

Влияние сильнонапряженных вставок GaAs и InAs в буферном слое InAlAs на структурные и оптические свойства метаморфных квантово-размерных гетероструктур InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs/GaAs

В. А. Соловьев[+1)], *М. Ю. Чернов*[+], *О. С. Комков*[+*], *Д. Д. Фирсов*[*], *А. А. Ситникова*[+], *С. В. Иванов*[+]

[+]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[*]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", 197376 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 23 января 2019 г.
После переработки 23 января 2019 г.
Принята к публикации 24 января 2019 г.

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs (001) выращены метаморфные квантово-размерные гетероструктуры InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs с тонкими (1–5 нм) сильнонапряженными вставками GaAs и InAs в градиентном метаморфном буферном слое $\mathrm{In}_x\mathrm{Al}_{1-x}\mathrm{As}$. Показано, что использование вставки GaAs толщиной 5 нм в области метаморфного буферного слоя при $x \sim 0.37$ приводит к почти двукратному возрастанию интенсивности фотолюминесценции при 300 K ($\lambda \sim 3.5$ мкм) из квантовой ямы InAs/InGaAs, содержащей монослойную вставку InSb. Это объясняется увеличением энергии локализации дырок в InSb, измеренной методом фотомодуляционной инфракрасной фурье-спектроскопии отражения, за счет возросших упругих напряжений в квантовой яме вследствие пониженной плотности прорастающих дислокаций в этой структуре, обусловленной введением дополнительной обратной ступени в метаморфном буферном слое, функции которой выполняет 5 нм слой GaAs. Введение 5 нм слоя InAs в метаморфный буферный слой нарушает его функции как дислокационного фильтра, приводя к большей плотности дислокаций в области квантовой ямы и падению на порядок величины интенсивности люминесценции.

DOI: 10.1134/S0370274X19060079

Полупроводниковые источники излучения среднего инфракрасного (ИК) диапазона 3–5 мкм представляют значительный интерес ввиду большого количества применений (мониторинг окружающей среды, неинвазивные медицинские тесты и т.п.) [1]. Для получения гетероструктурных активных элементов на основе узкозонных соединений $\mathrm{A}^3\mathrm{B}^5$ для таких источников на сильно рассогласованных по параметру кристаллической решетки, но относительно дешевых и широко распространенных подложках GaAs применяется подход, заключающийся в использовании метаморфного буферного слоя (МБС). Метаморфная эпитаксиальная технология с заданным градиентом состава МБС по толщине позволяет получить виртуальную подложку с существенно пониженной плотностью структурных дефектов ($< 10^7\,\mathrm{см}^{-2}$) и таким параметром решетки, который необходим для псевдоморфного роста последующих активных слоев. В качестве таких источников среднего ИК диапазона ранее нами были предложены метаморфные квантово-размерные гетероструктуры InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs, получаемые методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках GaAs с использованием МБС InAlAs и излучающие на длине волны более 3 мкм [2]. Они представляют собой двойные гетероструктуры с квантовой ямой (КЯ) InAs/InGaAs типа-I, содержащей субмонослойную вставку InSb в InAs и расположенной между ограничивающими барьерами InAlAs, и обеспечивают эффективное оптическое и электронное ограничение.

Остаточные напряжения в верхней бездислокационной части МБС компенсируются путем выбора состава виртуальной подложки InAlAs с пониженным содержанием In на величину так называемой обратной ступени, которая определяется разницей между предельным составом МБС и составом виртуальной подложки. Плотность прорастающих дислокаций (ПД) в таких структурах сильно зависит от выбора конструкции и режимов роста МБС. Так, например, было показано, что использование МБС с нелинейным профилем изменения со-

1)e-mail: vasol@beam.ioffe.ru

става приводит к более толстой бездислокационной области и, соответственно, к меньшей величине плотности ПД в активной области по сравнению с МБС с линейным профилем [3]. Кроме того, в работе [4] было продемонстрировано, что напряженные сверхрешетки InAlAs/InGaAs, внедренные в МБС InAlAs, позволяют снизить плотность ПД и увеличить интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) гетероструктур, в то время как последовательное использование нескольких обратных ступеней в МБС не приводит к улучшению их структурных и оптических свойств.

Особый интерес представляют одиночные тонкие сильнонапряженные слои, выполняющие роль барьера для ПД, резко меняющего направление их распространения вплоть до загибания в плоскости роста, что было продемонстрировано на примере системы GaN/AlN [5]. Однако на данный момент отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния внедренных в МБС тонких одиночных сильнонапряженных слоев на релаксацию и распределение упругих напряжений в метаморфных гетероструктурах (Al, Ga, In)As, а также на их оптические свойства.

