

УДК 538.911 : 538.975 : 548.52

**ФОРМИРОВАНИЕ НАПРЯЖЁННЫХ КОРОТКОПЕРИОДНЫХ
СВЕРХРЕШЁТОК InAs/GaSb ВТОРОГО ТИПА
ДЛЯ ФОТОПРИЁМНИКОВ ИК-ДИАПАЗОНА
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ***

**Е. А. Емельянов, Д. Ф. Феклин, А. В. Васев,
М. А. Путьято, Б. Р. Семягин, А. П. Василенко,
О. П. Пчеляков, В. В. Преображенский**

Учреждение Российской академии наук

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

E-mail: vasev@isp.nsc.ru

Методом дифракции быстрых электронов на отражение исследовано взаимодействие поверхности GaSb(001) с потоками молекул As₂, As₄ и Sb₄. Показано, что молекулы As₂ взаимодействуют с поверхностью GaSb преимущественно по механизму замещения, а молекулы As₄ — по вакансионному механизму. Установлено, что для воспроизводимого формирования гетерограниц типа In — Sb в сверхрешётках InAs/GaSb необходимо использовать поток молекул As₄, а не As₂.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, молекулярная форма мышьяка, короткопериодные сверхрешётки, ИК-фотоприёмники, дифракция быстрых электронов на отражение, ДБЭО.

Введение. Напряжённые короткопериодные сверхрешётки (СР) GaSb/InAs являются привлекательной альтернативой тройному твёрдому раствору кадмий—ртуть—теллур (Cd_xHg_{1-x}Te) при создании фотодетекторов, работающих в ИК-диапазоне. Эффективная ширина запрещённой зоны таких СР может варьироваться от 0,04 до 0,4 эВ при изменении толщины составляющих слоёв, что позволяет создавать фотоприёмники, перекрывающие весь ИК-диапазон. Качество фотоприёмных структур на основе короткопериодных СР определяется свойствами гетерограниц GaSb-на-InAs и InAs-на-GaSb. Предпочтительным является формирование гетерограниц типа In — Sb, а не Ga — As. Толщина и состав переходных слоёв должны быть такими, чтобы частично компенсировать напряжения, возникающие в СР из-за несовпадения постоянных решёток GaSb и InAs. При этом слои GaSb в СР должны оставаться под действием деформации сжатия, что вызывает расщепление минизоны лёгких и тяжёлых дырок в зонной структуре СР. Это приводит к значительному подавлению скорости оже-рекомбинации и увеличению времени жизни неосновных носителей. Результатом является увеличение температурного предела обнаружительной способности детекторов на СР по сравнению с КРТ. К тому же большая эффективная масса электронов в СР приводит к уменьшению вероятности туннелирования и, как следствие, к снижению темнового тока фотоприёмника [1]. Повышение квантовой эффективности приборов на основе короткопериодных СР достигается увеличением количества периодов GaSb/InAs. На сегодняшний день на таких СР реализованы двухцветные фотоприёмники на одном кристалле, работающие в диапазонах 3–5 и 8–12 мкм [2].

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-12119-офи-м-2011).

При формировании СР InAs/GaSb методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) происходит попеременная экспозиция поверхности слоёв InAs и GaSb в потоках сурьмы и мышьяка соответственно. Известно, что при этом одни атомы V группы замещаются другими с образованием переходных слоёв [3, 4]. Состав переходных слоёв влияет на конфигурацию напряжений на границах раздела и форму разрыва зон в сверхрешётках [5]. Кинетика образования таких слоёв исследована недостаточно полно и не позволяет прогнозировать их состав и толщину для выбранных условий роста.

Цель данной работы — исследование взаимодействия поверхности GaSb(001) с потоками молекул As₂, As₄ и Sb₄ при формировании СР GaSb/InAs методом МЛЭ.

