

Исследование дефектов в гетероструктурах с квантовыми ямами GaPAsN и GaPN в матрице GaP

© О.И. Румянцев[¶], П.Н. Брунков, Е.В. Пирогов, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 ноября 2009 г. Принята к печати 14 декабря 2009 г.)

Методами вольт-емкостного профилирования, емкостной и токовой нестационарной спектроскопии глубоких уровней проведены исследования гетероструктур с квантовыми ямами GaP/GaP_{1-x}N_x и GaP/GaP_{1-x-y}As_xN_y, выращенных методом металлорганической газофазной эпитаксии. В гетероструктурах с квантовыми ямами GaP/GaP_{1-x}N_x обнаружены собственные дефекты с глубокими уровнями 0.17 и 0.08 эВ. Показано, что значительное уменьшение концентрации этих дефектов происходит при замене тройного твердого раствора GaP_{1-x}N_x, формирующего область квантовой ямы, на четверной раствор GaP_{1-x-y}As_xN_y. Обсуждается природа возникающих дефектов и механизмы уменьшения их концентрации.

1. Введение

Исследование физических основ технологии синтеза структурных и электронных свойств полупроводниковых твердых растворов A^{III}B^V со смешанными анионами N–P–As, таких как (In,Ga)(N,P,As) и квантово-размерных гетероструктур на их основе, является одним из направлений поиска новых материалов оптоэлектроники. Основной интерес для проведения фундаментальных исследований представляет электронная структура нового класса твердых растворов. Существенная модификация электронной структуры нового класса твердых растворов по сравнению с традиционными твердыми растворами A^{III}B^V обусловлена одновременным введением в твердый раствор анионов с существенно отличающейся электроотрицательностью (электроотрицательность азота существенно превосходит электроотрицательность мышьяка или фосфора) [1,2].

В качестве объектов исследования, результаты которых обсуждаются в настоящей статье, выбраны псевдоморфные гетероструктуры твердых растворов GaP/GaP_{1-x-y}As_xN_y с малыми мольными долями азота и мышьяка, близкие по параметру кристаллической решетки к подложке GaP.

Введение азота и формирование слоев GaP_{1-x}N_x приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки, а в случае выращивания на поверхности GaP к возникновению упругих напряжений в эпитаксиальном слое при псевдоморфном режиме выращивания. Добавление мышьяка и формирование четверного твердого раствора GaP/GaP_{1-x-y}As_xN_y приводит к увеличению постоянной решетки и к компенсации упругих напряжений, обусловленных введением азота [3]. Изучение кристаллических дефектов, возникающих при эпитаксиальном росте таких гетероструктур, может дать ответ о возможности использования такой компенсации для

получения более совершенного кристалла и подавления каналов безызлучательной рекомбинации.

Вопрос эффективности излучательной рекомбинации для исследуемых твердых растворов ставится в связи с потенциальной возможностью создания оптоэлектронных приборов на основе таких твердых растворов, поскольку уже при концентрации азота $x = 0.006$ твердые растворы GaP_{1-x}N_x имеют прямозонную структуру [1,2]. Относительно недавно продемонстрированы желто-оранжевые светоизлучающие диоды на основе гетероструктур GaP/GaPN. По сравнению с коммерческими светодиодами на основе квантовых ям AlInGaP, эти светодиоды отличаются повышенной стабильностью длины волны излучения при увеличении инжекционного тока [4].

Наличие дефектов в активной области светодиода приводит к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации, поэтому исследование возможного дефектообразования во время эпитаксиального процесса является важной задачей.

В настоящей работе приводятся результаты исследований гетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) GaP/GaP_{1-x}N_x и GaP/GaP_{1-x-y}As_xN_y, выращенных на поверхности подложек GaP (100). Исследование проводилось с использованием вольт-емкостных (CV) измерений, а также емкостной и токовой нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) [5]. На основании полученных данных в работе проводится сравнение концентрации дефектов, определяются параметры дефектов и природа их возникновения.

2. Исследуемые структуры и методика эксперимента

Исследуемые образцы — гетероструктуры с асимметричным p^+n -переходом были выращены методом металлорганической газофазной эпитаксии на проводящих подложках n^+ -GaP (100). Гетероструктуры со-

[¶] E-mail: rumyantsev.oleg@gmail.com

стояли из пяти слоев: буферный слой GaP толщиной 1 мкм с концентрацией легирующей примеси $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; слой GaP 0.5 мкм, $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; слой КЯ GaP_{0.994}N_{0.006} или GaP_{0.714}As_{0.18}N_{0.006} толщиной 5 нм, нелегированный; GaP 0.5 мкм, $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; GaP 0.5 мкм, $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Квантовая яма помещалась в n -области асимметричного p^+-n -перехода. Из выращенных образцов были сформированы мезы квадратной формы, с размерами $370 \times 370 \text{ мкм}$, на которых были сформированы омические металлические контакты.

