激光写光电子学进展

InAs/GaSb超晶格结构的高分辨X射线衍射分析

张强¹,房丹^{2*},齐晓宇¹,李含¹

¹长春电子科技学院光电科学学院,吉林 长春 130022; ²长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室,吉林 长春 130022

摘要 在GaSb(100)衬底上利用分子束外延技术生长了InAs/GaSb超晶格结构,利用高分辨X射线衍射方法对其 进行分析,得到了摇摆曲线上的卫星峰个数、半峰全宽、衍射峰的强度和位置等信息,计算得到了超晶格材料的界 面应变、失配和周期等参量。结合原子力显微镜对两组超晶格样品进行了表面起伏及表面粗糙度的测试和表征, 结果发现:50周期InAs(10 ML)/GaSb(10 ML)超晶格样品比短周期和非对称超晶格样品的表面起伏更小,表面粗 糙度更低;随着超晶格样品生长周期的递增,摇摆曲线上1级衍射峰的半峰全宽显著减小,样品表面的起伏和连续 性得到改善,50周期对称超晶格样品的均方根表面粗糙度可以减小到0.31 nm,摇摆曲线上的卫星峰可以清晰看 到±4级衍射峰,1级衍射峰的半峰全宽仅为0.027°,周期厚度为5.59 nm,平均应变为0.43%。 关键词 材料; InAs/GaSb超晶格; 高分辨X射线衍射; 应变; 摇摆曲线 **中图分类号** O472 **文献标志码** A **doi**: 10.3788/LOP202158.2316004

Analysis of High-Resolution X-Ray Diffraction for InAs/GaSb Superlattice

Zhang Qiang¹, Fang Dan^{2*}, Qi Xiaoyu¹, Li Han¹

¹Department of Optical and Electronical Science, Changchun College of Electronic Technology, Changchun, Jilin 130022, China; ²State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract High-resolution X-ray diffraction is used to measure and analyze the InAs/GaSb superlattice grown on a GaSb (100) substrate using molecular beam epitaxy to obtain satellite peak number on the rocking curve, full width at half maximum (FWHM), peak intensity, and peak position. Then, the interface strain, mismatch, and InAs/GaSb superlattice period are calculated. In the experiment, the samples' surface morphology and surface roughness are tested and characterized using an atomic force microscope. The results show that the surface undulation and roughness of the InAs (10 ML)/GaSb(10 ML) superlattice with 50 periods are lower than other superlattice samples (such as the superlattice samples with short period or asymmetric structure). With an increase in the period, FWHM of the 1-order diffraction peak considerably decreases. Consequently, the surface morphology and continuity of the samples are improved. For the InAs (10 ML)/GaSb(10 ML) sample with 50 periods, the root-mean-square roughness is 0.31 nm, more satellite peaks (\pm 4-order) can be observed in the rocking curve, FWHM of the 1-order diffraction peak is 0.027°, the periodic thickness is 5.59 nm, and the average strain is 0.43%.

Key words materials; InAs/GaSb superlattice; high-resolution X-ray diffraction; strain; rocking curveOCIS codes 160. 3380; 240. 0310

收稿日期: 2021-07-30; 修回日期: 2021-09-03; 录用日期: 2021-09-08 基金项目: 吉林省科技厅中青年科技创新领军人才及团队项目(20200301052RQ) 通信作者: *fangdan19822011@163.com

1引言

在分子束外延(MBE)生长 InAs/GaSb 超晶格 结构时,利用高能电子衍射仪(RHEED)装置可以 实时获得薄膜的生长速率和厚度,但准确度不高, 所以这种方法一般用于生长前期的校正和标定。 自1895年伦琴发现X射线以来,X射线凭借其强大 的穿透能力被应用于诸多领域。其中,高分辨X射 线衍射不仅可以精确确定超晶格的结构参数,还可 以得到应变和缺陷等有价值的信息,近年来国内外 很多科研人员在这方面进行了大量研究工作^[11]。本 课题组通过高分辨X射线衍射仪测得了InAs/GaSb 超晶格结构的摇摆曲线,并确定了衬底峰位置、卫 星峰的半峰全宽、卫星峰的强度及位置等信息,以 表征超晶格材料的界面应力、失配和周期等参量。

