

KHẢO SÁT SỰ PHÁT TRIỂN CỦA MÀNG Ge TRÊN ĐỂ GaAs(100) BẰNG PHƯƠNG PHÁP EPITAXY CHÙM PHÂN TỬ

Lương Thị Kim Phượng¹, Mohammad Arir², Lê Thị Giang³,
Trịnh Thị Huyền⁴, Nguyễn Thị Dung⁵

TÓM TẮT

Để thay đổi cấu trúc vùng năng lượng nhằm cải thiện tính chất phát quang của Ge người ta có thể tạo ra một ứng suất căng trong màng Ge bằng một số cách tiếp cận trong đó có phương pháp tăng trưởng Ge trên đế có hằng số mạng lớn hơn hằng số mạng của Ge. Trước khi nghiên cứu hệ $Ge/In_xGa_{1-x}As$ với sự chênh lệch hằng số mạng lớn giữa chúng, trước hết bài báo này tập trung khảo sát điều kiện phát triển epitaxy của màng Ge trên đế GaAs (nhiệt độ tạo mẫu, sự tái cấu trúc bề mặt...) đặc biệt là nghiên cứu giai đoạn đầu của việc hình thành lớp tiếp giáp liên kết cộng hoá trị dị hướng Ge/III-V để đạt được màng Ge với chất lượng tốt trên đế GaAs có hằng số mạng gần như tương thích. Kiểu tăng trưởng của màng Ge trong quá trình lắng đọng được quan sát bằng thiết bị RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) lắp đặt trong buồng tăng trưởng MBE (Molecular Beam Epitaxy). Phép đo kính hiển vi quét xuyên hầm STM (Scanning Tunneling Microscope) được sử dụng để khảo sát hình thái bề mặt của màng trong quá trình phát triển lớp Ge trên đế GaAs(100) ưu tiên cho sự tăng trưởng: Tái cấu trúc (2×4) vùng giàu As và tái cấu trúc $(4 \times 2)/(4 \times 6)$ vùng giàu Ga. Bên cạnh phép đo STM nghiên cứu này còn sử dụng thêm phép đo phổ nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp LEED (Low Energy Electron Diffraction) để làm rõ thêm về hình thái bề mặt trong quá trình lắng đọng của màng Ge trên đế GaAs.

Từ khóa: Ge/GaAs, tái cấu trúc bề mặt, epitaxy chùm phân tử, STM, LEED.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ge được biết đến như là một chất bán dẫn chuyển mức gián tiếp (bán dẫn chuyển tiếp xiên) với hiệu suất phát quang thấp vì đáy của vùng dẫn và đỉnh của vùng hoá trị không thẳng hàng (không cùng véc tơ sóng k) dẫn tới xác suất chuyển mức huỳnh quang không đáng kể do có sự đòi hỏi tham gia của hạt thứ ba là phonon [1]. Tuy nhiên do sự chênh lệch năng lượng khá thấp giữa thung lũng L và thung lũng Γ chỉ cỡ 140 meV nên có thể thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của Ge và biến Ge thành vật liệu bán dẫn chuyển mức trực tiếp [2][3]. Khi đó khả năng phát quang của Ge sẽ được cải thiện đáng kể với đỉnh phát quang nằm trong vùng hồng ngoại có bước sóng khoảng 1550nm nằm trong vùng cửa sổ quang học thứ 3 cho tổn hao

¹ Phòng Quản lý đào tạo Sau đại học, Trường Đại học Hồng Đức; Email: luongthikimphuong@hdu.edu.vn

