

# 晶格匹配 InAs/AlSb 超晶格材料的 分子束外延生长研究\*

尤明慧<sup>1)2)</sup> 李雪<sup>1)</sup> 李士军<sup>2)</sup> 刘国军<sup>3)†</sup>

1) (吉林农业大学, 信息技术学院, 长春 130118)

2) (梧州学院, 广西机器视觉与智能控制重点实验室, 梧州 543002)

3) (海南师范大学, 物理电子工程学院, 海口 571158)

(2022 年 7 月 12 日收到; 2022 年 9 月 12 日收到修改稿)

InAs/GaSb 超晶格是量子级联激光器 (quantum cascade laser, QCL) 和带间级联激光器 (interband cascade lasers, ICL) 结构中重要的组成, 特别是作为 ICL 的上下超晶格波导层是由大量的超薄外延层 (纳米量级) 交替生长而成, 细微的晶格失配便会直接导致材料晶体质量变差, 而且每层的厚度和组分变化会强烈影响材料结构性能. 论文研究验证了 InAs/GaSb 超晶格材料生长的最佳温度约在 420 °C. 通过在衬底旋转的情况下生长 40 周期短周期 GaSb/AlSb 和 InAs/GaSb 超晶格, 并采用 XRD 测量拟合获得了 GaSb 和 AlSb 层厚分别为 5.448 nm 和 3.921 nm, 以及 InAs 和 GaSb 层厚分别为 8.998 nm 和 13.77 nm, 误差在 10% 以内, 获得了 InAs/AlSb 超晶格的生长最优条件. 在 GaSb 衬底上生长晶格匹配的 40 周期的 InAs/AlSb 超晶格波导层, 充分考虑飘逸 As 注入对 InAs/AlSb 超晶格平均晶格常数的影响, 在固定 SOAK 时间为 3 s 的条件下, 通过变化 As 压为  $1.7 \times 10^{-6}$  mbar 来调整整个超晶格的平均晶格常数, 实现了其与 GaSb 衬底晶格匹配. 实验结果表明超晶格零阶卫星峰和 GaSb 衬底峰重合, 具有完美的晶格匹配, 尖锐的次阶卫星峰和重复性良好的周期结构也表明优异的超晶格材料结构质量.

**关键词:** 分子束外延, 晶格匹配, 超晶格材料, 晶格失配

**PACS:** 42.55.Px, 78.55.Cr, 78.67.De, 68.65.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221383

## 1 引言

铟化合物半导体材料 (如 InAs, InSb, GaSb, AlSb 及相关化合物) 不但具有宽范围、可变的能量带隙和带隙差, 而且具有很高的电子迁移率. 这些特点使得这一材料体系适用于制备高速和低功耗电子器件以及中红外光源<sup>[1-10]</sup>. 在这些材料中, InAs/AlSb 超晶格作为器件有源区或包层已经被

成功地用于开发实现 QCL 和 ICL. InAs 和 AlSb 之间的导带差高达 1.35 eV<sup>[11]</sup>. 因此, 它们组合形成的超晶格可以承载较高能量的子带间跃迁, 特别适用于实现短波长 QCL. 在早期研究中, 它作为有源区主要被用于开发制造发射波长低于 4  $\mu\text{m}$  的 InAs/AlSb QCL, 并实现了发射波长 2.6  $\mu\text{m}$ <sup>[5]</sup>.

同时, 研究者注意到 InAs 材料较小的电子有效质量, 非常利于获得较高的 QCL 增益<sup>[6]</sup>. 长波长 QCL 的激光跃迁能级接近导带底部, 并且非抛

\* 海南省重点研发计划项目 (批准号: ZDYF2020020)、国家自然科学基金 (批准号: 62204095, 61774025)、吉林省国家外国专家局引才引智项目 (批准号: L202238, LP202216) 和广西机器视觉与智能控制重点实验室培育建设 (厅市会商) 项目 (批准号: GKAD20297148) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gjiu626@126.com

物线效应较弱的特点, 结合电子有效质量较小的优点在长波长 QCL 中获得了充分的应用. 法国蒙彼利埃大学的 Nguyen 等<sup>[7]</sup>就利用这一优点成功制备实现了室温连续工作、波长大于 17  $\mu\text{m}$  的 InAs/AlSb QCL, 这是迄今为止能够室温连续工作、波长最长的半导体激光器. 在太赫兹波段, Brands-tetter 等<sup>[8]</sup>采用 InAs/AlAsSb 超晶格制备了 THz QCL, 实现了工作频率为 3.8 THz (约 79  $\mu\text{m}$ ) 的器件. 对于 ICL, InAs/AlSb 超晶格在器件结构中主要被用作上下包层, 实现载流子和光场限制, 此外, 它也是有源区结构的一个重要组成部分, 决定了载流子输运和激光能级跃迁; 与 QCL 相比, ICL 的最大优势是其具有超低阈值电流密度, 这使得其能在中红外波段以超低功耗实现室温连续工作<sup>[9]</sup>. 目前, 3.7  $\mu\text{m}$  室温 GaSb 基的 ICL 的阈值电流密度已低至 100 A/cm<sup>2</sup><sup>[10]</sup>.

通常, QCL 和 ICL 的有源区是由多次周期重复的耦合量子阱超晶格组成, 其结构通常包含成百上千的超薄层, 整个有源区厚度可能达到 1—3  $\mu\text{m}$  量级<sup>[4–10]</sup>. 这与传统半导体激光器有源区一般由数目有限 (1—7 个)、厚度为纳米量级的量子阱组成不同. 对于实现高性能 QCL 和 ICL 而言, 其有源区材料层在整个结构中要求具有良好的周期重复性<sup>[12]</sup>. 因此, 在外延过程中需要精确控制材料层厚、组分和界面质量. 从外延材料生长的角度看, 这本身就具有极高的挑战性. 而对 InAs 或 GaSb 基采用 InAs/AlSb 超晶格为有源区或包层的 QCL 和 ICL 而言, 由于材料体系特殊, 情况就变得更加复杂. 这其中的主要原因来源于以下几个方面.

首先, 虽然 InAs/AlSb 超晶格材料和所用衬底同属 6.1 Å 材料体系, 但是它们的晶格常数之间仍然存在着显著差异<sup>[11]</sup>. 在室温下, 以 InAs, AlSb 和 GaSb 为例, 它们的晶格常数分别为 6.0583, 6.1355 和 6.09593 Å. 在 GaSb 衬底上, InAs 引起 0.617% 的张应变以及 AlSb 引起 0.649% 的压应变, 使得 InAs/AlSb 超晶格与衬底之间不能实现自然晶格匹配. 虽然它们之间可以形成应变补偿结构, 但是在实际的分子束外延生长过程中, 较为困难的层厚控制也会显著影响晶格匹配.

