

DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20160427

热循环退火对 InAs/Si(211) 薄膜结构和电学性能的影响

张明¹, 郭治平¹, 吴长树², 刘翔¹

(1.昆明理工大学材料科学与工程学院,昆明 650093; 2.昆明物理研究所,昆明 650223)

摘要: InAs 作为 III-V 族化合物半导体材料,可以应用于磁阻和霍尔元器件、量子点激光器元件、太阳能电池和红外探测器元件等方面,具有广泛的研究和应用前景。本文以 Si(211) 为衬底,采用热壁外延(hot wall epitaxy, HWE)技术制备了 InAs 薄膜,研究热循环退火(thermal cycle annealing, TCA)次数对 InAs/Si(211) 薄膜结构及电学性能的影响。热壁外延制备 InAs 薄膜的衬底温度为 400 °C,生长时间为 4 h,不同的热循环退火次数为 2、4、6、8、10。X 射线衍射(XRD)测试表明:利用 HWE 技术在 Si(211) 衬底表面成功制备了闪锌矿结构的 InAs 薄膜,且沿(111)取向择优生长;TCA 能够明显增强 Si(211) 衬底表面生长的 InAs 薄膜的择优取向。扫描电子显微镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)测试分析表明:随着 TCA 次数增加到 6 次,InAs/Si(211) 薄膜表面由于晶粒细化作用变得均匀平整,表面粗糙度从 69.63 nm 降低到 56.43 nm,此时霍尔迁移率达到 $2.67 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$;过多的退火次数(≥ 8 次)又会使薄膜表面的晶粒过大、缺陷增多,导致薄膜性能下降。

关键词: InAs 薄膜; Si(211) 衬底; 热循环退火; 微观结构; 电学性能

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1005-0299(2017)05-0020-05

Effect of thermal cycle annealing on the microstructure and properties of InAs/Si(211) films

ZHANG Ming¹, GUO Zhiping¹, WU Changshu², LIU Xiang¹

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: As a kind of III-V group compound semiconductor material, InAs can be applied to magnetic resistance and Hall devices, quantum dot laser devices, solar cells and infrared detector devices, etc, and show wide prospects for research and applications. High preferred orientation InAs films were prepared on (211) tilted single crystalline Si substrate by Hot Wall Epitaxy (HWE) technique. The effect of thermal cycle annealing (TCA) on the microstructure and electric properties of InAs films has been investigated in details. InAs films were prepared by hot wall epitaxy at substrate temperature of 400 °C, deposition time of 4 h and different annealing cycles of 2, 4, 6, 8, or 10. The X-ray diffraction (XRD) results indicated that the zinc-blende structure of InAs films with highly preferred to (111)-direction was deposited on Si(211) substrate by HWE. The preferred orientation of InAs films on Si(211) substrates can be enhanced obviously by TCA treatment. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy (AFM) observations showed that the as-deposited films are homogeneous and smooth with tincreasing the annealing cycles from 0 to 6. The AFM studies showed that surface roughness of InAs films are reduced from 69.63 nm to 56.43 nm with cycle annealing. Hall mobility of InAs/Si(211) film reached a value of $2.67 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. However, the number of dislocations and the size of grain increase with an increase in the annealing cycles, leading to a reduced performance of the film.

Keywords: InAs films; Si(211) substrate; thermal cycle annealing; microstructure; electrical properties

收稿日期: 2016-12-06.

网络出版时间: 2017-06-09.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61367008).

作者简介: 张明(1990—),男,硕士研究生.

通信作者: 刘翔, E-mail: lxjm@126.com.

