

InGaAs 薄膜表面的粗糙化过程*

罗子江¹⁾²⁾ 周勋¹⁾³⁾ 王继红¹⁾ 郭祥¹⁾ 张毕禅¹⁾ 周清¹⁾ 刘珂¹⁾ 丁召^{1)†}

1) (贵州大学理学院, 贵阳 550025)

2) (贵州财经大学教育管理学院, 贵阳 550004)

3) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

(2012年6月18日收到; 2012年8月28日收到修改稿)

采用 STM 分析 InGaAs 表面形貌演变研究 InGaAs 表面的粗糙化和预粗糙化等相变过程, 特别针对 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜表面预粗糙化过程进行了深入研究. 发现 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜在不同的衬底温度和 As 等效束流压强下表现出不同的预粗糙化过程. 在低温低 As 等效束流压强下, 薄膜表面将经历从有序平坦到预粗糙并演变成粗糙的过程, 起初坑的形成是表面形貌演变的主要形式, 随着退火时间的延长, 大量坑和岛的共同形成促使表面进入粗糙状态; 在高温高 As 等效束流压强下薄膜表面将率先形成小岛, 退火时间延长后小岛逐渐增加并最终达到平衡态, 表面形貌将长期处于预粗糙状态.

关键词: InGaAs 薄膜, 粗糙化, 预粗糙化

PACS: 68.37.Ef, 64.60.-i, 68.35.Ct

DOI: 10.7498/aps.62.036802

1 引言

粗糙化过程是指晶体表面在温度升高时由平坦变为多层岛堆叠或多层岛、坑共存的状态. 在材料表面粗糙化的过程中, 传统的 solid on solid (SOS) 模型仅仅考虑表面原子最近邻相互作用, 从而得出材料表面将直接从平坦进入粗糙的结论. den Nijs^[1,2] 在 restricted solid on solid (RSOS) 模型中考虑了次近邻相互作用, 从理论上认为晶体表面形貌的演变可能是从有序平坦到粗糙, 另一种有趣的发现是表面可能会经历有序平坦-无序平坦-粗糙, 而有序平坦-无序平坦的演变过程被称为预粗糙化. 粗糙化过程的原动力来自于衬底温度的升高, 台阶能消失导致大量原子在表面重新排列导致粗糙状态. 研究者们^[3] 已经对 GaAs(001) 的预粗糙化过程进行了详尽的研究和探讨, 在实验上证实了 den Nijs 的预言. 低维半导体材料表面的粗

糙化和预粗糙化现象对于材料生长, 材料的物理特性都有着重要的影响, 如何控制 III-V 化合物材料表面粗糙化和预粗糙化过程的研究将为高质量地生长量子线, 量子点结构提供明确的理论和实验指导^[4]. 目前, 国际上关于 InGaAs 材料的研究主要集中在 InGaAs 材料量子线^[5]、量子点^[6] 的制备、表征, 光电子器件^[7] 的制备以及材料表面原子的重构^[8] 等方面. 在研究 InGaAs 表面时, 虽然发现粗糙化现象, 但并没有深入探讨研究粗糙化的原因更没有研究预粗糙化过程. 在 InGaAs 的表面是否也存在与 GaAs 类似的粗糙化过程, 到目前为止还未见报道. 本文采用具有反射高能电子衍射仪 (reflection high energy electron diffraction, RHEED) 实时监控的分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 方法生长 InGaAs 原子级平坦薄膜, 通过改变退火温度、退火时间以及 As 保护气压促使 InGaAs 表面形貌发生演变, 利用扫描隧道显微镜 (scanning tun-

* 国家自然科学基金 (批准号: 60866001)、教育部博士点基金 (批准号: 20105201110003)、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)、贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科筑字 [2011]2095 号)、贵州省留学人员科技项目 (批准号: Z103233) 和贵州财经大学 2010 博士基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zding@gzu.edu.cn

neling microscope, STM) 对 InGaAs 表面形貌的进行原位分析深入研究了 InGaAs 薄膜的粗糙化过程.

