

Многoperиодные квантово-каскадные наногетероструктуры: эпитаксия и диагностика

© А.Ю. Егоров*[¶], П.Н. Брунков*⁺, Е.В. Никитина*, Е.В. Пирогов*, М.С. Соболев*,
А.А. Лазаренко*, М.В. Байдакова⁺, Д.А. Кириленко⁺, С.Г. Конников⁺

* Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 20 мая 2014 г. Принята к печати 30 мая 2014 г.)

Обсуждаются успехи технологии производства многoperиодных наногетероструктур квантово-каскадных лазеров, с числом каскадов равным 60, методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием промышленной многоподложечной установки. Приведены результаты исследования наногетероструктур квантово-каскадных лазеров методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения и картографирования фотолюминесценции.

1. Введение

Впервые идея о возможности усиления электромагнитных волн в полупроводниках со сверхрешеткой была сформулирована в статье Казаринова и Суриса в 1971 году. Затем в 1994 году этот принцип был использован для создания лазера группой ученых под руководством Федерико Капассо, лазер получил название квантово-каскадный. В настоящее время мощные и компактные лазеры среднего и дальнего инфракрасного диапазона пользуются большим спросом при создании приборных систем специального и гражданского применения. Области применения таких лазеров: дистанционный газоанализ, медицинская диагностика, оптическая и космическая связь, обнаружение наркотиков, взрывчатых и других химических веществ, бесконтактная химическая томография.

Эффективные и компактные излучатели среднего и дальнего инфракрасного диапазона — квантово-каскадные лазеры (ККЛ) — являются однополярными полупроводниковыми приборами и основаны на использовании классических квантово-размерных эффектов в полупроводниковых гетероструктурах, таких как резонансное туннелирование через потенциальный барьер, образование мини-зоны в короткопериодных сверхрешетках и оптические переходы между уровнями размерного квантования в зоне проводимости. Преимуществом ККЛ является возможность варьировать энергию излучательного перехода в достаточно широком диапазоне только лишь за счет изменения толщин слоев наногетероструктуры. Типичные длины волн генерации ККЛ лежат в диапазоне 3.4–24 мкм. Необходимыми требованиями для создания наногетероструктуры эффективного ККЛ являются высокая планарность гетерограниц слоев, наличие достаточно большого количества каскадов, 20 и более, прецизионный контроль толщины и элементного состава эпитаксиальных слоев, наличие большого разрыва зоны

проводимости на гетерогранице барьер/яма. Сегодня выполнение всех указанных требований может быть обеспечено при создании наногетероструктур ККЛ на подложках GaAs и InP методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Принципиально, ККЛ основаны на межподзонных электронных переходах между уровнями размерного квантования полупроводниковой наногетероструктуры. Длина волны излучения, испускаемого активной областью ККЛ (квантовой ямой), в основном определяется толщиной полупроводниковых слоев, а не шириной их запрещенной зоны. Использование эффектов резонансного туннелирования и проводимости по мини-зоне позволяет создать область инжектора и связать активные зоны. Совокупность инжектора и активной области называют каскадом. Таким образом, чередуя активную область и область инжектора, можно создавать наногетероструктуры ККЛ, содержащие большое количество последовательно соединенных каскадов. Такая каскадная конструкция лазера обеспечивает довольно простой способ увеличения выходной мощности одиночного прибора. Электрон, преодолевая каждый каскад, испускает фотон. За свой проход через ККЛ один электрон испускает множество фотонов. Чем больше число каскадов в ККЛ, тем большее число фотонов испускает один электрон за свой проход. Следовательно, увеличение числа каскадов должно приводить к увеличению выходной мощности прибора и снижению порогового тока генерации. Число каскадов, необходимое для реализации высокоэффективного ККЛ, — 40 и более [1,2]. Однако это справедливо только в случае полной идентичности всех каскадов. На практике сложность поддержания идентичных параметров эпитаксиального процесса в течение длительного времени выращивания наногетероструктуры ККЛ может приводить к изменению толщины и элементного состава слоев наногетероструктуры, а следовательно, к сдвигу максимума длины волны спектра усиления каскадов. В результате потенциальный выигрыш от большого числа каскадов может быть потерян.

