

分子束外延 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ 及界面失配研究

阎春辉 郑海群 范缙文 孔梅影 曾一平 黄运衡 朱世荣 孙殿照

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文以开发长波长半导体光电子材料为目的,对 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ 这一大失配异质结材料开展了较为深入的研究,利用国产 MBEIII 型设备外延生长了全组分的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料,化学热力学数据分析表明, Sb 结合到 GaAsSb 中的速率比 As 高得多,实验表明,合金组分可由 Sb/Ga 束流比控制,也发现 Sb 束流的支配作用随温度升高而降低. 利用 TEM 和 RBS 技术研究了异质结界面及外延层的晶体质量,实验表明采用组分阶变的过渡层有效地抑制了界面位错向体层的延伸,可以获得较高晶体质量的外延层.

EEACC: 2520D, 0520, 0590

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($1 \geq x \geq 0$) 做为重要的长波长光电子材料已受到广泛重视^[1,2],它可望在 1—1.7 μm 波段得到开发利用. 由于 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 与 GaAs 间存在较大的晶格失配 (GaSb 与 GaAs 间的失配约为 8%),这就给生长高质量的异质结材料带来了很大困难;另外,从相图上可知, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 在 $0.39 < x < 0.62$ 的组分范围内存在一个混溶隙^[3],不能用准平衡生长技术(如 LPE)来获得此组分范围内的三元合金,而 MBE 则不受此限制. 但 MBE 生长 GaAsSb 会因两种 V 族元素 (As, Sb) 的同时引入而引起组分控制困难.

GaSb 或 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的外延生长以半绝缘 (100) GaAs 为衬底,经通常的清洁处理后,装入 MBE 系统的生长室,外延前在砷气氛中高温 (580 $^{\circ}\text{C}$) 除去衬底的自生氧化层, GaSb , $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的外延生长温度为 450—550 $^{\circ}\text{C}$,按设定要求调整 Ga, As, Sb 束流强度,以得到合适的 x 值和生长速率,生长速率一般为 1.0—1.5 $\mu\text{m}/\text{h}$,外延层表面平整,光亮如镜.

为消除因机械加工(切、磨、抛)损伤给衬底带来的表面不平整因素,在生长 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 之前,通常要外延 2000 Å 以上的 GaAs 过渡层.用 RHEED 可以看到,由粗糙表面变成光滑表面的过程;在开启 Sb 束源炉后,可见到衍射条纹马上变暗,并且随之再构线消失,衍射图形变成点状,在此之后的一段时间里为三维成核生长阶段,在外延层厚度超过几百埃乃至上千埃以后,表面逐渐变平, RHEED 渐渐显出清晰的再构条纹,以后 RHEED 图形不再变化,直到生长结束. 实验中观察到,晶格失配超过 2×10^{-2} 的生

长基本上都具有和上述相似的过程,而失配度较小,则不会有三维成核过程。

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的生长速率和 x 值直接受 $\text{Ga}, \text{As}, \text{Sb}$ 束流强度的影响,同时也与衬底温度密切相关,在通常生长温度范围内, Ga 基本上不存在脱附,其粘附系数为 1^[4],而 V 族元素的吸附系数几乎为零,除非表面有 Ga 存在,生长速率仅决定于 Ga 束流强度和衬底温度。

合金的组成在 Ga 束流一定的条件,与 As, Sb 束流都有一定关系,但主要取决于 Sb 束流。实验中发现,在 Sb 足够的条件下,固定 Sb 炉温度,改变 As 炉温度, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 中的 x 几乎无变化,这是 Sb 与 As 吸附竞争的结果,也就是说 Sb 与 Ga 的结合系数比 As 与 Ga 的要高,结合系数的差异取决于 Sb_4, As_4 的化学热力学性质^[5],它们的升华能分别为: Sb_4 —49.4kcal/mole, As_4 —36.6kcal/mole, 升华能越高,表示越不易被升华,也就导致了它在热衬底上较长的表面寿命;而原子化能 Sb 为 203.6kcal/mole, As 为 252kcal/mole, 表明 Sb 较 As 更易由四原子分子变成单原子,即更易与表面 Ga 原子反应;而原子离化能 GaAs —146kcal/mole, GaSb —138kcal/mole, 尽管 GaAs 稍大,表明 GaAs 稳定,但与前两项比,它引起的差异较小,甚至可忽略,而且从形成化合物的动力学过程看,前两者是起支配作用的控制步骤, $\text{Ga}, \text{As}, \text{Sb}$ 在热衬底上形成