2 实验

实验在超高真空 ($4-8 \times 10^{-11}$ Torr (1 Torr = 1.33×10^2 Pa)) 的 MBE 真空室中进行, 衬底为可直接外延 GaAs(001) 基片, Si 掺杂浓度为 $N_D = 1.49 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. 采用观测 GaAs(001) 表面各种重构相在不同衬底温度和 As 等效束流压强 (beam equivalent pressure, BEP) 下的转变温度对衬底温度完成校准, 获得衬底实际温度和衬底温度 [9] 的对应关系. GaAs 衬底在 580°C 脱氧后生长大约 500 nm 的 GaAs 缓冲层 [10], 之后在 470°C 生长 InGaAs 异质薄膜 [11], 经过原位退火使其原子级平整. 进行 InGaAs 薄膜的粗糙化研究时, 每次都是以原子级平整薄膜表面作为起始点, 通过逐步改变退火温度 ($470^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$)、退火时间 (15—90 min) 以及 As BEP ($0.7-10 \mu\text{Torr}$) 研究 InGaAs 的粗糙化

过程, 随后将样品淬火至室温并送入超高真空连接的 STM 进行扫描成像, 获得完成退火后 InGaAs 薄膜的实空间图像.

3 实验结果与讨论

3.1 低温低 As BEP 下 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜的粗糙化过程

GaAs 衬底上完成生长 InGaAs 的生长获得厚度为 20 ML 的 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜. 图 1(a)—(c) 是三幅表面形貌完全不同的 InGaAs 表面 STM 图片. 图 1(a) 是经过平坦化处理后的样品表面, 台阶一致的沿着 $[1\bar{1}0]$ 方向蜿蜒延伸 [12], 同时存在一定数量的台阶束, 它是异质薄膜外延时生长时的常见结构 [13,14]. 台阶束在熟化过程中并不会减少或消失, 它与外延薄膜和衬底之间的晶格失配存在内部联系, 与衬底缺陷、位错以及错切相关 [15,16]. 图 1(a) 中岛和坑的覆盖率都接近于零, 薄膜表面处于有序平坦 (ordered flat, OF) 状态 [1,2].

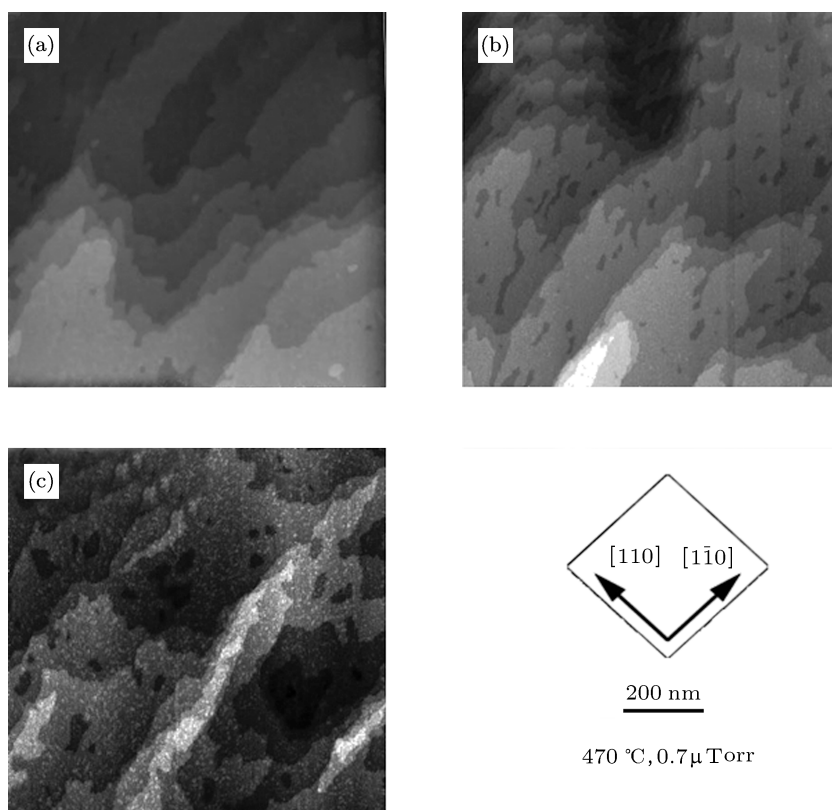


图 1 低温低 As BEP 下 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ 的表面粗糙化演变 (a) 有序平坦, $T_{\text{sub}} = 470^\circ\text{C}$, $10 \mu\text{Torr}$ As BEP, 生长 20 ML 原位退火 15 min, 并以此平坦化表面作为粗糙化研究的初始表面; (b) 无序平坦, 完成平坦化处理后薄膜在 $T_{\text{sub}} = 470^\circ\text{C}$, $0.7 \mu\text{Torr}$ As BEP 退火 15 min; (c) 45 min; 的粗糙表面