[¶] E-mail: Anton@beam.ioffe.ru

ККЛ диапазона длин волн 4–10 мкм выращиваются на подложках InP [3,4]. В качестве материала квантового барьера используется тройной твердый раствор InAlAs, в качестве материала квантовой ямы используется раствор InGaAs. Возможны два варианта реализации гетероструктур: решеточно-согласованный и упругосбалансированный. В первом случае используются твердые растворы $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ и $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.47}\text{As}$, совпадающие по постоянной кристаллической решетки с материалом подложки. В этом случае разрыв зоны проводимости на гетерогранице ΔE_C равен приблизительно 490 мэВ. Во втором случае используются два твердых раствора, рассогласованных относительно материала подложки в разные стороны. Все слои, формирующие квантовый каскад, имеют малую толщину, и для предотвращения образования дислокаций несоответствия достаточно поддерживать упругий баланс, т.е. необходимо поддерживать среднюю постоянную решетки каскада, достаточно точно совпадающую с постоянной решетки материала подложки. Большие значения ΔE_C , в случае реализации упругосбалансированных наногетероструктур, предотвращают утечку электронов посредством их теплового выброса из мини-зоны и обеспечивают устойчивую работу приборов при комнатной и даже более высоких температурах. Технологические аспекты процесса изготовления именно таких упругосбалансированных наногетероструктур ККЛ методом молекулярно-пучковой эпитаксии и их структурные свойства исследовались в ходе выполнения настоящей работы. Число каскадов, заведомо обеспечивающее создание эффективного ККЛ, было определено равным 60.

Упругосбалансированные наногетероструктуры ККЛ на основе твердых растворов $\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$ и $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ на проводящей подложке InP были изготовлены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на промышленной установке Ribier 49. За один эпитаксиальный процесс было изготовлено 3 пластины диаметром 2 дюйма. Выбранный элементный состав твердых растворов гетеропары $\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}/\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ обеспечивал необходимый упругий баланс в каскадах ККЛ и энергетический разрыв на гетерогранице ΔE_C не менее 630 мэВ.

Сохранение высокого структурного совершенства наногетероструктуры при реализации упругосбалансированных ККЛ от первого до последнего каскада — важная технологическая задача. Во-первых, необходимо с чрезвычайно высокой степенью точности поддерживать величины потоков элементов третьей группы на поверхность эпитаксии. Для этого необходимо обеспечивать прецизионный контроль температуры эффузионных источников с отклонением не более $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Кроме того, особое внимание необходимо уделить поддержанию температуры окружающей среды в помещении, где размещено эпитаксиальное оборудование, с отклонением не более $\pm 0.5^\circ\text{C}$, чтобы обеспечить поддержание величин потоков с точностью не хуже $\pm 2\%$. В случае более значительных колебаний температуры окружающей среды для используемой промышленной системы возможен

уход значений величин потоков за указанные пределы во время эпитаксиального роста наногетероструктуры.

2. Эксперимент

Предварительно, перед созданием многопериодной структуры ККЛ, для прецизионной калибровки толщин и элементного состава эпитаксиальных слоев, создавались тестовые образцы с упругосбалансированной сверхрешеткой (10 каскадов), образованной гетеропарой $\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}/\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ и гетеропарой $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{As}/\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$. Исследования сверхрешеток методом рентгеновской дифрактометрии показали, что для образцов, сформированных на основе гетеропары $\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}/\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$ при температуре эпитаксии $500 \pm 5^\circ\text{C}$, характерны дифракционные кривые, близкие к расчетным, с относительно малой шириной дифракционных пиков. Для образцов на основе гетеропары $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{As}/\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$, выращенных при той же температуре, характерны дифракционные кривые с существенно уширенными максимумами, свидетельствующими о размытии гетерограниц и возможном формировании областей, обогащенных индием при эпитаксии твердого раствора $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$. Поэтому для создания ККЛ на основе гетеропары $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{As}/\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$ необходимо использовать более низкие температуры эпитаксии.