² Aix-Marseille University, France

³ Khoa Kỹ thuật Công nghệ, Trường Đại học Hồng Đức

⁴ Phòng Thanh tra Pháp chế, Trường Đại học Hồng Đức

⁵ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

quang thấp nhất. Hơn nữa độ linh động của điện tử trong bán dẫn Ge là cao nhất trong nhóm các nguyên tố bán dẫn điển hình. Chính vì vậy các hướng nghiên cứu để cải thiện khả năng phát quang của Ge được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu trong nước và trên thế giới vì những triển vọng ứng dụng của nó trong lĩnh vực quang điện tử tích hợp [1][2][3][4][5]. Người ta có thể thay đổi độ rộng vùng cấm của Ge bằng cách thay đổi hằng số mạng tinh thể của vật liệu. Độ rộng vùng cấm có thể bị giảm khi tạo ra trong màng Ge một ứng suất căng. Ứng suất căng trong lớp Ge được tạo ra bằng nhiều cách trong đó có phát triển màng Ge trên một đế mà hằng số mạng của đế lớn hơn hằng số mạng của Ge [4]. Bán dẫn tổ hợp 3 thành phần $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ được biết đến như một ứng viên thích hợp cho đế để lắng đọng màng Ge vì hằng số mạng của nó có thể thay đổi đa dạng trên cơ sở từ hằng số mạng của GaAs (5,654 Å) đến hằng số mạng gần như bằng hằng số mạng của InAs (6,058 Å) bằng cách thay đổi tỉ lệ In/Ga. Ưu điểm cơ bản của cách tiếp cận này là có thể tạo ra ứng suất căng trong mặt phẳng với dải giá trị rộng.

Hệ epitaxy Ge/Si, Ge/GeSi/Si hoặc Ge/GeSn/Ge chỉ liên quan đến những chất bán dẫn của các nguyên tố thuộc nhóm IV trong bảng hệ thống tuần hoàn với liên kết giữa các nguyên tử là liên kết cộng hoá trị không phân cực. Tuy nhiên, liên kết tồn tại giữa các nguyên tử trong các chất bán dẫn III-V là liên kết cộng hoá trị phân cực. Sự tương tác cộng hoá trị dị thể giữa vật liệu bán dẫn không phân cực và vật liệu bán dẫn phân cực được hình thành khi bán dẫn thuộc nguyên tố nhóm IV được phát triển trên bán dẫn nhóm III-V.

Một số nhóm nghiên cứu đã khảo sát sự phát triển của Ge trên đế GaAs bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử và sử dụng các kỹ thuật phân tích khác nhau. Một số kết quả công bố cho thấy phát triển theo từng lớp của Ge có thể bị thay thế bằng chế độ dòng chảy khi tăng nhiệt độ tạo mẫu [6]. Trong khi những kết quả nghiên cứu khác cho thấy Ge lắng đọng trên đế GaAs theo kiểu không phẳng mặc dù sự sai khác về hằng số mạng giữa Ge và GaAs là không lớn (cỡ 0,1%)[7][8]. Vì những lý do đã nêu, để làm tiền đề cho những nghiên cứu sau này về hệ Ge/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ với sự chênh lệch hằng số mạng lớn giữa chúng, trước hết bài báo này tập trung khảo sát điều kiện phát triển epitaxy của màng Ge trên đế GaAs (nhiệt độ tạo mẫu, sự tái cấu trúc bề mặt...) đặc biệt là nghiên cứu giai đoạn đầu của việc hình thành lớp tiếp giáp liên kết cộng hoá trị dị hướng Ge/III-V để đạt được màng Ge với chất lượng tốt trên đế GaAs có hằng số mạng gần như tương thích.

2. THỰC NGHIỆM

Màng Ge được lắng đọng trên đế GaAs bằng cách sử dụng hệ thống MBE tiêu chuẩn với áp suất nền thấp hơn $3\div 5 \times 10^{-10}$ torr. Nhiệt được cung cấp ở hai vùng trên nguồn Knudsen làm cho Ge bay hơi với tốc độ bốc bay khoảng từ 2 đến 5nm/phút.

Đế GaAs(100) có năng lượng bề mặt khá lớn [9] vì vậy bề mặt cơ bản rất hoạt hoá và không bền vững hoá học. Phiến GaAs bị oxy hoá ngay lập tức khi nó bị phơi trong môi trường không khí và lớp oxide bề mặt tự nhiên có thành phần khá phức tạp, bao gồm: GaO_2 , GaO_3 , AsO , As_2O_3 ... Lớp oxide arsenic có thể dễ dàng bị loại bỏ trên bề mặt đế vì chúng có độ hoà tan cao trong nước oxy già [10]. Oxide Ga_2O bị phân huỷ khi nhiệt

