



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм

Е. И. Василькова¹✉, Е. В. Пирогов¹, М. С. Соболев¹, Е. В. Убийвовк², А. М. Мизеров¹, П. В. Середин³

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

³Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Настоящая работа направлена на нахождение оптимальных технологических условий синтеза гетероструктур с метаморфным буфером для фотодетекторов InGaAs/InP волнового диапазона 2.2–2.6 мкм методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Были предложены три варианта буферов, отличающиеся конструкцией и параметрами синтеза. Внутренняя структура полученных образцов была исследована методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Анализ экспериментальных данных показал, что наибольшая степень релаксации упругих напряжений в активном слое InGaAs наблюдается в гетероструктуре с метаморфным буфером, сформированным с поднятием и опусканием температуры в конце его роста и имеющим вставки сверхрешеток InAs/InAlAs.

Плотность дислокаций в образце с данным буфером оказалась минимальной по сравнению с остальными образцами, из чего был сделан вывод о пригодности гетероструктуры соответствующей конфигурации для изготовления рп-фотодетекторов ближнего ИК диапазона с высокой фоточувствительностью.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, метаморфный буфер, фотодетекторы ближнего ИК диапазона, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-79-00146.

Для цитирования: Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В. Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

For citation: Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Sobolev M. S., Ubiyovk E. V., Mizerov A. M., Seredin P. V. Molecular beam epitaxy of metamorphic buffer for InGaAs/InP photodetectors with high photosensitivity in the range of 2.2–2.6 μm . *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

✉ Василькова Елена Игоревна, e-mail: elenvasilkov@gmail.com

© Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время активно разрабатываются фотодетекторы ближнего инфракрасного (ИК) диапазона 1–3 мкм. В данный волновой диапазон входит несколько окон прозрачности атмосферы, что открывает возможности для использования его в спутниковых приложениях, приборах ночного видения и тепловизорах, лидарах, спектроскопии жидкостей и газов, в частности CO₂, и некоторых других применений [1]. Одной из прочно зарекомендовавших себя систем материалов для коротковолновых ИК фотодетекторов является In_xGa_{1-x}As/InP с $x \geq 0.53$. Активные слои состава In_{0.53}Ga_{0.47}As формируются в режиме решеточно-согласованного с подложкой роста и используются для производства детекторов с длиной волны до 1.7 мкм. Для расширения рабочего диапазона в более длинноволновую область необходимо повышать мольную долю индия в активной области, что приводит к появлению упругих напряжений сжатия. Степень рассогласования эпитаксиального слоя с подложкой может достигать ~ 2 % для детекторов с рабочей длиной волны около 2.5 мкм. В таком случае скачкообразно возрастает величина темнового тока, что сильно препятствует эффективной работе прибора. Несмотря на это, ИК фотодетекторы расширенного волнового диапазона могут быть успешно реализованы на основе гетероструктур InGaAs/InP, прибегая к технологии переходного, или метаморфного, буфера [2].

Идея метаморфного буфера заключается в резком или плавном переходе от постоянной решетки одного материала (подложки) к постоянной решетке материала, который применяется в активной области структуры. Параметры и конструкцию такого буфера выбирают так, чтобы предотвратить распространение дислокаций в активные слои гетероструктуры из метаморфных слоев. Кроме использования для расширения рабочего диапазона ИК фотодетекторов подобные технологии широко применяются для создания самых разных полупроводниковых гетероструктур, таких как транзисторы с высокой подвижностью электронов (НЕМТ) [3], лазеры [4], преобразователи солнечной энергии [5].

В рамках данной статьи производился поиск оптимальных условий синтеза переходного метаморфного буфера методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках InP для активной области фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне длин волн 2.2–2.6 мкм. В качестве активной области был выбран трой-

ной твердый раствор In_xGa_{1-x}As с мольной долей In $x = 0.83$. Конструкция буфера представляла собой линейный градиент несоответствия постоянной решетки с превышением относительно активной области, или «перевсплеском», поскольку такой буфер может скомпенсировать неполную релаксацию напряжений в слое [6]. Использование буфера с линейно изменяющимся составом более эффективно препятствует распространению дислокаций в активную область по сравнению со ступенчатым буфером [7], а также позволяет достичь малой шероховатости поверхности. Кроме того, отсутствие резкого изменения состава в буферном слое позволит уменьшить вероятность возникновения трехмерного характера роста [8].

