

两种液相外延模式生长 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜的性能

谢浩^{1,2}, 胡淑红¹, 王洋^{1,2}, 黄田田^{1,2}, 潘晓航¹, 孙艳¹, 戴宁¹

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中国科学院大学, 北京 100049

摘要 分别采用液相外延瞬态法的两种不同模式——步冷法和超冷法生长了 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜。采用 X 射线衍射谱、扫描电镜、拉曼光谱仪研究了 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜的晶体结构、截面形貌和发光性能等。研究表明:与超冷法相比,步冷法生长外延薄膜的速率更加缓慢,但薄膜晶体结构的质量更高、界面更平滑;两种不同液相外延模式生长的 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜的光致发光性能差别不大。

关键词 薄膜; 液相外延; 步冷法; 超冷法; GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜

中图分类号 O782 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.111602

Properties of GaAs_{0.9}Sb_{0.1} Epilayer Grown by Two Growth Models of Liquid Phase Epitaxy Technique

Xie Hao^{1,2}, Hu Shuhong¹, Wang Yang^{1,2}, Huang Tiantian^{1,2},

Pan Xiaohang¹, Sun Yan¹, Dai Ning¹

¹State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer is grown by two growth models of liquid phase epitaxy technique, and the two models are step-cooling and super-cooling, respectively. The crystal structure, cross-sectional image, and luminescence property of GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer are studied with utilization of X-ray diffractometer, scanning electron microscope, and Raman spectrometer. The results show that the growth rate of GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer grown with step-cooling is slower than that with super-cooling, and GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer grown by step-cooling exhibits higher-quality crystalline structure and smoother interface. However, the GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer grown by the two growth models display substantially similar photoluminescence property.

Key words thin film; liquid phase epitaxy; step-cooling; super-cooling; GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer

OCIS codes 160.2100; 160.4760; 160.6000; 310.6860

1 引言

液相外延技术是一种准平衡态的材料生长技术,这种技术是以待生长半导体材料中的某一种元素作为溶剂,以待生长材料的原料作为溶质,按照相图配制出饱和溶液的熔源,待熔源温度降到合适的温度后与衬底接触,使待生长材料以单晶形式析出。采用该技术生长的晶体具有优异的完整性,除了衬底缺陷的延伸外,其本身几乎未引入任何新缺陷。与分子束外延和金属有机化学气相沉积外延技术相比,液相外延技术具有成本低、生长速率快和掺杂灵活等优点^[1],非常适合 III-V 族半导体单晶材料的生长。

收稿日期: 2017-05-16; **收到修改稿日期:** 2017-06-21

作者简介: 谢浩(1993—),男,博士研究生,主要从事 III-V 族光电材料生长与器件制备方面的研究。

E-mail: xhrooaul@163.com

导师简介: 胡淑红(1973—),女,博士,研究员,主要从事 III-V 族光电材料与器件结构可控生长方面的研究。

E-mail: hush@mail.sitp.ac.cn(通信联系人)

GaAs 是 III-V 族材料,通过掺杂 Sb 元素能够实现对 GaAs 禁带宽度的调控,使其波段红移。近年来, GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x 通过禁带宽度的高低搭配形成了典型的量子阱结构,在红外激光器、量子阱探测器等方面具有广泛的应用^[2-3]。另外,InAs 量子点、GaSb 量子点结构也需要用到 GaAsSb 薄膜,当其作为盖帽层材料来钝化量子点结构时,能够有效防止溶解效应的发生^[4-5]。

本研究采用液相外延技术的两种生长模式——步冷法和超冷法,在 GaAs 衬底上生长了 GaAsSb 薄膜;通过 X 射线衍射仪、扫描电镜、拉曼光谱仪等研究了 GaAsSb 薄膜的晶体结构和光学发光等性能,分析了这两种生长模式对 GaAsSb 薄膜性能的影响。

