

GaAs(001) 衬底上分子束外延生长 InNSb 单晶薄膜*

张燕辉 陈平平[†] 李天信 殷 豪

(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)

(2009 年 12 月 25 日收到; 2010 年 3 月 4 日收到修改稿)

利用射频氮等离子辅助分子束外延(RF-MBE)技术在 GaAs(001) 衬底上生长稀氮 InNSb 半导体薄膜, 并通过原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和拉曼散射光谱等测量手段对样品的微结构和 N 组分等进行了表征. 结果显示样品有较好的晶体质量, N 组分可高达 0.84% (XRD 的结果). 本文还对样品的输运性质进行了表征, 结果显示样品在室温下具有较低的载流子浓度和较高的迁移率. 另外, 初步研究表明在 InSb 中掺入 N 可导致其室温磁阻明显下降.

关键词: 分子束外延, 稀氮半导体, X 射线衍射, 拉曼光谱

PACC: 6855, 7360F

1. 引 言

十多年前人们发现, 每百分之一的 As 原子被 N 原子取代可以使 GaAs 材料的禁带宽度减小超过 100 meV^[1], 这引起了人们对稀氮 III-V 族半导体的广泛关注, 相关的 Ga(In)NAs 材料在激光器、太阳能电池等方面有广泛应用. 近几年的研究已经证明很多种 III-V 族半导体材料都表现出类似的性质^[2-6]. 作为 III-V 族半导体中禁带最窄的材料, InSb 掺 N 自然引起了人们极大的兴趣. 理论研究已经证明, 少量的 Sb 原子被 N 原子替代同样会引起其禁带宽度显著变窄^[7,8], 而且稀氮 InNSb 合金的俄歇复合率相对于传统红外材料碲镉汞(MCT)要小很多^[9,10], 超窄的禁带宽度和相对较低的俄歇复合率使得 InNSb 合金材料可能成为新型的长波红外光电材料. 但是到目前为止, 对于 InNSb 合金的研究还处于起步阶段, 材料制备的工艺还很不成熟, 制备具有高 N 组分低填隙 N 原子浓度的 InNSb 合金还是一个挑战^[11]. 最近已报道的 InNSb 合金大多是通过低能离子注入^[12,13]或者用分子束外延技术^[14-16]在 InSb 衬底上生长. 由于 InSb 衬底价格昂贵, 并且缺少半绝缘衬底, 在实际光电器件应用中 InNSb 合金薄膜有必要生长在价格相对较低的半绝

缘 GaAs 衬底上. 由于 In(N)Sb 和 GaAs 有较大的晶格失配, 使得材料制备比离子注入或者在 InSb 衬底上同质外延生长更加困难. 因此, 如何在 GaAs 衬底上生长高质量的 InNSb 外延薄膜值得关注. 材料的输运性质对光电器件的应用是非常重要的一个性质, 本文同时对样品的输运性质进行了室温下的表征, 结果显示被测样品相对于最近报道的同等 N 组分的 InNSb 材料有较低的载流子浓度和较高的迁移率. 另外, InSb 超高的载流子迁移率使得 InSb 具有很强的磁阻效应, 其在磁敏器件上的应用受到长期的关注. 因此研究 N 掺入 InSb 导致其磁阻的改变很有意义. 本文初步开展相关研究.

2. 实验部分

探索利用射频 N 等离子辅助分子束外延(RF-MBE)技术在 GaAs(001) 衬底上生长 InNSb 薄膜样品. 使用的生长系统为配置了 SVT(美国)射频等离子 N 源的法国 RIBER32 R&D 型 MBE 系统. 样品的制备过程大致分两个步骤: 第 1 步, 衬底高温脱氧以后在 600 °C 生长大概 300 nm 的 GaAs 缓冲层, 在此基础上用两步生长法生长 InSb 缓冲层; 第 2 步, 在前面生长好的 InSb 缓冲层上生长 InNSb 薄膜, N 源为射频等离子源. 本文中 N 源的功率都是 250 W, 本