Буфер и верхний слой-обкладка были сформированы из твердого раствора InAlAs. Фотодетекторы на основе гетероперехода InAlAs/InGaAs демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с гомоструктурными фотодетекторами того же диапазона частот. Например, произведение дифференциального сопротивления pin-фотодиода R_0 при нулевом смещении на площадь фотодиода A , т. е. величина R_0A , возрастает как минимум на порядок при переходе к дизайну на гетероструктуре [9], что в свою очередь способствует увеличению удельной обнаружительной способности [10].

2. Экспериментальная часть

С целью исследования влияния режимов роста метаморфного буфера на качество активной области InGaAs и количество прорастающих дефектов было изготовлено три гетероструктуры (#1, #2 и #3). Образцы выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на полуизолированных "epi-ready" подложках InP (100) с использованием промышленной МПЭ установки Riber MBE49. Преимуществами установки является использование материалов высокой чистоты, наличие прецизионных методов контроля роста и сверхвысокого вакуума во время синтеза, что обеспечивает высокое качество структур. Возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на подложку молекулярных пучков материалов потенциально позволяет получать резкие гетерограницы, а высокая стабильность температур двухзонных эффузионных источников металлов III группы и крекингового источника мышьяка обеспечивает постоянство состава. Качество слоев контролировалось *in situ* системой дифракции быстрых электронов на отражение.

Каждый тестовый образец содержал активную область $\text{In}_{0.83}\text{GaAs}$ – 500 нм и градиентный буфер InAlAs . Конструкция тестовых структур представлены на рис. 1.

В начале роста производился отжиг подложки InP , а затем выращивался согласованный с подложкой сглаживающий слой $\text{In}_{0.52}\text{AlAs}$ толщиной 100 нм. Далее метаморфный буфер каждого образца $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ толщиной 2 мкм был сформирован методом градиентного увеличения мольной доли In от 0.52 до 0.87 с превышением содержания индия на 4 % относительно активной области. Градиентный рост буферов проходил путем уменьшения температуры источника алюминия. Кроме того, синтез трех образцов отличался температурным режимом и наличием (либо отсутствием) дополнительных вставок в процессе роста. Метаморфный буфер во всех трех структурах формировался при температуре ~ 400–410 °, а последующие слои ~ 490 ° с соотношением потоков материалов V/III группы ~ 10. Подобные условия с одной стороны могут способствовать релаксации кристаллической решетки за счет низкой температуры подложки [11, 12], а также позволить удержать в буферном слое большинство дислокаций и уменьшить их распространение в верхние слои, а с другой не допустить трехмерный характер роста, о чем свидетельствовала бы точечная картина дифракции.

В отличие от структуры #1, в образце #2 в конце градиентного слоя было произведено пиковое повышение температуры до ~ 520 °. Затем температура подложки была снижена до 100 ° с временем экспозиции 20 минут с последующим

поднятием до 520 ° на 1 минуту, после чего при температуре 490 ° осаждался активный слой. Образец #3 был получен с теми же условиями роста, как и для #2, но дополнительно содержал в градиентном слое по три вставки сверхрешеток InAs/InAlAs через каждые 500 нм.

В процессе осаждения метаморфных слоев характер роста контролировался методом дифракции быстрых электронов на отражение. В начале роста буфера по мере увеличения доли индия происходила реконструкция поверхности (1x1), тяжи начинали утолщаться и размываться, однако по мере зарастивания утолщения постепенно исчезали. В процессе дальнейшего роста к концу слоя градиентного буфера и на слое InGaAs наблюдалась полосатая картина дифракции с довольно узкими тяжами и реконструкцией (4x1). Таким образом, в процессе формирования метаморфного буфера наблюдалось существенное улучшение качества поверхности эпитаксиального слоя, что свидетельствует о релаксации градиентного слоя по мере увеличения напряжений в зависимости от толщины.

