

Влияние промежуточного окисного слоя в гетероструктурах металл–квантово-размерный полупроводник In(Ga)As/GaAs на эффективность электролюминесценции

© Н.В. Байдусь, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, Е.И. Малышева, Е.А. Ускова[¶]

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 14 июня 2004 г.)

Исследовано влияние различных способов обработки поверхности квантово-размерных гетероструктур GaAs/In(Ga)As/GaAs на эффективность электролюминесценции изготовленных на их основе диодов с барьером Шоттки. Установлено, что наибольший эффект увеличения интенсивности электролюминесценции наблюдается от экспонирования поверхности в CCl_4 при температуре 580°C с последующим анодным окислением. Показано, что промежуточный туннельно-тонкий анодный окисел играет важную роль в обеспечении инжекции неосновных носителей из металла в арсенид галлия. Эффективность электролюминесценции существенно зависит от толщины анодного окисла.

1. Введение

В настоящее время для получения спонтанного излучения используются квантово-размерные гетероструктуры (КРС) GaAs/In(Ga)As/GaAs, причем не только анизотипные [1,2], но и с барьером Шоттки [3,4]. Размещение слоя квантовых точек (КТ) In(Ga)As вблизи поверхности КРС, под тонким (≤ 30 нм) покровным слоем комбинированного состава (InGaAs+GaAs), позволило продвинуться в важный для волоконной оптики диапазон излучения 1.3–1.55 мкм. При толщине покровного слоя 12 нм в таких структурах с барьером Шоттки зарегистрирован спектр электролюминесценции (ЭЛ) на длине волны 1.57 мкм при 300 К [5].

Особенностью барьера Шоттки, отличающей его от p – n -перехода, является малый ($\leq 10^{-4}$) уровень инжекции неосновных носителей [6] в область полупроводника, что неблагоприятно для получения эффективной излучательной рекомбинации. Цель настоящей работы — повышение квантовой эффективности диодов Шоттки с помощью различных обработок поверхности КРС как в процессе, так и после эпитаксии, перед формированием барьера Шоттки. На основе полученных результатов обсуждается роль анодного окисла (АО) в механизме инжекции неосновных носителей заряда из металла в полупроводник в гетероструктурах с барьером Шоттки.

2. Методика эксперимента

Гетероструктуры выращены методом МOC-гидридной эпитаксии при атмосферном давлении на подложках n^+ - и p^+ - GaAs(100). Слой КТ InAs формировали на ~ 0.5 мкм буферном слое при температуре 520°C и легировали для повышения однородности параметров висмутом [7]. В ряде образцов, как в [4,5], покровный

слой имеет сложный состав: непосредственно к КТ примыкает квантовая яма (КЯ) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ шириной 2 нм, зарощенная тонким покровным слоем GaAs. Другая часть КРС под покровным GaAs содержит только КЯ InGaAs (температура роста КЯ 650°C) или КТ InAs. Толщина покровного слоя варьировалась от 10 до 400 нм. Для сравнения результатов были выращены также при 520 или 580°C эпитаксиальные слои (ЭС) n -GaAs толщиной 400 нм.

В качестве обработок поверхности были выбраны экспонирование *in situ* поверхности In(Ga)As потоком тетрахлорида углерода и анодирование покровного слоя GaAs перед нанесением металла. Анодное окисление осуществляли в электролите (3% раствор винной кислоты в этиленгликоле) в вольтстатическом режиме в интервале напряжений от 0.2 до 9 В. Окисление образцов n -типа проводимости проводили при освещении.

Обработку поверхности роста в потоке CCl_4 производили при 520 или 580°C . При этой же температуре затем растился и покровный GaAs. Как показано нами ранее [2], экспонирование поверхности роста в CCl_4 либо меняет состав покровного слоя из-за формирования в нем акцепторного δ -слоя углерода (520°C), либо улучшает морфологию КТ и покровного GaAs (580°C) вследствие удаления крупных дислоцированных кластеров. Роль δ -слоя углерода в повышении эффективности ЭЛ описана в [4]. В данной работе рассматриваются в основном структуры, экспонированные CCl_4 при 580°C . Согласно разработанной методике травливания кластеров, квантово-размерный слой In(Ga)As сначала зарощивался тонким ~ 10 нм слоем арсенида галлия при температуре роста КТ, затем в течение ~ 300 с температура подложки повышалась до 580°C , и в конце нагрева в реактор подавался четыреххлористый углерод. После выдержки КРС в среде CCl_4 в течение нескольких секунд наращивался покровный слой арсенида галлия. Структуры, не подвергнутые никаким воздействиям, являлись контрольными.

