

超晶格中 GaAs/InGaAs 界面与 InGaAs/GaAs 界面的特性差异

王小军 金星¹⁾ 张子平²⁾ 郑联喜 肖智博 胡雄伟 王启明²⁾

(中国科学院半导体研究所国家光电子工艺中心, 北京 100083)

1)(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

2)(中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

(1996 年 4 月 8 日收到; 1997 年 3 月 25 日收到修改稿)

In_xGa_{1-x}As 缓冲层上生长 In_yGa_{1-y}As/GaAs 超晶格 ($x < y$). 阱层处于压缩应变, 垒层处于伸张应变, 其厚度均小于 Matthews-Blakeslee (M-B) 平衡理论计算的临界厚度. 透射电子显微镜及俄歇电子能谱、二级离子质谱测试发现, GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面铟组分过渡区比 In_yGa_{1-y}As/GaAs 界面铟组分过渡区窄; In_yGa_{1-y}As 合金阱层中, 靠近 GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面一端的铟组分更大. 用 In_yGa_{1-y}As 合金层中铟的分凝理论解释了超晶格中铟组分的分布特征. 透射电子显微镜观察表明, GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面比 In_yGa_{1-y}As/GaAs 界面平整. 提出一种新的弛豫机制来解释压缩应变和伸张应变的不同, 对两个界面特性的差异也给予解释.

PACC: 7340; 6800; 6170

1 引 言

具有陡峭的组分变化及原子级平整性的异质界面对于高性能器件应用至关重要. 然而, 一些本征的原子偏离效应 (intrinsic atomic displacement) 仍然限制着界面的陡峭性. 在通常 InGaAs 的生长温度 (约 580℃), 体内缺少原子空位, 可以忽略体内原子扩散效应^[1]. 因此, 原子在表面的安置主要由表面和次表面原子相互交换决定. Moison 等^[2]曾观察到在异质材料生长中衬底原子趋于外延层表面的现象. 本文利用 InGaAs 三元合金材料中铟的分凝效应来解释 In_yGa_{1-y}As/GaAs 超晶格样品中铟组分分布特征.

GaAs 和 InAs 的晶格常数相差很大, 应变是影响 InGaAs/GaAs 超晶格生长界面的另一个重要因素. 生长于 In_xGa_{1-x}As 缓冲层上的 In_yGa_{1-y}As/GaAs ($y > x$) 超晶格中, In_yGa_{1-y}As 层处于压缩应变, GaAs 处于伸张应变状态. 按照 Matthews-Blakeslee (M-B)^[3]关于临界厚度的平衡理论, 小于临界厚度时, 应变异质材料会形成完整的二维共格生长. 但是 M-B 理论有其自身的局限性. 本文通过肖克莱 (Shockley) 不全位错 (partial dislocation) 的引入, 讨论了压缩应变和伸张应变弛豫机制的不同. 很好地解释了本文的实验结果.

为讨论方便, 本文在讨论界面问题时假定 InGaAs/GaAs 表示 GaAs 上生长 InGaAs 界面, GaAs/InGaAs 表示 InGaAs 上生长 GaAs 界面.

2 理论分析

2.1 InGaAs 合金层中钢的分凝理论

AlGaAs 或 InGaAs 等 III-V 族合金化合物中, 由于束缚能或键长的原因, 束缚最弱的 III 族元素将在合金表面分凝. 在生长温度小于 1000 °C 时, 分凝效应是由于分凝原子在一个随着生长束流运动着的表面上积累产生. 生长——快速的表面交换代替了体材料的扩散. 表面原子的交换速度是如此之快, 以致可以认为涉及交换的各原子层均处于静态平衡. 涉及交换的只是生长层和次表面层, 它们之间的平衡可用标准的平衡模型进行讨论^[4-6].

$$\ln \frac{x_s}{1-x_s} - \frac{E_s}{kT} + \frac{Ca^3}{4kT} \left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 \left[1 + \frac{\delta a}{a} (x_s + x_b)(x_s - x_b) \right] = \ln \frac{x_b}{1-x_b}, \quad (1)$$

这里 C 为平均弹性常数, a 为体材料晶格常数, $\delta a/a$ 为组成三元合金的两个二元化合物晶格常数的相对差值. E_s 为原子从体内分凝到表面时产生的能量 ($E_s > 0$).

