

doi:10.15199/48.2019.09.23

Technologia MBE struktur fotorezystorów LWIR na bazie SL II rodzaju

Streszczenie. W artykule przedstawiono wybrane aspekty dwuetapowej optymalizacji supersieci II rodzaju InAs/GaSb stosowanych w konstrukcji fotodetektorów długofalowego promieniowania podczerwonego. Pierwszy etap miał na celu opracowanie wzrostu struktur periodycznych potwierdzonych badaniami dyfrakcyjnymi, natomiast drugi redukcję defektów punktowych na ich powierzchni. Zbadano wpływ grubości obszarów międzyfazowych InSb na gęstość defektów oraz wpływ defektów na właściwości fotorezystorów. Uzyskano przyrządy o krawędzi absorpcji ok. 9,3 μm pracujące bez chłodzenia kriogenicznego (do 225 K).

Abstract. The article presents selected aspects of the two-stage optimization of type II InAs/GaSb superlattice for the use in photodetectors of the long-wavelength-infrared radiation. The first stage was to develop the growth of the periodic structures confirmed by x-ray diffraction studies, and the second one to reduce density of the point defects on the superlattice surface. The effect of the thickness of InSb interfaces on the defect density and the impact of defects on the photoconductor properties was shown. The photoconductors with absorption cut-off wavelength of about 9.3 μm and an current responsivity (R_i) detectable in a wide temperature range of up to 225 K were obtained (**MBE growth of LWIR photoconductor structures based on type II superlattices**).

Słowa kluczowe: epitaksja z wiązek molekularnych, fotorezystory, supersieci II rodzaju InAs/GaSb, długofalowa podczerwień.

Keywords: molecular beam epitaxy, photoconductors, type II InAs/GaSb superlattices, long-wavelength infrared.

Wstęp

Detektory fotonowe pracujące w zakresie podczerwieni znajdują zastosowanie w sektorze obronnym, przemyśle, ochronie środowiska, medycynie czy badaniach naukowych w dziedzinie spektroskopii. Współcześnie technologia detekcji w podczerwieni bazuje na związkach półprzewodnikowych II-VI (HgCdTe), wytwarzanych najczęściej metodą epitaksji z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych. Poszukiwania materiałów, które mogłyby zastąpić szkodliwe dla środowiska pierwiastki ciężkie wykazały, że rolę tellurków w szerokim zakresie podczerwieni od 3–20 μm mogą przejąć supersieci II rodzaju (ang. superlattice, SL) wykonane ze związków III-V i wytwarzane za pomocą epitaksji z wiązek molekularnych (ang. molecular beam epitaxy, MBE). Mogą to być zarówno związki binarne (InAs/GaSb) [1], jak i trójskładnikowe (InAs/InGaSb, InAs/InAsSb) [2, 3]. W przypadku SLs ze związków binarnych, efektywna przerwa energetyczna, a tym samym krawędź absorpcji promieniowania podczerwonego definiowana jest przez odpowiedni dobór grubości warstw składowych [4]. W zakresie średniofalowym promieniowania podczerwonego (ang. mid wavelength infrared, MWIR) zarówno supersieci asymetryczne InAs/GaSb o grubościach warstw 10 ML/19 ML (ang. monolayer, ML), jak i symetryczne o grubościach ok. 10 ML/10 ML pozwalają uzyskać długość fali odcięcia ok. 5,0 μm [5]. W zakresie długofalowym (ang. long wavelength infrared, LWIR) dla ok. 10,0 μm rozpatrywane są asymetryczne SLs o grubościach warstw np. 24 ML/4 ML [6] lub 14 ML/7 ML [7]. Użyteczność przyrządową SLs determinują ich właściwości materiałowe wynikające zarówno z natury fizycznej związków, jak i z doskonałości technologicznej procesu wzrostu. Przykładem mogą być SLs 24 ML/4 ML. Obecność poziomów defektowych w połowie przerwy energetycznej SL eliminuje ją jako materiał absorbera w detektorze IR. Predysponowane są SLs o grubości InAs z zakresu 16 ML ÷ 13 ML i grubości GaSb 10 ML ÷ 8 ML [8]. Różnice w wytwarzaniu SLs ze związków binarnych o różnych grubościach warstw wynikają z różnic w wielkościach naprężeń sieci krystalicznych tych struktur. To przekłada się na warunki wytwarzania SL. Teoretyczne przesłanki mówiące o zaletach stosowania SLs w fotodetektorach (stłumiona rekombinacja Auger, jednorodność na