X射线衍射技术发展至今已成为观测晶体结构 和缺陷的一种有效手段,高分辨X射线双晶衍射技 术更是检测晶体和外延结构的高精度实验工具。 与一般的X射线衍射技术不同,双晶衍射的基本原 理是光源出射的X射线首先进入一个高完美的晶 体中进行衍射,得到单色光(其发散角度很小);之 后,该单色光作为第二晶体(一般情况下,样品可作 为第二晶体)的入射光束,通过记录样品布拉格衍 射峰的反射强度随角度的变化曲线,就可以得到双 晶摇摆曲线。一般情况下,第一晶体和第二晶体都 可以自转,探测器可以绕第二晶体转动^[15]。

对于一个单层外延膜的高分辨 X 射线衍射 (HRXRD)而言,摇摆曲线中除了衍射主峰外,在主峰 两边还存在干涉条纹。产生干涉条纹的基本条件是 外延膜结晶质量良好,而且厚度均匀。当晶体内存在 失配位错或其他缺陷(组分偏析、点缺陷)时,结晶质 量变差,不仅衍射峰加宽,干涉条纹也变得模糊不清, 甚至消失。对于一个结晶质量良好的超晶格材料,在 其摇摆曲线中应看到较多的卫星峰,卫星峰之间应有 干涉条纹,至少在衬底峰附近能看到干涉条纹,并且 各级卫星峰的宽度理论上是相等的,不随衍射级数的 增加而出现明显加宽;但超晶格中存在的任何缺陷 (位错、点缺陷、组分偏析、周期重复性较差和界面粗 糙度大等)都会使卫星峰加宽,同时可使高级卫星峰 (相对于0级衍射峰而言)的强度下降。随着卫星峰的 宽度增加,超晶格材料界面的粗糙度增大^[6-10]。

本课题组采用D8 Discover高分辨X射线双晶衍 射仪对4个InAs/GaSb超晶格样品进行测试与表征, 通过分析不同周期、不同厚度的InAs/GaSb超晶格材 料的摇摆曲线和原子力显微镜(AFM)形貌,实现了对 高质量InAs/GaSb超晶格结构参数的调控;同时,通 过InAs层与GaSb层的厚度变化以及界面控制实现了 能带结构和形状的调控,为分子束外延设备生长超晶 格结构提供了可控生长参数。

2 实 验

采用芬兰DCA公司的分子束外延设备(P600)在 GaSb(100)衬底上外延生长两组InAs/GaSb超晶格结 构样品,每组2个样品,如图1~2所示。第一组,InAs 层厚度为10 ML,GaSb层厚度为10 ML,生长周期分别 为20和50,分别记为样品1和样品2;第二组,InAs层厚 度分别为10 ML和15 ML,GaSb层厚度分别为10 ML 和8 ML,周期均为10,分别记为样品3和样品4。



图1 第一组样品的结构示意图(两个样品的单层厚度相同,周期不同)。(a)样品1;(b)样品2

Fig. 1 Structural diagrams of the first group of samples with the same thickness and different periods. (a) Sample 1; (b) sample 2

实验过程如下:1)首先去除设备中的气体和衬底表面吸附的杂质。将衬底GaSb(100)送入进样室(loadlock),在200℃下除气约2h;之后将衬底送入

预处理室,在400℃下除气2h;最后将衬底送入生 长室,在高温下处理30min。2)校正各个温度点。 根据Ga源、As源、Sb源、In源的束流强度确定生长

第 58 卷 第 23 期/2021 年 12 月/激光与光电子学进展



图2 第二组样品的结构示意图(两个样品的周期相同,单层厚度不同)。(a)样品3;(b)样品4

Fig. 2 Structural diagrams of the second group of samples with the same thickness and different periods. (a) Sample 3; (b) sample 4

