

УДК 621.315.592.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КВАНТОВЫХ ЯМ GaAs/GaInP И GaAs/AlGaAs, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2019 г. М. А. Ладугин^{1,*}, А. Ю. Андреев¹, И. В. Яроцкая¹, Ю. Л. Рябоштан¹,
Т. А. Багаев¹, А. А. Падалица¹, А. А. Мармалюк^{1,2}, М. Г. Васильев³

¹ООО “Сигм плюс”, Россия, 117342 Москва, ул. Введенского, 3

²Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр., 31

*e-mail: maximladugin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2018 г.

После доработки 27.09.2018 г.

Принята к публикации 31.10.2018 г.

Представлены результаты сравнительных экспериментальных исследований по получению квантовых ям (КЯ) GaAs/GaInP и GaAs/AlGaAs методом МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что КЯ GaAs/GaInP демонстрируют более интенсивный (в 50–100 раз), но при этом более широкий (~ в 2.5 раза) сигнал фотолюминесценции по сравнению с КЯ GaAs/AlGaAs. Проанализированы различные подходы по управлению спектрами излучения данных КЯ.

Ключевые слова: фотолюминесценция, квантовые ямы, спектры излучения

DOI: 10.1134/S0002337X19040092

ВВЕДЕНИЕ

Кvantоворазмерные гетероструктуры (ГС) (Al)GaAs/AlGaAs прочно завоевали свое место при изготовлении многочисленных приборов оптоэлектроники и СВЧ-техники [1]. Ведущая роль в их популярности связана с близостью периодов решетки GaAs (5.653 Å) и AlAs (5.661 Å) [2], что позволяет получать на подложке GaAs весь диапазон твердых растворов AlGaAs без образования кристаллических дефектов. Вместе с тем, для ряда практических задач оказывается критичным наличие глубоких центров безызлучательной рекомбинации, концентрация которых напрямую связана с содержанием кислорода в эпитаксиальных слоях. Установлено, что атомы алюминия имеют высокое сродство к кислороду и по мере увеличения мольной доли AlAs в AlGaAs растет и их загрязнение кислородом [3]. В связи с этим в последнее время все большее внимание уделяется разработке кvantоворазмерных ГС, не содержащих алюминий в активной области, но обеспечивающих генерацию излучения в том же спектральном диапазоне.

В рассматриваемом случае в качестве замены квантовой ямы (КЯ) (Al)GaAs/AlGaAs зачастую рассматриваются КЯ Ga(In)As(P)/(Al)GaInP. При этом удается в значительной степени избежать проблем внедрения кислорода в растущие слои

(активную область), однако получение таких КЯ осложняется комплексом поверхностных процессов, нарушающих заданный концентрационный профиль распределения основных элементов. Характерным примером, демонстрирующим указанные особенности, служит процесс получения КЯ GaAs/GaInP методом МОС-гидридной эпитаксии [4–9]. Показано, что на гетерограницах таких КЯ наблюдаются как обменные процессы между атомами анионной подрешетки (As/P), так и сегрегационное размытие атомов In. Поскольку атомы As менее летучи и имеют тенденцию к замещению более летучих атомов P в кристаллической решетке, это может приводить к размытию гетерограницы GaAs/GaInP. После формирования слоя GaAs, когда начинается рост слоя GaInP и не все атомы As удалены с поверхности, последние могут внедряться в растущий слой с образованием переходного слоя переменного состава GaInAsP. Аналогичный процесс на другой гетерогранице GaInP/GaAs менее вероятен из-за указанного различия в летучести атомов As и P.

Другим фактором, осложняющим получение КЯ GaAs/GaInP с резкими гетерограницами, является сегрегация атомов In. При формировании гетерограницы GaInP/GaAs оставшиеся после роста GaInP в приповерхностном слое атомы In продолжают встраиваться в кристаллическую решетку GaAs, образуя переходный слой InGaAs.

Важно учитывать и паразитный перенос атомов летучих элементов в пределах камеры осаждения с их последующим неконтролируемым внедрением в растущий эпитаксиальный слой, т. н. “эффект памяти”, особенно заметный в нашем случае для атомов Р и In. Указанные процессы приводят к образованию на гетерограницах КЯ GaAs/GaInP слоев переменного состава, в ряде случаев существенно изменяющих требуемую энергетическую диаграмму КЯ и, как правило, не согласованных по периоду кристаллической решетки, что может приводить к генерации дислокаций несоответствия и даже к срыву двумерного роста.