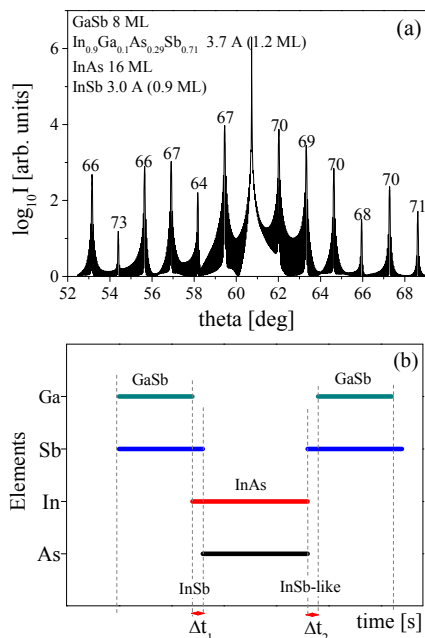
powierzchni) oraz postęp w technologii ich wytwarzania uzasadniają intensywność badań w tym kierunku prowadzonych obecnie w wielu laboratoriach na świecie [9, 10].

W pracy skupiono się nad wybranymi zagadnieniami wytwarzania asymetrycznych supersieci II rodzaju InAs/GaSb, mogących mieć zastosowanie w detekcji w zakresie LWIR. Struktury wykonano metodą MBE, a następnie przeprowadzono badania strukturalne i optyczne. Szczególną uwagę zwrócono na jakość krystaliczną materiału, w tym na morfologię i naprężenie sieci krystalicznej. Wybrane supersieci posłużyły do wykonania fotorezystorów. Uzyskane wyniki potwierdziły użyteczność przyrządową struktur SL.

Opis eksperymentu

Supersieci II rodzaju InAs/GaSb zostały wykonane w technologii MBE na niedomieszkowanych podłożach (100) GaSb. Reaktor wyposażony był w klasyczne komórki dla pierwiastków z grupy III i komórki krakingowe dla pierwiastków z grupy V. Temperatura wzrostu kontrolowana była za pomocą pirometru RAYTEC ($\lambda = 1640 \text{ nm}$, $\Delta T = 250 \div 1100^\circ\text{C}$), kalibrowanego z wykorzystaniem temperatury przejścia pomiędzy rekonstrukcją atomów na powierzchni GaSb (1 \times 3) i (2 \times 5). Emisyjność GaSb przyjęto równą 0.63 [11]. Osadzanie SLs zostało poprzedzone optymalizacją parametrów wzrostu warstw binarnych wchodzących ich w skład. W pierwszej kolejności określono szybkość wzrostu i stosunek strumienia antymonu do strumienia galu (V/III) gwarantujące wzrost dwuwymiarowy (2D) materiału GaSb. Dla $r_{\text{GaSb}} = 1,25 \text{ \AA/s}$, $V_{\text{III}}/\text{GaSb} = 4.6$ i $T_{\text{GaSb}} = 520^\circ\text{C}$ otrzymano wzrost step by step, widoczny w postaci równoległych tarasów o wysokości 1 ML na obrazach uzyskiwanych za pomocą mikroskopu sił atomowych. Wzrost 2D materiału GaSb zachodzi w szerokim zakresie temperatur do wartości ok. 400 $^\circ\text{C}$ (wartości optymalne dla wzrostu SLs z zakresu MWIR). Następnie te same parametry określono dla materiału InAs. Wymagało to optymalizacji wzrostu symetrycznych SLs 10 ML/10 ML. Celem były SLs o atomowo gładkiej powierzchni i periodyczności potwierdzonej za pomocą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej (ang. high resolution X-ray diffractometry, HRXRD). Wyekstrahowane parametry dla InAs to: $r_{\text{InAs}} = 0,75 \text{ \AA/s}$, $V_{\text{III}}/\text{InAs} = 11,0$ i $T_{\text{InAs}} = 410^\circ\text{C}$. Posłużyły one jako warunki wstępne w procesie optymalizacji struktur z zakresu LWIR.

