

Изучение свойств структур с нанокластерами Al, внедренными в матрицу GaAs

© Н.В. Восток[¶], С.А. Гусев, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов,
А.И. Корытин*, А.В. Мурель, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Институт прикладной физики Российской академии наук,
603000 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Показана возможность формирования методом металлорганической газофазной эпитаксии искусственной среды, представляющей собой матрицу монокристаллического GaAs с внедренными наночастицами Al. Проведены исследования ее электрических и оптических свойств.

1. Введение

Интерес к полупроводниковым материалам с металлическими наноразмерными включениями обусловлен их широкими потенциальными возможностями с точки зрения оптоэлектронных приложений. Одним из примеров такого материала является эпитаксиальный GaAs, выращенный при пониженной температуре и содержащий нанокластеры As [1,2]. Короткое время жизни фотоносителей, низкая проводимость, высокая подвижность электронов и большое поле пробоя позволяют использовать низкотемпературный арсенид галлия для генерации и детектирования терагерцового излучения [3,4]. Другая возможность формирования полупроводниковой среды с внедренными металлическими нанокластерами, реализуемая методом металлорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ), обсуждается в настоящей работе.

Задачей работы было создание многослойной трехмерной среды контактов металлическая наночастица-полупроводник за счет многократного повторения процесса формирования алюминиевых нанокластеров на поверхности GaAs и их зарастивания *in situ* слоем арсенида галлия, а также исследование электрических и оптических свойств такой среды.

2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои GaAs выращивались методом МОГФЭ на подложках GaAs(100) в горизонтальном реакторе с пониженным давлением. Источниками Ga, As, Al служили Ga(CH₃)₃, AsH₃ — арсин и AlH₃(CH₃)₂(C₂H₅) — диметилэтиламиналан. Газом — носителем являлся водород. Формирование слоев Al осуществлялось *in situ* в едином процессе роста. Перед осаждением слоев выращивался буферный слой арсенида галлия толщиной не менее 100 нм. Рост GaAs производился при температуре 550–600°C, алюминия при 500–550°C. На время осаждения Al, минимум за 30 с до подачи диметилэтиламиналана в реактор, отключалась подача арсина.

[¶] E-mail: vostokov@ipm.sci-nnov.ru

Для анализа получаемых структур использовались: атомно-силовой микроскоп (АСМ) „Solver-P4“ (NT-MDT, Зеленоград), масс-спектрометр вторичных ионов (ВИМС) „Шиповник“ (НИТИ, Рязань), рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEM 2000 EX-II, фемтосекундная титан-сапфировая лазерная система Spitfire (Spectra-Physics Lasers Inc., USA) и стенд для оптических и транспортных измерений. Для проведения транспортных измерений омические контакты к структурам формировались путем сплавления Au–Ge. Спектры фототока получали на структурах с барьером Шоттки. Барьеры Шоттки формировались нанесением металлических Al-контактов на поверхность образца методом напыления и фотолитографии. При измерении спектров фототока для возбуждения носителей использовалось освещение структуры с обратной стороны монохроматизированным излучением галогеновой лампы с разверткой по длине волны от 900 до 1300 нм. Для изучения динамики сверхбыстрых процессов релаксации фотоносителей заряда использовался метод субпикосекундной отражательной абсорбционной спектроскопии с возбуждающими и пробными импульсами. Лазерная система генерировала импульсы длительностью 45 фс, с энергией 2 мДж, частотой повторения 1 кГц и длиной волны 795 нм. Плотность потока энергии на образце в возбуждающих импульсах — 1 мДж/см². Максимальная относительная индуцированная модуляция коэффициента отражения ($\Delta R/R$) при нормальном падении излучения составляла $(1-2) \cdot 10^{-3}$.

3. Результаты

На начальных стадиях происходит послойный рост алюминия на GaAs. На рис. 1 приведены АСМ-изображения структур с малым количеством осажденного алюминия на подложках с различными углами разориентации. На сильно разориентированной подложке происходит послойно-ступенчатый рост алюминия (рис. 1, а). В случае подложки с малой разориентацией длина диффузии атомов Al вдоль

