

Люминесцентные свойства слоев InAs и $p-n$ -структур на их основе, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© Т.И. Воронина, Н.В. Зотова, С.С. Кижаяв[†], С.С. Молчанов, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 15 февраля 1999 г. Принята к печати 18 февраля 1999 г.)

Исследованы люминесцентные свойства слоев InAs p - и n -типа проводимости, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при атмосферном давлении. Выявлены акцепторные уровни в InAs с энергиями 350, 372, 387, 397 мэВ. Определены оптимальные условия для выращивания слоев InAs в реакторе планетарного типа. При температуре роста 565°C получены структуры InAs с резкими $p-n$ -переходами. На основе выращенных структур изготовлены светодиоды, работающие на длинах волн 3.1 мкм ($T = 77$ КК), 3.7 мкм ($T = 300$ К).

Введение

Выращивание слоев арсенида индия методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) рассматривалось в нескольких работах, в которых авторы в основном были нацелены на исследование электрических свойств образцов [1–12]. В [13] исследован процесс термической диффузии цинка в подложку InAs в МОГФЭ реакторе при пониженном давлении. Диффузия проводилась в атмосфере водорода, содержащей трибутилларсин (ТВАс). Диэтилцинк (DeZn) применялся как источник цинка. Было установлено, что зависимость глубины диффузии Zn от температуры подложки носит сложный характер и имеет минимум при $T = 530^\circ\text{C}$. В [14] исследовано влияние температуры роста на фотолюминесценцию (ФЛ) InAs, выращенного методом МОГФЭ при атмосферном давлении. Измерения ФЛ проводились при $T = 10$ К. При температурах роста выше 400°C авторы наблюдали единственный пик при 415 мэВ (рекомбинация электронов на дне зоны проводимости (E_0) с дырками на потолке валентной зоны (E_V), либо связанных экситонов). Для образцов, выращенных при температурах ниже 400°C наблюдались дополнительные пики на длинах волн 3.08 и 3.25 мкм. В [15] представлены результаты измерений ФЛ свойств высокочистого InAs, выращенного при пониженном давлении с использованием триметилиндия (ТМІ) и ТВАс в качестве источников. В спектрах ФЛ (380–420 мэВ, 1.4 К) пленок, выращенных при 540°C, наблюдались интенсивные пики излучения при 397 (донорно-акцепторные пары), 413 (экситоны, связанные на акцепторах) и 415 мэВ (экситоны, связанные на донорах). Представляет интерес также исследование термодинамики роста слоев. Разнообразные конструкции МОГФЭ реакторов и множество используемых источников приводят к различным результатам и в настоящее время в литературе нет единого мнения о природе механизмов роста слоев InAs.

В данной работе были исследованы ФЛ свойства слоев InAs n - и p -типа проводимости, выращенных методом МОГФЭ при атмосферном давлении в реакторе планетарного типа, а также измерены спектры электролюминесценции (ЭЛ) светодиодов на основе резких $p-n$ -переходов в InAs с целью определения механизмов излучательных переходов.

Эксперимент

Выращивание слоев InAs проводилось методом МОГФЭ при атмосферном давлении в реакторе планетарного типа диаметром 30 см. Нагрев графитовых подложкодержателей осуществлялся трехзонным резистивным нагревательным устройством, отделенным от внутреннего объема камеры кварцевым колпаком. Подача парогазовой смеси осуществлялась с периферии колпака к центру. Для достижения равномерного роста на поверхности подложек производилось вращение подложкодержателей вокруг центральной оси реактора и вокруг собственной оси. Источниками мышьяка и индия являлись соответственно арсин (AsH_3), разбавленный до 20% в водороде, и ТМІ. Температура испарителя с ТМІ была +18°C. Во всех экспериментах поток водорода через испаритель с ТМІ составлял 600 см³/мин. Скорость добавочного потока водорода была 25 л/мин. Эксперименты проводились в диапазоне температур подложки 350 ÷ 600°C. Отношение мольных долей элементов III и V групп в газовой фазе составляло $V/III = 1 \div 40$. Для получения p -типа проводимости в InAs проводилось легирование слоев цинком. Источником цинка служил DeZn. Испаритель с DeZn поддерживался при температуре 5°C. В экспериментах использовались подложки InAs, ориентированные по плоскостям (100), (111)A, (111)B. Свойства выращенных структур исследовались с помощью ФЛ, возбуждаемой диодным лазером на основе GaAs (длина волны $\lambda = 0.8$ мкм, мощность излучения в импульсном режиме $P = 10$ Вт, $\tau = 5$ мкс, $f = 500$ Гц), излучение которого направлялось на выращенный слой

