

Связь надежности лазерных диодов с кристаллическим совершенством эпитаксиальных слоев, оцениваемым методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

© В.П. Евтихийев, Е.Ю. Котельников, И.В. Кудряшов, В.Е. Токранов, Н.Н. Фалеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 ноября 1998 г. Принята к печати 18 ноября 1998 г.)

Исследована зависимость деградации мощных квантово-размерных лазерных диодов в системе GaAs/AlGaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, от кристаллического совершенства отдельных слоев гетероструктуры. Кристаллическое совершенство слоев оценивалось методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Численное моделирование кривых дифракционного отражения проводилось с использованием статического фактора Дебая–Валлера. Показано, что существенно более высокое кристаллическое совершенство лазерных гетероструктур достигается при использовании в качестве волноводных слоев бинарных сверхрешеток AlAs/GaAs вместо твердого раствора AlGaAs.

Необходимость увеличения срока службы мощных инжекционных лазеров стимулирует дальнейшие исследования исходных эпитаксиальных структур для выявления возможных причин деградации этих приборов. Исследования в области деградации инжекционных лазерных диодов можно разделить на два направления. Первое — изучение деградации в области зеркал лазерных диодов, которая обусловлена поверхностными явлениями и взаимодействием материала с кислородом атмосферы [1,2]. В работах этого направления было предложено несколько способов повышения надежности лазеров: применение в качестве зеркал тонких пленок Al_2O_3 [3], а также применение непоглощающих зеркал [4]. Второе направление — исследование объемной деградации, обусловленной несовершенством эпитаксиальных слоев [5–7]. Нами была поставлена задача: найти способы предсказать этот тип деградации для эпитаксиальных слоев, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), на основе структурно-чувствительных методов диагностики. В качестве основного метода исследования был выбран метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, широко применяемый для исследования различных гетероструктур [8,9].

Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии основан на явлении интерференции рентгеновского излучения в многослойных гетероструктурах [10,11]. Этот метод обладает, с одной стороны, высоким пространственным разрешением, сопоставимым для определенного типа гетероструктур с разрешением просвечивающей электронной микроскопии [12,13], и, с другой стороны, высокой чувствительностью к кристаллическому структурному совершенству, позволяющей изучать особенности механизмов эпитаксиального роста и дефектообразования в гетероструктурах [14,15].

В данной работе решена задача: используя структурно-чувствительные методы диагностики, исследовать возможности прогнозирования развития (в процессе работы лазерных диодов) деградационных процессов, обусловленных несовершенством кристаллической структуры эпитаксиальных слоев.

В качестве объектов исследования были выбраны два типа диодных структур (рис. 1), выращенных методом МПЭ; в качестве основного метода исследования — неразрушающий метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Лазерные структуры для исследований были выращены на установке МПЭ ЦНА-4 на ориентированных подложках n^+ -GaAs (001). Структуры содержали: буферные слои n^+ -GaAs толщиной 0.5 мкм, эмиттерные слои n - и p - $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$, волноводные слои, квантовые ямы (КЯ) GaAs толщиной 100 Å и контактные слои p^+ -GaAs толщиной 0.5 мкм. Квантовая яма в структурах I-го типа (рис. 1, *a*) ограничивалась волноводными слоями $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ толщиной 0.2 мкм, а в структурах II-го типа (рис. 1, *b*) — слоем (0.25 мкм) варизонной сверхрешетки (ВСР) с шириной запрещенной зоны, изменяющейся по линейному закону, аналогично эквивалентному градиентному слою $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}-\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. Легирующей примесью n -типа был Si, p -типа — Be. Выбор режимов роста всех слоев и контроль ростового процесса (скоростей роста и температуры подложки) осуществлялся методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Скорости роста измерялись по осцилляциям интенсивности зеркально отраженного рефлекса (off Bragg). Соотношение потоков элементов V/III групп выбиралось в интервале 1.5–2.0. Рост буферного и контактного слоев происходил при температуре подложки 600°C и реконструкции поверхности (2×4). Широкозонные эмиттерные слои $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ всех лазерных гетероструктур растились при температуре подложки около 720°C. Выращивание твердых растворов $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ — волноводных слоев и КЯ в GaAs — производилось вблизи температуры подложки 690°C. Оптимизация роста ВСР и КЯ осуществлялась вблизи температуры подложки 660°C. Лазерные диоды, изготовленные из исследованных структур для ресурсных испытаний, представляли собой полоски шириной 100 мкм и длиной примерно 700 мкм с изоляцией SiO_2 и зеркалами, образованными естественными сколами. Диоды паялись на медные теплоотводы p -слоем вниз. Приборы обладали достаточно хорошими

