

MBE GaAs/Si 材料应力性质的研究*

胡福义 李爱珍 王建新

(中科院上海冶金研究所, 上海, 200050)

1990年10月5日收到, 1990年12月11日修改定稿

用光致发光谱及高分辨率的X射线双晶衍射对 MBE GaAs/Si 异质结材料进行研究, 发现 GaAs 外延层和 Si 衬底存在一定的晶向偏离, 整个 GaAs 外延层呈现双轴张应力, 这是 GaAs 和 Si 的晶格失配导致的双轴压应力和热膨胀系数失配导致的双轴张应力的总结果. 本文根据一定的物理假设, 推导出 GaAs 外延层中的平均应力, 表明应力与材料所处的温度相关. 据此, 本文进一步用光致发光谱测量了 25K 至 260K 温度范围内的应力, 发现应力随温度的增大而下降, 与理论公式反映的规律吻合.

一、引言

GaAs/Si 材料将 GaAs 优越的电学性能、光学性能和 Si 的高集成度结合起来, 为开拓新型光电器件提供了可能的材料, 同时, 也使得单片集成的 GaAs 器件和 Si 的大规模集成电路的合成有实现的可能. 但是, 由于两种材料的晶格失配达 4.1%, 会引起高密度的失配位错进入外延层, 同时还将引起外延层和衬底的晶向偏离及在外延层中残留压应力. 另一方面, 两种材料的热膨胀系数失配达 62%, 外延后从生长高温降到室温的过程中, 将在外延层中造成很大的热应力(张应力)和各种热缺陷. 为此, 本文对 GaAs/Si 材料的应力进行了较为系统的研究, 以期为提高材料的晶体质量指明途径.

二、实验

对 GaAs/Si 材料进行 X 射线双晶衍射时, 采用 $(n, -m)$ 衍射排列, 如图 1 所示, 第一

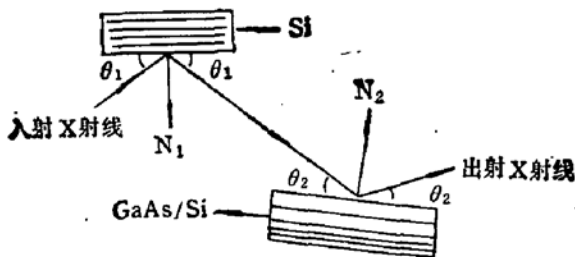


图1 GaAs/Si 材料双晶衍射示意图

晶体为晶体完整性很好的 Si 单晶片, 第二晶体则是所需测量的 GaAs/Si 材料, 衍射矢量为 $g = 004$. X 射线源是 Cu 的 $K_{\alpha 1}$ 辐射, 波长为 1.5405 \AA .

光致发光 (PL 谱) 实验的激发光源为 Ar^+ 激光器的 4880 \AA 单色光, 入射到样品表面的激光斑点为 1 mm^2 左右,

* 国家自然科学基金资助项目.

总功率 60mW。激发的荧光经透镜汇聚于单色仪分光后,由光电倍增管接受,经锁相放大后输入到记录仪记录。样品室由氦循环低温泵致冷,温度可在 25—260K 范围内变化。

三、结果与讨论

1. 晶格失配——双轴压应力

对 GaAs/Si 材料体系,由于 GaAs 的晶格常数大于 Si 的晶格常数,在异质结材料生长时,GaAs 和 Si 都将发生畸变.这种畸变量的大小是与各自厚度的平方成反比的^[1].一般 GaAs 外延层的厚度远远小于衬底 Si 的厚度,所以 Si 的畸变很小,主要是 GaAs 发生畸变.如图 2 所示,平行于界面方向的 GaAs 晶格常数 a^{\parallel} 将会受到压缩,而垂直方向上的晶格常数 a^{\perp} 则将伸张,即在平行于界面的两个方向上,GaAs 外延层将会受到双轴压应力。

2. 热膨胀系数失配——双轴张应力

根据晶格失配的考虑, GaAs/Si 材料的外延层中应当存在压应力,但我们的实验结果和许多实验测量到的结果却是张应力^[2,3].我们从 GaAs 和 Si 的热膨胀系数失配方面对所得结果进行了分析。

