

生长中断法生长 InAs/GaSb II 型超晶格材料 表面形貌的研究

李承林, 房丹*, 张健, 高佳旭, 方铤, 王登魁, 唐吉龙

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 利用分子束外延技术, 基于控制快门开关顺序的生长中断法, 在 GaSb 衬底上生长了 10 周期和 20 周期的 InAs(10 monolayer, 10 ML)/GaSb(10 ML) II 型超晶格材料。实验中, 基于软件模拟对生长参数进行调控分析, 实现了 As-Sb 高效的置换, 有效地降低了界面的应力。通过双晶 X 射线衍射和原子力显微镜对超晶格样品表面形貌进行测试和表征, 应变分别减少到 0.64% 和 0.56%, 均方根粗糙度仅为 0.81 nm 和 0.45 nm, 为后续器件的制备提供了基础。

关键词 材料; 光学材料; 超晶格; 生长中断法; InAs/GaSb; 分子束外延

中图分类号 O472

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0916001

Surface Morphologies of InAs/GaSb Type II Superlattice Materials Obtained via Growth Interruption Method

Li Chenglin, Fang Dan*, Zhang Jian, Gao Jiayu, Fang Xuan,
Wang Dengkui, Tang Jilong

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China

Abstract Two type-II superlattices [InAs (10 monolayer, 10 ML)/GaSb (10 ML)] with 10 and 20 periods are grown on GaAs substrates via molecular beam epitaxy and growth interruption method based on the control of the shutter switch sequence. In the experiment, the regulation and analysis of the growth parameters are based on software simulation. The simulation denotes that As-Sb substitution is efficient and the stress of the interface is effectively reduced. Further, the surface morphologies of the superlattice samples are tested and characterized by the double-crystal X-ray diffraction and atomic force microscopy. The stresses of the superlattice samples of InAs and GaSb are reduced to 0.64% and 0.56%, respectively, and the root mean square roughnesses are 0.81 nm and 0.45 nm, respectively. The results indicate that this technique is useful for the fabrication of devices.

Key words materials; optical materials; superlattice; growth interruption; InAs/GaSb; molecular beam epitaxy

OCIS codes 160.4670; 160.1890; 300.6560

1 引 言

InAs/GaSb II 型超晶格具有带隙可调(3 ~ 30 μm)、量子效率高和轻重空穴带分离等独特的物理性质, 在新一代中红外光学技术的发展中具有非常重要的地位^[1], 目前 InAs/GaSb II 型超晶格材料已经成为第三代红外探测器的首选。然而, 由于 InAs/GaSb 超晶格的两层材料没有共用的原子且存在一定的晶格失配^[2], 所以生长手段和界面控制

一直是影响其发展的主要因素。

1977 年 Esaki 等^[3]提出 InAs/GaSb II 型超晶格的概念, 在 InAs/GaSb 异质材料体系内, 交替重复生长纳米厚度的 InAs 层和 GaSb 层, 使 InAs 层的导带底排列在 GaSb 层的价带顶之下, 构成 II 型能带排列结构。自此之后, InAs/GaSb II 型超晶格受到广泛关注, 1987 年, Maihiot 等^[4]通过在 GaSb 层中掺入 In 调节超晶格的带隙结构并抑制俄歇复合, 得到 12 μm 的红外薄层超晶格, 并提出将

收稿日期: 2019-03-29; 修回日期: 2019-04-29; 录用日期: 2019-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(11674038, 61674021, 61574022, 61704011)

* E-mail: fangdan19822011@163.com

InAs/GaSb II 型超晶格材料在多年前已被提出。2003 年,美国西北大学实现了将 II 型超晶格应用到探测器的制造中,在液氮温度下,截止波长为 $8\ \mu\text{m}$ 的探测器峰值电流响应率为 $2\sim 3\ \text{A/W}^{[5]}$ 。虽然 InAs/GaSb II 型超晶格材料在多年前已被提出,但国内对该方向进行研究的单位较少,2009 年,中国科学院半导体研究所的郭杰等^[6]通过在 GaAs 衬底上生长 GaSb 缓冲层并引入 InSb 界面层的方式,制备了 InAs(0.6 nm)/GaSb(2.4 nm)红外探测器,在 77 K 下,截止波长分别为 $2.1\ \mu\text{m}$ 和 $5.1\ \mu\text{m}$ 。2012 年,中国科学院半导体研究所首次成功研制出铋化物 II 型超晶格中波、长波、甚长波及窄带双色红外探测器原型器件,克服了界面控制和界面应力等诸多困难,实现了 X 射线双晶衍射卫星峰半峰全宽为 $20''$,应变为 10^{-4} 量级的高质量器件结构^[7]。