После проведения тестовых эпитаксиальных процессов наногетероструктура ККЛ, содержащая 60 каскадов, была изготовлена при температуре эпитаксии $500 \pm 5^\circ\text{C}$. Гетероструктура была выращена на подложке InP (100), перед формированием каскадов на подложке был выращен согласованный по параметру решетки слой InGaAs, легированный Si, толщиной 100 нм. После формирования каскадов был выращен толстый покрывающий слой InAlAs, легированный Si, толщиной 1500 нм и тонкий контактный слой InGaAs, легированный Si, толщиной 50 нм.

3. Результаты и обсуждение

Информация о структурном совершенстве гетероструктуры ККЛ и соответствии реальных значений толщин слоев требуемым значениям была получена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения (РД). Однородность по всей поверхности эпитаксиальной пластины диаметром 51 мм исследовалась методом фотолюминесценции (ФЛ). Конструкция наногетероструктуры приведена в таблице.

3.1. Исследование просвечивающей электронной микроскопией наногетероструктуры ККЛ

Определение толщин слоев образца ККЛ проводилось методом исследования поперечного сечения структур

просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM2100F компании „JEOL“ (Япония). Образцы в геометрии поперечного сечения были подготовлены путем их шлифовки с последующим утончением в процессе травления ионами Ar^+ при энергиях 3–4 кэВ. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения были получены в светлопольном режиме при ориентации структуры плоскостью роста (001) параллельно электронному пучку. Изображения регистрировались на CCD-камеру „US 2K 894“ фирмы „Gatan“ (США) с разрешением 2048×2048 точек. Границы между соседними слоями определялись по положению полувысоты изменения контраста от одного слоя к другому на профиле интенсивности. Результаты исследования и определения толщин слоев образца ККЛ методом исследования поперечного сечения структур просвечивающей электронной микроскопией показаны на рис. 1, *a–c* и приведены в таблице. Три различных ПЭМ изображения, приведенные на рис. 1, *a–c*, показывают квантовые каскады наногетероструктуры ККЛ вблизи поверхности подложки в области между 25 и 35 каскадами и вблизи верхних слоев наногетероструктуры соответственно. Все три изображения практически идентичны, дислокации и заметные шероховатости гетерограниц отсутствуют. Измерения толщин различных слоев показывают небольшие отклонения от заданной конструкции экспериментального образца. Заданные и измеренные методом ПЭМ

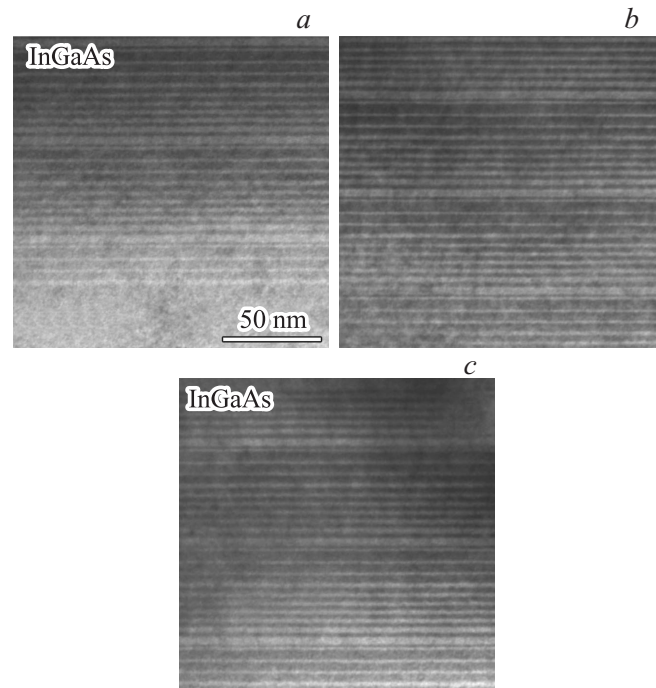


Рис. 1. ПЭМ изображения каскадов ККЛ: *a* — квантовые каскады вблизи поверхности подложки, *b* — в области между 25 и 35 каскадами, *c* — вблизи верхних слоев образца.

