

文章编号: 1672-8785(2021)11-0001-08

3 in 长波 II 类超晶格分子束外延工艺优化研究

胡雨农 邢伟荣 刘 铭 周 朋 李 震 申 晨

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 为提升大面阵 II 类超晶格红外探测器的性能、产量和材料质量, 对 3 in 长波 InAs/GaSb II 类超晶格分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)生长工艺优化进行了研究。结合反射式高能电子衍射(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)条纹研究了不同的去氧化层温度和生长温度对 3 in 外延片质量的影响。使用光学显微镜、原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)、表面颗粒检测仪、白光干涉仪、高分辨 X 射线衍射仪(High-Resolution X-Ray Diffractometer, HRXRD)以及 X 射线衍射谱模拟分别对外延片的表面形貌、均匀性和晶格质量进行了表征。优化后外延片 1 μm 以上缺陷的密度为 316 cm^{-2} , 粗糙度为 0.37 nm, 总厚度偏差(Total Thickness Variation, TTV)为 19.6 μm , 77 K 下截止波长为 9.98 μm 。在 2 in 长波 II 类超晶格分子束外延生长工艺的基础上, 研究了增大 GaSb 衬底尺寸后相应生长条件的变化情况。这对尺寸增大后 III-V 族分子束外延工艺条件的调整具有参考意义, 也为锑基 II 类超晶格红外探测器的面阵规模、质量和产能提升奠定了基础。

关键词: 分子束外延; II 类超晶格; 3 in GaSb 衬底

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.11.001

Research on Optimization of Molecular Beam Epitaxy Process of Long-Wave Type-II Superlattice on 3-in Substrates

HU Yu-nong, XING Wei-rong, LIU Ming, ZHOU Peng, LI Zhen, SHEN Chen

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: In order to improve the performance, output and material quality of the large area array type-II superlattice infrared detector, the optimal molecular beam epitaxy (MBE) growth condition of the long-wave InAs/GaSb type-II superlattice on 3-in GaSb substrate was studied. Combined with reflection high-energy electron diffraction (RHEED) fringes, the effects of different deoxidation temperature and growth temperature on the quality of 3-in epitaxial wafers were studied. The surface morphology, uniformity and lattice quality of the wafers were characterized by optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), wafer defect inspection

收稿日期: 2021-07-01

作者简介: 胡雨农(1994-), 男, 河北承德人, 硕士, 主要研究方向为 III-V 族材料结构设计与材料生长。

E-mail: yunonghu198@126.com

system, white light diffractometry, high-resolution X-ray diffractometer (HRXRD), and X-ray diffraction simulations. After optimization, the density of defects above 1 μm of the epitaxial wafer is 316 cm^{-2} , the roughness is 0.37 nm, the total thickness variation (TTV) is 19.6 μm , and the cut-off wavelength at 77 K is 9.98 μm . Based on the molecular beam epitaxial growth process of 2-in long-wave type-II superlattice, the changes in the growth conditions after increasing the size of the GaSb substrate were studied. This is of reference significance for the adjustment of the conditions of III-V molecular beam epitaxy process after the size is increased. It also lays the foundation for the scale, quality and productivity improvement of the antimony-based type-II superlattice infrared detector array.

Key words: molecular beam epitaxy; type-II superlattice; 3-in GaSb substrate

0 引言

自 20 世纪末以来, 红外探测器在国防和民用领域发挥越来越关键的作用, 而大面阵、双/多色、高性能和低成本也成为新一代红外探测器的发展方向^[1]。与主流的碲镉汞红外探测器相比, InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面探测器具有有效电子质量大、重/轻空穴带分离的特点, 可有效抑制俄歇复合, 从而获得更低的暗电流密度。此外, 与碲镉汞完全依赖于 Hg/Cd 组分变化的带隙调节方式相比, InAs/GaSb II 类超晶格能带具有 II 类“破带隙”的特点, 即电子被束缚在 InAs 势阱内, 空穴被束缚在 GaSb 空穴势阱内, 相邻阱间的束缚能级互相耦合形成微带(可通过阱宽调节)^[2]。由于重/轻空穴带分离, 超晶格的带隙由导带电子微带 E1 与第一重空穴带 HH1 的能量差决定。通过改变 II 类超晶格内势垒和势阱的厚度, 可以调节带隙, 从而有效调节探测器的工作波长。