Analiza cech periodyczności SL LWIR za pomocą oprogramowania X'Pert Epitaxy and Smoothfit będącego na wyposażeniu dyfraktometru PANalytical X'Pert Pro pozwoliła wytypować do badań strukturę SL o niesymetrycznych obszarach międzyfazowych (ang. interfaces, IFs). Dyfraktogram struktury został przedstawiony na rys. 1a. Pokazano na nim wartości szerokości połówek pików satelitarnych oraz grubości obszarów międzyfazowych InSb i InGaAsSb, dla których otrzymano strukturę zbilansowaną pod kątem naprężeń sieci krystalicznej ($\Delta a/a=0$ ppm). Wzrost SLs przebiegał według schematu przedstawionego na rys. 1b. Idąc w kierunku wzrostu, po zakończeniu osadzania bufora z GaSb, temperatura wzrostu została obniżona do wartości ok. 410°C i po jej ustabilizowaniu otwarto przesłonę komórki In, co zainicjowało wzrost InSb. Wzrost InAs nastąpił po jednoczesnym zamknięciu komórki antymonowej i otwarciu komórki arsenowej. Po zakończonym wzroście warstwy InAs, jednocześnie zamknięto komórki indową i arsenową i otwarto komórkę antymonową. Wykorzystując efekt segregacji In i migrację atomów Sb po powierzchni InAs utworzono czteroskładnikowy obszar międzyfazowy InGaAsSb. W strukturach testowych opisaną sekwencję powtórzono 30 razy, natomiast w strukturze fotorezystora 100 razy.



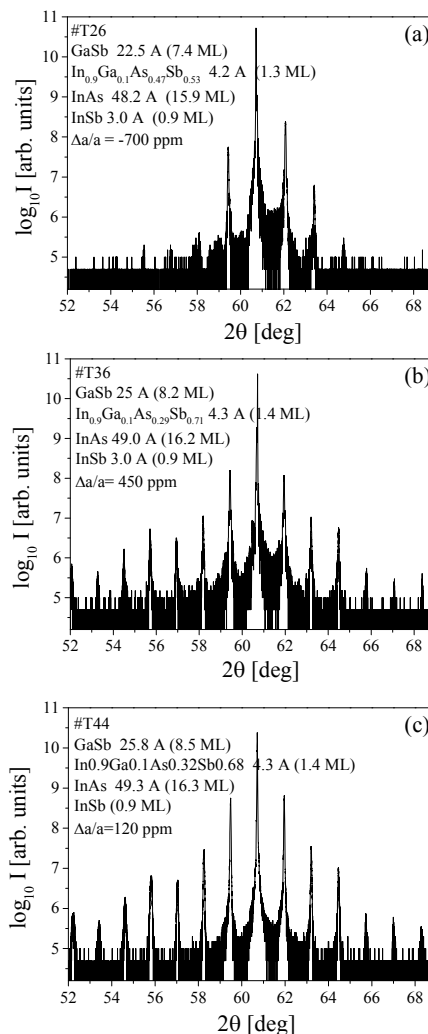
Rys.1. Dyfraktogram (symulacja) dla asymetrycznej supersieci InAs/GaSb 16ML/8ML (a), schemat osadzania SL (b)

Na wzór SLs z zakresu średniej podczerwieni [12], przeprowadzono próbę optymalizacji jednocześnie wszystkich parametrów wzrostu SL LWIR. Otrzymane wyniki wskazały na konieczność rozbicia procesu optymalizacji na etapy. Pierwszy etap miał na celu uzyskanie struktury o zadanej periodyczności, natomiast drugi redukcję gęstości defektów punktowych. W pierwszym etapie zmiennym parametrem był V/IIIInAs w zakresie od 8 do 11. W drugim z kolei parametry formowania czteroskładnikowego obszaru międzyfazowego: czas od 0 s do 3,0 s i strumień antymonu od $1,0 \times 10^{-6}$ Tr do $3,5 \times 10^{-6}$ Tr. Każdy z etapów kończył się wykonaniem struktur fotorezystorów. Wyniki charakteryzacji materiałów i przyrządów zostały zamieszczone w kolejnym rozdziale.

