

利用全固态分子束外延方法在 Ge(100) 衬底上异质外延 GaAs 薄膜及相关特性表征

何巍^{1,*}, 陆书龙², 杨辉²

(1. 中国人民武装警察部队学院 基础部, 河北 廊坊 065000;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米器件及相关材料研究部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 利用全固态分子束外延(MBE)方法在 Ge(100)衬底上异质外延 GaAs 薄膜,并通过高能电子衍射(RHEED)、高分辨 X 射线衍射(XRD),原子力显微镜等手段研究了不同生长参数对外延层的影响. RHEED 显示在较高的生长温度或较低的生长速率下,低温 GaAs 成核层呈现层状生长模式. 同时降低生长温度和生长速率会使 GaAs 薄膜的 XRD 摇摆曲线半高宽(FWHM)减小,并降低外延层表面的粗糙度,这主要是由于衬底和外延薄膜之间的晶格失配度减小的结果.

关键词: 分子束外延(MBE); GaAs/Ge; 异质外延

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A

Initial heteroepitaxial growth and characterization of GaAs on Ge(100) by all-solid-source molecular beam epitaxy

HE Wei^{1,*}, LU Shu-Long², YANG Hui²

(1. Fundamental Department, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;

2. Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: The initial heteroepitaxial growth stages of GaAs on Ge(100) by all-solid-source molecular beam epitaxy(MBE) were studied by means of reflection high-energy electron diffraction (RHEED), high resolution X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy, as well as the effects of different growth conditions to the epitaxial layer qualities. It was indicated that high growth temperatures or low growth rates enabled a layer-by-layer growth mode of initial GaAs nucleation layer which was evidenced by RHEED patterns. However, the combination of low growth temperatures and low growth rates for the initial GaAs layer gave lower full-width at half-maximum value of rocking curves and lower surface roughness of the epitaxial materials, owing to the decrease of the lattice mismatch between substrates and epi-layers.

Key words: molecular beam epitaxy (MBE), GaAs/Ge, heteroepitaxial growth

PACS: 81.05.Ea

引言

由于 Ge 衬底价格较便宜、重量较轻、机械强度较高,所以在 IV 族 Ge 衬底上外延 III-V 族 GaAs 半

导体材料受到越来越多的重视,被广泛地应用于多结高效太阳能电池、光探测器和互补 CMOS 器件中^[1-2]. 虽然取得了许多进展,但是由于在异质外延过程中会遇到很多问题,所以在 Ge 衬底上外延的

收稿日期: 2015-04-17, 修回日期: 2016-02-26

Received date: 2015-04-17, revised date: 2016-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(61176128)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61176128)

作者简介 (Biography): 何巍 (1986-), 女, 河北任丘人, 讲师, 工学博士, 主要从事半导体材料与器件研究工作

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: whe2009@sinano.ac.cn

GaAs 薄膜质量明显低于同质外延的结果. 首先, Ge 是非极性半导体材料, GaAs 是极性半导体材料, 在非极性衬底上外延极性半导体容易产生反相畴 (APDs) 等缺陷^[3-5]. 研究表明, 使用具有一定偏角的 Ge 衬底, 并在外延前对 Ge 衬底进行高温预处理有利于 Ge 表面形成有序结构, 可以有效抑制外延层中缺陷的产生^[4]. 其次, 由于 GaAs 的生长温度高于 Ge 的生长温度, 所以在外延过程中容易引起 GaAs/Ge 异质界面间原子的互扩散^[3], 这将严重影响外延层的电学和光学性能. 为了抑制异质界面间原子的互扩散, 一种方法是在 GaAs 和 Ge 之间加入 AlAs 或者 AlGaAs 阻挡层, 但这种方法会改变异质结的能带结构, 并增加器件的串联电阻^[3]. 另一种方法是采用 LT MEE (low temperature migration-enhanced epitaxy) 方式在 250 ~ 300°C 沉积 GaAs 成核层, 再逐步过渡到正常 GaAs 的生长温度^[6]. 但是 LT MEE 方式采用逐层交替沉积 Ga 原子和 As 原子的方法, 生长窗口非常窄, 很容易产生缺陷^[7-8], 由此可见外延薄膜的成核条件是决定薄膜质量的关键因素.

在已有的报道中, 很少有关于 Ge 基 GaAs 初始成核过程的讨论. 本文利用全固态 MBE 对 Ge 基 GaAs 薄膜的外延进行了研究. 为了降低缺陷形成的几率, 采用低温生长 GaAs 成核层的方式来代替 LT MEE 生长方式. 利用高能电子衍射 (RHEED) 实时监测不同生长条件下低温 GaAs 的成核过程. 为了研究不同生长条件下的低温 GaAs 对同质外延层的影响, 在外延低温 GaAs 后, 再在正常的生长温度下外延一定厚度的 GaAs 缓冲层. 同时, 利用高分辨 X 射线衍射 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 对 GaAs 缓冲层的质量进行了表征.