图 1(b) 与图 1(c) 是薄膜完成平坦化后在 $T_{\text{sub}} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.7\mu\text{ Torr As}$ BEP 条件下分别再退火 15 min 与 45 min 后薄膜表面的 STM 图片. 图 1(b) 中平台内出现了一定分布的坑, 其覆盖率为 7.6%, 岛的覆盖率仍然为零, 这些坑具有与台阶边缘相似的方向性, 其分布较为均匀, 没有明显的局域化现象. 在较高温度时, In-As 键较 Ga-As 键更易断裂^[17], 断裂后 As 将很快气化被真空泵抽走或吸附在 MBE 的冷阱壁上, 留下的 In 在很低的 As BEP 下具有很大的表面扩散长度, 同时伴随着 In 分凝的发生^[18], In 分凝后原来的 InAs 位置上出现空位. 随着退火时间的延长, 当具有一定数量的 In-As 键逐渐发生断裂的时候, 在薄膜表面就会出现坑. 坑的纵横比维持在 2—4 之间, 高度都是一个原子单层, 没有发现超过两个原子单层高度的坑, $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜表面处于无序平坦状态 (disordered flat, DOF), 即预粗糙状态^[1,2]. 与 GaAs 表面预粗糙过程不同的是: GaAs 表面的预粗糙化过程在表面形成大量一个原子单层高度的岛, 而在此温度与 As BEP 下 InGaAs 表面形成的是一系列一个原子单层高度的坑.

保持衬底温度与 As BEP 进一步延长退火时间, In-As 键继续断裂, 坑逐渐扩大延伸, 薄膜表面逐渐恶化. 当退火时间继续延长到 45 min, 如图 1(c), 坑的大小和覆盖率都较图 1(b) 增大很多, 还出现了大量小岛. 当坑的形成达到一定的数量以后, 位于坑边缘的原子将陆续脱离原来的位置并从坑中爬出, 最终在平台上形成一定分布的小岛, 这也表明在 InGaAs 薄膜中原子跨越一个台阶和穿越一个平台之间不存在明显的能量势垒差异, 即不存在明显的 Schwoebel barrier, 这与在 GaAs 粗糙化过程中观测到的结论一致^[19]. 当大量的坑和岛的逐渐形成后, 薄膜表面的粗糙度将迅速提高, 坑和坑之间不断合并、扩大形成深坑, 岛向更高层的平台进行合并、堆叠与扩散成为多层岛, $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜表面进入粗糙 (rough) 状态^[1,2].

3.2 高温高 As BEP 下 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜的粗糙化过程

在高温高 As BEP ($T_{\text{sub}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\mu\text{ Torr As}$ BEP) 下, $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜将呈现与低温低 As BEP 下完全不同的粗糙化过程.

选取较高温度和系统能够正常运行的最高 As BEP 进行试验研究发现: 在高温高 As BEP 下退火 15 min 后, 薄膜表面并没有出现在低温低 As BEP 条件下的坑, 而是形成具有一定分布的小岛. 在高温高 As 压条件下, In-As 键的断裂将更加频繁和剧烈, In-As 键断裂后 As 将被真空泵抽走或吸附在 MBE 的冷阱壁上, 留下的 In 原子在高 As BEP 下扩散长度很小, 大量 As 原子将迅速与 In 原子结合形成新的 In-As 键, 因此表面出现大量小岛, 如图 2(a) 所示, 这些岛都是一个原子单层高度, 薄膜表面处于无序平坦状态. In-As 键断裂后 In 原子的异位重新成键将会原有位置留下坑, 在高温的作用下这些坑将迅速扩散、合并直至刺穿原有平台与下一平台复合而消失, 从而在原有平台边缘形成“海湾型”结构, 如图 2 所示. 随着退火时间的延长, 薄膜表面的小岛将逐渐增加并趋向平衡, 继续延长退火时间小岛的数量和体积变化很小, “海湾型”结构也将达到平衡不再发生变化, 如图 2(b) 与图 2(c) 所示. 这一实验结果与 La Bella 等^[20] 在研究 GaAs 粗糙化的实验现象相似, 在高温高 As BEP 下薄膜表面岛的覆盖率将一直保持较低水平, 长时间退火后, 高温保持大量小岛存在的同时促使坑迅速合并或刺穿平坦而消失. 图 2(a), (b), (c) 的岛覆盖率分别是 13.3%, 13.6% 和 14.1%, 岛的覆盖率一直保持在 14% 左右. 继续延长退火时间至 90 min 时, 岛的覆盖率微小增加到 14.6%. 根据这一系列数据, 认为在 $T_{\text{sub}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\mu\text{ Torr As}$ BEP 下, InGaAs 薄膜将持续被单层小岛覆盖, 整个薄膜将保持在 DOF 状态.