Предложены различные способы повышения резкости гетерограниц в КЯ GaAs/GaInP [5, 7, 8, 10]. Основная идея значительной части из них заключается в разнесении моментов подачи источников As и P с целью минимизации возможных обменных процессов и прерываний роста для десорбции накопившихся на поверхности атомов перед осаждением последующего слоя. Высокой эффективностью отличается подход по осаждению на гетерограницах КЯ тонкого промежуточного слоя. В этой роли хорошо зарекомендовали себя слои GaP, номинальный состав которых из-за указанных процессов изменяется (образуется твердый раствор GaInAsP). Причем напряжения в таких слоях при правильном выборе толщин могут оказаться меньше критических и образования кристаллических дефектов на гетерограницах не происходит, как в случае их отсутствия. Вместе с тем сообщается о сильной зависимости предлагаемых подходов от специфики используемых исходных реагентов, конструкции оборудования и режимов роста.

В связи с этим задачей данного исследования являлся выбор наиболее эффективных методов получения высококачественных КЯ GaAs/GaInP методом МОС-гидридной эпитаксии в имеющихся экспериментальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантоворазмерные ГС GaAs/AlGaAs и GaAs/GaInP формировались методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs. Температура роста варьировалась в пределах 650–720°C, а давление в реакторе поддерживалось на уровне 5–10 кПа. В качестве прекурсоров элементов III группы Периодической системы использовались TMGa, TMIn и TMAI, а в качестве источников элементов V группы – PH₃ и AsH₃. Процессы роста проводились в среде высокочистого водорода. Материалом КЯ во всех случаях выступал GaAs. Исследовались барьеры двух типов: Al_{0.35}Ga_{0.65}As и Ga_{0.5}In_{0.5}P. Ширина КЯ подбиралась таким образом, чтобы длины волн излучения КЯ GaAs/Al_{0.35}Ga_{0.65}As и GaAs/Ga_{0.5}In_{0.5}P были близ-

кими. Полученные образцы исследовались методами фотолюминесцентной спектроскопии. Согласование барьера слоя Ga_{0.5}In_{0.5}P с подложкой GaAs контролировалось при помощи рентгеновской дифрактометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ГС Ga(In)As(P)/(Al)GaInP обеспечивает возможность формирования КЯ, излучающих в традиционном для КЯ (Al)GaAs/AlGaAs спектральном диапазоне 720–870 нм [2]. В качестве примера проведем анализ КЯ GaAs/InGaP и GaAs/AlGaAs близкой геометрии с максимумом спектров излучения в области 860 нм. Рассмотрим технологические аспекты их формирования.

Задача прямого получения КЯ GaAs/InGaP осложнена протеканием обменных реакций между As и P, приводящих к образованию переходных слоев переменного состава. Результатом неконтролируемого характера данных процессов может являться формирование слоев с периодом кристаллической решетки, существенно отличающимся от периода кристаллической решетки нижележащего слоя, что приводит к генерации дислокаций несоответствия или срыву двумерного роста. Помимо этого, дополнительные слои искают зонную диаграмму и изменяют положение уровней размерного квантования в КЯ. В [4, 9, 11] отмечается, что в дополнение к обменному взаимодействию As/P при создании гетеропереходов InGaP/GaAs важно учитывать и сегрегацию атомов In.

Температура является ведущим технологическим фактором, стимулирующим поверхностные процессы, сопровождающие рост эпитаксиальных слоев. С ростом температуры усиливаются и обменные процессы As/P, и сегрегация In. С другой стороны, увеличение температуры способствует снижению внедрения атомов кислорода в слои AlGaAs, что может благоприятно сказываться на излучательной эффективности КЯ GaAs/AlGaAs.

Действительно, повышение температуры роста во многих случаях способствует росту интенсивности сигнала фотолюминесценции (ФЛ) КЯ GaAs/AlGaAs (рис. 1). Хорошо видно, что чем выше содержание Al в AlGaAs, тем сильнее эта зависимость. Исключение составляют КЯ Al_xGa_{1-x}As с невысоким содержанием Al ($x = 0.3$), когда ведущую роль начинает играть ухудшение качества материала КЯ GaAs (оптимальная температура получения 630–650°C) с ростом температуры роста, а не улучшение материала барьера AlGaAs за счет уменьшения вхождения атомов кислорода. При этом длина волны и полуширина сигнала ФЛ исследованных образцов изменились слабо.