其次, InAs 和 AlSb 材料之间不存在共同 (用) 原子, 它们的界面处只能存在 Al-As 或 In-Sb 键, 形成类 AlAs 和类 InSb 的界面材料层<sup>[13]</sup>. 这些界面材料层与 InAs 衬底之间分别形成 6.7% 张应变

和 6.9% 的压应变, 与 GaSb 衬底之间的分别形成 7.3% 张应变和 6.3% 的压应变.

再次, 由于 As 原子具有较高的挥发特性, 外延生长中正常的快门 (shutter) 关闭不能完全阻挡它们在生长室中的运动, 其中的一部分 As 原子会通过飘逸扩散绕过快门参与外延材料的生长, 在一定程度上将 AlSb 层转化为低 As 组分 AlSbAs 层, 从而影响晶格匹配<sup>[14,15]</sup>. 上述这些因素均增加了实现 InAs/AlSb 超晶格材料与衬底之间晶格匹配的难度. 对于需要超厚层生长的 InAs/AlSb QCL 及 ICL 外延材料而言, 晶格失配的不恰当控制会直接导致材料晶体质量变差, 从而影响器件的最终性能.

InAs/AlSb 通常作为 QCL 及 ICL 激光材料的波导层结构, 为了获得高质量 QCL 及 ICL 激光材料, 就需要深入了解 InAs/AlSb 材料的特性及其外延生长机制, 并采用特别的生长手段和策略, 尽可能减小它们与衬底之间的晶格失配. 然而, 迄今为止有关 InAs/AlSb 用于 QCL 和 ICL 材料生长方面相关报道却相对较少<sup>[6,10,16,17]</sup>. 本文研究了采用超高真空分子束外延技术在 GaSb 底上生长晶格匹配 InAs/AlSb 超晶格, 为进一步开展 QCL 和 ICL 器件生长提供了基础实验支撑.

## 2 实验

除非特别说明, 实验中的所有样品均采用装配有 Ga、In、Al、裂解 As 和裂解 Sb 源的超高真空分子束外延系统, 外延生长在 1 cm×1 cm 的双面抛光的 (100) 取向 N 型 GaSb 衬底上. 采用 As<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub> 裂解源作为 V 族束流源, 并通过 RHEED 测量校准材料生长速率、生长温度, 以及原位监控外延生长过程中材料表面再构变化, 采集外延生长过程中获得的振荡曲线, 进而决定材料生长速率. 再构变化与外延生长温度、III 族束流量和 V 族 (As 或 Sb) 过压直接相关, 反映了外延材料表面状态, 在分子束外延生长铋化物材料中被广泛地用于决定衬底温度.

研究表明, 铋化物器件 (激光器和二类超晶格探测器等) 的最佳生长温度在 410—450 °C 之间<sup>[16–18]</sup>. 然而, 对分子束外延铋化物材料而言, 迄今为止还没有合适的设备能够用于直接测量低于 450 °C 以下的衬底温度. 所幸的是, GaSb 材料在衬底温度

高于 410 °C 时, 其表面呈现 3×再构; 而当衬底温度低于 410 °C 时, 其表面呈现 5×再构. 在这个温度点附近, 通过缓慢改变衬底温度并同时观察表面再构转变可以很方便地判定衬底温度. 除了 GaSb, 其他的材料也有各自的特性温度转变点, 如 InAs 的 2×到 4×再构转变对应 510 °C, GaAs 的 2×到 4×再构转变对应 515 °C 等<sup>[19]</sup>. 本文通过 GaSb 衬底表面脱氧化层温度及 410 °C 附近表面再构从 3×到 5× 转变进行生长温度校准, 如图 1 所示. 之后, 采用红外测温仪对样品生长温度进行测量监控 (高于 450 °C). 在 InAs/AlSb 超晶格的生长过程中, 分别将 InAs 和 AlSb 的生长速率分别固定在 0.25 μm/h 和 0.5 μm/h, 通过控制扩散飘逸 As 量、As 过压以及 Sb Soak 时间研究它们对 InAs/AlSb 超晶格和衬底之间晶格匹配的影响, 并通过三轴高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 测量进行评价.

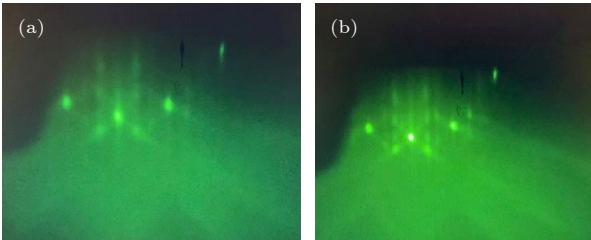


图 1 GaSb 衬底在 410 °C 附近表面再构从 (a) 3×到 (b) 5× 转变  
Fig. 1. The surface reconstruction of GaSb substrate changed from (a) 3× to (b) 5× at about 410 °C.

材料的生长过程包括: 首先, 将 GaSb 衬底置于进样仓在热偶温度 150 °C 下低温除气不少于 10 h, 然后传入预备仓中在热偶温度 450 °C 下除气直到预备仓压力低于  $5 \times 10^{-9}$  mbar. 之后, 将衬底传入生长室, 在 Sb 束流保护下升温至 530 °C (红外测温仪测量实际衬底温度, 以下类同) 并保持 10 min. 这一过程可以确保衬底表面氧化物及吸附气体彻底清除. 脱除氧化层完成后, 根据我们早期优化生长 GaSb 的工作<sup>[20]</sup>, 在 Sb 束流继续保护下, 将衬底温度降低到 515 °C 进行 GaSb 缓冲层生长. 缓冲层生长结束后, 在 Sb 束流保护下, 缓慢降低衬底, 并在这一过程中, 通过 RHEED 观察衬底再构转变, 将生长温度稳定在 420 °C. 温度稳定后, 开始超晶格材料的生长.

### 3 实验系统及测量结果

InAs/AlSb 作为 QCL 和 ICL 的有源区或包

层 (波导层) 由大量的超薄外延层 (单分子层或纳米量级) 交替生长而成<sup>[4-10]</sup>. 这些超薄外延层的厚度和组分变化会强烈影响材料结构性能. 一方面, 由于晶格常数的差异, 这些变化影响整个外延结构的晶格匹配, 从而影响整个外延材料的结构质量. 另一方面, 作为级联型器件, 这些变化也会直接影响器件有源区增益, 从而导致整个器件的性能参数变化 (如激射波长、阈值电流密度和输出功率等). 因此, 为了最终实现获得高质量器件材料, 首先需要实现这些超薄外延层的可控性及可重复性生长, 即在生长过程中实现对这些超薄外延层厚度和组分的精确控制. 在分子束外延生长中, 外延层的厚度由材料的生长速率和生长时间乘积决定, 而其组分则由组成合金材料的二元材料的生长速率比率决定. 因此, 生长速率的精确校准和控制直接决定了各材料层的层厚和组分的精确性<sup>[12]</sup>. 在已有关于 QCL 和 ICL 生长的研究中, 生长速率校准主要通过 RHEED 测量进行.