độ trên 600°C trong khi oxide Ga_2O_3 bền vững đến tận nhiệt độ 1900°C , cao hơn đáng kể so với điểm nóng chảy của đế GaAs (1234°C) [11]. Vì vậy, để phát triển màng có chất lượng tốt trên đế GaAs, người ta đưa ra phương pháp làm sạch hoá học sau bước lắng đọng lớp đệm GaAs trong buồng MBE. Nhóm nghiên cứu của Pashley đã tạo ra một lớp phủ As vô định hình sau khi lắng đọng lớp đệm GaAs trong buồng MBE, lớp phủ này sẽ bảo vệ bề mặt đế GaAs trong môi trường không khí [12]. Khi mẫu được đưa vào buồng chân không siêu cao khác, lớp As có thể dễ dàng bị loại bỏ bằng phương pháp nâng nhiệt nhanh, để lại một bề mặt sạch không chứa oxide và không cần lắng đọng một lớp đệm GaAs khác trước khi tạo mẫu.

Trong nghiên cứu này, lớp As vô định hình có độ dày khoảng 300nm được phủ lên lớp đệm GaAs để ngăn cản sự oxi hoá khi để đế trong môi trường không khí. Sau khi hoàn thiện quy trình làm sạch mẫu, quan sát RHEED cho thấy sự xuất hiện rõ nét của vạch đặc trưng cho sự tái cấu trúc bề mặt của GaAs. Một công tắc cặp nhiệt được gắn ở mặt phía sau của đế Si để xác định nhiệt độ tăng trưởng với độ chính xác khoảng $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

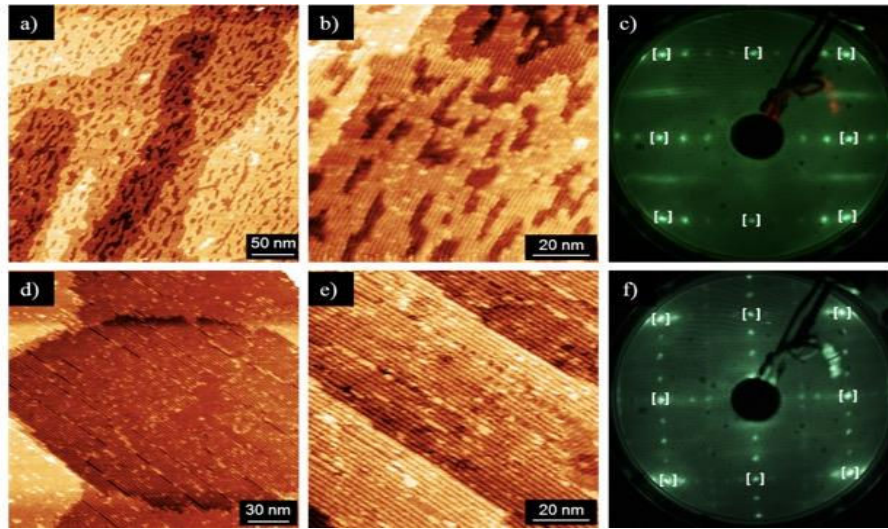
Kiểu tăng trưởng của màng Ge trong quá trình lắng đọng được quan sát bằng thiết bị RHEED được lắp đặt trong buồng tăng trưởng MBE. Thiết bị này cho phép quan sát kiểu tăng trưởng của lớp Ge ngay trong quá trình lắng đọng. Nhờ vào phổ nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao RHEED với chùm điện tử tới gần như song song với bề mặt mẫu. Do chùm điện tử này chỉ đi sâu vào vài đơn lớp của màng Ge nên từ tín hiệu RHEED chúng ta có thể khảo sát chất lượng bề mặt của màng Ge.

Phép đo kính hiển vi quét xuyên hầm STM (Scanning Tunneling Microscope) được sử dụng để khảo sát hình thái bề mặt của màng trong quá trình phát triển lớp Ge trên đế GaAs(100) ưu tiên cho sự tăng trưởng: Tái cấu trúc (2×4) vùng giàu As và tái cấu trúc $(4 \times 2)/(4 \times 6)$ vùng giàu Ga.