分子束外延(MBE)生长方式由于独立的束源炉结构,能有效控制源的束流强度,进而精确控制外延层厚度、组分和掺杂浓度;同时 MBE 生长中衬底的生长温度不高,能够通过切换快门方式获得所需类型和精细度的膜层。本文采用分子束外延技术,在 GaSb 衬底上生长 InAs/GaSb II 型超晶格材料;通过控制快门开关顺序,利用 V 族元素浸渍,实现 As 与 Sb 高效率的置换,从而形成可控制的界面;并且通过不同周期 InAs/GaSb II 型超晶格材料的理论设计和模拟分析,为分子束外延设备生长提供了可控生长参数。利用双晶 X 射线衍射和原子力显微镜等分析手段对材料的界面层进行观察和表征,得到了生长质量较好的短周期 InAs/GaSb 超晶格材料,其应变可以达到 0.56% ,样品表面均方根粗糙度仅为 $0.45\ \text{nm}$,X 射线双晶衍射卫星峰半峰全宽可以达到 0.15° 。

2 实 验

本研究生长的 InAs/GaSb II 型超晶格材料是在芬兰 DCA 公司的 P600 分子束外延设备上进行的,以 GaSb(100)为衬底,外延生长所用源为 7N 的高纯金属,其中 As 源炉和 Sb 源炉是带有控制阀门的裂解炉,为超晶格生长过程中提供 As_2 和 Sb_2 ,优化后的 Ga、In、As、Sb 源温分别为 $1020, 700, 850, 900\ ^\circ\text{C}$ 。衬底生长温度为 $520\ ^\circ\text{C}$,其中 GaSb 层的生长速度为 $0.6\ \text{monolayer/s}$ (即 $0.6\ \text{ML/s}$),V/III 原子束流比为 $6:1$;InAs 层的生长速度约为 $0.2\ \text{ML/s}$ 。

由于 InAs/GaSb 超晶格的两种材料存在

0.62% 的晶格失配,生长一定厚度后超晶格会产生大量的位错^[8]。在生长过程中,As 和 Sb 通过置换,混到 GaSb 和 InAs 层中,进而形成新的界面并产生晶格失配。这些都会很大程度地影响超晶格材料的质量及性能,因此探索能够减小材料应力,控制 As-Sb 元素置换界面的方法至关重要。目前常用的方法是表面迁移率增强法,该方法通过插入 In 层和 Sb 层来达到平衡材料应力的目的。但生长过程中的衬底温度较高,致使控制 As-Sb 置换能力受到限制。本研究采用控制快门开关顺序的生长中断法,此种方法通过优化 V 族元素浸渍时间,实现 As 与 Sb 高效率的置换,从而形成可控制的界面。引入 InSb 界面层,可以使超晶格材料的平均晶格常数与 GaSb 衬底晶格常数相接近^[9],这增加了材料的临界厚度,提高了超晶格材料的生长质量。

超晶格材料生长过程中,采用生长 InAs 层进行 As 保护、生长 GaSb 层进行 Sb 保护的浸渍方式,当生长完 GaSb 缓冲层之后,关闭 Ga 源,开启 In 源,形成类 InSb 层界面后关闭 In 源,此时 Sb 源仍然开启,保持 Sb 浸渍 10 s 后关闭,随后开启 As 源,再开 In 源,生长完 InAs 后关闭 In 源,保持 As 浸渍一段时间后关闭开关,同时开启 Sb 源,开始下一个周期的超晶格生长,如图 1 所示。此过程中 Sb 浸渍的时间不宜过短,如果时间不足,将会导致 Sb 脱附较大,As 互换较强,进而使得超晶格质量变差;如果浸渍过度,会使交界层表面出现 Sb 沉积,使得界面粗糙度变大,导致超晶格生长质量下降。