[¶] E-mail: usk@nifti.unn.ru

Барьер Шоттки изготавливали осаждением металла (Au, Al) методом термического испарения в вакууме через маску с отверстиями диаметром 500 мкм. В большинстве исследованных КРС, ввиду малой толщины покровного слоя, естественный окисел с поверхности GaAs не стравливали. Обратный омический контакт формировали с помощью InGa-пасты или „искровым вжиганием“ Sn-фольги.

О влиянии обработок судили по изменениям спектров фотолюминесценции (ФЛ) и инжекционной, в прямом смещении, ЭЛ, параметров вольт-амперных (ВАХ) и вольтемкостных (CV) характеристик диодов. Измерения проводили при 77 и 300 К. При измерениях ФЛ и ЭЛ спектров излучение собирали с лицевой и обратной стороны соответственно. Методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) изучали топографию поверхности образцов.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние разного рода обработок поверхности КРС на интенсивность электролюминесценции I_{EL} хорошо иллюстрирует рис. 1, на котором изображены измеренные при комнатной температуре спектры ЭЛ для КРС с комбинированным покровным слоем. Толщина

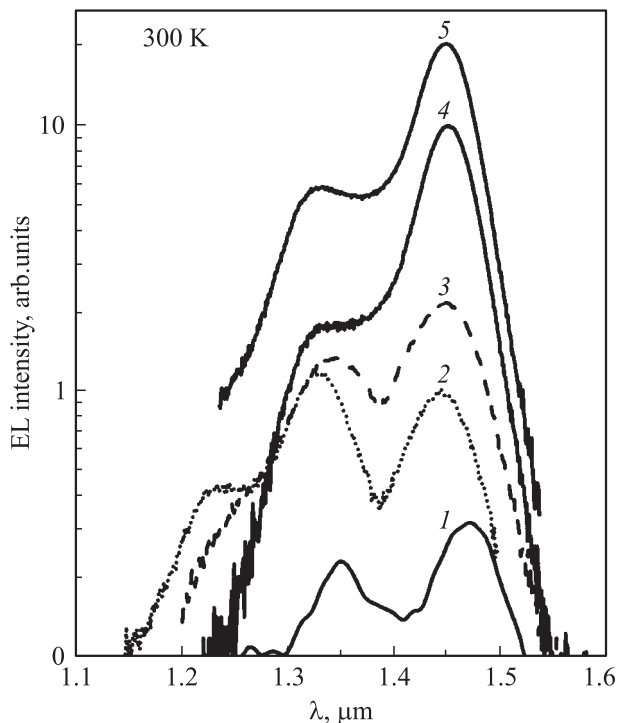


Рис. 1. Спектры ЭЛ гетероструктур с КТ на n^+ -GaAs с Au-барьером. Ток инжекции 30 мА. Образец: 1 — без какого-либо воздействия, 2 — с δ -слоем углерода, 3 — с δ -слоем углерода и анодным окислом, 4 — после обработки в CCl_4 при $580^\circ C$, 5 — после обработки в CCl_4 при $580^\circ C$ и с анодным окислом.