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的过程中, GaSb 较 GaAs 更易形成, Sb 在参加表面反应的过程中可认为是较 As 优先的,因而在一定条件下, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的 x 值主要受 Sb 束流强度支配。从以上的分析和实验观测得出以下结论: (1) Sb 结合到 GaAsSb 中的速率比 As 高; (2) Sb 的支配作用随衬底温度的升高而下降,这是因为升高衬底温度会使 Sb_4 分子表面寿命下降,而同时 As_4 的离化增强; (3) 在较低的生长温度 (450℃ 左右), 合金组分的控制可由调节 Sb/Ga 束流比来实现,只要保证有足够的 As_4 束流强度;而在较高的温度外延,调节 Sb/Ga 或 As/Ga 比值都可

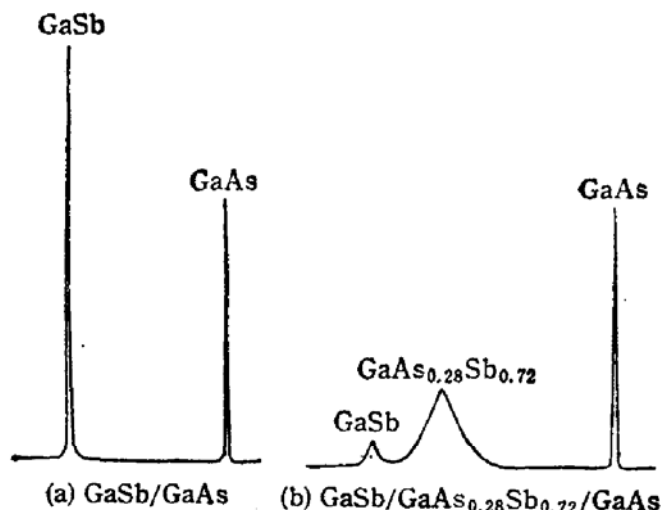


图 1 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ X 射线双晶衍射谱

要保证有足够的 As_4 束流强度;而在较高的温度外延,调节 Sb/Ga 或 As/Ga 比值都可

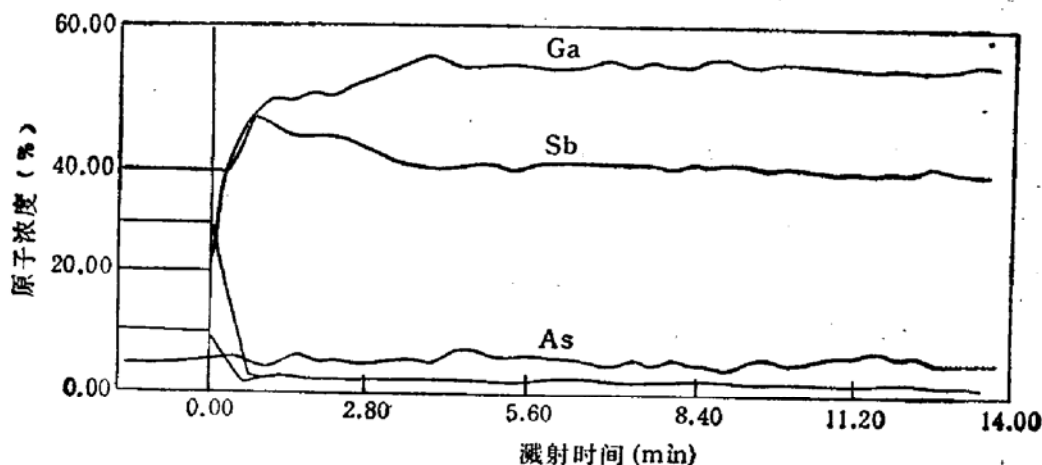


图 2 $\text{GaAs}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}/\text{GaAs}$ 外延层的俄歇电子能谱分析

达到控制组分的目的。

GaAs_{1-x}Sb_x、GaSb 外延层的 X 射线双晶衍射结果如图 1 所示, 由 Bragg 方程和 Vegard 定律可算出样品的组分 x 值及失配度, 各样品的测算结果示于表 1, 其中晶格常数 $\alpha_{\text{GaAs}} = 5.65 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{GaSb}} = 6.09 \text{ \AA}$ 。

表 1

样品号	BG157	BG167	BI093	BI094	BI099
x 值	0.2	0.9	1.0	0.44	0.72
失配度	1.57×10^{-2}	7.05×10^{-2}	7.83×10^{-2}	3.45×10^{-2}	5.64×10^{-2}