对于长波红外探测器来说, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中 Cd 的组分增减 0.01, 截止波长可变 1~2 μm 左右。在甚长波红外波段, Cd 组分对截止波长的影响更大。而 InAs/GaSb II 类超晶格的截止波长则可通过超晶格周期内势阱和势垒的厚度调节, 即利用可在原子层级上精确控制厚度的分子束外延技术, 在长波红外和甚长波红外波段比碲镉汞更易生长, 且更易控制波长。因此, InAs/GaSb II 类超晶格被国际上公认为是第三代、第四代高性能红外探测器的理想材料^[3-4]。

在 Sb 基红外焦平面探测器的研发试验中, 传统上一般使用 2 in 大小的 GaSb 衬底。随着探测器面阵规格及产量的提升, 对大尺寸衬底的需求也逐步提高。在 2 in 衬底上只能容下一个像元间距为 18 μm 的 1k \times 1k 阵列。而在 3 in 衬底上则可容下 4 个 1k \times 1k 阵列^[5], 有效提高了探测器产量, 并节省了原料以及分子束外延设备的工作时间。在大尺寸 GaSb 衬底的制造方面, 20 世纪 90 年代已有使用 Czochralski 直拉法生长 3 in GaSb 衬底的报道^[6]。2010 年前后, 英国 Water Technology 公司和美国 Galaxy Compound Semiconductors 公司报道了 3 in 和 4 in GaSb 衬底的工业化生产^[7-10]。

目前华北光电技术研究所研发的碲化物红外探测器主要使用分子束外延 2 in GaSb 衬底, 外延生长出的材料表面均匀, 晶格质量和电学性能良好^[11-13]。而由于 3 in 比 2 in 衬底的面积增加一倍多, 钼托中间孔径更大, 受热面积减小, 质量减轻, 所以分子束外延 3 in II 类超晶格片需要考虑因温场变化产生的均匀性问题: 低温生长要防止界面互扩散, 同时还要确保外延片和钼托的接触边缘与外延片中心的温差小。本文研究了 3 in 长波 II 类超晶格分子束外延的最优生长条件, 在合适的生长温度范围内确保材料的均匀性和晶格质量良好。借助光学显微镜、AFM、表面颗粒检测仪、白光干涉仪、HRXRD、X 射线衍射谱模拟以及光致发光(Photoluminescence, PL)光谱仪对材料进行了测试表征。

1 实验

本文实验采用 4 in 分子束外延系统, 生长腔室配备了 III 族 Al、Ga、In 泄流源, Si、Be 掺杂源以及 V 族带针阀裂解源, 将 As_4 和 Sb_4 高温裂解为 As_2 和 Sb_2 , 且由束流监测离子规实现在线束流监控。衬底使用 3 in Te 掺杂 GaSb (100), 其温度由热偶结合 BandiT 系统进行实时监测。将衬底装在用王水洗净(高温除气)的钨托上, 使其依次进入进样室(除水气)和缓冲室(除表面残留物)。随后传入生长腔, 在过量 Sb 束流(约 1×10^6 Torr)的保护下开始高温(约 575°C)去氧化层处理。在此过程中, 使用 RHEED 仪监测衍射条纹, 可以看到明亮清晰的点状条纹, 说明氧化层被去除, 但表面未实现原子级平整。此时将温度降至 520°C 左右, 生长 GaSb 缓冲层。结果显示, RHEED 变为清晰条状, 说明表面已进行 Frank-Van der Merwe (F-M) 逐层生长, 达到原子级平整度。在 GaSb 衬底的降温过程中, 可观察到表面重构, 且 RHEED 条纹由 2×5 转变为 1×3 。转变过程的温度区间可作为合适的生长区间参考。

随后在平整的缓冲层上依次生长 8ML/8ML、p 型掺杂的 InAs/GaSb 中波结构(作为优先接触层)、13ML/8ML InAs/GaSb 长波吸收层、16ML/4ML InAs/AlSb 势垒层以及

n 掺杂 InAs 盖层。生长过程中使用过量的 V/III 束流比和较低的衬底温度, 控制较缓的生长速率和不互扩散的交界面。其中, InAs 生长速率控制在 0.75 \AA/s , GaSb 生长速率为 1.5 \AA/s , AlSb 生长速率保持在 1 \AA/s 。在超晶格的交界面上, 结合表面迁移率增强法和生长中断法, 通过生长 InSb 交界面来平衡 InAs 在 GaSb 衬底上生长时产生的张应变。由于腔内 As_2 分子不会被冷屏完全吸附, 在交界面生长 InSb 和 GaSb 时确保 As 源针阀完全关闭, 避免 As 组分的混入^[14-15]。