* 国家自然科学基金(批准号:60876059), 上海市基础研究重点项目(批准号:08JC1421000), 上海市重大基础研究项目(批准号:09DJ1400101)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ppchen@mail.sitp.ac.cn

底气压为 6.5×10^{-3} Pa. 在保持其他生长条件一致的情况下通过改变 InNSb 层的生长温度, 制备了一系列不同 N 组分的样品, 表征结果显示我们的样品制备工艺比较稳定, 可重复性很好. 在本文中三个代表性样品的生长温度分别为 360, 340 和 310 °C, 具体的生长参数如表 1 所示. 样品的生长速度约为 10 nm/min.

本文中使用的分辨率 XRD 是布鲁克公司生产的 D8 X 射线衍射仪. 用于样品形貌表征的原子力显微镜 (AFM) 的型号为 (digital instruments nano scope III), 工作模式为轻敲模式, 用的是 Si_3N_4 探针. 室温拉曼实验所用的光谱系统为 Jobin-Yvon Lab Ram-Infinity, 激发光源为 514.5 nm Ar 离子激光光源.

表 1 InNSb 样品的生长参数以及部分表征结果

样品编号	InNSb 层厚度/nm	生长温度/°C	N 组分/% (XRD)	载流子浓度/ 10^{17}cm^{-3}	迁移率/ $(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
1	1000	360	0.46	1.55	9457
2	1000	340	0.64	3.70	5574
3	700	310	0.84	6.60	3110

3. 结果和讨论

样品的所有生长过程都在原位高能电子衍射仪 (RHEED) 的监控下完成. 当低温层 InSb 开始生长的時候, RHEED 的条纹会很快变成明亮的点, 随后逐渐向条纹转变, 反映了低温 InSb 层在 GaAs 表面由岛状

生长向二维生长转变的过程. 在 InNSb 生长阶段 RHEED 均显示细锐明亮的条纹, 说明样品为较好的二维生长. 图 1 为样品 1 和样品 2 的 AFM 图片 (图中单位为 μm). 从图中可以看出样品 1 和样品 2 的表面形貌相似, 表面都有一定的起伏, 对应的表面平均粗糙度 (RMS) 分别为 2.863 nm 和 3.207 nm, 说明 N 组分的增加使得样品表面质量下降.