俄歇电子能谱分析了表面及近表面层的组分, 如图 2 所示, 分析深度约为 $1000 \text{ \AA}$, 外延层厚 $1.5 \mu\text{m}$, 结果表明在此范围内组分沿深度分布均匀。

低温 (10K) 光荧光测量结果如图 3, GaAs_{0.1}Sb_{0.9} 外延层的发光峰在 0.9226 eV , 半高宽为 25.7 meV 。

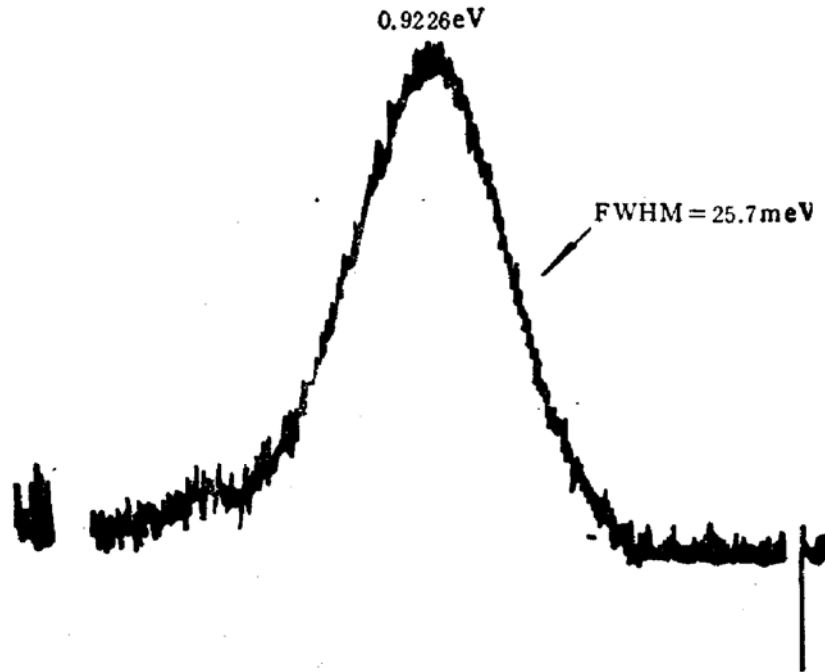


图 3 GaAs_{0.1}Sb_{0.9}/GaAs 的光致发光谱 (10K)

透射电镜显微观测发现, 在 GaAs 衬底上直接生长失配较大的 GaAs_{1-x}Sb_x, 其异质结界面会有大量位错产生, 而且在外延生长过程中, 位错有增殖和向生长表面延伸的倾向, 如图 4(a) 所示 (见图版 I)。图 4(b) 为界面的高分辨电子显微像 (见图版 I)。从界面位错阵列可以判断位错核心之间距离为 14 个原子列, 由此计算出的晶格失配度 f 约为 7.1%, 这和理论预计值十分接近。

界面失配位错的大部分可鉴定为柏格斯矢量 $\mathbf{b} = 1/2\langle 110 \rangle$ 型的 60° 位错。但仍可发现相当比例的刃型位错, 其柏格斯矢量 $\mathbf{b}$ 位于生长平面内并和位错线垂直。这可能是由于刃型位错能更有效地释放界面应力, 在界面失配度较大时, 这类位错较易出现。

为了降低界面的位错密度, 进而降低外延层的位错密度, 提高晶体质量。我们采用组分阶变的方法生长了 x 值不同的过渡层, 由于晶格常数渐变, 预期能极大地减少位错出现

的可能性;适当降低界面应力,则可以使位错局域在界面层附近,而不向体层延伸。图 4(c) 为阶变组分的外延层横断面透射电子显微像(见图版 I)。即在 GaAs 缓冲层上首先生长了一层 $x = 0.2$ 的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (I 层),再生长 $x = 0.25$ 的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 层 (II 层),厚度各为 $1\mu\text{m}$ 左右。该图显示两个异质结界面。在第一个界面处存在一个失配位错区域,位错只限制在一个平行于生长平面的范围内,并没有向生长方向延伸。第二个界面的位错密度明显下降,存在的区域更窄。几点明显的结论是:(1) Δx 越小,界面失配位错区越窄,对于 $\Delta x = 0.05$ 的 I 与 II 界面,过渡区厚度约为 $0.1\mu\text{m}$,对于 I 与衬底的界面, $\Delta x = 0.2$,过渡区约为 $0.25\mu\text{m}$ 。(2)对于一定 Δx 而产生的界面过渡区,需足够厚的外延层才能把应力释放掉,因此,对于有一定失配的异质结,外延层的厚度必须足够厚