1 实验

实验所用样品均使用 MBE (Veeco GEN20A) 进行生长. RHEED 系统的工作电压为 15keV. 利用 PID 控制可以将衬底加热器和发射炉的温度误差控制在 0.1°C. 所有外延过程中, 生长室的背景压力都维持在 10^{-9} Torr 以下.

研究表明, Ge 衬底表面的清洁和 GaAs 成核条件是在 Ge 衬底上外延高质量 GaAs 的关键. 为了抑制 APDs^[4], 实验中选用 (100) 偏 [011] 方向 6° 免清洗 Ge 衬底 (供应商 AXT). 首先, 衬底被送入预处理室中在 380°C 除气 0.5 h. 接着再将衬底送入生长室, 在外延前先将衬底加热到 650°C, 维持 20 min, 去除衬底表面氧化物等.

为了研究 GaAs 低温成核层及其对后续外延层质量的影响, 整个生长过程采用两步生长法. 首先在不同温度和速率下生长一层 20 nm 的低温 GaAs 成核层, 然后再在固定的条件下生长厚度为 459 nm 的 GaAs 缓冲层. 样品编号和生长条件如表 1 所示.

表 1 样品编号和生长条件

Table 1 Sample ID and Growth Conditions

	Ge09	Ge08	Ge07	Ge11	Ge04	Ge06	Ge05	Ge03	
GaAs	1ML/S	1ML/S	1ML/S	1ML/S	1ML/S	1ML/S	1ML/S	1ML/S	
缓冲层	580°C	580°C	580°C	580°C	580°C	580°C	580°C	580°C	
GaAs	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S	0.1ML/S0.1ML/S0.3ML/S0.3ML/S0.5ML/S0.5ML/S0.8ML/S
成核层	490°C	525°C	525°C	545°C	545°C	580°C	580°C	590°C	

2 结果与讨论

送入生长室后, 首先将 Ge 衬底在 650°C 高温处理 20 min, RHEED 图像呈现 (2 × 2) 重构, 如图 1 所示, 表明衬底表面的氧化物被移除^[9]. 高温热处理能使 Ge(100) 表面形成规则的台阶结构, 有效抑制 APDs 产生^[5]. 另外, 在外延之前, 先向生长室内预通 As₂ 2 min, 观察到 RHEED 图像中的衍射线变得更加尖锐, 因为 As 原子吸附在了 Ge 衬底表面, 这也是抑制 APDs 产生的一个重要步骤. As 原子吸附在 Ge(100) 表面, 形成 As dimmer, 或平行或垂直于衬底表面台阶的边缘, 取决于环境温度和 As 偏压^[10]. 一般情况下, 互相垂直的 As dimmer 共存, 但比例不尽相同. 对 Ge(100):As_∥ 和 Ge(100):As_⊥ 来说, 分别是 1.0 ML 和 0.7 ML.

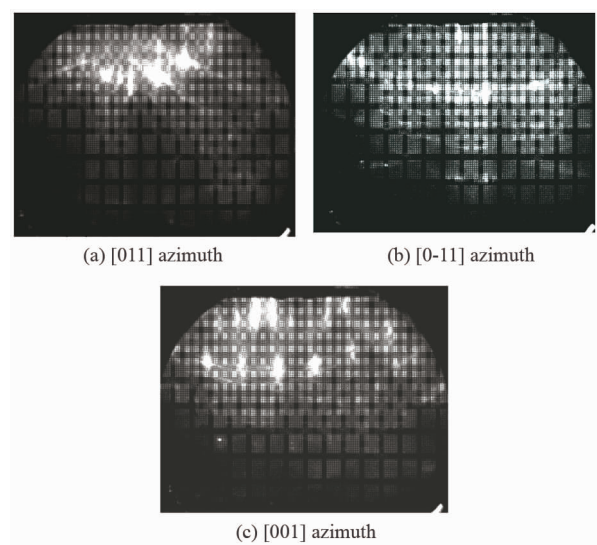


图 1 在 650°C 处理 20 min 后的 Ge 衬底 RHEED 图像
Fig. 1 RHEED patterns (15 KeV) of Ge(100) surface observed after thermal cleaning at 650 °C for 20 min

图 2 所示是在不同生长温度和速率下外延低温 GaAs 成核层时的 RHEED 图像. 一般情况下, 点状衍射说明生长模式呈现岛状, 线状衍射说明生长模式呈现层状. 通过实验观察到, 当生长速率固定时, 提高生长温度, RHEED 图像从点状变成线状. 当生长温度固定时, 降低生长速率也会观察到 RHEED 图像从点状变成线状. 这是因为当提高生长温度时, 由于热化学能增加, Ga 原子的迁移能力增强, 同样降低生长速率也会使 Ga 原子的成键几率减小, 这些都会使 Ga 原子的迁移长度增加, 从而有利于外延层表面小岛的合并, 降低外延层表面粗糙度和缺陷的形成.

