ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592.2

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ ЯМ InGaAs/AIGaAs МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

*Т.А. Багаев, аспирант, **М.А. Ладугин, нач. лаборатории,

**А.А. Падалица, нач. отдела, *' **А.А. Мармалюк, зам. директора по науке

*кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия **ООО «Сигм Плюс», Москва, 117342 Россия e-mail: bagaevtimur@mail.ru

редставлены результаты по определению границы устойчивости гетероструктур с квантовыми ямами InGaAs/AIGaAs в процессе MOC-гидридной эпитаксии. Экспериментально доказано наличие критического значения эффективного напряжения, после превышения которого начинается активное дефектообразование. Установлено, что компенсация упругих напряжений в сильнонапряженных квантовых ямах InGaAs приводит к увеличению интенсивности их фотолюминесценции. Показано, что исключение влияния обменного взаимодействия As/P на гетерограницах квантовых ям позволяет существенно поднять интенсивность излучения.

Ключевые слова: квантовая яма, InGaAs, компенсирующий слой GaAsP, дислокации несоответствия, упругие напряжения, МОС-гидридная эпитаксия.

Введение

(КЯ) Напряженные квантовые ямы InGaAs/AlGaAs играют важную роль в создании целого ряда приборов: лазерных диодов спектрального диапазона 0.9 - 1.1 мкм, псевдоморфных транзисторов с высокой подвижностью электронов, фотоприемников на основе структур с квантовыми ямами спектрального диапазона 3 – 5 мкм и др. Одним из достоинств и одновременно значительной проблемой является возникновение упругих напряжений в КЯ InGaAs/AlGaAs, вызванных различием периодов кристаллической решетки твердых растворов In_xGa_{1-x}As и Al_xGa_{1-x}As. Особый практический интерес представляют такие КЯ, в которых величины данных напряжений находятся на границе области устойчивости по отношению к образованию дислокаций несоответствия, поскольку в этом случае происходит увеличение продолжительности работы и выходной мощности приборов. Небольшие изменения состава и толщины КЯ во время эпитаксиального роста, увеличение внутренних напряжений в случае использования нескольких КЯ могут приводить к превышению критических значений и релаксации напряжений с образованием дислокаций несоответствия. Они являются причиной деградации выходных параметров приборов. Граница устойчивости КЯ зависит не только от уровня накопленных упругих напряжений, задаваемых толщиной и составом КЯ, но и от условий проведения процесса эпитаксии, в первую очередь, температуры и скорости роста, определяющих кинетические ограничения возможности релаксации избыточных напряжений. Указанное обстоятельство приводит к необходимости уточнения границ устойчивости КЯ в зависимости от конкретного метода получения и условий проведения процесса.

Возможным путем повышения технологической устойчивости процесса получения гетероструктур (ГС) с КЯ является использование дополнительных эпитаксиальных слоев (ЭС), компенсирующих напряжения, введенные квантоворазмерной активной областью InGaAs. С этой целью зачастую используются слои с напряжением противоположного знака (растяжения), компенсирующие напряжения сжатия в КЯ InGaAs [1]. При этом компенсирующие слои не должны ухудшать качество гетерограниц и способствовать образованию промежуточных слоев с неконтролируемым составом. Ведущую роль в получении КЯ с заданными свойствами играют условия процесса эпитаксии и способы компенсации возникающих напряжений.

Цель данной работы – определить границы устойчивости КЯ и выявить влияние компенсирующих слоев GaAsP с деформацией растяжения на процесс получения напряженно-сжатых КЯ InGaAs/AlGaAs методом МОС-гидридной эпитаксии.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили квантоворазмерные гетероструктуры InGaAs/AlGaAs, выращенные методом MOC-гидридной эпитаксии на установке горизонтального типа. Рост происходил при пониженном давлении (60 - 70 торр) и температуре 720–770°С на подложках GaAs ориентации (100). Исходными соединениями служили триметилалюминий (TMA), осч 18–4 ЕТО.335647 ТУ, триэтилгаллий (ТЕГ), осч 17–4 ТУ 40–57–90, триметилиндий (ТМИ), ЕТО.335.648.ТУ; 100%-ные арсин, осч ТУ 6–02–7–178–84, и фосфин, осч ТУ ГК215–Э914; газ – носитель – водород (ГОСТ 3022–88).

