

文章编号: 1672-2892(2011)03-0351-07

GaAs 外延薄膜的 As 缺位研究

王雪敏, 吴卫东*, 阎大伟, 王瑜英, 唐永建

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 研制太赫兹量子级联激光器的核心是制备以 GaAs 为代表的量子阱超晶格, 在制备 GaAs 为代表的量子阱超晶格过程中, 需要解决 As 缺位等基础性物理问题。采用激光分子束外延技术制备了 GaAs 外延薄膜, 研究了实验参数对 GaAs 薄膜性能, 特别是 As 缺位的影响。在线 RHEED 测试结果表明, GaAs 可以实现外延生长。原位 XPS 和 UPS 等测试研究结果表明, 激光分子束外延技术制备 GaAs 外延薄膜过程中存在 As 缺位问题, 激光能量对 GaAs 薄膜中 As 含量具有明显的影响, 要获得理想成分比的 GaAs 外延薄膜, 需要较高的脉冲激光能量(600 mJ)。

关键词: 激光分子束; 量子阱超晶格; 生长机理

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

Research on As absence in GaAs epitaxial film

WANG Xue-min, WU Wei-dong*, YAN Da-wei, WANG Yu-ying, TANG Yong-jian

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract : The research of THz Quantum Cascade Lasers(QCL) includes basic theory and applications, which shows great scientific and applicable values. It is the hotspot in THz fields and has been paid attention to by many countries. To prepare THz QCL, GaAs quantum well superlattice needs to be obtained firstly. During the preparation of GaAs quantum well superlattice, the problem of As absence needs to be solved. In this paper, GaAs has been prepared by Laser Molecular Beam Epitaxy(LMBE) and the corresponding results have been studied. RHEED indicates that GaAs can grow layer by layer. The results of situ XPS, UPS et al, show that there exists the absence of As during the growth of GaAs, and the laser energy has obvious influence on the content of GaAs. To obtain the ideal ratio of Ga:As, a high laser energy of 600 mJ is needed.

Key words: Laser Molecular Beam Epitaxy; quantum well superlattice; growth mechanism

频率在 $0.1\text{ THz}\sim 10\text{ THz}(10^{12}\text{ s}^{-1})$ 范围内的电磁波称为太赫兹波, 相应波长范围为 $3\text{ mm}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 。太赫兹波具有较宽频率范围和独特光子能量与传播特性, 可作用的物质对象范围十分广泛。可应用于战场浓烟、沙尘环境的透视, 反隐身雷达技术, 新一代 IT、通信基础, 分子生物学研究, 医学成像和食品、药品生产质量控制, 材料无损探测, 空间大气环境监测, 天文观测等。但是, 由于太赫兹辐射源的缺乏, 1994 年 Bell 实验室才成功研制了世界上第 1 台量子级联激光器(QCL), 其辐射频率为 $75\text{ THz}(4\text{ }\mu\text{m})$ 。此后, 量子级联激光器发展成为中红外波段的主要半导体激光辐射源, 波长覆盖范围为 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 24\text{ }\mu\text{m}$ 。与中红外光相比, 波长更长的太赫兹光的量子级联激光辐射要困难得多。主要有 2 方面的原因: a) 太赫兹光具有较小的光子能量(约 $4\text{ meV}\sim 20\text{ meV}$), 这就意味着要在间距相当小的子带间实现占有数反转, 以满足激光辐射的增益要求, 这无疑会对有选择的注入和导出电子造成很大困难, 无论是采取隧穿手段, 还是散射手段都存在一些技术上的难题; b) 由于自由载流子吸收所造成的辐射损失正比于波长的平方, 必须采用波导管技术使掺杂半导体包层与输出光模式的交叠最小化, 减少辐射损失。由于这些困难, 直到 2002 年, 量子级联激光器技术才在太赫兹波段取得重大突破。意大利与英国科学家通过设计啁啾超晶格有源区, 并采用半绝缘体-表面等离子激元波导结构, 制备出了第 1 台太赫兹量子级联激光器, 这台激光器可在约 10 K 的温度下发射 4.4 THz 的脉冲激光, 输出功率约 2 mW , 阈值电流密度几百 A/cm^2 。美国、英国、意大利等多个国家的科研小组展开了对太赫兹量子级联激光器的密集研究, 研究内容涉及到有源辐射区的设计