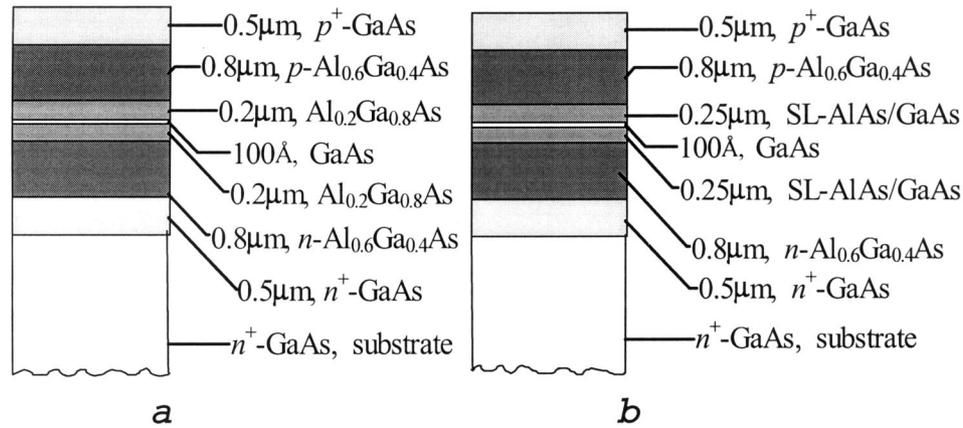


Рис. 1. Схематическое изображение лазерных гетероструктур двух типов: *a* — с волноводом из AlGaAs, *b* — с волноводом в виде сверхрешетки AlAs/GaAs.