Для КЯ GaAs/GaInP наблюдается обратная картина (рис. 2). Видно, что интенсивность сиг-

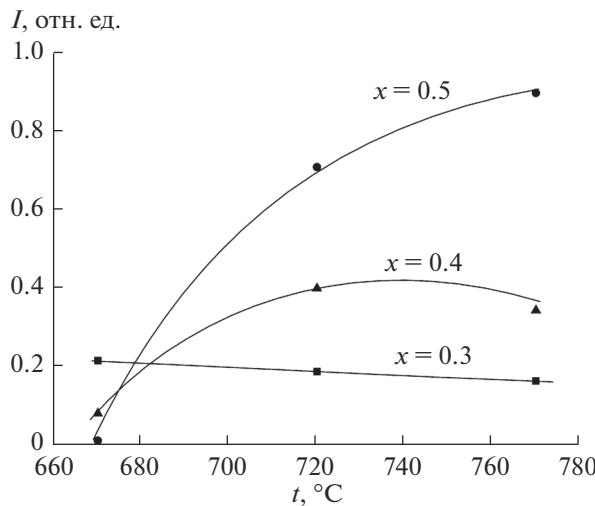


Рис. 1. Зависимости интенсивности сигнала ФЛ КЯ GaAs/AlGaAs от температуры роста для образцов с различной мольной долей AlAs в барьере слое $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

нала ФЛ при снижении температуры от 720 до 680°C (рис. 2б) существенно увеличилась, однако полуширина сигнала уменьшилась незначительно и, что самое главное, длина волны практически не изменилась и заметно отличается от расчетной (860 нм). Возможной причиной наблюдаемого явления может выступать сегрегация атомов In, сильно проявляющаяся в условиях МОСГЭ [12–14]. Встраивание атомов индия за счет протекания сегрегационных процессов в материал КЯ GaAs приводит к образованию узкозонного InGaAs, ответственного за длинноволновый сдвиг максимума спектра ФЛ. Дальнейшее снижение температуры роста с 680 до 650°C ухудшило параметры ФЛ: интенсивность сигнала уменьшилась, полуширина слегка увеличилась, а длина волны по-прежнему осталась без изменения.

Традиционный подход подавления сегрегации путем остановки роста и удаления избыточных атомов In с поверхности роста [13, 14] к заметным улучшениям не привел. Параметры сигнала ФЛ КЯ GaAs/GaInP изменились слабо. Вместе с тем, использование промежуточного слоя GaP на гетерограницах КЯ [7] позволило существенно улучшить ситуацию (точки 2 на рис. 2). При сравнении с образцами без данного слоя видно, что положение максимума спектра ФЛ сместилось к расчетному значению, интенсивность возросла, а ширина спектра уменьшилась. Данный способ повышения качества КЯ оказался более эффективным в условиях проводимого эксперимента. Причем толщина промежуточного слоя GaP должна быть достаточной для образования твердого раствора GaInAsP более широкозонного по сравнению с GaAs. При этом упругие напряжения в

