

半导体异质结界面处 Sb/As 交换反应研究

邱永鑫¹, 李美成¹, 熊敏¹, 张宝顺², 刘国军², 赵连城¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 长春理工大学, 吉林 长春 130022)

摘要: 利用分子束外延(MBE)技术, 在 GaAs 衬底上生长了高质量的 GaAs/GaAsSb 超晶格, 并通过高分辨 X 射线衍射(HRAXRD)技术对 Sb/As 交换反应进行研究。实验表明, 随着衬底温度的升高, Sb 解吸附速度增加, 在 Sb 束流作用下形成的 GaAs/GaAsSb 超晶格中的 Sb 含量下降。而 Sb 束流大小和暴露在 Sb 束流中的时间对 GaAs/GaAsSb 超晶格中的 Sb 含量影响很小。这说明 Sb 与 GaAs 中的 As 原子的交换反应仅发生在 GaAs 表层, Sb 原子在 GaAs 中的扩散距离很短。

关键词: 分子束外延; 异质结; 超晶格; Sb/As 交换反应

中图分类号: TN 304.355

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1983-04

许多半导体材料和器件中采用了含有不同 V 族元素(如 As/Sb、As/P)的异质结结构, 广泛应用于高速电子器件, 红外探测器和激光器^[1,2]等领域, 引起了人们越来越多的关注。这类材料在生长过程中其 V 族元素之间存在着相互交换作用^[3,4]。以 InAs/GaSb 超晶格材料为例, 生长过程中, 在 InAs 层和 GaSb 层界面处会发生 As/Sb 原子的交换反应, 而形成 GaAsSb 或 InAsSb 界面层。界面层的形成使界面粗糙度上升^[5], 组分分布不均匀^[6], 严重影响相关材料和器件的光电性能。与此同时, 也可有效利用 V 族元素的相互作用, 改变材料应变状态^[7]以及能带结构^[8], 扩大材料的应用范围。因此研究 V 族元素间的相互作用机制, 提高异质结界面质量, 对半导体材料的生长和器件研制有着重要意义。

在实验采用分子束外延技术(MBE), 利用 Sb/As 原子的交换反应, 在 GaAs 衬底上生长高质量的 GaAs/GaAsSb 超晶格材料, 并对 Sb/As 交换反应机制进行了研究。

1 实验

GaAs/GaAsSb 超晶格的外延生长是在 V80H 固源型 MBE 上进行的, 所使用的 As 源和 Sb 源均为未裂解源, 衬底采用 GaAs(001) 未掺杂衬底。

生长时首先在 600 °C 的温度下在 GaAs 衬底上生长 200 nm 厚的 GaAs 缓冲层, 以降低缺陷密度, 得到较为平整的表面。然后在 As 束流保护下将衬底温度

降到超晶格的生长温度, 再关闭 Ga, As 源炉的快门, 打开 Sb 源炉的快门, 使样品表面暴露在 Sb 束流下。此时, Sb 与 GaAs 层中的 As 原子发生交换反应^[3], 形成 GaAsSb 层。随后关闭 Sb 快门, 生长 GaAs 层。按照此方法生长 40 个周期的 GaAs/GaAsSb 超晶格, 最后在样品表面生长 100 nm 的 GaAs 覆盖层。上述生长过程中 GaAs 层的生长速率为 1 μm/h, 生长过程中快门开关次序和超晶格样品的结构图如图 1 所示。

为确定超晶格的结构参数如超晶格周期和平均组分, 采用高分辨双晶 X 射线衍射对样品进行测试分析。

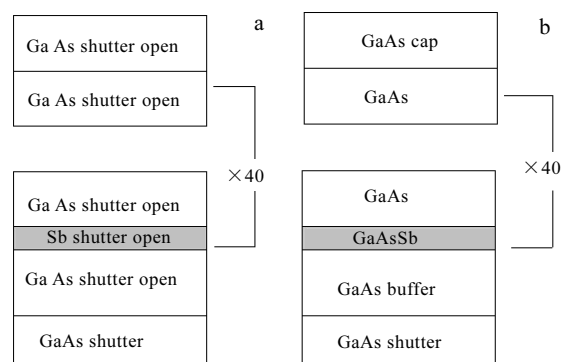


图 1 GaAs/GaAsSb 超晶格样品的生长方法及结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of the GaAs/GaAsSb superlattice: (a) shutter switch order and (b) superlattice structure

