

GaSb 衬底上外延 InAs_xSb_{1-x} 材料的 LP-MOCVD 研究*

李晓婷^{1,2} 王一丁³ 汪 韬¹ 殷景致³ 王警卫¹ 赛小锋¹ 高鸿楷¹ 张志勇⁴

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所光电子学室, 西安 710068)

(2 长安大学理学院, 西安 710061)

(3 吉林大学电子工程学院, 长春 130023)

(4 西北大学电子工程系, 西安 710069)

摘 要 采用自制的低压金属有机化学汽相淀积 LP-MOCVD 设备, 在(100)面 GaSb 单晶衬底上外延生长了 InAsSb 材料. 用 X 射线双晶衍射、光学显微镜和扫描电镜、电子探针能谱仪等对材料特性进行了表征, 分析研究了生长温度、V/Ⅲ比、过渡层等对外延层的影响. 并且获得了与 GaSb 衬底晶格失配度较低的表面光亮的晶体质量较好的 InAsSb 外延层.

关键词 LP-MOCVD; GaSb; InAsSb; 生长温度

中图分类号 O484.1 **文献标识码** A

0 引言

中红外波段是光学技术中非常重要的波段, 广泛地应用在红外搜索与跟踪、大规模凝视阵列传感器、空间技术、遥感及长距离低损耗光纤通讯等方面. HgCdTe 现在是一种制作中红外器件的最重要的半导体合金材料. 然而, 尽管 HgCdTe 在材料和器件的性能方面取得了一定的进展, 但是由于Ⅲ-V 族 InAsSb 三元合金材料的带隙覆盖范围是 3~12 μm, 而且 InAsSb 材料较 HgCdTe 材料有相对高的稳定性、更高的电子和空穴迁移率、带隙对组分相对较弱的依赖关系、易控制组分以及相对较低的成本等优点而成为取代 HgCdTe 材料的很有潜力的中红外材料^[1], 因而越来越受到人们的重视. 近几年国际上关于 InAsSb 的报导很多, 方法各异, 有 LPE^[2,3]、MBE^[4~8] 和 MOCVD^[9,10] 方法; 使用的衬底材料也各不相同, 分别有 InAs、InSb、GaAs、GaSb、Si 和 InP 等等. 但是关于使用 MOCVD 技术 GaSb 衬底上外延 InAsSb 材料的表征研究的报导很少^[10].

本文报导了采用自制的水平低压 MOCVD 设备, 在(100)面 GaSb 衬底上生长了 InAsSb 材料. 研究了材料的生长特性, 并用 X 射线衍射、光学显微镜和扫描电镜、电子探针能谱仪等对材料特性进行了分析研究.

1 实验

实验采用自制的水平低压 MOCVD 设备, 采用高频炉感应加热方式. 以经过钼扩散管提纯的 H₂ 气为载气(纯度达到 6 个 9), 流速 4 L/min, 用晶向为(100)面掺 Te, n 型的 GaSb 单晶作衬底. 反应室压力为 100 Torr, 衬底托盘转速为 80~100 rpm. Ⅲ族源为 TMGa 和 TMIIn, V 族源为 TMSb 和 AsH₃, TMGa 源、TMIIn 源和 TMSb 源的温度分别为 -17℃、15℃和 -10℃. 外延生长前 350℃开始通入 TMSb 汽源作为保护气体. InAsSb 外延层的生长温度为 520℃~630℃, V/Ⅲ比为 5~25. 生长完成后, 用 X 射线双晶衍射测量 InAsSb 合金外延层的晶格常数, 分析结晶质量, 用光学显微镜和扫描电镜观察测量外延层的表面形貌, 用电子探针能谱仪分析合金中的组分.

2 结果与分析

2.1 生长温度对外延层的影响

在 MOCVD 生长中, 对于 Sb 基化合物生长温度的优化是非常重要的, 温度是一个关键的参数, 对外延层的固相组分和表面形貌均有影响.