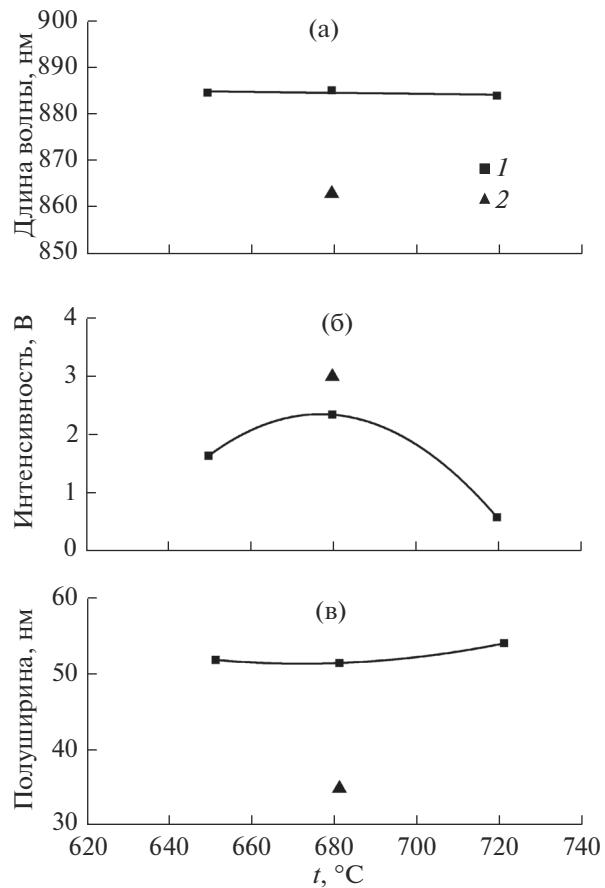


Рис. 2. Зависимости положения максимума (а), интенсивности (б) и полуширины (в) спектра ФЛ КЯ GaAs/GaInP, полученных при различных температурах роста: 1 – без добавления промежуточного слоя GaP на гетерограницах КЯ, 2 – с добавлением промежуточного слоя GaP на гетерограницах КЯ.

этом слое не должны превышать критических значений генерации дислокаций несоответствия. Зависимость основных ФЛ характеристик КЯ GaAs/GaInP от времени роста слоя GaP демонстрирует рис. 3.

Видно, что сначала длина волны резко уменьшается, отражая эффективное внедрение сегрегированных атомов In в промежуточный слой, а начиная с $t = 6$ с длины волны практически не изменяется. Более того, дальнейшее увеличение времени роста приводит к уменьшению интенсивности и увеличению ширины спектра, что, судя по всему, отражает генерацию кристаллических дефектов во введенном промежуточном слое.

Дополнительное разделение во времени моментов подачи PH_3 и AsH_3 в реактор с промежуточным отжигом для удаления избыточных атомов с поверхности роста для уменьшения обменного взаимодействия As/P к заметному изменению ФЛ характеристик образцов не привело. Это указывает на ведущую роль сегрегации атомов In на раз-

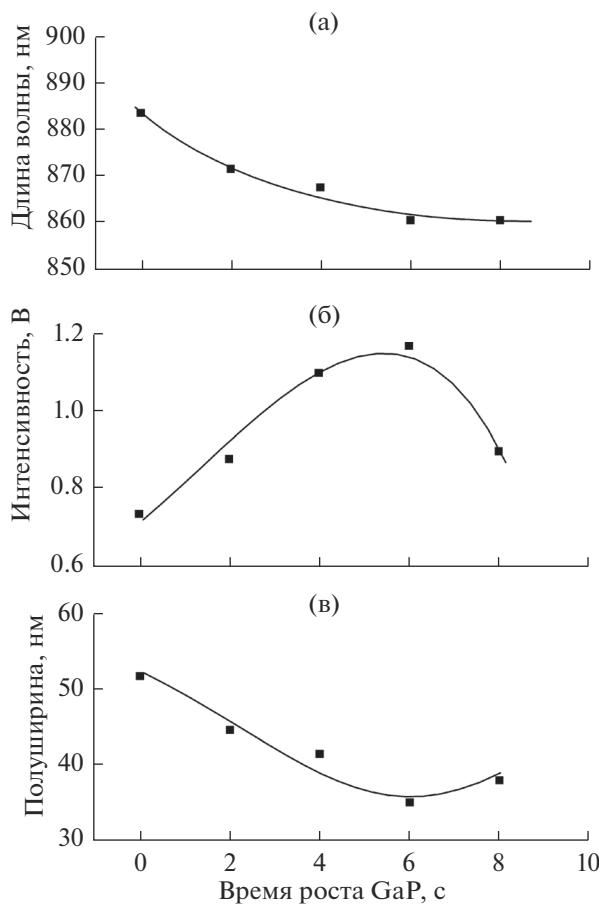


Рис. 3. Зависимости положения максимума (а), интенсивности (б) и полуширины (в) спектра ФЛ КЯ GaAs/GaInP от времени роста промежуточных слоев GaP.

мытие гетерограниц КЯ GaAs/GaInP в условиях проведенных экспериментов.

