

Оптимизация структурных свойств и морфологии поверхности метаморфного буферного слоя $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ с корневым профилем изменения состава ($x = 0.05-0.83$), выращиваемого методом молекулярно-пучковой эпитаксии на GaAs (001)

© В.А. Соловьев, М.Ю. Чернов, А.А. Ситникова, П.Н. Брунков, Б.Я. Мельцер, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vasol@beam.ioffe.ru

(Получена 26 апреля 2017 г. Принята к печати 10 мая 2017 г.)

Представлены результаты оптимизации конструкции и условий роста метаморфного буферного слоя $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ с большим содержанием In ($x = 0.05-0.83$), получаемого методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs (001), с целью улучшения морфологических характеристик его поверхности и структурных свойств, а также снижения приповерхностной плотности прорастающих дислокаций. Наименьшие значения величины шероховатости поверхностного рельефа $\text{RMS} = 2.3$ нм (на площади 10×10 мкм) и плотности прорастающих дислокаций $5 \cdot 10^7$ см⁻² получены в образцах, содержащих метаморфный буферный слой с корневым профилем изменения состава по толщине.

DOI: 10.21883/FTP.2018.01.45331.8626

1. Введение

Возросший в последнее время интерес к получению и исследованию структур на основе узкозонных квантовых ям (КЯ) InGaAs/InAlAs с повышенным содержанием In (~ 70 мол% и выше) обусловлен перспективностью их использования в СВЧ электронике, спинтронике и инфракрасной (ИК) оптоэлектронике [1–4] благодаря уникальному сочетанию высоких значений подвижности и эффективного g -фактора электронов с малой шириной запрещенной зоны. Для реализации эпитаксиального роста таких структур на сильно рассогласованных, но коммерчески доминирующих после Si подложках GaAs успешно используется технология метаморфных буферных слоев (МБС) InAlAs с градиентным увеличением в них содержания In, профиль распределения которого по глубине МБС может быть ступенчатым [1–3], линейным [4,5] и нелинейным [6,7]. Несмотря на то что ступенчатый профиль прост в реализации на установках молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и позволяет получить достаточно высокие значения подвижности носителей в квантовых ямах $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As/In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}$ при низких температурах [2], линейный и нелинейный профили изменения состава, как было показано для МБС InGaAs [6], дают возможность достичь наилучшего компромисса между снижением плотности прорастающих дислокаций (ПД) и сохранением малой шероховатости поверхности при использовании оптимальных условий роста в методе МПЭ. Следует отметить, что применение линейного и особенно нелинейного профилей сдерживалось до недавнего времени, по-видимому, трудностями в их реализации при использовании стандартных термоконтроллеров [4].

Данная работа посвящена оптимизации конструкции и условий МПЭ-роста МБС $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ с содержанием In, плавно изменяемым в пределах $x = 0.05-0.83$ с

целью улучшения морфологических характеристик его поверхности и структурных свойств, а также снижения приповерхностной плотности ПД. Был использован комплексный подход, включающий: 1) разработку методики, направленной на снижение шероховатости поверхности GaAs, на которой происходит рост МБС; 2) выбор оптимального профиля изменения состава по толщине МБС (линейный и корневой — „convex“); 3) оптимизацию режимов и условий МПЭ-роста МБС с корневым профилем изменения состава, в том числе применение двухстадийного режима роста, оптимизацию температуры подложки T_S и соотношения потоков элементов V и III групп As₄/III.

2. Эксперимент

Образцы выращивались методом МПЭ на нелегированных подложках GaAs (001) с использованием установки RIBER 32P. Исследуемые структуры преднамеренно не легировались и содержали последовательно от подложки буферный слой GaAs толщиной 0.2 мкм, МБС $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ толщиной 1.3 мкм переменного состава $x = 0.05-0.83$ с линейным или корневым профилем изменения состава по толщине и слой постоянного состава $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}$ толщиной 0.4 мкм. В образцах с линейным изменением состава МБС, в соответствии с работой [1], МБС состоял из двух областей с различным средним градиентом деформаций — 5.1%/мкм при $x = 0.15-0.6$ и 3.1%/мкм при $x > 0.6$, скорость изменения содержания индия составляла 73 и 44% In/мкм соответственно. Предполагалось, что это позволит сконцентрировать большую часть ПД в области вблизи границы GaAs/МБС и снизить таким образом плотность ПД вблизи поверхности МБС. В случае корневого изменения состава МБС изменение состава по толщине (1)

