

低压 MOCVD 生长参量对 II 型 InAs/GaSb 超晶格材料表面形貌的影响*

吴雷学^{1,2}, 汪韬¹, 王警卫^{1,2}, 李晓婷³, 景争^{1,2}, 尹飞^{1,2}, 梅书刚^{1,2}

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(3 长安大学 理学院, 西安 710061)

摘要:采用自制低压金属有机源化学气相沉积设备,在(100)面 GaSb 单晶衬底上生长了 II 型 InAs/GaSb 超晶格材料.利用双晶 X 射线衍射、光学显微镜、原子力显微镜和光致发光谱等分析手段对材料特性进行了表征,获得了表面光亮的晶体质量较好的 II 型 InAs/GaSb 超晶格材料,在 77 K 下得到光致发光谱峰值波长为 3.25 μm .研究了生长温度、过渡层、界面层对其表面形貌的影响,得出生长温度在 500 $^{\circ}\text{C}$ ~520 $^{\circ}\text{C}$,无过渡层,使用 InAsSb 界面层有利于改善材料的表面形貌.

关键词:超晶格;金属有机源化学气相沉积;界面层;表面形貌

中图分类号: O472

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)08-1937-5

0 引言

中红外波段(2~5 μm)是光学技术中非常重要的波段,在环境监控、痕量气体探测、长距离超低损耗光纤通讯、激光雷达以及红外对抗等方面有广泛的应用^[1-5].近年来,中远红外波段的半导体材料和器件激起了研究人员的强烈兴趣. II-VI 族化合物 MCT(HgCdTe)是目前制作中红外器件最重要的一种半导体合金材料,但是 Hg-Cd 键较弱且 Te 沉淀问题也较严重,导致了材料体内、表面以及界面的不稳定性以及非均匀性^[6],从而限制了它的高功率、高稳定性和高温方面的发展.相对而言, III-V 族化合物坚固的共价键使得他们具有良好的热特性、一致性和稳定性^[7].通过调整应变, InAs/GaSb II 型超晶格可以有效的抑制俄歇复合;更容易调整带宽以改变波长;超晶格材料中更大的电子有效质量能减小空间电荷区的隧穿电流; GaSb 衬底相对于 CdZnTe 衬底更便宜且更容易获得更大面积^[8].本文报导了采用自制的水平低压金属有机源化学气相沉积 (Low Pressure-Metal Organic Chemical Vapor Deposition, LP-MOCVD) 设备,在 (100) 方向 GaSb 衬底上外延生长了 InAs/GaSb 超晶格结构,在不同的生长条件下研究了材料的生长特性,并用双晶 X 射线衍射、光学显微镜、原子力显微镜和 PL 谱等分

析手段对材料特性进行了研究.

1 实验

本实验采用自制的水平 LP-MOCVD 设备,在 n 型 GaSb(Te 掺杂,偏角 $100 \pm 0.1^{\circ}$) 衬底上生长了 InAs/GaSb II 型超晶格材料.外延所用的源物质包括三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)、三甲基锑(TMSb)以及纯砷烷(AsH_3).对于这三种金属有机源,利用冷阱进行控温,使其温度分别稳定在 -17°C 、 17°C 和 -5°C ,控制准确度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.作为载气的 H_2 经过两级钯扩散管氢气纯化器提纯(纯度可达到 6 个 9),进入反应室的总载气流速约为 4 L/min. GaSb 衬底放置在可旋转的石墨托盘上,送入水平石英反应室内,在氢气的保护下进行高频炉感应加热.在温度达到 300°C 时通入适量 TMSb 作为保护气体以便抑制 GaSb 衬底表面 Sb 原子脱附.超晶格材料的生长温度为 480°C ~ 550°C , V/III 在 5~15 之间,生长速率可控制在 10 nm/min 左右.为了有效的抑制俄歇复合,采用的是文献[9]中 20.5 \AA InAs/27 \AA GaSb 超晶格结构进行了 30 个周期的生长.在超晶格生长过程中,在 InAs 生长之后引入 3 s 的 AsH_3 流量间断,在 GaSb 生长之后引入 0.5 s 的 AsH_3 流量间断,以便获得陡峭的界面特征.

完成生长后,采用高倍光学显微镜及原子力显微镜对外延层表面形貌进行观察和测量,再利用双晶 X 射线衍射对其结晶质量进行分析,利用光致发光谱分析发光特性.