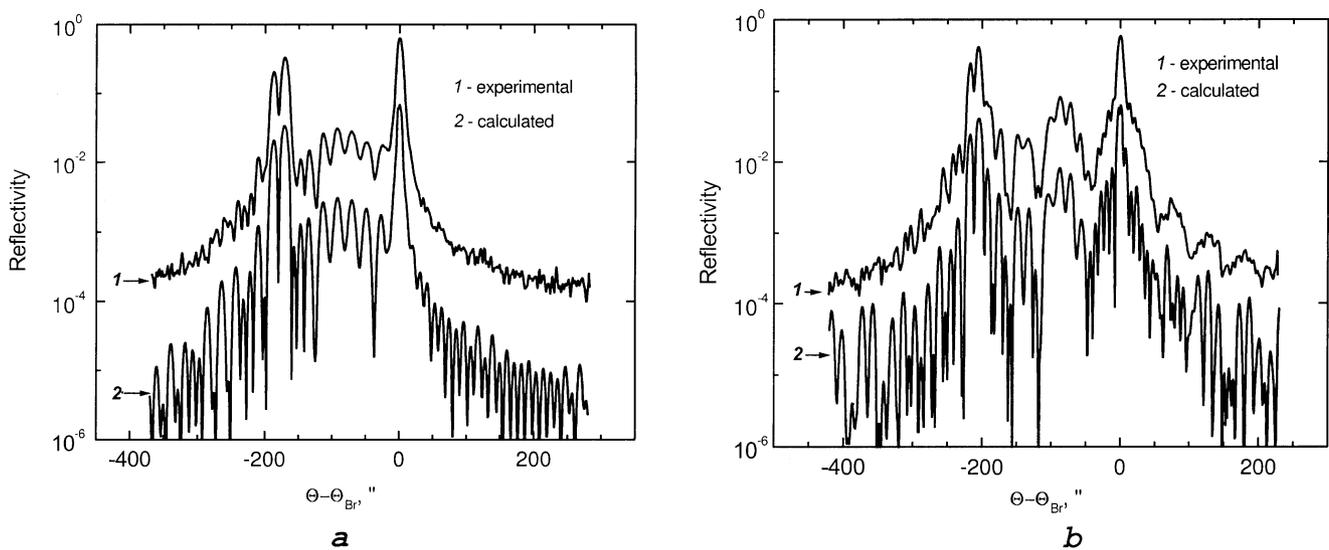


Рис. 2. Экспериментальные (1) и расчетные (2) дифракционные кривые отражения (004) CuK_{α1} для образцов: *a* — с волноводом из AlGaAs (A-224), *b* — с волноводом в виде сверхрешетки AlAs/GaAs (A-327).

характеристиками: пороговыми плотностями генерации 180 ÷ 250 А/см², дифференциальными квантовыми эффективностями 75 ÷ 80% на два зеркала и характеристическими температурами T_0 порядка 200 К.

Рентгенодифракционные исследования проводились на высокоразрешающем дифрактометре ТРС-1. Для монохроматизации и коллимации рентгеновского излучения использовался бездислокационный монокристалл Ge, асимметричный для отражения (004) CuK_{α1}, обеспечивающий расходимость монохроматизированного излучения 1.0 ÷ 1.2". Размер пучка после монохроматора для уменьшения влияния изгиба гетероструктур ограничивался выходной щелью до 0.1 × 2.0 мм². Кривые дифракционного отражения (КДО) снимались в симметричной геометрии вблизи отражения (004) GaAs.

На первой стадии качественный предварительный анализ формы и параметров, полученных КДО, показал (рис. 2), что все выращенные лазерные гетерострук-

туры обладают высоким кристаллическим совершенством — протяженные дефекты (типа дислокаций несоответствия) отсутствуют. Эпитаксиальные слои — планарные, интерфейсы — резкие, плотность и размер структурных дефектов (в основном точечного типа или их кластеров) не настолько велики, чтобы обусловленные ими непланарность слоев, объемные напряжения и диффузное рассеяние приводили при наших условиях съемки дифракционных кривых к размытию толщинных осцилляций и уширению дифракционных пиков. На втором этапе исследований, для упрощения дальнейшего численного моделирования, происходило сопоставление и уточнение для каждой выращенной структуры полученных из КДО параметров (толщины слоев и процентный состав) с технологическими параметрами, измеренными с помощью осцилляций ДБЭ и закладываемыми в программу роста. Типичные данные, полученные двумя методами, приведены в табл. 1 для структур из разных

Таблица 1. Сопоставление полученных по методу КДО параметров для двух структур с технологическими параметрами, измеренными с помощью осцилляций ДБЭ

Номер структуры	Параметры структуры	Метод измерения	
		по ДБЭ	по КДО
А-224	t_e , мкм	0.8	0.75
	$N_e(\text{Al})$, %	48	50
	t_w , мкм	0.4	0.36
	$N_w(\text{Al})$, %	20	22
А-327	t_e , мкм	0.75	0.77
	$N_e(\text{Al})$, %	55	57
	t_w , мкм	0.45	0.46
	$N_w(\text{Al})$, %	26	25

Примечание. ДБЭ — дифракция быстрых электронов, КДО — кривые дифракционного отражения, t_e и t_w — толщины слоев эмиттера и волновода, $N_e(\text{Al})$ и $N_w(\text{Al})$ — содержание Al в слоях эмиттера и волновода.

серий А-224 и А-327. Сопоставление этих данных позволяет утверждать, что они по крайней мере не противоречат друг другу.