Данная работа посвящена исследованию влияния тонких (1–5 нм) сильнонапряженных слоев GaAs и InAs, внедряемых в МБС InAlAs с корневым профилем изменения состава, на структурные и оптические свойства метаморфных квантово-размерных гетероструктур InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs/GaAs.

Экспериментальные образцы выращивались методом МПЭ на нелегированных подложках GaAs (001) с использованием установки RIBER 32P, оборудованной стандартными эффузионными ячейками для всех источников, за исключением мышьяка. В качестве источника мышьяка использовался крекинговый клапанный источник VAC-500, функционирующий в режиме формирования потока молекул мышьяка As_4. Температура подложки измерялась ИК-пирометром, который предварительно калибровался по температуре перехода реконструкции поверхности от (2×4)As к c(4×4)As при остывании буферного слоя GaAs в потоке As_4, наблюдаемого *in-situ* с помощью дифракции быстрых отраженных электронов.

Была получена серия структур

$$InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs/GaAs,$$

отличающихся между собой только конструкцией МБС. В качестве реперного образца (образец A) использовалась гетероструктура, последовательность слоев которой приведена на рис. 1. В ней роль МБС выполнял слой переменного состава $In_xAl_{1-x}As$ с корневым профилем изменения содержания In ($x =$ $= 0.05-0.87$) по толщине структуры. Часть исследованных структур (образцы B) содержала внутри МБС тонкую вставку GaAs в области составов $In_{0.37}Al_{0.63}As$, где в реперной структуре наблюдалось заметное уменьшение плотности ПД. Другая часть (образцы C) содержала вставку InAs по достижению состава $In_{0.61}Al_{0.39}As$. Толщина вставок выбиралась равной 1 или 5 нм и не превышала критических значений для случая роста материала вставки на полубесконечном слое указанных выше составов. Оценка этих критических значений была проведена на основании результатов работ для близких по параметру решетки систем InGaAs/GaAs [6, 7] и InAlAs/AlSb [8]. Следует отметить, что образцы со вставками в МБС толщиной 1 нм по своим структурным и оптическим свойствам практически не отличались от реперного образца, что свидетельствует, по нашему мнению, о малом уровне вводимых в МБС напряжений. Поэтому более детально исследовались образцы с 5 нм вставками.

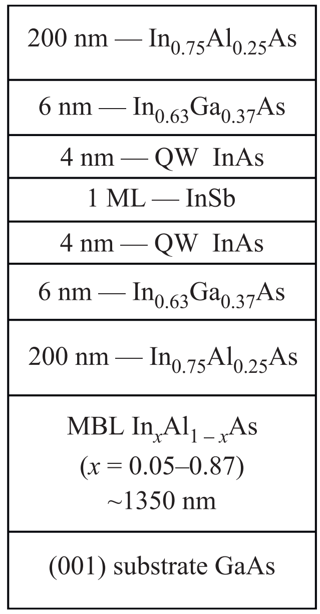

Рис. 1. Схематическое изображение конструкции реперного образца A – метаморфной гетероструктуры InAlAs/InGaAs с активной областью в виде вставки InSb (~1 МС (ML)) в КЯ 8 нм – InAs/InGaAs

Активная область во всех образцах была одинаковой и содержала ограничивающие барьеры $In_{0.75}Al_{0.25}As$ толщиной по 200 нм каждый, между которыми располагалась 8 нм-InAs/$In_{0.63}Ga_{0.37}As$ КЯ с ультратонкой (~1 монослой (МС)) вставкой InSb (рис. 1). Формирование вставки InSb в InAs осуществлялось путем выдержки поверхности InAs под потоком сурьмы. Состав и толщина упруго растянутых барьеров $In_{0.63}Ga_{0.37}As$ выбирались