Внутренняя структура полученных образцов была охарактеризована методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования методом рентгеновской дифракции производились на дифрактометре ДРОН-8 с установленным монохроматором Бартельса и острофокусной рентгеновской трубкой с типом излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 0.15406$ нм.

Исследования методом ПЭМ проводились на микроскопе Zeiss Libra 200FE с детектором

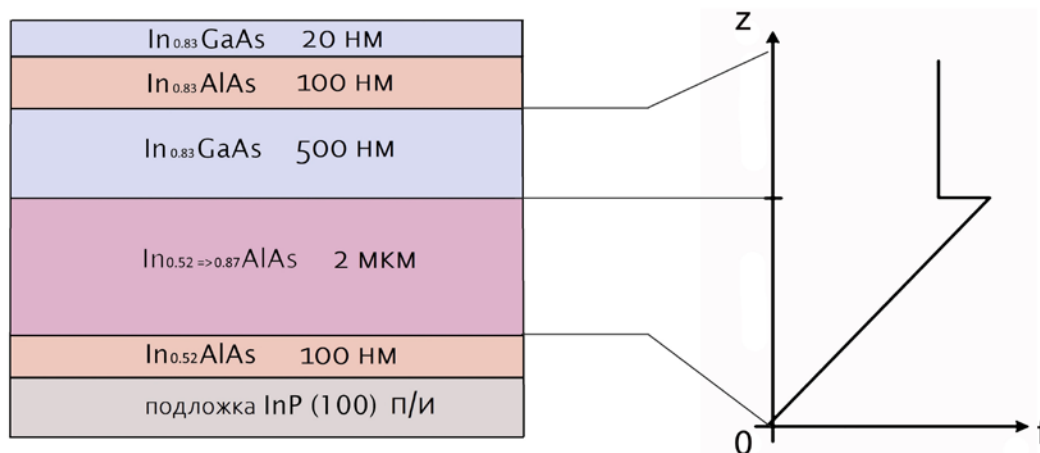


Рис. 1. Послойный состав тестовых образцов и схематическое изображение градиентного буфера с превышением состава относительно активной области, где f – рассогласование решеток, z – расстояние от интерфейса подложки

темного поля. Образцы для измерений методом ПЭМ были подготовлены с использованием стандартных процессов утончения.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционные исследования

На рис. 2 приведены дифракционные кривые от тестовых структур. На рентгенодифракционной картине каждого образца присутствует пик от подложки InP, от слоя InGaAs и между ними от линейно изменяющегося метаморфного буфера. Справа от пика подложки расположен максимум от сглаживающего слоя InAlAs. В структуре #3 наблюдается в 2.5 раза большая интенсивность дифракционного максимума от тестового слоя InGaAs относительно двух предыдущих и наименьшая полуширина пика 0.39° (против 0.47° и 0.51° для #1 и #2 соответственно). Дифракционный максимум от слоя InGaAs образца #3 практически совпадает с расчетным максимумом от полностью релаксированного слоя с составом около 82 %, что близко к целевому составу. Из этого можно сделать вывод, что в данном образце градиентный буфер полностью релаксировал, и дальнейший рост активной области проходил в отсутствие напряжений в слое. В образцах #1 и #2 пик смещен в левую сторону, что может быть связано с наличием остаточного напряжения в слое и неполной релаксации.