Wyniki etapu I eksperymentu – periodyczność SL

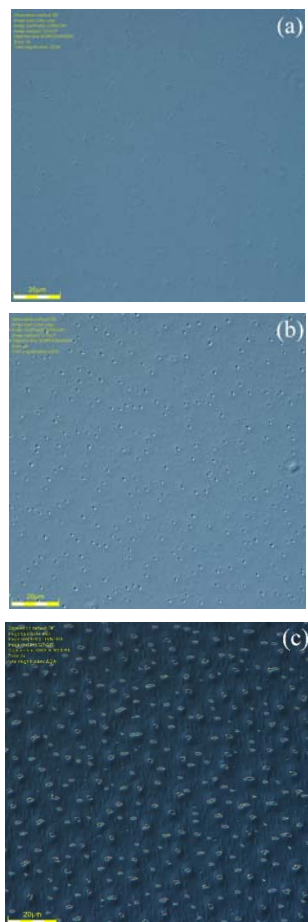
Zastosowanie warunków wzrostu optymalnych dla symetrycznych SL 10 ML/10 ML z zakresu MWIR pozwoliło

na rozpoczęcie badań nad asymetrycznymi SL na zakres LWIR. Na rys. 2a przedstawiono krzywą dyfrakcyjną dla SL asymetrycznej (#T26) wykonanej w takich warunkach. Mała liczba pików satelitarnych wskazuje na zaburzenie periodyczności struktury, natomiast szybki spadek ich natężenia wraz ze zwiększaniem odległości kątowej od pików zerowego świadczy o chropowatości obszarów międzyfazowych.



Rys.2. Dyfraktogramy dla SLs testowych #T26, #T36 (30 periodów) (a, b) i przyrządowej #T44 (200 periodów) (c) osadzonych w warunkach optymalnych dla SL z zakresu MWIR (a) i w warunkach zoptymalizowanych dla zakresu LWIR (b, c)

Wynikiem serii procesów wzrostu, w której przeanalizowano wpływ V/III dla warstwy InAs na jakość SLs, jest próbka #T36 osadzona przy V/IIIInAs = 9.0, dla której krzywa dyfrakcyjna została pokazana na rys. 2b. Charakteryzuje się wąskimi i licznymi pikami satelitarnymi aż do siódmego rzędu (SL-7) w badanym zakresie kątowym. Zarówno duże natężenie pików satelitarnych, jak i obecność pików interferencyjnych pomiędzy nimi świadczy o płaskorównoległości międzypowierzchni. Warunki te zostały zastosowane do wzrostu struktury fotorezystora #T44, dla której dyfraktogram przedstawiono na rys. 2c. Dynamika zaniku natężeń kolejnych pików satelitarnych zbliżona do obserwowanej dla próbki #T36 z 30 periodami (rys. 2b) oraz większa ich szerokość połowkowa świadczą o zaburzeniach sieci krystalicznej tej struktury. Na rys. 3 przedstawiono obrazy powierzchni analizowanych struktur wykonane pod mikroskopem optycznym z kontrastem Nomarskiego.



Rys.3. Obrazy powierzchni SLs #T26, #T36 z 30 periodami (a, b) i przyrządowej #T44 z 200 periodami (c) osadzonych w warunkach optymalnych dla SL z zakresu MWIR (a) i w warunkach zoptymalizowanych dla zakresu LWIR (b, c)

Na zdjęciach widoczne są liczne defekty punktowe, również na powierzchni próbki #T26 wykonanej w warunkach optymalnych dla symetrycznych SL 10 ML/10 ML (rys. 3a). Należy zaznaczyć, że tego typu defekty nie występują na powierzchni SLs MWIR. Oględziny pod większym powiększeniem wykazały, że charakter defektów widocznych na powyższych zdjęciach jest taki sam. Różnią się one rozmiarami, co prawdopodobnie spowodowane jest różnicą grubości próbek testowych i przyrządowej. Ilościowe charakterystyki powierzchni zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki ilościowej charakteryzacji SLs (HRXRD, mikroskop optyczny, profilometr stykowy) uzyskane na etapie optymalizacji periodyczności