收稿日期: 2011-03-30; 修回日期: 2011-04-30

* 为通信作者

计、波导管的构造、掺杂效应、磁场调控等各个环节的物理效应与制备技术。目标在于扩大太赫兹辐射的频率覆盖范围,提高激光辐射功率及效率,改善波束品质,提高运行温度,降低阈值电流等,以达到最终把太赫兹量子级联激光器推向实际应用。国内太赫兹技术研究也引起了相关多家研究机构的广泛重视,包括 973,863 以及自然科学基金在内的多种基金都对太赫兹研究给予有力的资金资助。但是,从太赫兹量子级联激光辐射源的研究情况看,国内只做了初步探索。因此,总体上看,在太赫兹量子级联激光器的研究方面,国内现状与国外先进水平还有较大的差距。太赫兹量子级联激光器的研究涉及到太赫兹辐射技术的多个环节,包括输出频率的设计,输出功率和效率的提高,波束品质的改善,运行温度的提高,阈值电流的降低等等。这些问题的解决需要实验紧密结合理论,针对材料选取、电子结构设计、环境声子效应控制以及波导构造等诸方面展开广泛深入的研究。这些基础问题解决的前提是 GaAs 为代表的量子阱超晶格,制备 GaAs 为代表的量子阱超晶格需要克服 GaAs 生长过程中的 As 缺位问题。

本文采用激光分子束(LMBE)外延技术制备 GaAs 外延薄膜,研究 GaAs 生长过程中的 As 缺位,特别是激光能量对 GaAs 外延薄膜中 As 含量的影响,通过原位 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)和紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)等的分析和研究,以期对 GaAs 生长过程的精确控制,获得具有理想比例的 GaAs 超晶格奠定基础。

1 实验

脉冲激光沉积技术是将激光器产生的高功率脉冲激光束聚焦于靶材表面,使靶材表面高温熔融,产生高温、高压等离子体($T \geq 10^4$ K),这种等离子体定向局域膨胀发射就可实现在衬底上沉积成膜^[1-2]。此过程可分 3 个阶段:

a) 激光表面熔融和等离子体的产生

大功率密度(10^8 W/cm²~ 10^{10} W/cm²)脉冲激光照射靶材时,靶材吸收激光束的能量并使束斑处的温度迅速升高到蒸发温度以上,从而产生高温熔融,靶材汽化而蒸发。此时靶内任一点的温度 $T(x,t)$ 可表示为^[3-4]:

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T)\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] + [1-R(T)]I_0(t)\alpha(T)e^{-\alpha(T)x} \quad (1)$$

式中: $\rho(T)$ 为密度; $C_p(T)$ 为单位质量的等压热容; t 为时间; x 为垂直于靶面方向的坐标; $K(T)$ 为热导率; $R(T)$ 为靶材对入射光的反射率; $I_0(t)$ 为激光强度; $\alpha(T)$ 为吸收系数。根据能量守恒定律,激光作用在靶面上的能量等于蒸发表面层所需的能量、基体传导损失的能量以及等离子体所吸收能量之和,即^[5]:

$$\Delta X_t = (1-R)(E-E_{th})/(H_v + C_v\Delta T) \quad (2)$$

式中: ΔX_t 为蒸发深度; R 为反射率; E 为入射光束的能量; E_{th} 为蒸发靶材所需的阈值能量; H_v 为蒸发潜热; C_v 为体积热容, ΔT 为温度的变化。由于蒸发潜热的影响,蒸发过程吸收相变潜热将引起表面温度下降。瞬时蒸发的气化物质与光继续相互作用,主要通过电子-离子碰撞,以逆韧致辐射过程进行吸收,相应的吸收系数 α_p 为:

$$\alpha_p = 3.69 \times 10^8 (Z^3 n_i^2 / T^{0.5} \nu^3) [1 - \exp(-h\nu/kT)] \quad (3)$$

式中: Z, n_i 和 T 分别为等离子体的平均电荷、离子密度和温度; h, k 和 ν 分别是 Planck 常数、Boltzman 常数和激光的频率。通过该过程绝大部分电离形成区域化的高密度等离子体。高密度等离子体形成后,吸收光能而被加热到 10^4 °C 以上,即形成具有致密核心的闪亮等离子体球体。

b) 等离子体定向局域膨胀发射

等离子体形成之后,继续与激光束相互作用,在靶面法线方向形成大的压力和温度梯度,沿靶面法线方向向外作等温、绝热膨胀发射。任一时刻 t , 空间内任一点 (x,y,z) 处等离子体密度 $n(x,y,z)$ 可用 Gauss 函数描述^[6]:

$$n(x,y,z,t) = \frac{N_T t}{2^{0.5} \pi^{1.5} \tau x(t) y(t) z(t)} \exp \left[-\frac{x^2}{2x(t)^2} - \frac{y^2}{2y(t)^2} - \frac{z^2}{2z(t)^2} \right], \quad t \leq \tau \quad (4)$$