根据去氧化层温度和超晶格层生长温度将实验分为三组。实验组 1 沿用 2 in 衬底时的去氧化层温度和生长温度, 其中去氧化层温度为 575°C , 生长温度为 405°C , 束流比和生长速率保持一致。实验组 2 使用相同的去氧化层温度(575°C)。在去氧化层后的降温过程中, 通过 RHEED 仪附带的摄像机记录衍射条纹由 2×5 到 1×3 表面重构的转变点, 如图 1 所示。此转变点的温度区间为 $405 \sim 410^\circ\text{C}$ 。在转变点的基础上将生长温度提高 10°C 左右。实验组 3 同时提高了去氧化层温度和生长温度。对实验组 1 和 2 的表面表征结果进行实时迭代, 不断改进去氧化层温度和生长温度, 得到实验组 3 优化后的生长条件: 去氧化层温

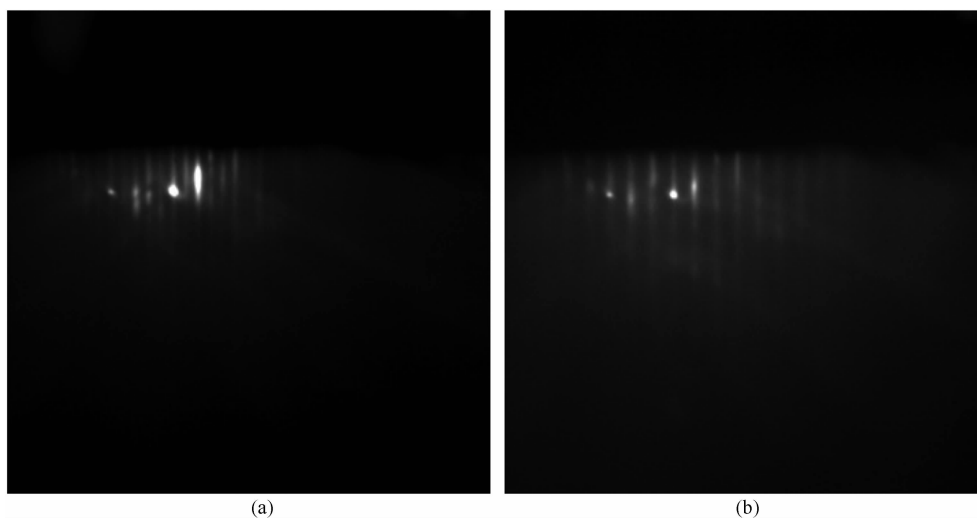


图 1 (a) RHEED 在高于转变点温度时的 2×5 衍射条纹; (b) RHEED 在低于转变点温度时的 1×3 衍射条纹

度为 585 °C，生长温度为 415 °C。从实验组 1、2、3 中各选出一片表面质量较好且具有代表性的试验片 #1、#2、#3，然后对其进行表征分析。

2 材料表征与讨论

2.1 材料表面形貌

试验片的表面形貌首先由光学显微镜表征。当放大倍数为 200 倍时，视场面积为 $3.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。试验片 #1 的表面缺陷最多，且边缘缺陷比中心多。尽管沿用了 2 in 衬底优化后的生长条件，但 3 in 衬底的实际温场仍与 2 in 时有所区别。试验片 #2 中颗粒状缺陷明显减少，但表面呈橘皮状，且中心橘皮比边缘严重。可能因为去氧化层的温度不够高，氧化层未被完全去除。试验片 #3 由于提高了去氧化层温度，其外延薄膜的缺陷密度低，表面平滑。光学显微镜结果表明，对于此分子束外延

系统，选用去氧化层温度 585 °C 和超晶格层生长温度 415 °C，可有效控制表面缺陷。如图 2 所示，缺陷主要为椭圆底金字塔型，其长轴约为 5 μm ，短轴约为 3 μm 。

用表面颗粒度仪对试验片 #3 进行表征(见图 2)，分别统计直径大于 3 μm 和 1 μm 的颗粒状缺陷数，得到大于 3 μm 的缺陷密度为 44 cm^{-2} ，大于 1 μm 的缺陷密度为 316 cm^{-2} 。该结果满足红外焦平面阵列的制作要求^[16]。由于超晶格应变没有完全被平衡，在外延片边缘处出现了由应变弛豫引起的垂直于晶向的滑移线，如图 3 中的蓝线所示。

使用白光干涉仪对上述试验片进行 TTV 测试。由于钼托遮挡，外延膜边缘会影响总厚度差。为消除这一影响，将测量直径选为 70 mm。结果显示，TTV 为 19.6 μm (见图 4)，平整度较好，降低了其与电路互连的难度。