图 2 是不同温度下生长 InAs 材料获得的典型 RHEED 振荡曲线. 可以看到, 曲线的振荡周期数随生长温度升高而明显减小, 这主要是由于不同生长温度下外延材料的表面生长动力学过程 (如原子吸附, 解吸附及表面迁移等) 差别较大造成的. 振荡周期数最多的生长温度是 420 °C 左右. 这个温度是用于二类超晶格 InAs/GaSb 探测器材料生长的最佳温度<sup>[18]</sup>, 也适用于 InAs/AlSb 超晶格材料的外延生长. 在这些振荡曲线中, 每一个完整振荡周期对应一个分子单层材料的生长. 在已知材料分子单层厚度 ( $d$ ) 和振荡周期 ( $T$ ) 的情况下, 生长速率可以很方便地通过  $d/T$  来决定. 利用这一关

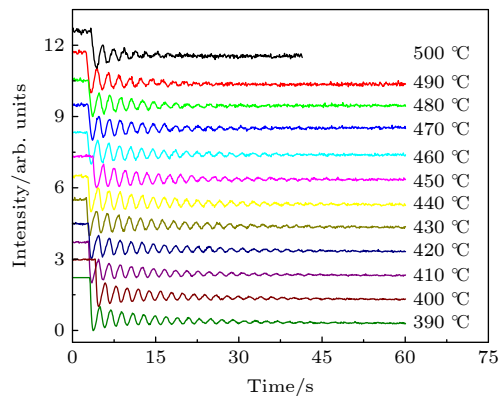


图 2 不同温度下生长 InAs 材料获得的 RHEED 振荡曲线  
Fig. 2. The oscillation curves of RHEED obtained by growing InAs materials at different temperatures.

系, 计算了 InAs 材料的生长速率并发现在生长温度低于 500 °C 时, 其生长速率基本保持不变. 这其中的主要原因是生长温度还没有达到造成 In 明显挥发的温度 (约为 520 °C), 因此所有到达衬底的 In 原子都参与到了外延层的生长. 综合上述因素, 本文将主要研究在 420 °C 附近进行铋化物相关材料的生长.

在分子束外延材料生长中, 源炉温度变化决定了外延材料层的生长速率. 以使用相同 Ga 源炉分别生长 GaSb 和 GaAs 材料为例, 通过 RHEED 测量快速地校准了它们的生长速率. 图 3 是两种材料生长速率随 Ga 源炉温度的变化情况. 这里需要指出的是, 两种材料分别在 420 °C 和 580 °C 生长在了它们的同质衬底上, 即 GaSb 外延生长在 GaSb 衬底上, GaAs 外延生长在 GaAs 衬底上. 可以看出, 两种材料的生长速率对源炉温度的变化情况满足 Arrhenius 关系. 然而, 在相同的源炉温度下, GaSb 的生长速率却明显比 GaAs 的生长速率快了约 1.26 倍. 这种差别是由两种材料的晶格常数差异造成的, 即单位时间内, 生长速率 III 族 (Ga 原子) 数量决定, 如果发射同样量的 Ga 原子到衬底生长同样单层的 GaAs (5.64 Å) 和 GaSb (6.03 Å), 后者因为晶格常数大于前者, 表现在厚度上就会大于前者, 体现在生长速率上也就快于前者. 对于 Ga 源炉而言, 发射同样量的 Ga 原子到衬底上分别生长 GaSb 和 GaAs 材料时, 导致的生长速率和其晶格常数直接相关. 它们的生长速率比率理论上可以由  $(a_{\text{GaSb}}/a_{\text{GaAs}})$  决定<sup>[21]</sup>. 也就是说, 在相同源炉温度下, GaSb 的生长速率理论上比 GaAs 快 1.25339 倍, 本实验结果和理论值吻合得很好. 这对分子束外延生长工作而言具有非常重要的现实意义, 即采用同一源炉生长不同二元材料, 只要知道其中一种材料的生长速率, 根据理论计算就可以相应获得另外一种材料的生长速率. 对铋化物材料生长而言, 所用 GaSb 衬底的价格约为 GaAs 衬底的 5 倍. 能够利用 GaAs, AlAs 在 GaAs 衬底上的生长速率间接校准 GaSb, AlSb 生长速率, 不但可以极大地降低实验成本而且也非常有利于提高校准效率.

图 4 是采用 RHEED 测量获得的 AlSb 生长速率随源炉温度变化情况. 实验使用了两种不同类型的 Al 源炉用于 AlSb 生长. 一种是传统的锥形坩埚构造源炉, 而另一种是 SUMO 源炉. 与 GaSb 生长速率对源炉温度的依赖关系类似, AlSb 生长

速率对源炉温度的依赖关系也遵守 Arrhenius 关系. 然而, 由于源炉构造不同, 两种类型的 Al 源炉导致的 AlSb 生长速率在源炉温度相同的情况下却差别很大. 从图 4 可以看到, 要想获得相同的生长速率, SUMO 源炉的工作温度明显比传统源炉要低很多, 效率更高. 另外, 在实验中也注意到, 对于传统源炉, 快门开启后, 由于热辐射而导致的衬底温度会上升高达 40 °C; 而对于 SUMO 源炉, 快门开启后, 由于热辐射而导致的衬底温度上升低于 20 °C. 铋化物材料外延生长对衬底温度变化十分敏感. 因而, 采用 SUMO 源炉可以显著降低源炉辐射对衬底温度的影响, 有利于高质量外延材料生长.

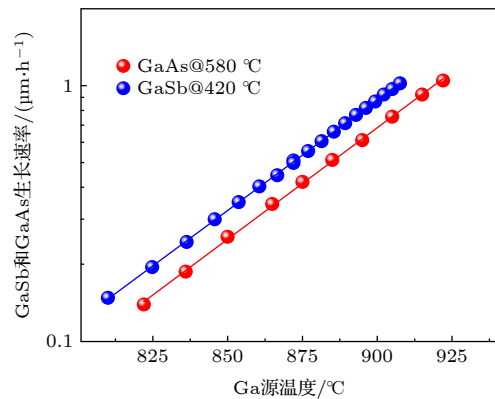


图 3 GaSb 和 GaAs 生长速率随 Ga 源炉温度的变化情况  
Fig. 3. Variation of growth rate of GaSb and GaAs with temperature of Ga source furnace.