3.2. Исследования методом ПЭМ

На рис. 3 представлены темнопольные ПЭМ снимки сечения образцов по $[110]$ кристаллографической плоскости. На ПЭМ изображениях гетероструктур обозначены область метаморфного буфера с линейно изменяющимся составом и активная область – слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с мольной долей индия $x = 0.83$. Наблюдаемые дефекты кристаллической структуры можно охарактеризовать двумя основными типами – дислокации несоответствия и прорастающие дислокации. На рис. 3а, соответствующем образцу #1, в слое метаморфного буфера наблюдается большое количество прорастающих дислокаций. Кроме того, дислокации находятся также и в активной области InGaAs, что крайне нежелательно для работоспособности прибора. Наблюдаемые прорастающие дислокации являются преимущественно 60-градусными с векторами Бюргерса $b = a/2 \langle 110 \rangle$, где a – постоянная элементарной ячейки. То есть, это дислокации, параллельные направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ [13]. Кроме того, в активном слое InGaAs наблюдаются также 90-градусные прорастающие дислокации с векторами Бюргерса $b = \sqrt{2} a / 2$. Часть дислокаций распространяется по всей толщине активного слоя и верхних слоев и выходит на поверхность.

Образец #2 с рис. 3б характеризуется меньшей плотностью прорастающих дислокаций по

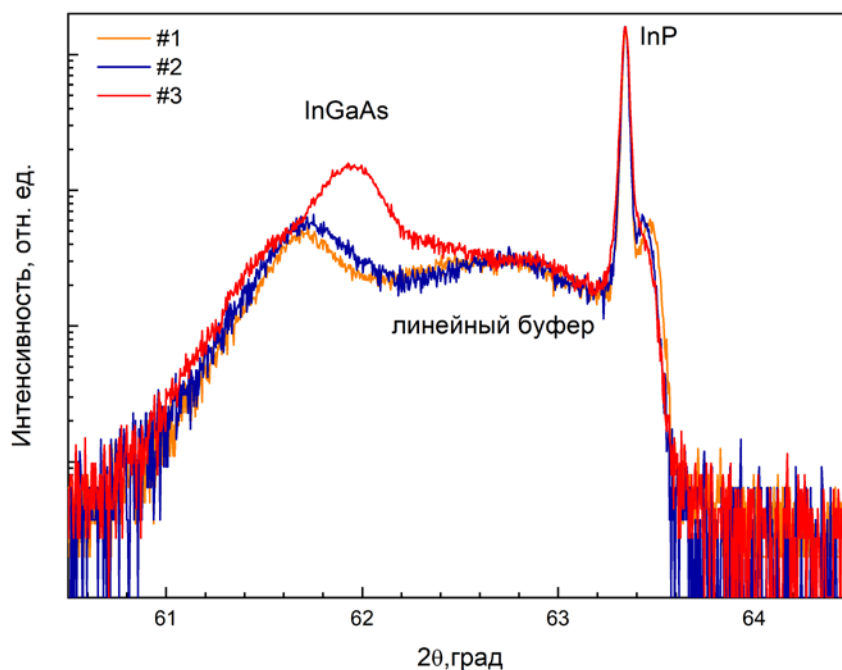


Рис. 2. Дифракционные кривые тестовых структур относительно симметричного рефлекса InP (004)