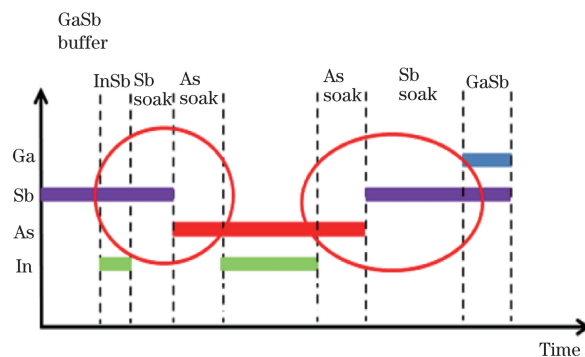


图 1 开关顺序示意图

Fig. 1 Diagram of switch sequence

3 结果与讨论

3.1 理论模拟结果

实验中设计了两个短周期的 InAs(10 ML)/GaSb(10 ML)超晶格材料样品,A 样品和 B 样品的周期结构如图 2 所示(图中没有示意出界面层)。

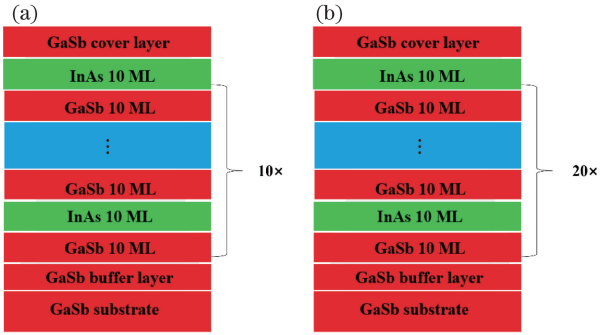


图 2 超晶格材料示意图。(a) A 样品;(b) B 样品

Fig. 2 Diagrams of superlattice materials.

(a) Sample A; (b) sample B

10×和 20×分别代表 10 周期和 20 周期。

根据 X 射线衍射运动学理论,对超晶格材料的结构进行模拟。模拟程序采用德国布鲁克公司

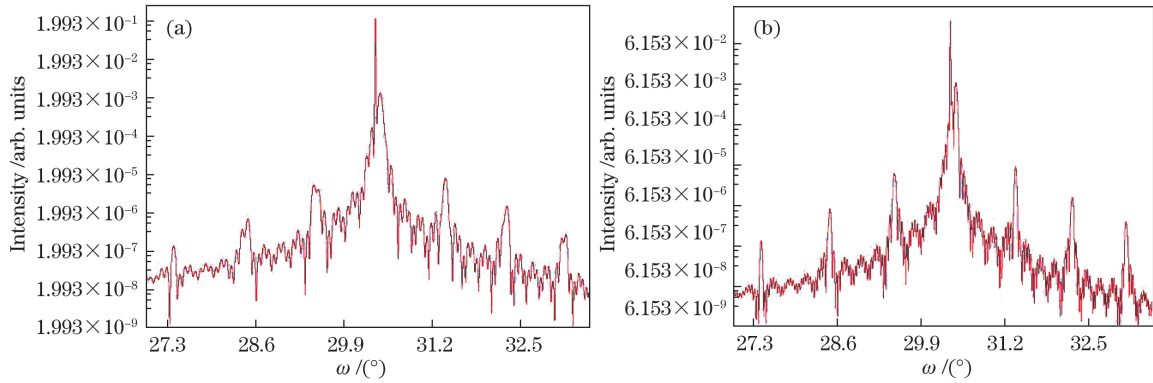


图 3 超晶格材料的衍射图。(a) A 样品;(b) B 样品

Fig. 3 Diffraction patterns of superlattice materials. (a) Sample A; (b) sample B

