

反射式高能电子衍射实时监控的分子束外延生长 GaAs 晶体衬底温度校准及表面相变的研究*

周勋¹⁾²⁾ 杨再荣¹⁾ 罗子江¹⁾ 贺业全¹⁾ 何浩¹⁾ 韦俊²⁾ 邓朝勇¹⁾ 丁召^{1)†}

1) (贵州大学理学院, 贵州省微纳电子与软件技术重点实验室, 贵阳 550025)

2) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

(2010年4月8日收到; 2010年4月29日收到修改稿)

以反射式高能电子衍射(RHEED)作为实时监测工具, 根据 GaAs(100)表面重构相与衬底温度、 As_4 等效束流压强之间的关系, 对分子束外延(MBE)系统中衬底测温系统进行了校准, 这种方法也适用于其他的 MBE 系统. 为生长高质量的外延薄膜材料、研究 InGaAs 表面粗糙化及相变等过程提供了实验依据.

关键词: 分子束外延, 反射式高能电子衍射, 表面重构, 温度校准

PACS: 61.72.uj, 68.65.-k

1. 引言

GaAs 具有直接能隙、高的电子和空穴迁移率(远远高于 Si 的载流子迁移率), 以及高饱和漂移速率等优越性, GaAs 器件与电路具有高速度、低功耗、小噪声、耐高温、抗辐射等优点, 在光纤通信、卫星、超高速计算机、高速测试仪器、移动通讯和航空航天等领域中有着重要的应用, 是一种非常重要的高速和发光半导体器件材料^[1]. GaAs 有多种制备方法, 其中分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)^[2, 3]同质外延生长 GaAs 晶体, 同时利用原位测试设备进行生长实时监控的制备方法日益受到关注.

MBE 是在超高真空($\leq 1.33 \times 10^{-9}$ mbar (1 bar = 10^5 Pa))条件下, 利用分子束或原子束输运源进行薄膜外延生长的方法. MBE 主要由超高真空生长系统、生长过程的控制系统和监测、分析仪器等组成. 其中反射式高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)是 MBE 中常用的原位分析和晶体生长监控仪器^[4, 5].

MBE 系统中 RHEED 的引入, 对于实时在线检测外延的薄膜质量是重要的飞跃^[6]. 通过分析 RHEED 衍射斑点可以观测表面原子结构的周期性, 在外延生长过程中实时形成的 RHEED 强度振荡可以测量外延薄膜的生长速率^[7]. 而且随着人们对原子尺度表面形貌与衍射斑点之间关系的理解, 使得在薄膜生长过程中能精确控制薄膜的生长质量和性能^[8]. 正是通过对衍射斑点、表面形貌、衬底温度以及源等效束流压强之间关系的理解的逐步细化, 薄膜生长的复杂过程才得以充分认识.

在 GaAs(100)表面存在重构现象, 用热力学模型可以很好的解释 GaAs 表面原子的有序排列, 尤其是第一性原理的计算结果, 与实验结果相符合, 表明 GaAs(100)表面重构是表面平衡态的一种基本性质^[9-13]. 实验表明, GaAs 重构与衬底温度和 As_4 等效束流压强 (beam equivalent pressure, BEP) 之间存在某种对应关系, GaAs(100)表面重构遵循这种关系并发生相的转变^[14-17]. 由于不同的 MBE 系统衬底温度测量装置不同, 测量衬底温度的精度各异, 所以对重构相转变温度的测量是否精确, 往往取决于 MBE 系统中衬底温度测量装置. 在 MBE 系

* 国家自然科学基金(批准号: 60866001), 贵州省委组织部高层次人才科研特助项目(批准号: Z073011, TZJF-2008-31), 贵州省科技厅基金(批准号: Z073085), 贵州大学博士基金(批准号: X060031), 贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(批准号: 黔省专合字(2009)114号), 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-08-0651), 贵州省优秀青年科技人才培养计划(批准号: [2009]-15)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zding@gzu.edu.cn

统中通常采用热电偶(thermocouple, TC)测量衬底温度,而热偶的温度标称值与实际温度相差 140 °C 左右.为了解决这一问题,一种很常见的实验方法就是利用 GaAs(100)表面的实际脱氧温度 580 °C 来校准热电偶温度^[18].尽管不同的实验条件下衬底的脱氧过程不相同,但脱氧点的实际温度 580 °C 是唯一值,故可以在不同的实验条件下对衬底温度进行校准.本文以 RHEED 作为实时监测工具,根据 GaAs(100)表面重构与衬底温度、As₄ 等效束流压强之间的关系,对 MBE 系统中衬底测温系统进行校准,并与 LaBella 等人^[18]作出的实验结果相比较,实现对衬底温度在一个较大范围内的校准.