Сравним ФЛ характеристики КЯ GaAs/GaInP и GaAs/AlGaAs. Близость периодов кристаллической решетки GaAs и AlAs, отсутствие конкуренции между атомами элементов V группы Периодической системы и близость физико-химических свойств атомов Ga и Al приводят к тому, что КЯ GaAs/AlGaAs во многом лишены указанных для КЯ GaAs/GaInP недостатков, и они, как правило, характеризуются резкими гетерограницами, что должно отражаться на форме спектров ФЛ. Гетероструктуры GaAs/AlGaAs и GaAs/GaInP имели один и тот же материал КЯ (GaAs) и приблизительно одинаковые по ширине запрещенной зоны материалы барьера (~1.89 эВ). Единственным отличием была лишь разная глубина КЯ для носителей заряда. Так, например, для гетероструктуры GaAs/AlGaAs глубина КЯ в зоне проводимости составляла 0.28 эВ, а для GaAs/GaInP – 0.18 эВ. Благодаря лучшему ограничению электронов в КЯ можно было бы ожидать более высокой ин-

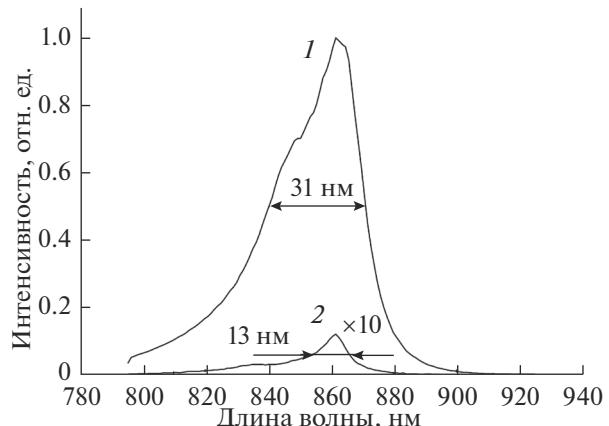


Рис. 4. Спектры ФЛ КЯ GaAs/GaInP (1) и GaAs/AlGaAs (2).

тенсивности сигнала ФЛ КЯ GaAs/AlGaAs по сравнению с КЯ GaAs/GaInP. Тем не менее, проведенные эксперименты указывают на обратную зависимость.

Спектры излучения КЯ GaAs/AlGaAs и GaAs/GaInP, измеренные в одинаковых условиях, приведены на рис. 4. Видно, что интенсивность сигнала ФЛ КЯ GaAs/AlGaAs на полтора-два порядка ниже, чем интенсивность ФЛ КЯ GaAs/GaInP. Авторы [15–17] связывают возможную причину наблюдаемого явления с более низкой скоростью рекомбинации носителей на гетерогранице барьер/яма ($\sim 10^1$ см/с для GaAs/GaInP и $\sim 10^2$ см/с для GaAs/AlGaAs) и на свободной поверхности (10^4 – 10^5 см/с для GaAs/GaInP и 10^5 – 10^6 см/с для GaAs/AlGaAs). Еще одним фактором, обуславливающим низкую интенсивность сигнала ФЛ от КЯ GaAs/AlGaAs, является высокое сродство атомов Al барьера AlGaAs к кислороду. Это приводит к повышению содержания кислорода в слоях, содержащих Al, а следовательно, и к росту концентрации центров безызлучательной рекомбинации, снижающих интенсивность ФЛ. Вместе с тем, управляемое получение КЯ GaAs/GaInP с заданными характеристиками осложнено рядом физико-химических процессов, протекающих на поверхности роста в процессе осаждения и искающей номинальный профиль КЯ. Косвенно это подтверждает полуширину спектра ФЛ, которая для КЯ GaAs/GaInP имеет большее значение (31 нм) по сравнению с КЯ GaAs/AlGaAs (13 нм) (рис. 4). В значительной степени эта величина отражает совершенство гетерограниц барьер/яма и указывает на их большую протяженность в случае КЯ GaAs/GaInP.

Итогом настоящего исследования является вывод о том, что в условиях эксперимента КЯ GaAs/GaInP характеризуются более высокой излучательной эффективностью по сравнению с КЯ

GaAs/AlGaAs. Вместе с тем, технология получения высококачественных КЯ GaAs/GaInP осложняется протеканием комплекса поверхностных процессов, одним из действенных методов устранения последствий которых является использование промежуточных слоев GaP на гетерограницах КЯ. Толщина указанных слоев GaP должна подбираться с учетом выбранных режимов роста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МОС-гидридной эпитаксии получены КЯ GaAs/GaInP и GaAs/AlGaAs с длиной волны излучения 860 нм. Установлено, что КЯ GaAs/GaInP демонстрируют более интенсивный (в 100 раз), но при этом более широкий (~ в 2.5 раза) сигнал ФЛ по сравнению с КЯ GaAs/AlGaAs.

