

Ga 束流低温辅助清理 GaAs 衬底表面氧化物的研究

李占国¹ 刘国军^{1*} 尤明慧¹ 李林¹ 李辉¹ 冯明² 李梅¹ 高欣¹ 李联合¹

(¹ 长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)
(² 吉林大学公共计算机教学与研究中心, 吉林 长春 130000)

摘要 采用低流量 III 族 Ga 束流在分子束外延中低温辅助清理 GaAs 衬底表面氧化物。采用高能电子衍射监控衬底表面氧化物清理过程并得出氧化物清理速率及氧化层对高能电子的吸收系数。根据清理速率对衬底温度依赖的 Arrhenius 关系, 估算了 Ga 辅助清理过程中发生化学反应所需要的活化能。Ga 束流辅助清理衬底表面氧化物技术在外延生长中具有实际可应用性。用这项技术清理外延 GaAs 衬底, 仅通过生长十几纳米厚的 GaAs 缓冲层, 就能够重复地获得高质量低密度 InAs 量子点。另外, 采用这项技术良好地保持了外延衬底的原有表面特性, 相信它在需要保持良好界面特性的器件结构外延再生长中也将具有特别的潜在应用价值。

关键词 光电子学; Ga 辅助清理; 高能电子衍射; InAs 量子点

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.1016003

Investigation of Ga-Assisted Desorption of Native Surface Oxide on GaAs Substrate

Li Zhanguo¹ Liu Guojun¹ You Minghui¹ Li Lin¹ Li Hui¹
Feng Ming² Li Mei¹ Gao Xin¹ Li Lianhe¹

¹ National Key Laboratory on High Power Semiconductor Lasers,
Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

² Public Center for Computer Teaching and Research, Jilin University, Changchun, Jilin 130000, China

Abstract Ga-assisted desorption of native surface oxide on GaAs substrate is investigated at low substrate temperature. The progress is monitored by reflection high energy electron diffraction (RHEED), and time dependence of RHEED intensity curves is recorded by a CCD camera. By fitting the curves, the oxide desorption rates are deduced, which depend strongly on the substrate temperature and can be fitted well by Arrhenius relationship. Furthermore, the absorption coefficients of the oxide layer to the high energy electron are estimated. The feasibility of using Ga-assisted desorption for overgrowth is confirmed by growth of high quality low-density InAs quantum dot samples. The result suggests that Ga-assisted desorption is extremely promising for the overgrowth, where a smooth interface is needed to be well preserved.

Key words optoelectronics; Ga-assisted cleanup; high energy electron diffraction; InAs quantum dots

OCIS codes 160.2100; 140.3390; 220.4241; 230.0250; 250.5230

1 引 言

为了保持图形特性, 外延再生长高质量材料要求能够在紧邻图形界面的区域获得。在过去的 20 多年里, 采用分子束外延或金属有机物气相外延技术在图形衬底上外延再生长新奇、低维纳米结构和器件吸引了科研人员的广泛兴趣^[1~4]。

对于外延再生长结构, 将样品暴露在空气中进行外部化学处理, 如光刻、腐蚀等是必需的步骤。然而, 任何暴露在空气中的外延衬底由于氧化作用在其表面都会形成一层薄的氧化层。为了获得高质量的外延材料, 这层氧化层在外延再生长以前必须被彻底清理掉。常规方法清理 GaAs 表面氧化物是通

收稿日期: 2011-04-01; 收到修改稿日期: 2011-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(61006039, 60979056)资助课题。