2. 实 验

实验在含有固态源 Omicron Multiprobe MBE 的超高真空室内进行,系统的背底真空为 2.4×10^{-10} mbar. MBE 腔室上装配有 Staib 公司的 RH20 型 RHEED 系统,整个实验过程 RHEED 的工作电压和电流分别为 15 kV 和 1.5 A,衬底加热系统采用辐射式加热法对衬底加热,衬底温度采用 K 型 Ni-Cr 热电偶测量^[19].

用高纯铟(In)将免清洗(epi-ready)、Si 的掺杂浓度为 $1.89 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的 n⁺ 型 GaAs(100) $\pm 0.01^\circ$ 单晶衬底(10 mm \times 10 mm)黏在样品盘上,传送至真空腔的样品台.向 MBE 液氮冷却罩中充入液氮,以 10 °C/min 的升温速率加热衬底至 350 °C(热偶标称值),打开 As 阀,在 As 蒸气压($\sim 10^{-5}$ mB)保护下继续升温,当衬底温度到达 450 °C 时,以 1 °C/min 的升温速率缓慢升温至 ~ 455 °C,并在此温度下保持 20 min,进行表面脱氧处理.

GaAs 表面脱氧完成后,将衬底温度降至 435 °C(热偶标称值),同时将 Ga 源升温至一定温度(1010 °C)开始进行 GaAs 外延生长.生长过程中 As₄ 与 Ga 的等效束流压强之比保持在 20 左右,生长 0.5 h 后测 RHEED 振荡,并在生长 1 h 后停止生长,在衬底温度为 435 °C 的条件下退火 15 min.固定 As 等效束流压强,对衬底升温或降温,每次升温或降温 10 °C,均保持 15 min,分别对衬底[110],[100]和[$\bar{1}\bar{1}0$]三个方向的 RHEED 衍射斑点进行拍摄,以确定表面重构状态.通过改变 As 针阀的大小获得四个不同的 As₄ 等效束流压强,重复上述的升温或者降温过程.此外,记录了零 As₄ 等效束流压强下的 RHEED 斑

点,即记录上述四个不同 As₄ 等效束流压强在不同温度下的 RHEED 斑点后,在较低的 As₄ 等效束流压强保护下将衬底温度降至 300 °C,使表面处于 C(4 \times 4)重构.完全关闭 As 针阀,并在衬底温度为 300 °C 下保持 40 min,确保离子泵将背底的 As₄ 完全抽掉.对衬底升温,每到达一个温度点保持 15 min,并分别拍摄[110],[100]和[$\bar{1}\bar{1}0$]三个方向的 RHEED 衍射斑点.

实验完毕后对样品进行了 X 射线能谱(EDS)分析.

3. 分析与讨论

3.1. 脱氧温度的确定和 RHEED 强度的振荡

脱氧过程中,当衬底温度升至 ~ 450 °C(热偶标称值),RHEED 衍射斑从晕状突然变得明亮,即可认为 450 °C 为脱氧点(热偶标称值).当生长至 30 min 时的 RHEED 衍射图如图 1 所示,样品表面已处于(2 \times 4)重构,并且表面已经较为平坦,测量 RHEED 强度振荡,其结果如图 2 所示.从 RHEED 振荡图可以看出,振荡强度有规律地减弱,说明以层状生长模式生长,且在生长过程中有岛状结构存在,岛状结构随生长的进行逐渐增加,导致振荡强度减弱,从 RHEED 强度振荡可以计算出外延生长速率为 0.23 ML/s.总生长时间为 1 h,为了保证表面处于比较平坦的状态,在 435 °C 退火 15 min.