* 中国高技术研究发展计划(2005A000200)、西部之光项目(2005ZD01)和西安应用材料创新基金(XA-AM-200613)资助

[†] Tel: 029-88887658

Email: vangtao@163.com

收稿日期: 2008-04-24

修回日期: 2008-05-27

2 结果和分析

2.1 超晶格结构的晶体质量测试

图 1 为所生长的 InAs/GaSb II 型超晶格样品的双晶 X 射线衍射曲线,生长周期为 30,反应室压力为 100 torr,生长温度为 500 °C, V/III 比为 8. 从图上可以看出,外延生长的 InAs/GaSb 超晶格结构经过 X 射线衍射观察到 6 个尖锐的卫星峰,说明外延层没有明显的弛豫现象. 而 GaSb 主峰的左侧没有观察到对称的衍射峰是由于外延层的强度掩盖了强度较小量子阱结构的衍射峰.

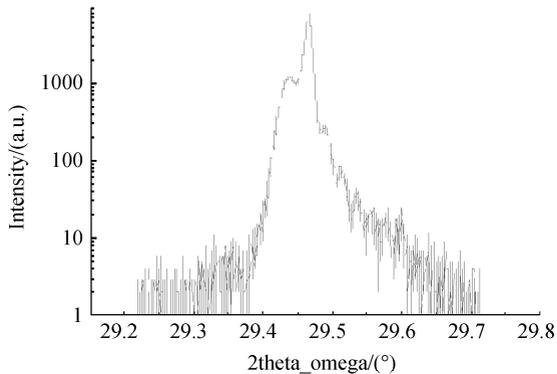


图 1 InAs/GaSb 超晶格的双晶 X 射线衍射曲线
Fig. 1 Double crystal X-ray diffraction of InAs/GaSb SLs

2.2 光致发光谱的测量

本文对外延生长的 InAs/GaSb 超晶格结构做了 PL 谱的检测. 在 77 K 的温度下做了分析. 泵浦光源选用 650 nm 红光二极管,功率为 60 mW. 图 2 是 InAs/GaSb 超晶格在 77 K 的光致发光谱.

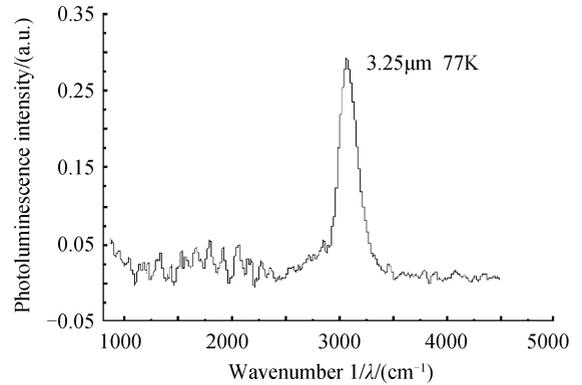


图 2 InAs/GaSb 超晶格在 77 K 的 PL 谱
Fig. 2 Photoluminescence of InAs/GaSb SLs at 77 K

由图 2 可以看出,在波数 3 000 附近,对应的波长在 3.25 μm 附近,这与文献[9]中理论结果基本吻合,FWHM 半高全宽为 26 meV,比较窄. 结果表明该材料结构具有良好的能带结构,而且各层参量一致性较好.

2.3 生长温度对外延层形貌的影响

影响 MOCVD 生长的三个关键因素分别是压力、流量和温度,温度对于外延层生长的优化而言,是至关重要的,它对外延层的表面形貌有着很大的影响^[10].

为了研究生长温度对外延层表面形貌的影响,在 480 °C ~ 550 °C 之间,在保持其他工艺参量保持不变的情况下生长了 30 个周期的 InAs/GaSb 超晶格. 图 3 是几种不同温度下生长的材料表面形貌的图片,通过显微镜图片可以看出,在 500 °C ~ 520 °C 附近生长的超晶格表面形貌较好,而在低于 500 °C