假设固溶体的平衡饱和温度为 600 °C,而晶体的生长温度低于该平衡饱和温度(若低 5 °C,则过冷度即为 5 °C),将熔源降温至某一温度(如 595 °C)使之与衬底接触,晶体开始生长,保持此生长温度不变,以此恒定的过冷度为晶体生长提供驱动力,此方法即为步冷法。假设固溶体的平衡饱和温度为 600 °C,晶体的生长温度低于该平衡饱和温度,将熔源降温至某一温度(如 595 °C)使之与衬底接触,晶体开始生长,然后使熔源以很小的降温速率(如 0.1~0.3 °C·min⁻¹)降温,形成较大的过饱和度,以提供晶体生长的驱动力,直至生长结束,将熔源推离衬底,此方法即为超冷法。

2 实验方法

在高纯氢气环境下,采用传统的水平液相外延系统生长 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜。衬底为 GaAs(100)单晶片。熔源材料分别为纯镓(纯度为 99.99999%)、非掺杂的 GaAs 单晶片和纯锑(纯度为 99.9999%)。在外延生长前,按一定比例称取原料,将熔源材料放入石墨舟相应的液槽中,在 650 °C 下熔融 3~5 h,制备出 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 熔源备用。高温熔融可以使熔源材料混合均匀,并能减少挥发性杂质。然后依次采用无水酒精、丙酮、无水酒精、去离子水对 GaAs 衬底进行超声清洗,清洗时间为 4 min,以去除衬底表面的有机污渍。然后用氮气枪吹扫衬底,待衬底充分干燥后将其放入由 H₂O₂ 和 H₂PO₄ 按体积比为 1:3 配制的腐蚀液中,目的是去除其表面的氧化层,最后用去离子水冲洗,吹干后备用。

分别采用步冷法和超冷法(如图 1 所示)生长 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜。选择 595 °C 的饱和熔源,生长温度为 580 °C(此时熔源与衬底接触)。步冷法在 580 °C 恒温生长 120 s;超冷法在 580 °C 开始生长,随后以 0.3 °C·min⁻¹ 的速率降温生长 120 s。

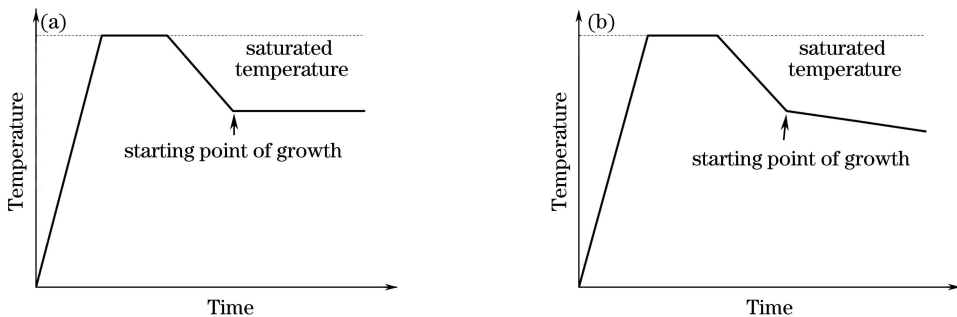


图 1 (a)步冷法和(b)超冷法生长 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜的工艺示意图

Fig. 1 Schematics of GaAs_{0.9}Sb_{0.1} epilayer grown by (a) step-cooling and (b) super-cooling

3 实验结果

3.1 高分辨 X 射线衍射谱

采用 D8 DISCOVER 2000 X 射线衍射仪(XRD)对 GaAs_{1-x}Sb_x/GaAs 样品的结构特性和晶体质量进行表征和分析。通过锗单色仪后仅剩余 Cu K_{α1}(λ=0.15406 nm)线。图 2 为步冷法和超冷法生长的样品在(400)取向的 XRD 谱。由图 2 可以看出:除了 GaAs 衬底的特征峰外,只存在一个峰,说明生长的外延薄膜为单晶;两种外延薄膜的衍射峰与衬底衍射峰分离明显。由于外延薄膜中掺入了 Sb 元素,GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 外延薄膜的衍射峰相对于 GaAs 衬底的衍射峰向小角度方向移动。