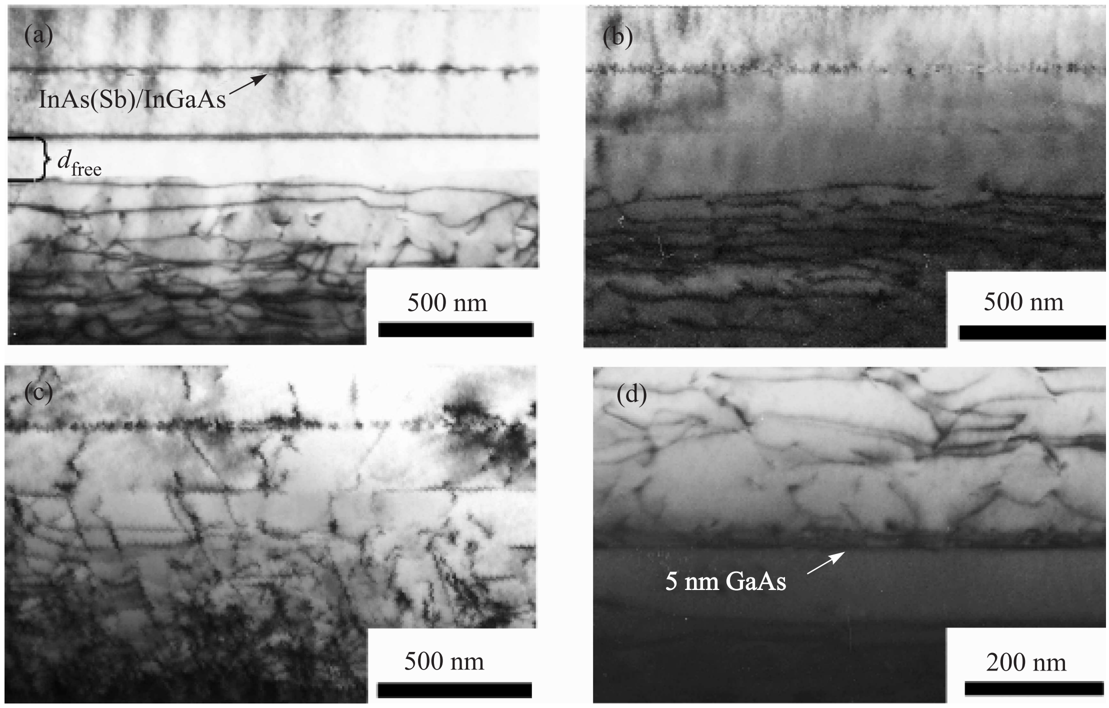

Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения в геометрии поперечного сечения структуры активной области и верхней части МБС образцов A (a), B (b), C (c), а также нижней части МБС образца B (d)

таким образом, чтобы скомпенсировать напряжения сжатия, генерируемые в КЯ InAs по отношению к барьерным слоям $In_{0.75}Al_{0.25}As$. Условия МПЭ роста структур были аналогичны приведенным в работах [2, 9], а высота обратной ступени выбиралась близкой к оптимальной [10]. Структурные исследования проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Philips EM-420. Спектры фотоотражения (ФО) регистрировались при комнатной температуре методом фотомодуляционной ИК фурье-спектроскопии с помощью экспериментальной установки на базе ИК фурье-спектрометра Vertex 80 [11]. Измерения ФЛ проводились на той же установке с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла.

Исследования методом ПЭМ поперечных сечений образцов показали, что если в образцах A и B наблюдается в целом характерное для МБС распределение ПД по глубине структуры (рис. 2a, b) и наличие верхнего бездислокационного участка МБС (так называемая "TD-free"-область), толщина которого в образце B ($d_{\text{free}} = 0.21$ мкм) несколько больше, чем в образце A ($d_{\text{free}} = 0.19$ мкм), то в образце C данная "TD-free"-область полностью отсутствует. Кроме того, у последнего образца высокая плотность ПД наблюдается не только в МБС, но и во всей активной области (рис. 2c).

На рисунке 3 представлены спектры ФЛ исследованных структур, измеренные при температурах 12 и 300 K. Как было показано нами ранее [2, 10], линия излучения с энергией $E_{\text{InSb}} \sim 0.4$ эВ (12 K) и $E_{\text{InSb}} \sim 0.35$ эВ (300 K) соответствует излучательным переходам с электронных уровней размерного квантования в КЯ InAs на дырочные уровни в монослойной вставке InSb. Еще одна линия излучения меньшей интенсивности с энергией $E_{\text{InAlAs}} \sim 0.8$ эВ, присутствующая в спектре ФЛ ($T = 12$ K), соответствует излучению из верхней узкозонной бездислокационной области МБС с максимальным содержанием In ($x = 0.87$) [10]. Как видно из рис. 3, интенсивность линии с энергией E_{InSb} в образце C почти на порядок величины меньше по сравнению с образцами A и B, как при $T = 12$ K, так и при $T = 300$ K. Это хорошо коррелирует с высокой плотностью ПД в активной области образца C, наблюдаемой в ПЭМ (рис. 2c). Следует также отметить, что в образце B интенсивность комнатной ФЛ с энергией E_{InSb} почти в 2 раза превышает значение, измеренное в реперном образце A (рис. 3b), в то время как при низких температурах спектры ФЛ для образцов A и B практически не отличаются между собой (рис. 3a).