式中: N_T 为 $t=\tau$ (τ 为某一特定时间) 时已蒸发粒子总数; $x(t), y(t)$ 和 $z(t)$ 为膨胀等离子体在三维坐标上的尺寸。等离子体的行为假设与理想气体相同,根据理想气体的方程,等离子体中任意一点的压强 $p(x,y,z,t)$ 和等离子体的膨胀速度 $\mathbf{v}(x,y,z)$ 分别为:

$$\begin{cases} p(x,y,z,t) = \frac{N_T t k T_0}{2^{0.5} \pi^{1.5} \tau x(t) y(t) z(t)} \exp \left[-\frac{x^2}{2x(t)^2} - \frac{y^2}{2y(t)^2} - \frac{z^2}{2z(t)^2} \right], \quad t \leq \tau \\ \mathbf{v}(x,y,z) = \frac{x}{x(t)} \frac{dx(t)}{dt} \mathbf{i} + \frac{y}{y(t)} \frac{dy(t)}{dt} \mathbf{j} + \frac{z}{z(t)} \frac{dz(t)}{dt} \mathbf{k} \end{cases} \quad (5)$$

根据动力学方程和连续性方程,可得到等离子体的初始膨胀过程为:

$$x(t)\left[\frac{1}{t}\frac{dx}{dt}+\frac{d^2x}{dt^2}\right]=y(t)\left[\frac{1}{t}\frac{dy}{dt}+\frac{d^2y}{dt^2}\right]=z(t)\left[\frac{1}{t}\frac{dz}{dt}+\frac{d^2z}{dt^2}\right]=\frac{k_0T}{M}, t\leq\tau \quad (6)$$

式中: k_0 为 Boltzman 常数; M 为质量。

在这些极端条件下,高速膨胀(10^{-9} s),具有微爆炸性质以及沿靶面法线方向发射的轴向约束性,可形成一个细长的等离子体区域(等离子体羽辉,空间分布形状可表示为 $\cos^n\theta$, θ 为相对于靶面法线的夹角, n 与靶材有关)。

c) 基体表面沉积成膜

绝热膨胀发射的等离子体遇到基体表面时,迅速冷却沉积成薄膜。此过程决定于凝聚物质、基体表面状态和气态之间的界面能。

脉冲激光沉积实验是在激光分子束外延装置上完成的,见图1。该设备主要分为4个部分:KrF 准分子激光器(波长 248 nm,平均能量 100 mJ~700 mJ,脉冲宽度约为 15 ns)、薄膜生长室、真空系统和原位分析室。生长室配置了机械泵、分子泵、离子泵和升华泵(极限真空可达 10^{-9} Pa)。薄膜生长过程采用 XPS, UPS 和扫描隧道电子显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)原位分析。实验时, KrF 准分子激光器产生的激光以 45° 入射到高纯 GaAs 靶(99.999 9%)上,在 GaAs 基体表面逐渐沉积成薄膜。研究了 GaAs 生长初期、不同激光能量作用下 GaAs 生长情况,从而得出 GaAs 外延薄膜可能存在的 As 缺位问题,表 1 是不同激光能量条件下的实验参数。

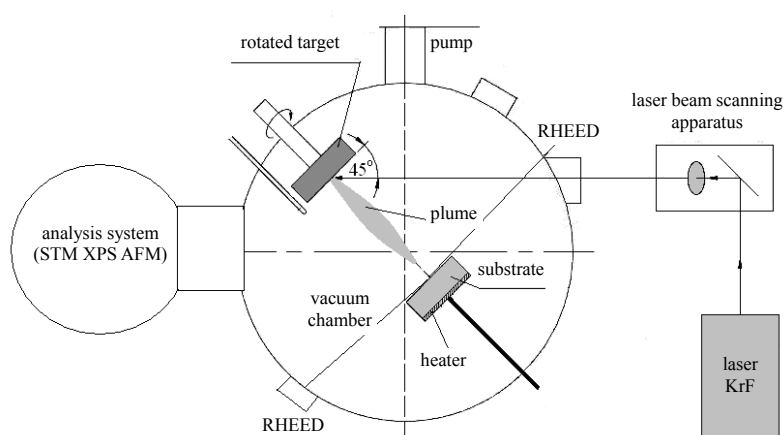


Fig.1 Schematic of LMBE
图 1 LMBE 结构示意图

表 1 不同激光能量条件下沉积 GaAs 的实验参数

Table1 Experimental parameters for growing GaAs under different laser energies

NO.	laser energy/mJ	laser pulse frequency/Hz	distance between target and substrate/cm	substrate temperature/ $^\circ\text{C}$	working vacuum/Pa
1#	200	1	5.0	600	$<7.5\times10^{-7}$
2#	400	1	5.0	600	$<7.5\times10^{-7}$
3#	600	1	5.0	600	$<7.5\times10^{-7}$