首先利用布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ (晶面间距 $d = a / \sqrt{(m^2 + n^2 + l^2)}$, a 为晶格常数, m, n, l 为密勒指数, θ 为布拉格衍射角, λ 为入射 X 射线的波长) 计算得到 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 外延薄膜 (晶格常数为 0.5696 nm) 与 GaAs 衬底 (晶格常数为 0.5653 nm) 之间的晶格失配为 0.72% ; 因外延薄膜较厚, 故可假设薄膜的内应力已经得到释放, 然后利用维格定理 $a_0 = xa_{\text{GaSb}} + (1-x)a_{\text{GaAs}}$ (a_0 , a_{GaSb} 和 a_{GaAs} 分别为闪锌矿结构的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 、 GaSb 和 GaAs 的晶格常数, x 为外延薄膜中 Sb 元素的质量分数), 并结合 GaSb 的晶格常数 0.6095 nm , 就可计算出步冷法和超冷法生长的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 薄膜中 Sb 元素的质量分数均约为 0.1 。

采用 X 射线摇摆曲线对 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的晶体质量进行表征, 由文献[6]可知摇摆曲线的半峰全宽 (FWHM) 越窄, 单晶的晶格质量越好。如图 3 所示, 步冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的半峰全宽为 97 arcsec , 超冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的半峰全宽为 121 arcsec 。可以看出, 与超冷法相比, 步冷法生长的薄膜的半峰全宽更小, 说明步冷法生长的薄膜具有更高的晶格质量。

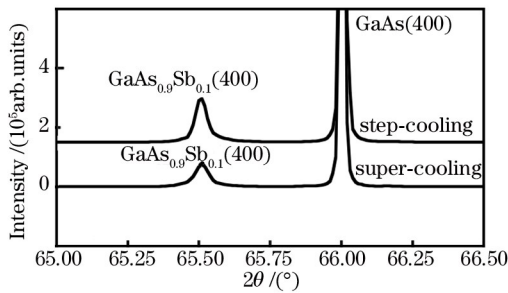


图 2 步冷法和超冷法生长 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ epilayer grown by step-cooling and super-cooling

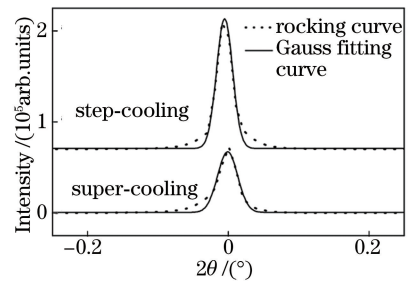


图 3 步冷法和超冷法生长 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的摇摆曲线及高斯拟合曲线

Fig. 3 Rocking curves and their Gauss fitting curves of $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ epilayers grown by step-cooling and super-cooling

3.2 扫描电镜形貌

通过 Sirion200D1615 扫描电镜 (SEM) 测试外延薄膜的厚度。在测试之前, 将样品沿 (100) 方向解理, 露出新鲜的截面; 然后将样品放入 2 种腐蚀液 (腐蚀液 A: $0.04 \text{ L H}_2\text{O} + 0.3 \text{ g AgNO}_3 + 0.040 \text{ L HF}$, 腐蚀液 B: $40 \text{ g CrO}_3 + 0.04 \text{ L H}_2\text{O}$) 中腐蚀 $1 \sim 2 \text{ s}$ ^[7], 之后快速用大量去离子水冲洗干净, 再用氮气吹干后立刻放入扫描电镜的样品腔中, 抽真空后进行测试。由于外延薄膜与衬底交界处的位错、缺陷较多, 所以腐蚀速率较快, 在电镜下会看到明显的交界线。

由图 4 可以看出: 步冷法和超冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜与衬底之间的界面很清晰, 没有出现界面回熔的现象, 而且 GaAsSb 外延层的均匀性和一致性很好, 未出现孔洞等缺陷; 步冷法生长的薄膜界面更平滑; 步冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的厚度为 257 nm , 超冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的厚度为 307 nm 。

