学位论文 B9780136. 01. 北京:中国科学院半导体研究所, 2000. 50 [ Jiang W H. Doctor thesis, B9780136. 01. Beijing: Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, 2000. 50( in Chinese )]
- [ 4 ] 季月法. 博士学位论文 B9880136. 17. 北京:中国科学院半导体研究所 2001. 72 [ Li Y F. Doctor thesis, B9880136. 05. Beijing: Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, 2001. 72( in Chinese )]
- [ 5 ] 孙中哲. 博士学位论文 B9780136. 05. 北京:中国科学院半导体研究所, 2000. 51 [ Sun Z Z. Doctor thesis, B9780136. 05. Beijing: Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences 2000. 51( in Chinese )]
- [ 6 ] 王占国. 微纳电子技术. 2002, 1 :9 [ Wang Z G. Micronano-electronic Technology 2000, 1 9( in Chinese )]
- [ 7 ] 朱静等. 纳米材料和器件. 清华大学出版社, 2003. 217 [ Zhu J *et al.* Nanomaterials and Nano-device. Beijing: Publishing Company of Qinghua University, 2003. 217( in Chinese )]
- [ 8 ] Jörg Fricke, Richard Nötzel, Uwe Jahn *et al.* J. Appl. Phys. , 1999, 85 :3576
- [ 9 ] 江潮. 博士学位论文 B9580136 - 14. 北京:中国科学院半导体研究所, 1999. 47 [ Jiang C. Doctor thesis, B9580136 - 14. Beijing: Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, 1999. 47( in Chinese )]
- [ 10 ] Konkar A, Madhukar A, Chen P. Appl. Phys. Lett. , 1998, 72 :220
- [ 11 ] Jin G, Liu J L, Thomas S G *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999, 75 :2752
- [ 12 ] Kumar Shiralagi, Ruth Zhang, Raymond Tsui. J. Cryst. Growth, 1999, 201/202 :1209
- [ 13 ] Cheol Koo Hahn, Young Ju Park, Eun Kyu Kim *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998, 73 :2479
- [ 14 ] Shigeru Kohmoto, Hitoshi Nakamura, Tomonori Ishikawa *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999, 75 :3488
- [ 15 ] Hyon C K, Choi S C, Song S H. Appl. Phys. Lett. , 2000, 77 :2607
- [ 16 ] 王亚东. 半导体学报, 2001, 22 :1116 [ Wang Y D. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22 :1116( in Chinese )]
- [ 17 ] Umeda T, Kumakura K, Motohisa J *et al.* Physica E, 1998, 2 ( 1—4 ) :714
- [ 18 ] Mei X, Kim D, Ruda H E. Appl. Phys. Lett. , 2002, 81 : 361