Измерения CV-характеристик и спектров НСГУ проводились в вакуумном криостате с системой охлаждения жидким азотом. В автоматизированной установке использовался емкостной мост Boonton-72В. Дифференциальная барьерная емкость измерялась на частоте 1 МГц. По полученным CV-характеристикам рассчитывались профили эффективной концентрации свободных носителей $N_{CV}-W$ по толщине образцов в приближении обедненного слоя [6,7]:

$$N_{CV}(w) = \frac{C^3}{q\epsilon\epsilon_0 A^2 \left(\frac{dC}{dV}\right)}, \quad w = A \frac{\epsilon\epsilon_0}{C}, \quad (1)$$

где W — ширина области пространственного заряда, q — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, A — площадь контакта.

Быстродействие емкостного моста Boonton-72В было на уровне 100 мкс. Поэтому для исследования параметров дефектов с глубокими уровнями, характеризующихся высоким темпом эмиссии носителей заряда, проводились измерения в режиме токовой НСГУ, где сигнал релаксации тока, связанного с эмиссией носителей заряда с глубокого уровня, измерялся с помощью операционного усилителя, включенного по схеме преобразования ток–напряжение. Оценки показали, что быстродействие токовой НСГУ было порядка 5 мкс.

3. Результаты эксперимента

Измеренные CV-характеристики и соответствующие им расчетные профили эффективной концентрации носителей для структуры GaP/GaPN приведены на рис. 1, *a, b* соответственно. При $T = 300 \text{ К}$ CV-зависимость имеет особенность при напряжении обратного смещения $V_{REV} \approx -6 \text{ В}$, и в профилях концентрации носителей заряда наблюдается широкий обедненный слой в области $W = 0.45-0.65 \text{ мкм}$, что соответствует положению границы области пространственного заряда (ОПЗ) в непосредственной близости от слоя КЯ GaPN [7]. Наличие электрически-активных дефектов в такой структуре приводит при понижении температуры до 86 К к значительному спаду дифференциальной барьерной емкости, связанному с вымораживанием носителей на глубоких уровнях (рис. 1, *a*) и уменьшением концентрации свободных носителей в слое GaP, прилегающем к слою КЯ GaPN (рис. 1, *b*).

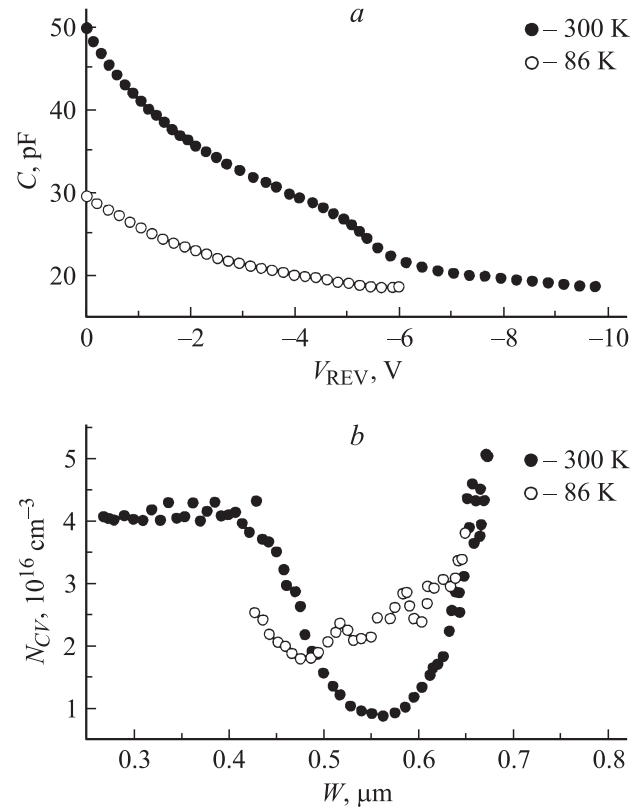


Рис. 1. Структура GaP/GaPN. Вольт-емкостные зависимости (*a*) и профили концентрации электронов (*b*).