生长层浓度 x_s 和次表面层浓度 x_b 之间的关系将由(1)式及物质守恒条件给出. 后续的生长过程中, 生长层将依照(1)式不断更新, 直到生长终止.

在 GaAs 上生长 InGaAs 时, 取顶层 GaAs 为 $i=0$ 层, 后续生长 InGaAs 时各分子层依次编号为 1, 2, …… 设 x_v 为气相中镉元素和镓元素的束流比, 则镉浓度分布如下:

$$\begin{aligned} x_i &= 0, \quad i \leq 0, \\ x_i &= (1 - \sigma_i) \left(1 + \sum_{k=1}^{i-1} \prod_{j=k}^{i-1} \sigma_j \right) x_v, \quad i > 0, \\ x_s &= \left(1 + \sum_{k=1}^{n-1} \prod_{j=k}^{n-1} \sigma_j \right) x_v, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, 已假定 InGaAs 终止表面为第 n 个单分子层, x_s 为表面镉浓度. 接着, 在 InGaAs 表面上生长 GaAs 层, 分子层依次标号为 $b_1, b_2, \dots$, 则镉浓度分布如下:

$$x_{bi} = (1 + \sigma_{b_{i+1}}) \prod_{j=1}^i \sigma_{bj} x_s. \quad (3)$$

2.2 压缩应变和伸张应变弛豫机制的差别

当应变异质外延层增加到一定厚度时, 将发生应变弛豫, 导致三维岛状生长并产生失配位错^[7-9]. 失配位错可以通过穿透位错的滑移和攀移、三维岛边缘的结核等形式产生^[10]. 在这些失配位错的产生过程中, 均可能首先产生肖克莱不全位错^[11,12]. 通常认为, 对于 III-V 族应变材料, 临界厚度的 M-B 理论可以给出满意的结果. 对于闪锌矿结构材料, 若只考虑通常产生的 60° 完全失配位错, 则压缩应变和伸张应变的弛豫机制是等价的. 但是, 人们发现, 当层错能较小或为负值时^[12-14], 肖克莱不全位错比 60° 完全位错有

更低的形成能. 60° 完全位错可由两个肖克莱不全位错先后形成后反应而得

$$\frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] \rightarrow \frac{a}{2}[\bar{1}01]. \quad (4)$$

由于(4)式中各位错伯格矢有如下关系:

$$|b_1|^2 + |b_2|^2 = |b|^2. \quad (5)$$

根据 Frank 定则^[15], 位错能正比于伯格矢长度的平方. 所以从能量角度考虑, 会优先产生不全位错.

(111)面上的原子位置及应变状态, 决定了肖克莱不全位错的产生顺序. 图 1 为闪锌矿结构材料在(111)面上原子的排列示意图. 图中 u 为位错线延伸方向. 可以看出, 具有伯格矢 b 的 60° 完全位错可以分解成两个伯格矢分别为 b_1 和 b_2 的肖克莱不全位错. b_1 与位错线夹角 90° , b_2 与位错线夹角 60° . 压应变和张应变时, 切应力在(111)平面上的投影如矢量 τ 所示, 方向正好相反. 因此张应变时首先出现 90° 肖克莱位错, 而压应变时首先出现的是 30° 不全位错^[16].