3.2. 衬底温度的校准及 GaAs 晶体表面的相变

图 3 为固定 As 等效束流压强(As₄ BEP),对衬底升温 and 降温处理后,得到的 T-As₄ 束流等效压强间的关系.其中,从左至右第 1,2,3,5 曲线(实心标志点)为衬底的热偶标称的温度与 As₄ 束流等效压强间的关系,分别为 C(4 \times 4)与(2 \times 4)的分界, γ (2 \times 4)与 β (2 \times 4)的分界, β (2 \times 4)与 α (2 \times 4)的分界,(2 \times 4)与(2 \times 1)的分界;从左至右第 4,6,7,8 曲线(空心标志点)为衬底实际温度与 As₄ 束流等效压强间的关系,亦分别对应 C(4 \times 4)与(2 \times 4)的分界, γ (2 \times 4)与 β (2 \times 4)的分界, β (2 \times 4)与 α (2 \times 4)的分界,(2 \times 4)与(2 \times 1)的分界.

在 MBE 系统中,由于热电偶不能直接接触衬底,使设备标称的温度值和衬底实际温度之间在不同的温区产生较大的差异.而 RHEED 衍射是测量

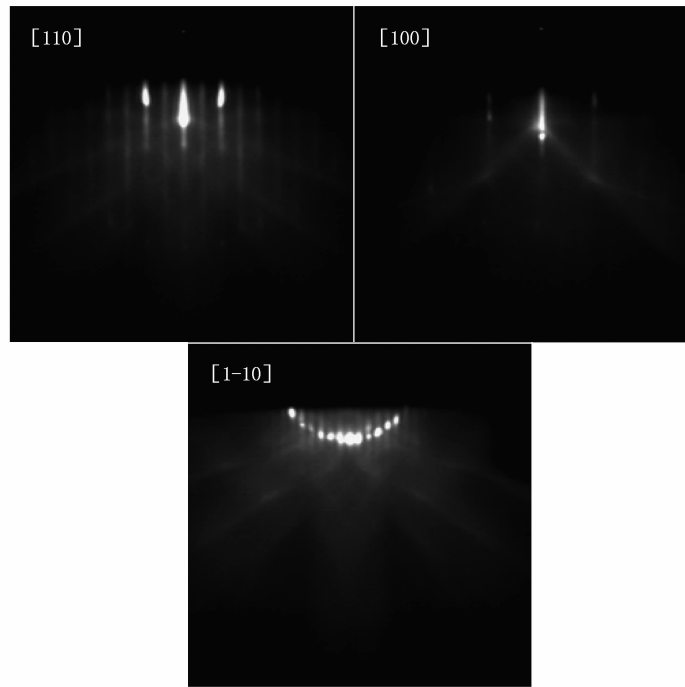


图1 生长至 30 min 时 GaAs 表面的 RHEED 衍射图(435 °C)

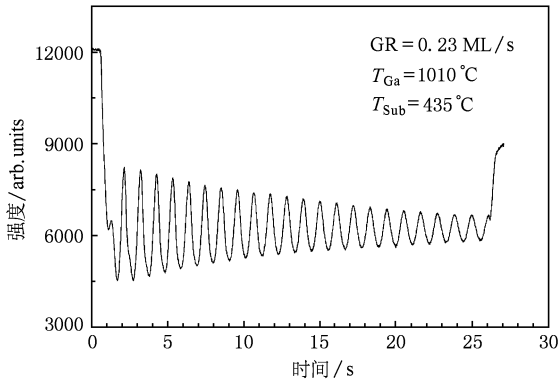


图2 生长至 30 min 时的 RHEED 强度振荡图

衬底温度的有效方法,如前所述,一方面固定 As_4 束流等效压强,通过升温或降温的方法,使 GaAs 晶体的表面发生重构相转变,如从 $C(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$ 转变,这时对应一个转变温度点,再由 $(2 \times 4) \rightarrow (2 \times 1)$ 转变,又对应另一个转变温度点;通过改变 As 针阀来获得另一个 As_4 束流等效压强,并在此 As_4 束流等效气压下,又重复上述的升温或降温过程,获得两个转变温度点,如此重复,可获得更多的转变温度点形成如图 3 所示的 T- As_4 等效束流压强之间的关系图;另一方面,固定衬底温度,通过改变 As 针阀来改变 As_4 等效束流压强也可以使 GaAs 表面重构相发生转变,如从 $C(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$ 转变,对应

一个 As_4 等效束流压强,从 $(2 \times 4) \rightarrow (2 \times 1)$ 转变又对应另一个 As_4 等效束流压强;改变衬底温度至另一个值,重复改变 As_4 等效束流压强的过程,又可以获得两个 As_4 等效束流压强. 如此重复,可以获得更多的 As_4 等效束流压强值,同理可获得图 3 的对应关系,用图 3 的关系曲线图与标准曲线图^[18]进行比对可获得衬底温度的校准数据.