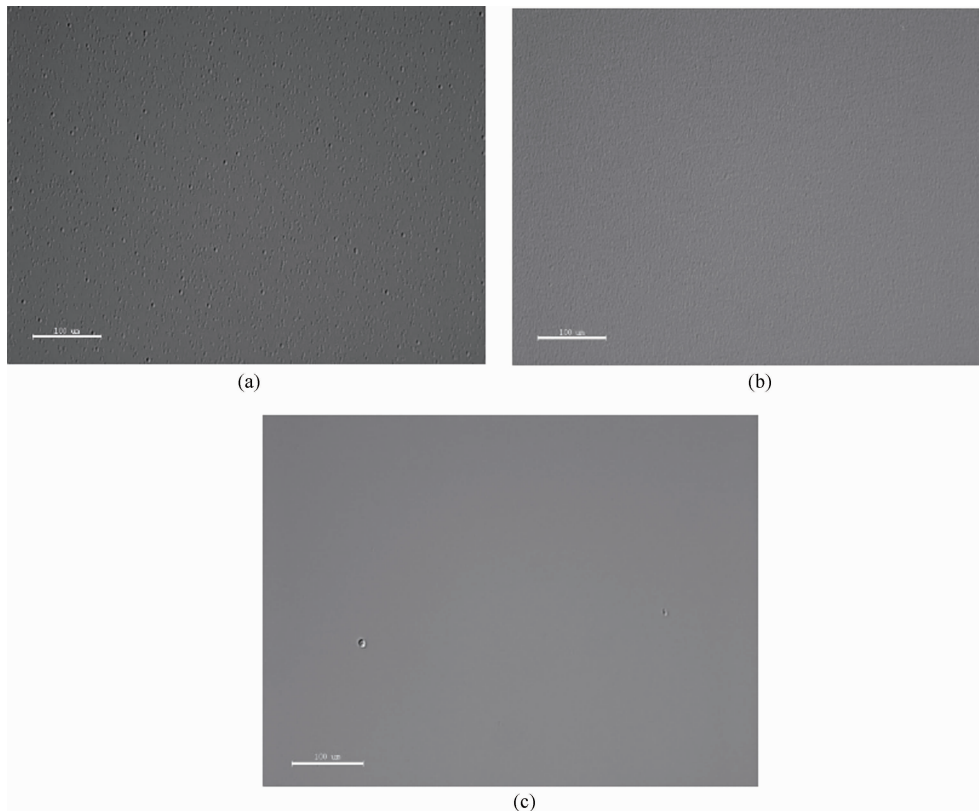


图 2 长波 3 in 超晶格表面的显微镜图：(a) 试验片 #1 (去氧化层为 575 °C，生长温度为 405 °C，缺陷较多)；(b) 试验片 #2 (提高生长温度后，缺陷减少，表面呈橘皮状)；(c) 试验片 #3 (同时提高去氧化层温度和生长温度，表面平滑，缺陷少)

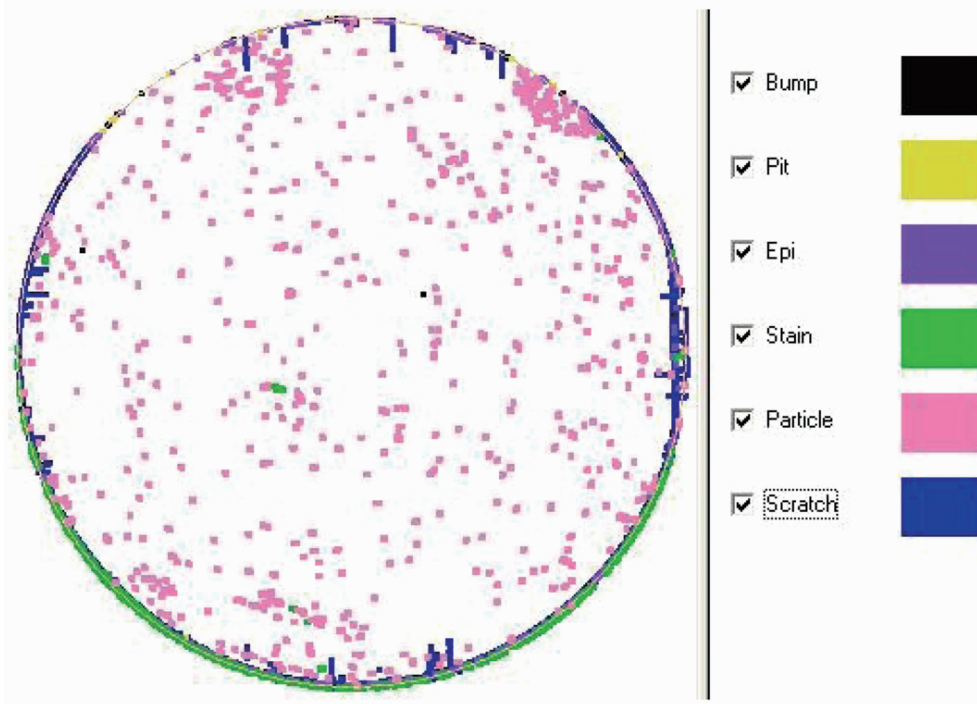


图 3 3 in 长波超晶格表面表征结果(统计大于 3 μm 的缺陷)