为了进一步研究薄膜的粗糙化状况, 对于退火 45 min 的薄膜进行小尺寸扫描, 获得如图 3 所示的三幅小尺寸 STM 图片, 扫描尺寸分别是 200, 100 和 50 nm. 从不断放大的 STM 扫描图片可以看出, 在图 2 中的小白点就是薄膜表面的不规则小岛, 小岛的高度都维持在一个原子单层.

通过 STM 分析软件 SPIP, 取线如图 3 中粗黑线位置, 利用 line profile 获得小尺寸图片中的薄膜表面相对位置与高度关系图, 如图 3 中插图所示. 从插图观测到绝大部分岛的高度维持在 300 pm 左右, 即一个原子单层高度 (0.282 nm), 这进一步证实在高温高 As BEP 条件下, 随着退火时间的延长, InGaAs 薄膜表面将一直处于 DOF 状态.

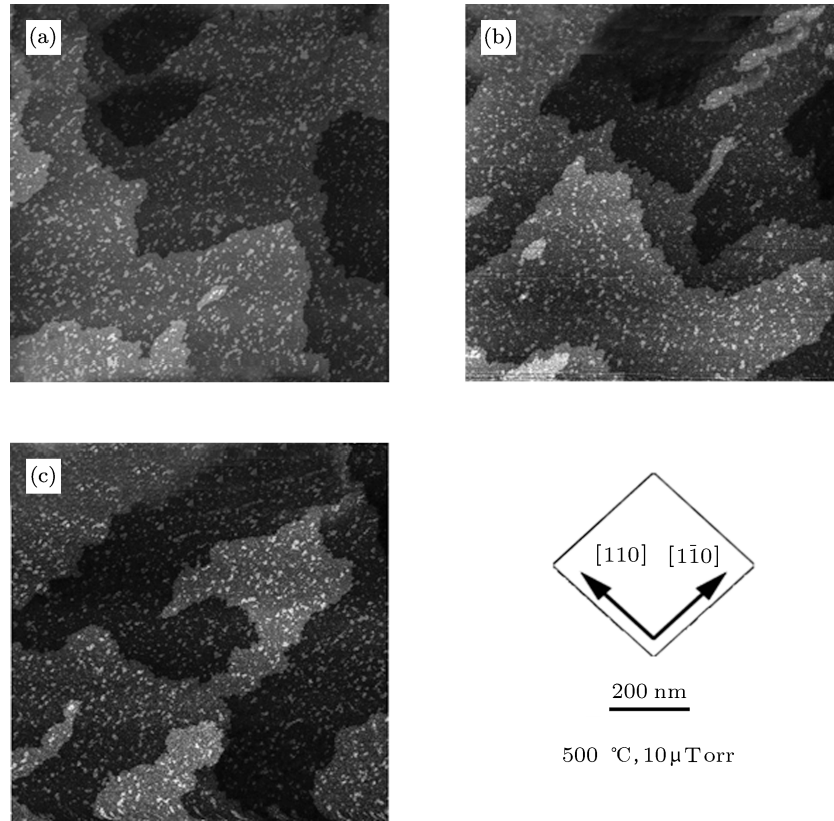


图2 高温高 As BEP 下 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 的表面预粗糙化演变过程, 完成平坦化处理之后 $T_{\text{sub}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }\mu\text{Torr}$ As BEP 退火 15 min(a), 45 min(b), 60 min(c) 后的薄膜表面