才能使其晶体质量有保证。如果失配较大而外延层不够厚如图 4(a),则仍有大量贯穿位错存在于其中。(3)组分阶变有效地调节了界面的应力,合适的组分变化能在较小的厚度过渡区里阻止位错向体层的延伸,从而改善了外延层的晶体质量。

RBS 背散射结果如图 5,从随机与沟道谱的明显差异看出外延层的晶体质量是良好的。且第二层比第一层更好,同时也可看到第二个界面比第一个界面的缺陷要少。

结论 利用分子束外延技术可以外延生长全组分的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料,不受 miscibility gap 的限制,对于失配度大于 2%

的体系通常存在三维成核过程。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的生长速率取决于 Ga 束流强度,而 Sb/Ga 束流比对组分 x 起控制作用,但随衬底温度升高这种控制作用减弱,而对 As 的束流依赖增强;TEM 清楚地看到了大失配体系外延的界面情况,并精确地测出了 $\text{GaAs}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}/\text{GaAs}$ 的失配度;组分阶变有效地抑制了界面位错向体层的延伸,对于改善大失配异质外延层的晶体质量是简便而有效的方法。

参 考 文 献

- [1] T. M. Kerr, T. D. Mclean, D. I. Westwood, J. D. Medland, C. E. C. Wood and I. J. Murgatroyd, J. Vac. Sci. Technol., 1986, B4(2):532.
- [2] H. Cheng, T. Koyanagi and A. G. Milnes, J. Vac. Sci. Technol., 1986, B4(2):528.
- [3] TaKao WAHO, Shigeo OGAWA and Susumu MARUYAMA Japan. J. Appl. Phys., 1977, 16(10): 1875.
- [4] [美]张立纲, [德]克劳斯·普洛格, 分子束外延与异质结构, 上海: 复旦大学出版社, 1988, 56.
- [5] M. Yano, M. Ashida, A. Kawaguchi, Y. Iwai and M. Inoue, J. Vac. Sci. Technol., 1983, B7(2):199.

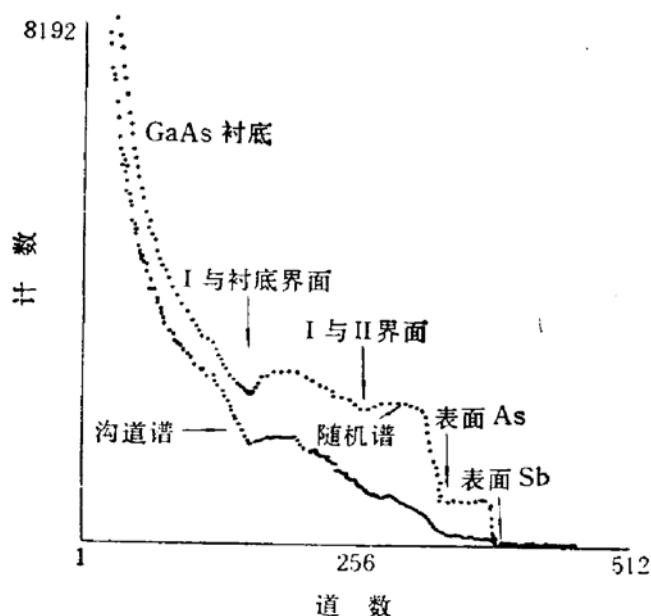


图 5 $\text{GaAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}/\text{GaAs}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}/\text{GaAs}$ 组分阶变结构的 RBS 谱

MBE Growth and Interface Misfit Investigation of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ on GaAs Substrates

Yan Chunhui, Zheng Haiqun, Fan Tiwen, Kong Meiying, Zeng Yiping,

Huang Yunheng, Zhu Shirong and Sun Dianzhao

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Abstract For the target of developing long wave length optoelectronic material, some investigation on $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ —a very large lattice-mismatch heterostructure have been proceeded. A series of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in different x value has been successfully grown by using homemade type-III MBE system. According to the chemical thermodynamic data of GaAs and GaSb, the combination rate of Sb in GaAsSb is much higher than As. Through a large amount of experiments, we discovered that the x value can be controlled by flux ratio of Sb/Ga, and the dominance of Sb flux will be decreased when the growth temperature increased. The epilayer and interface have been checked by TEM and RBS technology. The results suggest that the composition step-changed buffer layer confines the misfit dislocations in the interface effectively, and even high quality epilayers can be obtained.

EEACC: 2520D, 0520, 0590