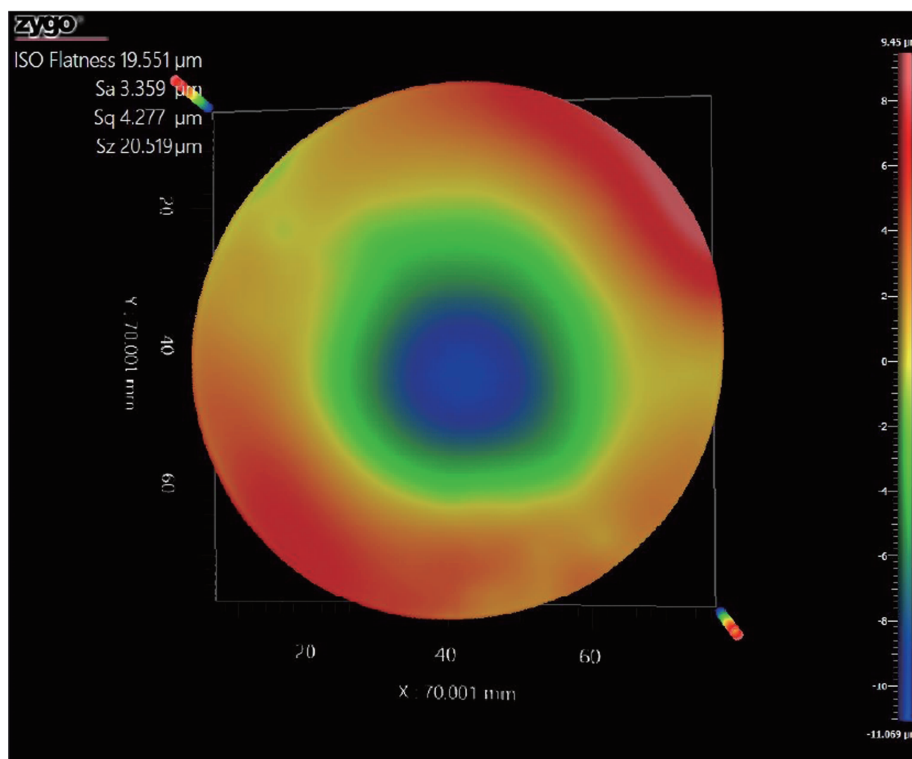


图 4 基于白光干涉仪的 3 in 长波超晶格 TTV 测试

为进一步检验微观尺度下的平整度,使用 AFM 在峰值力(Peak Force)模式下对试验片 #3 进行原子层级的轻敲面扫,扫描范围为(2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)。优化后外延层中心的粗糙度均方

根(Root Mean Square, RMS)值为 3.77 \AA ,边缘粗糙度 RMS 值为 3.70 \AA ,均为一个单原子层量级,表明外延膜具有原子级的平整度和良好的均匀性。图 5 所示为 AFM 扫描的表面形貌。