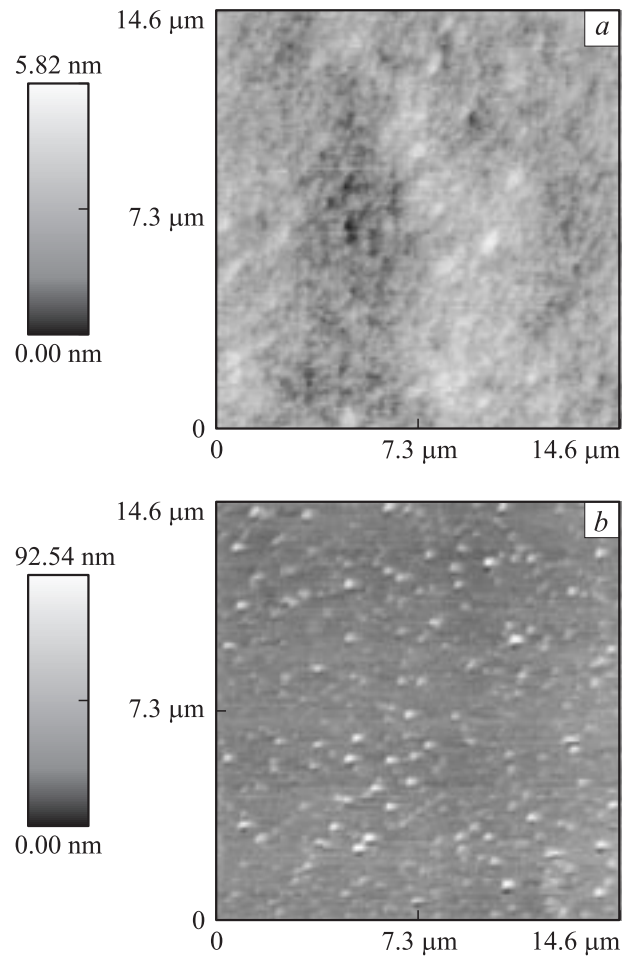


Рис. 2. Топография поверхности образцов GaAs/InGaAs/GaAs: а — обработанного в CCl_4 при $580^\circ C$, б — контрольного.

покровного GaAs в этих образцах равна 20 нм. Видно, что каждый вид воздействия повышает интегральную интенсивность ЭЛ, причем анодное окисление образцов, уже обработанных в четыреххлористом углероде, приводит к ее дополнительному возрастанию (ср. кривые 2 и 3, 4 и 5 на рис. 1). Наибольший эффект увеличения I_{EL} наблюдается от экспонирования поверхности в CCl_4 при температуре $580^\circ C$ с последующим анодным окислением выращенной КРС (рис. 1, кривая 5). Это можно объяснить следующим образом.

Высокотемпературная обработка структур в CCl_4 , согласно данным СЗМ, уменьшает плотность кластеров в 8–10 раз до значения $(2-3) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Значительно (от 250 до 700 нм) увеличиваются латеральные размеры кластеров и уменьшается их высота (от ~ 150 до 5 нм) (рис. 2). После анодирования поверхность КРС становится еще более гладкой, и это относится ко всем типам окисленных образцов. Так, например, в структурах, экспонированных CCl_4 при $520^\circ C$, высота неровностей после окисления уменьшается в 2–3 раза и составляет ~ 20 нм. При анодировании на формирование окисла расходуется слой арсенида галлия, равный

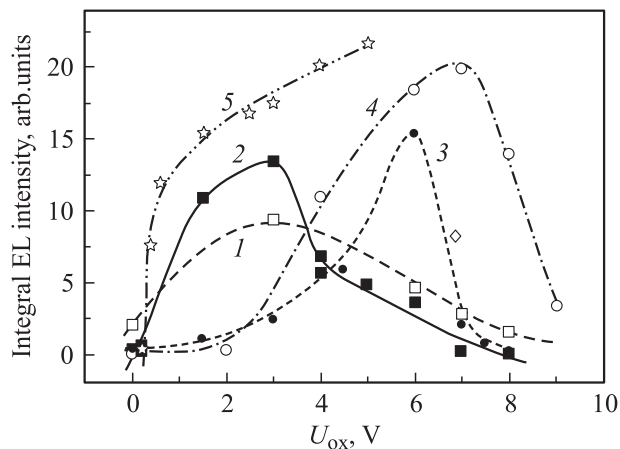


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от напряжения окисления для структур с ЭС GaAs (1, 2) и КРС с КЯ (3, 4) и КТ (5). 1 — ЭС, выращенный при 520°C, 2 — ЭС, выращенный при 580°C. 4 — КРС *p*-типа, все остальные *n*-типа. Значения интенсивности ЭС увеличены в 15 раз.

примерно 2/3 толщины АО [8], поэтому происходит удаление биографических поверхностных дефектов, и в результате на новой границе раздела АО/GaAs уменьшается плотность центров безызлучательной рекомбинации.