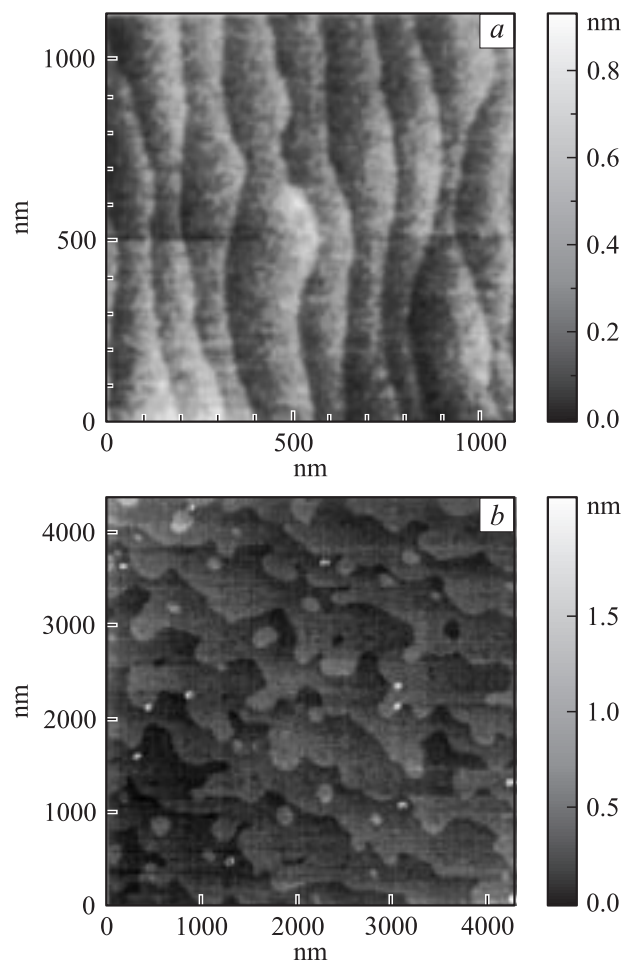


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности структур после осаждения малого количества Al на GaAs с большим (а) и малым (b) углом разориентации подложки.

поверхности при температуре 500°C оказывается меньше ширины ростовой ступени. Характер роста в этом случае послойно-островковый, когда атомы образуют монослойные зародыши на плоскости террасы, не успевая дойти до края (рис. 1, b). Наличие алюминия на поверхности структур следует из послойного анализа методом ВИМС. Содержание Al максимально на поверхности и падает более чем на 3 порядка в глубине образцов.

При превышении толщины слоя алюминия критической величины, равной нескольким монослоям, происходит формирование алюминиевых нанокластеров с поперечными размерами 10–100 нм [5,6]. Такая ситуация характерна для механизма Странского–Крастанова, однако прямых доказательств того, что алюминий растет по этому механизму, у нас нет.

Эпитаксиальный рост GaAs над алюминиевым слоем происходит по механизму Фольмера–Вебера. Рост начинается с образования зародышей, которые в дальнейшем срастаются между собой. Планаризация поверхности зародищающего слоя GaAs происходит при толщине слоя ~ 100 нм [5,6].

Присутствие алюминиевых нанокластеров в матрице GaAs видно из рис. 2, на котором представлено СЭМ-изображение тонкого (< 100 нм) слоя GaAs с внедренными нанокластерами, полученное в просвечивающем режиме. Из рисунка видно, что нанокластеры имеют форму пирамид с прямоугольными и треугольными основаниями, что согласуется с представлениями о росте Al на GaAs в условиях МОГФЭ [7].

Для исследования качества зародищающего слоя над слоем с алюминиевыми нанокластерами была выращена гетероструктура GaAs/InGaAs/GaAs. Спектр рентгеновской дифракции содержит пик от монокристаллического слоя $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$. Длина когерентности слоя (из расчета по рентгеновским данным) 48 нм равна его толщине, что свидетельствует о малом количестве структурных дефектов. Спектр фототока структуры со слоем $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ имеет большую интенсивность фототока на длинах волн, соответствующих межзонным оптическим переходам в слое $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$, что свидетельствует о его высоком оптическом качестве.