收到初稿日期: 2008-11-12; 收到修改稿日期: 2009-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(50502014); 教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET)

作者简介: 邱永鑫, 男, 1972 年生, 博士生; 通讯作者: 李美成, 教授, 哈尔滨工业大学信息功能材料与器件研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话/传真: 0451-86418745, E-mail: mccli@hit.edu.cn

在利用双晶 X 射线衍射曲线分析超晶格结构时，可以把 GaAs/GaAsSb 超晶格理解为一个具有平均组分 \bar{x} 和平均应变 $\bar{\varepsilon}$ 的单异质 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 外延层，超晶格的“0”级峰就是这个外延层的衍射峰。因此，根据 X 射线衍射曲线上超晶格“0”级峰与 GaAs 衬底峰的位置关系即可计算出超晶格的平均应变 $\bar{\varepsilon}$ ：

$$\bar{\varepsilon} = -\Delta\theta \cot \theta_B \quad (1)$$

式中， $\Delta\theta = \theta_c - \theta_s$ ，是超晶格 0 级峰与衬底峰之间的间距 $\Delta\theta$ ， θ_B 是衬底峰的布拉格角。

由于超晶格中的 Sb 组分很小，其平均晶格参数 a 与衬底很接近，因此处于完全共格状态，根据弹性理论，超晶格中的平均应变 $\bar{\varepsilon}$ 可表示为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \bar{x} \frac{a_{\text{GaSb}} - a_{\text{GaAs}}}{a_{\text{GaAs}}} \quad (2)$$

式中 ν 为超晶格的泊松比。

根据式(1)和(2)可以计算出超晶格的平均组分 \bar{x} 。平均组分 \bar{x} 反映了超晶格中 Sb 的含量，但不能确定 Sb 元素在超晶格中的分布情况。为了简单起见，可以假定 Sb 元素均分布在界面与 Ga 元素化合形成一层纯 GaSb 层，其厚度为 t_{GaSb} ，则有

$$t_{\text{GaSb}} = \bar{x}D \quad (3)$$

式中 D 为超晶格的周期。

实际上，Sb 原子在超晶格中并不是以单纯的 GaSb 层的形态存在。通常认为 Sb 原子与 GaAs 形成 GaAsSb 合金，而且，在 GaAsSb 合金中 Sb 的分布也是不均匀的^[3]。按照上面公式计算出的 t_{GaSb} 值虽然是在与 Sb 元素的实际分布不相符的假设下计算出来的，但它明确反映生长过程中，在 Sb 束流作用下，通过 As/Sb 交换反应进入到超晶格中的 Sb 原子的量。利用上述方法计算各个样品的 t_{GaSb} 值，用来表征 GaAs/GaAsSb 超晶格中的结构和 Sb 的含量。

2 结果和分析

2.1 衬底温度的影响

为研究超晶格生长过程衬底温度对超晶格结构的影响，在不同衬底温度下生长了一组样品。生长时 Sb 源炉温度为 590 °C，对应的 Sb 束流分压为 2.7×10^{-4} Pa，生长过程中 GaAs 层在 Sb 束流下暴露时间为 60 s。本组的 3 个样品所采用的衬底温度分别为 400、500 和 600 °C。

3 个样品的双晶 X 射线衍射测试曲线见图 2。图中 3 个样品的测试曲线均可看到 GaAs 衬底峰和超晶格的多级卫星峰。其中衬底温度为 600 °C 的 1#样品的 X 射线曲线的卫星峰强度最大，半峰宽最小，而且其±6 级卫星峰均很清晰，说明超晶格的重复性很好，界面