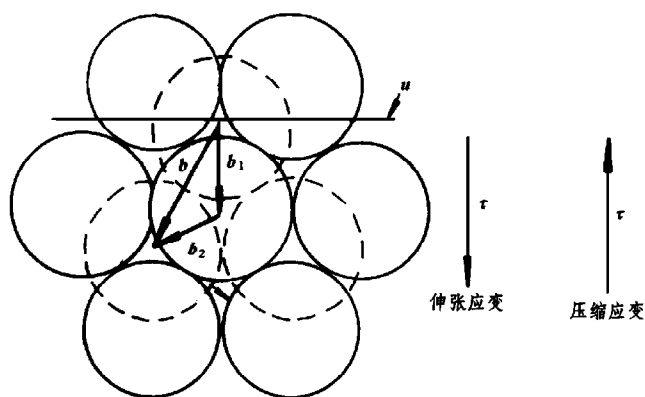


图 1 闪锌矿结构半导体材料中的原子在(111)面上投影示意图

无论在伸张应变或是在压缩应变时, 切应力的分量总是平行于 90° 不全位错而与 30° 不全位错成 60° 夹角. 这样, 作用在 90° 不全位错(即 b 沿 b_1 的分量)上的力, 是作用在 30° 不全位错(即 b 沿 b_2 的分量)上力的两倍.

上述失配位错产生机制导致压缩应变和伸张应变材料的弛豫情况有很大不同.

首先, 伸张应变时表面首先出现 90° 不全位错, 而压缩应变时表面首先出现 30° 不全位错. 由于同样应变变量时对前者的作用力是对后者的两倍, 因此伸张应变材料产生位错的临界厚度小于压缩应变材料的临界厚度.

其次, 由于作用在 90° 不全位错上切应力分量较大, 在压缩应变材料中, 产生 30° 不全位错后会立即产生 90° 位错反应而形成 60° 完全位错, 因此在后续生长中以 60° 完全位错形式滑移. 该过程中会发生从一个(111)面向另一个(111)面的攀移, 位错线发生弯曲, 减少位错沿生长方向的延伸. 伸张应变材料的情况则不同. 由于作用在 30° 不全位错上的切

应力分量较小,所以首先产生 90° 位错后并不能立即形成 30° 位错.因此,在外延层中以 90° 不全位错形式滑移,产生堆垛层错而导致表面不平.

3 实验结果

3.1 样品制备

No 050 样品用低压金属有机化学汽相淀积(MOCVD)方法得到. GaAs 衬底上 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 生长厚度 900 nm 的 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{As}$ 缓冲层.其厚度远大于临界厚度,可以认为应变已完全弛豫.在该缓冲层上生长垒宽 $d_b=16.4\text{ nm}$,阱宽 $d_w=12.4\text{ nm}$,阱层 In 组分约为 0.09 ,周期数为 30 的超晶格.

3.2 测试结果

我们用透射电子显微镜(TEM)、俄歇电子能谱(AES)、二级离子质谱(SIMS)等方法对样品的界面进行测试.如图 2 所示,样品的 TEM 截面像呈现如下特点:

- 1) GaAs/InGaAs 界面明显地比 InGaAs/GaAs 界面平整.
- 2) InGaAs 合金层中, GaAs/InGaAs 界面比 InGaAs/GaAs 界面更暗,表明铟组分更大.
- 3) 在 GaAs/InGaAs 界面两端,像片的黑白对比度比 InGaAs/GaAs 界面两端的黑白对比度大.