Для проведения оптических и транспортных измерений были выращены структуры, содержащие 9 слоев с алюминиевыми нанокластерами, каждый из которых зародищался слоем GaAs толщиной ~ 100 нм. Рис. 3 представляет собой АСМ-изображение скола одной из структур после ее 10-минутного травления в растворе KOH (0.5%) при комнатной температуре. При таком методе травления происходит селективное удаление Al без затрагивания GaAs и AlAs [8]. На рисунке видны канавки, вытянутые вдоль слоев с нанокластерами Al и

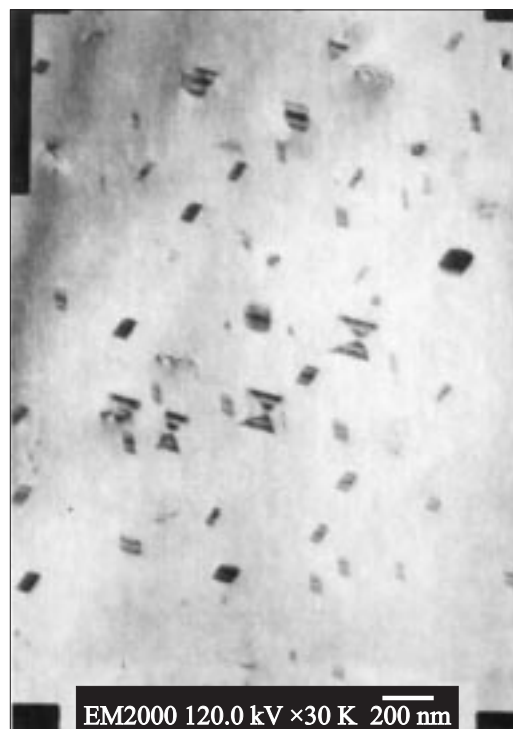


Рис. 2. СЭМ-изображение тонкого слоя GaAs с внедренными алюминиевыми нанокластерами, полученное в просвечивающем режиме.

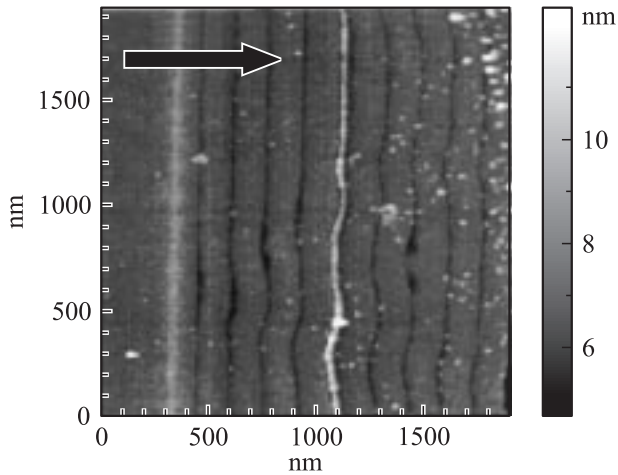


Рис. 3. АСМ-изображение скола структуры с 9 слоями Al после ее травления в растворе КОН. Стрелка указывает направление роста.

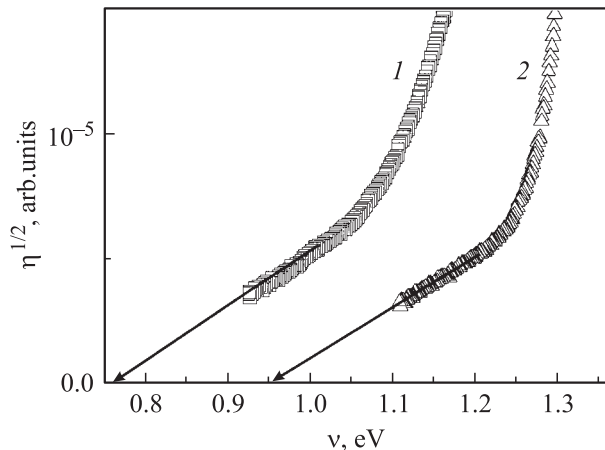


Рис. 4. Зависимости квадратного корня из фотоотклика, пересчитанного на один фотон, ($\eta^{1/2}$) от энергии фотона (ν), полученные на одной из 9-слойных структур с нанокластерами Al (1) и на структуре с эпитаксиальным слоем GaAs (2).

возникшие в результате его вытравливания, что может свидетельствовать о присутствии некоторого сплошного слоя, содержащего Al. Утолщения на канавках связаны с вытравливанием алюминиевых нанокластеров.

Измерения продольных вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились на 9-слойных структурах, выращенных на полуизолирующих подложках. Для измерений поперечных ВАХ использовались структуры, изготовленные на n^+ -подложках. ВАХ, измеренные вдоль слоев через сформированные на структуре омические контакты, были линейными. Измерения ВАХ поперек слоев через омические контакты показали экспоненциальную зависимость тока от напряжения для любой полярности. Такое поведение может быть связано с перекрытием областей обеднения GaAs вокруг нанокластеров Al в слоях.