соответствовало выражению $x = x_i + (x_t - x_i)(l/l_t)^{1/2}$, где x_i и x_t — содержание In в начале и конце МБС, а l_t — его толщина [5]. Для реализации как линейного, так и корневого профилей изменения состава МБС интервалы изменения температур источников In и Al разбивались на 7–21 отрезков, для которых подбирались оптимальные значения скоростей линейного изменения температур источников. Абсолютные значения температур источников In и Al в пределах каждого участка подбирались таким образом, чтобы обеспечить постоянную скорость роста МБС, равную 0.6 монослоя в 1 с, по всей его толщине. Это позволяет осуществлять рост МБС при постоянном потоке мышьяка и соответственно соотношения As_4/III , что способствует повышению воспроизводимости роста МБС и параметров выращиваемых метаморфных гетероструктур. Температура подложки во время роста МБС варьировалась в диапазоне 330–380°C. Для измерения температуры использовался ИК пирометр IRCON (рабочий диапазон температур 350–700°C). С целью его калибровки и обеспечения воспроизводимости задания температуры подложки непосредственно перед началом роста МБС проводилось наблюдение в дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) поверхностной перестройки атомов $(2 \times 4)As \rightarrow c(4 \times 4)$, условия реализации которой хорошо известны из литературы (температура подложки $T_S = 500–510^\circ C$ в зависимости от потока As_4 [8]).

Мониторинг ДБЭО *in situ* использовался на протяжении всего роста структур для контроля планарности растущих слоев, их скоростей роста (по осцилляциям интенсивности зеркального рефлекса ДБЭО) и оптимизации условий роста (температуры, соотношения потоков As_4/III).

Структурные исследования и измерения толщин слоев проводились методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии (РД) с использованием микроскопов CamScan 4-88-DV-100 (Великобритания), Dimension 3100 (Veeco, США), Philips EM-420 (Нидерланды) и многофункционального рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) соответственно. Состав толстых (~ 1 мкм) слоев InGaAs и InAlAs (слои постоянного состава) контролировался путем измерений, выполненных на установке рентгеновского микроанализатора (РМА) Camebax (Франция) с точностью 0.5 мол%.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Снижение шероховатости поверхности GaAs, на которой происходит рост метаморфного буферного слоя

Очевидно, что морфология поверхности МБС в значительной степени определяется исходной поверхностью GaAs, на которой происходит рост МБС. Стандартная

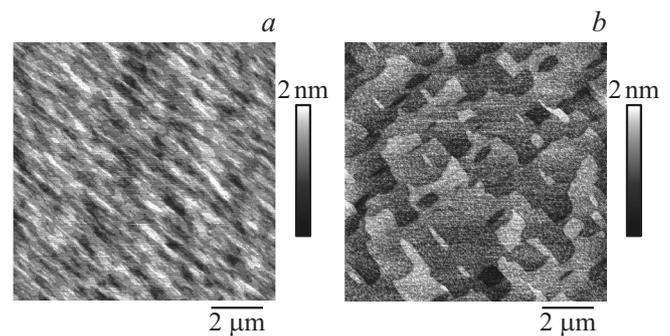


Рис. 1. АСМ-изображения поверхностей буферного слоя GaAs при различных способах отжига подложек: *a* — стандартный в потоке As_4 , *b* — низкотемпературный в потоке атомов Ga.