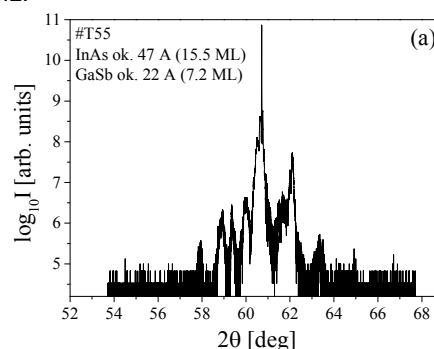
nr	N _{periods}	N _{satellites}	D _{defects} [cm ⁻²]	Rms [nm]
#T26	30	3×SL(-)/3×SL(+)	9,3×10 ⁵	0,82
#T36	30	7×SL(-)/6×SL(+)	3,1×10 ⁶	0,89
#T44	200	7×SL(-)/6×SL(+)	2,2×10 ⁶	5,44

Gęstość defektów na próbce fotorezystora #T44 jest porównywalna do gęstości na próbce testowej #T36. Można wnioskować, że gęstość defektów nie jest proporcjonalna do liczby periodów. Oznacza to, że redukcja gęstości defektów może nastąpić przez optymalizację warstw w jednym periodzie. Jest to wskazanie na konieczność modyfikacji IFs, ponieważ wzrost warstw składowych został już opracowany.

Wyniki etapu II eksperymentu – redukcja gęstości defektów

W celu weryfikacji powyższej tezy wykonano SL #T55 z czterokrotnie cieńszym obszarem międzyfazowym InSb.

Dyfraktogram i obraz powierzchni tej próbki pokazano na rys. 4. Pocienienie obszaru międzyfazowego InSb pozwoliło niemalże całkowicie wyeliminować defekty punktowe z powierzchni i uzyskać chropowatość na poziomie 1 ML (tab. 2), ale kosztem periodyczności struktury – na krzywej 2θ/ω nie widać pików satelitarnych (rys. 4a). Próby jednoczesnego pocienienia InSb i zwiększania grubości drugiego z IFs w celu utrzymania zbilansowanych naprężeń sieci krystalicznej ($\Delta a/a = 0$) nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Na tym etapie badań strukturę periodyczną (na 2θ/ω satelity wysokich rzędów, tab. 2) i bez defektów punktowych na powierzchni (rys. 4c) uzyskano dla obszarów międzyfazowych InSb i InGaAsSb o grubościach ok. 0,9 ML.



Rys.4. Dyfraktogram (a) i obraz powierzchni sl #55 z 30 periodami z zaniedbywalnie cienkimi IFs InSb (b) oraz obraz powierzchni struktury fotorezystora #195 bez defektów punktowych (c)

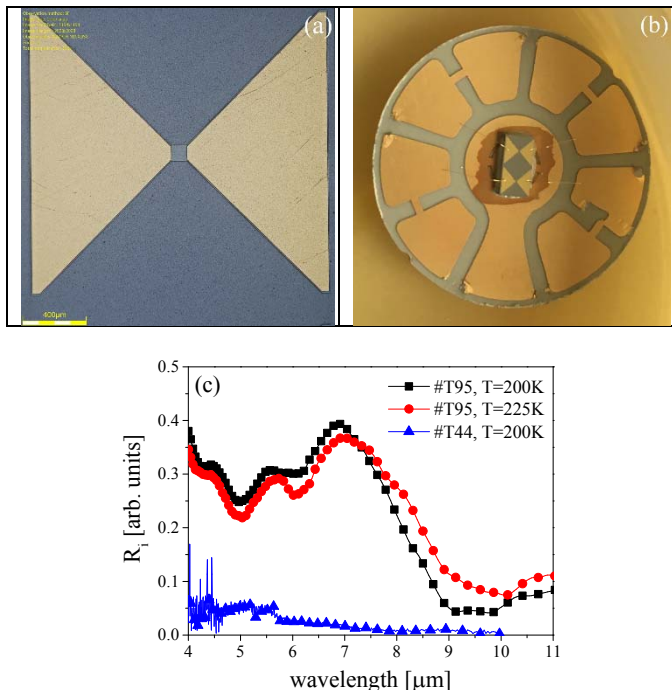
Zoptymalizowane warunki zastosowano do wzrostu struktury fotorezystora #T95 o 100 periodach. Charakteryzowała się ona naprężeniami ściskającymi i niedopasowaniem sieciowym do podłoża GaSb równym $\Delta a/a = -6111$ ppm (krzywa 2θ/ω pominięta w artykule, podobna do krzywej 2θ/ω na rys. 2b). Struktura miała rozwiniętą powierzchnię o chropowatości ok. 5 ML, co jest jednoznacznym wskazaniem do dalszej optymalizacji SL z zakresu LWIR.