砷化铟(InAs)作为一种主要的 III-V 族化合物半导体材料,具有高的室温电子迁移率($3\ 300 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)和窄的禁带宽度(0.35 ~

0.46 eV, 300 K), 已成为制作中长波红外探测器和激光器的源及衬底材料^[1-7], 并在大气监测、医疗、国防及卫星通讯领域有重要应用前景^[8], 一直是国内外研究的热点和前沿课题之一. 利用热壁外延在特殊取向的单晶 Si(211) 衬底上生长的 InAs 薄膜由于生长温度较低, 并且在 Si 和 InAs 之间存在将近 11.6% 的晶格失配, 因此沉积态薄膜基本处于多晶状态, 薄膜内部存在较多的缺陷, 成分不均匀, 晶粒细小, 并且有着较大的应力. 这些因素都将对 InAs 薄膜的结构以及电学性能产生较大的影响. 退火是通过加热、保温和冷却的方法改变材料的组织结构、优化材料性能的一种热处理工艺^[9-15]. 对 InAs 薄膜材料进行热循环退火可以在较大程度上减小薄膜中的缺陷, 提高薄膜的结晶质量, 并且消除 InAs 薄膜内的应力, 使薄膜获得较好的结构和电学性能^[16-18]. 热循环的退火次数对薄膜的影响较大, 太少的热循环退火次数达不到改善薄膜结构和提高薄膜电学性能的效果, 而过多的热循环退火次数又会导致薄膜中的元素组分流失, 最终导致薄膜容易脱落.

本文采用热壁外延技术制备 InAs 薄膜, 研究热循环退火次数对薄膜微观结构、表面形貌和电学性能的影响.

1 实 验

1.1 Si(211) 衬底的处理

Si 衬底使用前首先用丙酮进行清洗, 目的是清除表面油渍和灰尘, 以防止在制备薄膜中出现裂纹和缺陷; 其次用无水乙醇进行洗涤, 以清除表面残留的丙酮和部分杂质; 然后按 $V(\text{NH}_3) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 : 5$ 及 $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 : 5$ 的比例配制试剂, 分别在混合试剂中清洗; 最后按 $V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 的比例配制试剂, 进行清洗, 有选择地去除氧化层, 腐蚀 Si 表面的氧化物, 并去除残留在表面二氧化硅层中的金属, 以上操作均超声清洗 5 min, 最后用去离子水冲洗干净, 氮气吹干即可.

1.2 薄膜的制备及热循环退火方法

实验在真空度为 1×10^{-3} Pa 的 HWE 真空室中进行, 衬底为 Si(211) 单晶片. 首先 Si 衬底被加热到 750 °C 去氢 5 min, 蒸发源温度为 950 °C, 生长温度为 400 °C, 生长时间为 4 h.

后续采用热循环退火(TCA)工艺对薄膜进行处理: 将 HWE 沉积的 InAs 薄膜样品用石英片封住置于石英杯中, 目的是防止 InAs 薄膜在退火过程中的大量反蒸发; 而后将石英杯水平放入管式

炉中, 抽真空至 1×10^{-3} Pa, 如图 1 所示. 退火之前先将样品的温区升高至 850 °C, 预处理 1 min(见图 2 中 a 段), 用于降低薄膜表面的位错缺陷及优化 Si(211) 衬底表面; 然后降温对薄膜样品进行退火. 热处理温度为 600、400 和 200 °C, 循环退火次数分别为 2、4、6、8 和 10 次. 单次 TCA 工艺为: 400 °C 保温 10 min(见图 2 中 b 段), 升到 600 °C 保温 5 min(见图 2 中 c 段), 降温至 200 °C 保温 5 min(见图 2 中 d 段), 再升温至 400 °C 保温 10 min(见图 2 中 e 段). 重复此操作, 即为退火次数的改变. 通过比较不同退火条件下薄膜的晶体结构、微观形貌、电学性能, 研究退火处理对薄膜质量的影响.