粗糙度小。随着衬底温度的下降，各级卫星峰的强度也明显随之降低，衬底温度 400 °C 样品的±6 级卫星峰已经非常模糊。根据双晶 X 射线衍射测试结果计算出的超晶格各参数如周期 D 、GaAs 层厚 t_{GaAs} 和 GaSb 层厚 t_{GaSb} 如表 1 所示。由表 1 可以看出，当衬底温度为 600 °C 时， t_{GaSb} 为 0.28 nm，随着衬底温度的降低， t_{GaSb} 值也随之增加，生长时衬底温度为 400 °C 的样品的 t_{GaSb} 值为 0.40 nm。当 GaAs 层暴露在 Sb 束流作用下时，在样品表面会发生两个过程，一是 Sb 原子在样品表面沉积，同时与 As 原子发生交换反应，使 Sb 留在样品表面；另外由于衬底温度较高，Sb 会发生解吸附过程而离开样品表面。通常在较高的衬底温度下，Sb/As 交换反应较强，在相同的 Sb 暴露时间下参与反应的 Sb 原子数量会增多，但此时解吸附过程也明显加强，使更多的 Sb 原子离开样品表面，由此可见，在本实验范围内，Sb 的解吸附过程应该占主导地位，对超晶格中的 Sb 的含量起主要作用，随着温度的升高，样品表面的 Sb 原子数量下降。

表 1 衬底温度对 As/Sb 反应的影响

Table 1 Effect of the growth temperature on the As/Sb exchange

Sample	$T_{\text{sub}}/^\circ\text{C}$	D/nm	$t_{\text{GaAs}}/\text{nm}$	$t_{\text{GaSb}}/\text{nm}$
1#	600	23.6	23.3	0.28
2#	500	24.3	23.9	0.36
3#	400	24.6	24.2	0.40

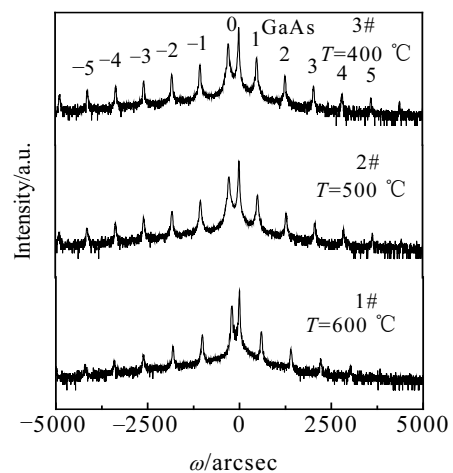


图 2 不同衬底温度下 GaAs/GaAsSb 超晶格的 HRXRD 测试曲线

Fig.2 HRXRD curves of the GaAs/GaAsSb superlattice grown at different temperatures

2.2 Sb 暴露时间的影响

本组样品 GaAs 层在 Sb 束流下暴露时间分别 5, 10, 60 和 120 s, 所采用的 Sb 束流压均为 2.7×10^{-4} Pa, 衬底温度为 600 °C。3 个样品的双晶 X 射线衍射测试曲线见图 3, 相应的结果列在表 2。根据双晶 X 射线衍射测试结果计算出的超晶格各参数如周期 D、GaAs 层厚 t_{GaAs} 和 GaSb 层厚 t_{GaSb} 见表 2。

由表 2 中可以看出, GaAs 层在 Sb 束流下暴露 10 s 时, t_{GaSb} 值为 0.23 nm, 暴露时间增加到 30 s 时, t_{GaSb} 仅略有增加, 为 0.27 nm, 进一步增加暴露时间则对 t_{GaSb} 值没有影响。上述实验结果表明, 在 Sb 束流作用下 Sb/As 交换反应进行很快, 当暴露时间到 10 s 时大部分反应已经完成, 而 30 s 后 As/Sb 交换过程达到平衡, 不再有新的 GaSb 形成。在各个样品的 HRXRD 曲线上均可清晰看到 ± 5 级峰, 各个样品的生长质量没有明显差别。从总体上看, 在实验范围内, Sb 的暴露时间对超晶格中的 Sb 的含量影响不大, 所形成的 GaSb 均略小于 1 ML, 表明 Sb/As 交换反应基本集中在 GaAs 层的表面, Sb 原子向 GaAs 层中扩散量很小。