Мы полагаем, что наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ при 300 K обусловлено большей величиной энергии локализации дырок (E_{loc}) в InSb

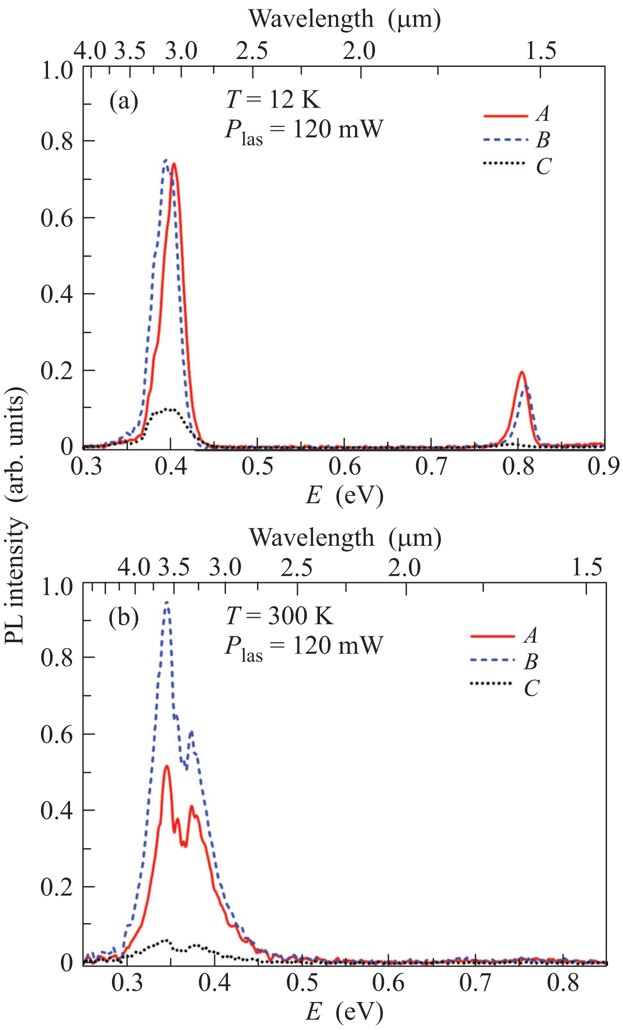

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры ФЛ исследованных структур, измеренные при температурах 12 K (a) и 300 K (b). Раздвоенный пик ФЛ при 300 K обусловлен в том числе поглощением паров воды ($\lambda \sim 3.4$ мкм)

вставке для образца B по сравнению с образцом A, а также меньшей плотностью ПД в активной области структуры B, на что косвенно указывает более широкая область $d_{\rm free}$ (рис. 2b). Увеличение $E_{\rm loc}$ может быть вызвано изменением баланса и величины упругих напряжений в активной области, возникающих в результате введения в МБС образца B сильно рассогласованного по параметру решетки слоя GaAs. Действительно, в этом образце в ПЭМ-изображении МБС наблюдалась область толщиной ~ 100 нм с резко пониженной плотностью дислокаций, расположенная непосредственно под вставкой GaAs (рис. 2d). Аналогия с "TD-free"-областью позволяет предположить, что тонкий слой GaAs работает как эффективная обратная ступень (в отличие от результатов, полученных в [4]), создающая промежуточную виртуальную подложку на уровне $x \sim 0.37$ и приводящая к аккумуляции дополнительных сжимающих напряжений в области InAlAs МБС, расположенной непосредственно под слоем GaAs, аналогично [10]. Релаксация напряжений в верхней части МБС происходит уже относительно этой промежуточной виртуальной подложки, что вследствие меньшего рассогласования параметров решетки приводит к меньшей плотности ПД в активной области и большей величине остаточных упругих напряжений в верхней уширенной "TD-free" области образца B. Кроме того, поскольку ПД пронизывают все слои активной области, степень релаксации каждого из слоев в этом образце также уменьшается, приводя к возрастанию в них величины упругих напряжений независимо от их знака (сжатие/растяжение).