图 3 是不同温度下 GaAs 和 Si 的相对线膨胀系数^[4],可见 GaAs 的平均热膨胀系数 α_{GaAs} 大于 Si 的平均热膨胀系数 α_{Si} . 当外延好的 GaAs/Si 材料从生长时的高温 (500—600°C) 降到室温时 (25°C),GaAs 的晶格收缩量将比 Si 的晶格收缩量大,在平行界面的两个晶向上,GaAs 的收缩受到衬底 Si 收缩的限制,是以衬底 Si 收缩量为基础的.而在垂直界面的晶向上,却没有这一限制,是自由收缩.所以,在平行界面的两个晶向上,GaAs 将受到双轴张应力,或认为整个降温过程发生双轴张应力下的畸变,图 4 是

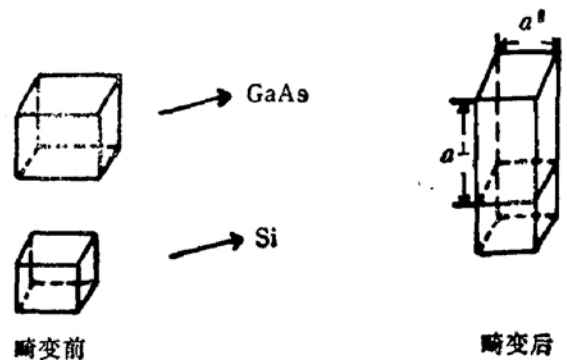


图 2 晶格畸变前后示意图

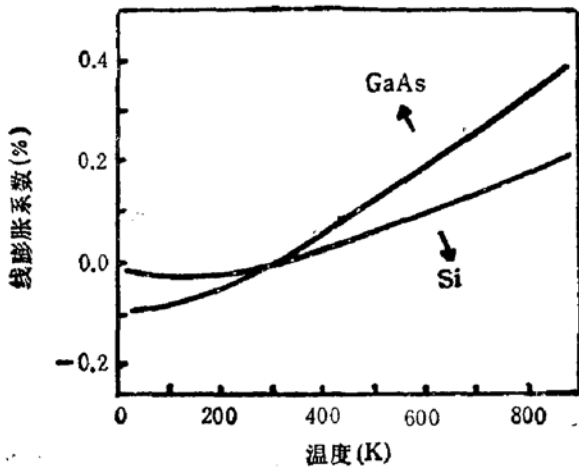


图 3 不同温度下 GaAs 和 Si 的线膨胀系数

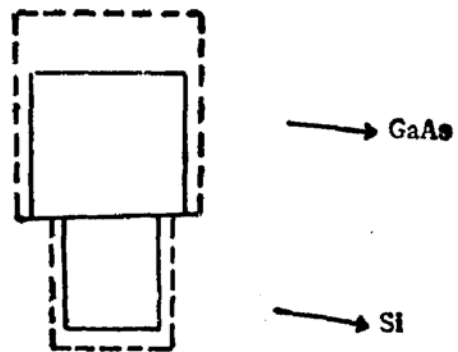


图 4 热膨胀系数失配所致畸变示意图
虚线是高温时情况,实线是室温时情况 (GaAs 平行界面方向上的收缩小于垂直方向上的收缩量)

晶胞收缩的剖面示意图。

根据上面的物理假设,可推导出外延层中的平均应变。定义 a_T^{GaAs} 、 a_T^{\parallel} 、 a_T^{\perp} 分别为生长高温时的体 GaAs 晶格常数、平行界面方向的晶格常数和垂直界面方向的晶格常数, a^{GaAs} 、 a^{\parallel} 、 a^{\perp} 则分别为室温(或测量温度)时的上述三个参数, a_T^{Si} 、 a^{Si} 分别为高温时和室温(或测量温度)时 Si 的晶格常数, $\bar{\alpha}_{GaAs}$ 、 $\bar{\alpha}_{Si}$ 分别为 GaAs 和 Si 的平均热膨胀系数, ε_T 、 ε 分别为高温时和室温(或测量温度)时 GaAs 外延层在平行界面方向上的应变,则有:

$$\varepsilon_T = \frac{a_T^{\parallel} - a_T^{GaAs}}{a_T^{GaAs}}, \quad (1)$$

(张应变为正,压应变为负)

$$\varepsilon = \frac{a^{\parallel} - a^{GaAs}}{a^{GaAs}}, \quad (2)$$

$$a^{GaAs} = a_T^{GaAs} - a_T^{GaAs} \cdot \bar{\alpha}_{GaAs} \cdot \Delta T, \quad (3)$$

($\Delta T = T_{生长} - T_{测量}$)

$$a^{\parallel} = a_T^{\parallel} - a_T^{Si} \cdot \bar{\alpha}_{Si} \cdot \Delta T. \quad (4)$$