Определение границы устойчивости относительно генерации дислокаций несоответствия

Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 4

проводили путем создания и исследования ГС с KЯ InGaAs/AlGaAs с широкой вариацией толшин KЯ d=50-150 Å и составов x(InAs) = 0.2-0.5.

С целью исследования влияния компенсирующих слоев формировали 4 типа квантоворазменых ГС с различной геометрией (рис. 1):

1) с барьерами GaAs;

2) с барьерами AlGaAs;

3) с барьерами GaAsP;

4) с барьерами AlGaAs и компенсирующим слоем GaAsP.

Структурное совершенство КЯ оценивали путем измерения спектров фотолюминесценции при комнатной температуре на установке RPM SIGMA. Для накачки использовали лазер с длиной волны 532 нм.



Рис. 1. Схематическая диаграмма зоны проводимости: 1) тип А; 2) тип Б; 3) тип В; 4) тип Г.

Определение кристаллического совершенства всей структуры и состава компенсирующих слоев проводилось методом рентгеновской дифракции на установке Vector.

Результаты и их обсуждение

<u>КЯ InGaAs/AlGaAs без компенсации напря-</u> <u>жений.</u> Получение ГС с напряженными КЯ InGaAs/AlGaAs (x(InAs)≥0.3) высокого качества требует тщательного контроля состава и ширины КЯ. Выбор указанных параметров следует осуществлять в подкритической области по отношению к процессу генерации дислокаций несоответствия. В качестве первого приближения, как правило, используют известное выражение для определения критической толщины КЯ [2].

$$h_{cr} = \frac{b(1 - v\cos^2 \alpha)}{\kappa \cdot 2\pi\varepsilon (1 + v)\cos\lambda} \left(\ln\frac{\beta h_{cr}}{b} + 1 \right),\tag{1}$$

где b – величина вектора Бюргерса дислокации; α – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации; λ – угол между вектором Бюргерса и лежащим в плоскости границы раздела перпендикуляром к пересечению плоскости скольжения дислокации и поверхности подложки (λ =60°); β – параметр ядра дислокации; v – коэффициент Пуассона материала КЯ; ε – двумерная упругая деформация в ЭС, возникающая из-за разницы периодов кристаллической решетки ЭС и подложки. Коэффициент κ принимает значение 4 для ЭС; 2 – для КЯ и 1 – для сверхрешетки.

Указанная зависимость предполагает генерацию пары дислокаций несоответствия на нижней и верхней границах КЯ. Результаты расчета для КЯ InGaAs/AlGaAs по формуле (1) представлены на рис. 2 (сплошная кривая). Экспериментально показано, что рассчитанные значения критической толщины образования дислокаций представляют собой нижнюю границу устойчивости. Как правило, реальные величины критической толщины для КЯ InGaAs/AlGaAs превышают расчетные оценки, причем величина превышения зависит от конкретных условий процесса осаждения. Существуют кинетические ограничения на процесс генерации дислокаций несоответствия. Например, в [3] показано, что развитию дефектов препятствуют «тормозящие» силы. Длительный отжиг при высокой температуре позволяет преодолеть «тормозящие» силы, что приводит к резкому повышению плотности дислокаций для напряженных ГС в метастабильной области.



Рис. 2. Экспериментальные данные по интенсивности фотолюминесценции ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs в координатах: эквивалентное напряжение – толщина активной области (□ – высокая интенсивность; ■ – низкая интенсивность). Сплошная кривая – граница термодинамической устойчивости ГС к генерации дислокаций несоответствия в соответствии с [2]; пунктир – граница между «разрешенной» и «запрещенной» метастабильными областями.

Определение границ устойчивости ГС с КЯ осуществляли с использованием модели, основанной на рассмотрении баланса действующих на прорастающую дислокацию сил [4]. Важная особенность этой модели состоит в возможности исследования многослойных ГС с напряженными слоями произвольной геометрии и состава. Рассматривали вариант релаксации напряженной ГС с КЯ парными дислокациями несоответствия на нижней и верхней границе напряженной активной области. Эффективное напряжение, являющееся движущей силой распространения дислокаций несоответствия в напряженных слоях, определяли по выражению

$$\sigma_{exc}^{DC} = \left| 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{z-h}^{z} \varepsilon(z') \frac{dz'}{h} \right| - \frac{\mu}{\pi} \left(\frac{1-\nu\cos^{2}\beta}{1-\nu} \right) \frac{\ln(4h/b)}{h/b},$$
(2)