Bên cạnh phép đo SMT nghiên cứu này còn sử dụng thêm phép đo phổ nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp LEED (Low Energy Electron Diffraction) để làm rõ thêm về hình thái bề mặt trong quá trình lắng đọng của màng Ge trên đế GaAs.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

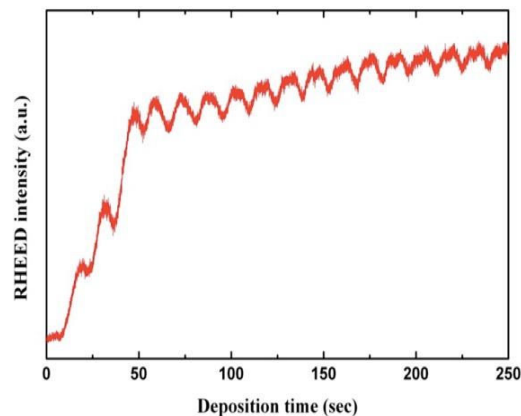
Trước hết nghiên cứu này tập trung khảo sát quá trình tăng trưởng của lớp Ge lắng đọng trên đế GaAs(100) với bề mặt tái cấu trúc (2×4) vùng giàu As và tái cấu trúc $(4 \times 2)/(4 \times 6)$ vùng giàu Ga tại nhiệt độ đế là 300°C . Hình 1 là ảnh kính hiển vi điện tử quét xuyên hầm và phổ nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp của màng Ge trên đế GaAs định hướng tái cấu trúc vùng giàu As và vùng giàu Ga. Các mẫu đã được xử lý nhiệt ở nhiệt độ tương ứng là 460°C và nhiệt độ 620°C . Ảnh STM được hiển thị theo thang màu đậm, nhạt và mỗi sự thay đổi màu sắc đại diện cho một bước ứng với chiều cao của 2 lớp nguyên tử. Những ảnh thể hiện ở hình 1a và hình 1b của vùng giàu As cho thấy với độ phân giải cỡ nguyên tử thì bề mặt màng đạt được là không mịn hoàn toàn. Một bề mặt bất trật tự hoặc gồ ghề như vậy có thể được đóng góp bởi sự giải phóng bất đồng nhất của lớp phủ As trong quá trình xử lý nhiệt.



Hình 1. Ảnh STM của tái cấu trúc (2x4) giàu As (a,b) và tái cấu trúc (4x2)/(4x6) giàu Ga (d,e). Phổ LEED bề mặt mẫu giàu As(c) và giàu Ga(f). Dấu [] trống biểu thị những chấm nhiễu xạ (1x1)

Phổ nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp LEED tương ứng được đưa ra trong hình 1c cho thấy rõ sự tái cấu trúc (2x4). Tuy nhiên những điểm nhiễu xạ bị kéo dài ra, đặc biệt là những chấm bậc $\frac{1}{2}$. Hơn nữa, sự có mặt của những chấm kéo dài bậc $\frac{1}{2}$ gợi ý rằng có sự đồng tồn tại của cấu trúc (2x4) và cấu trúc (2x8). Điều này dẫn tới việc biến dạng những cột mạng đảo bề mặt thành những trụ bầu trực. Kết quả là lớp tiếp giáp giữa hình cầu Ewald với những cột mạng đảo như thế tạo ra phổ LEED giả vạch sọc. Điều này cũng tương đồng với kết quả của những nghiên cứu trước [13].

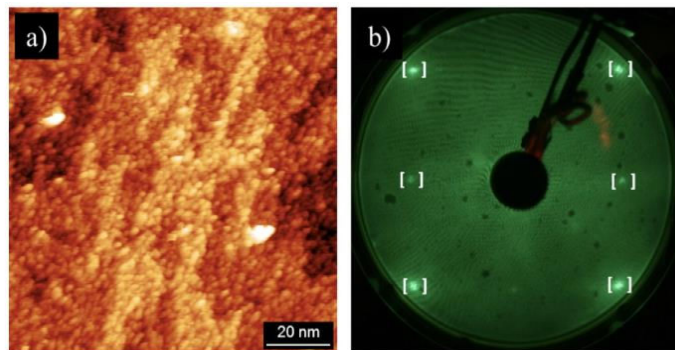
Điều đặc biệt thú vị là, sự gồ ghề bề mặt quan sát được đối với về mặt (2x4) được chỉ ra trên hình 1a, 1b có thể giải thích liên quan đến cường độ thấp của quan sát RHEED ghi nhận được từ bề mặt sạch của đế trước khi thực hiện lắng đọng màng Ge. Điều này trở thành nguyên nhân của việc tăng cường độ RHEED như đã chỉ ra ở hình 2.