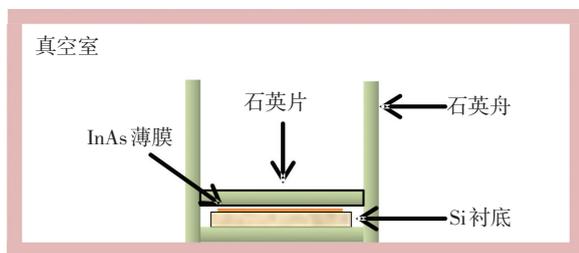


图 1 InAs/Si(211) 薄膜循环退火结构示意图

Fig.1 The process diagram of thermal cycle annealing for InAs/Si(211) films

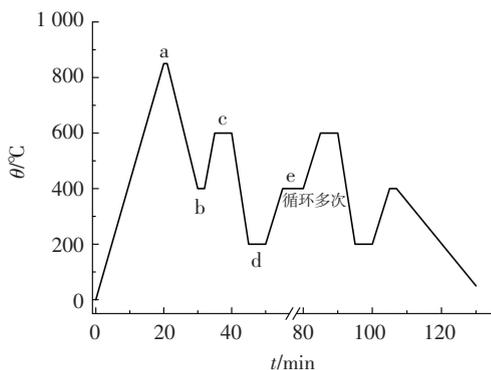


图 2 InAs/Si(211) 薄膜的热循环退火温度曲线示意图

Fig.2 Temperature profiles of InAs/Si(211) films processed by TCA

1.3 测试及分析方法

采用 BDX 3200 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析薄膜的晶体结构, Cu 靶为 $K_{\alpha 1}$ 射线, 波长为 0.154 056 nm, 2θ 为 $20^\circ \sim 100^\circ$; 荷兰 Philips 公司生产的 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)观察薄膜的表面形貌; AFM 分析采用的是 SHIMADZU SPM-9600 型原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM); 北京东方晨景科技有限公司生产的 ET 9500 型霍尔测试(Hall measurements)系

统用来分析样品的电学性能。

2 结果与讨论

2.1 退火次数对 InAs 薄膜晶体结构的影响

图 3 所示是 InAs/Si(211) 薄膜经过不同的 TCA 次数获得的 XRD 谱图,可观察到 InAs 薄膜均具有(111)面择优生长的闪锌矿结构,同时显示出 InAs 薄膜在(311)、(400)、(211)等晶面方向的微弱生长趋势。而且,由于实验沉积的薄膜富 In,所以在 2θ 为 32.95° 处存在 In(101)的衍射峰;热处理后,InAs 薄膜暴露在空气中容易发生氧化,使 2θ 为 30.59° 、 35.46° 的位置分别出现 In_2O_3 (222)、(400)的衍射峰。InAs 薄膜沿(111)取向优先生长,是因为在热力学平衡和排除沉积生长影响条件下,为了对 Si(211) 表面进行晶格匹配,将 Si(211) 面看作是阶梯状的 Si(111) 面^[19],这样高能(211)晶面就转变成能量较低的(111)面(见图 4),InAs 晶胞中的最密排面(111)晶面将沿平行于 Si 基片表面择优生长以降低其自由能。同时还可以发现,未经过 TCA 处理的 InAs 薄膜中 Si(211) 衬底本身的信息被携带出来,而经过 TCA 的 InAs 薄膜材料中 Si(211) 衬底信息基本被 InAs 薄膜信息所覆盖,说明退火处理可以使薄膜表面的结晶质量得到明显提高。同时观察到,TCA 处理后的 InAs 薄膜的(111)衍射峰的强度更强,说明适当的退火处理有利于提高薄膜表面原子的迁移,有助于粒子移动到晶粒生长位置,促进 InAs 薄膜沿着(111)面进行择优生长,提高薄膜的择优取向。

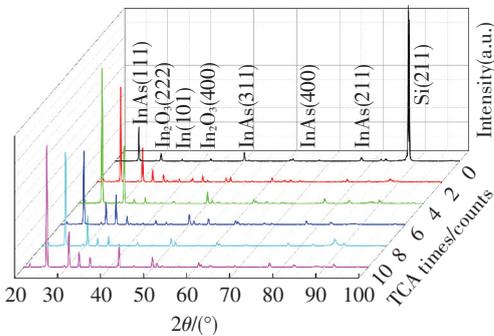


图 3 InAs/Si(211) 薄膜在不同 TCA 次数时的 XRD 谱图
Fig.3 XRD spectra of InAs/Si(211) films under different TCA counts