[†] E-mail: kijayev@vpegroup.ioffe.rssi.ru (S. Kizhayev)

InAs в геометрии "на отражение". Исследуемый образец находился при $T = 77$ К. Выращенные структуры были использованы для создания светодиодов. Светоизлучающие структуры были изготовлены методом стандартной фотолитографии в виде меза-диодов. Диаметр мезы составлял 300 мкм. Сплошной омический контакт создавался на подложке. Диаметр точечного контакта наверху эпитаксиальной структуры составлял 50 мкм. Омические контакты создавались напылением золота с теллуром (на слой *n*-типа проводимости) и золота с цинком (на слой *p*-типа проводимости). В полученных структурах были измерены спектры ЭЛ, а также вольт-амперные (ВАХ) и вольт-емкостные характеристики светодиодных структур при температурах 77 и 300 К. Емкость измерялась стандартным мостовым методом на частоте 1 МГц. С помощью метода вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) определялось распределение примесей по толщине образца.

Результаты и обсуждение

Слой InAs

В результате проведенных экспериментов установлено, что скорость роста слоев сильно зависит от отношения молярных долей V/III на газовой фазе. На рис. 1 показана зависимость скорости роста от отношения V/III для слоев, выращиваемых при $T = 565^\circ\text{C}$ на подложках InAs с ориентацией (100). Подобный характер зависимости сохраняется для других температур роста и подложек InAs с ориентацией (111). На рис. 2 показана зависимость скорости роста слоев от температуры подложки. В диапазоне температур $350 \div 400^\circ\text{C}$ термическое разложение ТМІ происходит только частично [16] и рост определяется кинетическими процессами на поверхности подложки. Влияние поверхностной кинетики подтверждается увеличением скорости роста с повышением температуры подложки. В диапазоне температур $400 \div 570^\circ\text{C}$

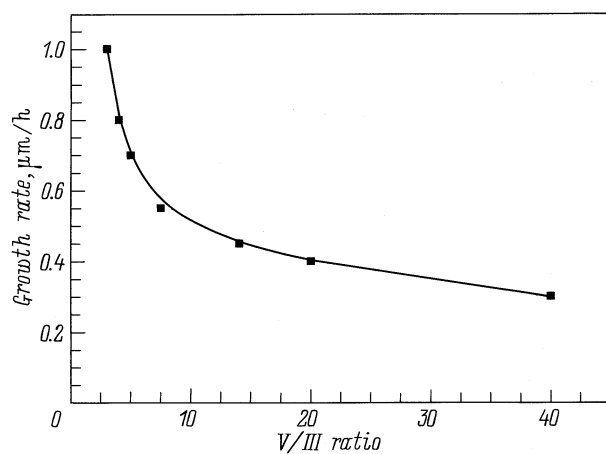


Рис. 1. Зависимость скорости роста от отношения V/III для слоев InAs, выращенных при $T = 565^\circ\text{C}$ на подложках InAs (100).

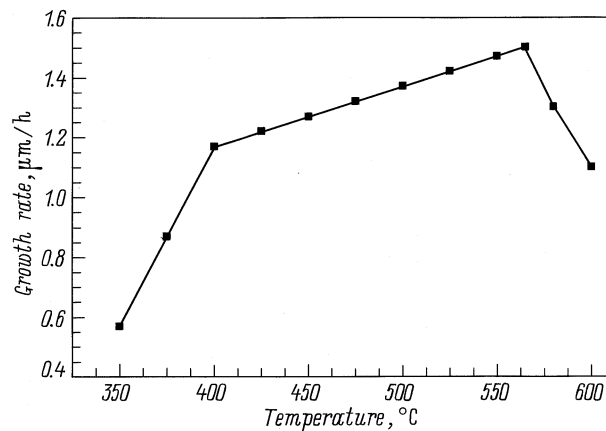


Рис. 2. Зависимость скорости роста от температуры подложки для слоев InAs, выращенных при отношении V/III = 7.5 на подложках InAs (111)B.