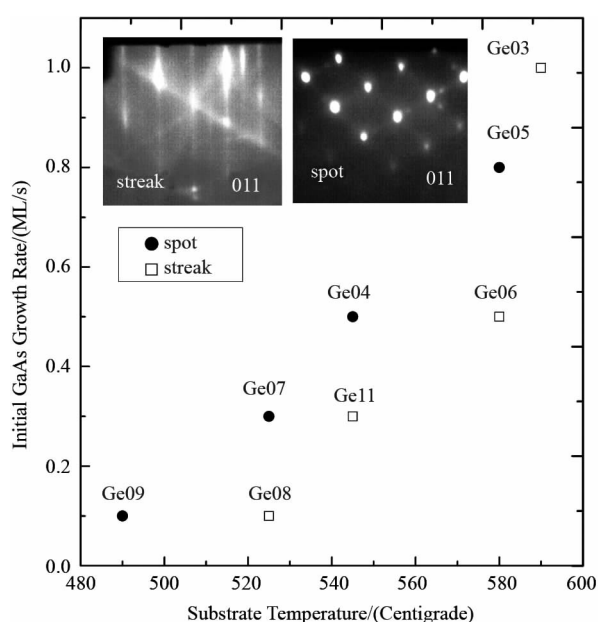


图 2 不同生长温度和速率下外延低温 GaAs 成核层时的 RHEED 图像, 实心点代表点状衍射, 空心方块代表线状衍射
Fig. 2 Variation of RHEED patterns as a function of substrate temperatures and growth rates for the initial GaAs nucleation layer. The closed circles represent spot patterns. The open squares represent streak patterns

为了进一步研究不同生长条件下的低温 GaAs 成核层对后续外延层质量的影响, 在外延 459 nm GaAs 缓冲层后, 利用 XRD 对材料进行了表征. 图 3 所示是不同生长条件下 GaAs 缓冲层的 XRD 摇摆曲线半高宽 (FWHM). 从图中可以看出, GaAs 缓冲层的衍射峰在 Ge 衬底衍射峰的右边, 这与 GaAs 的晶格常数大于 Ge 的晶格常数的现象相符合. 降低低温 GaAs 成核层的生长温度和生长速率, GaAs 缓冲层的 FWHM 值也随着降低. FWHM 值降低说明衬底和外延薄膜之间的晶格失配度减小. 在生长 Ge03/Ge06/Ge08/Ge11 四个样品的过程中, 虽然初始阶段

RHEED 图像均呈现线状衍射, 但是随着生长的进行, 衍射线会出现一定程度的展宽. 这是由于随着外延薄膜沉积厚度的增加, 表面能也不断增加, 为了释放多余的表面能, 可能出现弹性应变岛, 同时生长模式也从层状模式转变为 SK 模式, 从而导致 RHEED 图像中的衍射线展宽. 由于生长温度和生长速率是影响薄膜外延生长的重要因素, 所以在不同生长条件下, 低温 GaAs 成核层的表面能大小和晶格应变程度均不同, 这将严重影响 GaAs 缓冲层的薄膜质量. 实验数据表明, 较低的生长温度和生长速率能够使外延薄膜生长处于层状模式下, 通过晶格应变减小衬底和外延薄膜之间的晶格失配度, 从而降低 FWHM 值, 具体的作用机理仍在进一步的研究中. 当成核层的生长条件为 525°C、0.1 ML/s 时, GaAs 缓冲层的 FWHM 值为 78.3 arcsec, 略高于采用 OMVPE 方式得到的 45 arcsec 的结果^[11], 说明外延薄膜的生长参数还存在一定的优化空间. 同时, 衬底和外延薄膜之间的晶格失配度减小也暗示 GaAs 外延薄膜的表面粗糙度降低. 图 4 是 Ge03 和 Ge08 的三维 AFM 图像, 可以看到当低温 GaAs 成核层的生长条件从 590°C、1 ML/s (Ge03) 降低为 525°C、0.1 ML/s (Ge08) 后, GaAs 缓冲层的表面粗糙度从 1.59 nm 降低到 0.699 nm, 在已报道的最好结果 0.6 ~ 0.8 nm 的范围内^[6], 这为进一步外延高品质 III/V 族半导体器件奠定了良好的基础.

