

06

Оптическая диагностика гетероструктур на основе InGaAsP/InP(001)

© А.Б. Гордеева, А.С. Власов, Г.С. Гагис, А.Е. Маричев, Б.В. Пушный, Н.М. Шмидт, М.П. Щеглов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anastasiya.gordeeva@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 27 июля 2023 г.

Принято к публикации 25 апреля 2024 г.

Методом спектроскопии анизотропного отражения изучены пленки твердого раствора $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$. Пленки толщиной 50–1000 нм выращены на подложках InP(001) с использованием буферного слоя разной толщины. Обнаружено, что в процессе хранения образцы с буферным слоем толщиной 1 μm могут деградировать. Деградация происходит, вероятно, в области буферного слоя и сопровождается релаксацией внутреннего напряжения в структуре. Интенсивность фотолюминесценции образца при этом снижается, рельеф поверхности пленки твердого раствора сохраняется.

Ключевые слова: спектроскопия анизотропного отражения, твердые растворы полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, МОС-гидридная эпитаксия, внутренние напряжения.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.15.58441.19859

В последнее время активно развивается идея передачи энергии оптическим путем. При передаче энергии через атмосферу оптимальным видится использование излучения ближнего и среднего ИК-диапазона, попадающее в локальные минимумы поглощения. Подходящим источником излучения может быть YAG:Nd-лазер с рабочей длиной волны 1064 нм (энергия фотона 1.17 eV), широко используемый в настоящее время в различных областях. Оптимальным материалом для фотоэлектрического преобразователя излучения этого лазера представляются твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. Данные материалы позволяют подобрать подходящее значение ширины запрещенной зоны E_g и период кристаллической решетки для выращивания на имеющихся подложках InP. Важно отметить, что активная область фотоэлектрического преобразователя для мощного (до 10 kW) лазерного излучения должна иметь большую толщину (до 3.5 μm) и высокую степень кристаллического совершенства. При этом необходимо учесть, что в системе твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ имеется область несмешиваемости, размеры которой зависят от температуры. Согласно нашим расчетам, приведенным в [1], для выращивания при температуре 600°C наиболее подходящими являются составы с $x \approx 0.8$, $y \approx 0.5$. Они имеют подходящее значение $E_g = 1.05$ eV и удовлетворяют условию изопериодичности с InP. Выбранные составы попадают на границу области спинодального распада, что может вызвать трудности при получении однородных и кристаллически совершенных слоев. Также кристаллическое совершенство твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ зависит от наличия несоответствия периодов решетки (НПР) подложки и эпитаксиальной пленки. НПР вызывает внутренние напряжения, которые могут сниматься за счет перестройки кристаллической структуры, называемой релаксацией [2]. Возможный тип релаксации в пленках твердых рас-

творов во многом определяется предварительной подготовкой поверхности: выбором типа подложки, параметрами буферного слоя и условиями эпитаксиального роста [3–5].

В настоящей работе исследовались пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($x \approx 0.8$, $y \approx 0.5$), выращенные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС-гидридной эпитаксии) на подложках $n\text{-InP}(001):\text{Sn}$ с разориентацией 4° в направлении (111). Рост производился на установке AIXTRON AIX-200 при температуре 600°C и давлении 100 mbar. Исследовались две серии образцов. Первая серия (I297–I300) была выращена на буферном слое InP толщиной $\cong 1000$ нм, условия роста этой серии подробно описаны в работе [1]. Толщина пленок была следующей: I297 — 50 нм, I298 — 200 нм, I299 — 500 нм, I300 — 1000 нм. Вторая серия (I256, I257) представляла собой пленки толщиной 1000 нм на буферном слое $\cong 100$ нм. Поток прекурсоров компонентов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ образца I257 были идентичны таковым при выращивании образцов первой серии. При росте пленки I256 поток триметилиндия был на 3% ниже, чем при росте I257. Диагностика образцов проводилась с использованием рентгеновской дифрактометрии (РД), атомно-силовой микроскопии (АСМ), фотолюминесценции (ФЛ) и спектроскопии анизотропного отражения (АО).

Спектроскопия АО [6] является неразрушающей оптической модуляционной методикой, позволяющей выделять слабые анизотропные сигналы из подавляющей изотропной части оптического отклика кубических полупроводников. Для поверхности (001) сигнал АО представляет собой нормированную разность коэффициентов отражения нормально падающего света $\Delta R/R = (R_{[110]} - R_{[\bar{1}\bar{1}0]})/R$. Методика активно используется в том числе для определения структуры поверхности, оценки изгиба зон на ин-

терфейсах, контроля одноосных напряжений и рельефа поверхности [6,7]. В настоящей работе регистрация спектров АО проводилась при комнатной температуре на воздухе в диапазоне энергий 1.5–5.8 eV.