Была проведена теоретическая оценка влияния упругих напряжений в исследуемых метаморфных гетероструктурах на энергию локализации дырок в КЯ InSb/InAs толщиной 1 МС. Сдвиги дна зоны проводимости, а также положения подзон тяжелых и легких дырок, обусловленные напряжениями растяжения в слоях $In_{0.63}Ga_{0.37}As$ и напряжениями сжатия в InSb и InAs, рассчитывались по модели [12] в предположении полубесконечных ненапряженных барьеров $In_{0.75}Al_{0.25}As$. Расчет уровней размерного квантования в ультратонкой вставке InSb и КЯ InAs/InGaAs производился путем численного решения уравнения Шредингера. Проведенная оценка показала, что учет упругих напряжений приводит к сильному увеличению энергии локализации дырок в КЯ InSb/InAs с 85 до 125 мэВ.

Для экспериментальной оценки величины $E_{\rm loc}$ в исследованных образцах с КЯ InSb/InAs/InGaAs был использован метод фотомодуляционной инфракрасной фурье-спектроскопии отражения, разработанный нами ранее [13] и апробированный недавно на многопериодных InSb/InAs структурах с InSb вставками суб- и сверхмонослойной толщины [14]. Типичный для исследованных структур InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs/GaAs спектр ФО с указанием характерных особенностей представлен в верхней части рис. 4. Поскольку спектр ФО является дифференциальным, то для разделения близкорасположенных спектральных особенностей был задействован метод, описанный в [15, 16]. На преобразованном по этому методу спектре (нижняя часть рис. 4) энергиям оптических переходов соответствуют максимумы. В таблице 1 приведены значения энергий переходов в составной КЯ типа-II InSb/InAs/$In_{0.63}Ga_{0.37}As$ ($E_{\rm InSb}$), в КЯ типа-I InAs/$In_{0.63}Ga_{0.37}As$ ($E_{\rm InAs}$) и в слое $In_{0.63}Ga_{0.37}As$

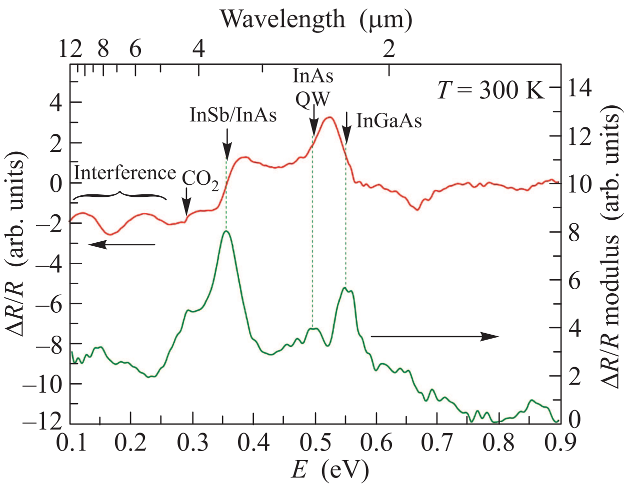

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектр ФО образца A, измеренный при комнатной температуре (вверху) и результат его преобразования по [15, 16] (внизу). Вертикальными стрелками показаны энергии оптических переходов, определенные по преобразованному спектру

(E_{InGaAs}), полученные на основе измерений при 300 K, а также значения $E_{\mathrm{loc}} = E_{\mathrm{InAs}} - E_{\mathrm{InSb}}$. Следует отметить, что наименьшее отличие экспериментальных значений E_{InAs} и E_{InGaAs} от их расчетных величин (0.41 эВ и 0.63 эВ, соответственно) для случая ненапряженных слоев (степень релаксации – 100 %) наблюдается в образце C, в котором по данным ПЭМ самая большая плотность ПД в активной области (рис. 2c). Другими словами, в нем имеет место максимальная степень релаксации отдельных слоев. В этом же образце пик ФЛ от МБС с энергией E_{InAlAs} смещен в длинноволновую сторону по отношению к образцу A, что также согласуется с меньшей величиной напряжений в образце C вследствие большей степени его релаксации. С другой стороны, наибольшее расхождение измеренных данных E_{InAs} и E_{InGaAs} с приведенными выше расчетными значениями получается для образца B (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в исследованной серии структур именно образец B характеризуется минимальной степенью релаксации отдельных слоев и, соответственно, максимальными значениями упругих напряжений в них. Как и предполагалось, значение E_{loc} для образца B оказалось несколько большим по сравнению с образцом A. Сдвиг в коротковолновую сторону пика ФЛ с энергией E_{InAlAs} (рис. 3a) также свидетельствует об увеличении напряжений сжатия в верхней бездислокационной области МБС образца B по сравнению с образцом A.