从动力学角度分析,根据公式^[20]

$$\alpha(111) = \frac{I(111)}{I(111) + I(211)} \times 100\%,$$

式中: α 表示取向度; $I(111)$ 和 $I(211)$ 分别表示(111)面和(211)面的衍射峰强度。由此可以得出,2、4、6、8 和 10 次 TCA 时 $\alpha(111)$ 分别为 0.95、

0.96、0.98、0.97 和 0.96,同时 6 次 TCA 处理后的薄膜(111)面衍射峰的强度及峰面积占比均高于其他热循环处理次数,说明 6 次 TCA 时 InAs 薄膜具有更加明显的(111)择优取向。

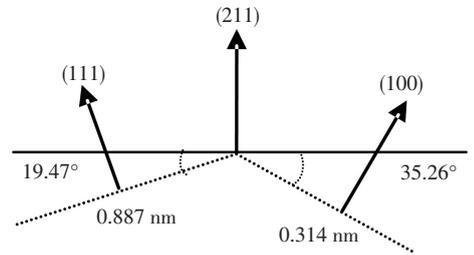


图 4 Si(211) 阶梯平面示意图

Fig.4 Schematic view of step planes of Si(211)

图 5 所示为 InAs 薄膜的晶粒尺寸和(111)面衍射峰半高宽(FWHM)与 TCA 次数之间的关系曲线。由图 5 可以看出,退火起到了晶粒细化的作用,使 InAs 薄膜的晶粒尺寸相对变小。同时发现,4 次 TCA 后,InAs 薄膜的晶粒尺寸随着退火次数的增加而增大,这是由于随着结晶性的变好,(111)面衍射峰的半高宽逐渐减小,薄膜的晶粒尺寸随之增大。综合分析,当 TCA 为 6 次时,InAs 薄膜的质量最好。

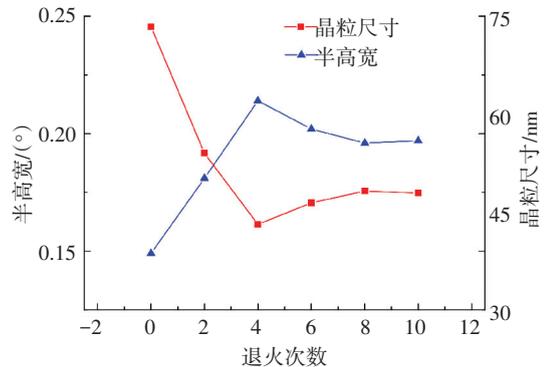


图 5 不同 TCA 次数下 InAs 薄膜的半高宽和晶粒尺寸变化曲线

Fig.5 FWHM and grain size for the samples under different TCA counts

2.2 退火次数对 InAs 薄膜表面形貌的影响

图 6 所示是 InAs/Si(211) 薄膜经过不同的 TCA 次数获得的 SEM 照片。由图 6 可见:不同的 TCA 次数对薄膜生长有显著影响;2 次 TCA 后,InAs 薄膜表面开始产生了大量细化后的小晶粒,但分布均匀性差,结构较为疏松,见图 6(a),说明此时晶粒长大的过程并没有发生或者未结束;4 次 TCA 后,InAs 薄膜表面的细化后的小晶粒达到最多,使得表面的一些缺陷位置得到补偿,并存在少量小晶粒长大的现象,见图 6(b);TCA 达到

6次后,晶粒晶化更加完全,晶粒长大的空间更大,可以发现小晶粒已经长大,与XRD谱图的分析相对应,此时颗粒尺寸分布较为均匀,膜面致密,见图6(c);但TCA次数达到8次及以上,InAs薄膜表面出现大颗粒的晶粒,间隙增多,导致薄膜缺陷增加,使得膜层颗粒排布不均匀,结晶质量降低,因此InAs/Si(211)薄膜表面质量不会得到进一步提高,见图6(d)。