作者简介: 李占国(1980—), 男, 博士, 主要从事光电子材料及器件等方面的研究。E-mail: lzhg000@yahoo.com.cn

* 通信联系人。E-mail: lzhg000@126.com

过在过量砷束流保护下采用高温(大于 585 ℃)加热的方法进行^[5]。然而,这一方法要消耗薄层 GaAs 衬底,使得清理后的 GaAs 衬底表面留下很多深度达几十纳米的微型坑,衬底表面变得非常粗糙。平整这样粗糙的表面通常需要生长厚度高达几百纳米的 GaAs 缓冲层才能实现^[6,7]。这一缺点极大地阻碍了传统热清理方法在外延再生长过程中的应用。为了获得光滑的衬底表面,氢辅助清理 GaAs 表面氧化物在外延再生长技术中被广泛采用^[8~11]。采用这种方法存在辅助设备昂贵,氢剂量不易控制,产生费米能级表面定扎效应和沾污等几个明显的缺点。为了克服上述这些缺点,发展一种操作简便、设备价格低廉的氧化物清理方法将是非常吸引人的。低流量 Ga 束流辐照 GaAs 衬底就是一种值得探索的有益方法,这种方法可以在低温下(420 ℃)有效地清理衬底表面氧化物并形成平坦无坑的衬底表面^[12~18]。不同于传统的热清理方法,这一清理过程在无砷保护的条件下进行,反应仅消耗外部提供的 Ga 原子和衬底表面氧化物,而不消耗 GaAs 衬底,从而使得衬底表面特性得以完好保存。最近,英国剑桥大学的研究人员已经把这种表面氧化物清理技术应用于在图形衬底上生长位置可控 InAs 量子点并获得了较好的量子点光学质量。特别值得指出的是,采用这种方法在图形衬底上制备的量子点单光子发射器件已经被成功演示^[15~17]。然而,有关研究低流量 Ga 束流辅助清理衬底表面氧化物的工作仅有少量报道,而且大多数研究集中在处理后的衬底表面形貌表征上^[12~17]。为了全面开发这项技术并将其广泛应用于实际工作中,进一步研究和理解表面氧化物清理过程将具有一定的指导意义。

本文采用高能电子衍射(RHEED)研究 Ga 束流辅助清理 GaAs 衬底表面氧化物的过程并得到表面氧化物清理速率,进而估算了 Ga 束流辅助清理过程中发生化学反应所需要的活化能。使用这项技术,在很薄的 GaAs 缓冲层上生长获得了高质量、低密度 InAs 量子点。

2 实验部分

衬底表面氧化物清理实验在传统的 VG 分子束外延系统中进行。衬底全部使用 AXT 公司的 5.08 cm(2 inch)GaAs 晶片(epi-ready)。清理过程包括:首先把晶片缓慢升温到 460 ℃~550 ℃范围之间的固定温度,然后在无砷保护的条件下,用流量固定的 Ga 束流连续辐照 GaAs 衬底,进而清理衬底表面

氧化物。在实验中,采用 $6.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 Ga 束流辐照 GaAs 衬底,并由 10 keV 的高能电子衍射系统实时监控整个清理过程。

3 结果与讨论

在图 1(a)~(f)中,给出了温度 530 ℃下清理衬底表面氧化物时沿[110]方位角在不同时间获取的高能电子衍射图像。这些图像清楚地演示了 GaAs 衬底表面氧化物的清理过程。在 Ga 束流辐照前,高能电子衍射图像显示了一个弥散的模式[如图 1(a)所示]。图像中,只能在靠近中心的位置清楚地观察到一个亮的主衍射点,其他的部分都比较暗。这样的衍射模式是高能电子衍射实验中的常见现象,主要是因为衬底表面覆盖了一层非晶氧化层造成的。一旦开启了 Ga 源炉的快门,发现随着 Ga 束流辐照时间增加,体衍射点逐渐出现在衍射图像中并渐渐发展成不连续的条形衍射模式。这一现象非常类似于传统热清理 GaAs 衬底表面氧化物的过程^[12]。在没有 Ga 束流辐照,无砷保护的条件下,保持衬底温度 530 ℃长达 3 h 不会引起明显的弥散高能电子衍射模式的改变,从而肯定了 Ga 束流辐照确实帮助清理衬底表面氧化物。

