

06

© 1992 г.

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖФЭ
СТРУКТУР $\text{InGaAsP/InGaP/GaAs}$ С ТОНКИМИ (< 10 нм) СЛОЯМИ**

*Н. А. Берт, Д. З. Гарбузов, Е. В. Журавкевич, С. Г. Конников,
А. О. Косогов, Ю. Г. Мусихин*

Исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) двойные гетероструктуры InGaAsP/InGaP с тонкими (< 10 нм) слоями четверного твердого раствора, полученными осаждением на движущуюся подложку в условиях преднамеренного ограничения конвективных течений, инициируемых в растворе-расплаве. Электронно-микроскопические исследования проводились методами темного поля (ТП) в рефлексе 002 и высокого разрешения (ВР). Рассмотрены вопросы возникновения контраста на ТП микроизображениях и показано, что денситометрирование негативов таких изображений позволяет получать детальные сведения о толщинах ультратонких слоев, ширине переходных областей между отдельными слоями. Результаты исследований показали, что преднамеренное подавление конвективных потоков, инициируемых в расплаве перемещением подложки, позволяет выращивать на подложках GaAs (111) слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ толщиной до 3 нм. При этом структуры обладали хорошим кристаллическим совершенством и планарностью, а протяженность переходных областей на границах раздела $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{In}_0.5\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ и $\text{In}_0.5\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ не превышала 1 нм.

1. Уменьшение толщины активной области в гетеролазерах, достигнутое благодаря развитию и применению методов газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений и молекулярно-пучковой эпитаксии, обеспечило существенное снижение пороговых плотностей тока. Для получения тонких гетероэпитаксиальных слоев методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), обладающей высокими скоростями роста, используется [1, 2] быстрое контролируемое перемещение подложки под ростовыми ячейками, что обеспечивает необходимые для этих целей малые времена контакта подложки с раствором-расплавом и позволяет выращивать слои, толщина которых значительно меньше 0.1 мкм. Посредством осаждения на движущуюся подложку были выращены слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [3] и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ [4, 5] с толщиной 15—50 нм, что позволило получить в гетеролазерах раздельного ограничения на их основе пороговые плотности тока 260—460 A/cm^2 при $T = 300$ К. Выращивание более тонких слоев оказалось проблематичным, так как уменьшение толщины осажденного слоя, следующее корневой зависимости от времени контакта t_k , наблюдалось лишь до $t_k \approx 10$ мс. Дальнейшее сокращение времени контакта не приводило к уменьшению толщины выросшего слоя, что в соответствии с моделью роста, предложенной авторами [6], объясняется переходом от диффузионного режима роста к кинетическому в условиях покоящегося расплава. Однако в экспериментах с ростовыми ячейками различной конфигурации было обнаружено [7], что при $t_k = \text{const}$ на процесс роста оказывает влияние скорость перемещения подложки под раствором-расплавом. Это влияние объясняется [7] механическим возмущением расплава движущейся подложкой и приводит к тому, что скорость роста слоя при малых временах контакта ($t_k < 10$ мс), т. е. больших скоростях перемещения подложки, определяется гидродинамическими процессами, возникающими в расплаве. Подавление конвективных течений, обеспечивающих эффективный массоперенос вещества к поверхности подложки и снимающих диффузионное ограничение скорости роста, посредством использования ростовой ячейки специальной конфигурации позволило получить [8] слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, толщина которых по оценке с помощью

фотолуминесцентной методики [5] была существенно меньше 10 нм.

Целью данной работы являлось исследование методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) двойных гетероструктур InGaAsP/InGaP с тонкими (<10 нм) слоями четверного твердого раствора, полученными осаждением на движущуюся подложку в условиях преднамеренного ограничения конвективных течений, иницируемых в растворе-расплаве.