Эксперимент. Работа выполнена на установке МЛЭ, оборудованной источником мышьяка вентильного типа с зоной крекинга для получения потоков As₂ и As₄. Потоки Ga, In и Sb₄ формировались тигельными источниками с заслонками. Плотность атомных и молекулярных потоков, поступающих на поверхность, определялась по показаниям ионизационного вакуумметра, датчик которого помещался на время измерения на позицию подложки [6]. Показания датчика калибровались с применением фазовых диаграмм поверхностей GaAs(001) и GaSb(001) [7, 8] по методике, приведённой в работе [9]. Управление температурой подложки осуществлялось по показаниям термопары, размещённой в нагревательном элементе (прямой тепловой контакт с образцом отсутствовал). Калибровка термопары выполнялась по температурному положению перехода между поверхностными сверхструктурами (2×5) и (1×3) на подложке GaSb(001) в условиях отсутствия падающих потоков (~380 °С) [10].

Эксперименты проводились на поверхности эпитаксиальных слоёв GaSb толщиной 500 нм, выращенных на подложке GaAs(001) с отклонением от сингулярной грани менее 8', и на подложке GaAs, отклонённой от (001) на 5° в направлении [−110]. Слой GaSb выращивался при температуре подложки $T_s = 480$ °С. Подложки закреплялись на держателе рядом друг с другом с помощью индия, что позволяло проводить измерения в одинаковых условиях на обеих поверхностях.

Исследование взаимодействия потоков молекул As₂ и As₄ с поверхностями антимонида галлия осуществлялось при $T_s = 400$ °С, близкой к оптимальной температуре роста СР GaSb/InAs для ИК-фотоприёмников [11]. В ходе эксперимента регистрировалась интенсивность зеркального рефлекса (ИЗР) картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). По изменению ИЗР и других особенностей картины ДБЭО можно судить о процессах, происходящих на поверхности GaSb при её взаимодействии с потоком молекул мышьяка.

Плотности потоков молекул As₂ и As₄ в атомарном выражении были равны ($2J_{As_2} = 4J_{As_4} = 9,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), плотность потока молекул Sb₄ в атомарном выражении составляла $9,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура зоны крекинга источника мышьяка при генерации потока As₄ равна 400 °С, а при генерации As₂ — 950 °С. После выполнения эксперимента с одним типом молекул As на поверхности образцов выращивался слой GaSb толщиной 50–100 нм при $T_s = 480$ °С для обеспечения одинаковых начальных условий по морфологии и структуре поверхности, после чего эксперимент повторялся с другим типом молекул As.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены зависимости ИЗР картины ДБЭО от времени при выдержке поверхности GaSb(001), отклонённой от сингулярной грани на 8'. Представленные зависимости отражают изменение структурного и морфологического состояния поверхности в процессе её взаимодействия с молекулярными потоками.

При получении зависимости I поверхность GaSb некоторое время выдерживалась без потоков молекул мышьяка и сурьмы, после чего на неё подавался поток молекул As₂. Во втором случае поверхность GaSb после роста выдерживалась в потоке Sb₄, а затем к потоку сурьмы добавлялся поток молекул As₂.