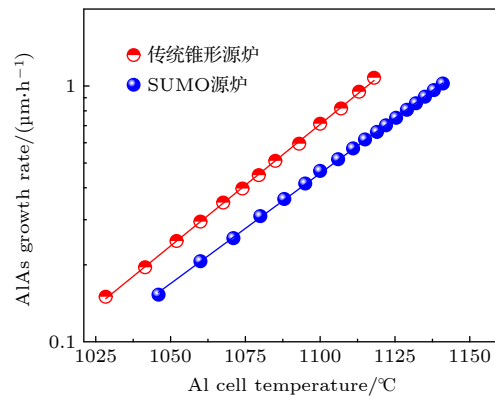


图 4 采用 RHEED 测量获得的 AlSb 生长速率随源炉温度变化情况  
Fig. 4. Variation of AlSb growth rate measured by RHEED with source furnace temperature.

RHEED 测量校准生长速率一般需要在衬底保持静止的条件下进行. 然而, 由于分子束外延系统的特殊构造, 源炉发射的束流到达衬底上呈现了不均匀分布特性. 为了保持外延层厚度和组分在整

个外延衬底上的一致性,在实际器件材料外延生长过程中,衬底需要保持匀速旋转.因此,通过RHEED测量获得的生长速率值和衬底旋转情况下获得的生长速率值相对而言存在一定的差别.为了更精确校准材料生长速率,还需要以RHEED测量校准结果为基础,在衬底旋转的情况下生长短周期超晶格通过XRD测量生长后样品来对生长速率作进一步校准.以InAs, GaSb和AlSb层校准为例,在GaSb衬底上分别生长了GaSb/AlSb和InAs/GaSb短周期超晶格对它们的生长速率进行更为精确的校准.

本文生长的GaSb/AlSb, InAs/GaSb和InAs/AlSb超晶格属于ABAB...AB型超晶格,遵守Bragg定理<sup>[22]</sup>.可以利用 $2(D_{\text{InAs}} + D_{\text{AlSb}})\sin\theta = L\lambda$ ,得到厚度信息.具体: $D_{\text{InAs}} + D_{\text{AlSb}}$ 为超晶格周期, $L$ 为衍射级数, $\theta$ 为Bragg衍射角,Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.540 \text{ \AA}$ ).而 $D_{\text{InAs}} = \frac{n_{\text{InAs}}a_{\text{InAs}}}{2}$ ,同理 $D_{\text{AlSb}} = \frac{n_{\text{AlSb}}a_{\text{AlSb}}}{2}$ ,其中 $n_{\text{InAs}}$ 和 $n_{\text{AlSb}}$ 分别为InAs和AlSb分子层数, $a_{\text{InAs}}$ 和 $a_{\text{AlSb}}$ 分别为InAs和AlSb的晶格常数,通过衍射峰、Bragg衍射角 $\theta$ ,相邻2个峰之间有 $\lambda = 2D\lambda = 2D(\sin\theta_n - \sin\theta_{n-1})$ <sup>[23]</sup>,即可计算出 $D_{\text{InAs}}$ 和 $D_{\text{AlSb}}$ .

图5所示为GaSb/AlSb和InAs/GaSb这两类短周期超晶格结构的XRD曲线.从图5可以看到,由于AlSb晶格常数较大,GaSb/AlSb超晶格的零级卫星峰位于GaSb衬底左边,表现轻微的压应变;InAs晶格常数较小,InAs/GaSb超晶格的零级卫星峰位于GaSb衬底右边,表现轻微的张应变.根据RHEED校准数据设计了这些超晶格,并预期GaSb/AlSb短周期超晶格中的GaSb和AlSb层厚分别为6 nm和4 nm,而InAs/GaSb短周期超晶格中InAs和GaSb的层厚分别为8 nm和15 nm.然而,XRD测量拟合获得的GaSb和AlSb层厚却分别为5.448 nm和3.921 nm,以及InAs和GaSb层厚分别为8.998 nm和13.77 nm.可以看到各材料层的厚度通过RHEED和XRD测量获得的值存在明显的差别,最高可达10%.这种差别的出现主要是由于RHEED测量过程中,衬底保持静止不动,而束流跨过整个衬底有一定的梯度分布,导致在衬底不同位置上测量的生长速率差别较大.而对XRD测量的短周期超晶格样品,衬底在材料生长过程中不断旋转,因此生长速率在整个衬底上都是均匀的.从理论上讲,XRD测量结果精确性更

好,可信度更高.也可以这样理解,在XRD的拟合过程中,各层组分分布和界面的模型均对最后拟合获得的层厚和组分有影响.这种影响对于生长过程中存在分凝、偏析、原子扩散以及界面层的材料来讲尤为严重.举例来讲,高温条件下(如高于700 °C)生长GaAs/AlAs超晶格,各层之间可能会存在原子扩散,因此形成AlGaAs过渡层.如果采用的模型不当,很容易误估组分和层厚.幸运的是,这种情况可以通过低温生长来避免.对低温生长样品,GaAs/AlAs超晶格可以被看作界面突变的材料层.事实上,它被分子束外延工作者广泛用于材料层厚和生长速率校准.而将RHEED测量和XRD测量结合是实现快速生长校准的有效策略.对GaSb/AlSb超晶格而言,其与GaAs/AlAs超晶格类似.而对于InAs/GaSb超晶格,由于As和Sb同时出现在界面处会导致相互交换反应,因此界面层结构相对复杂.为了尽量降低原子分凝、扩散、偏析以及界面交换反应的影响,本文采用了两种措施.首先主要在生长温度420 °C左右进行超晶格生长(这一温度远低于引起原子扩散的温度).其次,增大了InAs/GaSb超晶格的层厚以降低XRD拟合过程中界面层的影响.不排除采用拟合模型的影响,但是根据生长GaAs/AlAs超晶格校准样品的经验,相信目前观察到的RHEED和XRD校准差别主要还是来自于衬底旋转.

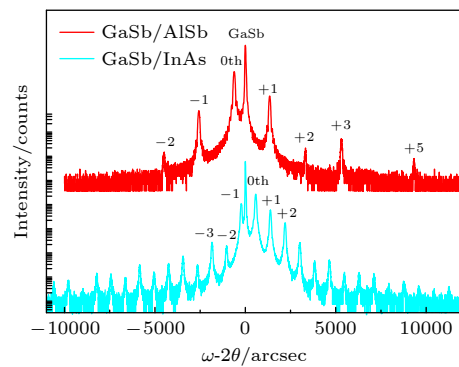


图5 GaSb/AlSb和InAs/GaSb 40周期短周期超晶格结构的XRD典型结果

Fig. 5. Typical results obtained from XRD measurement of 40-short period SPLs structures of GaSb/AlSb and InAs/GaSb.