При проведении анализа КДО необходимо учитывать, что лазерные диодные структуры относятся к многослойным гетероструктурам "интерференционного" типа. В кристаллически совершенных структурах этого типа каждый из слоев, а также совокупность некоторых из них определенным образом влияют на форму и параметры результирующей дифракционной кривой. Например, параметры квантовой ямы (толщина и состав) в первую очередь влияют на форму огибающей кривой в области пиков, соответствующих волноводным слоям. Толщина и состав КЯ и волноводных слоев определяют форму эмиттерных пиков, положение и форма которых при хорошем совпадении составов в нижнем и верхнем эмиттерных слоях (в пределах 2–4% по количеству Al) однозначно определяется интерференцией дифрагируемого ими излучения. Результирующая картина вблизи пика подложки является суперпозицией толщинных осцилляций от эпитаксиальных слоев в целом (кроме буферного) [11] и от верхнего контактного слоя. Наличие и четкость именно этих осцилляций вместе с остальными указанными признаками является свидетельством высокого кристаллического совершенства исследованных структур. Существенные изменения параметров и формы КДО, обусловленные значительными нарушениями кристаллического совершенства гетероструктур, как правило, удается легко интерпретировать. Отсутствие той или иной группы толщинных осцилляций на КДО, изменение их формы, например вблизи эмиттерных пиков или подложки, указывает на нарушение ростового процесса на определенной его стадии.

На третьем этапе исследований был применен метод численного моделирования КДО для уточнения профиля распределения деформации и состава, а также оценки плотности структурных дефектов. Использовалось приближение динамической модели Такаги–Топена для

идеального деформированного кристалла [16]. Поправки, учитывающие рассеяние рентгеновского излучения на структурных дефектах (уменьшение интенсивности основных пиков на КДО), вводились с помощью статического фактора Дебая–Валлера (Д–В.), характеризующего степень структурного совершенства эпитаксиальных слоев. В качестве стартового приближения для расчета профиля деформации использовался технологический профиль распределения состава, уточненный по составу и толщинам слоев по параметрам экспериментальных кривых. Как правило, это позволяет сократить число подгоночных параметров, обеспечить более высокую достоверность расчетных данных. При подгонке расчетной КДО варьированием параметров гетероструктуры (состав и толщина слоев) вначале необходимо добиться совпадения положения и формы основных максимумов и толщинных осцилляций, учитывая интерференционную природу формирования дифракционных кривых. При хорошем совпадении формы расчетной и экспериментальной кривых отличие их параметров (сравнение следует проводить по коэффициентам отражения основных дифракционных пиков — от подложки, от волноводных и эмиттерных слоев) указывает на существование в исследуемой структуре мелких кристаллических дефектов кластерного типа [17]. Для окончательной подгонки параметров расчетных кривых используется статический фактор Д–В., подбором которого необходимо добиться совпадения экспериментальных и расчетных значений коэффициентов отражения для основных пиков.

Исследования деградации лазерных диодов проводились на нескольких (3–4) образцах из каждой структуры в режиме поддержания начального рабочего тока для выходной оптической мощности $P = 0.4$ Вт с каждого зеркала при фиксированной температуре теплоотвода $T = 25^\circ\text{C}$. Полученные таким образом кривые зависимости выходной оптической мощности от времени для образцов со сроком службы более 1000 ч обычно представляли собой плавное насыщающееся падение выходной оптической мощности, которая происходила, вероятнее всего, за счет механизмов деградации материала вблизи поверхности зеркал. Характерной особенностью во временной зависимости выходной оптической мощности для образцов с небольшим сроком службы являлся финишный участок резкого падения мощности (5–30 мин), вероятнее всего, за счет развития дефектов темных линий в объемном материале. Завершающая стадия процесса быстрой деградации наблюдалась как в оптический микроскоп на специально подготовленных образцах с оптически прозрачным контактом, так и при изучении продеградировавших образцов в растровом электронном микроскопе. Время жизни лазерных диодов фиксировалось при суммарном падении начальной выходной оптической мощности более чем на 30% и усреднялось по нескольким характерным зависимостям деградации для образцов из одной структуры. Данные по деградации приборов и расчетные значения статического фактора Д–В. приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сопоставление значений статического фактора Дебая–Валлера для эпитаксиальных слоев структур (с двумя типами волноводных слоев) с величиной времени жизни изготовленных из них приборов

Образец	Тип структуры	Пороговый ток, А/см ²	Дифференциальная квантовая эффективность, %	Время жизни прибора, ч	Фактор Дебая–Валлера	
					волновод	эмиттер
A-254	1	200	35	10		
A-219	1	250	34	80	0.67	0.835
A-224	1	220	35	200	0.92	0.915
A-327	2	175	40	2900	0.99	1.0
A-309	2	180	40	2500	0.97	0.95

Примечание. Тип структуры: 1 — волновод AlGaAs; 2 — волновод с варизонной сверхрешеткой AlAs/GaAs.