толщины слоев приведены в таблице. Толщины слоев, образующих одиночный каскад, и суммарная толщина каскада в различных частях структуры совпадают в пределах погрешности измерений. Таким образом, на основании исследования гетероструктуры методом ПЭМ, несмотря на относительно большое количество каскадов, 60, было установлено, что наногетероструктура ККЛ обладает высоким структурным совершенством и близка к заданной спецификации. Суммарная толщина одного каскада, определенная методом ПЭМ, составила 51.7 ± 1.0 нм.

3.2. Исследование ККЛ методом рентгеновской дифракции высокого разрешения

На рис. 2, *a* приведена дифракционная кривая, полученная около симметричного рефлекса (004) InP методом рентгеновской дифракции (РД) высокого разрешения. Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в параллельной геометрии пучка рентгеновского излучения. Источником рентгеновского излучения мощностью 6 кВт является трубка с вращающимся медным анодом ($\lambda = 0.15406$ нм). Полуширина первичного пучка не превышала $12''$, что обеспечивалось использованием четырехкратного Ge(220) прорезного кристалла-монокроматора. На рис. 2, *b* отмечены характерные пики дифракции и интерференционной картины от подложки InP, покрывающего слоя $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

Конструкция одного каскада ККЛ

Слой	Толщина по спецификации, нм	Толщина по ПЭМ, нм	Толщина по РД, нм
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	2.4	2.3	2.5
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	3.9	3.8	4.1
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	1.5	1.5	1.6
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	4.4	4.4	4.6
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	1.4	1.5	1.5
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	5.0	5.1	5.2
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	1.4	1.5	1.5
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	1.3	1.3	1.4
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	4.2	4.1	4.4
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	2.1	2.1	2.2
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	3.0	3.1	3.1
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	2.1	2.1	2.2
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	2.3	2.3	2.4
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	2.2	2.3	2.3
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	2.1	2.1	2.2
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	2.3	2.3	2.4
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	2.0	2.1	2.1
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	2.6	2.6	2.7
$\text{In}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{As}$	1.9	2.1	2.0
$\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$	2.9	3.1	3.0
Суммарная толщина одного каскада	51.0	51.7 ± 1.0	53.3 ± 0.2