根据文献[8]可知步冷法生长薄膜的厚度 d 与时间 t 之间的关系为

$$d = K \Delta T t^{1/2}, \quad (1)$$

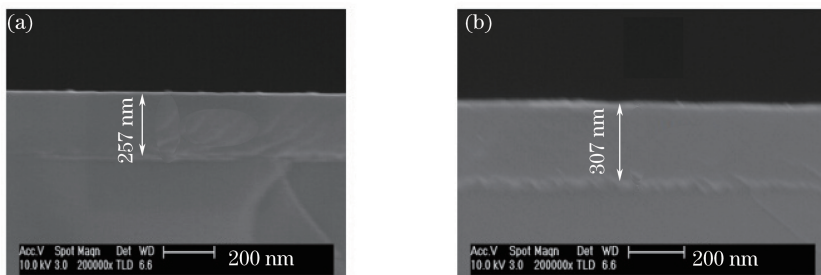


图 4 (a) 步冷法和 (b) 超冷法生长 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的 SEM 截面图

Fig. 4 SEM images of cross section of $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ epilayer grown by (a) step-cooling and (b) super-cooling

超冷法生长薄膜的厚度与时间之间的关系为

$$d = K \left(\Delta T t^{1/2} + \frac{2}{3} r t^{3/2} \right), \quad (2)$$

式中 K 为常数(与材料本身的性质有关), r 为降温速率, ΔT 为过冷度。由(1)式和(2)式可以看出,当时间和过冷度均相同时,超冷法生长的薄膜更厚,这与扫描电镜的测试结果一致。

3.3 光致发光谱

光致发光谱是物质吸收光子后又辐射出光子这一过程的表现,该过程不与材料接触,不会损坏材料,能够检测到材料的禁带宽度、杂质浓度水平和晶格质量等特性。从光谱中的峰位、峰高和峰宽这三个参量可以提取到材料的特征。在室温下,采用 LabRAM HR800 拉曼光谱仪测试衬底及薄膜的光致发光谱,采用波长为 532 nm、功率为 6 mW 的激光进行激发。

GaAs 衬底以及步冷法和超冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 的室温光致发光谱及其洛伦兹拟合图如图 5 所示。由图 5 可见, GaAs 与 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 的发光峰重叠在一起,可进行分峰拟合将它们分开。本实验测得 GaAs 衬底的室温禁带宽度为 1.421 eV,与文献[9]测得的结果(1.425 eV)基本一致。分峰拟合后,步冷法和超冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 外延薄膜的发光峰分别为 1.392 eV 和 1.393 eV,发光峰位基本一致,表明这两种薄膜的禁带宽度一样(与 XRD 结果基本一致),且相对于 GaAs 衬底均出现了禁带宽度红移。此外,这两种薄膜的光致发光谱峰的半峰全宽 $w_{1/2}$ 基本一样,表明它们组分的均匀性相差不多。与超冷法相比,步冷法生长的 GaAsSb 薄膜的光致发光谱的峰高略高,说明步冷法生长的 GaAsSb 薄膜的晶格质量更好,缺陷更少^[10],这支持了 XRD 的结果。