2 实验结果及讨论

2.1 基片表面处理

图2是在不同温度处理下原位 XPS 测量结果。可以看出,基片表面处理温度越高, GaAs 基片表面吸附的氧越少,到 600°C 时氧基本消失,基片表面质量明显改善。表明,高温下处理 GaAs 基片可以提高基片的表面质量。

2.2 GaAs 薄膜生长过程

图3是激光能量为 600 mJ, 频率为 1 Hz, 沉积温度为 650°C , 在 GaAs (100)基片表面沉积的 RHEED 监测图。可以看出,沉积 18 min 之后, RHEED 图案仍为条纹状,表明 GaAs 为层状生长,外延膜厚度 >30 nm。

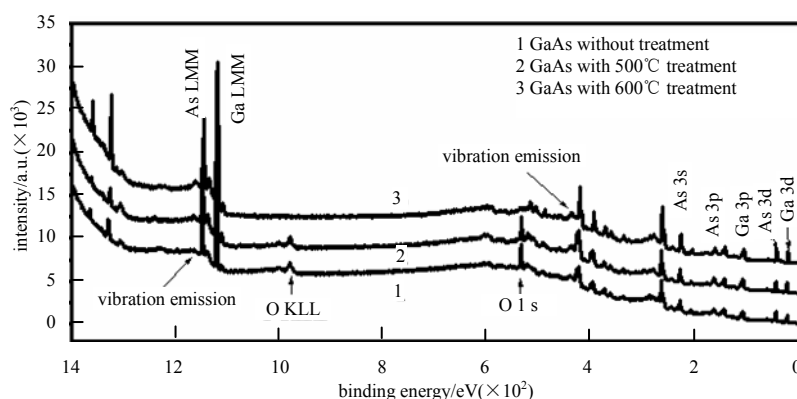


Fig.2 XPS of GaAs surfaces under different temperatures
图 2 不同温度处理下 GaAs 基片表面的 XPS