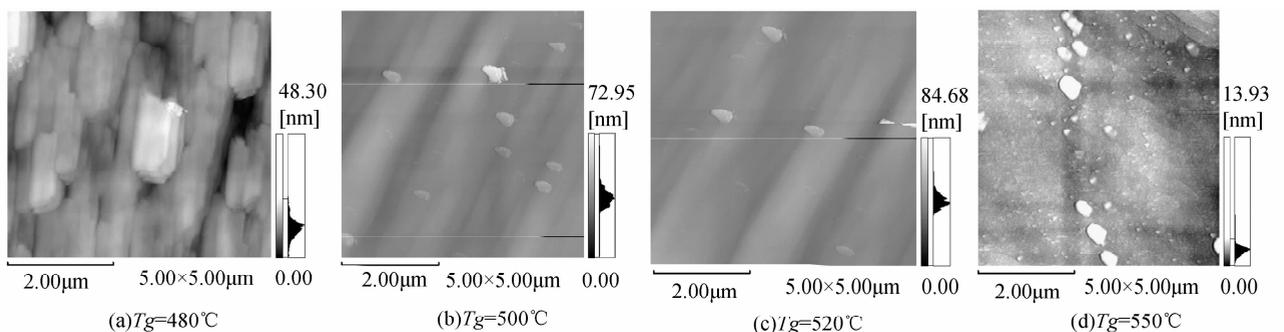


图 3 不同温度下 InAs/GaSb 超晶格的表面形貌
Fig. 3 Surface morphologies of InAs/GaSb SLS in different temperature

或高于 520 °C 时,表面形貌比较粗糙. 这是因为当生长温度过低时(图 3(a)),表面扩散和晶核形成相对于源到达的速度要慢,影响核素与生长表面之间的物理键合,这样容易导致粗糙表面或多晶生长. 而在生长温度过高时(图 3(c)、(d)),反应物或吸附原子的能量超过晶体的束缚能的能量,影响核素与生长表面之间的化学键合强度,使得生长很不稳定,导致生长表面产生 In 元素的富集和小的 In 液滴,使外

延层质量退化^[7].

2.4 过渡层对表面形貌的影响

在 InAs/GaSb 超晶格的 MOCVD 生长中,影响表面形貌的因素较多,用光学显微镜和扫描电镜对表面形貌进行了观察,发现在有 GaSb 过渡层和无 GaSb 过渡层的情况下,所生长的表面形貌有所不同,无过渡层比有过渡层的表面形貌有明显改善,如图 4. 这种结果和 M. Nouaouraj^[11]的研究相符合:

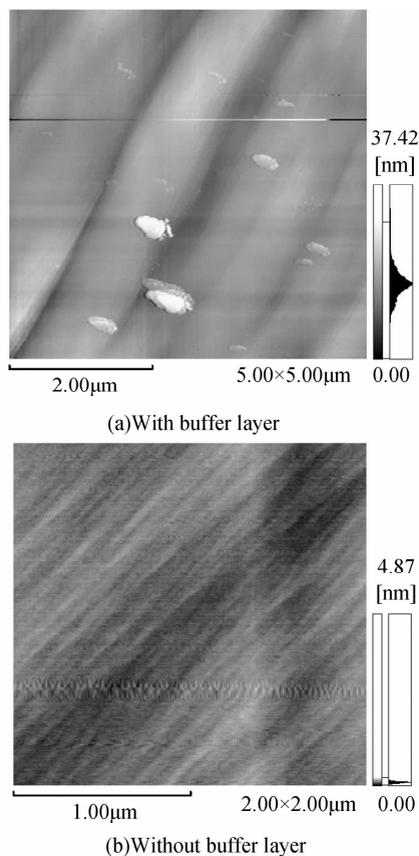


图 4 InAs/GaSb 超晶格的表面形貌
Fig. 4 Surface morphologies of InAs/GaSb SLs with and without buffer layer