温度,实验所用Ga源的温度为1020℃,As源的温 度为850℃,Sb源的温度为900℃,In源的温度为 700℃,衬底的生长温度为520℃。3)采用反射式 高能电子衍射仪(RHEED)观察最佳生长状态,计算 并确定生长速率(GaSb层的生长速率为0.6 ML/s, InAs层的生长速率约为0.2 ML/s),最后编写两组 样品的生长程序。

由于 GaSb 层和 InAs 层界面处存 0.63% 的晶 格失配,因此采用生长中断法实现超晶格界面的控 制。利用 As 和 Sb 浸渍的方式防止 As 与 Sb 互换以 及 Sb 原子脱附带来的晶格质量变差等问题,并通过 优化As、Sb的浸渍时间实现最佳的界面控制^[2-3]。

生长两组超晶格样品,通过HRXRD (2分析两组 样品衍射峰的卫星峰的半峰全宽、强度和位置等信息, 以表征超晶格材料的界面应力、失配和周期等参量^[4]。

根据X射线衍射运动学理论,对4组超晶格材料的结构进行模拟。模拟程序采用的是德国布鲁克公司 D8 DISCOVER X射线衍射仪的配套软件Leptos,该软件是为综合分析现代纳米层状结构的物理参数和结晶参数而设计的。根据超晶格样品各层的组成和厚度,本课题组模拟得到了上述4个样品的衍射图,如图3所示。



图 3 样品的模拟图。(a)样品1;(b)样品2;(c)样品3;(d)样品4

Fig. 3 Simulation of samples. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4

从图 3 中可以看出:主峰周围都出现了明显的各级卫星峰,零级卫星峰对应的衍射角相近;各衍射峰的峰形均对称,在样品 2 的谱图中能够观察到±4级卫星峰,在样品 1 的谱图中仅能观察到±3个周期,10周期不同厚度的样品(样品 3 和样品 4)的模拟结果差异不大。从模拟图中可以看出:4个样品的周期性比较完整,它们的1级峰的半峰全宽分别为0.18°、0.029°、0.15°和0.1°,此时界面层的应变较小。样品 2 的1级卫星峰的半峰全宽小,说明随着周期的增大,生长中断法生长的长周期超晶格材料的界面应力得到了很好的释放,理论上可以生长出质量较好的长周期超晶格材料^[11-12]。

3 结果与讨论

采用理论模拟得到4个样品的高分辨X射线衍



射(HRXRD)摇摆曲线,将理论模拟曲线与测试结 果进行对比分析,表征超晶格材料的生长和界面等 信息。采用AFM对样品的表面形貌进行测试和表 征,测试区域尺寸为10 µm×10 µm。最后计算4个 样品1级衍射峰的半峰全宽、平均应力、周期和表面 粗糙度。

3.1 HRXRD和AFM测试结果

对于第一组的两个超晶格样品,其单层材料 的厚度相同,生长周期不同(分别为20和50);其 界面控制工艺由于选择了Sb源和As源浸渍的生 长中断法,因此在GaSb层和InAs层交替生长的 交界处形成了InSb型混合界面^[13]。第一组两个 样品的HRXRD和AFM表征如图4和图5所示。 第二组两个样品的HRXRD和AFM表征如图6 和图7所示。



图 4 第一组样品的 HRXRD 曲线。(a)样品 1;(b)样品 2 Fig. 4 HRXRD curves of the first group of samples. (a) Sample 1; (b) sample 2



图 5 第一组样品的 AFM 图。(a)样品 1;(b)样品 2 Fig. 5 AFM morphologies of the first group of samples. (a) Sample 1; (b) sample 2