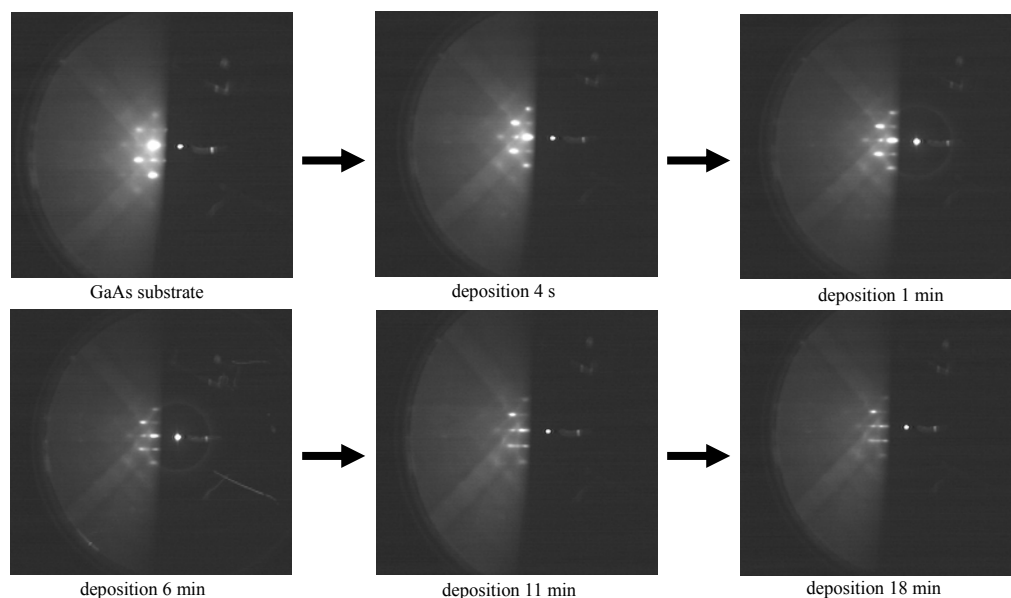


Fig.3 RHEED during the deposition of GaAs
图3 GaAs 沉积过程中的 RHEED 图

2.3 GaAs 薄膜的 As 缺位

图 4 是在不同激光脉冲数下(激光能量为 400 mJ), 采用原位 XPS 测量分析的全谱结果。图 5 和图 6 分别是相应的 Ga 和 As 的高分辨谱。图 5 表明, Ga $3d_{5/2}$ 结合能峰位随激光脉冲数向低能端移动($\Delta=0.3$ eV), 这是由于溅射效应(sputtering)导致 Ga 的化学价态发生了变化的缘故。Ga $3d_{5/2}$ 光电能谱 Gauss 拟合表明, Ga 的化学价态有 3 种: 20.3 eV, 19.4 eV 及 19.1 eV, 分别对应于 Ga_2O_3 , GaAs 和溅射形成的 GaAs。随着激光脉冲数增加, 溅射形成的 GaAs 逐渐增加。图 6 表明, As $3d_{5/2}$ 结合能峰位随激光脉冲数未发生移动(41.6 eV), 峰形发生变化, 表明不同价态 As 的含量发生了变化。As $3d_{5/2}$ 光电能谱 Gauss 拟合表明, As 的化学价态有 2 种: 42.0 eV 和 41.5 eV, 分别对应 GaAs 和单质的 As。随着激光脉冲数增加, GaAs 的含量也逐渐增加。采用灵敏度因子法, 可得出随激光脉冲数的 Ga:As 比在 1.1~1.2 之间。因此 GaAs 初期生长过程存在 As 缺位。

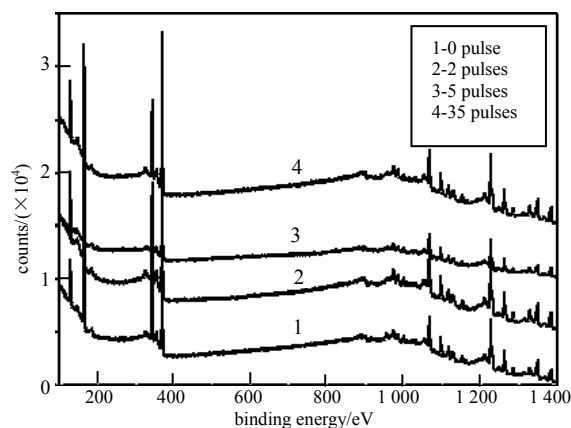


Fig.4 XPS of GaAs surfaces under different laser pulses
图4 不同激光脉冲下 GaAs 基片表面的 XPS

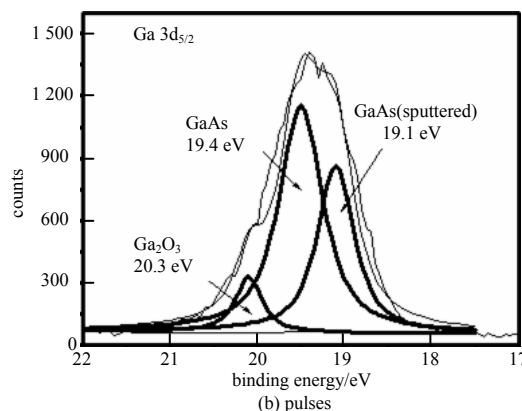
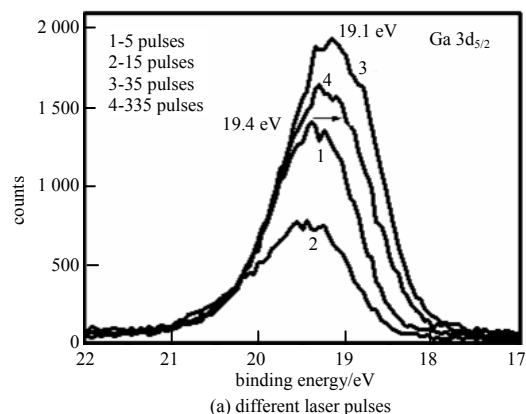