Измерения спектров фототока выполнялись в поперечной геометрии на 9-слойных структурах, выращенных на n^+ -подложке. На рис. 4 показаны зависимости квадратного корня из фотоотклика, пересчитанного на один фотон, ($\eta^{1/2}$) от энергии фотона (ν). Зависимости получены на одной из 9-слойных структур с нанокластерами Al (точки 1) и, для сравнения, на контрольной структуре, представляющей собой эпитаксиальный слой GaAs толщиной 2 мкм (точки 2). Прямые участки на зависимостях связаны, по-видимому, в случае 9-слойной структуры с возбуждением и выходом в GaAs электронов из нанокластеров Al, а для контрольной структуры — с выходом электронов из алюминиевого макроконтракта, сформированного на поверхности образца. Экстраполируя эти прямые на ось энергий, получим высоты энергетических барьеров Шоттки. В случае контрольной структуры высота барьера равна 0.95 эВ. Такая большая величина барьера связана, по-видимому, с присутствием промежуточного слоя на границе Al–GaAs, возникшего в процессе формирования алюминиевого контакта к образцу. Для структуры с нанокластерами экстраполяция дает высоту барьера 0.76 эВ. В работе [7] показано, что высота барьера Шоттки в контактах GaAs–Al, сформированных методом МОГФЭ *in situ*, растет с увеличением температуры формирования и достигает 0.95 эВ при температуре 300–350°C. Такое увеличение высоты барьера связывается с возникновением промежуточного слоя AlAs при высоких температурах роста. В нашем случае малая высота барьера Шоттки на границе GaAs–алюминиевый нанокластер может быть связана с малыми размерами частиц Al [9,10].

Для изучения фотонаведенных сверхбыстрых процессов в структурах с нанокластерами Al были проведены измерения эволюции модулированного мощным световым импульсом коэффициента отражения от структур с субпикосекундным временным разрешением. Результаты измерений для 9-слойной структуры показаны

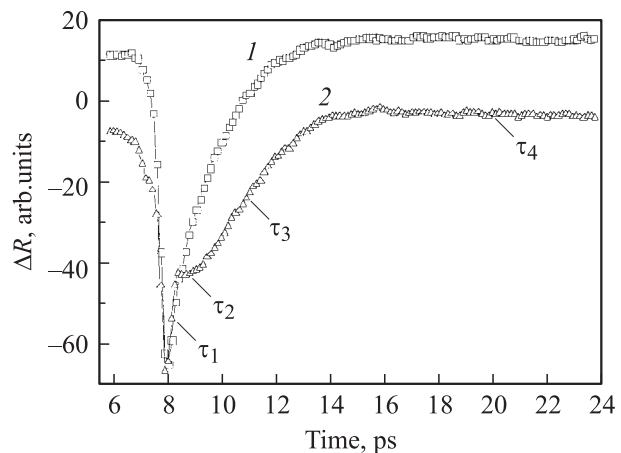


Рис. 5. Эволюция модулированного мощным световым импульсом коэффициента отражения от одной из 9-слойных структур для направления поляризации возбуждающего импульса перпендикулярно (1) и параллельно (2) направлению поляризации зондирующего импульса.

на рис. 5. Зондирующий световой импульс и мощный возбуждающий импульс имели линейную поляризацию. Эволюция коэффициента отражения была измерена для двух направлений поляризации возбуждающего импульса: перпендикулярно (кривая 1) и параллельно (кривая 2) направлению поляризации зондирующего импульса. Мощный возбуждающий импульс забрасывает электроны из валентной зоны в зону проводимости. После окончания импульса начинается релаксация носителей заряда к равновесию, что влияет на диэлектрическую проницаемость среды и изменяет величину коэффициента отражения. Анализ полученных кривых позволяет выделить 4 характерных времени (рис. 5), каждому из которых соответствует свой процесс релаксации: $\tau_1 < 1$ пс, $\tau_2 \approx 1$ пс, $\tau_3 \approx 3$ пс, τ_4 от десятков до сотен пс. По-видимому, τ_1 и τ_2 характеризуют процессы термализации электронно-дырочной плазмы в полупроводнике. Процесс с временем τ_2 меняет свой знак в зависимости от поляризации возбуждающего импульса. Ответ на вопросы, почему это так, и какие именно процессы с характерными временами τ_1 и τ_2 происходят во время термализации, требует дополнительных исследований. Быстрый процесс, характеризуемый τ_3 , вносит основной вклад в релаксацию коэффициента отражения к равновесию и, по нашему мнению, является безызлучательной рекомбинацией фотоносителей на металлических нанокластерах в условиях, когда фотоносителей заряда много и зоны в области пространственного заряда вокруг нанокластеров выпрямлены. В этом случае возникает диффузионный ток электронов и дырок в нанокластер, где и происходит рекомбинация [11]. В дальнейшем концентрация фотоносителей заряда в зонах падает, в областях пространственного заряда возникает электрическое поле, разделяющее оставшиеся фотоносители, которые рекомбинируют за характерное время τ_4 .