3.2 理论分析

利用X射线衍射运动学理论分析HRXRD摇摆 曲线的测试结果,可以获得衬底和外延超晶格结构的 许多重要信息,例如,厚度、失配、平均应力和周期等 参数。其中,摇摆曲线的半峰全宽是表征晶体完整度 的一个标志,通过摇摆曲线衍射峰的半峰全宽可以分析 GaSb 外延生长超晶格结构的质量。半峰全宽越小,卫星峰级数越多、越清晰,说明超晶格结构的周期 厚度一致性、界面质量及结构质量越好^[14-15]。

根据Vegard定理,由摇摆曲线的0级衍射峰与







图7 第二组样品的AFM图。(a)样品3;(b)样品4

Fig. 7 AFM morphologies of the second group of samples. (a) Sample 3; (b) sample 4

GaSb衬底峰之间的位置关系可以计算得到超晶格 周期厚度D和应变 ε。计算公式分别为

$$D = \frac{\lambda}{2\Delta\theta\cos\theta_{\rm B}},\tag{1}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{d} = -\cot\theta_{\rm B} \cdot \theta_{\rm B}, \qquad (2)$$

式中: $\theta_{\rm B}$ 为GaSb(100)衬底的布拉格衍射角; $\Delta\theta$ 为

摇摆曲线中0级衍射峰与GaSb(100)衬底峰的角间 距;λ为X射线的波长,本实验中取0.154 nm;d为晶 格长度。根据图4和图6中摇摆曲线的具体参数, 计算得到了两组超晶格样品1级衍射峰的半峰全宽 (FWHM)、超晶格的周期厚度(D)、平均应变(ε)和 均方根表面粗糙度,如表1所示。

Table 1 Calculation parameters for	r two groups of samples
------------------------------------	-------------------------

No.	FWHM /(°)	D /nm	$\epsilon / \frac{0}{0}$	RMS of surface roughness /nm
Sample 1	0.150	5.45	0.56	0.45
Sample 2	0.027	5.59	0.43	0.31
Sample 3	0.112	5.17	0.64	0.81
Sample 4	0.085	6.23	0.67	1.22

3.3 结果分析

分析图 4 所示的 HRXRD 摇摆曲线可以看出, 周期较少(周期为 20)的超晶格样品 1 的衍射峰级 数比周期高的样品 2 的衍射峰级数少,如图 4(a)所 示的样品 1 的衍射峰级数仅有-3级,且0级衍射峰 和其他级衍射峰的半峰全宽均较大。计算得到该 样品 1 级衍射峰的半峰全宽为 0.150°,周期厚度为 5.45 nm,平均应变为0.56%。AFM测试得到的该 样品的表面形貌如图5(a)所示,样品的表面粗糙度 较大,均方根表面粗糙度为0.45 nm,即20周期的 InAs/GaSb超晶格的生长质量较差。从50周期的 样品2的HRXRD摇摆曲线中可以清晰地看到±4 级卫星峰,1级衍射峰的半峰全宽仅为0.027°,周期 厚度为5.59 nm,平均应变为0.43%。由AFM测 试得该样品的表面形貌如图 5(b)所示,样品表面厚度均匀,形貌连续且呈河流状,均方根表面粗糙度 仅为 0.31 nm,与模拟结果基本一致。实验结果表明,生长过程中使用生长中断法生长的多周期 InAs/GaSb 超晶格结构可以更好地克服应力和 失配^[16]。

由于超晶格材料不同层之间存在晶格失配,所 以在生长过程中要优化每一层的厚度,这样可以在 一定程度上降低生长过程中应力带来的缺陷,使应 力在最大程度上得到释放。从图6所示的第二组样 品的HRXRD曲线可以看到,非对称厚度的变化给 超晶格样品的衍射峰强度、衍射角度、衍射峰级数 和宽度都带来了改变。可见,周期层厚度的变化不 仅影响了超晶格样品的结构重复性,还使衍射卫星 峰的半峰全宽变宽,衍射级数越高时,对峰的宽化 效应越显著。