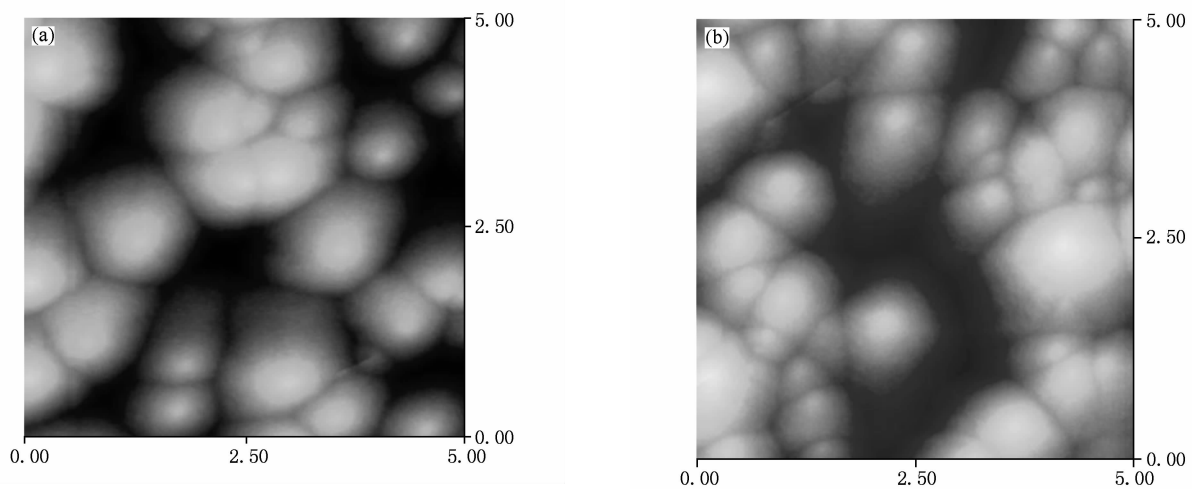


图 1 样品的 AFM 图片 (单位为 μm) (a) 样品 1 的 AFM 图片; (b) 样品 2 的 AFM 图片

图 2 展示了样品 1 横截面的 SEM 图片, 从图中可以比较清晰的看出薄膜中各层之间的界面, 图的下部颜色最暗的部分是 GaAs 衬底, 其上标出 315 nm 厚的一层为 GaAs 缓冲层, 最上面标出 1.94 μm 的部分为常温生长的 InSb 和 InNSb 两层, 其中 InSb 层的厚度大概 900 nm, InNSb 层的厚度为 1 μm , 从图中不能明显的看出它们之间的界线, 说明两层之间过度平稳. GaAs 和 InSb 层之间比较宽的界线应

该是大约 50 nm 的低温 InSb 层. 由于分辨率的问题, 界面附近的位错或者其他缺陷不能清晰的看到, 更深入的研究需要借助高分辨率的透射电子显微镜 (HR-TEM). 另外, 根据各层的厚度和生长时间, 我们可以估算出样品的生长速度约为 10 nm/min.

X 射线衍射 (XRD) 是表征材料的晶体质量、材料相和应力的很有效的无损检测方法. 图 3 (a) 为样

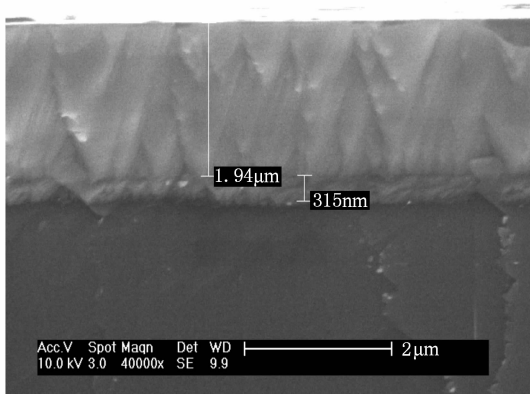


图2 样品1横截面的SEM图片

品1对称的(004)面XRD($2\theta/\omega$)曲线.从图中可以清楚看到衬底GaAs、缓冲层InSb和InNSb的(004)面的衍射峰,并且从InNSb峰的位置可以看出薄膜处于张应力的状态,从而可以确定样品中N原子大多处于Sb的格点上^[17],因此XRD给出的N组分也就比较准确.图3(b)为三个样品对称的(004)面XRD($2\theta/\omega$)曲线,从图中可以看出不同样品之间InNSb峰明显的移动,这反映了样品中N含量的变化.图3(c)为样品2非对称的(115)面XRD($2\theta/\omega$)曲线,从图中可以清楚的看到衬底GaAs、缓冲层InSb和InNSb的(115)面的衍射峰.可证明InNSb外延层的晶格与衬底一样为严格对称的立方结构.