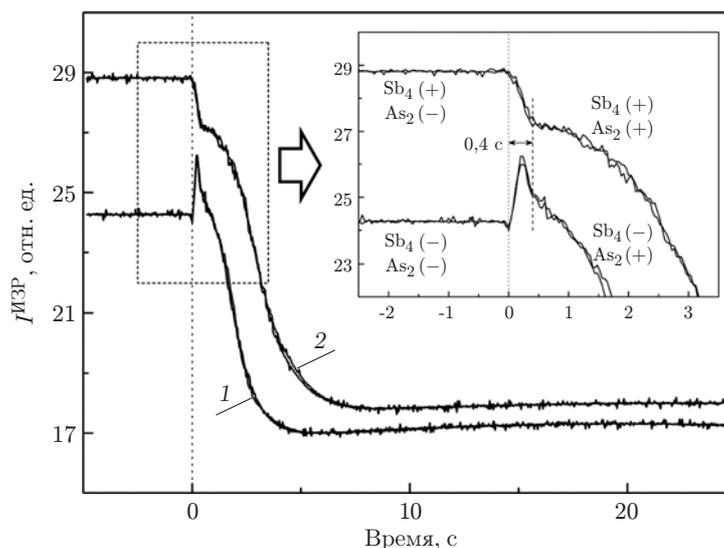


Рис. 1. Зависимости ИЗР от времени при выдержке поверхности GaSb(001), отклонённой на $8'$, в потоке молекул As_2 (кривая 1) и в потоке молекул As_2 и Sb_4 (кривая 2). (+) — поток молекул включён, (–) — выключен

Выдержка поверхности без потока Sb_4 ведёт к десорбции некоторого количества сурьмы, что вызывает появление вакансионных дефектов поверхностной структуры. В [12] показано, что в случае GaAs(001) процесс деградации сверхструктуры идёт по механизму зарождения и разрастания неупорядоченных областей, обеднённых димерами мышьяка. Аналогичная картина, вероятно, наблюдается и в рассматриваемом случае. Когда на поверхность GaSb, выдержанную без потока сурьмы, падает поток молекул As_2 , то димеры мышьяка в первую очередь занимают вакантные места сурьмы (происходит хемосорбция димеров мышьяка на атомах галлия). При этом по мере заполнения вакансий создаются условия для восстановления сверхструктуры, которая будет содержать не только атомы сурьмы (оставшиеся от исходной сверхструктуры), но и атомы мышьяка. Восстановление порядка сопровождается ростом ИЗР.

Одновременно с заполнением вакансий идёт процесс хемосорбции димеров мышьяка на сурьме, который протекает неупорядоченно. Случайное распределение хемосорбированных димеров мышьяка создаёт беспорядок, который вносит отрицательный вклад в ИЗР. В итоге ИЗР падает, также наблюдается снижение интенсивности дробных рефлексов. Постепенно происходит насыщение поверхности димерами мышьяка, сопровождающееся дальнейшим снижением интенсивности дробных рефлексов. Когда концентрация димеров мышьяка, хемосорбированных на сурьме, достигает некоторого критического уровня, то активизируется процесс замещения атомов сурьмы атомами мышьяка (0,4 с от момента открытия источника мышьяка, см. фрагмент на рис. 1). Освободившаяся сурьма десорбируется в виде димеров [13].

В процессе замещения сурьмы мышьяком происходит рост механических напряжений в приповерхностном слое. К моменту появления пологого участка на зависимостях ИЗР (см. рис. 1, кривые 1 и 2) дробные рефлексы почти полностью пропадают, а на основных рефлексах появляется модуляция интенсивности, которая со временем трансформируется в уширенные точечные рефлексы. Их появление свидетельствует о формировании на поверхности относительно больших трёхмерных образований, что обусловлено проникновением атомов мышьяка в лежащие ниже слои и возникновением областей с твёрдым раствором $GaAs_xSb_{1-x}$. По мере увеличения размера таких областей происходит их ре-