从图 3 中可以看出,主峰周围存在明显的各级卫星峰;两模拟曲线的零级卫星峰对应的衍射角相近;模拟 X 射线衍射仪图谱中各衍射峰峰形对称,能够观察到±3 级卫星峰,没有其他杂质峰。从图中可以看出模拟结构周期是完整的,模拟出了质量很好的 InAs/GaSb 超晶格结构。1 级峰的半峰全宽分别为 0.050°和 0.029°,此时界面层的应变较小。20 周期样品的 1 级卫星峰半峰全宽比 10 周期样品的 1 级卫星峰半峰全宽小,说明利用此种生长中断法生长的超晶格材料的界面质量并没有随着周期的增大而变差。

3.2 XRD 测试分析

XRD 是表征超晶格材料生长质量的必要手段,不仅能得到晶格常数和周期厚度,还能评价界面质量,本实验测试所用仪器为德国布鲁克公司 D8 DISCOVER X 射线衍射仪。图 4 是 10 和 20 周期的 InAs(10 ML)/GaSb(10 ML)超晶格样品 X 射

D8 DISCOVER X 射线衍射仪配套软件 Leptos。Leptos 利用动力学理论模拟 X 射线在各种几何形状下的衍射镜面反射率,使用 fit 模块来实现完全自动化的数据拟合。Leptos 使用本征波方法 (MEW),基于一维周期无限层叠加布洛赫本征波的可求性,通过求解构成超晶格周期的单个基本单元内的 X 射线散射问题,得到了一维周期无限层叠加的布洛赫本征波。对于有限 N 个结构周期的超晶格,利用布洛赫本征波作为边界条件,这就得到了任意点处电磁场和积分反射系数的解析表达式。分别对 10 周期和 20 周期的样品进行模拟,分析超晶格样品各层的组成、厚度和周期等参数,得到了样品的衍射图,如图 3 所示(其中 ω 代表入射光与样品的夹角)。在仿真中,超晶格结构的界面处设置了 1 ML 的 InSb 界面层来保持和设计结构的一致性。

线双晶衍射实际测试曲线。图中 2θ 代表入射光和反射光的夹角。从图中可以看到两组样品的卫星峰都达到了±3 级,说明外延层弛豫现象较弱;20 周期超晶格主峰的右侧没有观察到对称的衍射 3 级峰,这是由于外延层的强度掩盖了强度较小的量子阱结构的衍射峰;各级卫星峰半峰全宽较小,且 20 周期超晶格样品的卫星峰强度要大于 10 周期超晶格样品,与模拟结果相一致。经计算,10 周期和 20 周期超晶格半峰全宽分别为 0.132°和 0.150°。XRD 测试图像结果表明:使用控制快门开关顺序的生长中断法所生长的超晶格样品,应力相对较小,外延材料的各周期厚度均匀、一致。

通过超晶格结构 0 级峰与衬底峰的位置关系可以计算出超晶格的平均应变 ε 和周期 D 为

$$\epsilon = -\cot \theta_B \cdot \Delta \theta_B, \quad (1)$$

$$D = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos \theta_B}, \quad (2)$$

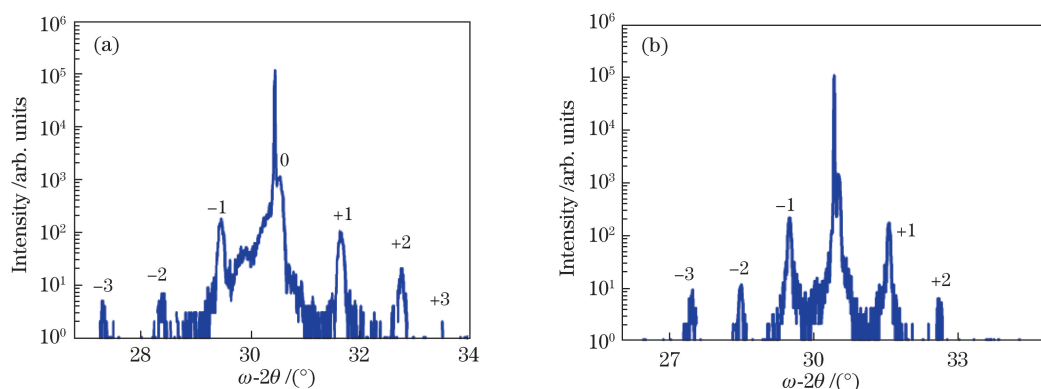


图 4 超晶格样品的双晶 X 射线衍射。(a) A 样品;(b) B 样品

Fig. 4 Double-crystal X-ray diffraction patterns of superlattice samples. (a) Sample A; (b) sample B