(在界面方向上,收缩是以 Si 的收缩为基础的)

将(3)、(4)代入(2)有:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{a_T^{\parallel} - a_T^{Si} \cdot \bar{\alpha}_{Si} \cdot \Delta T - a_T^{GaAs} (1 - \bar{\alpha}_{GaAs} \cdot \Delta T)}{a_T^{GaAs} (1 - \bar{\alpha}_{GaAs} \cdot \Delta T)} \\ &= \frac{a_T^{\parallel} - a_T^{GaAs}}{a_T^{GaAs} (1 - \bar{\alpha}_{GaAs} \cdot \Delta T)} + \frac{(\bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si} \cdot a_T^{Si} / a_T^{GaAs}) \cdot \Delta T}{(1 - \bar{\alpha}_{GaAs} \cdot \Delta T)}. \end{aligned}$$

$\therefore \bar{\alpha}_{GaAs}$ 在 $10^{-6}/K^{-1}$ 量级, $\Delta T < 10^3 K$, 比值 a_T^{Si} / a_T^{GaAs} 近似为 1

$\therefore 1 - \bar{\alpha}_{GaAs} \cdot \Delta T \approx 1$,

$$\bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si} a_T^{Si} / a_T^{GaAs} \approx \bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si}$$

$$\therefore \varepsilon \approx \frac{a_T^{\parallel} - a_T^{GaAs}}{a_T^{GaAs}} + (\bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si}) \cdot \Delta T$$

$$= \varepsilon_T + (\bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si}) \cdot \Delta T.$$

考虑到 α 是随温度变化的,上式也可改为:

$$\varepsilon \approx \varepsilon_T + \int_{T_{测量}}^{T_{生长}} (\bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si}) \cdot dT,$$

前一项是高温生长时的应变,前面已讨论,晶格失配将导致压应变, $\varepsilon_T < 0$ 。后一项是热膨胀系数所致的应变,由于 $\bar{\alpha}_{GaAs} > \bar{\alpha}_{Si}$, 故 $(\bar{\alpha}_{GaAs} - \bar{\alpha}_{Si}) \cdot \Delta T > 0$, 即热应变是张应变。且可以看出: 应变的大小是与测量温度(材料所处温度)相关的,温度越高,呈现的张应变则越小,后面的实验证实了这点。

3 结构性质——晶格畸变和晶向偏离

在测量 GaAs/Si 材料 (004) 面的 X 射线双晶衍射时,发现 GaAs 和 Si 的衍射峰间距 $\Delta\theta$ 是随 X 射线的人射方位角变化的,说明 GaAs 外延层和 Si 衬底的 (001) 晶向有偏离。设其偏离角为 φ , 最大峰间距和最小峰间距分别为 $\Delta\theta_{max}$ 和 $\Delta\theta_{min}$ 。则有:^[6]

$$\begin{cases} \Delta\theta = \frac{1}{2} (\Delta\theta_{\max} + \Delta\theta_{\min}) \\ \varphi = \frac{1}{2} (\Delta\theta_{\max} - \Delta\theta_{\min}). \end{cases} \quad (5)$$

根据 X 射线 Bragg 衍射定律和晶体学原理有:^[4]

$$\begin{cases} 2d \sin \theta = \lambda \\ \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_b^2} + \frac{l^2}{a_c^2}, \end{cases} \quad (6)$$

这里 h, k, l 为晶体的晶面指数, d 是相应 (h, k, l) 晶面的面间距。微分上面方程组有:

$$\begin{cases} \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{(hkl)} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta\theta_{(h,k,l)} \\ \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{(hkl)} = \frac{h^2 + k^2}{h^2 + k^2 + l^2} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel} + \frac{l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}. \end{cases} \quad (7)$$

这样,测量 GaAs/Si 的 (004) 面的 X 射线双晶衍射,利用方程组 (5) 和 (7) 则能求得晶向偏离角 φ 和 GaAs 外延层的垂直应变 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ 。表 1 列出了所测几个样品的实验结果。

表 1 双晶衍射结果

样品	分类 结果	厚度(μm)	峰间距 $\Delta\theta$ (秒)	偏离角 φ (分)	垂直应变 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$	平行应变 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel}$	应力 $F(\text{dyh/cm}^2)$
SM617		4.1	5550	55.8	0	0	0
SM584		3.1	5400	0.6	-1.13‰	1.25‰	1.54×10^9
SM610		2.1	5500	22.7	-0.38‰	0.42‰	0.52×10^9
SM567		1.4	5460	2.4	-0.64‰	0.72‰	0.89×10^9