На рис. 1, *a* приведены спектры АО образцов I297–I300, полученные сразу после роста. Отметим, что в области энергий оптических переходов E_1 и $(E_1 + \Delta_1)$, рассчитанных для состава $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ с использованием формулы из работы [8], наблюдаются спектральные особенности небольшой амплитуды. Далее, вблизи энергий E_1 , $(E_1 + \Delta_1)$ подложки InP в спектре образца I297 присутствует линия, имеющая заметно большую амплитуду, чем в спектре объемного InP(001). Принимая во внимание то, что и в буферном слое, и в пленке отсутствуют легирующие примеси, большую амплитуду линий можно объяснить только наличием одноосного напряжения в области пленки и подложки [5,6]. В спектрах АО вблизи 1.6 eV наблюдается особенность, природа которой неясна. Мы полагаем, что при отсутствии в пленке фаз иных составов она может быть объяснена исключительно наличием напряжения в области подложки ($(E_0 + \Delta_0)$ в InP, 1.46 eV)). Таким образом, наблюдаемая оптическая анизотропия связана в основном с напряжением на интерфейсе между пленкой и буферным слоем, вызванным небольшим НПП. По данным РД для образца I300 НПП составило $+2.9 \cdot 10^{-3}$.

Кроме линий оптических переходов в спектрах АО присутствует широкий бесструктурный сигнал, который связан с анизотропным рельефом поверхности [6,7]. АСМ-исследования показали наличие на поверхности всех образцов рельефа в направлении $[\bar{1}10]$ с периодом порядка 100 nm. На поверхности пленок с толщинами 200 nm и более наблюдается дополнительный рельеф в перпендикулярном направлении с периодом около 1 μm [2]. Возрастание высоты этого рельефа сопровождается уменьшением амплитуды сигнала АО. Появление рельефа вдоль $[110]$ связано с релаксацией упругого напряжения, вызванного сжатием эпитаксиального слоя.

Через шесть месяцев нахождения в стандартных комнатных условиях образцы были исследованы повторно. Сравнение спектров АО до и после хранения (рис. 1, *b*) показывает, что в пленках произошли существенные изменения. Амплитуда спектральных особенностей в области $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ твердого раствора уменьшилась, но положение их сохранилось. Это позволяет считать, что состав пленки не изменился. Основные изменения произошли в области энергий оптических переходов E_1 , $(E_1 + \Delta_1)$ и $E_2 + \delta$ подложки InP.

Измерения ФЛ, выполненные при 77 K до и после хранения образцов I297–I300, показали заметное снижение интенсивности (рис. 2), при этом положения максимумов ФЛ (1.02–1.06 eV) сохранились. РД повторно после хранения образцов не проводилась.

Принимая во внимание то, что рельеф поверхности за время хранения образцов не изменился (по данным АСМ), можно заключить, что наибольшие

изменения происходили вблизи области интерфейса пленка–буферный слой. Мы полагаем, что причиной наблюдаемой деградации является прораствание дисло-