процедура подготовки поверхности GaAs заключается в проведении высокотемпературного отжига подложки при $T_S \approx 600^\circ C$ в потоке мышьяка [9] с последующим выращиванием на ней эпитаксиального буферного слоя GaAs толщиной ~ 0.2 мкм. Исследование методом АСМ поверхности GaAs, подготовленной по стандартной методике, выявило резко выраженный анизотропный характер ее рельефа (рис. 1, *a*). При этом величина шероховатости, измеренная на площади 10×10 мкм, составила $RMS = 0.28$ нм. Существенно лучшие результаты были достигнуты путем реализации на нашей установке МПЭ способа отжига подложек GaAs при относительно низких температурах в потоке атомов Ga, предложенного в работе [10]. При указанных условиях очень эффективно идет реакция преобразования высокотемпературных оксидов Ga_2O_3 в легколетучее соединение Ga_2O и поверхность остается планарной, в отличие от традиционного способа, при котором необходимые для осуществления указанной реакции атомы Ga „забираются“ из приповерхностной области подложки, что приводит к образованию ямок и развитию рельефа. По окончании низкотемпературного отжига подъем температуры подложки происходил в отсутствие потока As_4 , который открывался лишь при температурах, близких к температуре роста буферного слоя GaAs $T_S = 580–590^\circ C$. Для низкотемпературного отжига были определены оптимальные значения температуры ($T_S = 450^\circ C$) и времени напыления Ga (4 мин при температуре источника Ga $T_{Ga} = 750^\circ C$), при которых на поверхности GaAs буферного слоя наблюдались в АСМ плоские изотропные островки монокатомной высоты (рис. 1, *b*), а величина RMS снизилась до значения 0.16 нм.

3.2. Выбор оптимального профиля изменения состава по толщине метаморфного буферного слоя

На рис. 2 представлены рентгеновские дифракционные кривые, полученные в режиме $\omega-2\theta$ -сканирования в области отражения (004) GaAs для структур, содержащих МБС с линейным или корневым профилем изменения

состава. На кривой РД образца с линейным профилем МБС наблюдается широкий П-образный профиль в диапазоне углов $2\theta \approx 61.7\text{--}65.5^\circ$, соответствующий слою переменного состава, интенсивный пик при $2\theta \approx 62^\circ$ от слоя $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}$ и ступенька при $2\theta \approx 63^\circ$ в точке скачка градиента состава при $x \approx 0.6$ (кривая 1). Следует отметить, что воспроизводимость МПЭ-роста структур при использовании такой конструкции МБС была достаточно низкой. По статистике в более чем 70% ростов в точке излома скорости изменения состава происходило резкое нарушение планарности растущего слоя, проявляющееся в изменении картины ДБЭО от двумерной (2D) к трехмерной (3D). В структуре, где происходило нарушение двумерного режима роста, все указанные особенности спектра РД практически исчезают (кривая 2), подтверждающая ухудшение структурного качества при переходе к 3D росту. В спектре РД для образца с корневым профилем состава МБС (кривая 3), как и следовало ожидать, отсутствует ступенька в области углов $2\theta \approx 63^\circ$, а величина полуширины пика ($320''$) от слоя твердого раствора $\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{As}$ толщиной 0.4 мкм заметно меньше, чем в случае структуры с линейным профилем состава МБС ($370''$), что свидетельствует о лучшем структурном качестве образца при корневом профиле состава МБС.

Проведенные методом ПЭМ исследования поперечных сечений данных образцов показали, что в случае линейного профиля состава МБС дислокации достаточно однородно распределены по глубине МБС (рис. 3, *a*) вплоть до верхнего участка МБС (так называемая TD-free region — область, свободная от дислокаций), толщина которого составляет $d_{\text{free}} = 0.18$ мкм в полном согласии с моделью Данстана [11]. МБС с корневым профилем изменения состава по толщине характеризуется быстрым изменением состава в нижней области, граничащей с GaAs, и плавным в верхней части, что приводит

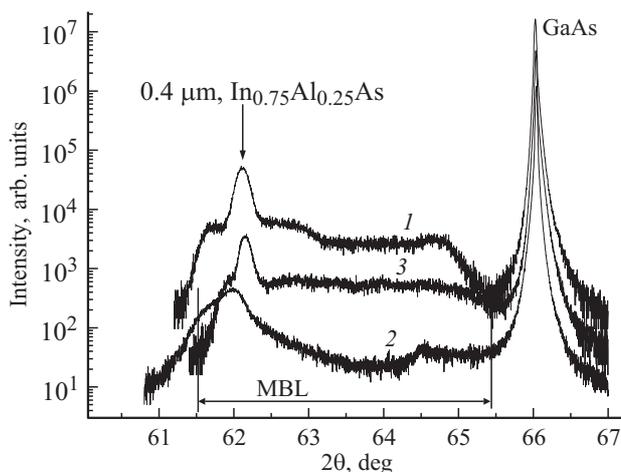


Рис. 2. РД-кривые качания (004) для образцов с линейным (1, 2) и корневым (3) профилем изменения состава МБС (MBL), выращенных с сохранением (1, 3) и нарушением (2) 2D режима роста при $x \approx 0.6$. Для удобства наблюдения кривые смещены по вертикали друг относительно друга.