实现InAs/AlSb超晶格与衬底之间的晶格匹配是获得高质量铟化物QCL和ICL器件结构的重要环节.理论上,完成生长速率校准后,只要通过合理控制生长时间就能精确地控制外延层厚度,

从而实现 InAs/AlSb 超晶格与衬底晶格匹配. 然而, 在实际分子束外延生长中, 外延层的生长和停止一般是通过快门开关控制. 对 III 族元素而言, 这种控制过程非常直接; 而对 V 族元素, 特别是 As 而言, 由于其具有较高的挥发性, 快门控制只能阻挡大部分的 As 到达衬底, 而少量的 As 仍然能绕过快门而飘逸到达衬底参与外延层的生长, 从而影响材料生长、构成及其质量. 这种影响对 Sb 化物材料生长尤为明显 [14,15].

为了研究这一影响, 在保持裂解 As 源快门完全关闭的条件下, 通过控制裂解 As 源针阀位置生长了一系列对比用的 GaSb 厚层样品, 并通过高分辨率 XRD 对其结构进行了测量分析. 需要说明的是, 针阀控制是裂解 As 源束流控制的一个附加选项. 它不但可以通过针阀位置变化灵活控制 As 束流大小, 而且也可以彻底切断其输出. 实验中, 首先采用前期深入研究的 IMF 技术在 GaAs 衬底上生长一层 1  $\mu\text{m}$  厚的 GaSb 层 [20]. 这一过程中, 除了生长 GaAs 缓冲层外, 生长 AlSb 界变层和厚层 GaSb 层时, 裂解 As 源的针阀和快门都处于关闭状态, 以尽最大可能消除飘逸 As 注入的影响. 之后, 在始终保持裂解 As 源快门处于关闭状态条件下, 调节裂解 As 源针阀开关. 在不同的针阀位置下继续生长一层 1  $\mu\text{m}$  厚的名义 GaSb.

图 6 是 3 个采用不同针阀位置生长样品的 XRD 曲线. 可以看到, 在针阀位置为零的情况下, 曲线中仅能观察到 GaAs 主衍射峰以及 GaSb 衍射峰, 这是典型的在 GaAs 衬底上外延生长 GaSb 获得的 XRD 曲线. 当针阀打开后, GaSb 衍射峰右边出现了附加的衍射峰, 并且峰的位置随针阀位置增大而向高角端靠近 GaAs 衬底的方向移动, 表明结构中出现了新的晶格常数小于 GaSb 的外延材料层. 针阀打开位置值越大, 附加衍射峰位置越靠近 GaAs 衬底衍射峰. 针阀位置的大小直接控制裂解 As 源里发射出来的 As 流量. 针阀位置值越大, As 流量越大, As 飘逸绕过快门阻挡的量也就越大. 因此, 附加衍射峰出现及其位置随针阀开放位置变化的现象表明生长过程中飘逸 As 注入到 GaSb 层中导致形成三元 GaSbAs 合金材料层.

AlSb 和 GaSb 具有类似的化学特性, 相同的 As 注入机制也适用于 AlSb 材料. 为了研究 As 飘逸注入对 InAs/AlSb 超晶格生长的影响, 进一步通过控制裂解 As 源的针阀位置和快门开关生长了

两个对比用 40 周期的 InAs/AlSb 短周期超晶格样品. 其中的一个样品, 在整个超晶格的生长过程中, 裂解 As 源的针阀都保持打开, 仅通过快门开关来控制到达衬底的 As 束流. 另外一个样品, 除了和第一个样品采用相同的快门控制外, 同时在 AlSb 层的生长过程中关闭裂解 As 源针阀, 在 InAs 生长前 5 s 再打开.

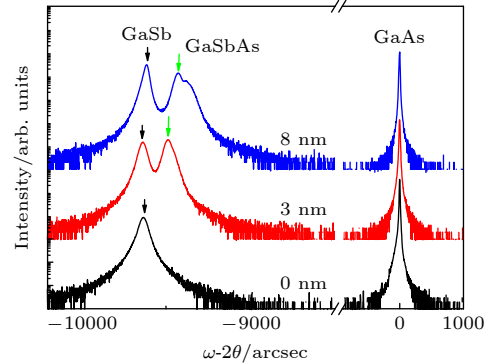


图 6 0, 3 和 8 nm 三个不同针阀位置生长样品的 XRD 曲线  
Fig. 6. XRD curves of samples grown at three different needle valve positions of 0, 3 and 8 nm, respectively.

图 7 所示为 AlSb 和 GaSb 样品生长后的高分辨率 XRD 衍射曲线. 从图 7 可以观察到高达 10 阶的卫星峰, 表明极高的外延结构质量. 本文也注意到, 和裂解 As 源针阀打开生长样品相比, 裂解 As 源针阀关闭生长样品的卫星峰数目有所减少, 意味着轻微的材料结构质量变差. 这种轻微的质量变差可能和 InAs 生长前针阀打开的时间有关. 由于 AlSb 层生长时间有限, 本文没有深入研究这种打开时间对材料质量的影响. 基于针阀打开状态下生长样品质量较高的实验事实, 在接下来的 InAs/AlSb 超晶格生长中, 将仅通过快门来控制 As 的开关. 注意到这两个样品的超晶格零级卫星峰位置均位于 GaSb 衬底主衍射峰的右边, 表明它们中的超晶格结构处于张应变状态. 特别是对于针阀打开样品, 它的零级卫星峰位置相对针阀关闭样品明显远离衬底向高角端移动, 表明这一样品中超晶格的平均晶格常数较小. 这些现象和厚层 GaSb 生长时观察到的现象非常类似, 也可以部分归因于飘逸 As 注入的影响. 飘逸 As 注入到超晶格的 AlSb 层里, 导致形成 AlSbAs. 因而, 对名义上生长的 InAs/AlSb 超晶格, 由于飘逸 As 注入影响, 其实际结构应为 InAs/AlSbAs 超晶格. AlSbAs 材料晶格常数随 As 组分增加而减小, 因此导致超晶格的平均晶格常数减小,

从而导致张应变, 即零级峰远离 GaSb 衬底峰并向高角端移动. 在现实生长晶格匹配 InAs/AlSb 超晶格时, 为了使其与 GaSb 衬底晶格匹配, 要充分考虑 As 飘逸导致的非故意注入造成的这种影响.