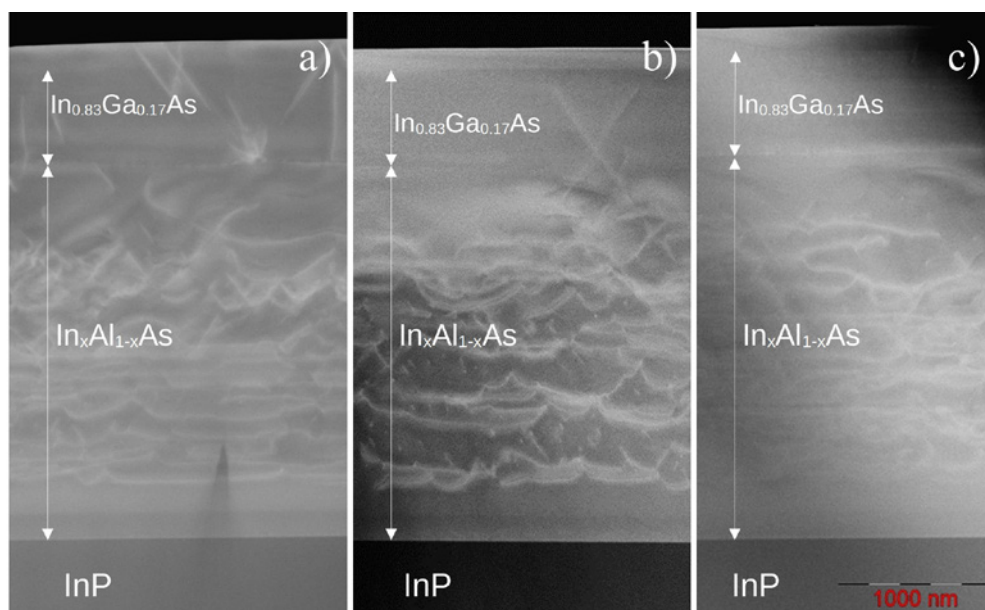


Рис. 3. ПЭМ изображения тестовых структур в плоскости [110]: а) образец #1, б) образец #2, с) образец #3

сравнению с образцом #1. Тем не менее, наблюдается прорастание 60-градусных дислокаций из метаморфного буфера через гетероинтерфейс в активную область. На рис. 3б хорошо различимы также дислокации несоответствия. Распределение дислокаций несоответствия по толщине буферного слоя является практически однородным до толщин около 1500 нм, в верхней части буфера образование дислокаций несоответствия прекращается. Этот результат согласуется с теоретическими предсказаниями для метаморфного буфера $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ (с максимальным $x = 0.87$) толщиной ~ 1400 нм с линейным профилем [14].

На рис. 3с изображен снимок образца #3. В буферном слое наблюдаются контрастные вставки, характерные для сверхрешеток. Кроме того, в этом образце также заметны прорастающие дислокации и дислокации несоответствия. Плотность прорастающих дислокаций в направлении эпитаксиального роста снижается до тех пор, пока они не останавливаются окончательно в верхней части буферного слоя. На основе анализа рисунка можно сделать вывод о существовании бездислокационной области буфера вблизи интерфейса. Таким образом, вставки InAs/InAlAs в буферном слое помогают ограничить зарождение и прорастание дислокаций.

4. Заключение

В данной работе нами были исследованы различные подходы к МПЭ росту метаморфных бу-

феров с линейным градиентом состава $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ для реализации InGaAs pin-фотодетекторов волнового диапазона 2.2–2.6 мкм на подложках InP. Используя методы анализа внутренней кристаллической структуры, такие как рентгенодифракционный анализ и просвечивающая электронная микроскопия, были сделаны выводы об эффективности трех различных конструкций буферов в формировании активного слоя, свободного от упругих напряжений сжатия. Была определена оптимальная конфигурация метаморфного буфера. Главной конструктивной особенностью является включение трех тонких вставок сверхрешеток InAs/InAlAs через толщины 500 нм. Вместе с тем по завершению роста градиентного слоя буфера было произведено поднятие и опускание температуры подложки. Показано, что в гетероструктурах с данным буфером плотность прорастающих дислокаций в активном слое наименьшая по сравнению с другими тестовыми структурами.

Таким образом, была показана принципиальная возможность синтеза релаксированных InGaAs/InP гетероструктур с метаморфным буфером методом МПЭ. Авторы предлагают руководствоваться приведенными в тексте статьи технологическими параметрами эпитаксиального процесса при росте гетероструктур для ИК фотодетекторов с высокой fotocувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Zhang Y., Gu Y. Gas source MBE grown wavelength extending InGaAs photodetectors. In: *Advances in Photodiodes*. IntechOpen; 2011. <https://doi.org/10.5772/13910>

2. Zhang Y., Gu Y., Zhu C., Hao G., Li A., Liu T. Gas source MBE grown wavelength extended 2.2 and 2.5 μm InGaAs PIN photodetectors. *Infrared Physics & Technology*. 2006;47(3): 257–62. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2005.02.031>

