

Интердиффузия галлия и алюминия, индуцированная введением эрбия в квантовые структуры GaAs / AlGaAs

© О.Б. Гусев, Б.Я. Бер, М.С. Бреслер, Б.П. Захарченя, И.Н. Ясиевич,
Г. Хитрова*, Х.М. Гиббс*, Д.П. Принеас*, Э.К. Линдмарк*, В.Ф. Мастеров**

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

* Центр оптических исследований, Университет штата Аризона,
Тусон AZ 85721, США

** Технический государственный университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mikhail.bresler@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 1998 г.)

Экспериментально показано, что введение эрбия в структуры с квантовыми ямами GaAs / AlGaAs в процессе их выращивания методом молекулярно-лучевой эпитаксии приводит к эффективной интердиффузии Ga и Al и диффузии Er вследствие усиленного образования вакансий, вызванного введением эрбия. Предложен механизм образования катионных вакансий, основанный на возникновении локальной деформации при введении эрбия. Показано, что эрбий взаимодействует с алюминием, и это взаимодействие вызывает образование в AlGaAs кластеров, содержащих эрбий и обогащенных алюминием.

В последние годы резко усилился интерес к люминесцентным свойствам полупроводников, легированных эрбием [1,2]. Причина этого заключается в том, что длина волны $1.54 \mu\text{m}$, соответствующая излучательному переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в $4f$ -оболочке иона эрбия Er^{3+} , совпадает с минимумом поглощения кварцевых волоконно-оптических линий связи, а введение эрбия в полупроводниковые матрицы позволяет создать источники этого излучения с электрической накачкой. В то же время для создания таких источников может представлять интерес легирование эрбием квантовых структур GaAs / AlGaAs, которые дают возможность получить пространственное ограничение по току и свету, обеспечивающее более высокую эффективность соответствующих светодиодов.

В настоящей работе представлены результаты исследования структур GaAs / AlGaAs и объемного AlGaAs, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) и легированных эрбием. Методика исследования включала в себя масс-спектрометрию вторичных ионов (SIMS), поглощение и фотолюминесценцию эрбия.

Полученные данные показали, что введение эрбия в квантовые ямы GaAs / AlGaAs в процессе роста приводит к эффективной диффузии Er и интердиффузии Ga и Al. В пределе высокой концентрации введенного эрбия в процессе МЛЭ происходит разрушение квантовых структур, и наблюдается практически однородное распределение эрбия, галлия и алюминия в области квантовых ям и разделяющих их барьеров. Кроме того, при более низких концентрациях вводимого эрбия наблюдается также взаимодействие эрбия и алюминия, что приводит к возникновению в AlGaAs кластеров, содержащих эрбий и обогащенных алюминием.

1. Экспериментальные результаты

Структуры GaAs / AlGaAs, легированные эрбием, были выращены молекулярно-лучевой эпитаксией на подложке GaAs толщиной $625 \mu\text{m}$ при температуре 600°C . Первый слой структур, обозначенных от Er21 до Er23, наносился из $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.3$) толщиной $0.6 \mu\text{m}$. Затем выращивались 50 квантовых ям из GaAs:Er толщиной 10 nm с барьерами из AlGaAs без эрбия толщиной 21 nm . Изменение температуры эрбиевого источника ($900, 870$ и 930°C для структур Er21, Er22, Er23 соответственно) позволяло менять концентрацию вводимого эрбия. Во всех образцах на каждом из краев барьеров, разделяющих GaAs:Er и AlGaAs, были выращены "щечки" из AlAs толщиной 0.9 nm . Поверх 50 квантовых ям был выращен второй слой из AlGaAs толщиной $0.6 \mu\text{m}$ для симметризации напряжения. Для предотвращения окисления AlGaAs выращивался покрывающий слой из