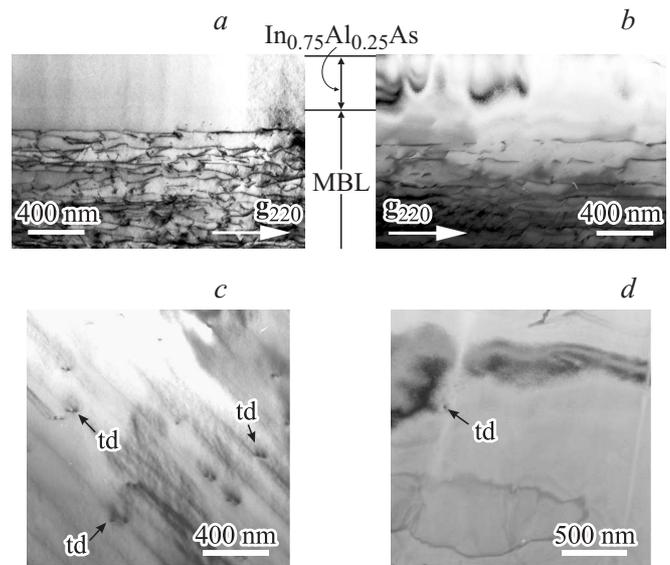


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения в геометриях поперечного (*a, b*) и планарного (*c, d*) сечений образцов, содержащих МБС (MBL) с линейным (*a, c*) и корневым (*b, d*) профилем изменения состава. td — прорастающие дислокации.

к снижению разупорядоченности твердого раствора в области с большим содержанием In [7]. Это приводит к тому, что в отличие от линейного МБС в данном случае плотность дислокаций снижается в направлении роста МБС, что видно на ПЭМ-изображении (рис. 3, *b*), а толщина области, свободной от ПД, значительно возрастает, $d_{\text{free}} = 0.29$ мкм. Кроме того, ПЭМ-исследования в геометрии планарного сечения (рис. 3, *c* и *d*), проведенные для нескольких участков поверхности образцов, позволили установить, что максимальная оценка приповерхностной плотности ПД в случае корневого изменения состава МБС по крайней мере в 3 раза меньше значения, полученного для линейного МБС, и составляет величину $(5 \pm 3) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

3.3. Оптимизация условий молекулярно-пучковой эпитаксии при росте метаморфного буферного слоя

Чрезвычайно важным параметром при росте МБС является температура подложки. Несмотря на то что первые исследования МПЭ-роста МБС InGaAs начались более 30 лет назад, до сих пор актуальным является вопрос об оптимизации условий роста МБС для метаморфных гетероструктур с большим содержанием In [2]. При этом все исследователи используют одно значение температуры в диапазоне $330\text{--}350^\circ\text{C}$ на протяжении всего роста МБС, хотя его состав сильно изменяется. Нами было обнаружено, что начальная стадия роста МБС InAlAs может быть существенно оптимизирована при повышенных значениях T_S и As_4/III , и предложен двухстадийный рост МБС, при котором начало роста происходит при повышенных значениях температуры

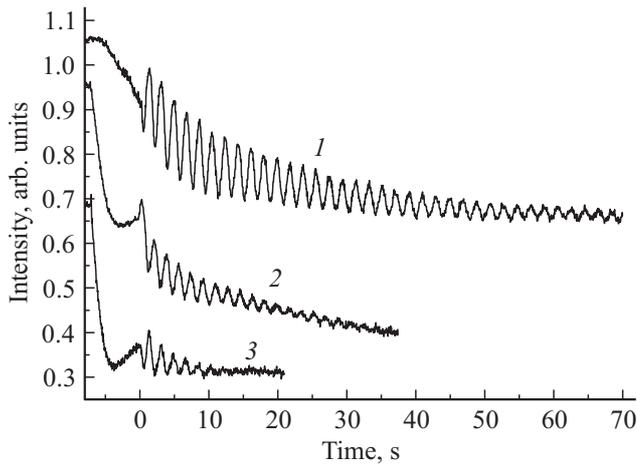


Рис. 4. Осцилляции во времени интенсивности отраженного рефлекса ДБЭО для начальной стадии роста МБС при T_{SI} и $(As_4/III)_I$: 1 — 375°C и 2.1; 2 — 365°C и 2.1; 3 — 355°C и 1.8.