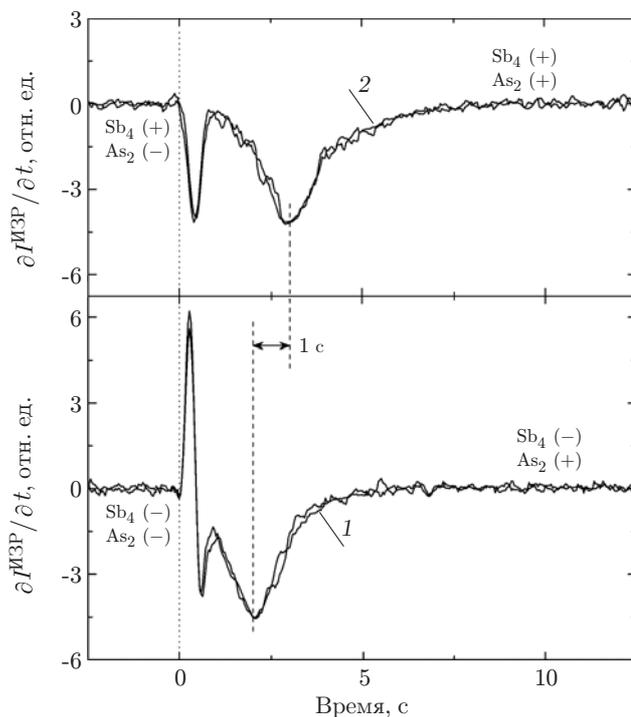


Рис. 2. Зависимости производных ИЗР от времени при тех же условиях, что и на рис. 1

лаккация с образованием островков. Вероятными местами проникновения мышьяка являются края террас, где имеет место состыковка верхних слоёв мышьяка нижней террасы с нижними слоями сурьмы верхней террасы.

В случае, когда поток димеров мышьяка поступает на поверхность GaSb, находящуюся в потоке молекул Sb_4 (кривая 2), ИЗР быстро падает. Из-за потока Sb_4 количество вакансий на поверхности значительно снижено и, как следствие, поведение зеркального рефлекса на этом участке кривой связано в основном с хемосорбцией димеров мышьяка на сурьме. Как отмечалось выше, хемосорбция ведёт к росту беспорядка на поверхности и, значит, к снижению ИЗР. Отметим, что длительность накопления критической концентрации димеров мышьяка, хемосорбированных на сурьме, такая же, как и в случае 1 (см. фрагмент на рис. 1).

Из сравнения зависимостей 1 и 2 на рис. 1, а также их производных по времени (рис. 2) следует, что процесс замещения в случае 2 затянут по сравнению со случаем 1. Наблюдается смещение точки перегиба на кривой 2 на 1 с по сравнению с кривой 1 (см. рис. 2). Такое различие в поведении ИЗР может быть объяснено тем, что на выдержанной без потока сурьмы поверхности имеются области, содержащие вакансии сурьмы, которые быстро занимаются мышьяком при подаче потока молекул As_2 . Эти области начинают разрастаться параллельно с формированием и ростом новых островков замещения. Поэтому в случае 1 имеет место ускорение процесса замещения. Исходя из факта, что добавление молекул сурьмы в поток молекул As_2 не оказывает значительного влияния на характер поведения зависимости ИЗР от времени на участке, отражающем процесс массового замещения сурьмы мышьяком (от 0,4 до 3,5 с от момента подачи мышьяка на поверхность), можно сделать предположение о том, что замещение носит не вакансионный, а прямой характер.

На рис. 3 показана эволюция ИЗР картины ДБЭО во время выдержки отклонённой на 5° поверхности GaSb(001) в потоке молекул As_2 и $As_2 + Sb_4$. Наблюдаются отличия в

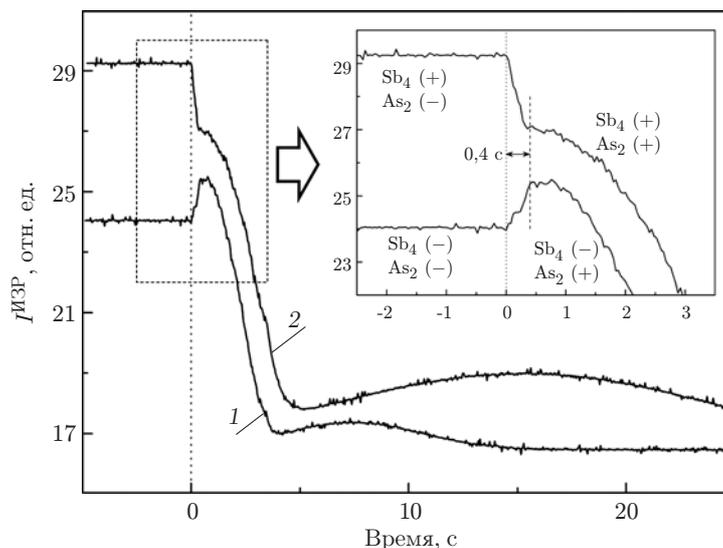


Рис. 3. Зависимости ИЗР от времени при выдержке поверхности GaSb(001), отклонённой на 5° в направлении $[-110]$, в потоке молекул As_2 (кривая 1) и в потоке молекул As_2 и Sb_4 (кривая 2)