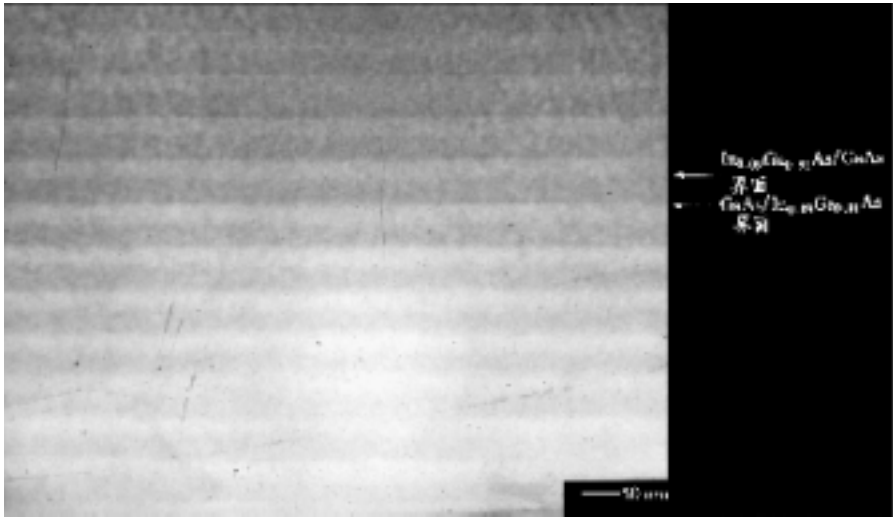


图 2 No 050 样品的剖面 TEM 像

样品的剖面 AES 和 SIMS 测试(图 3、图 4)表明,铟的上升沿,即 GaAs/InGaAs 界面(AES, SIMS 测试均是从外延层表面逆生长方向剥离),铟的上升速度快,因而过渡区窄.铟

的下降沿,即 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ 界面,铟的下降速度明显地比铟的上升速度慢,即界面过渡区宽.

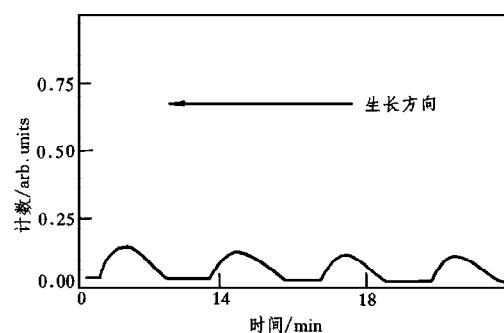


图3 No 050 样品的 AES 测试

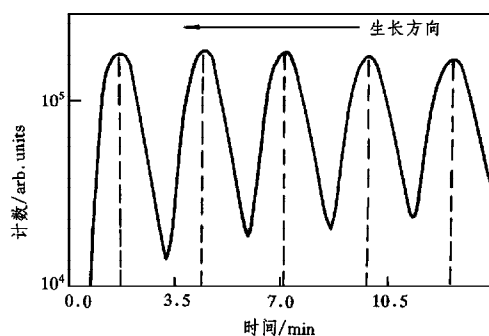


图4 No 050 样品的 SIMS 测试

4 实验结果讨论

4.1 超晶格阱层内铟组分的分布

Marzin 等^[17]的理论计算表明,在 InAs/GaAs 短周期超晶格中,由于铟原子向表面分凝,在 GaAs/InAs 界面,第一层铟原子将分凝进入 GaAs 层.因此,在 GaAs/InAs 界面,铟原子缓变分布,界面组分过渡区宽.在 InAs/GaAs 界面,由于没有铟的分凝现象,因而铟的组分分布很陡峭,界面过渡区窄.

本文的实验结果明显的不同之处在于,TEM 像中在 $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ 界面的两侧黑白对比度大.AES, SIMS 结果也表明该界面的铟组分的分布比 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ 界面更加陡峭.这一差别是由于我们的样品结构和 Marzin 等的样品结构不同.

本文的样品是用 InGaAs 代替了 InAs 层而形成 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ 超晶格.如前所述,在 InGaAs 的合金层生长中,由于分凝效应,合金表面的铟组分比 $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ 界面的组分高.如果 InGaAs 层不是足够厚,将会在整个层内引起组分梯度.当然,在 $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ 界面,也存在着铟原子分凝进入 GaAs 中的情况.但这时分凝效应只涉及 InGaAs 合金层最表面的单分子层.这一点,从以下计算结果可以得到证明.

由于平衡过程只涉及生长层及次表面层,所以在(1)式的平衡方程中, x_s 相当于生长层的浓度, x_b 相当于次表面层的铟组分.记第 $i+1$ 层生长前第 i 层的组分为 x_{ig} ,

$$x_{ig} = \left(1 + \sum_{k=1}^{i-1} \prod_{j=k}^{i-1} \sigma_j\right) x_v, \quad (6)$$