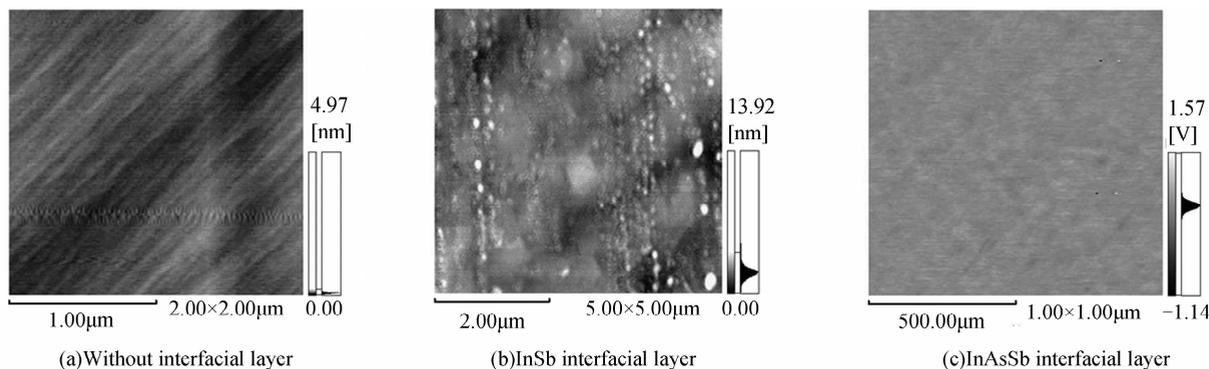


图 5 InAs/GaSb 超晶格的表面形貌
Fig. 5 Surface morphologies of InAs/GaSb SLs

晶格的温度比使用 MBE 生长的温度要高很多的缘故^[15], In 原子与 As 原子的结合能为 1.4 eV, 而 In 原子与 Sb 原子的结合能为 1.2 eV, InSb 在温度较高的情况下容易分解^[16]. 相对而言 InAsSb 更稳定, 因此 InAsSb 的优化外延生长温度比 InSb 的要高^[17], 如图 5(c), 可看到引入 InAsSb 界面层超晶格的表面形貌较好.

3 结论

采用自制的 LP-MOCVD 技术, 在 (100) 面 n 型 GaSb 衬底上外延生长了 II 型 InAs/GaSb 超晶格材

当衬底温度高于 400 °C ~ 420 °C 时, Sb 原子的解吸附作用将会引起表面化学计量和结构特征的微小变化, 温度大于 500 °C 时, Ga 滴形成, 这时, 如果反应室里有 As 原子存在的话, 将会在衬底表层发生 As 原子和部分 Sb 原子的换位, 而导致在表层 GaAsSb 微相的形成, 从而使得晶格失配加大, 影响了表面形貌.

2.5 界面层对表面形貌的影响

一般情况下, 在 GaSb 衬底上生长 InAs/GaSb 超晶格时, 由于 InAs 和 GaSb 之间的晶格失配 (~-0.59%), 在超晶格中会存在张应变, 当周期数增加, 这种应变的累积甚至会使生长结构质量退化. 因此, 引入一个单原子层厚度的压应变 InSb 界面层的压应力来平衡 InAs 层中的张应力被认为可以改进超晶格的结构质量. 这种质量的改进现已大量应用于 MBE 的 InAs/GaSb 的超晶格生长当中^[12-14]. 不同于 MBE 生长, 如图 5(b), 在 MOCVD 生长中引入 InSb 界面层并没有使结构质量得到改善. 本文尝试引入约双单原子层厚度 (2-ML-thick) 的 InAsSb 界面层, 具体操作为在 InAs 生长之后引入 3 s 的 AsH₃ 流量间断, 在 GaSb 生长之后引入约 0.1 s 的 TMSb 的流量间断, 随后引入 0.5 s 的 AsH₃ 流量间断, 超晶格结构质量得到了明显的改善. 这种差异是因为 MOCVD 生长 InAs/GaSb 超

料. 利用双晶 X 射线衍射、光学显微镜、原子力显微镜和 PL 谱等分析手段对材料特性进行了观察和表征, 分析研究了生长温度、过渡层、界面层等对表面形貌的影响.

研究结果表明, 生长条件为生长温度在 500 °C ~ 520 °C、无过渡层、采用 InAsSb 界面层, 此时超晶格材料表面形貌较好, 通过双晶 X 射线衍射结果证实晶体质量比较好. 通过对超晶格材料进行的光致发光谱 (PL) 谱检测, 在 77 K 温度下获得了 3.25 μm 的峰值波长该材料可作为探测甲烷气体的潜在材料.