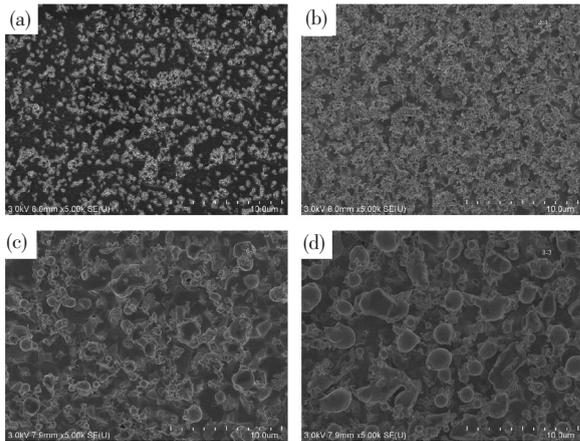


图6 InAs/Si(211)薄膜在不同TCA次数时的SEM照片
Fig.6 SEM images of InAs/Si(211) films under different TCA counts: (a) 2 counts; (b) 4 counts; (c) 6 counts; (d) 8 counts

图7为InAs/Si(211)薄膜的AFM图像,可以观察到:未退火的薄膜表面起伏较大,平整度较差;经过TCA处理后的薄膜表面由于晶粒细化作用变得较为均匀平整,这样就使表面凸起部分被大量细化,同时产生的细小晶粒受热获得能量,在表面受热运动迁移使存在的大的凹坑基本被填补平整,粗糙度从69.63 nm降低到56.43 nm,在一定程度上改善了InAs薄膜的结晶质量,这与XRD及SEM的分析结果一致。

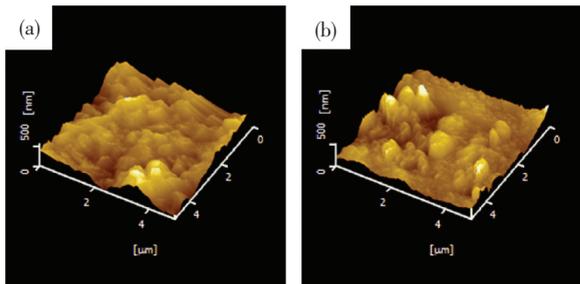


图7 InAs/Si(211)薄膜的AFM图像

Fig.7 AFM image of InAs/Si(211) film: (a) no annealing; (b) 6 counts of TCA

2.3 退火次数对InAs薄膜电学性能的影响

InAs薄膜的电学性质对薄膜材料的性能至关

重要.Hall测试表明,在室温条件下(290 K),未退火的InAs/Si(211)薄膜的霍尔迁移率数值约为 $1.82 \times 10^2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,载流子浓度为 $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,因为本实验采用的是本征(高阻)的Si衬底,所以生长的InAs薄膜的电阻率为 $0.73 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$.经过6次TCA后,薄膜的电阻率为 $1.56 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$,霍尔迁移率为 $2.67 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,载流子浓度为 $4.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,这是由于TCA使InAs薄膜的结晶性变好,缺陷变少,同时晶粒的长大和相互融合减少了InAs薄膜中的晶界,使得对载流子的散射和捕获中心减少,所以薄膜的迁移率随之增加。

3 结论

1)采用HWE技术,在Si(211)衬底上制备了InAs半导体薄,研究TCA次数对薄膜性能的影响.结果表明,TCA能够细化晶粒,减少组织缺陷,使InAs薄膜表面变得平整、均匀,提高薄膜结晶质量。

2)当TCA次数为6次时,薄膜(111)择优取向更加明显,表面粗糙度从69.63 nm降低到56.43 nm,晶体缺陷减少,薄膜结晶性变好,霍尔迁移率达到 $2.67 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

参考文献:

- [1] 杨俊,段满龙,等.3英寸InAs单晶生长及衬底制备[C]//第十七届全国化合物半导体、微波器件和光电器件学术会议.开封:中国电子学会,2012:316-318.
- [2] GHALAMESTANI S G, BERG M, DICK K A, et al. High quality InAs and GaSb thin layers grown on Si(111)[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 332(1): 12-16.
- [3] GAO Y Z, GONG X Y, GUI Y S, et al. Electrical properties of melt-epitaxy-grown InAs_{0.04}Sb_{0.96} layers with cutoff wavelength of 12 μm[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(3): 1051-1054.
- [4] NACEUR H B, MOUSSA I, TOTTEREAU O, et al. Heteroepitaxial growth of thin InAs layers on GaAs(100) misoriented substrates: a structural and morphological comparison[J]. Physica E, 2009, 41(10): 1779-1783.
- [5] MANDL B, DEY A W, STANGL J, et al. Self-seeded, position-controlled InAs nanowire growth on Si: a growth parameter study[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 334(1): 51-56.
- [6] KOMNINOU P, GLADKOV P, KARAKOSTAS T, et al. Structural and photoluminescent properties of low

- temperature InAs buffer layer grown by MOVPE on GaAs substrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 396(3): 54-60.
- [7] LEE G, EFIMOV O, YOON Y G. Energetics of island formation of AlAs, GaAs, and InAs on Si(100)[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2012, 60(5): 777-780.
- [8] BAISITSE T R, FORBES A, KATUMBA G, et al. Characterisation of InAs-based epilayers by FTIR spectroscopy[J]. *Physica Status Solidi (C)*, 2008, 5(2): 573-576.
- [9] CHELVANATHAN P, ZAKARIA Z, YUSOFF Y, et al. Annealing effect in structural and electrical properties of sputtered Mo thin film [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 334: 129-137.
- [10] PARK S, JEONG H, YOON S H. Changes in the structure properties and CMP manufacturability of a poly-Si film induced by deposition and annealing processes [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 234: 125-130.
- [11] HAQUE M A, MAHALAKSHMI S. Effect of annealing on structure and morphology of cadmium sulphide thin film prepared by chemical bath deposition[J]. *Journal of Advanced Physics*, 2014, 3(2): 159-162.
- [12] 张骏,刘胜利,王海云,等. 退火处理对 MgO 薄膜性能的影响[J]. *材料导报*, 2016, 30(4): 61-64.
ZHANG Jun, LIU Shengli, WANG Haiyun, et al. Effects of annealing treatment on the properties of MgO thin films[J]. *Journal of materials review B: Research papers*, 2016, 30(4): 61-64.
- [13] 阮鑫栋,姜妍彦,杜兴科,等. 退火处理对玻璃表面沉积的 ZnO 薄膜微观形貌与性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(6): 820-824.
RUAN Xindong, JIANG Yanyan, DU Xingke, et al. Effect of annealing on microstructure and properties of ZnO thin films deposited on glass surface[J]. *Journal of the chinese ceramic society*, 2013, 41(6): 820-824.
- [14] 罗希,胡志宇. 退火对 TiO₂ 薄膜的结构及电学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(4): 205-208.
LUO Xi, HU Zhiyu. Effect of annealing on structure and electrical properties of TiO₂ thin films [J]. *Hot Working Technology*, 2016, 45(4): 205-208.
- [15] 刘莹,章德发,殷艳飞,等. 退火温度对溶胶-凝胶法制备氧化锆薄膜性能影响的研究[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(24): 160-164.
LIU Ying, ZHANG Defa, YIN Yanfei, et al. Study on effect of annealing temperature on zirconia thin films prepared by Sol-gel method [J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(24): 160-164.
- [16] JHA S, SONG X, BABCOCK S E, et al. Growth of InAs on Si substrates at low temperatures using metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(23): 4772-4775.
- [17] CAROFF P, JEPSSON M, WHEELER D, et al. InAs film grown on Si(111) by metal organic vapor phase epitaxy[J]. *Journal of Physics*, 2008, 100(4): 343-346.
- [18] KOZLOV V M, BOZZINI B, BICELLI L P. Preparation of InAs by annealing of two-layer InAs electrodeposits[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 366(1): 152-160.
- [19] MANKEFORS S. Ab initio study of the Ge(211) and Si(211) bulk terminated surfaces [J]. *Surface Science*, 1999, 443(1/2): 99-104.
- [20] 李邓玥. 硅基铋化铟薄膜的制备与光电性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.

(编辑 程利冬)