分析可知,结构周期小的超晶格,其衍射峰的 卫星峰数也少,10周期样品的卫星峰数仅为-3级, 而在非对称结构(样品4)的超晶格摇摆曲线中,+3 级衍射的卫星峰已经很不明显,充分证实了厚度变 化对衍射的调制。计算得到了10周期超晶格样品 的应变和失配,如表1所示;同周期而不同厚度的样 品由于厚度不同引起应力弛豫,导致界面产生失配 位错,使衍射峰展宽。

对4个样品的AFM形貌和表面粗糙度进行测试和表征后发现,50周期超晶格样品相比10周期超晶格样品的表面粗糙度小,形貌更均匀且连续。在生长InAs/GaSb超晶格结构过程中,生长质量的退化一方面是因为层与层间的晶格失配导致了应力积累,另一方面是因为GaSb层生长完继续生长InAs层时,As原子与Sb原子会发生置换,从而降低了体系内的能量,导致界面宽化,继而影响样品表面的起伏状态。

总体分析4个样品可以得到:与长周期InAs/ GaSb超晶格结构相比,短周期InAs/GaSb超晶格 结构的均方根表面粗糙度更大,表面均匀性更差, 应力释放能力更弱;非对称层厚度引起的应变和表 面粗糙度要比对称层厚度引起的更高。所以,采用 短周期和非对称结构生长的材料的质量都不佳,这 为下一步生长多周期结构器件提供了有益参考。

4 结 论

利用生长中断法设计和模拟了4个InAs/GaSb

超晶格结构样品,并采用分子束外延技术制备样 品,4个样品分别具有不同的周期和厚度。采用高 分辨X射线衍射仪测得了卫星峰个数、半峰全宽、 衍射峰的强度和位置等,计算得到了超晶格材料的 界面应变、失配和周期等参量。通过实验和计算可 以得到:1) 当超晶格结构生长周期为50时,在其摇 摆曲线上可以清晰地看到土4级卫星峰,1级衍射峰 的半峰全宽仅为0.027°,平均应变为0.43%,样品 表面厚度均匀,形貌连续且呈河流状,均方根表面 粗糙度仅为 0.31 nm。 2) 对于非对称(15 ML/ 8 ML)超晶格结构,厚度变化导致摇摆曲线上卫星 峰的半峰全宽变宽,卫星峰的级数越多,峰宽变化 的程度越大,当卫星峰的级数为+3级时,峰位已经 接近消失。非对称(15 ML/8 ML)超晶格结构的 AFM 表面形貌图像显示,生长完 GaSb 层再生长 InAs 层时, As 原子与 Sb 原子会发生置换, 从而降低 了体系内的能量,导致界面宽化,继而使样品表面 产生起伏,此时的均方根表面粗糙度可达到 1.22 nm。3) 在生长 InAs/GaSb 超晶格过程中,层 与层间的晶格失配将导致多周期应力积累,致使生 长质量退化,但通过生长中断法的调控,可以在生 长多周期样品时使应力得到释放,进而提升样品的 生长质量。通过AFM对两组超晶格样品进行形貌 表征和分析可以得到10周期(15 ML/8 ML)和20周 期超晶格样品的均方根粗糙度分别为0.81 nm 和 0.45 nm_{\circ}

本文研究了分子束外延技术生长的不同周 期、不同厚度的InAs/GaSb超晶格结构的HRXRD 摇摆曲线和AFM形貌,实现了对高质量InAs/ GaSb超晶格结构参数的调控。与长周期InAs/ GaSb超晶格结构相比,短周期InAs/GaSb超晶格 结构的均方根表面粗糙度更大,表面均匀性更差, 应力释放能力更弱;因此,采用多周期结构可以更 好地克服应力和失配。改变InAs层和GaSb层的 厚度可以调制X射线衍射峰,通过分别分析衍射 峰位置和强度可以获得超晶格结构的应变特性, 继而实现高质量InAs/GaSb超晶格能带结构和形 状的调控,为下一步制备多周期结构器件打下坚 实的基础。

参考文献

[1] Li C J, Zou M J, Zhang L, et al. High-resolution Xray diffraction analysis of epitaxial films[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(1): 99-111.