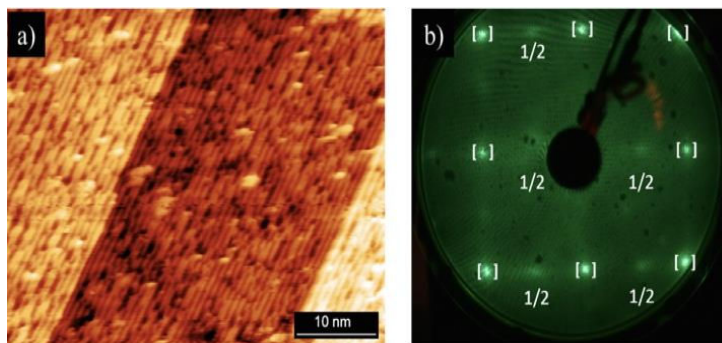
Hình 2. Dao động cường độ RHEED được ghi trong quá trình lắng đọng Ge trên đế GaAs(001) với tái cấu trúc (2x4) tại nhiệt độ 300°C

Mặt khác, với bề mặt giàu Ga (hình 1d và 1e) ảnh STM hiển thị một bề mặt mẫu rất mịn và có cấu trúc trật tự với bước khá thẳng hàng. Từ phổ LEED ở hình 1f, chúng ta quan sát thấy sự xuất hiện của những chấm nhiễu xạ $1/6$ và có sự quay của chu kỳ $\times 4$ đi một góc 90° so với trục ngoài mặt phẳng. Vì vậy, kết quả phổ LEED khẳng định rằng thuộc tính tái cấu trúc (4×6) là của bề mặt giàu Ga. Lưu ý rằng phổ LEED của bề mặt (4×6) có cấu trúc rõ nét hơn bề mặt (2×4) .

Hình 3 biểu thị ảnh STM và phổ LEED ghi được sau khi 3 đơn lớp Ge được lắng đọng trên bề mặt giàu Ga tại nhiệt độ 300°C . Có thể thấy từ ảnh STM, bề mặt được phủ hoàn toàn bằng một lớp nhỏ hạt Ge (đường kính khoảng 1 nm) nhưng có độ mất trật tự lớn và không có ghi nhận nguyên tử nào có thể được phân giải. Mặt khác, phổ LEED cho thấy bề mặt mẫu có một cấu trúc khuếch tán (1×1) . Tuy nhiên sau khi xử lý nhiệt ở 420°C trong vòng 10 phút thì bề mặt trật tự cao với siêu cấu trúc (1×2) được hình thành (hình 4a). Các bậc trở nên thẳng hàng và được ngăn cách bởi những bước chiều cao cỡ $2,8\text{\AA}$. Từ phổ LEED (hình 4b) ngoài những chấm (1×1) , những chấm bậc $1/2$ đã xuất hiện do sự tăng gấp đôi chu kỳ của những dimer trên bề mặt tái cấu trúc. Lưu ý rằng khi độ dày của lớp Ge khoảng 5 nm được lắng đọng ở nhiệt độ phòng thì bề mặt trật tự cao (1×2) đạt được mà không cần xử lý nhiệt sau khi tạo màng. Điều này chỉ ra rằng sự mất trật tự của bề mặt Ge nói trên chủ yếu là do trao đổi giữa Ga(As)-Ge trong khi lắng đọng 3 đơn lớp Ge đầu tiên.