поведении ИЗР по сравнению с аналогичными зависимостями, полученными на слабо отклонённой поверхности (см. рис. 1). Так, отсутствует острый пик на кривой 1 на начальной стадии. Кроме того, на пологих участках зависимостей 1 и 2 присутствуют максимумы. Отсутствие пика обусловлено, вероятно, затянутым во времени процессом упорядочения структуры в областях с занятыми мышьяком вакансиями. Следует отметить тот факт, что длительность накопления критической концентрации димеров мышьяка близка к аналогичному параметру в случае слабо отклонённой поверхности. Кроме того, имеет место ускорение процесса замещения сурьмы мышьяком в случае 1 (рис. 4). Как и для слабо отклонённой поверхности, величина временного сдвига составляет 1 с, т. е. отклонение поверхности оказывает слабое влияние на процесс хемосорбции димеров мышьяка на сурьме и на начальные стадии процесса замещения сурьмы. Максимумы ИЗР на пологом участке зависимостей могут быть связаны с реконструкционной перестройкой поверхности, занятой мышьяком. Присутствие потока сурьмы затягивает этот процесс.

На рис. 5 представлены зависимости ИЗР от времени при выдержке поверхностей GaSb(001), отклонённых на $8'$ и 5° . Из сравнения рис. 1 и 5 видно, что при использовании потока молекул As_4 зависимости ИЗР от времени значительно отличаются от аналогичных, полученных в случае использования потока молекул As_2 .

Формы кривых 1 на рис. 5 качественно похожи, отличие заключается в скорости протекающих процессов. В случае сильно отклонённой поверхности процессы существенно ускоряются. Когда на слабо отклонённую поверхность, выдержанную без потока сурьмы, подаётся поток молекул As_4 , то ИЗР начинает расти. В случае отклонённой поверхности скорость возрастания ИЗР значительно выше. Рост интенсивности связан с заполнением вакансий сурьмы мышьяком и процессом упорядочения реконструкционной структуры. Важно отметить, что в обоих случаях скорость возрастания интенсивности всё же существенно ниже, чем при использовании потока молекул As_2 . Вероятно, это связано с меньшей эффективностью адсорбции тетрамеров на вакансиях по сравнению с димерами.

Накопление хемосорбирующегося на сурьме мышьяка в количестве, необходимом для начала процесса замещения, занимает меньше времени на отклонённой поверхности (6 с против 24 с, см. рис. 5). Скорость этого процесса по сравнению с использованием потока