Fig.5 High spectra of Ga for different laser pulses
图5 不同激光脉冲数下 Ga 的 XPS 高分辨谱

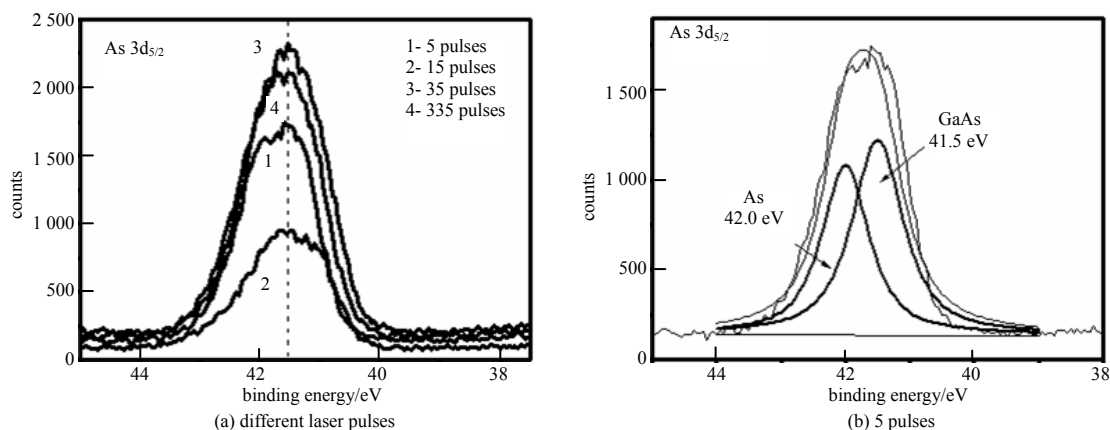


Fig.6 High spectra of As for different laser pulses

图6 不同激光脉冲数下 As 的 XPS 高分辨谱

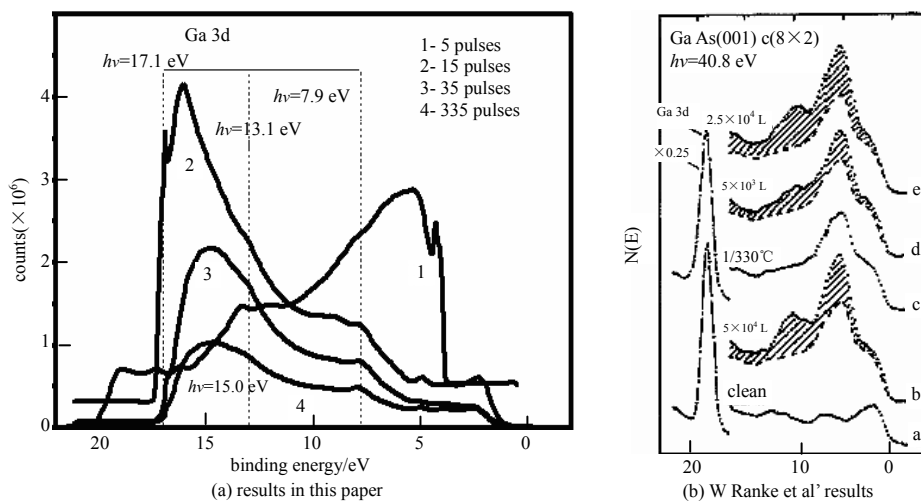


Fig.7 UPS spectra for different laser pulses

图7 不同激光脉冲数下原位 UPS 谱

图7是相应原位 UPS(He II α (40.8 eV)激发)测量不同脉冲激光数的结果。可以看出,最初时谱峰受表面吸附氧的影响(GaAs(100))(这与 XPS 测量的结果一致);随着沉积脉冲数的增加,沉积表面逐渐转变为 GaAs(111)结构。

图8是在不同激光能量作用下,采用原位 XPS 测量分析的全谱结果。图9是相应的 Ga 和 As 的高分辨谱。从图9可看出,Ga $3d_{5/2}$ 结合能峰位移动(20.1 eV-19.9 eV=0.2 eV),As $3d_{5/2}$ 结合能峰位移动(42.4 eV-42.0 eV=0.4 eV)。根据公式(1)可以看出,激光能量将影响 Ga 和 As 粒子能量,根据“热峰”模型:

$$T(r,t) = \frac{Q}{c[4\pi Dt]^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

式中: r 为到冲击面的距离; Q 为粒子能量; D 为热扩散系数; c 为常数; t 为时间。可以看出,粒子能量越大,对表面产生的注入效应越明显。这与采用基于 Monte Carlo 的 TRIM 程序计算结果一致(见图10)。模拟时参数为:离子能量为 10 eV~100 eV(200 mJ~600 mJ 脉冲激光作用于 GaAs 靶材上时,可粗略估计产生的离子能量约在 10 eV~100 eV); GaAs 基体的密度为 5.32 g/cm³,置换能为 20.0 eV,结合能为 2.0 eV;模拟粒子数为 10⁴。