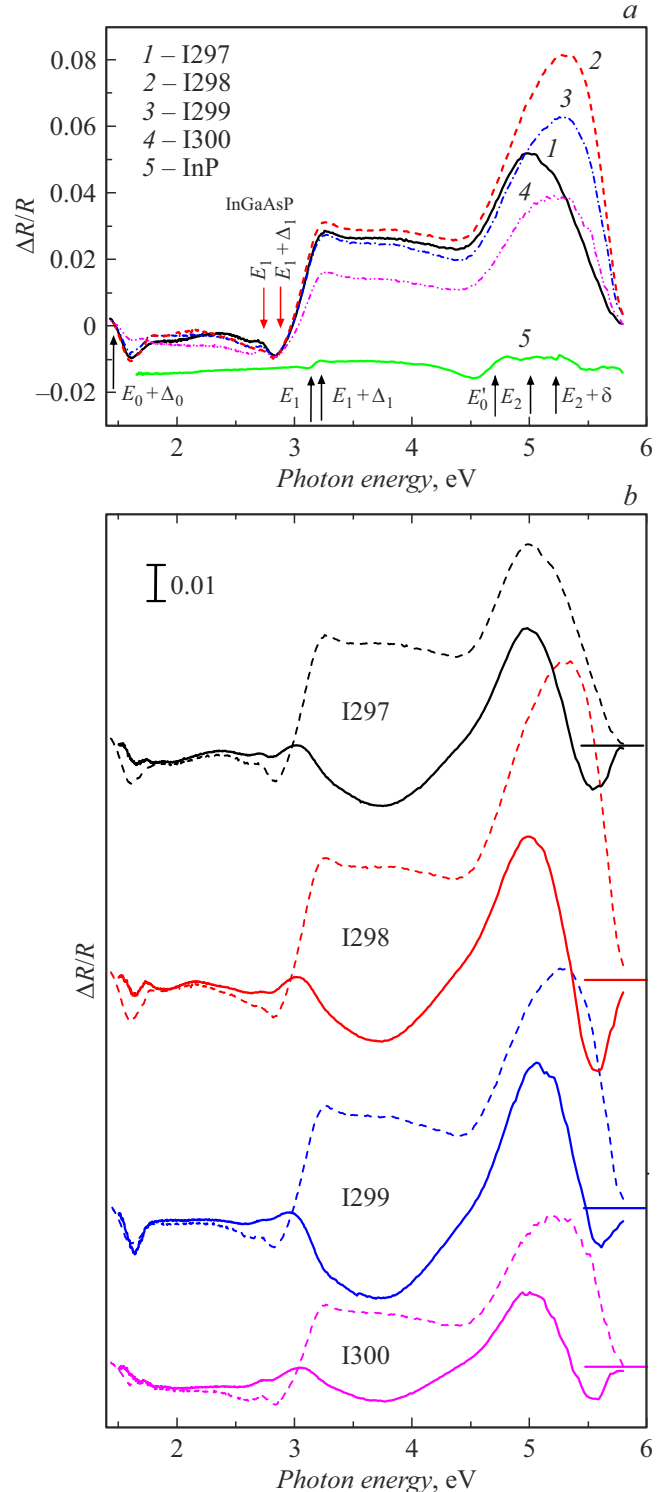


Рис. 1. *a* — спектры АО образцов I297–I300, полученные сразу после роста. *b* — спектры АО, полученные через шесть месяцев после роста (сплошные линии) и сразу после роста (штриховые линии). Стрелками отмечены положения энергий оптических переходов для $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ и InP [8].

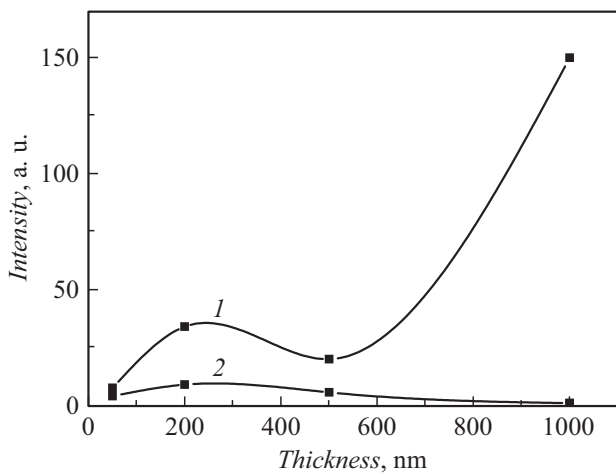


Рис. 2. Зависимости интенсивности максимума фотолюминесценции образцов I297–I300 от толщины пленки сразу после роста (1) и через несколько месяцев (2).

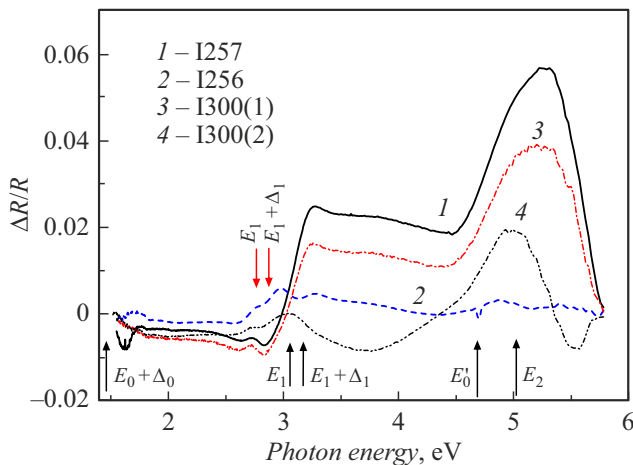


Рис. 3. Сравнение спектров АО пленок толщиной 1000 nm, выращенных на тонком (I256 и I257) и толстом (I300) буферных слоях. Спектры I300(1) и I300(2) получены сразу и через шесть месяцев после выращивания соответственно.