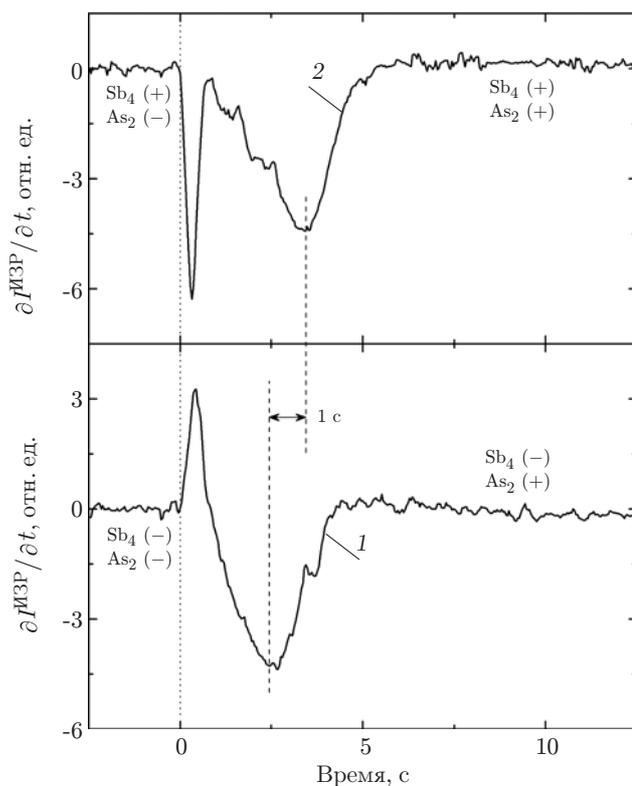


Рис. 4. Зависимости производных ИЗР от времени при тех же условиях, что и на рис. 3

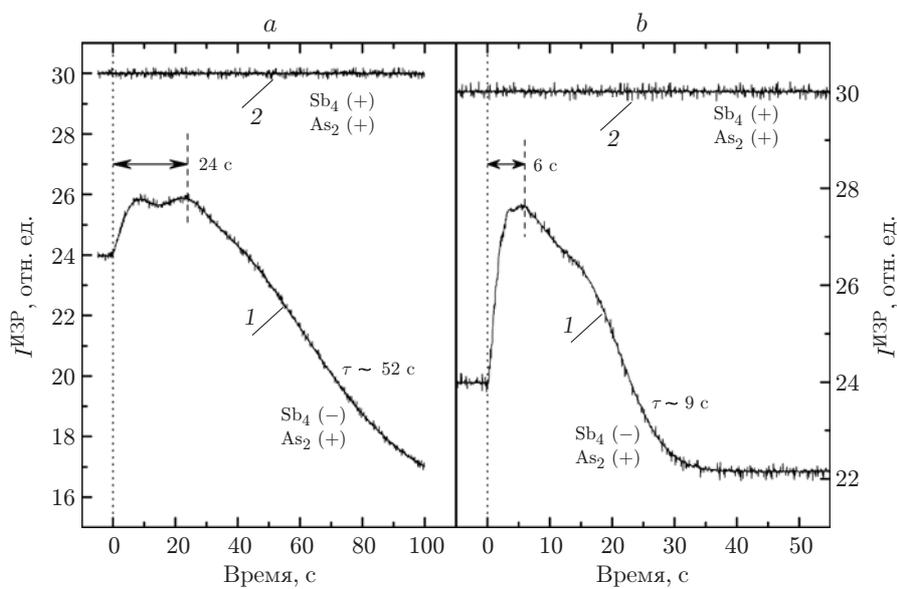


Рис. 5. Зависимости ИЗР от времени: при выдержке слабо отклонённой поверхности GaSb(001) (a) и отклонённой на 5° в направлении $[-110]$ (b) в потоке молекул As_4 (кривые 1) и в потоке молекул As_4 и Sb_4 (кривые 2)

молекул As_2 существенно ниже на обеих поверхностях. По мере роста концентрации хемосорбированного на атомах сурьмы мышьяка начинается процесс замещения на границах областей, занятых хемосорбированным на атомах галлия мышьяком. Как отмечалось выше, такие области формируются в результате взаимодействия потока молекул мышьяка с поверхностью, выдержанной без потока сурьмы. Процесс замещения происходит на вакансиях сурьмы, образующихся на краях террас вблизи границ островков. В отличие от случая использования потока молекул As_2 новые зародыши островков замещения в потоке молекул As_4 не образуются в силу малой активности тетрамеров. Из анализа результатов, представленных на рис. 5, следует, что процесс замещения протекает быстрее на отклонённой поверхности, чем на неотклонённой, при этом характерные времена процессов составляют 9 и 52 с соответственно. Такое различие обусловлено большей плотностью ступеней на сильно отклонённой поверхности.