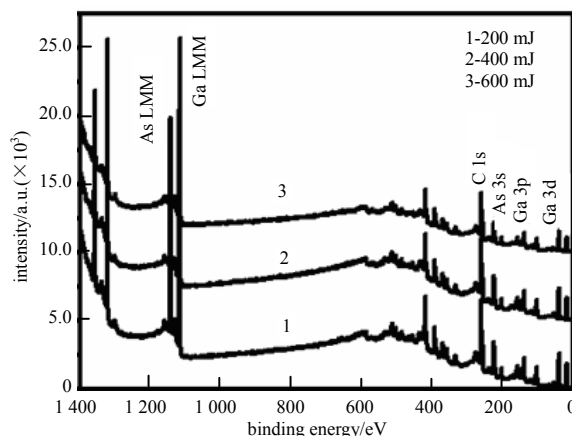


Fig.8 XPS of GaAs surfaces under different laser energies

图8 不同激光能量作用下 GaAs 基片表面的 XPS

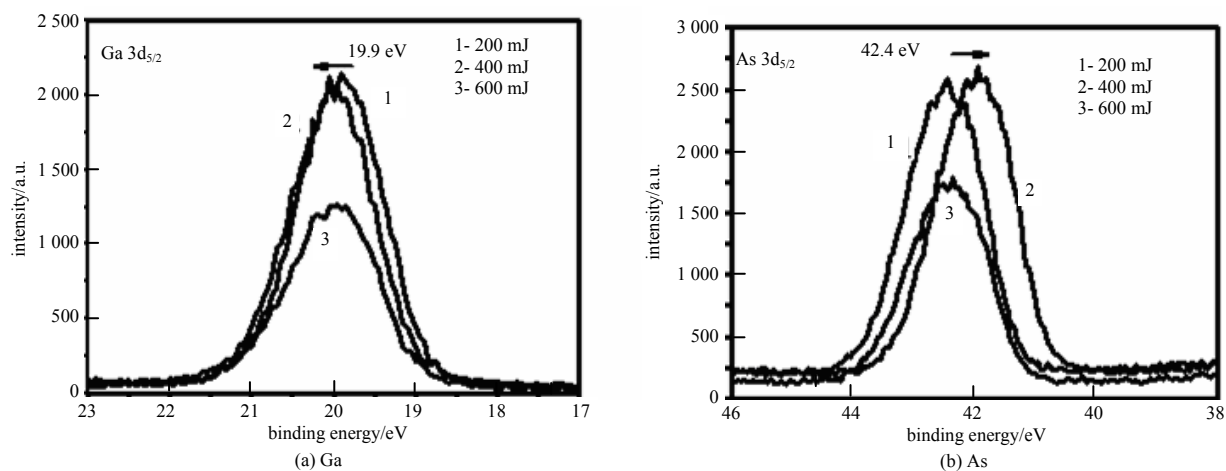


Fig.9 High spectra of Ga and As for different laser energies
图9 不同激光能量作用下 Ga 和 As 的 XPS 高分辨谱

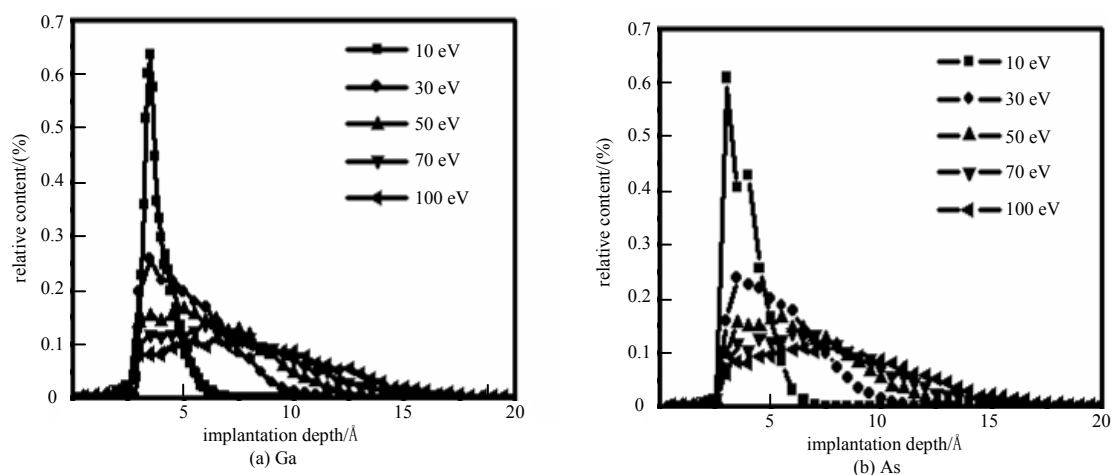


Fig.10 Distribution of GaAs surface with ions of different energies
图10 不同能量粒子注入到 GaAs 表面的分布