对于第 i 层和第 $i-1$ 层之间的平衡,应用(1)式时

$$x_s = x_{ig}, \quad (7)$$

$$x_b = x_{i-1} = (1 - \sigma_{i-1}) \left(1 + \sum_{k=1}^{i-2} \prod_{j=k}^{i-2} \sigma_j\right) x_v, \quad (8)$$

$$x_{ig} + x_{i-1} = x_{(i-1)g} + x_v. \quad (9)$$

(9)式给出了物质守恒条件。

由(1)–(3)式及(6)–(9)式计算的 InGaAs/GaAs 超晶格中铟组分的剖面分布如图 5 所示。可以看出,当铟组分比较大时, InGaAs/GaAs 界面的组分过渡区比 GaAs/InGaAs 界面的组分过渡区窄。而当铟组分比较小时, InGaAs/GaAs 界面的组分过渡区比 GaAs/InGaAs 界面的组分过渡区宽;同时 InGaAs 合金层中靠近 GaAs/InGaAs 界面一侧,铟组分更高。这与图 2、图 3、图 4 的测量结果一致。

4.2 两个界面平整度的讨论

Marzin 等^[17]认为 GaAs/InAs 界面比 InAs/GaAs 界面平整的原因,是 GaAs/InAs 界面的铟原子分凝进入 GaAs 层中,使得该界面铟组分分布更加平缓,有利于界面平整。然而,本文的计算及实验结果表明,在 MOCVD 生长的超晶格样品中, GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面的铟组分分布更加陡峭,而 In_yGa_{1-y}As/GaAs 界面的铟组分分布则更加平缓。因此,类似 Marzin 等的解释将不再合理。为此,我们提出新的应变弛豫机制对此作出解释。

杨保华^[18]发现,液相外延(LPE)中,相同铟含量时, GaAs 上生长正失配(即压缩应变)的 InGaAs 材料比 InGaAs 上生长负失配(即伸张应变)的 GaAs 材料中位错密度更低,表面形貌更好。他们认为这是由于伸张应变即 GaAs/InGaAs 材料中,位错运动的临界切应力较小。Lievin 等^[19]发现在 InAlAs/InP 生长时,对于同样大小的失配量(可通过铟含量调整失配符号),负失配即伸张应变时, RHEED 振荡随着生长时间很快衰减,而正失配即压缩应变时, RHEED 在较长的时间内保持着较强的振荡强度。RHEED 振荡强度的由强变弱被认为是生长模式由二维转为三维的标志。三维生长模式的发生表明应变弛豫及失配位错的形成^[20]。

铟的分凝不会导致 GaAs/InGaAs 表面的三维岛状不平整。因为分凝的铟不是以铟元素的形式,而是以 InAs 的形式存在于 InGaAs 表面^[16,20]。我们认为,导致 GaAs/InGaAs 和 InGaAs/GaAs 界面差别的主要原因是阱层和垒层中应变符号的不同。如(4)式所示,若应变弛豫时考虑到肖克莱不全位错的形成,按照应变弛豫的力学平衡模型^[3],

$$H_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \theta)}{8\pi \epsilon (1 + \nu) \cos^2 \lambda} \ln \left(\frac{\alpha H_c}{b} \right), \quad (10)$$

计算所得应变层的临界厚度如图 6 所示。(10)式中 H_c 为临界厚度, b 为位错的伯格矢量长度, ν 为泊松指数, θ 为位错线和伯格矢量的夹角。 α 为位错芯能量, ϵ 为应变大小, λ 为位错伯格矢量与界面内垂直于位错线方向的夹角。图 6 中分别给出了单应变外延层和