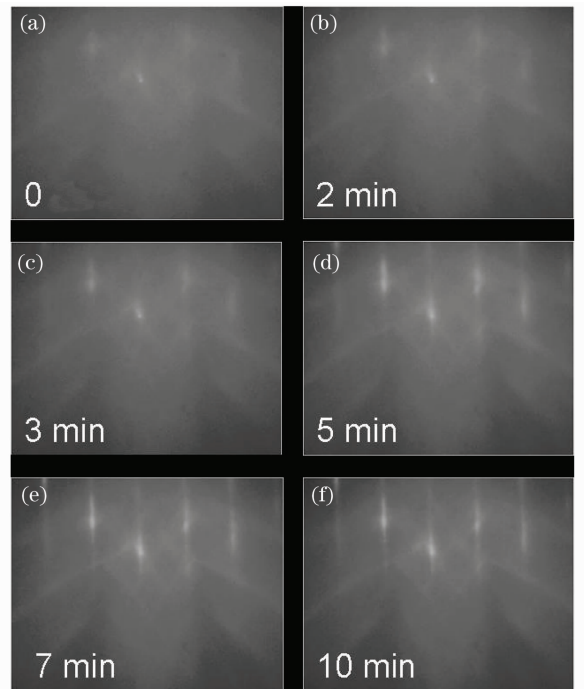


图 1 温度 530 ℃下清理衬底表面氧化物时沿[110]方位角在不同时间获取的高能电子衍射图像
Fig. 1 [110] RHEED image taken at different time when cleaning up at 530 ℃

在图 2 中,提供了典型的归一化高能电子衍射强度随 Ga 束流辐照时间变化的曲线。实验在衬底温度 530 °C 下进行,高能电子衍射信号由主衍射点获取。随着 Ga 束流辐照时间增加,高能电子衍射强度首先增强,然后达到一个最大值,最后衍射强度逐渐减弱。根据分子束外延中高能电子衍射测量设备的配置情况以及氧化物清理过程中可能发生的微观反应,有如下关系

$$I(t) \propto \exp\left[-\alpha_{\text{oxide}} \frac{2(d - \nu_{\text{oxide}} t)}{\sin \theta}\right], \quad (1)$$

$$I(t) \propto \exp\left(-\alpha_{\text{Ga}} \frac{2\nu_{\text{Ga}} t}{\sin \theta}\right). \quad (2)$$

在上述关系式中,(1)式描述衬底表面氧化物完全被清理前的情况,(2)式描述衬底表面氧化物完全清理后 Ga 在衬底表面不断积累的情况。 α_{oxide} 和 α_{Ga} 分别为衬底表面氧化层和过度提供 Ga 而形成的金属薄层的吸收系数, d 为表面氧化层的起始厚度, ν_{oxide} 和 ν_{Ga} 分别为由于发生化学反应而导致清理氧化物的速率和 Ga 原子到达衬底表面的速率, θ 为高能电子衍射掠入射角(通常为 $1.5^\circ \sim 2^\circ$), t 为 Ga 束流辐照衬底表面时间。由上述这些关系式,可以很好地理解高能电子衍射的起始强度增加主要是由于衬底表面氧化物的厚度不断减薄而造成的;而最强的电子衍射强度表明衬底表面氧化物被完全清理掉;接下来的衍射强度缓慢减弱可能表明由于衬底表面氧化物被完全清理,化学反应不再发生,从而使得过多的 Ga 原子开始逐渐积累在衬底表面上,形成了薄的 Ga 层,进而导致吸收了部分高能衍射电子造成的。

衬底表面氧化层清理速率与提供到表面的 Ga 原子数是线性变化的(数据没有给出),因此清理衬底表面氧化物的过程是一个扩散限制的过程,氧化物清理速率在大部分的反应时间里都是常数。通过 $\nu_{\text{oxide}} = d/t_{\text{max}}$ 粗略估计表面氧化物的清理速率,这里 t_{max} 是高能电子衍射强度曲线中强度最高时所对应的时间(如图 2 箭头所示),即氧化层被完全清理掉所对应的时间。根据供应商提供的数据,衬底表面氧化物的厚度约为 2 nm。由高能电子衍射强度对时间的依赖曲线,采用(1)式进行曲线拟合从而估计了 GaAs 衬底表面氧化物对 10 keV(相应于波长 0.124 nm)高能电子的吸收系数,这一值高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。