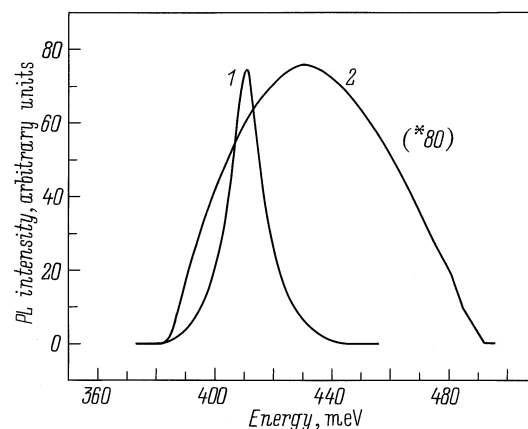


Рис. 3. Спектры ФЛ слоев InAs, выращенных на подложках InAs (111)B при различных температурах роста, $^\circ\text{C}$: 1 — 565, 2 — 350.

рост определяется в основном диффузией реагентов через пограничный слой у поверхности подложки. При температурах подложки выше 570°C скорость роста начинает резко снижаться. Причиной этого снижения, по нашему мнению, является практически полное разложение ТМІ перед подложкой. Величина потока элемента III группы через пограничный слой у поверхности подложки снижается и, следовательно, скорость роста падает. Следует заметить, что поверхностная кинетика оказывает влияние на рост во всем интервале температур. Об этом говорит влияние ориентации подложек InAs на скорость роста и изменение последней, в различной степени, с увеличением температуры роста. При 565°C и отношении V/III = 7.5 для слоев, выращиваемых на подложках InAs с ориентацией (111)B, скорость роста составляла 1.5 мкм/ч. На подложках с иной ориентацией рост слоев происходил медленнее ((111)A — 0.8 мкм/ч, (100) — 0.5 мкм/ч).

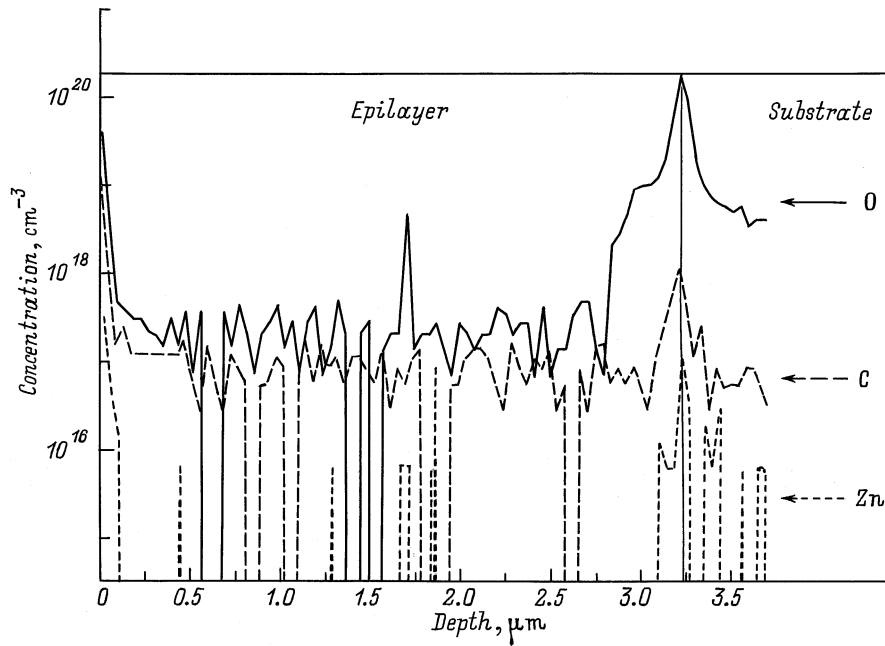


Рис. 4. Распределение фоновых примесей по толщине образца, выращенного при температуре подложки 350°C.

Из гальваномагнитных измерений был установлен n -тип проводимости во всех преднамеренно не легированных слоях. В зависимости от режимов выращивания наблюдались различные положения пиков в спектрах ФЛ. На рис. 3 показан спектр ФЛ одного из наиболее чистых слоев InAs ($n \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), выращенного при 565°C на подложке InAs с ориентацией (111)В. Слои обладали зеркально-гладкой поверхностью. Энергия единственного пика составляла 408 мэВ, что соответствует ширине запрещенной зоны (E_g) в InAs [17], т.е. имеют место межзонные излучательные переходы.