第 58 卷 第 23 期/2021 年 12 月/激光与光电子学进展

李长记, 邹敏杰, 张磊, 等. 外延膜的高分辨 X 射线 衍射分析[J]. 金属学报, 2020, 56(1): 99-111.

- [2] Li C L, Fang D, Zhang J, et al. Surface morphologies of InAs/GaSb type II superlattice materials obtained via growth interruption method[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(9): 0916001.
 李承林,房丹,张健,等.生长中断法生长 InAs/ GaSb II 型超晶格材料表面形貌的研究[J].光学学 报, 2019, 39(9): 0916001.
- [3] Fang D, Zhang Q, Li H, et al. Reflected high energy electron diffraction optimizing GaSb film growth process[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 231603.

房丹, 张强, 李含, 等. 反射高能电子衍射优化 GaSb 薄膜生长的工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 231603.

[4] Li C R, Wu L J, Chen W C. Studies of the impurity effects on crystalline quality by high-resolution X-ray diffraction[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(11): 2185-2191.
李超荣, 吴立军, 陈万春. 高分辨X射线衍射研究杂

反对晶体结构完整性的影响[J]. 物理学报, 2001, 50 (11): 2185-2191.

- [5] Cui Y X, Xu M S, Xu X G, et al. High resolution X-ray diffraction analysis of defect density of gallium nitride epitaxial layer[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(10): 1094-1098.
 崔 潆心,徐明升,徐现刚,等.高分辨 X 射线衍射表 征氮化镓外延层缺陷密度[J]. 无机材料学报, 2015, 30(10): 1094-1098.
- [6] Zhou Y, Chen J X, Xu Q Q, et al. Studies on InAs/ GaSb superlattice structural properties by high resolution X-ray diffraction[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2012, 30(5): 051203.
- [7] Radamson H H, Hållstedt J. Application of highresolution X-ray diffraction for detecting defects in SiGe(C) materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17(22): S2315-S2322.
- [8] Kang Y B, Tang J L, Zhang J, et al. Crystallization quality and optical properties of high strain In_xGa_{1-x}As film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0203002.

亢玉彬, 唐吉龙, 张健, 等. 高应变 In_xGa_{1-x}As薄膜的结晶质量及光学特性[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0203002.

- [9] Qiu Y X. Study on interface microstructure of InAs/ GaSb superlattice[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
 邱永鑫. InAs/GaSb超晶格界面微观结构研究[D].
 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008.
- [10] Xiong M. Research on superlattice epitaxy and surface structure of antimonide based semiconductors
 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
 熊敏.锑化物半导体超晶格外延生长与表面结构研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
- [11] Pan H Y. Study on semiconductor by X-ray double crystal diffraction[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2006.
 潘红雅.半导体超晶格的X射线双晶衍射研究[D]. 长春:长春理工大学, 2006.
- [12] Vigliante A, Homma H, Zborowski J T, et al. Highresolution X-ray diffraction study of In_{0.25}Ga_{0.75}Sb/ InAs superlattice[J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(5): 1744-1751.
- [13] Xia N, Fang X, Rong T Y, et al. Effect of surface sulfur passivation on photoresponse characteristics of GaAs materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(6): 0603002.
 夏宁,方铉,容天宇,等.表面硫钝化对GaAs材料

光响应特性的影响[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 0603002.

- [14] Fang D. Characterization of GaSb film and supperlattices grown by molecular beam epitaxy[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014. 房丹.GaSb薄膜及其超晶格结构的分子束外延生长 与物性研究[D].长春:长春理工大学, 2014.
- [15] Jiang D W. Study on LWIR/VLWIR detectors of InAs/Ga(in)Sb superlattice[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
 蒋洞微. InAs/Ga(In)Sb 超晶格长/远波段红外探测 器研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.
- [16] Gao H J. Testing and characterization of GaN/ AlGaN quantum well infrared detectors[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015. 高华杰.GaN/AlGaN量子阱红外探测器的测试与表 征[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2015.