Если поток молекул As_4 подать на поверхность, находящуюся в потоке Sb_4 , то каких-либо изменений ИЗР не наблюдается. Это связано с тем, что в потоке сурьмы островки вакансий практически не образуются, а активности молекул As_4 не хватает для формирования зародышей островков замещения.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать предположение о различных механизмах взаимодействия молекул As_2 и As_4 с поверхностью GaSb(001). Молекулы As_2 взаимодействуют с поверхностью GaSb(001) преимущественно по механизму прямого замещения, а молекулы As_4 — преимущественно по вакансионному механизму, при котором встраивание мышьяка возможно на вакантные места на поверхности террас и на краях ступеней.

При вакансионном механизме замещения скорость данного процесса определяется при прочих равных условиях концентрацией вакансий, которая при температуре проведения эксперимента невысока. Вследствие этого время, необходимое для достижения критической толщины слоя $GaSb_{1-x}As_x$ при выдержке поверхности GaSb(001) в потоке As_4 , существенно возрастает.

Представленные выше данные позволяют сделать вывод о том, что для выращивания методом МЛЭ короткопериодных СР GaSb/InSb с планарными и резкими гетеропереходами предпочтительно использование потока молекул As_4 , а не As_2 . В этом случае между

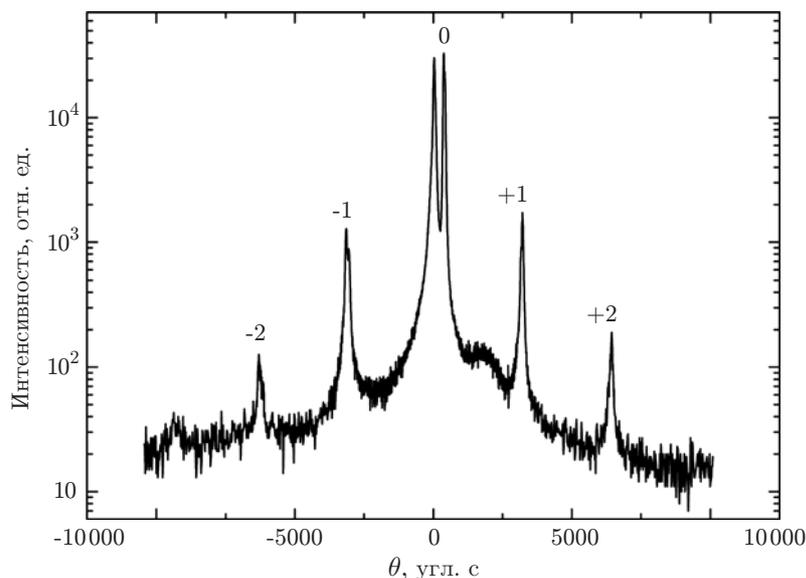


Рис. 6. Рентгеновская кривая качения сверхрешётки GaSb/InSb (3,05/2,73 нм) (средний измеренный период СР 6,02 мкм, средняя деформация слоёв $E_{zz} = 0,285\%$)

слоями GaSb и InAs гетерограница типа In — Sb образуется даже при длительных выдержках в целях выглаживания поверхности GaSb.

С учётом полученных результатов были выращены короткопериодные СР InAs/GaSb (3,05/2,73 нм) на подложках GaSb(001). Выращивание проводилось на установке МЛЭ «Катунь» (ИФП СО РАН, г. Новосибирск), оснащённой вентильным источником мышьяка и источниками тигельного типа с заслонкой для остальных элементов (Ga, In, Sb, Si, Be). Температура роста равна 420 °С, скорость роста слоёв InAs и GaSb составила 0,5 мкм/ч. Плотность потоков As₄ и Sb₄ $6 \cdot 10^{14}$ и $9 \cdot 10^{14}$ ат./см² · с соответственно.