Для определения роли АО в механизме ЭЛ были измерены зависимости интегральной интенсивности ЭЛ от толщины АО (d_{ox}) для разного типа структур. Они изображены на рис. 3. Для сравнительного анализа использовались наиболее простые по составу образцы: ЭС *n*-GaAs (кривые 1, 2) и КРС с достаточно толстым покровным слоем — только с КЯ (кривые 3, 4) или только с КТ (кривая 5). Толщина покровного GaAs над КЯ равна 400 нм, над слоем КТ — 100 нм. Все зависимости, кроме кривой 5 (300 К), на рис. 3 приведены для 77 К.

Заметим, что на рис. 3 вместо d_{ox} по оси абсцисс отложено U_{ox} — значение напряжения, при котором происходит окисление. Это обусловлено тем, что при определении толщины тонкого (5–10 нм) АО, особенно в КРС, мы столкнулись с некоторыми трудностями. Обычно, в случае окисления образцов монокристаллов или эпитаксиальных структур, d_{ox} вычисляются по значению U_{ox} , умножив его на постоянную анодирования ~ 1.7 нм/В [9]. Однако, как будет показано далее, окисление КРС имеет нестандартный характер, и переносить эту методику расчета на структуры с квантово-размерными слоями, очевидно, некорректно. Для определения толщины АО CV-методом, особенно в КРС на основе GaAs, требуется проведение специальных низкочастотных измерений. Кроме того, значения относительной диэлектрической проницаемости АО арсенида галлия сильно зависят от вида электролита и имеют большой разброс [9]. В результате вычисленная из значения емкости толщина d_{ox} может отличаться в 2–3 раза, в зависимости от выбора величины диэлектрической про-

ницаемости окисла. Непосредственные измерения d_{ox} методом СЗМ при таких толщинах дают большую погрешность ввиду неоднородности окисла. При анализе результатов мы полагали, что d_{ox} пропорциональна U_{ox} и что с увеличением напряжения окисления толщина АО возрастает.

Из рис. 3 видно, что для всех типов структур зависимость интегральной $I_{EL}(U_{ox})$ имеет немонотонный характер и проходит через максимум, расположенный на кривых для ЭС и для КРС при разных значениях U_{ox} . Однако для каждого конкретного вида структур максимум I_{EL} находится при одном и том же значении U_{ox} : для ЭС при 3 В (кривые 1 и 2), для КРС при 6–7 В (кривые 3–5). В зависимости $I_{EL}(U_{ox})$ для структур с КЯ при малых напряжениях окисления $U_{ox} < 2$ –3 В интегральная интенсивность ЭЛ возрастает незначительно (кривые 3, 4), в то время как в ЭС при этих же U_{ox} она уже максимальна по величине. Это обусловлено, по-видимому, тем, что КРС, содержащие потенциальные барьеры на гетерограницах, имеют по сравнению с просто эпитаксиальными слоями GaAs другой временной механизм формирования АО. В КРС, включающих только КТ, наблюдается очень неравномерный фронт окисления. Значения I_{EL} при одном и том же U_{ox} , особенно в образцах *p*-типа (на рисунке не показаны), дают большой разброс, что подтверждает более сложный характер процесса окисления квантово-размерных гетероструктур.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что интенсивность ЭЛ эпитаксиального слоя, выращенного при 580°C, выше примерно в 1.5 раза, чем I_{EL} ЭС GaAs, полученного при более низкой температуре. Это скорее всего связано с тем, что в высокотемпературном слое GaAs меньше плотность ростовых дефектов, образующих центры безызлучательной рекомбинации. Из рис. 3 также видно, что структуры, содержащие квантово-размерные слои, в сравнении с ЭС показывают в 15–20 раз большую интенсивность ЭЛ, а в КРС, изготовленных на p^+ -подложке, регистрируется более высокая I_{EL} , чем в структурах *n*-типа.

Данные инжекционной ЭЛ структур GaAs/In(Ga)As/GaAs согласуются с результатами измерений прямой ветви ВАХ. Последняя при малых U_{ox} подчиняется типичной для барьеров Шоттки экспоненциальной зависимости тока от приложенного напряжения. Эффективная высота барьера Шоттки ϕ_b^* и коэффициент неидеальности n вычислялись стандартным способом [6].