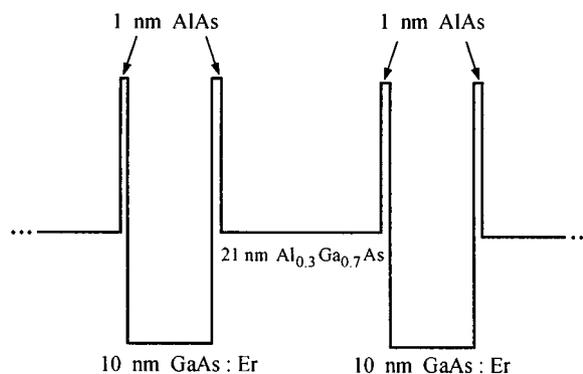


Рис. 1. Схема структур GaAs / AlGaAs, легированных эрбием (показан профиль края зоны проводимости).

Данные структур GaAs/AlGaAs

№ образца	Температура источника эрбия, °C	Концентрация эрбия из данных SIMS, cm^{-3}	Примечание	
Er20			Без эрбия	
Er21	900	$9 \cdot 10^{18}$		
Er22	870	$3 \cdot 10^{18}$		
Er23	930	$2.2 \cdot 10^{19}$		
Er24	800	$< 10^{17}$		
Er25	900	$7 \cdot 10^{18}$		
Er26	900	$4 \cdot 10^{18}$		GaAs:Er
Er29	900	$9 \cdot 10^{18}$		AlGaAs:Er

GaAs толщиной 7 nm. Схема выращенных структур показана на рис. 1.

Кроме описанных выше структур, специально была выращена структура Er26 из 50 слоев GaAs:Er толщиной 8 nm (источник эрбия при 900°C), разделенных слоями нелегированного GaAs толщиной 22 nm. Также для контроля были выращены: нелегированная структура GaAs/AlGaAs (Er20) и образец AlGaAs с $x = 0.3$, однородно легированный эрбием (Er29). Концентрация эрбия в структурах измерялась методом SIMS. Результаты измерений даны в таблице.

На рис. 2 представлена зависимость концентрации эрбия по данным SIMS от температуры эрбиевого источника. Эта зависимость может быть описана формулой

$$N_{\text{Er}} = N \exp(-E_b/kT). \quad (1)$$

где¹ $N = 2.85 \cdot 10^{34} \text{ cm}^{-3}$ и $E_b = 3.6 \text{ eV}$. Энергия активации, полученная из данных, приведенных на рис. 2, очень близка к известному значению энергии испарения эрбия из металлического источника, $E_b = 3.3 \text{ eV}$ (см., например, [3]).

Спектры фотолюминесценции выращенных структур были получены при $T = 1.8 \text{ K}$. Фотолюминесценция анализировалась двойным решеточным монохроматором с фокусным расстоянием 822 mm и детектировалась охлаждаемым германиевым фотодиодом. Фотолюминесценция возбуждалась непрерывным аргоновым лазером на длине волны 488 nm.

Спектры поглощения измерялись на спектрометре с фокусным расстоянием 1/8 m при 4 K, подложка из GaAs предварительно стравливалась.

На рис. 3 показан профиль SIMS для образца Er26 (GaAs:Er) с разрешением 50 Å. Как видно из этого рисунка, данные SIMS показывают, что происходит полное

¹ Заметим, что величина N не соответствует какой-либо реальной концентрации частиц в твердом теле, а свидетельствует лишь о накоплении атомов эрбия на поверхности в процессе выращивания структуры методом молекулярно-лучевой эпитаксии; именно, по порядку величины $N \sim n_s v_T / v_{\text{gr}}$, где n_s — концентрация атомов эрбия в металлическом источнике $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, v_T — тепловая скорость атомов эрбия при температуре источника $\sim 10^4 \text{ cm/s}$, v_{gr} — скорость роста $\sim 10^{-9} \text{ cm/s}$.