Изучены основные подходы повышения резкости гетерограниц указанных КЯ. Показано, что на повышение излучательной эффективности КЯ GaAs/GaInP благоприятно сказываются снижение температуры и введение промежуточных слоев GaP на гетерограницах КЯ, тогда как для КЯ GaAs/AlGaAs наиболее действенным оказывается повышение температуры роста.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (дог. № 02.a03.21.0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razeghi M. Technology of Quantum Devices. Boston: Springer, 2010. 560 p.
2. Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and Their Alloys // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 11. P. 5815–5875.
3. Chand N., Chu S.N.G., Dutta N.K., Lopata J., Geva M., Syrbu A.V., Mereutza A.Z., Yakovlev V.P. Growth and Fabrication of High-Performance 980-nm Strained InGaAs Quantum-Well Lasers for Erbium-Doped Fiber Amplifiers // IEEE J. Quantum Electron. 1994. V. 30. № 2. P. 424–439.
4. Bhat R., Koza M.A., Brasil M.J.S.P., Nahory R.E., Palmstrom C.J., Wilkens B.J. Interface Control in GaAs/GaInP Superlattices Grown by MOCVD // J. Cryst. Growth. 1992. V. 124. P. 576–582.
5. Tsai C.Y., Moser M., Geng C., Härle V., Forner T., Michier P., Hangleiter A., Scholz F. Interface Characteristics of GaInP/GaAs Double Heterostructures Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy // J. Cryst. Growth. 1994. V. 145. P. 786–791.
6. Prost W., Scheffer F., Liu Q., Lindner A., Lakner H., Gyuro I., Tegude F.J. Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Grown Heterointerfaces to GaInP with Group-III and Group-V Exchange // J. Cryst. Growth. 1995. V. 146. P. 538–543.
7. Chiou S.W., Lee C.P., Hong J.M., Chen C.W., Tsou Y. Optimization of MOVPE-Grown GaInP/GaAs Quantum Well Interfaces // J. Cryst. Growth. 1999. V. 206. P. 166–170.
8. Kudela R., Kucera M., Olejnikova B., Elia P., Hase-nohrl S., Novak J. Formation of Interfaces in InGaP/GaAs/InGaP Quantum Wells // J. Cryst. Growth. 2000. V. 212. P. 21–28.
9. Zhang X.B., Ryou J.H., Dupius R.D., Walter G., Holon-yak N., Jr. Metalorganic Chemical Vapor Deposition Growth and Characterization of InGaP/GaAs Superlattices // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. P. 705–710.
10. Knauer A., Krispin P., Balakrishnan V.R., Weyers M. Properties of (In,Ga)(As,P)/GaAs Interfaces Grown under Different Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Conditions // J. Cryst. Growth. 2003. V. 248. P. 364–368.
11. Bugge F., Knauer A., Gramlich S., Rechenberg I., Beister G., Sebastian J., Wenzel H., Erbert G., Weyers M. MOVPE Growth of AlGaAs/GaInP Diode Lasers // J. Electron. Mater. 2000. V. 29. P. 57–61.
12. Bugge F., Zeimer U., Gramlich S., Rechenberg I., Sebastian J., Erbert G., Weyers M. Effect of Growth Conditions and Strain Compensation on Indium Incorporation for Diode Lasers Emitting Above 1050nm // J. Cryst. Growth. 2000. V. 221. P. 496–502.
13. Marmalyuk A.A., Govorkov O.I., Petrovsky A.V., Nikitin D.B., Padalitsa A.A., Bulaev P.V., Budkin I.V., Zalevsky I.D. Investigation of Indium Segregation in InGaAs/(Al)GaAs Quantum Wells Grown by MOCVD // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 264–268.
14. Jasik A., Wnuk A., Wojcik-Jedlinska A., Jakielka R., Muszalski J., Strupinski W., Bugajski M. The Influence of the Growth Temperature and Interruption Time on the Crystal Quality of InGaAs/GaAs QW Structures Grown by MBE and MOCVD Methods // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2785–2792.
15. Pearson S.J., Ren F., Hobson W.S., Abernathy C.R., Chakrabarti U.K. Comparison of Surface Recombination Velocities in InGaP and AlGaAs Mesa Diodes // J. Vacuum Sci. Technol. B. 1994. V. 12. P. 142–146.
16. Olson J.M., Ahrenkiel R.K., Dunlavy D.J., Keyes B., Kibbler A.E. Ultralow Recombination Velocity at $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ Heterointerfaces // J. Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 12. P. 1208–1210.
17. Pavesi L., Guzzi M. Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 10. P. 4779–4842.