式中: θ_B 为 GaSb 衬底的 Bragg 角; $\Delta\theta_B$ 为 0 级峰与衬底峰的角间距; $\Delta\theta$ 为超晶格衍射峰的角间距; λ 为 X 射线的波长。计算可得,两种超晶格与衬底的应变为 0.56% 和 0.64%,周期层厚度分别为 6.19 nm 和 6.17 nm,与设计相一致。计算结果如表 1 所示。

表 1 不同样品的计算参数

Table 1 Calculation parameters of different samples

Sample	Full width at half maximum / (°)	Cycle thickness / nm	Mean strain / %
A	0.132	6.17	0.64
B	0.150	6.19	0.56

本实验从两个方面降低了应变。一是使用生长中断法生长类 InSb 界面层。传统的表面迁移率增强法,需要较长时间的 Sb 浸渍,无法阻止 Sb 进入 InAs 层^[10]。利用生长中断法,可以使类 InSb 层的生长时间非常短,减少了原子之间的互混。二是通过控制开关在实现生长中断的同时进行了 V 族元素浸渍。InAs/GaSb II 型超晶格材料由周期交替的 InAs 和 GaSb 层组成,传统的外延生长方式会产生 InSb 或 GaAs 混合界面^[11]。通过 V 族元素的浸

渍时间优化,实现了 As 与 Sb 高效率的置换,避免产生不可控的混合界面;通过中断生长,使材料表面的 In 或者 Sb 尽可能地挥发、减少互混,从而使形成的界面更加陡峭。

3.3 表面形貌分析

在 InAs/GaSb 超晶格样品的生长过程中,影响表面形貌的因素较多,利用原子力显微镜对两组超晶格样品形貌进行表征,样品的测试区域为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$,所得样品形貌如图 5 所示。可以看出 10 周期超晶格样品[图 5(a)]和 20 周期的超晶格样品[图 5(b)]表面形貌较好,样品的表面连续,均方根粗糙度分别仅为 0.81 nm 和 0.45 nm。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。本实验利用生长中断法,通过调节 V 族元素浸渍时间,引入了类 InSb 界面层,平衡了由压应力带来的失配,生长样品质量较好,且随着周期的增多,应力得到更好的释放,得到了粗糙度仅为 0.45 nm 的外延层表面形貌。样品表面厚度仍存在不均匀的现象,接下来可以通过增大生长周期来克服缺陷。