参考文献

- [1] SHIELDS P A, BUMBY C W, LI L J, *et al.* Mid-infrared electroluminescence from coupled quantum dots and wells[J]. *J Appl Phys*, 2004, **96**:2725.
- [2] EGLASH S J, CHOI H K. Efficient GaInAsSb/AlGaAsSb diode lasers emitting at 2.29 μm [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, **57**(13):1292.
- [3] CHOI H K, EGLASH S J, TURNER G W. Double-heterostructure diode lasers emitting at 3 μm with a metastable GaInAsSb active layer and AlGaAsSb cladding layers[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(19):2474.
- [4] BIEFIELD R M, ALLERMAN A A, KURTZ A R, *et al.* The growth of infrared antimonide-based semiconductor lasers by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Materials Sci: Materials in Electronics*, 2002, **13**:649.
- [5] LI Xiao-ting, WANG Yi-ding, WANG Tao, *et al.* The study of InAs_xSb_{1-x} on GaSb substrate grown by LP-MOCVD[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(9):1363-1366.
李晓婷, 王一丁, 汪韬, 等. GaSb 衬底上外延 InAs_xSb_{1-x} 材料的 LP-MOCVD 研究[J]. 光子学报, 2005, **34**(9):1363-1366.
- [6] ZHU Jun-hao. Narrow bandgap semiconductor physics[M]. Beijing: Science Press, 2005:3.
褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学技术出版社, 2005:3.
- [7] WU Di. MOCVD growth and characterization of indium arsenide antimonide indium arsenide antimonide phosphide on indium arsenide substrate for the mid infrared laser applications[D]. Illinois: Northwest University, 1999:44-53.
- [8] BAJAJ J, SULLIVAN G, LEE D, *et al.* Comparison of type-II superlattice and HgCdTe infrared detector technologies[C]. *SPIE* 2007, **6542**:65420B-1.
- [9] HAUGAN H J, SZMULOWICZ F, BROWN G J, *et al.* Optimization of mid-infrared InAs/GaSb type-II superlattices [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(26):5410-5412.
- [10] MOHSENI H, MICHEL E, RAZEGHI M, *et al.* Growth and characterization of InAs/GaSb type-II superlattice for long-wavelength infrared detectors[C]. *SPIE*, 1998, **3287**.
- [11] NOUAOURA M, DA SILVA F W, BERTRU N. Modification of GaSb(100) surfaces induced by annealing under vacuum and under Sb₄ and As₄ flux[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **172**(8):37.
- [12] WALTHER M, SCHMITZ J, REHM R, *et al.* Growth of InAs/GaSb short-period superlattices for high-resolution mid-wavelength infrared focal plane array detectors[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **278**:158.
- [13] HAUGAN H J, BROWN G J, MAHALINGAM K, *et al.* Growth of short-period InAs/GaSb superlattices for mid-infrared photodetectors[C]. *SPIE*, 2006, **6295**:629802-1.
- [14] MOHSENI H, TAHRAOUI A, WOJKOWSKI J S, *et al.* Growth and characterization of very long wavelength type-II infrared detectors[C]. *SPIE*, 2000, **3948**:147.
- [15] ZHANG X B, RYOU J H, DUPUIS R D. Metalorganic chemical vapor deposition growth of high-quality InAs/GaSb type II superlattices on (001) GaAs substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**:072104-3.
- [16] WANG Jing-wei, WANG Tao, WU Lei-xue, *et al.* Growth and characterization of InAsSb ternary alloys grown by LP-MOCVD[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Accepted.
王警卫, 汪韬, 吴雷学, 等. InAsSb 三元合金的 LP-MOCVD 生长及表征[J]. 红外与毫米波学报, 已录用.
- [17] ZHANG X B, RYOU J H, DUPUIS R D, *et al.* Improved surface and structural properties of InAs/GaSb superlattices on (001) GaSb substrate by introducing an InAsSb layer at interfaces[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**:131110-1.

Effect of the LP-MOCVD Growth Parameters For Type-II InAs/GaSb Superlattices Surface Morphology

WU Lei-xue^{1,2}, WANG Tao¹, WANG Jing-wei^{1,2}, LI Xiao-ting³,
JING Zheng^{1,2}, YIN Fei^{1,2}, MEI Shu-gang^{1,2}

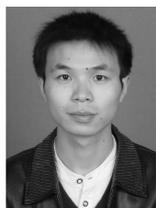
(1 *State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(3 *Science College, Chang'an University, Xi'an 710061, China*)

Abstract: Type-II InAs/GaSb superlattices materials were grown on (100) GaSb substrate in a horizontal quartz reactor by a home-made low pressure metal organic chemical vapor deposition (LP-MOCVD). Growth surface structures and morphologies were characterized by means of double crystal X-ray diffraction (DCXRD), atomic force microscopy (AFM) and photo-luminescence (PL). High quality mirror-like surfaces type-II InAs/GaSb superlattices materials were obtained. Photoluminescence results show that the peak wavelength of the type-II InAs/GaSb superlattices at 77 K is 3.25 μm . The effects of growth temperature, buffer layer and interfacial layer for surface morphology were discussed. The condition that growth temperature in 500 $^{\circ}\text{C}$ ~ 520 $^{\circ}\text{C}$, without buffer layer and InAsSb interfacial layer can improve the surface morphology of the material.

Key words: Superlattices; LP-MOCVD; Interfacial layer; Surface morphology



WU Lei-xue was born in 1982. He is a M. S. degree candidate at Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, and his current research interests focus on the growth of antimonide-based compound semiconductor materials.