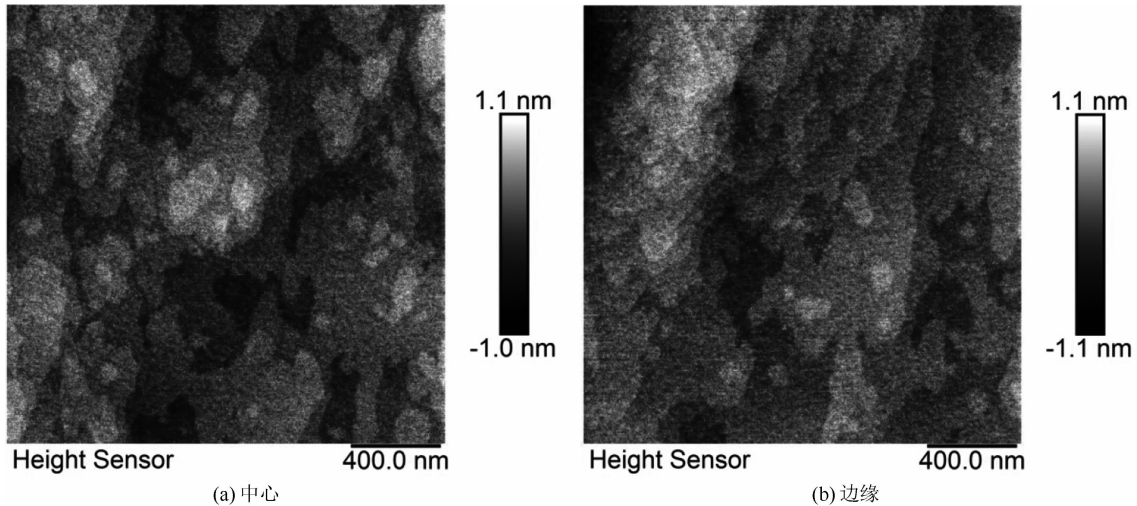


图 5 去氧化层温度为 585 °C、生长温度为 415 °C 时外延片的 AFM 表面形貌(2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)

2.2 X 射线衍射谱及 PL 谱

超晶格的 X 射线衍射谱是表征晶格质量、各组超晶格实际生长厚度及应变的重要测试手段。使用 HRXRD 分别对试验片 #3 样品的中心处、1/2 半径处和边缘处进行 X 射线 ω -2 θ 耦合扫描, 其中使用的 X 射线源为 Cu 的 $K\alpha_1$ 线(波长为 1.54056 μm)。在 GaSb(004)附近的反射能谱如图 6 上半部所示。由于界面未完全平衡超晶格层应变, 出现了 3 组分离的卫星峰。其中 0 级峰距衬底峰由近到远的依次为 8ML/8ML InAs/GaSb 中波结构、13ML/8ML InAs/GaSb 长波吸收层和 16ML/4ML InAs/AlSb 势垒层。中心处 -1 级卫星峰的半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)依次为 31 arcsec、17 arcsec 和 20 arcsec。最多可见 -4 级卫星峰, 表明了良好的晶格质量。中心处、1/2 半径处和边缘处的扫描结果显示, 超晶格卫星峰的间距相等, FWHM 一致, 表明超晶格层的厚度和晶格质量具有良好的均匀性。由于中心和边缘在应变上有差别, 边缘卫星峰整体向低角度方向移动, 说明边缘处与中心处相比, 张应变有所缓解, 如图 7 所示。

用 Bruker RADS 动态模拟软件对此结构进行 X 射线衍射能谱模拟。模拟的各组卫星峰位与实验测得的卫星峰位置重合, 如图 6 下半部所示。模拟结果显示, 中波结构由 23.8

$\text{\AA}/24.5 \text{\AA}$ InAs/GaSb 组成, 其中 InAs/GaSb 和 GaSb/InAs 两种交界面均掺入了 1.0 \AA InSb; 长波吸收层为 38.4 $\text{\AA}/24.2 \text{\AA}$ InAs/GaSb, 两个交界面均为 1.2 \AA InSb; 势垒层和 n 型掺杂层为 48.6 $\text{\AA}/12.0 \text{\AA}$ InAs/AlSb, 两个交界面各含 0.8 \AA InSb。长波吸收层和势垒层应变偏大的原因是交界面长入的 InSb 不够, 无法平衡 InAs 和 GaSb、InAs 和 AlSb 层叠累积的应变。这种应变随着超晶格周期的增长而扩大, 最终应变弛豫引起更多表面缺陷和滑移线。

用上述结构所做光电探测器的截止波长主要由吸收层决定。由于外延层的禁带宽度一定, 使用 PL 光谱仪测量上述试验片的荧光发光波长, 可得用此材料做的红外探测器的截止波长。为得到显而易见的 PL 峰, 提高光谱的信噪比, 使用与试验片 #3 相同的生长条件单独生长了 13ML/8ML InAs/GaSb 长波吸收层。在 77 K 温度下测得清晰的 PL 信号。如图 8 所示, 可得 77 K 下波数为 1002 cm^{-1} , 相应波长为 9.98 μm 。随后测量了 85~110 K 范围内的变温 PL 光谱。每升温 5 °C 测量一次, 峰位均在 10.0 μm 左右。结果表明, 试验片 #3 所用结构和生长条件下做出的红外焦平面探测器的截止波长可达 10 μm 左右。