Ширина спектра ФЛ на полувысоте была 11 мэВ, что близко к kT при 77 К и свидетельствует о структурном совершенстве выращенных слоев. Измерения ВИМС показали, что концентрация атомов фоновых примесей, таких как углерод и кислород, в слоях ниже порога обнаружительной способности оборудования ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

В [17] показано, что в InAs с ростом концентрации электронов пик излучения, следуя за уровнями Ферми

$$F_{1/2}(\mu^*) = \frac{1}{4\pi} n \left(\frac{h^2}{2m^*kT} \right)^{3/2},$$

сдвигается в сторону высоких энергий. В нашей работе при снижении температуры роста концентрация электронов росла и пик излучения смещался в сторону коротких длин волн. Спектр ФЛ образца, выращенного при 350°C, показан на рис. 3. Энергия пика $h\nu_m = 430 \text{ мэВ}$ и ширина спектра на полувысоте пика 78 мэВ соответствует концентрации электронов $n = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [17].

Методом ВИМС установлено, что снижение температуры роста приводит к увеличению концентрации фо-

новых примесей в слое. Распределение фоновых примесей по толщине образца показано на рис. 4. Как уже отмечалось, при температурах ниже 400°C ТМІ разлагается только частично и вместо атомов индия атомы углерода могут встраиваться в решетку. В [18] исследовалось поведение углерода в слоях $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Как только содержание In в слое превышало 60%, проводимость менялась с p -типа на n -тип. По-видимому, сила химической связи между углеродом и элементом III группы определяет тип проводимости в слое. В GaAs углерод встраивается в подрешетку элемента V группы и является акцепторной примесью. Связь In–C слабее связи Ga–C, поэтому в отличие от GaAs в InAs углерод встраивается в подрешетку элемента III группы и является фоновой донорной примесью.

Из рис. 4 видно, что в слое присутствует кислород. В [19] исследовано управляемое введение кислорода в пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и установлено, что в InAs все энергетические уровни, связанные с кислородом, располагаются в зоне проводимости. В нашей работе кислород вел себя как нейтральная примесь и его присутствие в слое InAs связано скорее всего с низкой температурой роста. Появление кислорода в слоях GaAs наблюдалось при низкотемпературном росте методом молекулярно-лучевой эпитаксии [20]. Очевидно, что повышение температуры роста снижает внедрение кислорода. Об этом свидетельствуют измерения ВИМС слоев InAs, выращенных при температуре 565°C.

В спектрах ФЛ слоев, выращенных на подложках InAs с ориентацией (100), вместе с межзонной рекомбинацией наблюдались излучательные переходы с участием ак-

цепторного уровня, расположенного примерно на 10 мэВ выше потолка валентной зоны.

Проведенные исследования показали, что для исследования ФЛ свойств желательнее избегать использования подложек p-типа, легированных цинком. Из рис. 4 видно, что даже при 350°C происходит диффузия атомов цинка из подложки в слой. Диффузия и образование n-p-перехода снижает эффективность ФЛ выращенного слоя.

Измерения спектров ФЛ подложек InAs (100) p-типа ($p = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) показали наличие единственного пика, соответствующего энергии 350 мэВ, что соответствует рекомбинационным переходам со дна зоны проводимости на глубокий акцепторный уровень.

InAs p-n-структуры

Первоначально для создания светодиодов использовались структуры, состоящие из легированной цинком p-InAs (100) подложки ($p = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $T = 77 \text{ К}$) и преднамеренно не легированного слоя InAs n-типа проводимости. Фотоэлектрические свойства подобных структур были рассмотрены в [21]. Спектр ЭЛ диода SS-100 при 77 К показан на рис. 5. Преобладающий пик соответствует рекомбинационным переходам со дна зоны проводимости на глубокий акцепторный уровень, расположенный примерно на 35 мэВ выше потолка валентной зоны. Пик меньшей интенсивности соответствует межзонной рекомбинации. При комнатной температуре интенсивность ЭЛ была слабой.

С целью получения светодиодов, работающих при комнатной температуре, были выращены полностью эпитаксиальные структуры, состоящие из n-InAs (111)В подложки ($n \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), преднамеренно не легированного слоя n-типа проводимости толщиной 1 мкм и слоя p-типа той же толщины. Как уже отмечалось, p-тип проводимости в InAs достигался путем легирования слоев цинком. Структуры выращивались при температуре 565°C и отношении мольных долей V/III = 7.5.

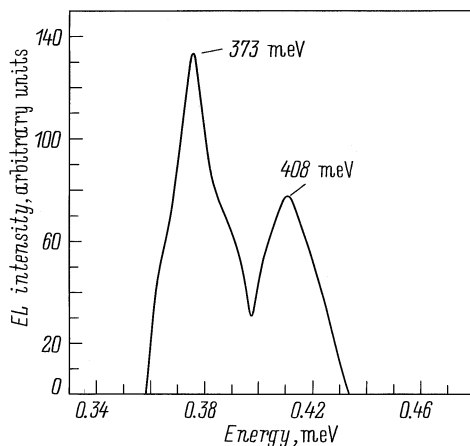


Рис. 5. Спектр ЭЛ диода SS-100 при температуре 77 К.