2. Для получения структур использовалось эпитаксиальное наращивание из раствора As и P в расплаве In и Ga на подложку GaAs с ориентацией поверхности (111)A. Процесс проводился в кассете сдвигового типа в установке, позволяющей перемещать подложку со скоростью до 5 м/с за счет оснащения линейным электромагнитным двигателем с управлением от компьютера [2]. Вырашивание слоев InGaP осуществлялось на покоящуюся подложку из переохлажденного на $\Delta T = 10^\circ \text{C}$ раствора-расплава при его принудительном охлаждении в интервале температур $T = 752\text{--}750^\circ \text{C}$. Для вырашивания слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ применялась ростовая ячейка с конфигурацией, ограничивающей площадь контакта расплава с подложкой и затрудняющей его конвективное перемешивание. Контакт осуществлялся сквозь высокую щель шириной 1 мм, расположенную перпендикулярно направлению перемещения подложки. Рост происходил при $T = 750^\circ \text{C}$ на движущуюся подложку за время контакта $t_k = 3$ мс из пересыщенного раствора-расплава. Переохлаждение изменялось в пределах $20 \leq \Delta T \leq 23^\circ \text{C}$ по фосфору.

Тонкие фольги для ПЭМ подготавливались в поперечном сечении структуры по общепринятой процедуре [9], включающей в себя склеивание двух кусочков образца "лицом к лицу", механическую шлифовку и полировку двух противоположных торцов, распыление пучком ионов Ag^+ с энергией 5 кэВ (на заключительном этапе 3 кэВ) под углом $10\text{--}15^\circ$ к поверхности. Электронно-микроскопические исследования проводились в электронных микроскопах EM 420-T при ускоряющем напряжении 120 кВ и JEM 4000-EX при 400 кВ методами темного поля (ТП) в рефлексе 002 и высокого разрешения (ВР). Разрешение при использовании метода ТП составляло ≈ 0.5 нм и достигало значений, меньших 0.2 нм, для метода ВР.

3. Известно, что рефлекс hkl , для которых $h+k+l = 2(2n-l)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), в решетке типа сфалерита имеют структурный фактор, пропорциональный разности атомных факторов рассеяния электронов атомами А и В подрешеток

$$F_g = 4(f_A - f_B). \quad (1)$$

Ввиду сильной чувствительности амплитуды этих рефлексов к химическому составу было предложено [10] использовать их для организации контраста при исследовании гетероструктур на основе соединений A^3B^5 . 002 ТП изображения применялись как для выявления отдельных слоев в гетероструктурах AlGaAs/GaAs [11], так и для количественного определения содержания Al в этих структурах по величине контраста [12]. На 002 ТП изображениях гетероструктур на основе InGaAsP контраст также зависит от состава четверного твердого раствора. В кинематической теории дифракции электронов интенсивность дифрагированного пучка I_g на нижней поверхности кристалла в случае точного выполнения условия Брэгга определяется выражением

$$I_g = \left(\frac{t}{\xi_g}\right)^2 I_0, \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка; t — толщина электронно-микроскопического образца; ξ_g — экстинкционная длина для выбранного отражения, которая обратно пропорциональна структурному фактору F_g ,

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos\theta}{\lambda F_g}, \quad (3)$$

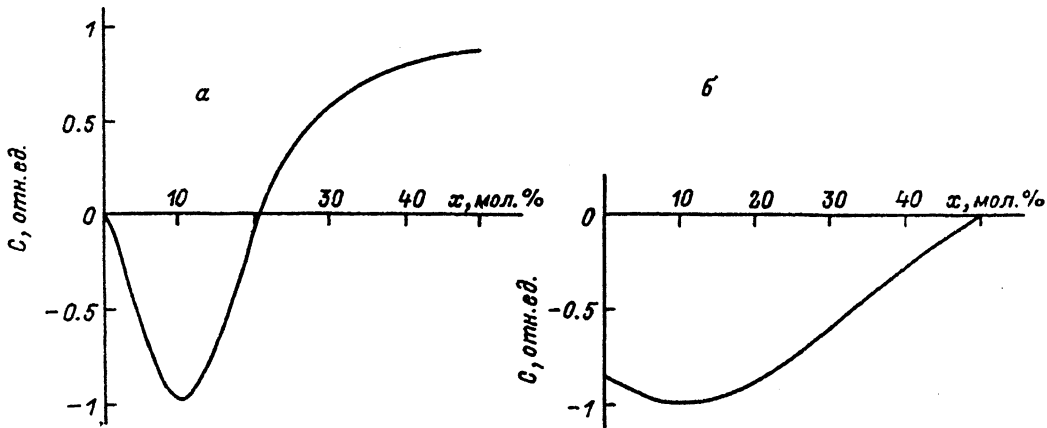


Рис. 1. Зависимость контраста от состава твердого раствора для структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ (а) и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ (б).