从表中可以看出:所有样品的垂直应变都小于零,说明 GaAs/Si 材料的外延层中确实存在双轴张应力,我们推测在高温生长时(500—600°C),GaAs 和 Si 的晶格失配基本上被大量的失配位错所松弛,离界面一定厚度以上的 GaAs 晶胞基本上没有畸变。但当从生长高温降温到室温时,GaAs 和 Si 的热膨胀系数失配导致 GaAs 外延层发生畸变,如前面第 2 小节所述,这种畸变是双轴张应力下的张应变。在这种情况下,近似地利用立方晶体的四方畸变关系式:^[5]

$$\begin{cases} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel} = -(c_{11}/2c_{12})\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} \\ F_x = F_y = F = [c_{12} - (c_{11}^2 + c_{11} \cdot c_{12})/2c_{12}] \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}, \end{cases}$$

可求得 GaAs 外延层中的应力 F 和平行于界面方向的应变 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel}$,结果列于表 1 中。这

里 c_{11}, c_{12} 是材料的弹性常数,其值为 $c_{11} = 1.18 \times 10^{12} \text{dyn/cm}^2$, $c_{12} = 0.532 \times 10^{12} \text{dyn/cm}^2$ 。^[6]

同时从表 1 中也可看到: 外延层和衬底的晶向偏离角 φ 越大, 应变 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ 和 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel}$

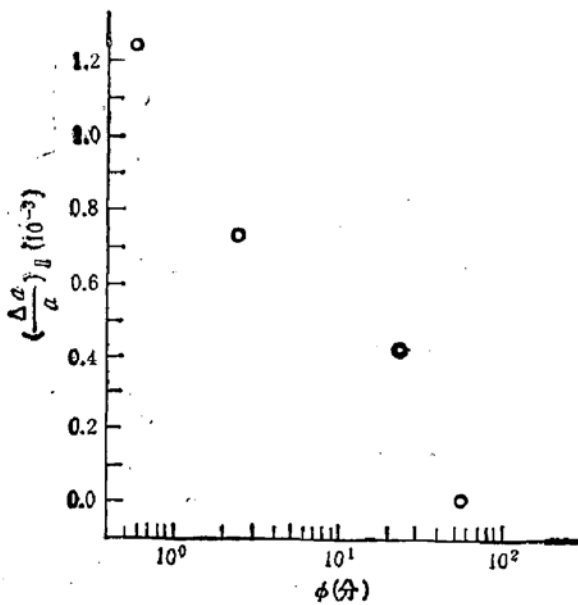


图 5 偏离角 φ 对应变 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ 的关系

则越小, 如图 5 所示。我们推测晶向偏离角对热膨胀系数失配所致的张应力有松弛作用 (类似于失配位错对晶格失配有松弛作用)。如前面所述, 热膨胀系数失配所致的张应变是由于 GaAs 外延层在界面方向上的收缩受到限制而引起的, 显然, 当衬底和外延层之间有一定晶向偏离时, 对收缩的限制作用将有所缓和, 故晶向偏离角越大, 剩余的张应变则越小。

4 光学性质——带边峰的位移

在双轴应力作用下, GaAs 的轻、重空穴带将分裂, 同时整个价带“重心”也将位移。量子力学计算可得应力状态下 GaAs 的三个能级:^[7]

$$\begin{cases} \Delta E_0(1) = \left[2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) - b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \cdot \varepsilon \\ \Delta E_0(2) = \left[2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) + b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \cdot \varepsilon \\ \Delta(E_0 + \Delta) = 2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) \cdot \varepsilon. \end{cases}$$

即在双轴压应力 ($\varepsilon < 0$) 作用下, 价带“重心”向下位移, 带边能级增大, 在双轴张应力 ($\varepsilon > 0$) 作用下, 价带“重心”向上位移, 带边能级减小。

我们 PL 谱测量的样品, 都是掺 Si 的 N 型样品, 载流子浓度在 10^{17}cm^{-3} 量级。图 6 是在 25K 左右测得的 GaAs/Si 和 GaAs/GaAs 样品的 PL 谱。谱图中没有看到激子峰, 这可能是掺杂原因。其中峰 A 随激发功率的增大而增强, 峰 B 则呈现饱和状态。我们认为峰 A 是 GaAs 的带边峰, 峰 B 是与杂质有关的信号。