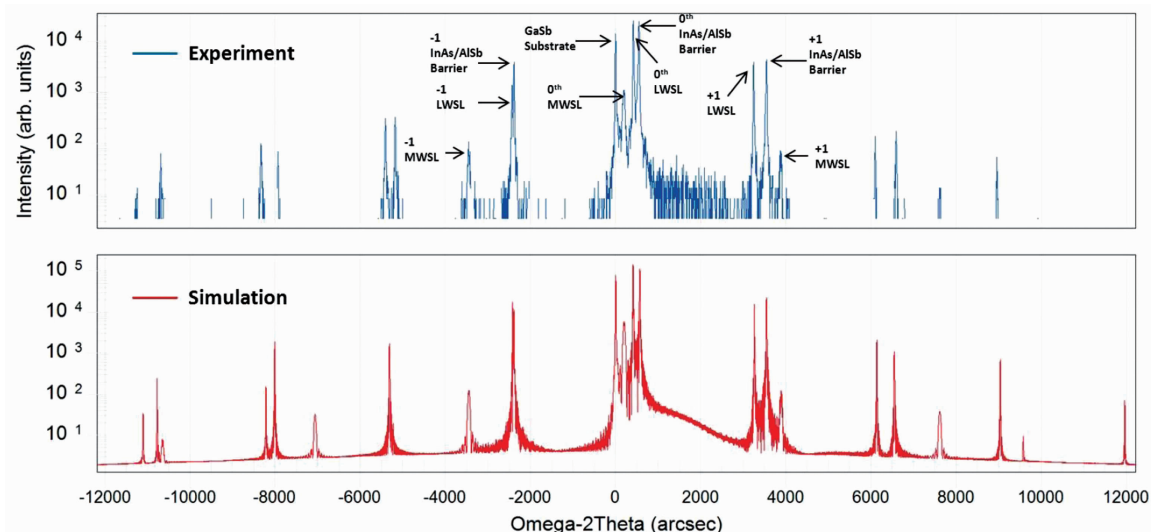


图 6 试验片 #3 中心处的 HRXRD 谱以及 X 射线能谱动态模拟结果

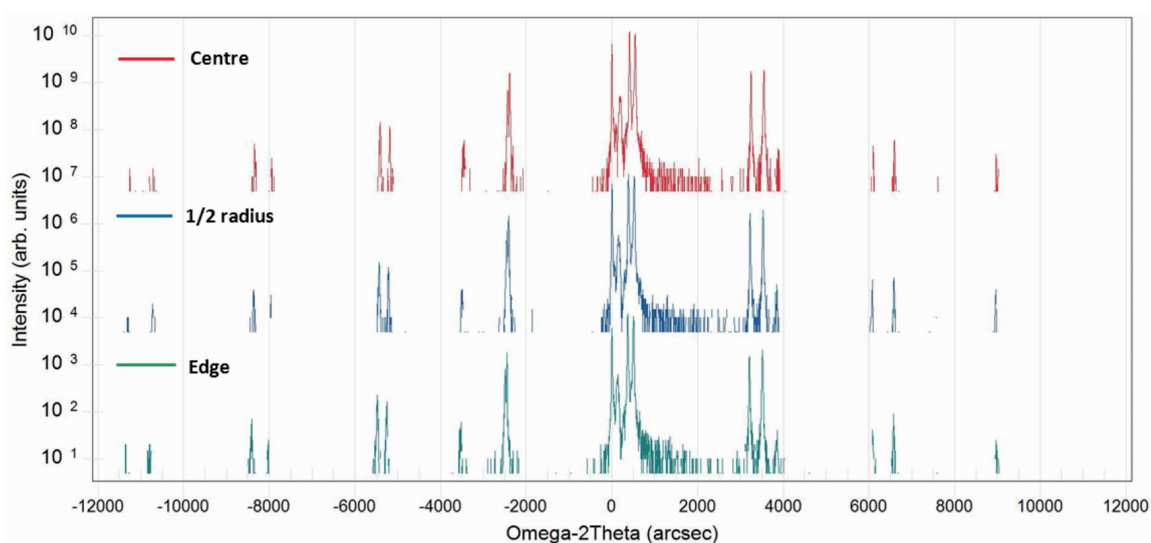


图 7 试验片 #3 中心处(上)、1/2 半径处(中)和边缘处(下)的 HRXRD 谱

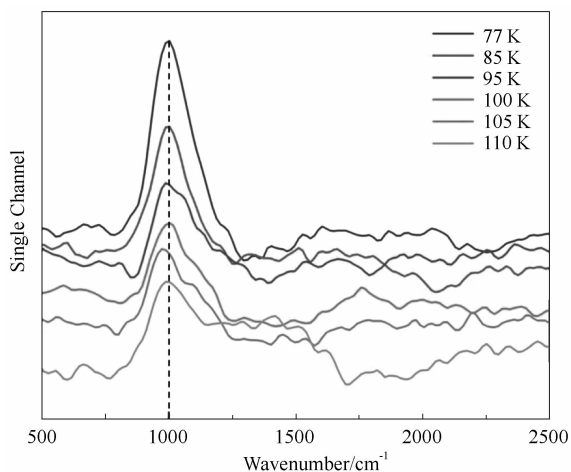


图 8 长波吸收层的变温 PL 谱

3 总结

本文研究了参考表面重构后 RHEED 衍射条纹的转变点, 优化了在 3 in GaSb 衬底上生长 InAs/GaSb II 类超晶格的生长条件。在分子束外延衬底操控器设定的相同温度下, 3 in GaSb 衬底与 2 in 衬底的实际温度和温场有所差异, 因此需要优化合适的温度设定来保证外延层具有较低的缺陷密度和良好的晶格质量。对优化后表面形貌良好的长波试验片进行了测试表征, 测得 $1 \mu\text{m}$ 以上缺陷的密度为 316 cm^{-2} , RMS 在一个单层量级, TTV 为 $19.6 \mu\text{m}$ 。长波结构的各超晶格层与设计相符, 表

明生长速率稳定。77 K 下由 PL 谱测得的截止波长为 9.98 μm , 符合长波需求。优化后的 3 in 长波 II 类超晶格材料为探测器的面阵规模、质量和产能提升奠定了基础。随着 4 in 及更大尺寸 GaSb 衬底的商业化应用, 保证外延材料良好的均匀性将成为研究重点。本工作对大尺寸锑基 II 类超晶格材料的分子束外延工艺优化及其工程化应用具有参考意义。

参考文献

- [1] Rogalski A. New Material Systems for Third Generation Infrared Photodetectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2008, **16**(4): 458-482.
- [2] 夏建白, 朱邦芬. 半导体超晶格物理 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.
- [3] Ting D Z-Y, Soibel A, Höglund L, et al. Type-II Superlattice Infrared Detectors [M]//Gunapala S D. *Advances in Infrared Photodetectors*. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [4] Razeghi M. Overview of Antimonide Based III-V Semiconductor Epitaxial Layers and Their Applications at the Center for Quantum Devices [J]. *European Physical Journal-Applied Physics*, 2003, **23**(3): 149-205.
- [5] Manurkar P, Ramezani-Darvish S, Nguyen B-M, et al. High Performance Long Wavelength Infrared Mega-pixel Focal Plane Array Based on Type-II Superlattices [J]. *Applied Physics Letter*, 2010, **97**: 193505.