Формирование АО в КРС с КЯ приводит к повышению эффективной высоты барьера Шоттки и при комнатной температуре, и при 77 К. Затем при увеличении U_{ox} от 1.5 до 6–7 В значение ϕ_b^* при 300 К практически не изменяется и равно 0.91 ± 0.02 и 0.7 ± 0.01 эВ для образцов *n*- и *p*-типа проводимости соответственно. При дальнейшем возрастании U_{ox} измеряемая высота барьера снижается (рис. 4, кривые 1, 3).

Поведение параметра n при комнатной температуре в структурах разного типа проводимости различно (рис. 4,

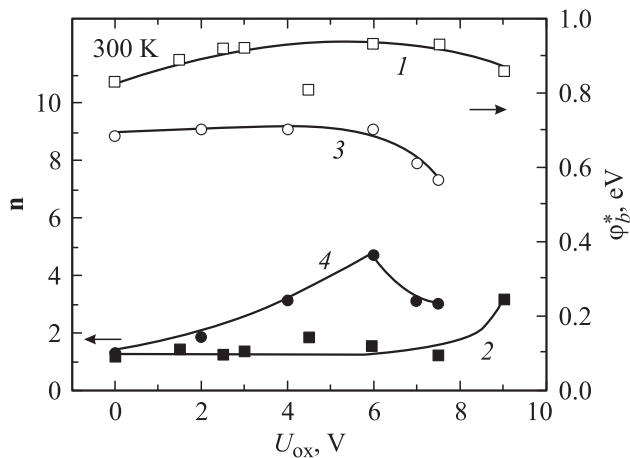


Рис. 4. Зависимость эффективной высоты барьера Шоттки (1, 3) и коэффициента неидеальности (2, 4) структур с КЯ от толщины окисла. 1, 2 — n -тип (Au), 3, 4 — p -тип проводимости (Al). Температура измерений 300 К.

кривые 2, 4). В КРС n -типа значение коэффициента неидеальности колеблется в интервале 1.2–1.5, существенно возрастая ($n > 2$) только при очень толстом АО при $U_{ox} = 9$ (кривая 2). В структурах p -типа значение n гораздо выше, чем в образцах n -GaAs/In(Ga)As. По мере нарастания U_{ox} (≥ 2) оно увеличивается в 2–2.5 раза. Последний факт свидетельствует о том, что с увеличением толщины АО механизм термоэлектронной эмиссии носителей перестает быть доминирующим в этих структурах при гораздо меньших d_{ox} , чем в КРС n -типа. (Изменение механизма инжекции носителей при расчете параметров ВАХ необходимо учитывать, что запланировано в дальнейших исследованиях). При азотной температуре наклон ВАХ уменьшается с увеличением толщины окисла.

Отметим, что в структурах с КТ ввиду неравномерности d_{ox} вычисление параметров ВАХ возможно только в образцах с малой толщиной АО, однако их изменение с ростом U_{ox} имеет аналогичную тенденцию.

Различное поведение параметров ВАХ в КРС с КЯ p - и n -типа проводимости с увеличением d_{ox} обусловлено, очевидно, свойствами окисла. По данным [10], при анодном окислении n -GaAs вблизи внешней поверхности АО образуется отрицательный заряд постоянной величины, достаточной для создания инверсионного слоя на поверхности арсенида галлия. Скрытый слой p -типа вблизи границы с металлом в КРС n -типа проводимости повышает высоту барьера Шоттки и улучшает его „качество“. Одновременно он увеличивает концентрацию дырок, необходимых для возбуждения ЭЛ. В структурах p -типа проводимости инверсионный слой не должен образовываться, и возрастание толщины АО постепенно повышает значение параметра n . По мере увеличения толщины окисла возрастает доля падающего на нем напряжения, что согласно модели, предложенной в [11,12], приводит к понижению уровня Ферми в металле к потолку

валентной зоны полупроводника n -типа проводимости (или повышению к дну зоны проводимости p -GaAs). Это способствует увеличению инжекции неосновных носителей и, следовательно, повышению эффективности ЭЛ. Пока окисел туннельно-прозрачен для носителей заряда, интенсивность I_{EL} возрастает, как только он перестает быть таковым, эффективность ЭЛ снижается, что и подтверждается сравнением результатов, представленных на рис. 3 и 4.