众所周知,任意化学反应发生的快慢程度(用表面氧化物清理速率表示)强烈依赖于反应温度^[19],

它们之间的关系可以通过 Arrhenius 关系描述为

$$\nu_{\text{oxide}} \propto \varphi_{\text{Ga}} \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}} T}\right), \quad (3)$$

式中 T 为衬底温度, E 为发生化学反应所需要的活化能, k_{B} 为玻尔兹曼常数, φ_{Ga} 为到达衬底表面的 Ga 束流。如果能够知道氧化物清理速率对衬底温度变化的关系,可以很容易地获得衬底表面氧化物清理过程中发生化学反应所需要的活化能。在图 2 的插图中,给出了实验获得的衬底表面氧化物清理速率对衬底温度倒数的变化关系。通过(3)式,估算了 GaAs 衬底表面氧化物清理过程中发生化学反应所需要的活化能仅为 0.51 eV。如此小的活化能表明采用 Ga 束流辅助清理 GaAs 衬底表面氧化物可以在一个较宽的温度范围内进行,即只要衬底温度高于 Ga₂O 的挥发温度,反应就可能发生。

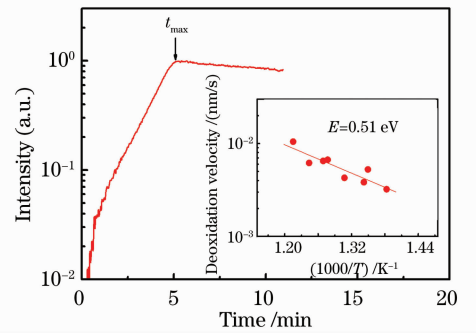


图 2 典型的归一化高能电子衍射强度随 Ga 束流辐照时间变化的曲线。插图是实验获得的衬底表面氧化物清理速率对衬底温度倒数的变化情况,满足 Arrhenius 关系

Fig. 2 RHEED image of the quantum dot samples with different Ga-assisted deoxidation time. Inset is the relationship of Arrhenius equation for cleanup and substrate temperature

在图 3 中,给出了采用传统热清理方法和 Ga 束流辅助清理方法清理 GaAs 衬底表面氧化物后的衬底表面原子力显微镜图。如图 3(a)所示,传统热清理后的衬底表面布满了黑色点,这些点是分布在表面上的深度达几十纳米的微型坑,主要是由于热清理氧化物过程中表面氧化物与表面附近薄层 GaAs 衬底反应所导致的^[6,12]。不同于采用传统热清理方法制备的衬底,Ga 束流辅助清理后的衬底表面只有少数可见的黑点出现[如图 3(b)所示],表明衬底表面十分光滑。根据原子力显微镜测量,估计传统热清理后 GaAs 衬底表面粗糙度为 1.27 nm;而对于 Ga 束流辐照清理后的 GaAs 衬底,其表面粗糙度仅为 0.21 nm,其表面几乎是原子量级平坦的。这一

观察充分肯定了 Ga 束流辅助清理不但有效地清理 GaAs 衬底表面氧化物,而且很好地保持了原有衬底表面特性。

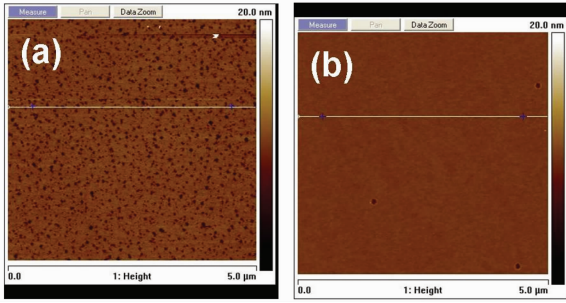


图 3 采用传统热清理方法(a)和 Ga 束流辅助清理方法(b)清理 GaAs 衬底表面氧化物后的衬底表面原子力显微镜图

Fig. 3 AFM image. (a) Conventional thermal; (b) Ga-assisted deoxidation of GaAs substrate