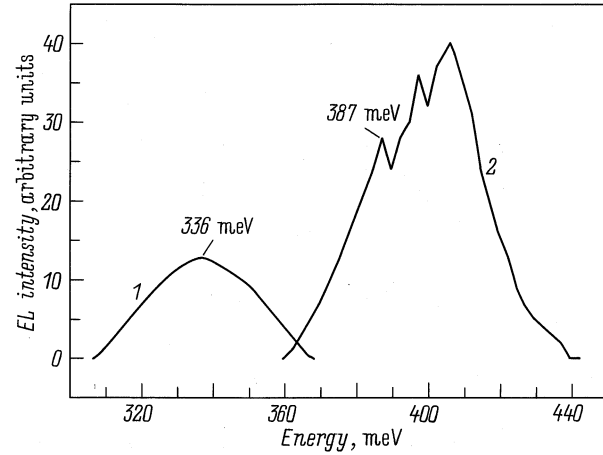


Рис. 6. Спектры ЭЛ диода SS-161 в импульсном режиме при различных температурах. 1 — $T = 300 \text{ К}$, ток $I = 1.5 \text{ А}$. 2 — $T = 77 \text{ К}$, ток $I = 0.5 \text{ А}$.

Выбор температуры роста определялся оптимальными условиями для выращивания слоев InAs и стремлением получить резкие p-n-переходы. Концентрация дырок в слое p-типа проводимости оценивалась из спектров ФЛ и линейно росла с ростом парциального давления DeZn (P_{DeZn}). $P_{\text{DeZn}} = 0.35 \text{ Па}$ достаточно для достижения концентрации $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Точке максимума спектра ФЛ легированного цинком слоя с концентрацией носителей заряда $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответствует энергия 387 мэВ, т.е. рекомбинация происходит со дна зоны проводимости на акцепторный уровень (E_a), лежащий примерно на 20 мэВ выше потолка валентной зоны.

Были измерены ВАХ и вольт-емкостные характеристики диодов, представляющих собой полностью эпитаксиальные структуры с концентрацией носителей заряда при $T = 77 \text{ К}$ в p-слое — $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в n-слое — $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Напряжение отсечки для прямой ветви ВАХ при 77 К составило 0.4 В. Зависимость емкости от напряжения соответствовала закону $1/C^2 \sim V$ и свидетельствовала о наличии резкого p-n-перехода. Величина емкости лежала в интервале 100–200 пФ для диодов с площадью 0.1 мм². Из вольт-емкостной характеристики была оценена концентрация носителей заряда в слое $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($T = 300 \text{ К}$) и ширина области объемного заряда — $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ ($V = 0$).

На рис. 6 показаны спектры ЭЛ диода SS-161, измеренные в импульсном режиме ($\tau = 5 \text{ мкс}$, $f = 500 \text{ Гц}$) при температурах 77 и 300 К. При $T = 77 \text{ К}$ пик с большей интенсивностью 408 мэВ отвечает межзонной рекомбинации. Два пика с меньшей интенсивностью с энергиями 397 и 387 мэВ соответствуют переходам зона проводимости — акцептор. При комнатной температуре ширина спектра ЭЛ на полувысоте составляет 35 мэВ. С помощью коэффициента изменения E_g от температуры $\Delta E_g / \Delta T = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ можно рассчитать, что максимум спектра с энергией 336 мэВ при $T = 300 \text{ К}$ соответствует переходу с $h\nu = 387 \text{ мэВ}$ при $T = 77 \text{ К}$.

Данные о мощностных характеристиках диода SS-161 в непрерывном режиме представлены в таблице.