Tabela 2. Wyniki ilościowej charakteryzacji SLs uzyskane na etapie optymalizacji jakości strukturalnej

nr	N _{periods}	N _{satellites}	D _{defects} [cm ⁻²]	Rms [nm]
#T55	30	brak	Brak	0,39
#T95	100	7×SL(-)/6×SL(+)	Brak	1,58

Wyniki charakteryzacji fotorezystorów

Ze struktur #T44 i #T95 wykonano fotorezystory planarne pokazane na rys. 5a. Powierzchnia fotorezystorów wynosiła $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$. Mesy uformowano metodą reaktywnego trawienia jonowego połączonego z trawieniem w plazmie (ang. reactive ion etching inductively coupled plasma, RIE-ICP) z zastosowaniem plazmy chlorowo-argonowej (BCl_3/Ar). Następnie struktury zostały zmontowane (montaż drutowy) do pozłoczonych podstawek (rys. 5b) i scharakteryzowane z wykorzystaniem spektrometru FTIR. Wyniki charakteryzacji optycznej przedstawiono na rys. 5c.



Rys.5. Przykładowy obraz fotorezystora uzyskany pod mikroskopem optycznym (a), fotorezystor po montażu drutowym (b), odpowiedź prądowa fotorezystorów #t44 i #t95 (c)

W przypadku fotorezystora wykonanego ze struktury #T44, na której powierzchni widoczne były defekty punktowe, odpowiedź prądowa jest zanedbywalnie mała (krzywa z trójkątnymi symbolami). Sygnał pochodzący od fotorezystora #T95 ze struktury z rozwiniętą powierzchnią ale bez defektów punktowych był wyraźny i mierzalny w temperaturach możliwych do uzyskania za pomocą chłodziarek termoelektrycznych. Krawędź absorpcji, w przybliżeniu równą $9,3\ \mu\text{m}$ w analizowanych temperaturach, można przesunąć w kierunku dłuższych fal poprzez pocienienie obszaru międzyfazowego InGaAsSb (GaAs -like) [13].

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonej dwuetapowej optymalizacji SL II rodzaju InAs/GaSb o krawędzi absorpcji z zakresu LWIR otrzymano warunki technologiczne procesu wzrostu, które zostały wykorzystane do osadzania struktur przyrządowych. Za pomocą suchego trawienia RIE-ICP wytworzono fotorezystory o konstrukcji planarnej. Zarejestrowano odpowiedź prądową od $2,0\ \mu\text{m}$ do ok. $9,3\ \mu\text{m}$ w temperaturach 200 K i 225 K.

Podziękowania

Powyższe badania były realizowane dzięki grantowi przyznanemu przez NCBR TECHMATSTRATEG1/347751/5/NCBR/2017. Autorzy dziękują dr. hab. Kazimierzowi Regińskiemu za życzliwą dyskusję i wsparcie techniczne.