(T_{SI}) и давления мышьяка $(As_4/III)_I$, а затем в течение роста первых 200 нм МБС они постепенно снижаются и оставшаяся часть МБС растет при постоянных значениях T_{SC} и $(As_4/III)_C$, оптимизация которых осуществлялась по результатам измерений АСМ. Оптимизация начальных параметров T_{SI} и $(As_4/III)_I$ осуществлялась путем сравнения интенсивности и характера осцилляций сигнала ДБЭО, наблюдаемых на начальной стадии роста МБС (рис. 4). Наиболее интенсивные и длительные (> 2 мин) осцилляции ДБЭО (рис. 4, а), свидетельстующие

о максимальной планарности растущего слоя, были получены при значениях $T_{SI} = 375^\circ\text{C}$ и $(As_4/III)_I = 2.1$. Следует отметить, что значительное снижение T_S по мере роста МБС и увеличения рассогласования параметров решетки вызвано необходимостью подавления большой (по сравнению с Al) подвижности атомов In, приводящей к развитию шероховатости рельефа [2].

На рис. 5 представлены АСМ-изображения поверхности МБС, выращенных при разных значениях температуры T_{SC} . Во всех исследованных образцах наблюдался так называемый поперечно-полосатый (cross-hatch) волнообразный рельеф поверхности, ориентированный в двух взаимно перпендикулярных направлениях — $[011]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$. Такой рельеф является характерным для структур с МБС и обусловлен релаксацией упругих напряжений по мере роста этого слоя с образованием плотной, прямоугольной для поверхности (001) сетки дислокаций несоответствия [1].

Зависимость величины RMS, характеризующей шероховатость поверхности МБС, от температуры T_{SC} приведена на рис. 6, а. Как видно, снижение температуры роста приводит к улучшению морфологии МБС, обусловленному, по-видимому, уменьшением подвижности адатомов In. При этом наименее шероховатая поверхность с перепадом высоты рельефа $\pm(3-5)$ нм при $RMS = 2.3$ нм (на площади 10×10 мкм) была получена при $T_{SC} = 330^\circ\text{C}$ (рис. 5, б). Большой разброс значений RMS при $T_{SC} < 330^\circ\text{C}$ объясняется значительным снижением воспроизводимости процессов роста, которое наблюдалось нами при низких температурах, когда