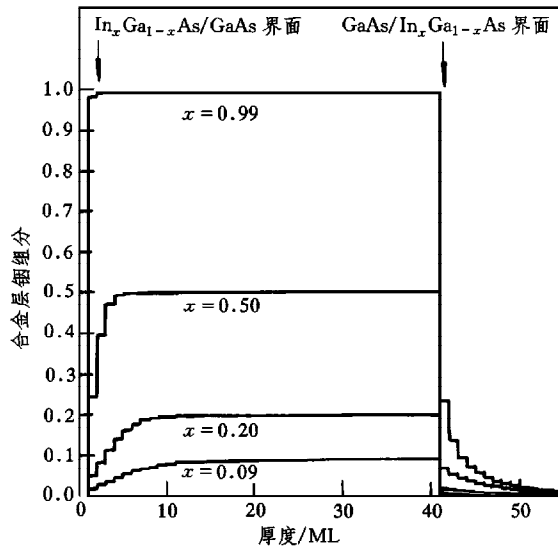


图 5 InGaAs/GaAs 超晶格中铟组分的剖面分布

全宽无穷大的应变量子阱结构时不同组分的临界厚度. 我们认为, 只有在极其苛刻的生长条件下(即利用生长动力学机制抑制热力学平衡模式的发生), 类似于量子阱的夹层结构临界厚度的计算才有意义. 通常生长条件下, 在考虑薄层应变材料的生长模式时, 更有参考价值的是单应变外延层的临界厚度. 这是因为对于夹层结构而言, 在盖层生长之前, 应变薄层的生长模式已经发生. 无论是 GaAs 上生长 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{As}$, 还是 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{As}$ 上生长 GaAs, 两者的厚度均小于以 60° 完全位错计算的单层临界厚度. 但是, 若考虑肖克莱不全位错, 伸张应变时首先出现 90° 不全位错, GaAs 层的厚度已经大于按 90° 不全位错计算的临界厚度. 压缩应变时首先出现的是 30° 不全位错, 但是 $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{As}$ 的厚度却仍然小于根据 30° 不全位错计算所得的临界厚度. 当 GaAs, InGaAs 厚度小于 M-B 平衡理论计算的临界厚度时, 薄层中可能由于肖克莱不全位错的产生, 导致表面岛状生长模式的发生. 在 InGaAs/GaAs 生长时, InGaAs 薄层处于压缩应变, 应变弛豫时首先产生 30° 不全位错, 更难产生不全位错, 因而不易发生三维岛状生长. 所以 GaAs 薄层上生长的 InGaAs 层表面比较平整. 此外, 对于压缩应变薄层, 失配位错以 60° 完全位错形式从表面滑向界面时, 可能发生从一个(111)面向另一个(111)面的攀移, 导致一个弯曲的位错线. 这就会阻止 GaAs 伸张应变层中产生的位错向 InGaAs 层中延伸, 进一步保持了 InGaAs 生长表面的平整.

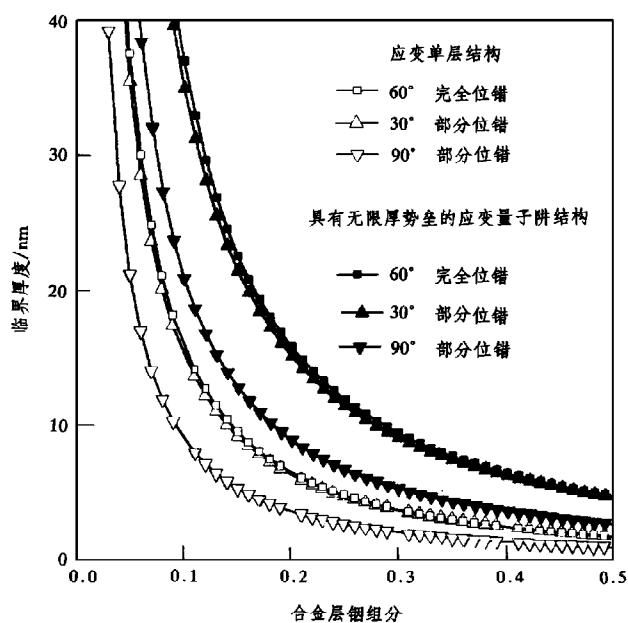


图6 不同弛豫机制下, 根据力学平衡模型计算所得应变外延层的临界厚度

5 结 论

用 MOCVD 方法在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 缓冲层上生长 $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ 超晶格, 其中阱层

处于压缩应变、全层处于伸张应变,其厚度均小于 M-B 理论计算得到的临界厚度。

TEM 观察及 AES, SIMS 测试发现, GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面铟组分过渡区比 In_yGa_{1-y}As/GaAs 界面铟组分过渡区窄。在 In_yGa_{1-y}As 合金薄层中,靠近 GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面一侧,铟组分更大。用 In_yGa_{1-y}As 合金层中铟的分凝理论解释了超晶格中铟组分的分布特征。