усреднение концентрации эрбия на уровне $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, независимо от того, открыта или закрыта была заслонка перед источником эрбия в процессе выращивания слоя GaAs. Таким образом, эрбиевые слои в GaAs не существуют. Это указывает на высокий коэффициент диффузии эрбия в объеме GaAs, выращенного МЛЭ, в отличие от случая, когда эрбий вводится диффузией.

На рис. 4 показаны профили SIMS для трех образцов в порядке увеличения концентрации эрбия, вводимого только в область квантовых ям. Как видно из рисунка, для структуры Er20, в которой эрбий не вводился в квантовые ямы, квантовые ямы четко видны. В структуре Er21 ($N_{\text{Er}} = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) они сильно размыты, а в структуре Er23 ($N_{\text{Er}} = 2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) квантовые ямы размыты полностью, а концентрации эрбия, алюминия и галлия постоянны во всей области структуры. Таким образом, скорость интердиффузии галлия и алюминия и диффузии эрбия прямо зависит от концентрации введенного эрбия.

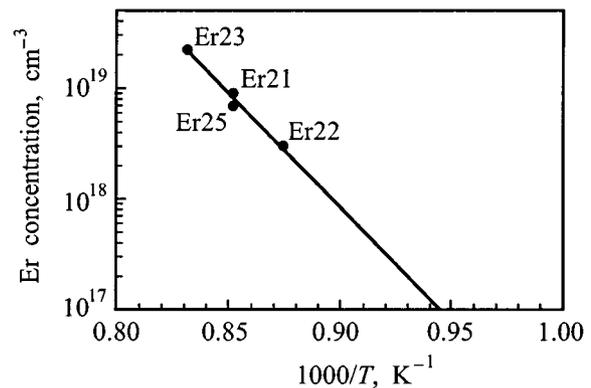


Рис. 2. Концентрация эрбия в структурах GaAs/AlGaAs в зависимости от температуры источника эрбия (по данным масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS)).

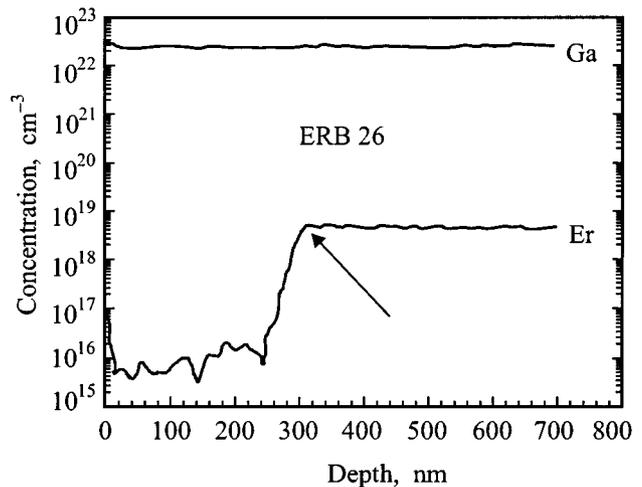


Рис. 3. SIMS профиль образца Er26. Стрелка указывает толщину, при которой была открыта шторка источника эрбия.