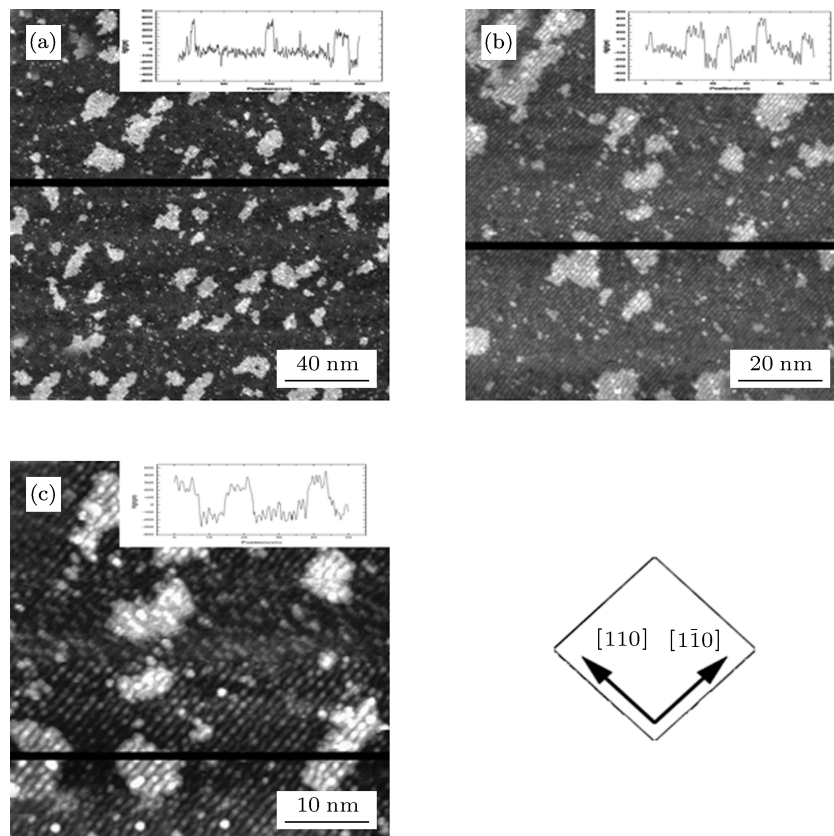


图3 高温高 As BEP 下 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜再退火 45 min 后的小尺寸图片 200 nm (a), 100 nm (b), 50 nm (c) 插图是对应黑线分析得到的相对位置与高度关系图

当衬底温度继续增加到 515 °C 进行粗糙化实验时 (10 μ Torr As BEP), RHEED 衍射逐渐从 $(4 \times 3)/(n \times 3)$ 的混合重构演变成状态为 (2×4) 的表面重构. 高温下 In 表面脱附剧烈, In 的含量将迅速减少. 随着退火时间的延长, 表面 In 组分将逐渐趋近于零, 表面成分不再是 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$, 而是与衬底一样的 GaAs. 保持 As BEP 不变再升高衬底温度, 薄膜表面将呈现 GaAs 体系的粗糙化过程.

4 总结

本文通过对 InGaAs 表面形貌演变的 STM 分析研究 InGaAs 表面的粗糙化和预粗糙化过程, 特别对于 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜表面粗糙化过程进行了深入研究. 研究发现原子级平整的低 In 组分 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜在不同的衬底温度和 As BEP 下表现不同的粗糙化过程. 在低温低 As BEP 下, $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜表面将逐步经历有序平坦-无序

平坦-粗糙的演变过程. 刚开始时坑的形成使得表面从有序平坦向无序平坦演变; 随着退火时间的延长, 岛的形成开始出现, 大量的坑和岛的形成后, 薄膜表面的粗糙度将迅速提高, 坑和坑之间不断合并与扩大形成多层坑, 岛与岛之间的不断堆叠与扩散演变成为多层岛, 最终形成粗糙的薄膜表面. 在高温高 As BEP 下 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜表面将形成大量均匀分散的单原子层高度的小岛, 表面从有序平坦过渡到无序平坦状态; 随着退火时间的延长, 小岛将逐渐增加并最终达到平衡态, 进一步延长退火时间薄膜表面的变化很小, 薄膜表面一直保持在无序平坦状态. 对于 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 薄膜的粗糙化和预粗糙化研究, 这不仅是对 RSOS 理论实验论证, 进一步诠释晶体表面的粗糙化和预粗糙过程, 同时也是对该理论在内涵和外沿上的补充和发展, 而且还能高质量地生长量子点、量子线以及量子环等结构提供理论支持和实验指导.