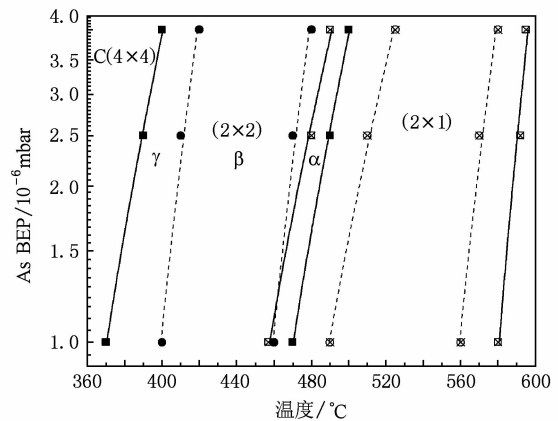


图3 温度- As_4 等效束流压强之间的关系

此外,在零 As_4 等效束流压强下,对衬底升温,表面重构相从 $C(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4) \rightarrow (4 \times 6)$,最后转变到 (4×1) 重构相,而同样在零 As_4 等效束流压强值下对衬底降温,表面重构相将不能发生这种转

变. 上述结果很好地符合了 LaBella^[18] 等人的实验结果, 且不必进行样品表面的 STM 形貌扫描.

当 As 束流等效压强不为零而升高衬底温度, 表面重构相从 $C(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4) \rightarrow (2 \times 1)$ 转变, 如图 3 第 1, 4, 5 曲线所示; 而在同一 As_4 等效束流压强下, 降低衬底的温度, $(2 \times 1) \rightarrow (2 \times 4)$ 的转变温度点以及 $(2 \times 4) \rightarrow C(4 \times 4)$ 的转变温度点与升温过程相同. 在 (2×4) 重构相内, 从 RHEED 衍射斑点可以区分出 α, β 和 γ 相, 如图 3 中第 2, 3 曲线所示. 在 β 相的 $4 \times$ 方向上由亮斑组成, $1/4, 2/4, 3/4$ 处亮斑以及主亮斑亮度均相同, 而 α 相与 β 相类似, 只是在 $2/4$ 处的亮斑缺失. 随着温度的升高, GaAs 表面重构相从 $C(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$ 再转变到 (4×6) , 最后转变到 (4×1) 重构相^[18], 而不能从 (4×1) 转变回到 $(4 \times 6), (2 \times 4), (4 \times 4)$ 重构相.

3.3. 样品 X 射线能谱 (EDS) 分析

为确定 MBE 生长样品的成分, 样品 EDS 的图谱如图 4 所示.

从谱中可看出 Ga 和 As 的衍射峰十分明显, 衬底中微量掺杂的 Si 原子和用于黏固样品的 In 原子

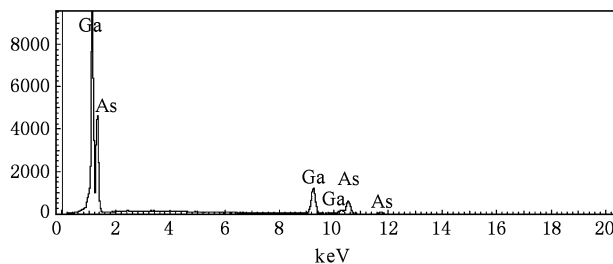


图 4 MBE 生长的 GaAs 样品的 EDS 图谱

衍射峰均没有出现, 说明 Si 和 In 的含量很底, 在外延生长的 GaAs 样品中是痕量杂质.

4. 结 论

利用 RHEED 衍射对 GaAs(100) 表面重构相进行了研究, 得出了衬底温度 T - As_4 等效束流压强之间的关系, 对衬底温度进行了校准, 同时结合 X 射线能谱 (EDS) 谱图的分析确定了样品的高纯性质. 这种方法同时适用其他的 MBE 系统, 为生长出高质量的外延薄膜材料、研究 InGaAs 表面粗糙度和相变过程提供了实验依据.