где V_c — объем элементарной ячейки, λ — длина волны электрона, θ — дифракционный угол.

Определив контраст C на ТП изображении слоев твердых растворов A^3B^5 полупроводников как отношение разности интенсивностей пучков, дифрагированных от различных материалов, к их сумме и учитывая (1), (2) и (3), можно записать выражение для расчета контраста в рефлексе 002 в виде

$$C_{002} = \frac{(f_{A1} - f_{B1})^2 - (f_{A2} - f_{B2})^2}{(f_{A1} - f_{B1})^2 + (f_{A2} - f_{B2})^2} \quad (4)$$

(индексы 1 и 2 относятся к материалам различного состава).

Расчеты контраста, ожидаемого на ТП изображениях изопериодических гетероструктур $\text{InGaAsP}/\text{InGaP}/\text{GaAs}$ в рефлексе 002, были выполнены с использованием численных значений факторов атомного рассеяния электронов из [13]. На рис. 1, а представлена зависимость контраста от состава четверного ТР на границе раздела $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ с учетом условия изопериодичности с подложкой $y \approx 1 - 2x$. Видно, что изображение слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ может быть как более, так и менее ярким по сравнению с GaAs, а в области составов с $x \approx 0.2$ контраст на слоях отсутствует. Наиболее ярко на ТП изображениях должны выглядеть слои $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$. Зависимость контраста от состава ТР на границе раздела $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ представлена на рис. 1, б. Следует отметить, что приведенные расчеты справедливы лишь для тонких электронно-микроскопических образцов. Однако расчеты, выполненные на базе динамической теории дифракции электронов для материалов в системе $\text{AlAs}-\text{GaAs}$ в [12], показывают, что качественно такие зависимости могут быть распространены на широкий диапазон толщин.

4. Исследуемые гетероструктуры содержали четверные слои с $x = 0.3$, что обеспечивало достаточный уровень контраста 002 ТП изображений. Анализ ТП изображений границы раздела $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ показал, что слои InGaP являлись однородными и не содержали структурных дефектов, а сама граница была планарна. Структурное совершенство и резкость границы раздела подтверждаются изображениями с прямым разрешением. На рис. 2, а представлена микрофотография, сформированная при участии 40 пучков. Тщательный анализ этого изображения обнаруживает наличие искажений (изгиба) плоскостей (111) в области пересечения ими границы раздела. Причиной таких искажений, по-ви-

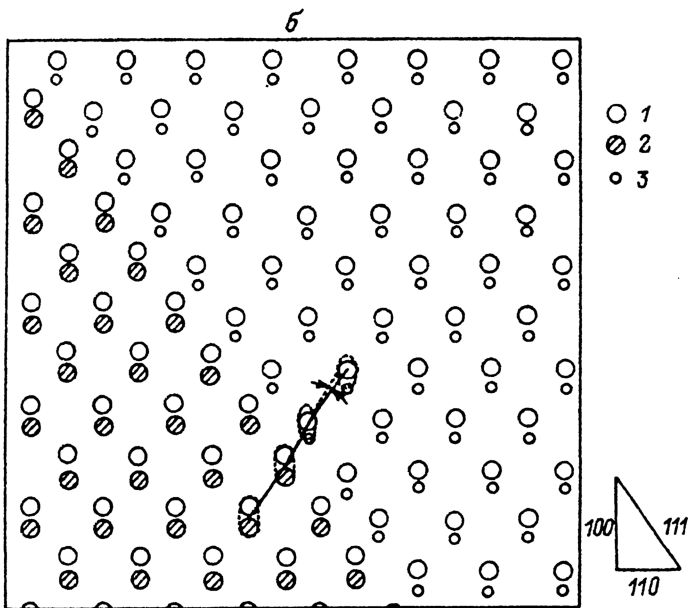
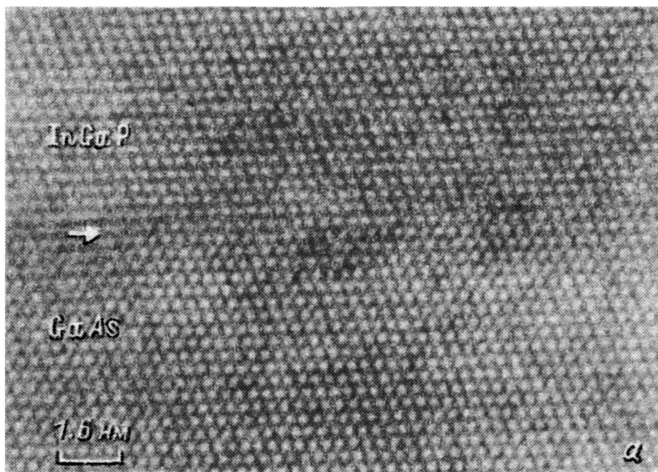