4. Заключение

В результате выполнения работы показана возможность создания среды, представляющей собой монокристаллический GaAs с внедренными наночастицами Al. Проведенные исследования свидетельствуют о малом количестве структурных дефектов и высоком оптическом качестве полупроводниковой матрицы.

Исследованы электрические и оптические свойства структур с наночастицами. В экспериментах наблюдался фотоотклик, связанный с возбуждением и выходом в GaAs электронов из нанокластеров Al. Измерения времен релаксации коэффициента отражения от структур с наночастицами показывают малое (несколько пикосекунд) время жизни фотовозбужденных носителей заряда.

Авторы благодарны З.Ф. Красильнику и В.Я. Алешкину за полезные обсуждения, а также И.Ю. Шулешиной и Е.А. Вopilкину за помощь в приготовлении образцов.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Проблемы радиофизики“ и Министерства промышленности, науки и технологий (контракт 40.072.1.1.1173).

Список литературы

- [1] A.C. Warren, J.M. Woodall, J.L. Freecout, D. Grischkowsky, D.T. McInturff, M.R. Melloch, N. Otsuka. Appl. Phys. Lett., **57**, 1331 (1990).
- [2] Kian-Giap Gan, Jin-Wei Shi, Yen-Hung Chen, Chi-Kuang Sun, Yi-Jen Chiu, John E. Bowers. Appl. Phys. Lett., **80**, 4054 (2002).
- [3] S. Gregory, C. Baker, W.R. Tribe, M.J. Evans, H.E. Beere, E.H. Linfield, A.G. Davies, M. Missous. Appl. Phys. Lett., **83**, 4199 (2003).
- [4] C. Baker, S. Gregory, W.R. Tribe, M.J. Evans, M. Withers, P.F. Taday, V.P. Wallace, E.H. Linfield, A.G. Davies, M. Missous. Appl. Phys. Lett., **83**, 4113 (2003).
- [5] V. Shashkin, V. Daniltsev, M. Drozdov, Yu. Drozdov, A. Murel, N. Vostokov, S. Rushworth. *Booklet of Extended Abstracts of 10th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy* (Italy, Lecce, 2003) p. 79.
- [6] Н.В. Востоков, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, В.И. Шашкин. Изв. РАН. Сер. физ., **68** (1), 55 (2004).
- [7] V. Shashkin, S. Rushworth, V. Daniltsev, A. Murel, Yu. Drozdov, S. Gusev, O. Khrykin, N. Vostokov. J. Electron. Mater., **30**, 980 (2001).
- [8] V.M. Danil'tsev, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin, Yu. Shuleshova, N.V. Vostokov. Phys. Low-Dim. Structur., **3/4**, 321 (2001).
- [9] Н.В. Востоков, В.И. Шашкин. *Тез. докл. VI Росс. конф. по физике полупроводников* (СПб., 2003) с. 257.
- [10] Н.В. Востоков, В.И. Шашкин. ФТП, **38**, 1084 (2004).
- [11] M. Achermann, U. Siegner, L.-E. Wettersson, U. Keller. Appl. Phys. Lett., **77**, 3370 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of the properties of heterostructures with the Al-nanoclusters embedded in the GaAs matrix

N.V. Vostokov, S.A. Gusev, V.M. Daniltsev, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, A.I. Korytin*, A.V. Murel, V.I. Shashkin

Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

* Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, 603000 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Formation of an artificial medium which represents a matrix of monocrystalline GaAs with nanoparticles of aluminium embedded in it by means of metalorganic chemical vapor deposition is introduced. The electrical and optical properties of such heterostructures are examined.