где μ – модуль сдвига для напряженного слоя; h – суммарная толщина напряженной активной области, z – общая толщина ГС с учетом прикрывающего слоя; b – величина вектора Бюргерса дислокации; $\beta = 60^{\circ}$ – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации; v – коэффициент Пуассона КЯ; ε – двумерная упругая деформация в ЭС. Для ЭС InGaAs, выращенного на подложке GaAs, $\varepsilon = (a_{InGaAs} - a_{GaAs})/a_{GaAs}$.

В случае ГС с множественными КЯ толщину активной области принимали равной сумме толщин КЯ и барьеров между ними, а эквивалентное напряжение в активной области определяли по выражению:

$$\varepsilon_{equ} = \int_{z-h}^{z} \varepsilon(z') \frac{dz'}{h}$$
(3)

Значение σ^{DC}_{exc} является критерием оценки устойчивости ГС по отношению к генерации дислокаций несоответствия. При значениях эффективного напряжения меньше нуля ГС термодинамически устойчива к релаксации напряжения; при значении σ^{DC}_{exc} больше нуля ГС переходит в термодинамически метастабильную область, в пределах которой должна наблюдаться генерация дислокаций несоответствия в равновесных условиях. Однако за счет кинетических ограничений генерации дислокаций не наблюдается до определенного порогового значения эффективного напряжения («разрешенная» метастабильная область). В случае превышения порога плотность дислокаций резко возрастает, и такие ГС, как правило, не пригодны для приборных применений. Величина порогового эффективного напряжения зависит от условий процесса роста напряженной ГС и устанавливается экспериментально.

Применительно к выбранному методу получения ГС InGaAs/AlGaAs с КЯ экспериментально установлено наличие критического значения эффективного напряжения, при превышении которого начинается активное дефектообразование (рис. 2). В условиях используемых режимов МОС-гидридной эпитаксии значение эффективного напряжения, отделяющее «разрешенную» метастабильную область от «запрещенной», составляет $0.014 \mu_{GaAs}$ (где μ_{GaAs} – модуль сдвига GaAs).

Таким образом, при проектировании приборных ГС на основе квантоворазмерных напряженных слоев InGaAs необходимо выбирать ГС, находящиеся в «разрешенной» метастабильной области с учетом условий роста, так как наилучшие характеристики у гетероструктур с напряженными КЯ InGaAs/AlGaAs лежат именно в этом диапазоне.

КЯ InGaAs/AlGaAs с компенсацией напряжений. Воспроизводимое получение сильнонапряженных КЯ InGaAs, находящихся в разрешенной метастабильной области, осложнено необходимостью прецизионного контроля процесса роста. Одним из путей решения данной задачи является снижение упругих напряжений в ГС путем использования компенсирующих слоев. При этом важно учитывать также критическую толщину компенсирующего слоя, чтобы вырастить КЯ без релаксации напряжений, т.к. слои AlGaAs и GaAsP не согласованы по параметру решетки. Дополнительным ограничением может служить снижение качества гетерограниц КЯ за счет обменных процессов As/P [5]. Состав твердого раствора GaAsP необходимо выбрать таким, чтобы он компенсировал напряжения, возникающие в квантовой яме InGaAs. Исходя из вышеперечисленных условий, толщина слоя GaAsP была выбрана равной d=150 Å, содержание фосфора 22%.

Изучены четыре типа ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs (рис. 1). Установлено, что интенсивность фотолюминесценции ГС InGaAs/AlGaAs с компенсирующими слоями GaAsP в структуре типа В по сравнению со структурами типов А и Б увеличилась на 30% (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции для различных типов гетероструктур: 1) тип А; 2) тип Б; 3) тип В; 4) тип Г.

Две КЯ InGaAs, помещенные в поле упругих напряжений компенсирующего слоя, с целью исключения их прямого контакта с GaAsP (структура типа Г), продемонстрировали увеличение сигнала в 1.5 раза по отношению к образцу типа В и практически в два раза – по отношению к образцам типа А и Б. Это, на наш взгляд, связано с влиянием качества гетерогра-

Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 4

ниц GaAsP/InGaAs по сравнению с гетерограницей AlGaAs/InGaAs при росте соответствующих эпитаксиальных структур. Обменные процессы As/P приводят к формированию переходных слоев неконтролируемого состава в структурах типа В, что снижает люминесцентные характеристики КЯ [5]. По этой причине в данной работе проведен эксперимент по разделению источника компенсирующих напряжений и КЯ InGaAs.