为了获得与 GaSb 衬底相匹配的材料 InAsSb, 必须控制 As、Sb 的固相组份, 通过维戈公式计算可得, 与 GaSb 衬底完全相匹配的 InAsSb 材料的固相组分应该为 InAs_{0.91}Sb_{0.09}. 在生长温度为 580℃、V/Ⅲ比为 10、无过渡层的条件下获得了与 GaSb 衬底晶格失配度为 0.4% 的表面光亮的固相组分为 InAs_{0.89}Sb_{0.11} 的外延层. 为了研究生长温度对 InAs_xSb_{1-x} 组份的影响, 在保持其它生长参数不变

* 国家 863 计划(NO:2002AA313080)和国家自然科学基金(NO:60378020)资助项目

Tel:029-88498712 Email:lxting626@sina.com

收稿日期:2004-07-16

的前提下,在 520℃、550℃、580℃、600℃、630℃时分别生长 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$,发现随着温度的提高, $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 的 As 组份逐渐上升.如图 1 是用电子探针能谱仪测试的外延层组份随温度的变化曲线,这说明生长温度对 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 组份有显著的影响.引起该现象的主要原因是由于 AsH_3 和 TMSb 源的热解率随温度变化所致, TMSb 在 500℃ 以上几乎完全分解,而 AsH_3 则不完全分解, AsH_3 的热解率将随温度的升高而增加^[11].但是,当温度大于 600℃ 时,As 组份随温度的升高逐渐下降,原因可能是在较高温度下, TMIIn 和 AsH_3 的寄生反应较强烈造成的^[11].

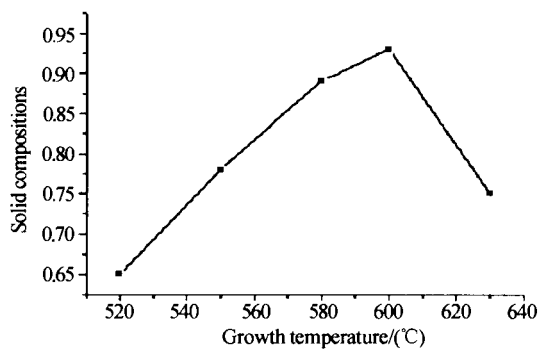


图 1 $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ 合金组合随生长温度的变化
Fig. 1 Solid composition x of $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ versus growth temperature

在实验中,发现生长 InAsSb 外延层时角锥极易出现,获得光亮镜面表面的 InAsSb 外延层的生长范围很窄,估计原因是由于 Sb 原子的化学键能较弱,而且元素 Sb 和 As 的蒸汽压差别较大的原因所致.其中温度对表面形貌的影响较大,如图 2 是在几种不同温度下生长的 InAsSb 表面形貌照片,表面形貌用光学显微镜和扫描电镜观察,可见,生长

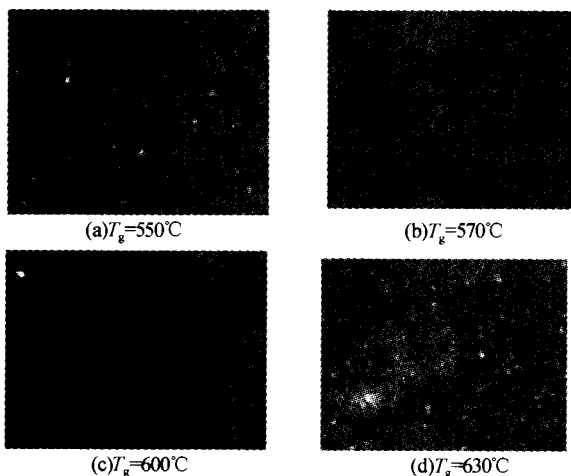


图 2 几种不同生长温度下 InAsSb 的表面形貌
Fig. 2 Surface morphologies of InAsSb in different temperature

温度在 570℃ 至 600℃ 之间表面形貌较好,低于 570℃ 和高于 600℃ 时,表面形貌粗糙,有明显的角锥.这是因为当生长温度过低时(如图 2(a)),表面扩散和晶核形成相对于源到达的速度要慢,这样容易导致粗糙表面或多晶生长.另外,在生长温度过高时(如图 2(d)),反应物或吸附原子的能量超过晶体的束缚能的能量,将会使得生长很不稳定,则热缺陷大量增加,也难以形成良好的单晶.只有在生长温度范围(570℃ 至 600℃)之内(如图 2(b),2(c)),表面扩散和反应相对于通过边界扩散来的反应物要快,在样品表面被吸附的反应物有足够的时间找到他们合适的位置而进行层层生长,可以获得良好的表面形貌.