В табл. 2 приведены значения статического фактора Д.–В. для наиболее близких к КЯ волноводных и эмиттерных слоев, в которых также распространяется оптическое излучение и возникает электронно-дырочная плазма с высокой концентрацией, и структурное совершенство которых существенным образом влияет на деградационные характеристики приборов. Сопоставление значений статического фактора Д.–В. для эпитаксиальных слоев различных структур с величиной времени жизни изготовленных из них приборов показывает, что оценки кристаллического совершенства эпитаксиальных слоев (статический фактор Д.–В.), полученные расчетным путем из рентгенодифракционных спектров, хорошо коррелируют с деградационными характеристиками лазерных диодов. Это дает нам основание утверждать, что кристаллическое совершенство приборных гетероструктур имеет решающее значение для достижения большого срока службы данного класса приборов. Необходимо особо отметить, что в лазерных структурах важно кристаллическое совершенство не отдельных слоев, а гетероструктур в целом. При этом невозможно указать тот слой, совершенство которого гарантирует высокие рабочие параметры приборов. В эпитаксиальных структурах кристаллическое совершенство нижних слоев определяет структурное совершенство вышележащих слоев. Наряду с этим структурные дефекты, образовавшиеся в верхних слоях, мигрируя в нижележащие слои как в процессе роста, так и в ходе дальнейшей работы приборов, ухудшают их кристаллическое совершенство.

Рост толстых слоев твердых растворов AlGaAs в широком диапазоне составов является наиболее сложной проблемой при получении методом МПЭ кристаллически совершенных многослойных гетероструктур в системе AlGaAs/GaAs. Без решения этой, на первый взгляд, локальной задачи невозможно получение методом МПЭ диодных лазерных структур с высокими рабочими параметрами. Из-за особенностей молекулярно-пучковой эпитаксии рост AlGaAs в диапазоне температур подложки 630–710°С сопровождается явлением поверхностной сегрегации Ga, что приводит к существенному ухудшению морфологических и оптических свойств гетероструктур. Рост твердых растворов вне этого диапазона температур также имеет свои особенности. Так, рост при температуре подложки ниже 630°С характеризуется

большим количеством точечных дефектов (DX-центры и т.п.), что приводит при взаимодействии такого материала с мощным оптическим излучением к стимулированной диффузии точечных дефектов с образованием в итоге крупномасштабных дефектов (дефектов темных линий и т.п.). Рост при температуре подложки выше 710°С хуже контролируется по методу осцилляций ДБЭ и приводит к увеличению вероятности возникновения вакансий As и комплексов на их основе, что также сказывается на качестве слоев.

Особое внимание было уделено выбору режимов роста КЯ и ограничивающих ее волноводных слоев. Рост этих слоев лазерной структуры желательно осуществлять при одинаковых условиях, без дополнительных остановок на гетерогранице волновод–КЯ для изменения температуры роста или соотношения потоков. Любая дополнительная остановка может привести к появлению центров безызлучательной рекомбинации на этой очень важной для лазера с квантово-размерной активной областью гетерогранице. Альтернативой твердым растворам AlGaAs для волноводных слоев является применение короткопериодных бинарных сверхрешеток AlAs/GaAs, так как AlAs- и GaAs-слои высокого качества могут быть получены в широком интервале температур [18]. Кроме того, периодический деформационный потенциал, связанный со сверхрешеткой, эффективно препятствует миграции дефектов, которые могли образоваться в процессе роста в прилегающих слоях [19].