[1] Dai J Y, Zhang D W, Yuan J M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6073 (in Chinese) [戴佳钰、张栋文、袁建民 2006 物理学报 **55** 6073]

[2] Arthur J R, LePore J J 1969 *J. Vac. Sci. Technol.* **6** 545

[3] Cho A Y, 1971 *J. Vac. Sci. Technol.* **8** S31

[4] Bobel F G, Moller H 1994 *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** 1207

[5] Lv Z D, Liang Q, Xu J Z, Zheng B Z, Xv Z Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 744 (in Chinese) [吕振东、李 晴、许继宗、郑宝真、徐仲英 1999 物理学报 **48** 744]

[6] Davisson C, Germer L H 1927 *Phys. Rev.* **30** 705

[7] Neave J H, Joyce B A, Dobson P J 1984 *Appl. Phys. A* **34** 179

[8] Sudijono J, Johnson M D, Snyder C W 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2811

[9] Deng B C, Chen Y, Xu G, Chen W H, He Y J, Xie M H, Tang S X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 106 (in Chinese) [邓丙成、陈 滢、徐 耕、陈文华、何永健、谢茂海、唐叔贤 2001 物理学报 **50** 106]

[10] Zangwill A 1988 *Physics at Surfaces* (Cambridge, UK:

Cambridge University Press)

[11] Whitman L J, Thibado P M, Erwin S C, Bennett B R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 693

[12] LaBella V P, Yang H, Bullock D W, PThibado P M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2989

[13] SMirbt S, Moll N, Cho K, Joannopoulos J D 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13283

[14] Ranke W, Drathen P, Jacobi K 1978 *Surf. Sci.* **77** L162

[15] Massies J, Etienne P, Dezaly F 1980 *Surf. Sci.* **99** 121

[16] Newstead S M, Kubiak R A A, Parker E H C 1987 *J. Cryst. Growth* **81** 49

[17] Farrell H H, Palmstrom C J 1990 *J. Vac. Sci. Technol. B* **8** 903

[18] LaBella V P, Bullock D W, Emery C, Ding Z 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3065

[19] Omicron *Multiprobe Surface Science Systems User's Guide, OMICRON UHV Precision Manipulators, Small Sample MBE Manipulator with Resistive Heater, Manual* (Germany Omicron).

Study on temperature calibration and surface phase transition of GaAs crystal substrate in MBE growth by RHEED real-time monitoring *

Zhou Xun¹⁾²⁾ Yang Zai-Rong¹⁾ Luo Zi-Jiang¹⁾ He Ye-Quan¹⁾ He Hao¹⁾ Wei Jun²⁾
Deng Chao-Yong¹⁾ Ding Zhao^{1)†}

1) (*Science college, Guizhou University, Key laboratory of MicroNano Electronics of Guizhou Province, Guiyang 550025, China*)

2) (*School of Physics and Electronics Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*)

(Received 8 April 2010; revised manuscript received 29 April 2010)

Abstract

Using RHEED as a real-time monitoring tool, the MBE temperature measurement system was calibrated according to the relationship between GaAs (100) surface reconstruction phase and the substrate temperature, As₄ beam equivalent pressure of the substrate. This approach can also be applied to other MBE systems. It provides an experimental basis of the growth of high-quality epitaxial thin films for studying of the surface roughness of InGaAs, the phase transformation process and the surface morphology.

Keywords: MBE, RHEED, surface reconstruction, temperature calibration

PACS: 61.72.uj, 68.65.-k

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60866001), the project of aiding elites' research condition of CPC provincial committee of Guizhou (Grant Nos. Z073011 and TZJF-2008-31), the Science-Technology Foundation of Guizhou province of China (Grant No. Z073085), the Specialized Research Fund for the Doctor of Guizhou University (Grant No. X060031), the Governor' foundation for Science and Education Elites of Guizhou province (Grant No (2009)114), Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-08-0651) and the Program for Excellent Youth Talents in Science and Technology, Guizhou Province (Grant No. [2009]-15).

† Corresponding author. E-mail: zding@gzu.edu.cn