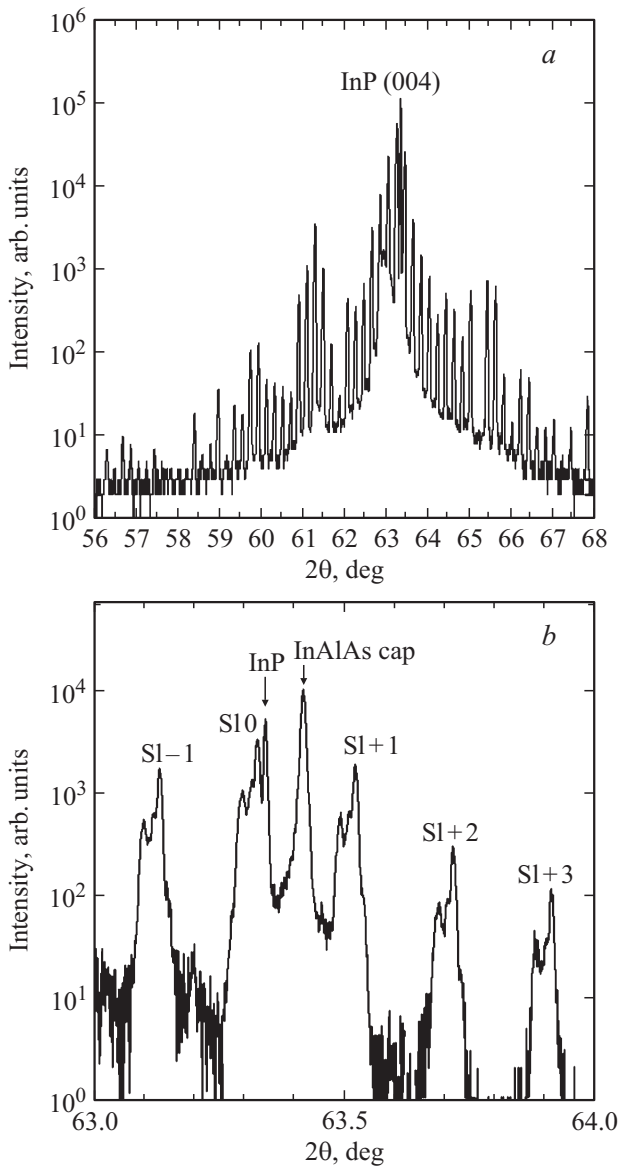


Рис. 2. Дифракционная кривая наногетероструктуры ККЛ около симметричного рефлекса InP (004) в диапазоне 56–68°. CuK α -излучение ($\lambda = 0.15406$ нм). Внизу обозначены положения максимумов, отвечающие дифракции на подложке InP, покрывающем слое (InAlAs cap) и периодической структуре каскада (SI – 1, SI0, SI + 1 и т.д.) в диапазоне 63–64°.

($x = 0.513$), периодической каскадной наногетероструктуры (спутники — SI). Нулевой пик спутнитной структуры (SI0) практически совпадает с пиком дифракции на подложке InP, что свидетельствует о том, что упругий баланс реализован и усредненная постоянная решетки каскадов, которая определяется из положения этого пика, близка к постоянной решетки подложки. Спутнитная структура наблюдается в широком угловом диапазоне, более 10° по двойной шкале брэгговских углов (см. рис. 2), что указывает на планарность и непрерывность интерфейсов, образующих периодическую структуру. Максимумы-спутники имеют малую

полуширину, проявляя незначительное расщепление, заметное только в высокоразрешающей моде. Из рис. 2, b видно, что подобное расщепление может быть вызвано малыми вариациями состава слоев наногетероструктуры по глубине (менее 1%). Суммарная толщина одного каскада была определена по разности угловых положений спутников и составила 53.3 ± 0.2 нм. В целом наблюдаемая дифракционная картина свидетельствует о высоком структурном совершенстве периодического кристалла ККЛ и достаточно прецизионном совпадении толщин слоев всех 60 каскадов наногетероструктуры, что подтверждает результаты, полученные методом ПЭМ, приведенные выше. Толщины отдельных слоев, приведенные в столбце РД в таблице, получены путем умножения толщин слоев по спецификации на отношение суммарных толщин одного каскада, определенных РД и по спецификации. Незначительное отличие в толщинах каскадов, определенных методами ПЭМ и РД, можно объяснить хорошо известным фактом недооценки толщины слоев методом ПЭМ в периодических структурах со слоями, различными по плотности.

3.3. Исследование наногетероструктуры ККЛ методом фотолюминесценции

На рис. 3 приведен спектр фотолюминесценции (ФЛ) наногетероструктуры ККЛ, зарегистрированный при помощи установки RPMSigma при комнатной температуре. Спектр состоит из двух характерных пиков. Спектральное положение пиков в спектрах ФЛ определяется электронно-дырочными переходами между уровнями размерного квантования в наиболее широких квантовых ямах In $_{0.44}$ Al $_{0.56}$ As/In $_{0.60}$ Ga $_{0.40}$ As каскадов наногетеро-