Кроме того, установлено изменение интенсивности фотолюминесценции в зависимости от положения слоя GaAsP в образце типа Г (таблица).

Видно, что чем ближе компенсирующий слой к КЯ, тем сильнее его положительное влияние на излучательные характеристики ГС InGaAs/AlGaAs. При этом исключается возможность образования переходных слоев InGaAsP на границе GaAsP и InGaAs, которые ответственны за ухудшение качества КЯ.

Зависимость интенсивности фотолюминесценции гетероструктур типа Г от толщины слоя AlGaAs между компенсирующим слоем GaAsP и KЯ InGaAs

Расстояние от КЯ, нм	Интенсивность, отн. ед.
0	1.26
30	1.57
60	1.24
100	1.09

Таким образом, установлено, что компенсация упругих напряжений позволяет существенно повысить излучательные характеристики КЯ InGaAs с составами, находящимися в метастабильной области относительно генерации дислокаций несоответствия. Помещение КЯ в зону упругих напряжений компенсирующего слоя GaAsP обеспечивает дополнительное увеличение интенсивности фотолюминесценции, исключая образование промежуточных слоев неконтролируемого состава на границе барьер – квантовая яма. Предложенный подход позволяет более, чем в два раза увеличить интенсивность фотолюминесценции, что открывает перспективы его использования в технологии создания приборных ГС.

Заключение

Определены границы устойчивости ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs в использованных режимах MOC-гидридной эпитаксии. Показано, что компенсация упругих напряжений в сильнонапряженных КЯ InGaAs приводит к увеличению их излучательных характеристик. Снижение остаточных напряжений в КЯ способствует возрастанию интенсивности сигнала фотолюминесценции. Исключение влияния обменного взаимодействия As/P на гетерограницах КЯ позволяет поднять интенсивность излучения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дураев В.П., Мармалюк А.А., Падалица А.А., Петровский А.В., Рябоштан Ю.А., Сумароков М.А., Сухарев А.В. Влияние барьерных слоев GaAsP на параметры лазерных InGaAs/AlGaAsдиодов спектрального диапазона 1050–1100 нм // Квантовая электроника. 2005. Т. 35 С. 909–911.

2. Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. P. 118–125.

3. Dodson B.W., Tsao J.Y. Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 17. P. 1325–1327.

4. Tsao J.Y., Dodson B.W. Excess stress and the stability of strained heterostructures // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 10. P. 848–850.

5. Brown D. Anion exchange at the interfaces of mixed anion III-V heterostructures grown by molecular beam epitaxy: diss... Ph.D. in Electrical and Computer Engineering. Georgia Institute of Technology, 2003. 131 p.

THE EFFECT OF ELASTIC STRESS ON THE PROCESS OF OBTAINING InGaAs/AlGaAs QUANTUM WELL BY MOCVD *T.A. Bagaev[@], **M.A. Ladugin, **A.A. Padalitsa, *' **A.A. Marmalyuk

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**Sigm Plus, Moscow, 117342 Russia

[@] Corresponding author e-mail: bagaevtimur@mail.ru

Strained InGaAs/AlGaAs quantum wells based on GaAs substrates are successfully used in wide optoelectronic applications. In this paper the advantages of these strained wells and their manufacturing difficulties in MOCVD have been described. In order to estimate the quality of InGaAs/AlGaAs quantum wells with and without GaAsP compensation layer the photoluminescence method at room temperature was used. It is shown that optimal thickness and content of InGaAs layers lies in the small metastable region, which was accurately calculated. The effective critical stress, which leads to misfit dislocations formation, was found and equals to 0.014mGaAs (where mGaAs is rigidity modulus in GaAs). The GaAsP compensation layers close to highly strained quantum wells for better reproducibility of the growth method were proposed. Finally, the best position of the GaAsP layer for higher photoluminescence signal has been chosen and discussed.

Key words: quantum well, InGaAs, compensation layer GaAsP, misfit dislocation, elastic stresses, MOCVD.