因此,N的组分 x 可以通过Vegard法则得到

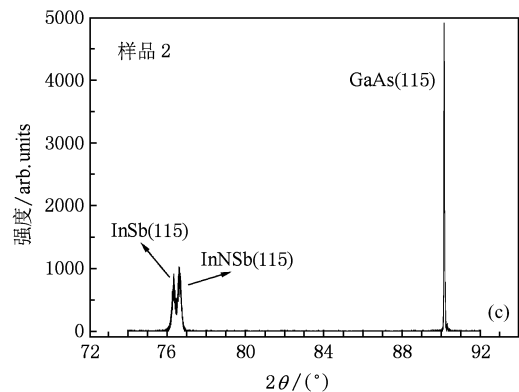
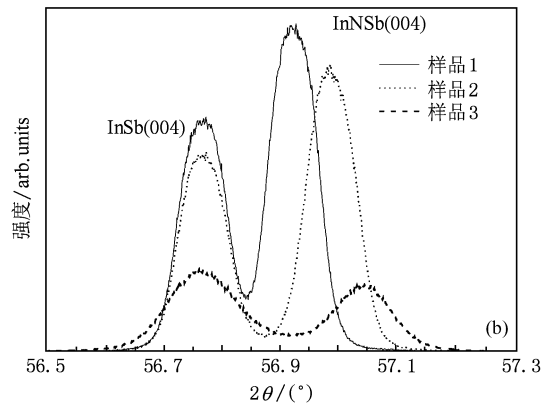
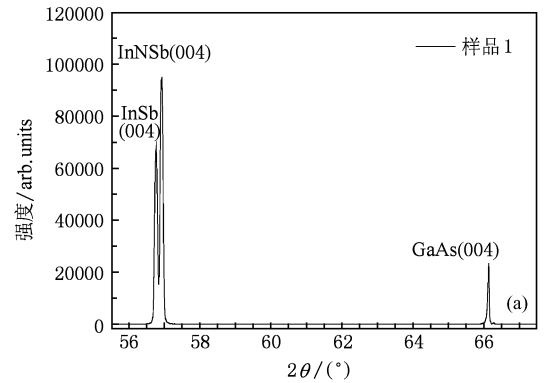
$$a_0 = x \cdot a_{\text{InN}} + (1 - x) \cdot a_{\text{InSb}}, \quad (1)$$

其中 a_0 , a_{InN} 和 a_{InSb} 分别为无应力状态下立方结构的InNSb, InN和InSb的晶格常数.而 a_0 则可以通过下面的方程求得^[18]:

$$a_{\perp} = a_{\parallel} + (a_0 - a_{\parallel}) \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right), \quad (2)$$

其中 a_{\perp} 和 a_{\parallel} 分别为InNSb外延层垂直和平行于衬底(001)面方向的晶格常数, c_{11} 和 c_{12} 分别为InNSb的弹性常数,它们可以通过线性拟合立方相的InSb和InN的弹性常数得到^[19,20].

根据Vegard法则估算出样品1、样品2和样品3的N含量分别为0.46%, 0.64%和0.84%(见表1).这个结果说明我们在GaAs(001)衬底上成功生长出了质量较好并且拥有较高N组分的InNSb薄膜,并说明在一定条件下降低生长温度可以提高样品的含N量.用XRD来确定InNSb的N组分是目前常用的三种方法之一,另外两种方法是X射线光电子能谱(XPS)、二次离子质谱仪(SIMS).三种方

图3 (a) 样品1的(004)面XRD($2\theta/\omega$)曲线;(b) 样品1, 样品2和样品3的(004)面XRD($2\theta/\omega$)曲线;(c) 样品2的(115)面XRD($2\theta/\omega$)曲线

法各有其特点却都很难准确的确定样品的N组分.XRD是一种无损检测方法,它通过探测样品内的应力改变来计算晶格常数的变化,再根据Vegard法则估算出样品N的组分.由于N原子与Sb原子相比要小很多,因此当样品中的Sb原子被N原子替换以后会产生比较大张应力,从而可以比较准确的确定N的组分.但是,当样品中存在大量的填隙N原子时,这种方法便会出现比较大的误差.

另外,从图3(b)还可以看出,随着N组分的增

加,对应样品的 XRD 曲线强度变弱,峰形也有不同程度的展宽,说明 N 组分的增加不同程度的降低了样品的晶体质量,这与 AFM 图片表现的结果相似,下面要讨论的拉曼散射光谱表现了同样的性质.