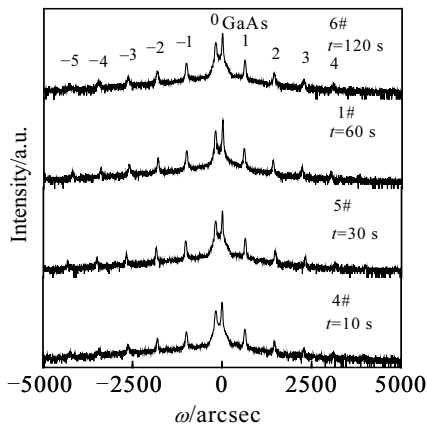


图 3 不同 Sb 暴露时间下 GaAs/GaAsSb 超晶格 HRXRD 测试曲线

Fig.3 HRXRD curves of the GaAs/GaAsSb superlattice grown at different Sb soak times

表 2 Sb 暴露时间对 As/Sb 反应的影响

Table 2 Effect of Sb soak time on As/Sb exchange

Sample	Soak time/s	D/nm	t_{GaAs}/nm	t_{GaSb}/nm
4#	10	23.2	23.0	0.23
5#	30	22.9	22.7	0.27
1#	60	23.6	23.3	0.28
6#	120	23.2	22.9	0.27

2.3 Sb 束流的影响

本组样品有 2 个, 所采用的 Sb 束流压分别为 2.7×10^{-4} Pa 和 5.3×10^{-4} Pa, 所对应的 Sb 源炉温度分别为 590 和 610 °C。2 个样品在 Sb 束流下暴露时间均为 60 s, 衬底温度为 400 °C。2 个样品的双晶 X 射线衍射测试曲线及相应计算出的超晶格各参数见图 4 和表 3。由表 3 可见, 当 Sb 束流压由 2.7×10^{-4} Pa 增加到 5.3×10^{-4} Pa 时, t_{GaSb} 值基本不变, 即进入到超晶格中的 Sb 量没有变化。但是, 由 HRXRD 曲线中可以明显看出, 采用了较大的 Sb 束流的 7#样品的卫星峰宽度明显增加, +5 级卫星峰已非常不明显, 这表明超晶格的界面粗糙度较大, 超晶格生长质量下降。这很可能是因为在较大的 Sb 源炉温度和 Sb 束流下, 带入到超晶格中的杂质较多, 因此形成的缺陷也较多, 使界面比较粗糙。

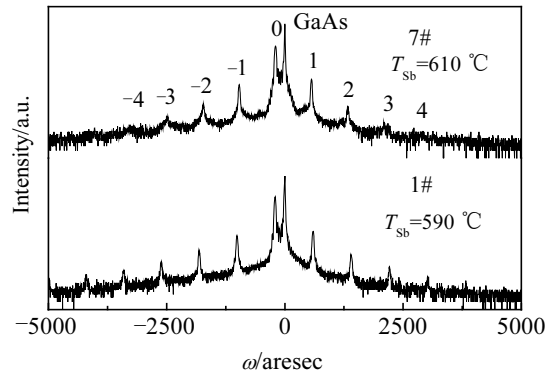


图 4 不同 Sb 束流下 GaAs/GaAsSb 超晶格的 HRXRD 测试曲线

Fig.4 HRXRD curves of GaAs/GaAsSb superlattice grown under different Sb fluxes

表 3 Sb 束流对 As/Sb 反应的影响

Table 3 Effect of Sb Flux on As/Sb exchange

Sample	Sb Flux/ $\times 10^{-4}$ Pa	D/nm	t_{GaAs}/nm	t_{GaSb}/nm
1#	2.7	23.6	23.3	0.28
7#	5.3	24.7	24.5	0.29

2.4 Sb/As 交换反应的机理

人们经常通过键强来评估置换反应发生情况。GaAs 之间的键强要高于 GaSb 中键强, 因此, 如果仅从键强的角度来看, 在 Sb 束流作用下, Sb 原子很难置换出 GaAs 中的 As 原子而形成 GaSb^[9]。Y.Q. Wang 等人^[10]利用热力学理论对 Sb/As 交换反应进行了分析, 指出, 尽管 GaSb 键弱于 GaAs 键, 但 Sb/As 交换反应依然能够发生, 键的相对强弱并不能成为反应进行与否的判据, 反应的驱动力是反应过程中体系总的自由能的变化。键的强弱, 虽然不能影响反应方向,