- [6] Dutta P S, Bhat H L, Kumar V. The Physics and Technology of Gallium Antimonide: An Emerging Optoelectronic material [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(9): 5821-5870.
- [7] Furlong M J, Martinez R, Amirhaghi S, et al. Antimonide Based Infrared Materials: Developments in InSb and GaSb Substrate Technologies [C]. Takamatsu: 22nd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM): 2010.
- [8] Furlong M J, Martinez R, Amirhaghi S, et al. Epitaxy Ready 4" GaSb Substrates: Requirements for MBE Grown Type-II Superlattice Infrared Detectors [C]. *SPIE*, 2010, **7660**: 76601K.
- [9] Furlong M J, Martinez R, Amirhaghi S, et al. Multiwafer Production of Epitaxy Ready 4" GaSb Substrates: Requirements for Epitaxially Growth Infrared Detectors [C]. *SPIE*, 2012, **8268**: 826818.
- [10] Allen L P, Flint J P, Meschew G, et al. 100 mm Diameter GaSb Substrates with Extended IR Wavelength for Advanced Space Based Applications [C]. *SPIE*, 2011, **8012**: 801215.
- [11] 邢伟荣, 刘铭, 尚林涛, 等. 分子束外延 InAs/GaSb II 类超晶格的缺陷研究 [J]. *激光与红外*, 2016, **46**(9): 1106-1109.
- [12] 邢伟荣, 刘铭, 郭喜, 等. 分子束外延 InAs/GaSb II 类超晶格材料 [J]. *红外*, 2017, **38**(12): 19-22.
- [13] 邢伟荣, 刘铭, 周朋, 等. InAs/GaSb II 类超晶格电学性能研究 [J]. *激光与红外*, 2019, **49**(6): 725-727.
- [14] Jackson E M, Boishin E I, Aifer E H, et al. Arsenic Cross-contamination in GaSb/InAs Superlattices [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **270**: 301-308.
- [15] Hu Y N, Tam M C, Wasilewski Z R. Unintentional As Incorporation into AlSb and Interfacial Layers within InAs/AlSb Superlattices [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2019, **37**(3): 032902.
- [16] 邢伟荣, 刘铭, 温涛, 等. II 类超晶格长波红外探测器研究进展 [J]. *红外*, 2021, **42**(3): 1-5.