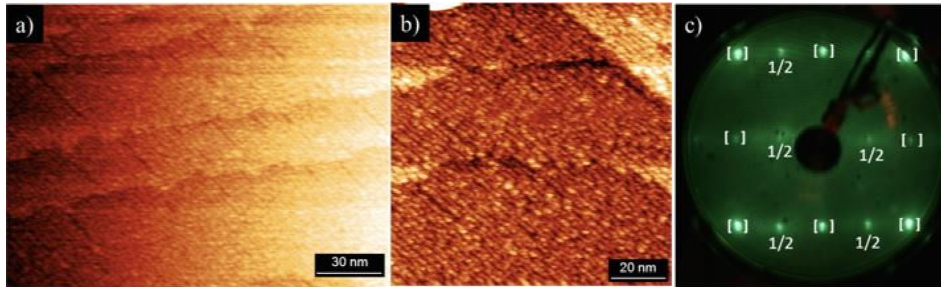


Hình 3. Ảnh STM ghi được sau khi lắng đọng 3 đơn lớp của Ge tại nhiệt độ 300°C (a)Phổ LEED (1×1) tương ứng của mẫu (b)



Hình 4. Ảnh STM của bề mặt trật tự cao với siêu cấu trúc (1×2) sau khi gia nhiệt ở 300°C (hình a) và phổ LEED tương ứng với cấu trúc bề mặt (1×2)

Khi Ge được lắng đọng trên bề mặt (2x4) giàu As ở 300°C, sự khác biệt cấu trúc đáng kể được ghi nhận. Sự biến mất của cấu trúc LEED (2x4) ban đầu được quan sát ngay khi bắt đầu lắng đọng. Sau khi lắng đọng 3 đơn lớp Ge, những chấm 1/2 đặc trưng của sự tái cấu trúc sắc nét (1x2) xuất hiện.



Hình 5. (a, b) Ảnh quét STM của mẫu sau khi lắng đọng 3 đơn lớp Ge ở 300°C (c) phổ LEED (1x2) sắc nét tương ứng với bề mặt tái cấu trúc trật tự cao (1x2) của màng chưa xử lý nhiệt sau khi tạo mẫu

Điều này rất khác với những gì chúng ta đã quan sát trước đây đối với bề mặt giàu Ga khi chỉ đạt được phổ LEED (1x1) khuếch tán (đã chỉ ra ở phần trên). Ảnh STM được chỉ ra trên hình 5a, 5b cho thấy sự xuất hiện của những bậc của siêu cấu trúc trật tự cao (1x2) mặc dù không xử lý nhiệt sau khi tạo màng. Những bậc này cũng được ngăn cách bởi những bước cao độ bằng hai đơn lớp khoảng 2,8 Å.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã kết hợp kỹ thuật RHEED, LEED và STM để nghiên cứu sự phát triển của màng Ge trên các cấu trúc bề mặt khác nhau của đế GaAs(100) ở những nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy Ge phát triển thông qua kiểu phát triển từng lớp trong dải nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ tới 600°C. Dù cho bắt đầu lắng đọng trên đế GaAs giàu As hay giàu Ga thì ở vùng nhiệt độ cao hơn 600°C thì quá trình phát triển của màng Ge trải qua chế độ dòng chảy. Kết quả nghiên cứu còn chỉ ra rằng bề mặt tái cấu trúc (2x4) của đế GaAs(100) vùng giàu As có thể là ứng viên phù hợp như một bề mặt ban đầu để đạt được lớp giao diện Ge/GaAs có chất lượng cao. Kết luận như vậy đã được dự đoán không chỉ bằng bề mặt Ge mịn được quan sát bởi ảnh STM và phổ LEED sắc nét của chấm (1x2) mà còn qua sự tăng lên về cường độ RHEED ngay khi bắt đầu phát triển màng Ge.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X. Sun, J.F. Liu, L.C. Kimerling, and J. Michel (2009), Direct gap photoluminescence of n-type tensile strained Ge-on-Si, *Appl. Phys. Lett*, 95, 011911.
- [2] M. El Kurdi, T. Kociniewski, T.-P. Ngo, J. Boulmer, D. Débarre, P. Boucaud, J. F. Damlencourt, O. Kermarrec, and D. Bensahel (2009), Enhanced photoluminescence of heavily n-doped germanium, *Appl. Phys. Lett*, 94, 191107.
- [3] X. Sun, J.F. Liu, L.C. Kimerling and J. Michel (2010), Toward a germanium laser for integrated silicon photonics, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, 16, 124