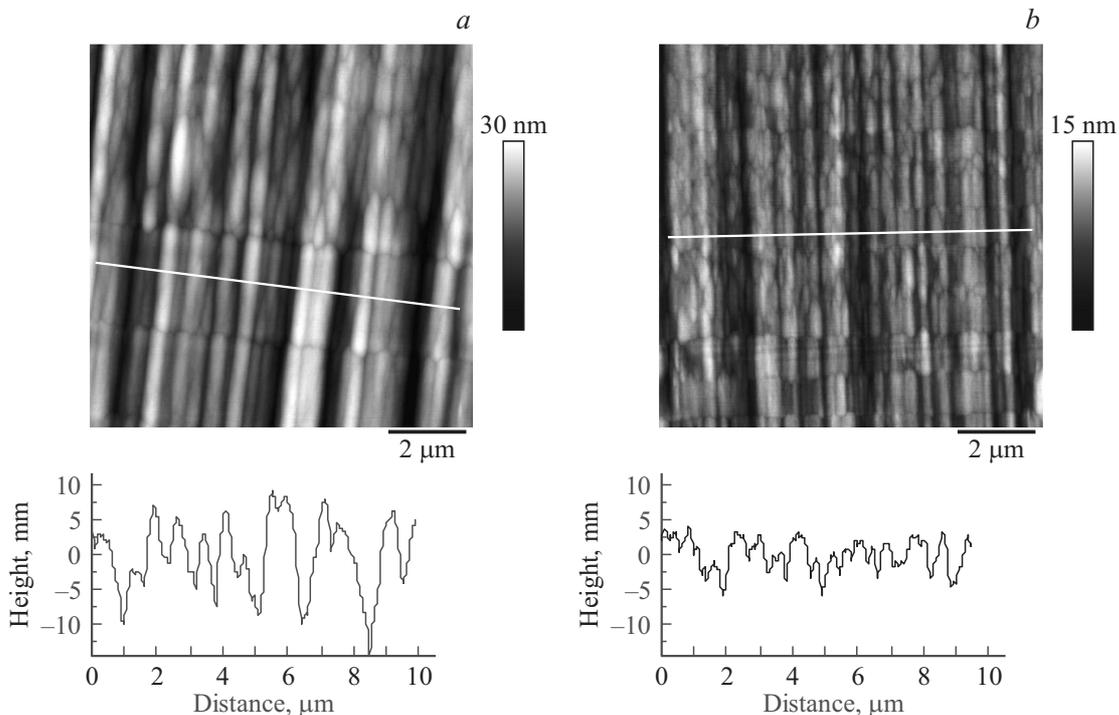


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности и профили рельефа образцов с корневым изменением состава МБС, выращенных при $(As_4/III)_C = 1.7$ и $T_{SC} = 370$ (а), 330°C (б).

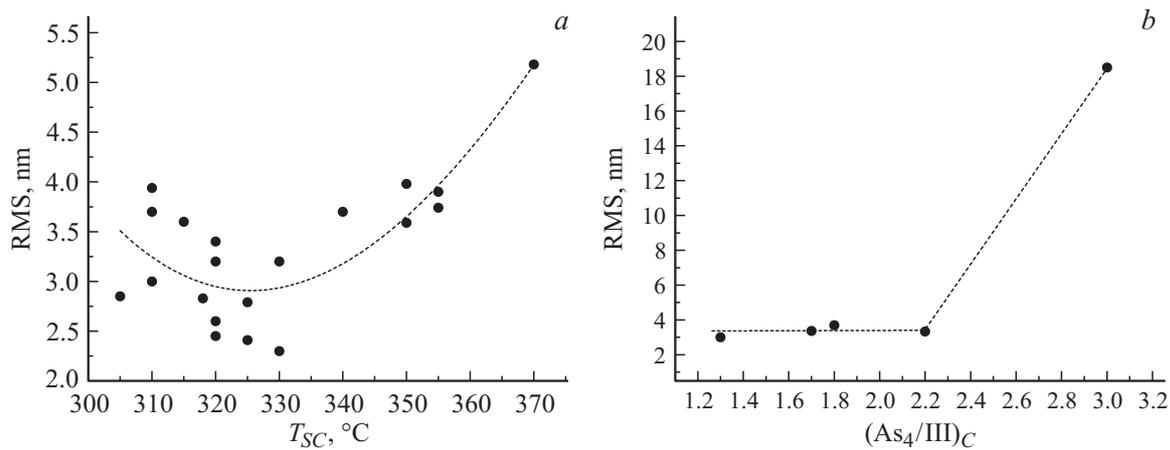


Рис. 6. Зависимости величины шероховатости образцов с корневым изменением состава МБС (RMS на площади 10×10 мкм) от температуры T_{SC} при $(As_4/III)_C = 1.8$ (a) и от соотношения $(As_4/III)_C$ при $T_{SC} = 340^\circ C$ (b). Пунктирные линии — аппроксимация данных по методу наименьших квадратов.

случайные процессы (броски напряжения на источниках при изменении уровня жидкого азота в криопанелях, неточность в определении температуры роста и т.п.) могут приводить к нарушению планарности слоя и даже к срыву роста. На рис. 6, b представлена зависимость величины RMS от соотношения $(As_4/III)_C$, из которой видно, что при низких температурах ($T_{SC} = 340^\circ C$) изменение потока As_4 в широких пределах ($As_4/III = 1.3-2.2$) практически не оказывает влияния на морфологические характеристики МБС и только использование очень больших потоков As_4 ($As_4/III \approx 3$) приводит к их ухудшению.