图 4 为样品 1 和样品 2 的室温拉曼散射谱,在 180 和 187 cm^{-1} 附近的峰分属于横光学(TO)和纵光学(LO)声子模.从图中可以看出由 N 原子引入的组分无序使得原本被禁戒的横光学(TO)模变为拉曼活性,从而导致了峰形不对称.通过分析拉曼光谱中各个声子峰的强度和半高宽的变化以及峰位的移动,我们可以了解到 N 原子引入的组分无序度和材料内部应力变化的情况.通过拟合发现相比于样品 1,样品 2 的 TO 峰和 LO 峰的半高宽没有明显的变化,分别为 12 和 5 cm^{-1} ,但是 TO 峰和 LO 峰的强度比却从 3.4 扩大到了 4.3,这说明两个样品的整体的晶体质量差不多,但是样品 2 由 N 原子引起的组分无序度却大于样品 1,这与 XRD 给出的两个样品 N 组分的结果相对应.另外,样品 2 的 LO 峰相对于样品 1 没有明显的移动,TO 峰相对于样品 1 红移了 1.5 cm^{-1} .按以前的报道^[11],随着 N 组分的增加,N 引入的组分无序会导致相干长度缩短从而使 LO 峰发生红移^[21],而晶格收缩会导致 TO 峰的蓝移^[22].TO 峰相反方向的移动可能是由于两个样品中填隙原子的数量或者状态存在差异.

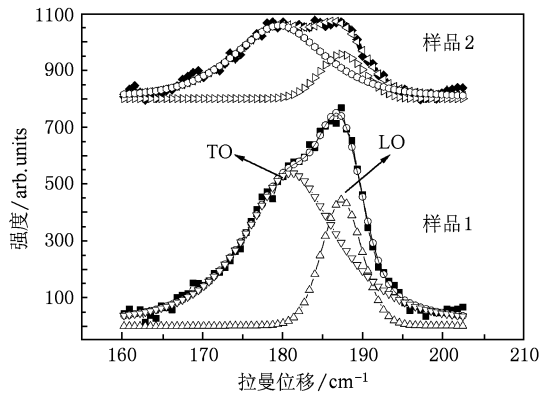


图 4 样品 1 和样品 2 的室温拉曼散射谱,图中实心符号表示的曲线为实验值,空心符号表示的曲线为拟合数值

半导体材料的载流子浓度和迁移率是反映材

料质量的重要参数.利用范德堡方法对薄膜室温下的载流子浓度和迁移率进行了测量,结果如表 1 所示(由于 InSb 缓冲层的载流子浓度远小于 InNSb 载流子浓度,在本测量中没有考虑 InSb 层的影响).样品 1,2 和 3 的输运结果显示,随着 N 组分的增大,样品的载流子浓度迅速增大,迁移率则迅速减小.与最近报道^[23]的同等 N 组分和同等厚度样品的结果相比,我们的样品表现出了相对较低的载流子浓度和较高的迁移率,这也反映了样品较好的晶体质量.

由于拥有很高的迁移率,InSb 材料拥有比较强的磁阻效应,这也是人们长期关注的一个方面.掺 N 使材料晶体质量下降载流子浓度增加,从而引起载流子迁移率的下降,这将对其磁阻带来很大的影响.因此,对 InNSb 薄膜样品进行了室温下的磁阻测量.测试结果显示,在室温下 InNSb 薄膜样品的磁阻大概只有同等生长参数 InSb 样品的十分之一,和室温下两种样品迁移率的差别基本相同.因此,InNSb 样品磁阻减小的主要原因是由于掺杂导致样品迁移率的下降.

4. 结 论

本文探索利用射频氮等离子辅助 MBE 技术在 GaAs(001) 衬底上外延生长高质量 InNSb 薄膜的工艺条件,并对薄膜样品进行 AFM, XRD, Raman 光谱等微结构表征,表征结果显示我们已经成功地在 GaAs(001) 衬底上生长出较好晶体质量同时拥有较高 N 组分的 InNSb 薄膜.输运测量的结果表明上述样品有较低的室温载流子浓度和相对较高的迁移率,这个结果也反映了样品内的缺陷和填隙氮原子相对较少.另外,磁阻的测量结果显示 InNSb 合金薄膜的磁阻与相同条件下生长的 InSb 薄膜相比下降到 1/10.研究发现,在一定生长条件下降低生长温度可以提高样品的含氮量,随着氮含量的增加样品的表面质量和晶格质量都会有所下降,室温载流子浓度明显增加,迁移率明显下降,从而导致磁阻的明显下降.