因为 GaAs/Si 和 GaAs/GaAs 样品的掺杂浓度相近, 且不属于重掺杂, 所以掺杂引起的带边能级收缩 (Moss-Burtern 效应) 应该很小。如果有的话, 两类样品应该有大致相等的效应。但从图 6 中可以看出: 所有的 GaAs/Si 样品, 其带边峰和 GaAs/GaAs 的比较, 向低能方向移动了 17—27meV。我们认为这是双轴张应力所致, 利用前面提到的公式:

$$\Delta E_0(2) = \left[2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) + b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \cdot \varepsilon,$$

可求得 GaAs/Si 材料外延层中的应变 ε (即 $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel}$) 为 1.34×10^{-3} — 2.13×10^{-3} 。不同的样品, 其应变的大小是不同的, 与晶向偏离角和具体的生长工艺有关, 这些都和前面

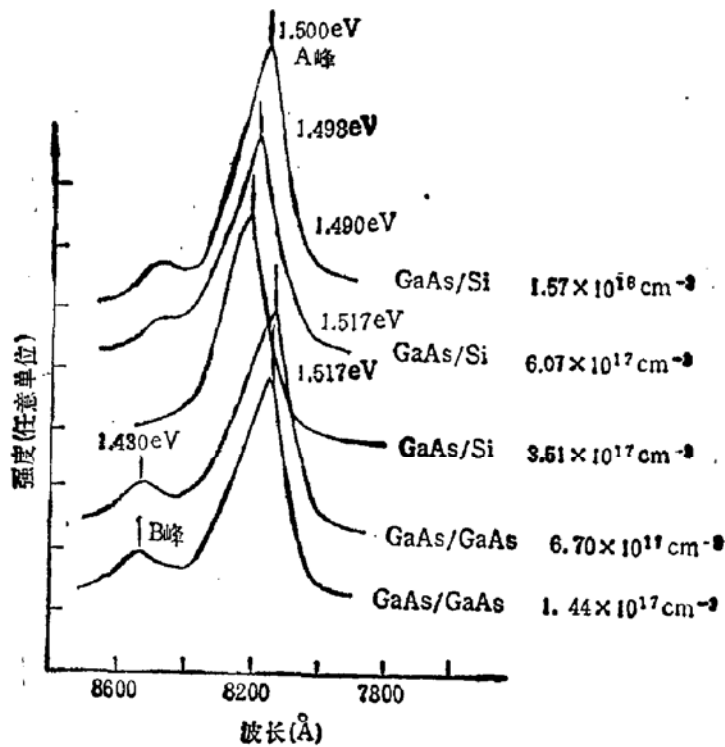


图6 在 $T = 25K$ 时 GaAs/GaAs 和 GaAs/Si 样品的 PL 谱

的双晶衍射结果相一致。

如前所述,根据一定的物理假设,推导出 GaAs 外延层的总平均应变为:

$$\epsilon = \epsilon_T + \int_{T_{测试}}^{T_{生长}} (\alpha_{GaAs} - \alpha_{Si}) \cdot dT.$$

即材料中的应变大小是与材料所处的温度相关的。为此,选了二个浓度相同的样品: SM579 GaAs/GaAs 和 SM567 GaAs/Si,在相同的测试条件下做 PL 谱实验,温度变化为 25—260K。图7是测量到的 GaAs 带边能级随温度的变化曲线。从图中可以看出: GaAs/Si 材料的 GaAs 带边能级比 GaAs/GaAs 材料的向低能方向上有一位移,且这一