Ток, мА	Мощность, мкВт	
	$T = 300\text{ K}$	$T = 77\text{ K}$
50	5	93
70	5.8	105
100	7	140

Заключение

Таким образом, в данной работе исследована термодинамика роста слоев InAs в МОГФЭ реакторе планетарного типа. При температурах подложки ниже 400°C рост ограничен поверхностной кинетикой. В диапазоне температур $400\text{--}570^\circ\text{C}$ рост определяется диффузией реагентов. При температурах подложки выше 570°C скорость роста падает из-за практически полного разложения ТМІ перед подложкой. Были исследованы люминесцентные свойства слоев InAs p - и n -типа проводимости. Выявлены акцепторные уровни в InAs с энергиями относительно дна зоны проводимости 350, 372, 387, 397 мэВ. Установлено, что низкие температуры роста приводят к росту концентрации фоновых примесей в слое. Определены оптимальные условия для выращивания слоев InAs в реакторе планетарного типа при атмосферном давлении с использованием триметилдия и арсина в качестве источников: подложка InAs с ориентацией (111)В, температура роста 565°C , отношение V/III = 7.5. Выращены полностью эпитаксиальные структуры с резкими p - n -переходами и на их основе методом стандартной фотолитографии изготовлены светодиоды, работающие на длинах волн $\lambda = 3.1\text{ мкм}$ ($T = 77\text{ K}$), $\lambda = 3.7\text{ мкм}$ ($T = 300\text{ K}$). Полученные результаты являются основой для создания инфракрасных светодиодов, работающих при комнатной температуре.

Работа была частично поддержана контрактом InCo-Copernicus 1C15-CT97-0802 (DG12-CDPF).

Список литературы

- [1] B. Baliga, K. Ghanghi. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1642 (1974).
- [2] T. Fukui, Y. Horikoshi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **18**, 2157 (1979).
- [3] T. Fukui, Y. Horikoshi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, 551 (1980).
- [4] T. Fukui, Y. Horikoshi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **20**, 587 (1981).
- [5] S. Haywood, R. Martin, N. Mason, P. Walker. *J. Cryst. Growth*, **97**, 489 (1989).
- [6] S. Haywood, R. Martin, N. Mason, P. Walker. *J. Electron. Mater.*, **8**, 783 (1990).
- [7] D. Partin, L. Green, D. Morelli, J. Heremans, B. Fuller, C. Thrush. *J. Electron. Mater.*, **20**, 1109 (1991).
- [8] Y. Iwamura, H. Shigeta, N. Watanabe. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 368 (1991).

- [9] K. Huang, Yu Hsu, R. Cohen, G. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **156**, 311 (1995).
- [10] S. Watkins, C. Tran, R. Ares, G. Soerensen. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 882 (1995).
- [11] R. Egan, T. Tansley, V. Chin. *J. Cryst. Growth*, **147**, 19 (1995).
- [12] C. von Eichel-Streiber, M. Behet, M. Heuken, K. Heime. *J. Cryst. Growth*, **170**, 783 (1997).
- [13] Y. Iwamura, K. Masubuchi, M. Noya, N. Watanabe. *Abstracts of Mid-infrared Optoelectronics Material and Devices Second In. Conf.* (1998) p. 10.
- [14] Z. Fang, K. Ma, R. Cohen, G. Stringfellow. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1446 (1991).
- [15] Y. Lacroix, S. Watkins, C. Tran, M. Thewalt. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1101 (1995).
- [16] N. Buchan, c. Larsen, G. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **92**, 605 (1988).
- [17] О.А. Аллаберенов, Н.В. Зотова, Д.Н. Наследов, Л.Д. Неуймина. *ФТП*, **4** (10), 1939 (1970).
- [18] H. Ito, T. Ishibashi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **163**, 887 (1989).
- [19] J. Huang, J. Ryan, K. Bray, T. Kuech. *J. electron. Mater.*, **24**, 1539 (1995).
- [20] C. Goo, W. Lau, T. chong, L. Tan, P. Chu. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 841 (1996).
- [21] С.С. Кижаяев, М.П. Михайлова, С.С. Молчанов, С.С. Стоянов, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **24** (7), 1 (1998).

Редактор В.В. Чалдышев

Luminescent properties of InAs layers and p - n structures grown by metalorganic chemical vapor deposition

T.I. Voronina, N.V. Zotova, S.S. Kizhayev,
S.S. Molchanov, Yu.P. Yakovlev

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

Abstract Luminescent properties of p - and n -type InAs layers grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition were studied. Acceptor levels at 350, 372, 387, and 397 meV were revealed. Optimal conditions for growth InAs in a planetary type reactor were determined. InAs structures with a sharp p - n junctions were obtained at the growth temperature of 565°C . On the basis of grown structures light emitting diodes operating on the wavelength at $3.1\text{ }\mu\text{m}$ ($T = 77\text{ K}$), $3.7\text{ }\mu\text{m}$ ($T = 300\text{ K}$) were fabricated.