TEM 的观察表明, GaAs/In_yGa_{1-y}As 界面比较平整,而在 In_yGa_{1-y}As/GaAs 界面存在三维岛状不平整结构。考虑到本文中测试样品中铟组分的分布特征,提出一种新的应变弛豫机制来解释压缩应变和伸张应变机制的不同,并对两个界面特性的差异作出满意的解释。

- [1] B. Jusser, F. Alexandre, D. Paquet *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985), 301; J. C. Lee, T. E. Schlesinger, T. F. Kuech *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**(1987), 1187.
- [2] M. Moison, C. Guille, F. Houzay *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6149.
- [3] J. W. Matthews and A. B. Blakeslee., *J. Cryst. Growth*, **27**(1974), 118; **32**(1976), 265.
- [4] J. Bonard, Adsorption on Metal Surface (Blisrier Press, New York, 1983).
- [5] R. Bruisma and A. Zangwill, *Europhys. Lett.*, **4**(1987), 729.
- [6] J. Homstra and W. I. Bartels., *J. Cryst. Growth*, **44**(1987), 13.
- [7] M. Grabow and G. Gilmer, *Proc. Mat. Res. Soc.*, **94**(1987), 13.
- [8] J. H. Van der Merwe and C. A. B. Bal, *Epitaxial Growth*, Part B (Academic Press, New York, 1975), p. 193.
- [9] B. W. Dodson and I. J. Fritz, *Crystal Properties & Preparation*, **21**(1989), 29.
- [10] J. W. Matthews, *Epitaxial Growth* (Academic Press, New York, 1975), p. 581.
- [11] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations* (Pergamon Press, Oxford, 1984), p. 91.
- [12] E. A. Fitzgerald, D. G. Ast, P. D. Kirchner *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 693.
- [13] M. P. A. Vieggers, C. W. T. Bulle Lieuwma, P. C. Zalm and P. M. J. Maree, *Proc. Mat. Res. Soc.*, **37**(1985), 331.
- [14] P. M. J. Maree, R. I. J. Oithof, J. W. M. Frenken *et al.*, *J Appl. Phys.*, **58**(1985), 3097.
- [15] J. P. Hirth, *Theory of Dislocation*, 2nd. ed (Wiley Press, New York, 1982), p. 85.
- [16] J. Petruzillo, M. R. Leys. *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 2414.
- [17] J. Y. Marzin and I. M. Gerard, *Semiconductor and Semimetals*, **32**(1990), 55.
- [18] 杨保华, 中国科学院半导体研究所博士论文, (1990), 第 27 页.
- [19] J. L. Lievin and C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1173.
- [20] D. C. Radulesou, W. I. Schaff and L. F. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 111.

DIFFERENCES BETWEEN THE INTERFACES OF InGaAs/GaAs AND GaAs/InGaAs IN SUPERLATTICES

WANG XIAO-JUN JIN XING^{a)} ZHANG ZI-PING^{b)} ZHENG LIAN-XI XIAO ZHI-BO

HU XIONG-WEI WANG QI-MING^{b)}

(*National Research Center for Optoelectronic Technology,*

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083)

a)(*Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica, Beijing 100080*)

b)(*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,*
Academia Sinica, Beijing 100083)

(Received 8 April 1996; revised manuscript received 25 March 1997)

ABSTRACT

The $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ superlattice with an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x < y$) buffer layer was grown by metal-organic chemical vapor deposition method. The well layer was subjected to a compressive strain and the barrier layer a tensile strain. However, both layers were not thicker than the calculated critical thickness based on the Matthews-Blakeslee equilibrium theory. According to the measurements of TEM, SIMS, AES, we found that the composition gradient region at the $\text{GaAs}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ interface was narrower than that at the $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ interface; in $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ alloy layer, the composition near the $\text{GaAs}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ interface was larger than that near the other interface. For the first time, we have explained the composition profile in these kinds of superlattices based on the indium segregation theory. In addition, a new strain relaxation model was presented to explain the differences in the smoothness between the two interfaces.

PACC: 7340; 6800; 6170