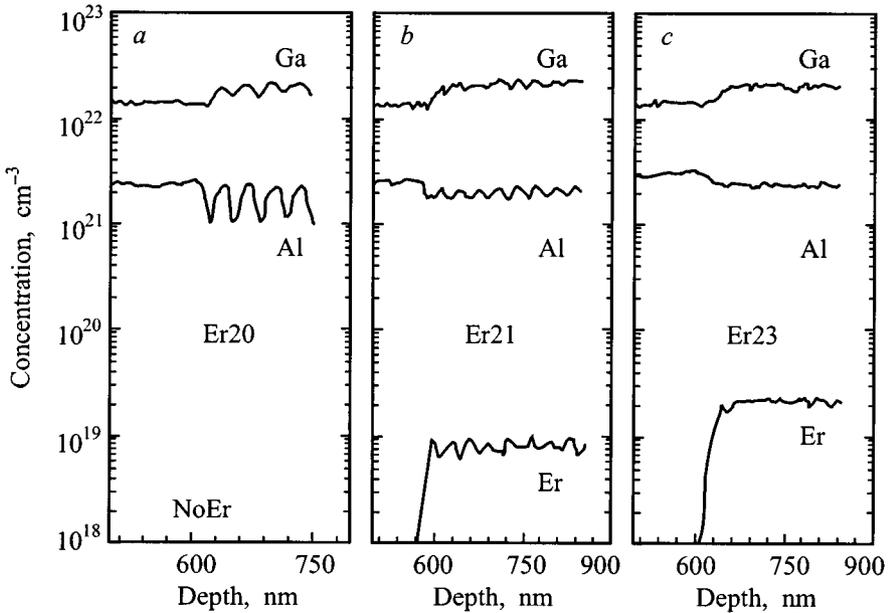


Рис. 4. SIMS профили для структур Er20 (a), Er21 (b), Er23 (c).

Поскольку SIMS имеет ограничение по пространственному разрешению, существует возможность того, что SIMS не будет показывать модуляцию средней концентрации, хотя квантовые ямы еще в какой-то мере сохраняются. Однако спектры поглощения, приведенные на рис. 5, подтверждают данные SIMS о сильном размытии квантовых ям. Спектр поглощения структуры Er20 ясно показывает двумерную ступенчатую плотность состояний для квантовых уровней с $n = 1, 2$. С увеличением концентрации эрбия в структурах Er22, Er21 и Er23, ступенчатая структура размывается, и спектр поглощения становится похожим на спектр объемного GaAs.

На рис. 6, a представлен спектр фотолюминесценции образца Er26 при температуре 1.8 K в спектральной области эрбиевой люминесценции (1.5–1.6 μm). Это слой объемного GaAs, легированный эрбием в процессе выращивания слоя GaAs. Положение линий эрбиевой фотолюминесценции, соответствующих переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ во внутренней $4f$ -оболочке иона эрбия Er^{3+} , находится в хорошем согласии с литературными данными для GaAs:Er [4].

На рис. 6, b показан спектр фотолюминесценции образца Er21. В этом случае эрбий вводился только в область квантовых ям GaAs. Видно, что этот спектр резко отличается от спектра GaAs:Er, но практически полностью совпадает со спектром образца Er29 (рис. 6, c), когда эрбий вводился в объемный AlGaAs. (Фотолюминесценция объемного AlGaAs, выращенного МЛЭ и легированного эрбием, была исследована в [5]). Этот факт подтверждает предварительные данные SIMS о том, что при введении эрбия в квантовые ямы GaAs во время процесса выращивания происходит интердиффузия галлия и алюминия.

Полученные экспериментальные результаты показывают также, что существует взаимодействие между эрбием и алюминием, которое вызывает диффузию эрбия в области, обогащенные алюминием, а алюминия — в области структуры, легированные эрбием. Доказательство того, что эрбий предпочитает иметь в своем окружении алюминий, можно видеть из данных рис. 6. Даже в том случае, когда эрбий вводился только в слой GaAs, при выращивании структур Er21 и Er23, спектр фотолюминесценции в области 1.5 μm характерен для AlGaAs (он более