-
- [1] den Nijs M 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 435
 [2] den Nijs M, Rommelse K 1987 *Phys. Rev. B* **40** 4709
 [3] Ding Z, Bullock D W, Thibado P M, LaBella V P, Mullen K 2003 *Surf. Sci.* **540** 491
 [4] Madelung O 1991 *Semiconducting Group IV Elements and VIII Compound* (Berlin: Springer-Verlag) p60
 [5] Niu Z C, Zhou Z Q, Lin Y W, Li X F 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 969 (in Chinese) [牛智川, 周增圻, 林耀望, 李新峰 1997 物理学报 **46** 969]
 [6] Zhou H Z, Cheng M T, Xue Q K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4141 (in Chinese) [周慧君, 程木田, 薛其坤 2005 物理学报 **54** 4141]
 [7] Wang B R, Sun Z, Xu Z Y, Sun B Q, Ji Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1908 (in Chinese) [王宝瑞, 孙征, 徐仲英, 孙宝权, 姬扬 2008 物理学报 **57** 1908]
 [8] Sears L E 2009 *Ph. D. Dissertation* (Michigan: Michigan University, USA)
 [9] Zhou X, Yang Z R, Luo Z J, He Y Q, He H, Ding Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016109 (in Chinese) [周勋, 杨再荣, 罗子江, 贺业全, 何浩, 丁召 2011 物理学报 **60** 016109]
 [10] Luo Z J, Zhou X, Yang Z R, He Y Q, He H, Ding Z 2010 *J. Funct. Mater.* **41** 704 (in Chinese) [罗子江, 周勋, 杨再荣, 贺业全, 何浩, 丁召 2010 功能材料 **41** 704]
 [11] Luo Z J, Zhou X, Yang Z R, He Y Q, He H, Ding Z 2011 *J. Funct. Mater.* **42** 816 (in Chinese) [罗子江, 周勋, 杨再荣, 贺业全, 何浩, 丁召 2011 功能材料 **42** 816]
 [12] Zhang B C, Zhou X, Luo Z J, Ding Z 2012 *Chin. Phys. B* **21** 048101
 [13] Priester C, Lannoo M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 93
 [14] Slanina F, Krug J, Kotrla M 2005 *Phys. Rev. E* **71** 041605
 [15] Sato M 2011 *Phys. Rev. E* **84** 061604
 [16] Riposan A, Martin G K M, Millunchik J M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4518
 [17] Pamplin B R 1975 *Crystal Growth* (Oxford: Pergamum Press) p22
 [18] Zhou X, Luo Z J, Ding Z 2012 *Chin. Phys. B* **21** 046103
 [19] Ding Z, Bullock D W, Oliver W F, Thibado P M, LaBella V P 2003 *J. Crystal Growth* **251** 35
 [20] LaBella V P, Bullock D W, Anser M, Ding Z, Thibado P M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4152

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface*

Luo Zi-Jiang¹⁾²⁾ Zhou Xun¹⁾³⁾ Wang Ji-Hong¹⁾ Guo Xiang¹⁾ Zhang Bi-Chan¹⁾
Zhou Qing¹⁾ Liu Ke¹⁾ Ding Zhao^{1)†}

1) (College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

2) (School of Education Administration, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550004, China)

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

(Received 18 June 2012; revised manuscript received 28 August 2012)

Abstract

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface are studied using scanning tunneling microscopy. There are different roughening and pre-roughening processes for InGaAs films at different substrate temperatures and As beam equivalent pressure. Under low temperature and low As beam equivalent pressure, pits is main mechanism in the beginning of InGaAs morphology evolution, with the increase of annealing time, a great number of pits and islands are observed which make the surface rough. Small islands should play a leading role during the InGaAs morphology evolution at high temperature and high As beam equivalent pressure, and the number of islands will increase gradually with the increase of annealing time till it reaches an equilibrium state.

Keywords: InGaAs films, roughening, pre-roughening, As BEP

PACS: 68.37.Ef, 64.60.-i, 68.35.Ct

DOI: 10.7498/aps.62.036802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60866001), Specialties Doctor Degree Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20105201110003), the Governor' Foundation for Science and Education Elites of Guizhou Province, China (Grant No. (2009)114), the Science-Technology Foundation of Guizhou Province of China (Grant No. (2011)2095), the Foundation for Oversea Elites of Guizhou Province of China (Grant No. Z103233) and the Foundation for Doctoral students of Guizhou University of Finance and Economics of China (Grant No. 2010)

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