CV-характеристики и профили концентрации носителей для структуры GaP/GaPAsN показаны на рис. 2, *a, b* соответственно. В профилях концентрации носителей $N_{CV}-W$ при температуре 300 К (рис. 2, *b*) наблюдается явно выраженный пик при $W \approx 0.6 \text{ мкм}$, соответствующий аккумуляции электронов в слое КЯ GaPAsN [7]. С понижением температуры измерений до 86 К амплитуда этого пика увеличивается, что связано с увеличением концентрации электронов в слое КЯ GaPAsN (рис. 2, *b*). Следует отметить, что в данных структурах в отличие от образца с КЯ на основе твердого раствора GaPN не происходит значительного спада дифференциальной емкости при понижении температуры (рис. 2, *a*), что свидетельствует о низкой концентрации дефектов с глубокими уровнями.

При проведении измерений структуры GaP/GaPN методом емкостной НСГУ был обнаружен широкий отрицательный пик в спектре НСГУ при $T = 91 \text{ К}$, соответствующий ловушкам основных носителей заряда в слое n -типа проводимости (рис. 3, кривая 1). Напряжение обратного смещения при проведении измерений методом НСГУ было равно $V_{REV} = -6 \text{ В}$ и выбиралось в соответствии с CV-измерениями (рис. 1, *a, b*) так, чтобы ОПЗ захватывала слой с КЯ GaPN и слой GaP, выращенный поверх слоя КЯ. Полуширина пика (рис. 3, кривая 1) в 4–5 раз больше, чем в случае эмиссии носителей с одиночного энергетического уровня, что

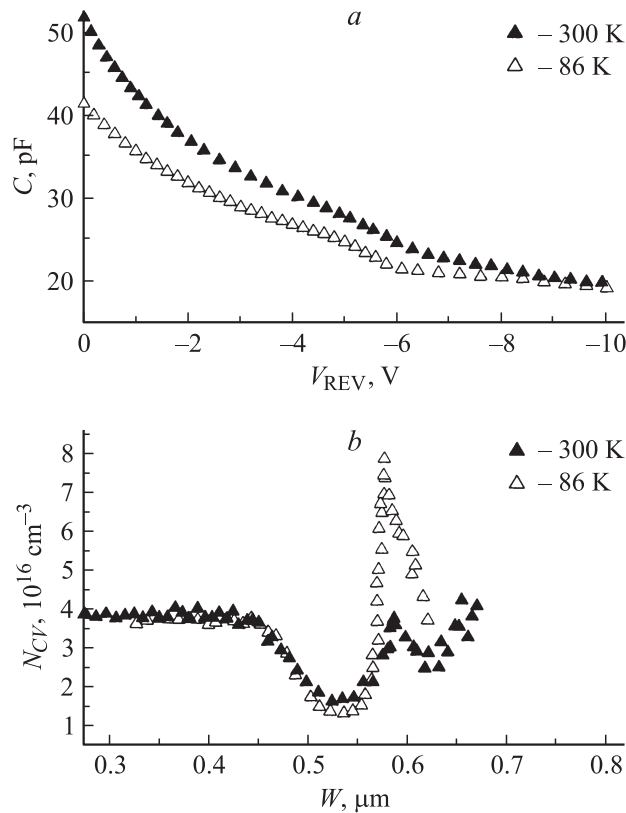


Рис. 2. Структура GaP/GaPAsN. Вольт-емкостные зависимости (a) и профили концентрации электронов (b).

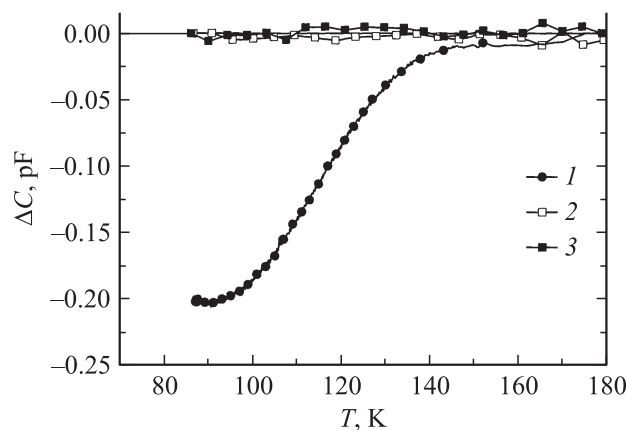


Рис. 3. Спектры емкостной НСТУ (при величине окна темпов эмиссии $e_n^{\max} = 2310 \text{ c}^{-1}$). 1 — GaP/GaPN, $V_{\text{REV}} = 0-6 \text{ В}$; 2 — GaP/GaPAsN, $V_{\text{REV}} = 0-6 \text{ В}$; 3 — GaP/GaPN, $V_{\text{REV}} = 7-9 \text{ В}$.