4. Заключение

Описаны способы обработок квантово-размерных гетероструктур GaAs/In(Ga)As/GaAs, повышающие эффективность ЭЛ. Наибольший эффект увеличения I_{EL} наблюдается от экспонирования поверхности в CCl_4 при температуре 580°C с последующим анодным окислением. Важную роль в обеспечении инжекции неосновных носителей из образующего барьер Шоттки металла в арсенид галлия играет наличие промежуточного туннельно-тонкого анодного окисла. Эффективность электролюминесценции существенно зависит от толщины АО.

Авторы выражают благодарность С.В. Тихову за полезное обсуждение результатов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке НТП Министерства образования РФ „Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники“ (проект 05.01.048).

Список литературы

- [1] А.Е. Жуков, Б.В. Воловик, С.С. Михрин, Н.А. Малеев, А.Ф. Цацульников, Е.В. Никитина, И.Н. Каяндер, В.М. Устинов, Н.Н. Леденцов. Письма ЖТФ, **27** (17), 51 (2001).
- [2] Н.В. Байдусь, А.А. Бирюков, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Здоровейцев, П.Б. Мокеева, С.М. Некоркин, Е.А. Ускова. Изв. РАН. Сер. физ., **67** (2), 208 (2003).
- [3] A. Babinski, P. Witczak, A. Twardowski, J.M. Baranowski. Appl. Phys. Lett., **78**, 3992 (2001).
- [4] Н.В. Байдусь, Б.Н. Звонков, П.Б. Мокеева, Е.А. Ускова, С.В. Тихов, М.И. Василевский. Изв. АН. Сер. физ., **68** (1), 251 (2004).
- [5] N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, P.B. Mokeeva, E.A. Uskova, S.V. Tikhov, M.I. Vasilevskiy, M.J.M. Gomes, S.A. Filanovich. Semicond. Sci. Technol., **19**, S469 (2004).
- [6] Э.Х. Родерик. Контакты металл-полупроводник (М., Радио и связь, 1982).
- [7] B.N. Zvonkov, I.A. Karpovich, N.V. Baidus, D.O. Filatov, S.V. Morozov, Yu.Yu. Gushina. Nanotechnology, **11**, 221 (2000).
- [8] Э.В. Буц, Л.И. Возмилова. В сб.: Электронная техника. Сер. Полупроводниковые материалы (М., ЦНИИ „Электроника“, 1976) вып. 1 (103), с. 109.

- [9] И.Н. Сорокин, В.З. Петрова, Ю.Д. Чистяков, Н.Р. Аигина, Л.Е. Гатько. В сб.: *Зарубежная электронная техника* (М., ЦНИИ „Электроника“, 1979) вып. 14 (209).
- [10] С.В. Тихов, Б.И. Бедный, И.А. Карпович, В.В. Мартынов. *Микроэлектроника*, **10**, 250 (1981).
- [11] H.C. Gard, E.H. Rhoderick. *Sol. St. Electron.*, **16**, 365 (1973).
- [12] Н.В. Байдусь, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, Е.А. Ускова. Матер. совещ. „Нанопотоника“ (Н. Новгород, 2004) с. 170.

Редактор Л.В. Беляков

The effect of an interfacial oxide layer on electroluminescence efficiency in metal–quantum size semiconductor heterostructures

N.V. Baidus, P.B. Demina, M.V. Dorokhin, B.N. Zvonkov, E.A. Uskova

Physico-Technical Research Institute
of University of Nizhni Novgorod,
603950 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract Light emitting properties of the quantum size GaAs/In(Ga)As/GaAs heterostructures with Schottky barrier were investigated. The effect of different surface treatments of these structures on electroluminescence (EL) efficiency of forward-biased Schottky diodes was studied. It was established that CCl₄ surface exposure at 580°C followed by anodic oxidation enhance the EL intensity most of all. It was shown that the presence of a tunnel-thin interfacial anodic oxide is the important factor for minority carrier injection current. The EL efficiency depends substantially on anodic oxide thickness.