Показано, что высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия является достоверным методом для оценки кристаллического совершенства приборных лазерных гетероструктур. Результаты наших исследований показали, что существует четкая корреляция между плотностью ростовых дефектов в приборных гетероструктурах, для оценки которых нами был использован расчетный параметр — статический фактор Дебая–Валлера, и скоростью деградации лазерных диодов, изготовленных из этих структур. Сравнение деградационных параметров и кристаллографического совершенства по фактору Д.–В. у приборов с различными типами волноводов показывает, что существенно более высокое кристаллическое совершенство эпитаксиальных структур достигается при применении в качестве волноводных слоев варизонных бинарных сверхрешеток AlAs/GaAs вместо твердого рас-

твора $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. Конечно, следует отметить "пороговость" данной методики, так как методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии чувствительны не к отдельным точечным дефектам, а к их скоплениям, кластерам. Тем не менее применение метода двухкристалльной дифрактометрии и использование статического фактора Дебая–Валлера в качестве основного параметра для оценки кристаллического совершенства гетероструктур представляется вполне корректным.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] H. Yonezu, K. Endo, T. Kamejima, T. Torikai, T. Yuasa, T. Furuse. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 5150 (1979).
- [2] F.R. Nash, R.L. Hartman, N.M. Denkin, R.W. Dixon. *J. Appl. Phys.*, **50**, 3122 (1979).
- [3] F.R. Gfeller, D.J. Webb. *J. Appl. Phys.*, **68**, 14 (1990).
- [4] H. Naito, O. Imafuji, M. Kume, H. Shimizu, M. Kazumura. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 515 (1992).
- [5] R.G. Waters, R.K. Bertaska. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 179 (1988).
- [6] С.Г. Конников, М.И. Свердлов, Ф.Я. Филипченко, А.А. Хазанов. *ФТП*, **24**, 2010 (1990).
- [7] М.М. Соболев, А.В. Гитцович, М.И. Папенцев, И.В. Кочнев, Б.С. Явич. *ФТП*, **26**, 1760 (1992).
- [8] B. Estop, A. Izrael, M. Sauvage. *Acta Cryst.*, **A32**, 627 (1976).
- [9] M.A.G. Halliwell, M.H. Lyons. *J. Cryst. Growth*, **68**, 523 (1984).
- [10] L. Tapfer, K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **40**, 9802 (1989).
- [11] N.N. Faleev, L.I. Flaks, S.V. Batashova, S.G. Konnikov, I.K. Solimin. *Phys. St. Sol. (a)*, **120**, 327 (1990).
- [12] C.R. Wie, J.C. Chen, H.M. Kim, P.L. Liu, Y.-W. Choi, D.M. Hwang. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1774 (1989).
- [13] L. Tapfer, M. Ospelt, H. Kanel. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1298 (1990).
- [14] N. Faleev, R. Stabenov, M. Sinitsyn, B. Yavich, A. Haase, A. Grudski. *Mater. Sci. Forum*, **166–169**, 293 (1994).
- [15] В.Г. Груздов, А.О. Косоогов, Н.Н. Фалеев. *Письма ЖТФ*, **20**, вып. 14, 1 (1994).
- [16] R.N. Kyutt, P.V. Petrashen, L.M. Sorokin. *Phys. St. Sol. (a)*, **60**, 381 (1980).
- [17] К.М. Павлов, В.И. Пунегов, Н.Н. Фалеев. *ЖЭТФ*, **107**(6), 1967 (1995).
- [18] F. Alexandre, L. Goldstein, G. Leroux, M.C. Joncour, H. Thibierge, E.V. Rao. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**, 950 (1985).
- [19] N.A. Bert, N.N. Faleev, Yu.G. Musikhin. *Abstracts of IX Int. Conf. on Microscopy of Semicond. Mater. (SMM IX)* (UK Oxford, 1995) p. 98.

Редактор Т.А. Полянская

The estimate of correlation between the laser diode reliability and the crystal perfection of heterostructures by a high resolution X-ray diffractometry

V.P. Evtikhiev, I.V. Kudryashov, E.Ju. Kotel'nikov, V.E. Tokranov, N.N. Faleev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract We present a study of a GaAs/AlGaAs laser diode degradation as a function of crystal perfection of the heterostructures. The high power SCH QW laser diode were grown by MBE. High resolution X-ray diffractometry was used to diagnose the structural perfection. The static Debay-Waller factor was employed for precise fitting parameters of calculated diffraction curves. It has been found that higher crystal perfection was reached by using a binary superlattice AlAs/GaAs as waveguide layers instead of a solid AlGaAs solution.

E-mail: vad@mbep.iioffe.rssi.ru