2.2 过渡层对表面形貌的影响

在 $\text{InAsSb}/\text{GaSb}$ 的 MOCVD 生长中,影响表面形貌的因素较多,用光学显微镜和扫描电镜对表面形貌进行了观察,发现在有 GaSb 过渡层和无 GaSb 过渡层的情况下,所生长的表面形貌有所不同,无过渡层比有过渡层的表面形貌有明显改善,如图 3. 这种结果和 M. Nouaouraj^[12] 的研究相符合:当衬底温度高于 400℃~420℃ 时,Sb 原子的解吸附作用将会引起表面化学计量和结构特征的微小变化,温度大于 500℃ 时,Ga 滴形成,这时,如果反应室里有 As 原子存在的话,将会在衬底表层发生 As 原子和部分 Sb 原子的换位,而导致在表层 GaAsSb 微相的形成,从而使得晶格失配加大,影响了表面形貌.

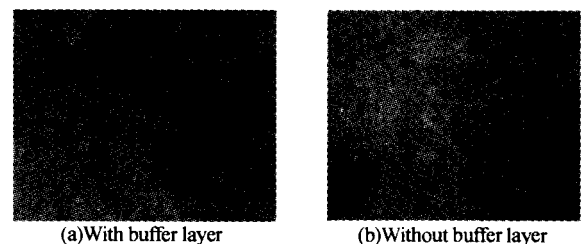


图 3 InAsSb 的表面形貌
Fig. 3 Surface morphologies of InAsSb

2.3 V/Ⅲ比对外延层的影响

对于含 Sb 半导体化合物的 MOCVD 生长,需要较低的 V/Ⅲ比,选定的合适的 V/Ⅲ比为 10~20. 因为过高的 V/Ⅲ比将引起过量的 Sb 停留在生长表面,而且 Sb 相对于其他 V 族源如 P、As 有更高的附着系数,在这样的生长条件下,Sb 溶滴可能被产生而导致表面形貌的缺陷.同时过低的 V/Ⅲ比将导致不稳定的生长和不好的晶体质量,同时 In 滴可能被产生,这是半导体器件结构所不能容忍的.

2.4 晶体质量的测试

图 4 为所生长的 $\text{InAsSb}/\text{GaSb}$ 样品的 X 光双晶衍射曲线,样品的厚度为 0.8~1.5 μm ,生长条件

为低压 100 托, 温度 580°C, V/Ⅲ比 10, 根据 GaSb 衬底和外延层衍射峰的相对位置可以确定图中所示样品的晶格失配度很低, 并且由 X 射线双晶衍射说明我们生长的外延层晶体质量较好。

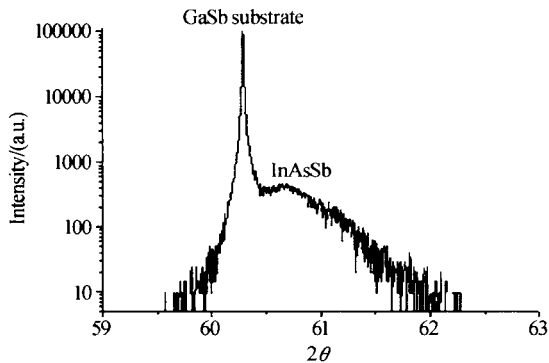


图 4 InAsSb/GaSb 样品的 X 射线双晶衍射曲线
Fig. 4 X-ray diffraction of InAsSb/GaSb sample

4 结论

采用自制的低压金属有机化学汽相淀积 LP-MOCVD 设备, 在 (100) 面 GaSb 单晶衬底上外延生长了 InAsSb 材料. 用 X 射线双晶衍射、光学显微镜和扫描电镜、电子探针能谱仪等对材料特性进行了表征, 分析研究了生长温度、V/Ⅲ比、过渡层等对外延层的影响。

在 MOCVD 生长中, 对于 Sb 基化合物生长温度的优化是非常重要的, 温度是一个关键的参数, 对外延层的固相组分和表面形貌均有影响. 同时得出 V/Ⅲ比和过渡层对表面形貌也均有影响。