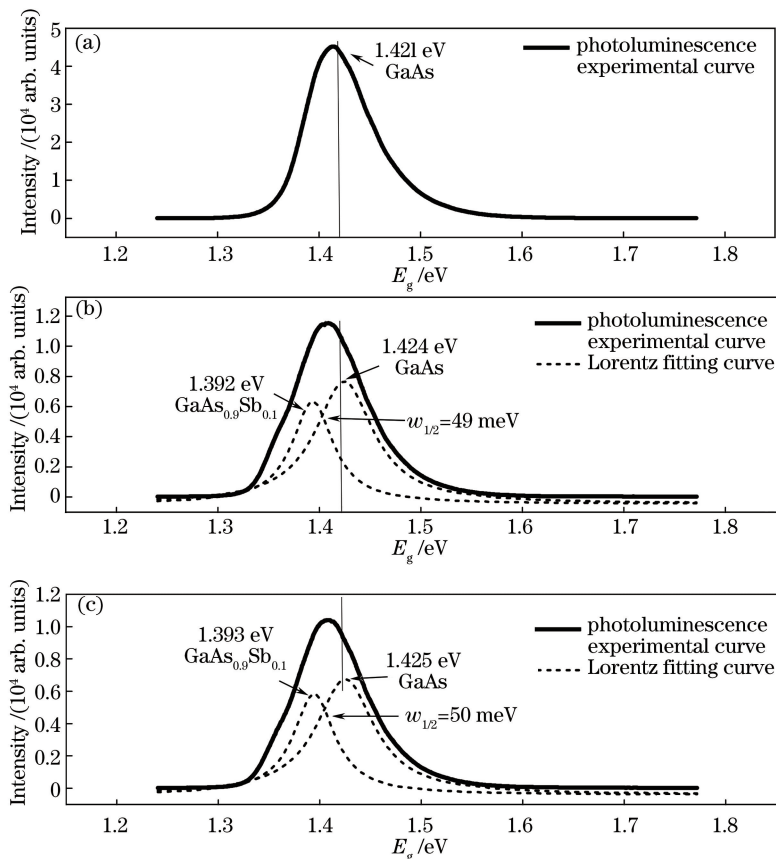


图 5 衬底和 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ 薄膜的光致发光谱及洛伦兹拟合曲线。(a) GaAs 衬底;

(b) 步冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$; (c) 超冷法生长的 $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$

Fig. 5 Photoluminescence spectra and their Lorentz fitting curves of substrate and $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ epilayer.

(a) GaAs substrate; (b) $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ grown by step-cooling; (c) $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ grown by super-cooling

4 结 论

分别采用液相外延技术的两种工艺模式(步冷法和超冷法)生长了 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜。通过 X 射线衍射仪、扫描电镜、拉曼光谱仪研究了薄膜的晶体结构、截面形貌以及光学发光等性能。结果表明:两种方法均成功地生长了单晶 GaAs_{0.9}Sb_{0.1} 薄膜;与超冷法相比,步冷法生长薄膜的速率较低,但薄膜的晶格质量更好,界面更平滑;两种薄膜的室温禁带宽度基本一致,光致发光性能差别不大。

参 考 文 献

- [1] 杨树人, 丁墨元. 外延生长技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992.
- [2] Hild K, Sweeney S J, Wright S, *et al.* Carrier recombination in 1.3 μm GaAsSb/GaAs quantum well lasers[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(17): 173509.
- [3] Oka T, Mishima T, Kudo M. Low turn-on voltage GaAs heterojunction bipolar transistors with a pseudomorphic GaAsSb base[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(4): 483-485.
- [4] He J, Bao F, Zhang J P. Capping effect of GaAsSb and InGaAsSb on the structural and optical properties of type II GaSb/GaAs quantum dots[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(17): 171914.
- [5] Hospodková A, Pangrác J, Vyskočil J, *et al.* Growth of InAs/GaAs quantum dots covered by GaAsSb in multiple structures studied by reflectance anisotropy spectroscopy[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 414: 156-160.
- [6] Gao Y Z, Gong X Y, Fang W Z, *et al.* Growth and characteristics of InAsSb epilayers with a cutoff wavelength of 4.8 μm prepared by one-step liquid phase epitaxy[J]. Rare Metals, 2009, 28(4): 313-316.
- [7] Olsen G H, Etnenberg M. Universal stain/stchant for interfaces in III-V compounds[J]. Journal of Applied Physics, 1974, 45(11): 5112-5114.
- [8] Mao Yuguo. Liquid phase epitaxial growth of GaAs and InP[J]. Solid-State Electronics Research and Progress, 1981, 1(1): 56-71.
毛裕国. 砷化镓、磷化铟化合物的液相外延生长[J]. 固体电子学研究进展, 1981, 1(1): 56-71.
- [9] Teissier R, Sicault D, Harmand J C, *et al.* Temperature-dependent valence band offset and band-gap energies of pseudomorphic GaAsSb on GaAs[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(10): 5473-5477.
- [10] Liao Y F, Xie Q, Xiao Q Q, *et al.* Photoluminescence of Mg₂Si films fabricated by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2017, 403: 302-307.