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение с высоким разрешением границы раздела $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ (а) (фотоотпечаток получен с расположенного эмульсией вниз негатива) и схема строения такой границы раздела (б).

б. 1 — Ga, In; 2 — As; 3 — P.

димому, является то, что резкий переход от GaAs к InGaP подразумевает существование в границе раздела связи Ga—P, длина которой на 4 % короче, чем Ga—As или (Ga, In)—P. Кроме того, в наблюдаемые искажения может вносить вклад существенное различие атомных факторов рассеяния атомов (In, Ga) и P, в результате чего темное пятно, соответствующее этой неразрешаемой на изображении ($d = 0.14$ нм) паре атомов, оказывается смещенным к атому металла. Схема, поясняющая происхождение изгиба плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$ при пересечении ими границы раздела, представлена на рис. 2, б. Так как и изменение длины связи, т. е. межплоскостного расстояния d_{111} , и возможное смещение пятен, изображающих пары атомов, невелико, то регистрируемое проявление на элек-

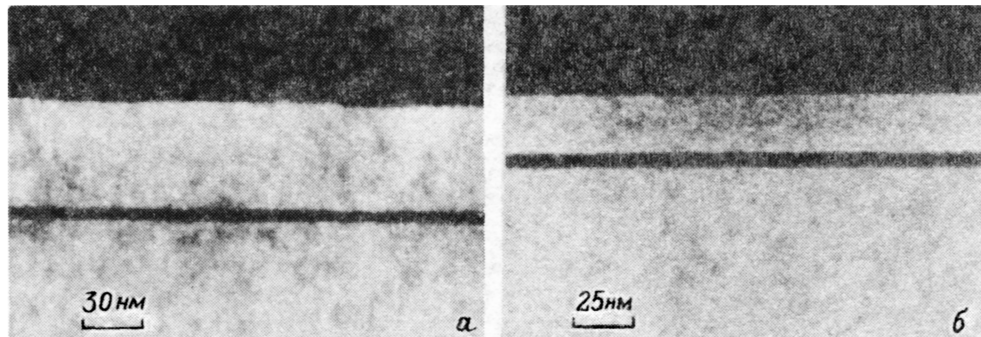


Рис. 3. Темнопольные в отражении (002) микроизображения тонких слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ в образцах 2 (а) и 4 (б).

Результаты измерений толщины слоев в гетероструктурах $\text{InGaAsP}/\text{InGaP}/\text{GaAs}(111)$

Номер образца	Величина переохлаждения по фосфору, °С	Измеренная толщина слоя, нм		
		верхний InGaP	InGaAsP	
			по ТП изображениям	по денситометрическим профилям
1	20	31	3.4	3.8
2	21.5	30	2.9	3.0
3	23	30	3.6	
4	21.5*	21	8.5	8.3

* Пересыщение по As увеличено на 10 %.

электронно-микроскопическом изображении изгиба плоскостей означает, что переходная область захватывает не более 1—3 атомных слоев.

Слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на ТП изображениях являлись планарными; в пределах поля зрения (несколько десятков микрометров) нами не обнаружено структурных дефектов и резких изменений толщины слоев. Пример 002 ТП изображений исследуемых структур представлен на рис. 3. Измерение толщин проводилось по негативам на компараторе "Carl Zeiss". Результаты измерений представлены в таблице. Значительное отличие толщины слоя четверного ТР в образце 4 по сравнению с образцами 1—3 связано с увеличением при его выращивании пересыщения по As на 10 %.

Исследование образца 2 методом ВР показало, что слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ состоял из 10—11 монослоев, т. е. его толщина составляет 3.24—3.56 нм, что хорошо соответствует результатам измерений по ТП изображениям.

Более детальные сведения о распределении компонентов и ширине переходных областей могут быть получены при денситометрировании электронно-микроскопических негативов. С этой целью полученные негативы подвергались денситометрической обработке с помощью системы IBAS 2000. Оптическая плотность D электронно-микроскопических негативов пропорциональна интенсивности I , которая в рассматриваемом случае складывается из интенсивности отражения 002, зависящей от x , и некоторой фоновой интенсивности, обусловленной неупругим рассеянием электронов в образце,

$$D = k[I_{002}(x) + I_b] = kI_{002}(x) + D_b. \quad (5)$$

Так как I_{002} пропорциональна квадрату молярной доли индия x , то, денситометрируя электронно-микроскопические негативы и откладывая по оси ор-

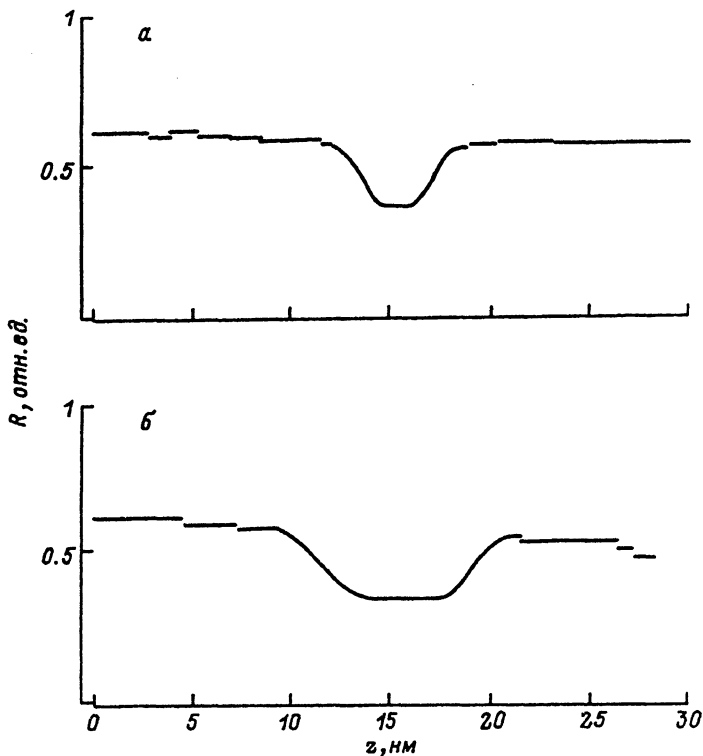


Рис. 4. Микроденситометрические профили в направлении, перпендикулярном границе раздела для образцов 2 (а) и 4 (б).

динамическую величину $R = (D - D_b)^{1/2}$, получаем профиль, линейно отображающий изменение x по координате.

В наших экспериментах уровень фоновой оптической плотности D_b определялся по негативам, экспонированным при смещении апертуры объектива к 000 и к 004, с последующим усреднением и составлял около $0.1 D$ при апертуре 7.5 мрад. Микроденситометрические профили регистрировались с усреднением по координате, параллельной границе раздела. На рис. 4 представлены профили, полученные при обработке соответствующих изображений. Анализ показывает, что для всех исследованных структур эпитаксиальные слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ содержат четко выраженную область постоянного состава; толщина слоев, измеренная на полувысоте денситометрической кривой, приведена в таблице и практически совпадает со значениями, полученными при измерении непосредственно по изображениям.