Autorzy: dr hab. inż. Agata Jasik, Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: ajasik@ite.waw.pl; dr Iwona Sankowska, Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: isanko@ite.waw.pl; mgr inż. Krzysztof Czuba, Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: kczuba@ite.waw.pl; mgr inż. Dariusz Smoczyński, Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ-Institut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: dariusz.smoczyński@ite.waw.pl; Mateusz Kotowski, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, E-mail: mateuszkotowski@interia.pl

LITERATURA

- [1] Rodriguez J.B., Christol P., Cerutti L., Chevrier F., Joullie A., MBE growth and characterization of type-II InAs/GaSb superlattices for mid-infrared detection, *J. Cryst. Growth* 274 (2005), 6–13
- [2] Grein C.H., Young P. M., Flatt M. E., Ehrenreich H., Long wavelength $\text{InAs}/\text{InGaSb}$ infrared detectors: Optimization of carrier lifetimes, *J. Appl. Phys.* 78 (1995), 7143–7152
- [3] Steenbergen E.H., Connolly B.C., Metcalfe G.D., Shen H., Wraback M., Lubyshev D., Qiu Y., Fastenau J.M., Liu A.W.K., Elhamri S., Celtek O.O., Zhang Y.-H., Significantly improved minority carrier lifetime observed in a long-wavelength infrared III-V type-II superlattice comprised of $\text{InAs}/\text{InAsSb}$, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), 251110
- [4] Brown G.J., Szmulowicz F., Haugan H., Mahalingam K., Houston S., Design of $\text{InAs}/\text{Ga}(\text{In})\text{Sb}$ superlattices for infrared sensing, *Microelectronics Journal* 36 (2005), 256–259
- [5] Delmas M., Taalat R., Rodriguez J.B., Christol P., Giard E., Ribet-Mohamed I., Imbert J., Derelle S., Trinité V., Analysis of electrical and electro-optical characteristics of midwave infrared InAs/GaSb SL pin photodiodes, *Proc. of SPIE* 8993 (2014), 89930Z–1
- [6] Yu Z.-G., Krishnamurthy S., Formation energies of native point defects in strained-layer superlattices, *AIP Advances* 7 (2017), 065203
- [7] Lubyshev D., Fastenau J.M., Gu X., Liu A.W.K., Prineas J., Koeperick E.J., Olesberg J.T., Jackson E.M., Nolden J.A., Yi C., Aifer E.H., MBE growth of Sb-based type-II strained layer superlattice structures on multi-wafer production reactors, *Proc. of SPIE* 7660 (2010), 76601J–1
- [8] Bandara S., Baril N., Maloney P., Billman C., Nallon E., Shih T., Pellegrino J., Tidrow M., Heterojunction-based GaSb/InAs strained-layer superlattice long wavelength infrared detectors, *Infrared Phys. Techn.* 59 (2013), 18–21
- [9] Rehm R., Walther M., Schmitz J., Rutz F., Fleißner J., Scheibner R., Ziegler J., InAs/GaSb superlattices for advanced infrared focal plane arrays, *Infrared Phys. Techn.* 52 (2009), 344–347
- [10] Klipstein P. C., Avnon E., Azulai D., Benny Y., Fraenkel R., Glozman A., Hojman E., Klin O., Krasovitsky L., Langof L., Lukomsky I., Nitzani M., Shtrichman I., Rappaport N., Snapi N., Weiss E., Tuito A., Type II superlattice technology for LWIR detectors, *Proc. of SPIE* 9819 (2016), 98190T–1
- [11] Nouaoura M., Lassabatere L., Bertru N., Bonnet J., Ismail A., Problems relevant to the use of optical pyrometers for substrate temperature measurements and controls in molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Techn. B* 13 (1995), 83–87
- [12] Jasik A., Sankowska I., Regiński K., Machowska-Podsiadło E., Wawro A., Wzorek M., Kruszka R., Jakiela R., Kubacka-Traczyk J., Motyka M., Kaniewski J., MBE growth of type II InAs/GaSb superlattices on GaSb buffer, In: *Crystal growth: theory, mechanisms and morphology*, ISBN 978-1-61324-529-3, 2012, Nova Science Publisher, Inc.
- [13] Corbin E., Shaw M.J., Kitchin M.R., Hagon J.P., Jaros M., Systematic study of type II $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}/\text{InAs}$ superlattices for infra-red detection in the $10\text{--}12\ \mu\text{m}$ wavelength range, *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001), 263–272