研究结果表明 InAsSb 的生长范围很窄, 生长条件为生长温度在 570°C ~ 600°C 之间、V/Ⅲ比为 10~20 之间、无过渡层, 在此生长条件下获得了与 GaSb 衬底晶格失配度较低的表面光亮的 InAsSb 外延层, 而且由 X 射线双晶衍射测得结果表明晶体质量较好。

参考文献

- 1 Rogalski A. Infrared photon detector. *SPIE Optical Engineering Bellingham*, 1995, 102~106
- 2 Mao Y, Krier A. Uncooled 4.2 light emitting diodes based on InAs_{0.91}Sb_{0.09}/GaSb grown by LPE. *Optical Materials*, 1996(7): 55~61

- 3 Mrtz M, Wells J S, Hollberg L, *et al.* Extended-cavity grating-tuned operation of mid-infrared InAsSb diode lasers. *Appl Phys B*, 1998, **66**(3): 277~281
- 4 Chiu T H, Tsang W T, Ditzenberger J A. Growth of InAsSb alloy and InAsSb/GaSb superlattice lattice matched to (100) GaSb by molecular-beam epitaxy. *J Appl Phys July*, 1986, **60**(1): 205~207
- 5 Wilka A, Gentya F, Fraisse B, *et al.* MBE growth of InAs/InAsSb/AlAsSb structures for mid-infrared lasers. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **223**(12): 341~348
- 6 Rakovsk A, Berger V, Marcadet X, *et al.* Optical characterization and roomtemperature lifetime measurements of high quality MBE-grown InAsSb on GaSb. *Semicond Sci Technol*, 2000, **15**(10): 34~39
- 7 Eliest S, Kriert A, Cleverley S I R, *et al.* Photoluminescence of MBE-grown InAs_{1-x}Sb_x lattice matched to GaSb. *J Phys D Appl Phys*, 1993, **26**(11): 159~162
- 8 Lit Y B, Dosanjht S S, Ferguson I T, *et al.* Raman scattering in InAs_{1-x}Sb_x alloys grown on GaAs by molecular beam epitaxy. *Semicond Sci Technol*, 1992, **7**(12): 567~570
- 9 Juang Fuh-Shyang, Su Yankuin, Yu Hsin Her, *et al.* Characterization of the InAsSb/GaSb superlattices by Fourier transform infrared spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **78**(3): 620~624
- 10 Giani, Podlecki J, Pascal-Delannoy F, Bougnot G, *et al.* Elaboration and characterization of InAsSb grown on GaSb and GaAs substrates. *Journal of Crystal Growth*, 1995, **148**(10): 25~30
- 11 Ning Yongqiang, Zhou Tianyuan, Zhang Baolin, *et al.* Growth and characterization of InAs-rich GaInAsSb alloys on GaSb substrates by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **191**(1): 39~43
- 12 Nouaoura M, Da Silva F W O, Bertru N. Modification of GaSb(100) surfaces induced by annealing under vacuum and under Sb₄ and As₄ flux. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **172**(8): 37~43

The Study of $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ on GaSb Substrate Grown by LP-MOCVD

Li Xiaoting^{1,2}, Wang Yiding³, Wang Tao¹, Yin Jingzhi³, Wang Jinwei¹,
Sai Xiaofeng¹, Gao Hongkai¹, Zhang Zhiyong⁴

¹ Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanism, the Chinese Academy of Science, Xi'an 710068

² School of Science, Chang'an University, Xi'an 710061

³ Department of electronics engineering, Jilin University, Changchun 130023

⁴ Department of electronics Courses, Northwest University, Xi'an 710069

Received date: 2004-07-16

Abstract InAsSb epitaxy had been obtained on (100) GaSb substrate by a home-made low pressure MOCVD system. The characteristic of InAsSb epitaxy was investigated by means of x-ray diffraction technique, optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), and electron microprobe analysis (SEM). And the dependence of surface morphology and solid composition of epitaxy on growth temperature, V/III ratio and buffer layer is studied. High quality mirror-like surfaces with a minimum lattice mismatch was obtained.

Keywords LP-MOCVD; GaSb; InAsSb; Growth temperature



Li Xiaoting was born in Shaanxi Province in 1972. She got her B. S. degree from the Northwest University in 1997, and got her M. S. degree from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences in 2003. At present, she is studying for her Ph. D. degree at Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences and concentrating on material growth and photoelectric devices.