- [4] T.K.P. Luong, V. Le Thanh, A. Ghrib, M. EL Kurdi, and P. Boucaud, (2019), Enhanced Tensile Strain in P-doped Ge Films Grown by Molecular Beam Epitaxy Using GaP and Sb Solid Sources, *Journal of Electronic Material*, 48(7).
- [5] Lương Thị Kim Phượng, Lương Minh Anh, Nguyễn Thị Dung, Trịnh Thị Huyền (2021), Nghiên cứu sự phân bố của nguyên tử antimon trong màng Ge/Si đồng pha tạp Sb và P sử dụng kỹ thuật chụp cắt lớp đầu dò nguyên tử, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân*.
- [6] J. Falta, M. C. Reuter and R. M. Tromp (1994), Growth modes of Ge on GaAs(001), *Appl. Phys. Lett*, 65, 1680.
- [7] V. F. Mitin, V. K. Lazarov, P. M. Lytvyn, P. J. Hasnip, V. V. Kholevchuk, L. A. Matveeva, E. Yu. Kolyadina, I. E. Kotenko, V. V. Mitin, and E. F. Venger (2011), Tailoring the electrical properties of Ge/GaAs by film deposition rate and preparation of fully compensated Ge films, *Phys. Rev. B*, 84, 125316.
- [8] X.-S. Wang, K. Self, and W.H. Weinberg (1994), Growth modes of Ge on GaAs(100), *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 1920.
- [9] Physical properties of GaAs substrates, <http://www.freiberger.com/en/products/gaaswafers/physical-properties.html>
- [10] M. Vilar, J. Beghdadi, F. Debontridder, R. Artzi, R. Naaman, A. M. Ferraria and A. M. Botelho do Rego (2005), Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces, *Surf. Interface Anal.* 37, 673.
- [11] Perrin Walker, William Tarn (1991), *Handbook of metal etchants*.
- [12] M. D. Pashley, K. W. Haberern, W. Friday, J. M. Woodall and P. D. Kirchner (1988), Structure of GaAs(001) (2x4)-c(2x8) Determined by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2176.
- [13] B.A. Joyce (1980), Molecular beam epitaxy, *Rep. Prog. Phys.* 48, 1637 (1985). of GaAs{100} grown in situ by MBE, *Surf. Sci.* 99, 121.

INVESTIGATION OF Ge FILM GROWTH ON GaAs (001) SUBSTRATE BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

Luong Thi Kim Phuong, Mohammad A.Zrir, Le Thi Giang,
Trinh Thi Huyen, Nguyen Thi Dung

ABSTRACT

In order to modify the energy band gap structure of Ge for enhancing photoluminescence ability, one can apply a tensile strain in Ge layer by some approaches, such as growing Ge on a substrate which has a lattice constant higher than that of Ge. For further studying a highly mismatched system (Ge/In_xGa_{1-x}As), our first step is to investigate the behavior of epitaxial growth conditions (growth temperature, surface reconstruction,

etc.), in particular to study the initial stage of the formation of the hetero-valence interface in Ge/III–V, in order to obtain high quality Ge films on GaAs substrates with a nearly matched lattice constant. The growth mode of Ge films during deposited process was investigated by Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) measurement in MBE chamber. Scanning Tunneling Microscope (STM) was used to study the morphology surface of Ge grown on GaAs(001) substrate with two surfaces of GaAs(001) prior to growth: the As-rich (2x4) and the Ga-rich (4x2)/(4x6) reconstructions. Beside that, Low Energy Electron Diffraction equipment was used to get more information about Ge film quality grown on GaAs substrate.

Keywords: *Ge/GaAs, surface reconstruction, Molecular Beam Epitaxy, STM, LEED.*

* Ngày nộp bài: 27/5/2022; Ngày gửi phản biện: 27/5/2022; Ngày duyệt đăng: 27/10/2022