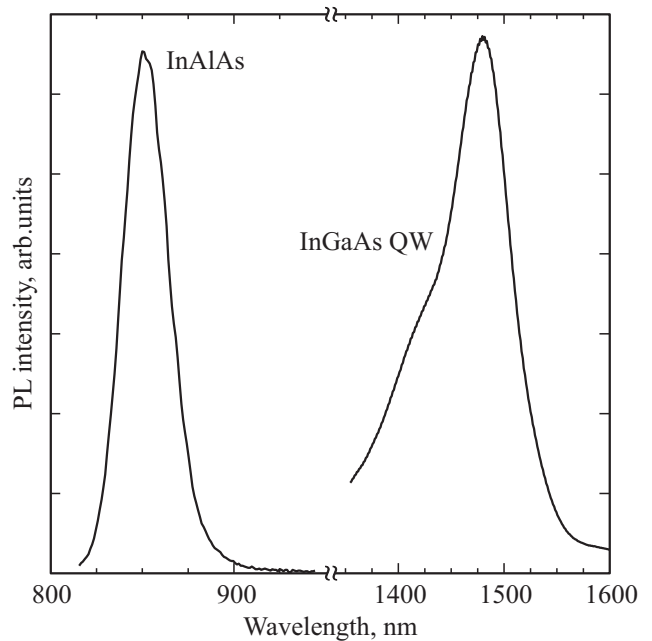


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции наногетероструктуры ККЛ.

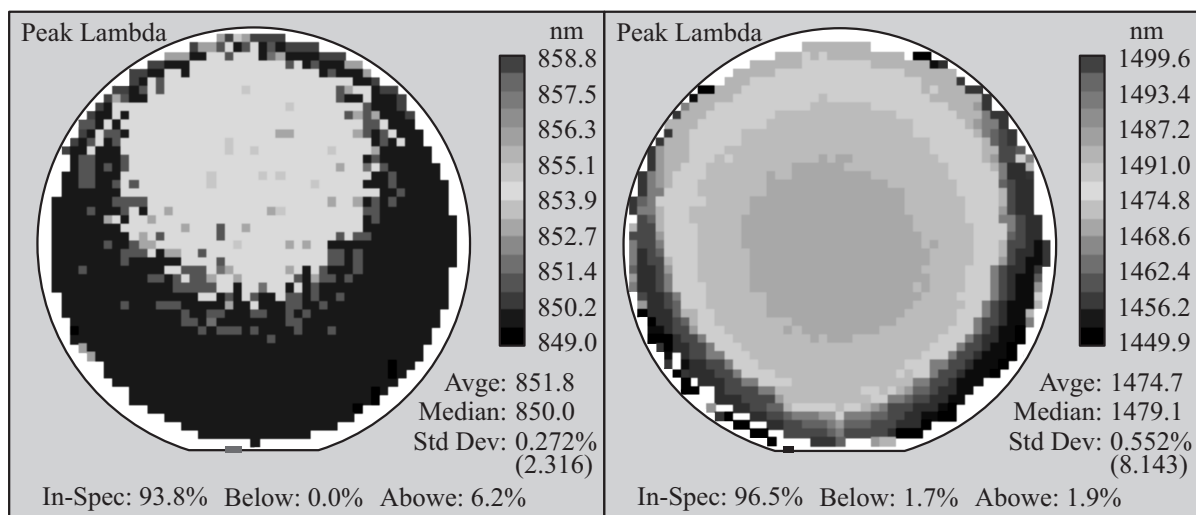


Рис. 4. Карта распределения максимума интенсивности фотолуминесценции наногетероструктуры ККЛ по поверхности пластины диаметром 51 мм. Слева — для пика со средней длиной волны 851.8 нм, справа — для пика со средней длиной волны 1474.7 нм.