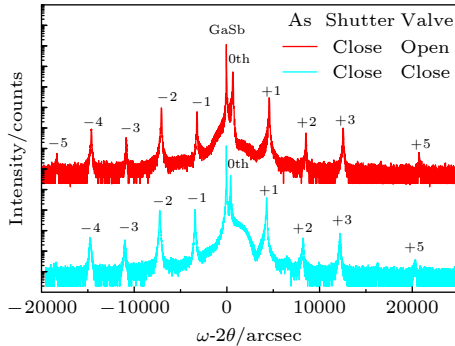


图 7 AlSb 和 GaSb 样品生长后的高分辨率 XRD 衍射曲线  
Fig. 7. High resolution XRD diffraction curves of AlSb and GaSb samples after growth.

在 InAs/AlSb 超晶格的现实生长中, 不但要考虑层厚和组分控制以及飘逸 As 注入的影响, 也要充分考虑界面交换反应的影响. 典型的砷化物 (如 InAs) 和锑化物 (如 GaSb, AlSb 及 GaAlSb 等) 材料层之间不存在共同的 V 族元素, 当 As 和 Sb 同时出现在它们的界面处会导致强烈的相互交换反应. 这主要是因为 Sb 具有金属特性, 并且 As 和 Sb 在材料中的注入速率不同造成的<sup>[13]</sup>. As 和 Sb 在砷化物和锑化物材料界面处的相互交换反应使得控制它们之间的界面层质量和组分变得十分困难. 对 InAs/GaSb 或 InAs/AlSb 超晶格而言, 在不特意控制各源炉快门操作序列的前提下, 生长结束后, 它们的外延层之间分别形成富 As 的类 GaAs 或类 AlAs 界面. 这类界面的出现不但诱导整个超晶格的平均晶格常数减小, 而且也趋向于恶化材料的电学和光学特性<sup>[24-26]</sup>. 为了提高材料质量, 通常需要采用 Sb 束流 SOAK 技术使它们的外延层之间形成富 Sb 的类 InSb 界面. Sb 束流 SOAK 技术可以通过迁移增强外延实现. 以 InAs/AlSb 超晶格生长为例, 它的基本过程是在 InAs 层生长结束后, 关闭 As 快门, 继续保持 In 快门处于打开状态, 在 InAs 层上淀积一层很薄的 In (分子单层量级). 然后关闭 In 源快门, 打开 Sb 源快门, 保持几秒到十几秒的时间. 之后打开 Al 快门, 开始生长 AlSb 层. AlSb 层生长结束后, 立即关闭 Al 快门, 保持 Sb 快门继续打开几秒到十几秒时间, 然

后关闭. 在 AlSb 上淀积一层很薄的 In (分子单层量级), 然后再开始生长下一层 InAs. 周而复始, 形成超晶格. 通过这一过程生长的 InAs/AlSb 超晶格就具有了通过人为控制强制形成的类 InSb 界面. 这类界面不但可以提高整个超晶格结构的电学和光学特性, 而且也可以调整整个超晶格的平均晶格常数, 实现超晶格与衬底之间晶格匹配. 为了演示 Sb 束流 SOAK 技术对晶格常数调整的影响, 在保持其他生长条件和参数名义不变的条件下, 通过变化 Sb 束流 SOAK 时间在 GaSb 衬底上生长了一系列 40 周期的 InAs/AlSb 短周期超晶格. 超晶格生长过程中, 裂解 As 源的针阀一直处于打开状态, 并保持在同一位置. 样品生长前, 通过离子规测量的 As 束流为  $2.16 \times 10^{-6}$  mbar.

图 8 所示为 Sb 束流 SOAK 时间变化对超晶格平均晶格常数的影响. 插图是这些样品在生长后测量获得的高分辨率 XRD 衍射曲线, 其中的主衍射峰来自 GaSb 衬底, 右手边的次级峰为超晶格零阶卫星峰. 可以看到, 随着 SOAK 时间延长, 零阶卫星峰向 GaSb 衬底峰靠近, 超晶格平均晶格常数变大, 接近 GaSb 衬底晶格常数. 出现这种现象主要是由于超晶格中人为强制引入晶格常数较大的类 InSb 界面层造成的. Sb 束流 SOAK 时间对超晶格平均晶格常数的影响在刚开始时非常明显. 之后, 随着时间延长, 影响变弱, 出现类饱和的现象. 在实验中, 3 s 的 SOAK 时间已经足以将超晶格的平均晶格常数增大到几乎可以和 GaSb 衬底晶格匹配的状态. 继续延长 SOAK 时间对超晶格平均晶格常数影响不大.

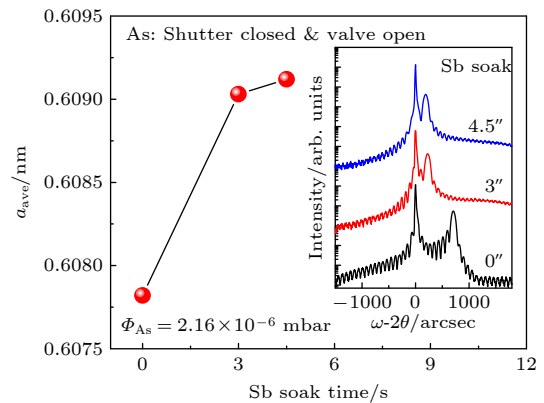


图 8 Sb 束流 SOAK 时间变化对超晶格平均晶格常数的影响

Fig. 8. Effect of time variation of Sb beam SOAK on the average lattice constant of SPLs.

需要指出的是, 对于 InAs/GaSb 超晶格而言, 它主要用于制备实现长波长二类超晶格探测器; 而对于 InAs/AlSb 超晶格或量子阱, 它最早主要被用于实现高迁移率 HEMT, 后来才被用做 ICL 的超晶格包层以及实现中红外量子级联激光器. 从生长角度看, Ga 和 Al 同属 III 族元素, 在分子束外延生长中, InAs/GaSb 和 InAs/AlSb 超晶格的生长机制类似. 其区别可能主要为: 首先, 这两类超晶格的界面在没有采用强制措施改变的条件下, 应该分别为类 GaAs 和类 AlAs 界面. 在引入 Sb SOAK 的条件下, 它们都可以强制转化为类 InSb 界面. 其次, Al 原子的表面迁移率比 Ga 原子慢, 在非特意优化的前提下, InAs/AlSb 超晶格的界面可能相对粗糙. 为了克服这一问题, AlSb 的生长速率要比 GaSb 生长速率低. 这可能会导致生长 InAs/AlSb 超晶格的时间比生长 InAs/GaSb 超晶格的时间要长以及 In 偏析问题 (In segregation). 再次, 砷化物材料的生长温度相对较低. 这种情况下, 源炉开关打开后的热辐射会显著影响实际衬底温度. 分子束外延中, Al 源工作温度 (1100 °C) 明显高于 Ga 源温度 (800 °C). 这也确实会间接增加 InAs/AlSb 超晶格的生长难度, 特别是衬底温度优化. 可以想见, InAs/GaSb 超晶格生长, 由于 In 源工作温度 (880 °C) 和 Ga 源工作温度 (800 °C) 差别较小, 热辐射影响较小, 衬底温度相对稳定. 而对于 InAs/AlSb 超晶格生长, 由于 In 工作温度 (880 °C) 和 Al 源工作温度 (1100 °C) 差别较大, 热辐射影响明显, 衬底温度一直处在周期变动中. 在 AlSb 生长的时间内, 衬底温度会明显升高. 虽然没有证据, 但是本文猜想较大的温度升高有可能会带来 Sb 分凝效应.