3. Лаврухин Д. В., Ячменев А. Э., Галиев Р. Р., Хабибуллин Р. А., Пономарев Д. С., Федоров Ю. В., Мальцев П. П. МНЕМТ с предельной частотой усиления по мощности $f_{\text{max}} = 0.63$ ТГц на основе наногетероструктуры $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{GaAs}$. *Физика и техника полупроводников*. 2014;48(1). Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21310695>

4. Kirch J., Garrod T., Kim S., ... Kuan T. S. $\text{InAs}_{y_1}\text{P}_{1-y_1}$ metamorphic buffer layers on InP substrates for mid-IR diode lasers. *Journal of Crystal Growth*. 2010;312(8): 1165–1169. <https://doi.org/10.1016/j.jcrys-gro.2009.12.057>

5. Jones R. K., Hebert P., Pien P., ... Karam N. Status of 40% production efficiency concentrator cells at Spectrolab. *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2010. p. 000189–000195.: <https://doi.org/10.1109/PVSC.2010.5614535>

6. Tersoff J. Dislocations and strain relief in compositionally graded layers. *Applied Physics Letters*. 1993;62(7): 693–5. <https://doi.org/10.1063/1.108842>

7. Chen X., Gu Y., Zhang Y. Epitaxy and device properties of InGaAs photodetectors with relatively high lattice mismatch. В: Zhong M. (ed.). In: *Epitaxy*. Intech; 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70259>

8. Zakaria A., King R. R., Jackson M., Goorsky M. S. Comparison of arsenide and phosphide based graded buffer layers used in inverted metamorphic solar cells. *Journal of Applied Physics*. 2012;112(2): 024907. <https://doi.org/10.1063/1.4737788>

9. Zhang Y. G., Gu Y., Tian Z. B., Wang K., Li A. Z., Zhu X. R., Zheng Y. L. Performance of gas source MBE-grown wavelength-extended InGaAs photodetectors

with different buffer structures. *Journal of Crystal Growth*. 2009;311(7): 1881–1884. <https://doi.org/10.1016/j.jcrys-gro.2008.10.087>

10. Бурлаков И. Д., Гринченко Л. Я., Дирочка А. И., Залетаев Н. Б. Детекторы коротковолнового ИК-диапазона на основе InGaAs (обзор). *Успехи прикладной физики*. 2014;2(2). Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21505376>

11. Horikawa H., Ogawa Y., Kawai Y., Sakuta M. Heteroepitaxial growth of InP on a GaAs substrate by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1988;53(5): 397–399. <https://doi.org/10.1063/1.99890>

12. Kaminska M., Liliental-Weber Z., Weber E. R., George T., Kortright J. B., Smith F. W., Tsaur B., Calawa A. R. Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. *Applied Physics Letters*. 1989;54(19): 1881–1883. <https://doi.org/10.1063/1.101229>

13. Franzosi P., Salviati G., Genova F., Stano A., Taiariol F. Misfit dislocations in InGaAs/InP mbe single heterostructures. *Journal of Crystal Growth*. 1986;75(3): 521–534. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90098-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90098-9)

14. Побат Д. В., Соловьев В. А., Чернов М. Ю., Иванов С. В. Распределение дислокаций несоответствия и упругих механических напряжений в метаморфных буферных слоях InAlAs разноразмерной конструкции. *Физика твердого тела*. 2021;63(1): 85–90. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.01.50403.201>

Информация об авторах

Елена Игоревна Василькова, инженер, аспирант, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>

elenvasilkov@gmail.com

Евгений Викторович Пирогов, н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>

zzzavr@gmail.com

Максим Сергеевич Соболев, к. ф.-м. н., заведующей лабораторией, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>

sobolevsm@gmail.com

Евгений Викторович Убийвовк, к. ф.-м. н., с. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5828-4243>

ubyivovk@gmail.com

Андрей Михайлович Мизеров, к. ф.-м. н., вед. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9125-6452>

andreymizerov@rambler.ru

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

paul@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 31.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.