具有上述表面的衬底应该非常适合直接外延再生长。为了进一步肯定这一想法,在 Ga 束流辅助清理的外延衬底上生长低密度 InAs 量子点。尽量模拟在图形衬底上生长外延材料的过程,先在传统热清理的 GaAs 衬底上生长 500 nm 厚 GaAs 缓冲层,然后把晶片取出生长仓并用 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$ (近似体积分数比为 1:160:8) 腐蚀去掉 50 nm 的 GaAs 层。腐蚀后,用去离子水彻底清洗并用干燥的氮气吹干。在这一过程中,GaAs 表面会形成一层厚度均匀的表面氧化层。完成这些处理后,把晶片重新传入分子束外延生长系统,彻底除气并采用 Ga 束流辅助清理表面氧化物后,外延生长低密度 InAs 量子点。量子点样品结构包括:氧化层彻底清理后生长的一层厚度为 L 的 GaAs 缓冲层,2.1 个分子单层厚的低密度 InAs 量子点和一层厚度为 100 nm 的 GaAs 盖帽层。低密度 InAs 量子点的生长细节见参考文献[20]。图 4 给出了几个缓冲层厚度不同($L=0, 5, 10$ 和 20 nm)的量子点的室温荧光光谱图。作为参考,在图中也包括了采用常规方法生长的低密度量子点荧光光谱,对这一样品,衬底表面没有经过空气暴露,量子点直接生长在 500 nm 厚 GaAs 缓冲层上。可以看到,直接生长在 Ga 辅助清理外延层上的量子点光学质量非常差,它的荧光强度仅为参考样品荧光强度的 1/200,这主要是由于氧化物清理界面存在无辐射复合缺陷而造成的。然而,通过生长一层厚度很薄的 GaAs 缓冲层,量子点荧光特性得到显著的改进,其荧光强度随着缓冲层厚度增加而急剧增强。对于缓冲层厚度为 15 nm

的量子点样品,其荧光强度几乎是可以和参考量子点样品相比较的。通常情况下,在邻近传统热清理方法准备的 GaAs 衬底表面上生长获得这样的结果几乎是不可能的。为了获得类似的高质量材料,在传统热清理方法准备的 GaAs 衬底上往往需要生长厚度高达几百纳米的缓冲层。

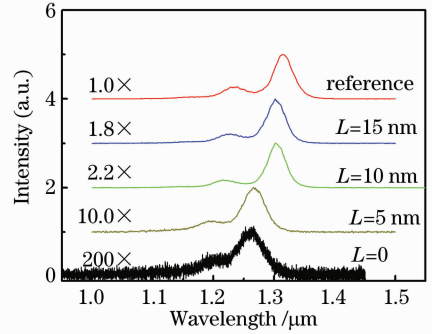


图 4 生长在 Ga 束流辅助清理 GaAs 外延衬底上缓冲层厚度不同($L=0, 5, 10$ 和 15 nm)的低密度 InAs 量子点归一化室温荧光光谱图。作为参考,采用常规方法生长的低密度 InAs 量子点荧光光谱图也在图中给出

Fig. 4 Normalized room temperature photoluminescence spectra of the low density InAs quantum dot sample grown with different buffer layers ($L=0, 5, 10$ and 15 nm) with Ga-assisted deoxidation

4 结 论

采用低流量 Ga 束流在分子束外延中辅助清理 GaAs 衬底表面氧化物。通过高能电子衍射监控衬底表面氧化物清理过程,得到了表面氧化物的清理速率,并估算了其对 10 keV 高能电子的吸收系数。表面氧化物清理速率依赖于衬底温度并满足 Arrhenius 关系,由此估计 Ga 束流辅助氧化物清理过程中发生化学反应所需要的活化能为 0.51 eV。Ga 束流辅助清理方法很好地保持了原有衬底的表面特性,用这种方法处理的衬底可直接用于外延生长。在此方法准备的 GaAs 衬底上,仅通过生长十几纳米厚的 GaAs 缓冲层,就可以重复地获得高质量、低密度 InAs 量子点。相信这项技术不仅可以应用在位置可控量子点的生长中,也将非常适用于需要保持良好界面特性的器件结构外延再生长中。