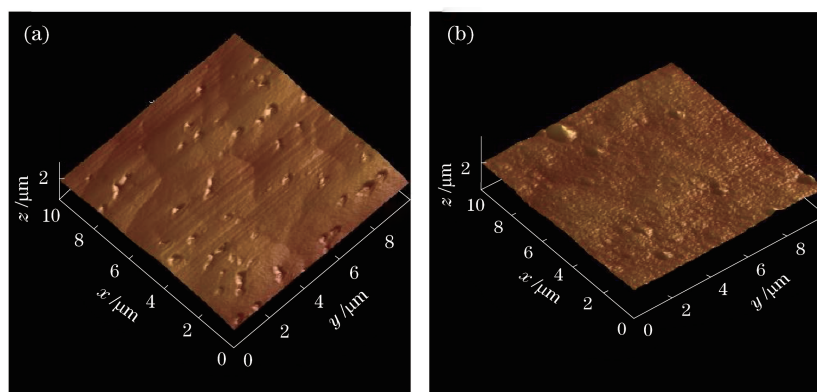


图 5 超晶格样品的表面形貌。(a) A 样品;(b) B 样品

Fig. 5 Surface morphologies of superlattice samples. (a) Sample A; (b) sample B

4 结 论

本实验研究了控制快门开关顺序的生长中断法,此种方法利用 V 族元素浸渍,实现了 As 与 Sb 高效率的置换,进而生长高质量 InAs/GaSb II 型超晶格材料。不同周期 InAs/GaSb 超晶格材料的理论设计和模拟,为分子束外延设备生长 10 周期和 20 周期超晶格材料提供了可控生长参数。利用双晶 X 射线衍射和原子力显微镜等分析手段对材料的界面层进行了观察和表征。计算可得,样品的应变大小分别为 0.64% 和 0.56%,证实所制作的 InAs/GaSb 超晶格材料质量比较好。原子力显微镜图像显示超晶格材料表面形貌较好,样品均方根粗糙度仅为 0.81 nm 和 0.45 nm。模拟曲线和实测曲线相似度高,表明生长的样品结构与设计的结构一致,这为后续器件的制备打下坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] Guo J, Hao R T, Duan J J, *et al.* Anode sulphur passivation of InAs/GaSb superlattice infrared photodiodes[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, 43(1): 0104002.
郭杰,郝瑞亭,段剑金,等. InAs/GaSb 超晶格中波红外二极管的阳极硫化[J]. *光子学报*, 2014, 43(1): 0104002.
- [2] Pu J C, Chen H J, Guo J, *et al.* Growth and characterization of InAs/GaSb superlattices photoconductors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, 37(s2): 16-18.
蒲季春,陈慧娟,郭杰,等. InAs/GaSb II 超晶格光导型红外探测器研究[J]. *光子学报*, 2008, 37(s2): 16-18.
- [3] Ploog K. Molecular beam epitaxy of III-V compounds [M]//Freyhardt H C. III-V semiconductors. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980: 73-162.
- [4] Mailhiet C, Smith D L. Electronic structure of (001) and (111) growth axis InAs-Ga_{1-x}In_xSb strained-layer superlattices[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1987, 5(4): 1268-1273.
- [5] Razeghi M, Wei Y J, Bae J, *et al.* Type II InAs/GaSb superlattices for high-performance photodiodes and FPAs[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5246: 501-511.
- [6] Guo J, Peng Z Y, Lu Z X, *et al.* Short period InAs/GaSb superlattice infrared detector on GaAs substrates[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2009, 28(3): 165-167, 228.
郭杰,彭震宇,鲁正雄,等. GaAs 基短周期 InAs/GaSb 超晶格红外探测器研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2009, 28(3): 165-167, 228.
- [7] Wei Y, Ma W Q, Zhang Y H, *et al.* High structural quality of type II InAs/GaSb superlattices for very long wavelength infrared detection by interface control[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2012, 48(4): 512-515.
- [8] Sun W F, Zheng X X. First-principles study of interface relaxation effects on interface structure, band structure and optical property of InAs/GaSb superlattices[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(11): 117301.
孙伟峰,郑晓霞. 第一原理研究界面弛豫对 InAs/GaSb 超晶格界面结构、能带结构和光学性质的影响[J]. *物理学报*, 2012, 61(11): 117301.
- [9] Wu L X, Wang T, Wang J W, *et al.* Effect of the LP-MOCVD growth parameters for type-II InAs/GaSb superlattices surface morphology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, 38(8): 1937-1941.
吴雷学,汪韬,王警卫,等. 低压 MOCVD 生长参量对 II 型 InAs/GaSb 超晶格材料表面形貌的影响[J]. *光子学报*, 2009, 38(8): 1937-1941.
- [10] Wang G W, Niu Z C, Xu Y Q, *et al.* MBE growth of InAs/GaSb superlattices for long-wavelength infrared detection[J]. *Aero Weaponry*, 2013(2): 33-37.
王国伟,牛智川,徐应强,等. 长波段 InAs/GaSb 超晶格材料的分子束外延研究[J]. *航空兵器*, 2013(2): 33-37.
- [11] Song S F, Gong F, Zhou L Q. Research progress of InAs/GaSb type II super-lattice infrared detector[J]. *Laser & Infrared*, 2014, 44(2): 117-121.
宋淑芳,巩锋,周立庆. InAs/GaSb II 型超晶格红外探测器的研究进展[J]. *激光与红外*, 2014, 44(2): 117-121.