Таблица 1. Параметры энергетического спектра образцов, определенные по спектрам ФО при 300 K

Образец	E_{InSb}, эВ	E_{InAs}, эВ	E_{InGaAs}, эВ	E_{loc}, эВ
A	0.357	0.498	0.552	0.141
B	0.351	0.503	0.537	0.152
C	0.363	0.472	0.565	0.109

Таким образом, введение в МБС тонкой (толщиной 5 нм) сильнонапряженной вставки может приводить как к снижению плотности ПД в активной области гетероструктур InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs/GaAs (в случае вставки GaAs), так и к полному нарушению функции МБС как дислокационного фильтра, т.е. к резкому возрастанию плотности ПД и падению на порядок величины интенсивности ФЛ (в случае вставки InAs). Показано, что повышенные упругие напряжения в КЯ InSb/InAs/InGaAs, вызванные снижением плотности ПД при использовании 5 нм вставки GaAs в МБС, приводят к увеличению энергии локализации дырок в InSb и почти двукратному возрастанию интенсивности ФЛ из КЯ InSb/InAs/InGaAs при комнатной температуре.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 18-02-00950) с использованием оборудования ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях", поддержанного Министерством образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии # 14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007).

1. Editorial, Nature Photon **6**, 407 (2012).
2. В. А. Соловьев, М. Ю. Чернов, Б. Я. Мельцер, А. Н. Семенов, Я. В. Терентьев, Д. Д. Фирсов, О. С. Комков, С. В. Иванов, Письма в ЖТФ **42**(20), 33 (2016).
3. M. Yu. Chernov, O. S. Komkov, D. D. Firsov, B. Ya. Meltser, A. N. Semenov, Ya. V. Terent'ev, P. N. Brunkov, A. A. Sitnikova, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov, and V. A. Solov'ev, J. Crystal Growth. **477**, 97 (2017).
4. Г. Б. Галиев, Е. А. Климов, А. Н. Клочков, Д. В. Лаврухин, С. С. Пушкарев, П. П. Мальцев, ФТП **48**(5), 658 (2014).
5. V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, S. Rouvimov, V. V. Ratnikov, P. S. Kop'ev, M. V. Rzheutski, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, M. Aljohenii, A. Aljerwii, A. Alyamani, and S. V. Ivanov, Journal of Materials Research **30**(19), 2871 (2015).
6. J. Zou, D. J. H. Cockayne, and B. F. Usher, J. Appl. Phys. **73**, 619 (1993).

7. Y. C. Chen, P. K. Bhattacharya, and J. Singh, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 769 (1992).
8. H.-K. Lin, C. Kadow, J.-U. Bae, M. J. W. Rodwell, A. C. Gossard, B. Brar, G. Sullivan, G. Nagy, and J. Bergman, J. Appl. Phys. **97**, 024505-1-7 (2005).
9. В. А. Соловьев, М. Ю. Чернов, А. А. Ситникова, П. Н. Брунков, Б. Я. Мельцер, С. В. Иванов, ФТП **52**(1), 127 (2018).
10. M. Yu. Chernov, V. A. Solov'ev, O. S. Komkov, D. D. Firsov, B. Ya. Meltser, M. A. Yagovkina, M. V. Baidakova, P. S. Kop'ev, and S. V. Ivanov, Appl. Phys. Exp. **10**, 121201-1-4 (2017).
11. О. С. Комков, Д. Д. Фирсов, Т. В. Львова, И. В. Седова, А. Н. Семенов, В. А. Соловьев, С. В. Иванов, ФТТ **58**(12), 2307 (2016).
12. C. G. van de Walle, Phys. Rev. B **39**(3), 1871 (1989).
13. Д. Д. Фирсов, О. С. Комков, Письма в ЖТФ **39**(23), 87 (2013).
14. D. D. Firsov, O. S. Komkov, V. A. Solov'ev, A. N. Semenov, and S. V. Ivanov, submitted to JOSA B **36**(3) (2018).
15. T. J. C. Hosea, Phys. Stat. Sol. B **189**, 531 (1995).
16. А. Н. Пихтин, О. С. Комков, К. В. Базаров, ФТП **40**(5), 608 (2006).