структуры (длинноволновый пик) и электронно-дырочными переходами между валентной зоной и зоной проводимости в толстом покрывающем слое $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $x = 0.507$ (коротковолновый пик). Для длинноволнового пика спектральное положение максимума интенсивности ФЛ зависит от толщины и элементного состава слоя квантовой ямы и барьера, для коротковолнового — только от состава тройного раствора. Карта распределения длины волны максимума ФЛ по площади эпитаксиальной пластины диаметром 51 мм приведена на рис. 4, *a* и *b*. Для 93.8% площади пластины длина волны ФЛ для коротковолнового пика находится в диапазоне 851.8 ± 2.3 нм, что соответствует энергии перехода 1.456 ± 0.004 эВ. С использованием зависимости ширины запрещенной зоны E_g от состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

$$E_g^{\text{InAlAs}} = 0.36x + 2.95(1-x) - 0.70x(1-x) \quad [5]$$

была определена молярная доля индия в покрывающем слое $x = 0.509 \pm 0.002$, которая достаточно хорошо согласуется с величиной, определенной методом РД.

Для длинноволнового пика 96.5% площади пластины характеризуется длиной волны ФЛ в диапазоне 1474.7 ± 8.1 нм, что соответствует энергии перехода в диапазоне 0.841 ± 0.005 эВ, соответствующем флуктуациям ширины квантовой ямы ± 0.2 нм, т.е. флуктуациям толщины порядка одного монослоя. Высокая однородность распределения длины волны ФЛ наногетероструктуры ККЛ по поверхности всей пластины диаметром 51 мм свидетельствует о высокой однородности толщины и состава всех слоев исследованного образца.

4. Заключение

В ходе выполнения работ, описанных в настоящей статье, методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием промышленной многоподложечной уста-

новки синтезированы многопериодные наногетероструктуры квантово-каскадных лазеров, с числом каскадов, равным 60. Исследования пластин наногетероструктур диаметром 51 мм методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции высокого разрешения и фотолуминесценции показали, что структуры обладают высоким структурным совершенством, а именно высокой планарностью гетерограниц, высокой идентичностью геометрических конструктивных размеров всех 60 каскадов, высокой однородностью параметров структуры по площади пластины. Изготовленные наногетероструктуры полностью отвечают требованиям, предъявляемым к наногетероструктурам ККЛ.

Наногетероструктуры ККЛ были изготовлены в лаборатории нанoeлектроники Академического университета. Исследования параметров ККЛ выполнялись с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

Работа выполнена при поддержке гранта „Научно-учебный центр молекулярно-пучковой эпитаксии“ Фонда развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий „Сколково“.

Список литературы

- [1] A. Lyakh, R. Maulini, A. Tsekoun, R. Go, C. Pflügl, L. Diehl, Q.J. Wang, Federico Capasso, C. Kumar, N. Patel. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 141 113 (2009).
- [2] M. Razeghi, S. Slivken. *Opto-Electron. Rev.*, **11**, 85 (2003).
- [3] В.В. Мамутин, В.М. Устинов, J. Boethcher, H. Kuenzel. *Письма ЖТФ*, **36**, 34 (2010).
- [4] И.И. Засавицкий, Д.А. Пашкеев, А.А. Мармалюк, Ю.Л. Рябоштан, Г.Т. Микаелян. *Квант. электрон.*, **40**, 95 (2010).
- [5] M.P.C.M. Krijn. *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 2731 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

The multiperiod quantum-cascade nanoheterostructure: epitaxy and diagnostics

*A.Yu. Egorov**, *P.N. Brunkov*⁺*, *E.V. Nikitina1**,
*E.V. Pirogov**, *M.S. Sobolev**, *A.A. Lazarenko**,
M.V. Baidakova⁺, *D.A. Kirilenko⁺*, *S.G. Konnikov⁺*

* St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract This article will discuss the successes of the production technology multiperiod nanoheterostructures quantum cascade lasers, with the 60 cascades, by the method of molecular-beam epitaxy with the use of industrial MBE machine. The study of parameters of nanoheterostructures quantum cascade lasers was carried by transmission electron microscopy, *x*-ray diffraction and high resolution mapping photoluminescence.