Рентгеновская кривая качания, полученная от образца, содержащего 290 пар слоёв InAs/GaSb (3,05/2,73 нм), приведена на рис. 6. Её анализ (интенсивность и ширина пиков сателлитов) свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве выращенной СР.

Заключение. В данной работе методом дифракции быстрых электронов на отражение исследовано взаимодействие поверхности GaSb(001) с потоками молекул As₂, As₄ и Sb₄. Показано, что молекулы As₂ взаимодействуют преимущественно по механизму замещения, а молекулы As₄ — по вакансионному механизму. Найдено, что для воспроизводимого формирования гетерограниц типа In — Sb в сверхрешётках InAs/GaSb необходимо использовать поток молекул As₄, а не As₂. Проведённые исследования позволили оптимизировать технологию выращивания короткопериодных InAs/GaSb, перспективных для создания фотоприёмников ИК-диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S. et al.** Molecular beam epitaxy growth and characterization of type-II InAs/GaSb strained layer superlattices for long-wave infrared detection // *Journ. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. **28**, N 3. P. C3G13–C3G18.
2. **Rehm R., Walther M., Schmitz J. et al.** Status of mid-infrared superlattice technology in Germany // *Proc. SPIE.* 2009. **7222**. P. 72220T-1–72220T-13.
3. **Xie Q., Van Nostrand J. E., Brown J. L., Stutz C. E.** Arsenic for antimony exchange on GaSb, its impacts on surface morphology, and interface structure // *Journ. Appl. Phys.* 1999. **86**, N 1. P. 329–337.
4. **Losurdo M., Capezzuto P., Bruno G. et al.** Fundamental reactions controlling anion exchange during mixed anion heterojunction formation: Chemistry of As-for-Sb and Sb-for-As exchange reactions // *Journ. Appl. Phys.* 2006. **100**. 013531.
5. **Chow D. H., Miles R. H., Hunter A. T.** Effects of interface stoichiometry on the structural and electronic properties of Ga_{1-x}In_xSb/InAs superlattices // *Journ. Vac. Sci. Technol. B.* 1992. **10**, N 2. P. 888–891.
6. **Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P., Semyagin B. R.** Experimental determination of the incorporation factor of As₄ during molecular beam epitaxy of GaAs // *Journ. Cryst. Growth.* 1999. **201/202**. P. 170–173.
7. **Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P., Semyagin B. R.** Surface structure transitions on (001) GaAs during MBE // *Ibid.* P. 166–169.
8. **Bracker A. S., Yang M. J., Bennett B. R. et al.** Surface reconstruction phase diagrams for InAs, AlSb, and GaSb // *Journ. Cryst. Growth.* 2000. **220**. P. 384–392.
9. **Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Semyagin B. R.** Measurements of parameters of the low-temperature molecular-beam epitaxy of GaAs // *Semiconductors.* 2002. **36**, N 8. P. 837–840.

-
10. **Yang M. J., Moore W. J., Bennett B. R., Shanabrook B. V.** Growth and characterisation of InAs/InGaSb/InAs/AlSb infrared laser structures // Electron. Lett. 1998. **34**. P. 270–272.
 11. **Fuchs F., Bürkie L., Pletschen W. et al.** InAs/Ga_{1-x}In_xSb infrared superlattice diodes: Correlation between surface morphology and electrical performance // Proc. SPIE. 1999. **3794**. P. 41–46.
 12. **Васев А. В., Путято М. А., Семягин Б. Р., Преображенский В. В.** Исследование сверхструктурного перехода (2 × 4)–(3 × 1(6)) на поверхности GaAs(001) методом ДБЭО // Изв. вузов. Сер. Физика. 2008. **9**, № 3. С. 34–39.
 13. **Evans K. R., Stutz C. E., Taylor E. N., Ehret J. E.** Incorporation/desorption rate variation at heterointerfaces in III–V molecular-beam epitaxy // Journ. Vac. Sci. Technol. B. 1991. **9**, N 4. P. 2427–2432.

Поступила в редакцию 15 июля 2011 г.