- [1] Weyers M, Sato M, Ando H 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L853
 [2] Bi W G, Tu C W 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1934
 [3] Baillargeon J N, Cheng K Y, Hofler G E, Pearah P J, Hsieh K

- C 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2540
 [4] Bi W G, Tu C W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1161
 [5] Kurtz S R, Allerman A A, Jones E D, Gee J M, Banas J J,

- Hammons B E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 729
- [6] Wang C, Chen P P, Liu Z L, Li T X, Xia C S, Chen X S, Lu W 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 7 (in Chinese) [王 莞、陈平平、刘昭麟、李天信、夏长生、陈效双、陆 卫 2006 物理学报 **55** 7]
- [7] Veal T D, Mahboob I, McConville C F 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 13
- [8] Lindsay A, O' Reilly E P, Andreev A D, Ashley T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165205
- [9] Murdin B N, Kamal Saadi M, Lindsay A, O' Reilly E P, Adams A R, Nott G J, Crowder J G, Pidgeon C R, Bradley I V, Wells J P R, Burke T, Johnson A D, Ashley T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1568
- [10] Murdin B N, Adams A R, Murzyn P, Pidgeon C R, Bradley I V, Wells J P R, Matsuda Y H, Miura N, Burke T, Johnson A D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 256
- [11] Lim K P, Yoon S F, Pham H T, Tripathy S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 165301
- [12] Mahboob I, Veal T D, McConville C F 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 9
- [13] Zhang D H, Liu W, Wang Y, Chen X Z, Li J H, Huang Z M, Zhang Sam S Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 131107
- [14] Veal T D, Mahboob I, McConville C F, Burke T M, Ashley T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1776
- [15] Hatami F, Kim S M, Yuen H B, Harris J S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 133115
- [16] Tim A, Louise B, Gilbert W S, Ben N M, Paul H J, Louis F J P, Tim D V, Chris F M 2006 *Proc. SPIE* **6206** 62060L
- [17] Pham H T, Yoon S F, Tan K H, Boning D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 092115
- [18] Uesugi K, Morooka N, Suemune I 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1254
- [19] Li W, Pessa M, Likonen J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2864
- [20] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [21] Liu H F, Xiang N, Tripathy S, Chua S J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 103503
- [22] Brafman O, Manor R 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6940
- [23] Lim K P, Yoon S F, Pham H T 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 135419

InNSb single crystal films prepared on GaAs (001) substrates by molecular beam epitaxy*

Zhang Yan-Hui Chen Ping-Ping[†] Li Tian-Xin Yin Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(Received 25 December 2009; revised manuscript received 4 March 2010)

Abstract

InNSb alloy films are prepared on GaAs (001) substrates by the N₂ radio frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE). The N composition and the micro-structure of the samples are characterized by atom force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The measurement results reveal that the films have smooth surfaces and good crystalline quality, the N composition can reach 0.84% (from XRD) and most of the N atoms in the samples are at the sites of Sb atoms. The transport properties of the samples are also characterized, and the results demonstrate that our samples have lower carrier concentrations and higher mobilities. Owing to the introduction of N, a considerable reduction of room-temperature magnetoresistance is observed.

Keywords: molecular beam epitaxy, dilute nitrogen semiconductor, X-ray diffraction, Raman spectroscopy

PACC: 6855, 7360F

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 60876059), the Key Basic Research Programs of Shanghai (Grant No 08JC1421000), the Major Basic Research Program of Shanghai China (Grant No. 09DJ1400101).

[†] Corresponding author. E-mail: ppchen@mail.sitp.ac.cn