本文的目标是生长晶格匹配的 InAs/AlSb 超晶格. 考虑到飘逸 As 注入对 InAs/AlSb 超晶格平均晶格常数的影响, 基于上述实验结果, 论文采用固定 SOAK 时间为 3 s 的条件下, 通过变化 As 压来调整整个超晶格的平均晶格常数, 并期望实现其与衬底晶格匹配. 实验采用同样的 40 周期 InAs/AlSb 短周期超晶格, 具体结构为: GaSb 衬底, 1000 nm 的 GaSb 缓冲层, 40 周期的 AlSb (2.4 nm)/InAs (2.4 nm), 以及 10 nm GaSb 防止氧化的盖层结构, 如图 10 内插图所示. 图 9 是 As 束流变化对超晶格平均晶格常数的影响情况. 插图是这些样品在生长后测量获得的高分辨率 XRD 衍射曲线, 其中的主衍射峰来自 GaSb 衬底, 次级峰为超晶格

零阶卫星峰. 可以看到, As 压变化显著影响超晶格平均晶格常数. 不同于 SOAK 时间影响, 在研究的范围内, 超晶格平均晶格常数变化反比于 As 压. 这一特点使得通过控制 As 压调整超晶格平均晶格常数变得非常方便. 本文发现, 在合适的 As 压下, 超晶格可以完美实现与 GaSb 衬底晶格匹配, 本实验中 As 压为  $1.71 \times 10^{-6}$  mbar 的情况.

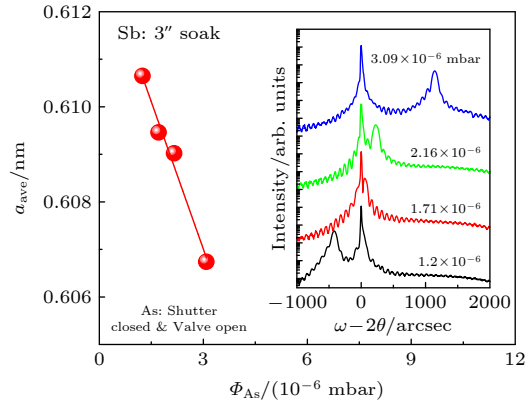


图 9 As 束流变化对超晶格平均晶格常数的影响情况  
Fig. 9. Effect of As beam variation on the average lattice constant of SPLs.

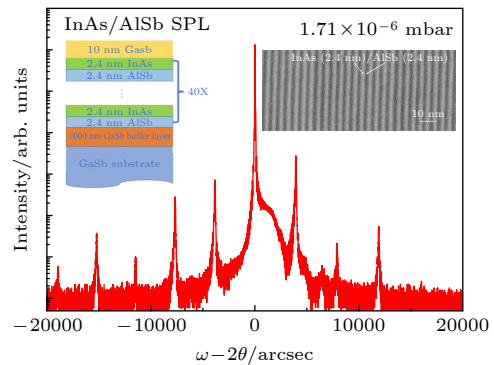


图 10 完整高分辨率 XRD 曲线, 内插图为 40 周期 InAs/AlSb 结构示意图及 TEM 图  
Fig. 10. The complete HRXRD curve of the sample, the inset is a schematic diagram of 40x InAs/AlSb SPLs with TEM.

图 10 所示为 InAs/AlSb 完整高分辨率 XRD 曲线. 可以看到其超晶格零阶卫星峰和 GaSb 衬底峰重合, 表明完美的晶格匹配. 同时, 其尖锐的卫星峰以及 InAs (2.4 nm)/AlSb (2.4 nm) 明暗交替、界面平整、周期性重复的 TEM 结果, 也充分表明优异的材料结构质量.

## 4 结 论

本文采用超高真空分子束外延技术研究了在



GaSb 底上生长晶格匹配 InAs/AlSb 超晶格的相关问题. 通过 HRXRD 测量, 揭示了扩散飘逸 As, As 过压以及 Sb Soak 时间对调整 InAs/AlSb 超晶格整体应变的作用规律, 为生长实现晶格匹配 InAs/AlSb 超晶格提供了实验指导. 阐明了扩散飘逸 As 直接参与 AlSb 材料生长, 对 InAs/AlSb 超晶格的生长、构成和质量都有明显影响. 论述了 As 过压的影响间接来自 As 扩散飘逸效应, 导致的超晶格整体应变与其之间构成了线性依赖关系. 验证了 Sb Soak 在 InAs/AlSb 界面处强制引入类 InSb 的界面层, 在特定时间范围内显著改变超晶格整体应变. 通过考虑 As 扩散飘逸效应, 调整 As 过压以及 Sb Soak 时间, 在 GaSb 衬底上成功地生长了晶格匹配的 InAs/AlSb 超晶格. 这些工作极大丰富了铋化物超晶格外延生长的基础将为继续完善制备高质量的超晶格结构, 进一步探索开发高性能的 QCL、ICL 器件提供丰富的外延材料实验数据和基础技术支撑.