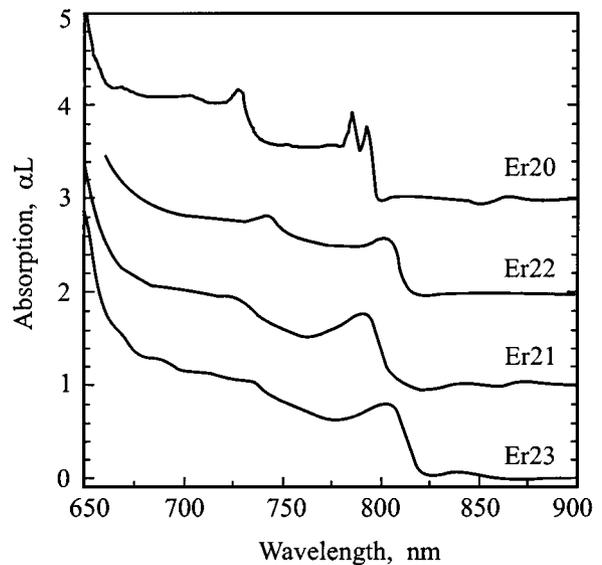


Рис. 5. Спектры поглощения структур от Er20 до Er23 в порядке увеличения концентрации эрбия при $T = 4$ K. Спектральное разрешение 2 nm.

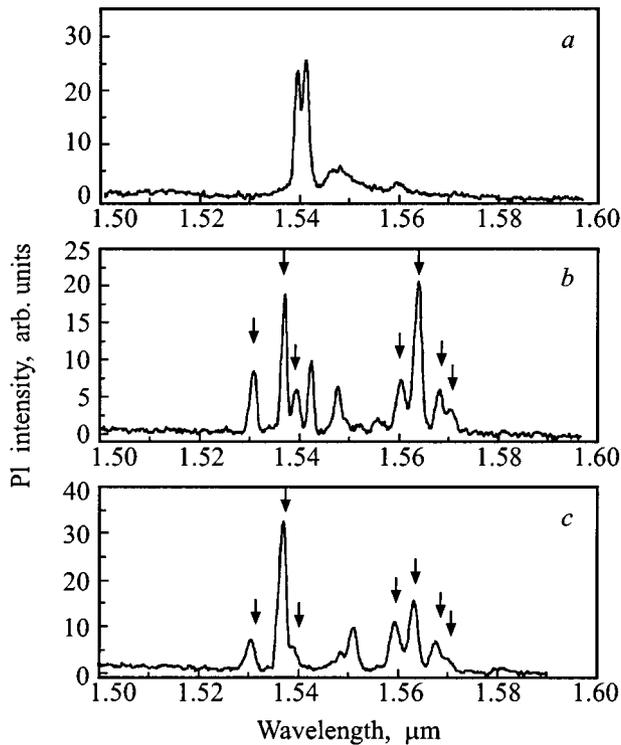


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции структур (a) Er26, (b) Er21, и (c) (Er29), $T = 1.8$ К. Er26 — объемный GaAs, в который эрбий вводился на толщину 8 nm при открытой заслонке источника эрбия с интервалами 30 nm. Er21 — структура, выращенная при введении эрбия в процессе роста только в область квантовых ям с нелегированными барьерами AlGaAs. Er29 — объемный AlGaAs, легированный эрбием.

сложный, чем спектр Er в GaAs). Необходимо заметить, что все линии спектра фотолуминесценции AlGaAs:Er (рис. 6, c) наблюдались и в структурах GaAs/AlGaAs с небольшой концентрацией эрбия ($\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), вводимого в квантовые ямы GaAs, когда по данным SIMS квантовые структуры еще хорошо сохранились. Спектры поглощения, приведенные на рис. 5, также совпадают с представлением об образовании кластеров Er–Al. Таким образом, полученные результаты указывают на сильное взаимодействие алюминия и эрбия.

2. Обсуждение результатов

Явление взаимодиффузии Ga и Al, приводящее к размытию квантовых ям GaAs/AlGaAs при введении большой концентрации электрически активных примесей (доноров или акцепторов), хорошо известно в технологии выращивания квантовых структур GaAs/AlGaAs и интенсивно изучалось [6,7]. Как показано в этих работах, введение электрически активных примесей повышает уровень Ферми в системе, что способствует образованию дополнительных катионных вакансий, увеличивающих коэффициент диффузии [7].