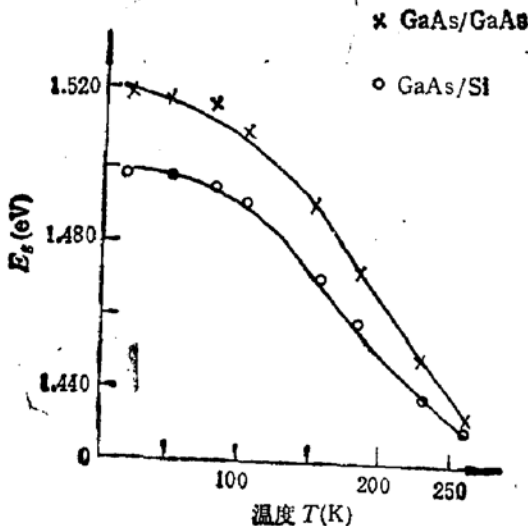


图7 GaAs 的带边能级随温度的变化

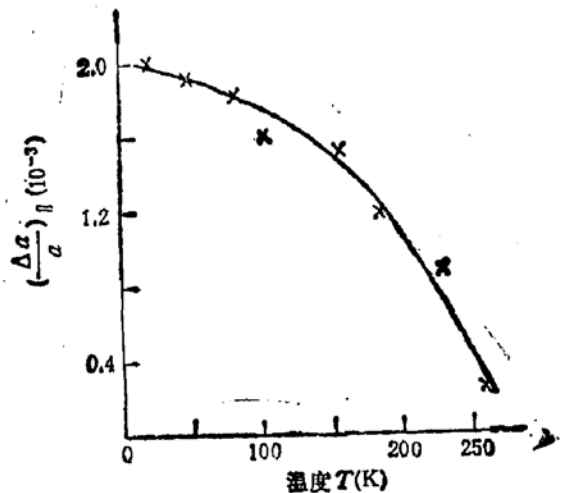


图8 GaAs/Si 材料的应变随温度的变化

位移量的大小是随温度变化的,温度越高、位移量越小。利用公式:

$$\Delta E_0(2) = \left[2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) + b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \cdot \varepsilon,$$

可求得 GaAs/Si 材料中的应变 ε 随温度的变化,如图 8 所示。从图中可以看到: GaAs/Si 材料中的张应变随温度的升高而下降,与公式 $\varepsilon = \varepsilon_T + \int_{T_{\text{测试}}}^{T_{\text{生长}}} (\alpha_{\text{GaAs}} - \alpha_{\text{Si}}) dT$ 所反映的规律相吻合,说明前面有关热应力的物理假设是可靠的。

四、结 论

本文通过高分辨率的 X 射线双晶衍射和不同温度的光致发光实验,对 MBE GaAs/Si 异质结材料的残留应力做了系统的研究,并从理论上给予一定的解释。

双晶衍射结果表明: GaAs 外延层和 Si 衬底的 $\langle 001 \rangle$ 晶向有偏离,偏离角为 0.1—59.0 分不等, GaAs 外延层中存在双轴张应力 ($0-10^9 \text{ dyn/cm}^2$), 且晶向偏离角对张应力有一定松弛作用。

在 GaAs/Si 材料中,即存在晶格失配所致的压应力,又存在热膨胀系数失配所致的张应力。本文根据一定的物理假设,推导出外延层中的平均应变为:

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \int_{T_{\text{测试}}}^{T_{\text{生长}}} (\alpha_{\text{GaAs}} - \alpha_{\text{Si}}) dT,$$

即应变是与材料所处的温度相关的。故本文利用 PL 谱实验,测量了不同温度下的材料应变,发现 GaAs 外延层的张应变随温度升高而下降,与公式反映的规律一致。

本文中的样品为冶金所分子束外延组提供, X 射线双晶衍射得到冶金所李润身副研究员和朱南昌博士的帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] E. Estop, A. Izrael, and M. Sauvage, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 627(1976).
- [2] Y. Chen, A. Freundlich, H. Kamada and G. Neu *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1), 45(1988).
- [3] W. Stolz, F. E. G. Guimayacs and K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, **63**(2), 492(1988).
- [4] 许顺生,冯端, X 射线衍射照相学,科学出版社,北京,184(1987).
- [5] A. Gavini and M. Cerdona, *Phys. Rev.*, **B1**, 672(1970).
- [6] R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B1**, 4005(1970).
- [7] C. P. Kuo, S. K. Vong, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, **57**(12), 5428(1985).

Study on Stresses of MBE grown GaAs/Si

Hu Fuyi, Li Aizhen and Wang Jianxin

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica Shanghai 200050, CHINA*)

Abstract

The stresses of GaAs/Si polar/nonpolar hetero structures grown by molecular beam epitaxy directly on 4° off (100) toward [110] misoriented Si substrates have been investigated by photoluminescence and X-ray double crystal diffraction. A deviation in orientation between GaAs epilayers and Si substrates was observed. Results show that the residual stress in MBE grown GaAs/Si is tensile. A model for average stresses in GaAs/Si is proposed, and it implies that the stress depends on the temperature of the GaAs/Si location. This is confirmed by PL measurements in a temperature range from 25K to 260K. Results show that the tensile stress reduces as the temperature is increased, and it is in good agreement with the stress model proposed.