参 考 文 献

- 1 Wang Qiming. Breakthroughs and developments of semiconductor laser in China[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(9): 2190~2197
王启明. 中国半导体激光器的历次突破与发展[J]. *中国激光*, 2010, **37**(9): 2190~2197

- 2 Lin Li, Guojun Liu, Zhanguo Li *et al.*. Growth and characterization of InAs quantum dots with low-density and long emission wavelength[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1): 71~73
- 3 Lin Li, Guojun Liu, Zhanguo Li *et al.*. Extremely low density self-assembled InAs/GaAs quantum dots[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(6): 443~445
- 4 M. P. Grimshaw, D. A. Ritchie, J. H. Burroughes *et al.*. Effect of the proximity of an *ex-situ* patterned interface on the quality of two-dimensional electron gases at GaAs/AlGaAs heterojunctions [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994, **12**(2): 1290~1292
- 5 S. Sugata, A. Takamori, N. Takado *et al.*. GaAs cleaning with a hydrogen radical beam gun in an ultrahigh-vacuum system[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1988, **6**(4): 1087~1091
- 6 Z. R. Wasilewski, J.-M. Baribeau, M. Beaulieu *et al.*. Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga₂O₃ to Ga₂O conversion by exposure to Ga flux [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, **22**(3): 1534~1538
- 7 A. Ballestad, B. J. Ruck, M. Adamcyk *et al.*. Evidence from the surface morphology for nonlinear growth of epitaxial GaAs films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**(11): 2377~2380
- 8 M. Yamada, Y. Ide, K. Tone. Effect of atomic hydrogen on GaAs (001) surface oxide studied by temperature-programmed desorption [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31** (8B): L1157~L1160
- 9 E. J. Petit, F. Houzay. Optimal surface cleaning of GaAs (001) with atomic hydrogen [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994, **12**(2): 547~550
- 10 P. Tomkiewicz, A. Winkler, J. Szuber. Comparative study of the GaAs(100) surface cleaned by atomic hydrogen [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(21): 7647~7658
- 11 F. Proix, C. A. Sebenne, M. Cherchour *et al.*. Hydrogen-induced contamination of III-V compound surfaces[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **64**(2): 898~902
- 12 Y. Asaoka. Corrigendum to “desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga beam irradiation” [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **251**(1-4): 40~43
- 13 J. H. Lee, Z. M. Wang, G. J. Salamo. Survival of atomic monolayer steps during oxide desorption on GaAs (100)[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(11): 114330
- 14 F. Bastiman, R. Hogg, M. Skolnick *et al.*. InAs/GaAs(001) molecular beam epitaxial growth in a scanning tunnelling microscope [J]. *J. Phys. Conference Series*, 2010, **209**(1): 012066
- 15 P. Atkinson, O. G. Schmidt. Gallium-assisted deoxidation of patterned substrates for site-controlled growth of InAs quantum dots [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**(7): 1815~1818
- 16 P. Atkinson, O. G. Schmidt, S. P. Bremner *et al.*. Formation and ordering of epitaxial quantum dots [J]. *Comptes Rendus Physique*, 2008, **9**(8): 788~803
- 17 P. Atkinson, S. Kiravittaya, M. Benyoucef *et al.*. Site-controlled growth and luminescence of InAs quantum dots using *in situ* Ga-assisted deoxidation of patterned substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(10): 101908
- 18 J. R. Roth. Applications to Nonthermal Plasma Processing [M]. London: The Institute of Physics, 2001
- 19 L. H. Li, N. Chauvin, G. Patriarche *et al.*. Growth-interruption-induced low-density InAs quantum dots on GaAs [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(8): 083508
- 20 B. Alloing, C. Zinoni, V. Zwiller *et al.*. Growth and characterization of single quantum dots emitting at 1300 nm [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(10): 101908