## 参考文献

- [1] Bennett B R, Magno R, Boos J B, Kruppa W, Ancona M G 2005 *Solid-State Electron.* **49** 1875
- [2] Cerutti L, Boissier G, Grech P, Perona A, Angellier J, Rouillard Y, Kaspi R, Genty F 2006 *Electron. Lett.* **42** 1400
- [3] Delaunay P Y, Nguyen B M, Hoffman D, Hood A, Huang E K W, Razeghi M, Tidrow M Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 111112
- [4] Baranov A N, Teissier R 2015 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **21** 1200612
- [5] Cathabard O, Teissier R, Devenson J, Moreno J, Baranov A N 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 141110
- [6] Benveniste E, Vasanelli A, Delteil A, Devenson J, Teissier R, Baranov A, Andrews A M, Strasser G, Sagnes I, Sirtori C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 131108
- [7] Nguyen V H, Loghmari Z, Philip H, Bahriz M, Baranov A N, Teissier R 2019 *Photonics* **6** 31
- [8] Brandstetter M, Kainz M A, Zederbauer T, Krall M, Schönhuber S, Detz H, Schrenk W, Andrews A M, Strasser G, Unterrainer K 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 011109
- [9] Vurgaftman I, Bewley W W, Canedy C L, Kim C S, Kim M, Merritt C D, Abell J, Lindle J R, Meyer J R 2011 *Nat. Commun.* **2** 585
- [10] Weih R, Kamp M, Höfling S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 231123
- [11] Kroemer H 2004 *Physica E* **20** 196
- [12] Li L H, Zhu J X, Chen L, Davies A G, Linfield E H 2015 *Opt. Express* **23** 2720
- [13] Schmitz J, Wagner J, Fuchs F, Herres N, Koidl P, Ralston J D 1995 *J. Cryst. Growth* **150** 858
- [14] Jackson E M, Boishin G I, Aifer E H, Bennett B R, Whitman L J 2004 *J. Cryst. Growth* **270** 301
- [15] Xie Q H, Van Nostrand J E, Brown J L, Stutz C E 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 329
- [16] Diaz-Thomas D A, Stepanenko O, Bahriz M, Calvez S, Tournié E, Baranov A N, Almuneau G, Cerutti L 2019 *Opt. Express* **27** 31425
- [17] Canedy C L, Abell J, Bewley W W, Aifer E H, Kim C S, Nolde J A, Kim M, Tischler J G, Lindle J R, Jackson E M, Vurgaftman I, Meyer J R 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** C3G8
- [18] Haugan H J, Grazulis L, Brown G J, Mahalingam K, Tomich D H 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 471
- [19] Bracker A S, Yang M J, Bennett B R, Culbertson J C, Moore W J 2000 *J. Cryst. Growth* **220** 384
- [20] You M H, Zhu X Y, Li X, Li S J, Liu G J 2021 *J. Infrared Millim. Waves* **40** 725 (in Chinese) [尤明慧, 祝焯宇, 李雪, 李士军, 刘国军 2021 *红外与毫米波学报* **40** 725]
- [21] <https://lase.mer.utexas.edu/mbe.php> [2022-07-09]
- [22] Ma L, Wang Y T, Zhunag W H 1992 *J. Infrared Millim. Waves* **11** 37 (in Chinese) [马琳, 王玉田, 庄蔚华 1992 *红外与毫米波学报* **11** 37]
- [23] <https://lepersonal.weebly.com/uploads/1/3/4/6/13462265/report.pdf> (2022.07.09)
- [24] Bauer A, Dallner M, Herrmann A, Lehnhardt T, Kamp M, Höfling S, Worschech L, Forchel A 2010 *Nanotechnology* **21** 455603
- [25] Tuttle G, Kroemer H, English J H 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 3032
- [26] Spitzer J, Höpner A, Kuball M, Cardona M, Jenichen B, Neuroth H, Brar B, Kroemer H 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 811

# Growth of lattice matched InAs/AlSb superlattices by molecular beam epitaxy\*

You Ming-Hui<sup>1)2)</sup> Li Xue<sup>1)</sup> Li Shi-Jun<sup>2)</sup> Liu Guo-Jun<sup>3)†</sup>

1) (*Information Technology College, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China*)

2) (*Wuzhou University, Guangxi Key Laboratory of machine vision and intelligent control, Wuzhou 543002, China*)

3) (*College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China*)

( Received 12 July 2022; revised manuscript received 12 September 2022 )

## Abstract

The InAs/GaSb superlattices (SPLs) is an important component of quantum cascade laser (QCL) and interband cascade laser (ICL). In particular, the upper and lower SPL waveguide layers of the ICL are alternately grown from a large number of ultra-film epitaxial layers (nm) by molecular beam epitaxy(MBE). Subtle lattice mismatch may directly lead to the deterioration of material crystal quality, and the change of thickness and the composition of each layer will strongly affect the structural performance of device material. The optimal growth temperature of InAs/GaSb SPLs is about 420 °C. By growing GaSb/AlSb and InAs/GaSb SPL both with 40 short periods under the substrate rotating, the thickness of GaSb layer and AlSb layer are 5.448 nm and 3.921 nm, and the thickness of InAs layer and GaSb layer are 8.998 nm and 13.77 nm, respectively. The error is within about 10%, and the optimal growth conditions of InAs/AlSb SPLs are obtained. A lattice matched 40-period InAs/AlSb superlattice waveguide layer is grown on GaSb substrate. The influence of drifting As injection on the average lattice constant of InAs/AlSb superlattice is fully considered. Under the condition of fixed SOAK time of 3 s, the As pressure is changed to  $1.7 \times 10^{-6}$  mbar to adjust the average lattice constants of the superlattices and achieve their matching with the GaSb substrate lattice. The experimental results show that the 0 order satellite peak of the SPL coincides with the peak of the GaSb substrate, and has a perfect lattice matching, and that the sharp second order satellite peak and the periodic structure good repeatability also indicate that the superlattice material has the excellent structural quality of the SPLs structure.

**Keywords:** molecular beam epitaxy(MBE), lattice matched, superlattice, attice mismatch

**PACS:** 42.55.Px, 78.55.Cr, 78.67.De, 68.65.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221383

\* Project supported by the Key R&D Projects of Hainan Province, China(Grant No. ZDYF2020020), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62204095, 61774025), Project of Talent Introduction by State Bureau of Foreign Experts of Jilin Province, China (Grant Nos. L202238, LP202216), and Construction of Guangxi Key Laboratory of Machine Vision and Intelligent Control (Province-City Cooperation) Project (Grant No. GKAD20297148).

† Corresponding author. E-mail: [gjliu626@126.com](mailto:gjliu626@126.com)



## 晶格匹配InAs/AlSb超晶格材料的分子束外延生长研究

尤明慧 李雪 李士军 刘国军

### Growth of lattice matched InAs/AlSb superlattices by molecular beam epitaxy

You Ming-Hui Li Xue Li Shi-Jun Liu Guo-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 014203 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221383

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221383>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

#### 晶格匹配 $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}/\text{GaN}$ 异质结电容散射机制

Capacitance scattering mechanism in lattice-matched  $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}/\text{GaN}$  heterojunction Schottky diodes

物理学报. 2018, 67(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181050>

#### 二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation

物理学报. 2022, 71(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727>

#### 极性补偿对 $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ 超晶格交换偏置场强度的影响

Influence of polarity compensation on exchange bias field in  $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$  superlattices

物理学报. 2022, 71(15): 156801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220365>

#### 不同周期结构硅锗超晶格导热性能研究

Thermal conductivities of different period Si/Ge superlattices

物理学报. 2021, 70(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201789>

#### 间隔层调控 $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格铁磁半金属-铁磁绝缘体转变

Spacer-layer-tunable ferromagnetic half-metal-ferromagnetic insulator transition in  $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattice

物理学报. 2022, 71(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221765>