Однако ионы эрбия Er^{3+} в кристаллической решетке $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ занимают позиции замещения, т.е. катионные положения, и ведут себя как изовалентная примесь, не внося дополнительного заряда. Наблюдение сильной диффузии эрбия и взаимодиффузии Ga и Al в нашем случае можно объяснить, если принять во внимание внутреннее напряжение в кристаллической решетке, когда ион эрбия внедряется в положение катиона III группы. Поскольку радиус иона эрбия значительно больше, чем ионные радиусы галлия и алюминия, введение эрбия приводит к локальной деформации около него, и возникает вклад в упругую энергию полупроводника, легированного эрбием. Эта внутренняя деформация может вызывать образование дополнительных вакансий (по сравнению с равновесными): их концентрацию можно оценить из соображений о сохранении энергии [8,9].

Оценим число вакансий, которые могут появиться в ситуации, когда эрбий занимает позицию замещения. Хотя мы не знаем ковалентного радиуса эрбия, его ионный радиус (и атомный радиус) примерно на 10% больше, чем радиусы катионов III группы, поэтому можно сделать заключение, что деформация эрбиевого окружения могла бы быть порядка $3\Delta R/R_0 \approx 0.3$, где ΔR — изменение радиуса катиона и R_0 — радиус катиона. Соответствующую упругую энергию на кубический сантиметр можно оценить по формуле [9]

$$U = \frac{2\pi}{3} c \left(\frac{3\Delta R}{R_0} \right)^2 R_0^3 N_{\text{Er}}, \quad (2)$$

где c — упругая постоянная, R_0 — радиус катиона матрицы (Ga, Al), $\Delta R = R_1 - R_0$, R_1 — радиус иона эрбия, N_{Er} — концентрация введенного эрбия. Энергетически выгодно высвободить энергию внутренней деформации на образование вакансий. Если предположить, что накопленная упругая энергия полностью затрачивается на образование вакансий, то можно оценить появляющуюся концентрацию вакансий

$$[V_{\text{III}}] = U/E_V, \quad (3)$$

где E_V — заряд образования вакансии, которая определяется энергией связи полупроводника GaAs. Если взять для c значение 10^{12} erg/cm^3 , $\Delta R/R_0 \approx 0.1$, $R_0 \approx 10^{-8} \text{ cm}$, $N_{\text{Er}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $E_V = 1.6 \text{ eV}$ [8], то получим $[V_{\text{III}}] = 7.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Хорошо известно, что в обогащенной мышьяком атмосфере происходит эффективная генерация катионных вакансий в GaAs и AlGaAs [7]. Поскольку рост структур при МЛЭ происходит только в этих условиях, можно предположить, что введение эрбия приведет к образованию катионных вакансий, концентрация которых была оценена выше.

Теперь мы должны сравнить полученную концентрацию с равновесной концентрацией катионных вакансий при температуре ~ 900 К

$$[V_{\text{III}}] = N_0 \exp(-E_V/kT), \quad (4)$$

где N_0 — полное число катионных состояний на кубический сантиметр, $N_0 = 1.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, и равновесное зна-

чение концентрации вакансий есть $[V_{III}] = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, введение эрбия может значительно увеличивать концентрацию катионных вакансий.

Необходимо заметить, что коэффициент диффузии мал, когда эрбий вводится в GaAs, поскольку радиус эрбия больше, чем радиус галлия. Коэффициент диффузии примеси зависит также от концентрации катионных и анионных вакансий, но так как концентрация вакансий в равновесных условиях постоянна при постоянной температуре, скорость диффузии определяется размером примесного атома. Однако в случае, когда вакансии рождаются в процессе роста, (именно так и происходит при введении эрбия в процессе роста структур GaAs/AlGaAs методом МЛЭ) — ситуация иная. Согласно [10], в случае $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$, выращенного МЛЭ, с концентрацией введенного эрбия $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 88% эрбия занимают позиции замещения (катионные состояния). Для более высокой концентрации эрбия часть ионов эрбия занимает межузельные положения, и при $N_{Er} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ только 30% эрбия находятся в позициях замещения. (Кроме того, можно ожидать, что деформация, наводимая ионом эрбия в межузельном положении, даже больше).