但可以使反应平衡点发生改变。如 GaSb 表面在 As 束流作用下的 Sb/As 交换反应的程度较 GaAs 表面的 Sb/As 交换反应高得多, 这一点与报道的实验现象相符合^[1]。

Y.Q. Wang 的理论还认为, 反应程度受束流大小影响, 随着 Sb 束流的增加, 参与 Sb/As 交换反应的 Sb 原子的量也明显增加。在本实验中, 不同的 Sb 束流的大小对形成的 GaSb 的量没有明显的影响, 这与该理论的预期不符。作者认为, 该理论与本实验的偏差主要是由于 Sb 在 GaAs 中的扩散率很低^[12]所造成的。参与 Sb/As 置换反应的 GaAs 表面层的 As 原子被 Sb 原子置换出来以后, 由于 Sb 的扩散系数很小, Sb 原子很难向下面 GaAs 层中渗透, 从而使反应中止。这样, Sb-for-As 置换反应主要发生在 GaAs 层的表面, 参与反应的最大原子数目由表面 As 或 Sb 原子的分布情况决定, 与 Sb 束流关系不大, 同样, 本实验结果还表明, 额外延长 Sb 暴露时间, 对参与反应的 Sb 原子数量影响也很小。

3 结 论

1) GaAs 表面在 Sb 束流作用下, 会发生 Sb/As 交换, 形成 GaSb 层, 反应的驱动力是反应过程中体系总的自由能变化。

2) 随着衬底温度的升高, Sb 解吸附速度增加, 由 Sb/As 交换作用形成的 GaAs/GaAsSb 超晶格中的 Sb 含量下降。

3) Sb 束流大小和暴露在 Sb 束流中的时间对

GaAs/GaAsSb 超晶格中的 Sb 含量影响很小。

参考文献 References

- [1] Dvorak M W, Bolognesi C R, Pitts O J *et al. Devi Lett*[J], 2001, 22(8): 361
- [2] Wilk A, Gazoul M E, Skouri M E *et al. Appl Phys Lett*[J], 2000, 77 (15): 2298
- [3] Brown T, Brown A, May G. A. *J Vac Sci & Technol B*[J], 2002, 20 (4): 1771
- [4] Jacksona E M, Boishina G I, Aifera E H *et al. J Cryst Growth*[J], 2004, 270(3-4): 301
- [5] Twigg M E, Bennett B R, Shanabrook B V. *Appl Phys Lett*[J], 1995, 67(11): 1609
- [6] Steinsnider J, Harper J, Weimer M *et al. Phys Rev Lett*[J], 2000, 85(21): 4562
- [7] Wagner J, Schmitz J, Herres N *et al. Physica E* [J], 1998(2): 320
- [8] Corbin E, Shaw M J, Kitchin M R *et al. Semicond Sci Technol* [J], 2001, 16: 263
- [9] Yano M, Yokose H, Iwai Y *et al. J Cryst Growth*[J], 1991, 111: 609
- [10] Wang Y Q, Wang Z L, Brown T *et al. J Cryst Growth*[J], 2002, 242: 5
- [11] Kaspi R, Steinsniderb J, Weimerb M *et al. J Cryst Growth*[J], 2001, 225: 544
- [12] Losurdo M, Capezzuto P, Bruno G *et al. J Appl Phys*[J], 2006, 100 (1): 013 531

Sb/As Exchange at the Interface of Heterostructures

Qiu Yongxin¹, Li Meicheng¹, Xiong Min¹, Zhang Baoshun², Liu Guojun², Zhao Liancheng¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: High quality GaAs/GaAsSb superlattices were grown by molecular beam epitaxy (MBE) and the Sb/As exchange action was characterized by high resolution X-ray diffraction (HRXRD). The Sb desorption from the GaAs surface increases with the increase of substrate temperature, causing a net decrease in Sb composition. The Sb flux and the Sb soak time have no obvious effects on the Sb/As exchange. It is shown that the exchange action was restrained on the surface and the Sb diffusion in GaAs was limited.

Key words: MBE; heterostructures; superlattice; Sb/As exchange

Biography: Qiu Yongxin, Candidate for Ph. D.; Corresponding Author: Li Meicheng, Professor, Institute of Information Function Materials and Device, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel/Fax: 0086-451-86418745, E-mail: mcli@hit.edu.cn