4. Заключение

Проведена оптимизация конструкции и условий МПЭ-роста МБС $In_xAl_{1-x}As$ с большим содержанием In ($x = 0.05-0.83$) с целью улучшения морфологических характеристик поверхности и структурных свойств. Показано, что использование низкотемпературного отжига подложек GaAs (001) под потоком Ga вместо традиционного отжига под As позволяет воспроизводимо получать более гладкую поверхность GaAs (RMS = 0.16 нм на площади 10×10 мкм), на которой происходит рост МБС $In_xAl_{1-x}As$. В результате проведенных комплексных исследований структур с МБС с применением методов АСМ, ПЭМ и РД установлено, что образцы, содержащие МБС с корневым профилем изменения состава по толщине, имеют лучшее кристаллическое качество и по крайней мере в 3 раза меньшие значения приповерхностной плотности ПД по сравнению с образцами на основе МБС с линейным изменением состава при минимальном достигнутом значении $5 \cdot 10^7$ см $^{-2}$. Предложен двухстадийный рост МБС, и определены оптимальные значения температур роста и отношений потоков As_4/III , позволившие достигнуть наименьшего значения величины шероховатости поверхностного

рельефа слоя $In_{0.75}Al_{0.25}As$ толщиной 0.4 мкм, выращенного на МБС, RMS = 2.3 нм (на площади 10×10 мкм).

АСМ-, ПЭМ-, РД- и РМА-измерения выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-12-30022).

Авторы выражают благодарность Р.В. Золотаревой за проведение подготовки образцов для исследований методом ПЭМ.

Список литературы

- [1] F. Capotondi, G. Biasiol, D. Ercolani, V. Grillo, E. Carlino, F. Romanato, L. Sorba. *Thin Sol. Films*, **484** (1–2), 400 (2005).
- [2] C. Chen, I. Farrer, S.N. Holmes, F. Sfigakis, M.P. Fletcher, H.E. Beere, D.A. Ritchie. *J. Cryst. Growth*, **425**, 70 (2015).
- [3] Ya.V. Terent'ev, S.N. Danilov, J. Loher, D. Schuh, D. Bougeard, D. Weiss, M.V. Durnev, S.A. Tarasenko, M.S. Mukhin, S.V. Ivanov, S.D. Ganichev. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 101111 (2014).
- [4] S.V. Sorokin, G.V. Klimko, I.V. Sedova, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, M.V. Baidakova, M.A. Yagovkina, T.A. Komissarova, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov. *J. Cryst. Growth*, **455**, 83 (2016).
- [5] V.A. Solov'ev, M.Yu. Chernov, B.Ya. Mel'tser, A.N. Semenov, Ya.V. Terent'ev, D.D. Firsov, O.S. Komkov, S.V. Ivanov. *Tech. Phys. Lett.*, **42** (10), 1038 (2016).
- [6] F. Romanato, E. Napolitani, A. Carnera, A.V. Drigo, L. Lazzarini, G. Salviati, C. Ferrari, A. Bosacchi, S. Franchi. *J. Appl. Phys.*, **86**, 4748 (1999).
- [7] H. Choi, Y. Jeong, J. Cho, M.H. Jeon. *J. Cryst. Growth*, **311**, 1091 (2009).
- [8] Ю.Г. Галицин, Д.В. Дмитриев, В.Г. Мансуров, С.П. Мощенко, А.И. Торопов. *Письма ЖЭТФ*, **84** (9), 596 (2006).
- [9] J.J.D. Lee, K.W. West, K.W. Baldwin, L.N. Pfeiffer. *J. Cryst. Growth*, **356**, 46 (2012).
- [10] Y. Asaoka, T. Kanebishi, N. Sano, T. Kaneko. *J. Cryst. Growth*, **251**, 40 (2003).

- [11] D.J. Dunstan, P. Kidd, L.K. Howard, R.H. Dixon. Appl. Phys. Lett., **59**, 3390 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Optimization of structural properties and surface morphology of convex-graded $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.05\text{--}0.83$) metamorphic buffer layer grown by MBE on GaAs (001)

*V.A. Solov'ev, M.Yu. Chernov, A.A. Sitnikova,
P.N. Brunkov, B.Ya. Meltser, S.V. Ivanov*

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper reports on optimization of design and growth parameters of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ metamorphic buffer layer with high In content ($x = 0.05\text{--}0.83$) grown by molecular beam epitaxy on GaAs (001) substrates, aimed at an improvement of the layer surface morphology and structural properties as well as reduction of the near surface threading dislocation density. The minimum values of root mean square surface roughness $\text{RMS} = 2.3 \text{ nm}$ (at area of $10 \times 10 \mu\text{m}$) and threading dislocation density $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ are achieved in the samples with convex graded metamorphic buffer layer.