каций из подложки в буферный слой. Известно, что зародыши дислокаций объемного слоя подложки могут наследоваться буферным слоем и дальше прорасти в область пленки твердого раствора, вызывая в ней пластическую релаксацию уже при НПР менее 10^{-3} [4]. Вероятность этого процесса зависит от температуры, механического напряжения и плотности дислокаций исходной подложки. В настоящей работе использовались подложки $n\text{-InP}$, выращенные методом Чохральского, в которых плотность дислокаций обычно превышает 10^4 cm^{-2} . Согласно [3], существуют критические толщины, выше которых начинается активное прорастание дислокаций в выращиваемую структуру. Можно предположить, что при использовании тонких буферных слоев вероятность подобной деградации снизится.

Для проверки этого предположения мы исследовали методом спектроскопии АО образцы I256 и I257 с толщиной слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} \cong 1000 \text{ nm}$, выращенные на буферном слое InP толщиной $\cong 100 \text{ nm}$. Измерения спектров были выполнены после нескольких лет хранения образцов на воздухе. Как видно из рис. 3, спектр АО образца I257 практически совпадает со спектром АО образца I300, полученным сразу после его выращивания. Получается, что напряжение в образце I257 сравнимо по величине с таковым в образце I300. При этом величина НПР эпитаксиального слоя и подложки в I257 составляет менее 10^{-3} . Причиной обнаруженного напряжения, вероятно, является перестройка интерфейса буферный слой–пленка в процессе предростового отжига.

НПР в образцах I300 и I256 близки по величине, но имеют разный знак: $2.9 \cdot 10^{-3}$ для I300 и $-2.1 \cdot 10^{-3}$ для I256. Спектр АО образца I256 (рис. 3), выращенного на буферном слое 100 nm, сильно отличается от спектров I300(1) и I257. По форме он ближе к спектру I300(2), записанному после шести месяцев хранения. В отличие от спектра I300(2) линии, связанные с оптическими переходами $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ в подложке InP , в спектре образца I256 не уширены, амплитуды линий АО в области переходов $E_0 + \Delta_0$, $E'_0 - E_2$ небольшие. Это позволяет предположить, что область подложки вблизи интерфейса в I256 не разрушена. При этом напряжения в I256, так же как и в I300(2), отсутствуют. Мы полагаем, что в образце I256 релаксация напряжения произошла сразу в процессе роста преимущественно в области твердого раствора.

В заключение отметим, что использование оптической методики АО оказалось эффективным для характеристики гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}(001)$. Обнаружено, что вероятность релаксации напряжения в процессе роста пленки на толстом буферном слое ниже. Однако, в этом случае возможна последующая деградация образца за счет разрушения буферного слоя. Возможно, что использование более качественных подложек, внесение изменений в технологию предростовой подготовки поверхности, а также роста буферного слоя помогут предотвратить подобную деградацию.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.E. Marichev, R.V. Levin, G.S. Gagin, A.B. Gordeeva, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **741**, 012039 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012039
 [2] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, Т. Prutskij, *ФТП*, **47** (1), 3 (2013). [P.V. Seredin, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, T. Prutskij, *Semiconductors*, **47**, 1 (2013). DOI: 10.1134/S106378261301020X].

- [3] C.R. Whitehouse, A.G. Cullis, S.J. Barnett, B.F. Usher, G.F. Clark, A.M. Keir, B.K. Tanner, B. Lunn, J.C.H. Hogg, A.D. Johnson, G. Lacey, W. Spirkl, W.E. Hagston, J.H. Jefferson, P. Ashu, G.W. Smith, T. Martin, *J. Cryst. Growth*, **150**, 85 (1995). DOI: 10.1016/0022-0248(95)80186-G
- [4] Yu.B. Bolkhovityanov, A.S. Deryabin, A.K. Gutakovskii, L.V. Sokolov, *J. Appl. Phys.*, **109**, 123519 (2011). DOI: 10.1063/1.3597903
- [5] A. Lastras-Martínez, J. Ortega-Gallegos, L.E. Guevara-Macías, O. Nuñez-Olvera, R.E. Balderas-Navarro, L.F. Lastras-Martínez, L.A. Lastras-Montaño, M.A. Lastras-Montaño, *J. Cryst. Growth*, **425**, 21 (2015). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.02.061
- [6] P. Weightman, D.S. Martin, R.J. Cole, T. Farrell, *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 1251 (2005). DOI: 10.1088/0034-4885/68/6/R01
- [7] E. Oliveira, J. Strassner, C. Doering, H. Fouckhardt, *Appl. Surf. Sci.*, **611**, 155769 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155769
- [8] P.M. Laufer, F.H. Pollak, R.E. Nahory, M.A. Pollack, *Solid State Commun.*, **36**, 419 (1980). DOI: 10.1016/0038-1098(80)90924-2