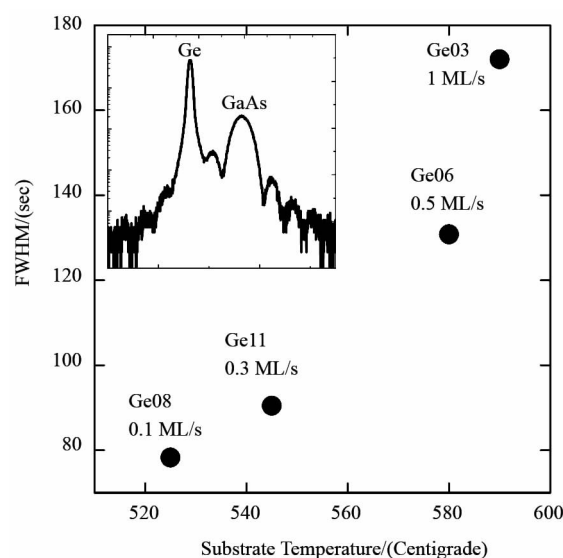


图 3 不同生长条件下 Ge 基 GaAs 缓冲层的 XRD 摇摆曲线半高宽 (FWHM), 插图为 Ge 基 GaAs 缓冲层的 XRD 曲线
Fig. 3 FWHM values of XRD rocking curves at different growth conditions for GaAs buffer layers on Ge(100). The inset is the XRD rocking curve of GaAs on Ge(100)

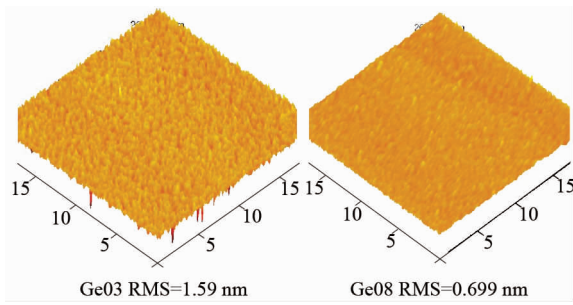


图4 Ge03 和 Ge08 的三维 AFM 图像,扫描面积为 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$

Fig. 4 Three-dimensional AFM topographical images of sample Ge03 and Ge08. The scan sizes were $20 \times 20 \mu\text{m}^2$

3 结论

通过全固态 MBE 技术在非极性 Ge 衬底上成功外延了极性 GaAs 薄膜. 研究发现,外延前对 Ge 衬底进行高温预处理和通 As_2 有利于 Ge 表面形成规则的台阶结构,可以有效抑制 APDs 的产生. 采用两步生长法外延 GaAs 薄膜,先生长低温 GaAs 成核层,研究发现提高生长温度或者降低生长速率将使外延层呈现层状生长模式. 接着生长 GaAs 缓冲层,实验发现成核层的生长条件为 525°C 、 0.1 ML/s 时,缓冲层的 XRD 摇摆曲线 FWHM 值为 78.3 arcsec ,表面粗糙度为 0.699 nm ,这为制备高品质的 Ge 基 III/V 族半导体器件奠定了良好的基础.

References

[1] King R R, LAaw D C, Edmondson K M, *et al.* 40% effi-

cient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**:183516.

- [2] Chia C K, Dalapati G K, Chai Y, *et al.* Role of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ buffer layer in heterogeneous integration of GaAs/Ge[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(6):066106.
- [3] Chia C K, Dong J R, Chi D Z, *et al.* Effects of AlAs interfacial layer on material and optical properties of GaAs/Ge(100) epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**:141905.
- [4] He W, Lu S L, Dong J R, *et al.* Structural and optical properties of GaInP grown on germanium by metal-organic chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**:121909.
- [5] He W, Lu S L, Dong J R, *et al.* Effect of high-temperature pregrowth treatment on the surface morphology of GaInP epilayers on Ge grown by metal-organic vapor-phase epitaxy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, **51**:015501.
- [6] Choi D, Kim E, McIntyre P C, *et al.* Molecular-beam epitaxial growth of III-V semiconductors on Ge/Si for metal-oxide-semiconductor device fabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**:203502.
- [7] Knuutila L, Lankinen A, Likonen J, *et al.* Low Temperature growth GaAs on Ge[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, **44**(1):7777.
- [8] Gallana B, Rey-stolle I, Algora C, *et al.* A GaAs metalorganic vapor phase epitaxy growth process to reduce Ge out-diffusion from the Ge substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**:152102.
- [9] Yamaguchi E, Takayasu I, Minato T, *et al.* Growth of ZnSe on Ge(100) substrates by molecular-beam epitaxy[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, **62**:885.
- [10] McMahon W E, Olson J M. Atomic-resolution STM study of a structural phase transition of steps on vicinal As/Ge(100)[J]. *Physical Review B*, 1999, **60**:15999.
- [11] Modak P, Hudait M K, Hardikar S, *et al.* OMVPE growth of undoped and Si-doped GaAs epitaxial layers on Ge[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **193**:501 - 509.