图 11 是相应原位 UPS(He II α (40.8 eV)激发)测量不同激光能量的结果。可以看出,不同激光能量沉积的 GaAs 薄膜表面结构一致,最明显的影响是费米能级的变化 $\Delta \approx 1.2$ eV,结合 XPS 分析结果,这主要是由于 As 含量不同造成(与能带公式计算结果基本相同)。

3 结论

利用激光分子束外延装置研究实验参数对 GaAs 生长过程中 As 缺位的影响。原位的 XPS、UPS 和 STM 测量表明,采用激光分子束外延技术制备 GaAs 的初期生长过程中存在 As 的缺位问题。激光能量对 GaAs 成分具有影响,要获得理想比的 GaAs,需要较高脉冲激光能量(600 mJ)。

参考文献:

- [1] Deborah A Neumayer, Ekerdt J G. Growth of Group III Nitrides. A Review of Precursors and Techniques[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(1): 9-25.
- [2] Zizka E. Plasma deposition of thin metal layers in the discharge with a hollow target[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1983, 33(1): 14-21.

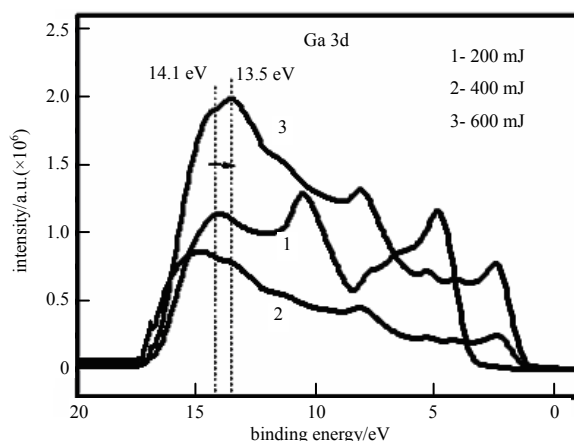


Fig.11 UPS spectra under different laser energies
图11 不同激光能量作用下的原位 UPS 谱

- [3] Johan B, Malherbe. Sputtering of compound semiconductor surfaces. II. compositional changes and radiation-induced topography and damage[J]. Solid State Materials Sciences, 1994, 19(3):129-195.
- [4] Serra P, Cleries L, Morenza J L. Analysis of the expansion of hydroxyapatite laser ablation plumes[J]. Applied Surface Science, 1996, 96-98(2):216-221.
- [5] Singh R K, Bhattacharya D, Narayan J. Pulsed laser deposition and characterization of high-Tc $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films[J]. Materials Science and Engineering:R:Reports, 1998, 22(4):113-185.
- [6] Singh R K, Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model[J]. Phys. Rev. B, 1990, 41(13):8843-8859.

作者简介:



王雪敏(1975-), 男, 四川省泸州市人, 博士, 副研究员, 主要从事新型多功能薄膜材料及光电器件等方面的应用和研究。为 Scripta Materialia, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Materials Letters, Journal of Alloys and Compounds 等期刊审稿。发表或录用论文 60 多篇, 其中第一作者 30 多篇(SCI 为 19 篇, EI 为 3 篇)。email: wangxuemin75@sohu.com.

吴卫东(1967-), 男, 武汉市人, 研究员, 博士生导师, 主要从事 ICF 薄膜科学与制备技术及纳米材料等领域的科研工作。

唐永建(1955-), 男, 四川省仁寿县人, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光惯性约束聚变靶科学与技术研究工作。

阎大伟(1984-), 男, 河南省焦作市人, 在读博士研究生, 主要从事新型多功能薄膜材料及光电器件等方面的应用和研究工作。

王瑜英(1987-), 男, 四川省西昌市人, 研究实习员, 主要从事新型多功能薄膜材料及光电器件等方面的应用和研究。

(上接第 341 页)

作者简介:



段素青(1963-), 男, 山西朔州市人, 博士生导师, 主要从事低维纳米系统的量子输运特性的理论研究以及材料物性的第一性原理计算研究。email: duan_suqing@iapcm.ac.cn.

楚卫东(1969-), 男, 山东定陶人, 博士, 副研究员, 主要从事半导体低维受限体系的量子现象研究等。

张伟(1970-), 男, 江苏南通人, 博士, 研究员, 长期从事低维纳米系统的量子输运、光学特性及关联无序效应的理论研究。

杨宁(1980-), 男, 北京市人, 博士, 研究方向主要为纳米结构的光学特性, 低维体系的粒子纠缠及其在固态量子计算领域的应用。