Более сложным является вопрос об определении по 002 ТП изображениям ширины интерфейсов. Во-первых, в режиме наклонного освещения, когда направление распространения дифрагированного пучка совпадает с оптической осью, разрешение на таких изображениях ограничено, как правило, дифракционной ошибкой, связанной с размером используемой для отбора необходимого пучка апертуры. Во-вторых, дифракционный механизм формирования изображения приводит к наблюдаемому уширению интерфейса

$$\Delta w_\theta = t \sin \theta \cos \alpha, \quad (6)$$

где α — угол между расположенными в плоскости поперечного сечения направлением роста и дифракционным вектором.

Наконец, в-третьих, так как плоскость поперечного сечения является обычно плоскостью с малыми индексами Миллера, то для гашения побочных отражений используется наклон образца вокруг оси, параллельной дифракционному вектору, на угол $\phi \approx 4-5^\circ$, что приводит к дополнительному размытию изображения интерфейса

$$\Delta w_\phi = t \sin\phi \sin\alpha. \quad (7)$$

В случае направления эпитаксиального роста [111], плоскости поперечного сечения (110) и использования отражения 002 наибольший вклад в размытие изображения интерфейса дает наклон образца для гашения побочных отражений, причем

$$\Delta w_\phi \approx 0.07 t. \quad (8)$$

Толщина образцов t на участке, с которого регистрировалось 002 ТП изображение, определялась методом дифракции в сходящемся пучке [14] и составляла 36—94 нм. Анализ показывает, что во всех случаях протяженность переходных областей на денситометрических профилях, которая при определении по уровням 0.1 и 0.9 находилась в пределах 2.1—5.5 нм, хорошо совпадает со значением, полученным по (8). Это означает, что реальная ширина интерфейсов в образцах не дает существенного вклада в регистрируемую протяженность переходных областей и, следовательно, не превышает ≈ 1 нм.

5. Исследование ЖФЭ структур $\text{InGaAsP/InGaP/GaAs}$ (111)А, полученных осаждением на движущуюся подложку, посредством просвечивающей электронной микроскопии поперечных сечений показало, что преднамеренное подавление конвективных потоков, инициируемых в расплаве перемещением подложки, позволяет выращивать слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ толщиной до 3 нм. При этом структуры обладали хорошим кристаллическим совершенством и планарностью, а протяженность переходных областей на границах раздела $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ и $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ не превышала 1 нм.

В заключение авторы выражают благодарность О. Б. Громовой за помощь в подготовке образцов для ПЭМ.

Список литературы

- [1] Rezek E. A., Chin R., Holonyak N., Jr. et al. // J. Electron. Mater. 1980. Vol. 9. N 1. P. 1.
- [2] Арсентьев И. Н., Берт Н. А., Васильев А. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 7. С. 593.
- [3] Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Красовский В. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 23. С. 1409.
- [4] Rezek E. A., Shichijo H., Vojak V. A., Holonyak N., Jr. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 31. N 8. P. 534—536.
- [5] Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Арсентьев И. Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 19. Вып. 6. С. 1108—1114.
- [6] Rezek E. A., Vojak V. A., Chin R., Holonyak N., Jr. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 36. N 9. P. 744—747.
- [7] Гарбузов Д. З., Васильев А. В., Журавкевич Е. В. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 92—97.
- [8] Гарбузов Д. З., Журавкевич Е. В., Жмакин А. И. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по физ. основам твердотельной электроники. Л., 1989. Т. 8. С. 62—63.
- [9] Bravman J. C., Sinclair R. // J. Electron Microsc. Techn. 1984. Vol. 1. N 1. P. 53—61.
- [10] Petroff P. M. // J. Vac. Sci. Technol. 1977. Vol. 14. N 4. P. 973—978.
- [11] Leys M. R., Viegars M. P. A., Hooft G. W. // Philips Tech. Rev. 1987. Vol. 43. N 5/6. P. 133—142.
- [12] Bithell E. G., Stobbs W. M. // Phil. Mag. 1989. Vol. 60. N 1. P. 39—62.
- [13] Doyle P. A., Turner P. S. // Acta Cryst. 1968. Vol. A24. N 3. P. 390—397.
- [14] Kelly P. M., Jostsons A., Blake R. G., Napier J. G. // Phys. Stst. Sol. 1975. Vol. 31. N 2. P. 771—780.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
12 июля 1990 г.