Как показано в [7], коэффициент диффузии катионов в GaAs (или AlGaAs) может быть записан в виде

$$D_{III} = f D_{III}^0 [V_{III}], \quad (5)$$

где f — множитель, принимающий во внимание кристаллическую структуру и вероятность найти вакансию на соседнем узле решетки, D_{III}^0 — коэффициент диффузии катионов, соответствующий прыжку в соседний катионный узел, который по порядку величины равен $\omega a^2 \exp(-E_b/kT)/2$, (где ω — частота колебаний иона, a — постоянная решетки, и E_b — энергетический барьер между двумя соседними катионными состояниями). Поскольку $[V_{III}]$ пропорциональна N_{Er} , коэффициент диффузии сильно увеличивается в присутствии ионов эрбия. Этот результат относится как к диффузии галлия и алюминия, так и к диффузии ионов эрбия. Наши оценки коэффициента диффузии эрбия, полученные из характерной длины профиля эрбия (рис. 4) и времени выращивания соответствующего слоя, дают значение $D_{Er} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, что очень велико для температуры 900 K.

Что же касается тенденции эрбия окружать себя атомами алюминия, то она, вероятно, связана с их химическим взаимодействием: известно, что существует несколько интерметаллических соединений эрбия с алюминием [11]. Поэтому можно ожидать образования комплексов из эрбия и алюминия в наших образцах.

Таким образом, показано, что введение эрбия в квантовые структуры GaAs/AlGaAs приводит к очень эффективной интердиффузии Ga и Al и диффузии Er из-за образования катионных вакансий. Предложен механизм образования катионных вакансий на основе локальной деформации, наводимой введенным эрбием из-за большого отличия его радиуса от радиуса матрицы.

Показано также, что наблюдается взаимодействие эрбия с алюминием. Это взаимодействие ответственно за образование в AlGaAs кластеров, содержащих эрбий и обогащенных алюминием.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-18246), Министерства науки Российской Федерации (грант 97-1036), а также AFOSR (F49620-94-1-0390), ARPA и NSF Lightwave Technology.

Список литературы

- [1] Rare Earth Doped Semicond. I / Ed. G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Materials Research Society, Pittsburgh (1993).
- [2] Rare Earth Doped Semicond. II / Ed. S. Coffa, A. Polman, R.N. Schwartz. Materials Research Society, Pittsburgh (1996).
- [3] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. 4-е изд., пер. Наука, М. (1978) Табл. 3.1.
- [4] J.E. Colon, D.W. Elsaesser, Y.K. Yeo, R.L. Hengehold, G.S. Pomrenke. In: Rare Earth Doped Semiconductors / Ed. G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Materials Research Society, Pittsburgh (1993). P. 251.
- [5] T. Zhang, J. Sun, N.V. Edwards, D.E. Moxey, R.M. Kolbas, P.J. Caldwell. In: Rare Earth Doped Semiconductors / Ed. G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Materials Research Society, Pittsburgh (1993). P. 257.
- [6] W.D. Laidig, N. Holonyak, M.D. Camras, K. Hess, J.J. Coleman, P.D. Dapkus, J. Bardeen. Appl. Phys. Lett. **38**, 776 (1981).
- [7] D.G. Deppe, N. Holonyak. J. Appl. Phys. **64**, R93 (1988).
- [8] Я.И. Френкель. Собрание избранных трудов. Т. III. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР (1959). С. 18.
- [9] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Наука, Л. (1972).
- [10] E. Alves, M.F. Da Silva, A.A. Melo, J.C. Soares, G.N. van den Hoven, A. Polman, K.R. Evans, C.R. Jones. In: Rare Earth Doped Semiconductors / Ed. G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Materials Research Society, Pittsburgh (1993). P. 175.
- [11] W.E. Wallace. Rare Earth Intermetallics. Academic Press, N. Y. (1973). P. 34, P. 58.