было проверено с помощью численных расчетов. Такое поведение свойственно спектру глубоких состояний, размытых в зону [8]. Из амплитуды сигнала релаксации емкости, связанной с перезарядкой дефектов с глубокими уровнями, мы оценили концентрацию этих дефектов, которая находится на уровне $N_{T(\text{GaPN})} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, эти дефекты могут быть ответственны за

вымораживание свободных носителей заряда при низких температурах.

Спектр емкостной НСТУ для структуры GaP/GaPAsN (рис. 3, кривая 2) не имеет пиков, что соответствует СВ-измерениям и подтверждает незначительную концентрацию дефектов в таких структурах (менее 10^{14} см^{-3}).

Для установления области пространственной локализации дефектов с глубокими уровнями в структурах GaP/GaPN были проведены измерения методом емкостной НСТУ при значениях напряжения обратного смещения $V_{\text{REV}} = -7 - -9 \text{ В}$. При таких условиях граница ОПЗ перемещается в слое GaP за квантовой ямой GaPN (рис. 1, a, b), т.е. выращенном до формирования слоя КЯ. Отсутствие сигнала в спектре НСТУ (рис. 3, кривая 2) показывает, что в этом слое GaP концентрация дефектов с глубокими уровнями находится на уровне не выше 10^{14} см^{-3} . Таким образом, в результате данного эксперимента установлено, что при эпитаксиальном выращивании слоя КЯ GaPN и последующих слоев формируются собственные дефекты с глубокими уровнями. Это может быть обусловлено большим рассогласованием параметров решеток эпитаксиальных слоев GaP и GaPN.

Для проведения идентификации дефектов с глубокими уровнями (определение их энергии термической ионизации E_T и сечения захвата носителей заряда σ_{∞}) необходимо построить график Аррениуса, описывающий температурную зависимость темпа эмиссии носителей заряда с глубокого уровня [5]. Однако низкотемпературный пик в спектре емкостной НСТУ структуры GaP/GaPN появился при температуре $T = 91 \text{ К}$ лишь в случае максимальной величины окна темпов эмиссии $e_n^{\max} = 2310 \text{ c}^{-1}$ (рис. 3, кривая 1). Для сдвига пика в область более высоких температур необходимо повышение величины окна темпов эмиссии e_n^{\max} , что невозможно, из-за того что быстродействие емкостного моста Boonton-72B ограничено величиной около 100 мкс.

Для решения этой проблемы был использован метод токовой НСТУ [9], где максимально возможная величина окна темпов эмиссии e_n^{\max} была на порядок выше и составляла 22390 c^{-1} . При этом пик в спектре токовой НСТУ структуры GaP/GaPN (рис. 4, кривая 1) сдвинулся в область высоких температур до 100 К, и существующего диапазона температур достаточно для построения графика Аррениуса. Кроме того, для повышения динамического разрешения метода НСТУ кривые релаксации тока обрабатывались с помощью фильтра GS-4 [10], построенного на основе обратного преобразования Лапласа с применением алгоритма Гавера–Штефеста. Данный анализ позволил выделить из широкого спектра токовой НСТУ структуры GaP/GaPN (рис. 4, кривая 1) пики E1 и E2 при температурах максимума 98 и 123 К соответственно. Применение фильтра более высокого порядка GS-6 для разделения широкого пика E2 оказалось невозможным из-за недостаточно высокого соотношения сигнал–шум [10].

Параметры дефектов с глубокими уровнями $E1$ и $E2$, определенные из графиков Аррениуса (рис. 5), приведены в таблице. При расчетах использовались следующие значения эффективной массы плотности состояний, эффективной массы проводимости и отношение факторов вырождения глубокого уровня в опустошенном и заполненном состояниях для GaP: $m_{dos} = 0.79m_0$, $m_{N_c} = 0.35m_0$, $g_0/g_1 = 1$ [11].

На графике Аррениуса (рис. 5) также приведены зависимости темпов эмиссии для обнаруженных ранее электронных ловушек Tu и Tv , о которых сообщалось в работе К. Zdansky [12]. Наклоны прямых линий, полученных нами из экстраполяции экспериментальных результатов, которые определяют энергию термической активации E_T , совпадают с хорошей степенью точности с наклоном прямых для дефектов Tu и Tv . Рассчитанные сечения захвата идентифицированных нами глубоких

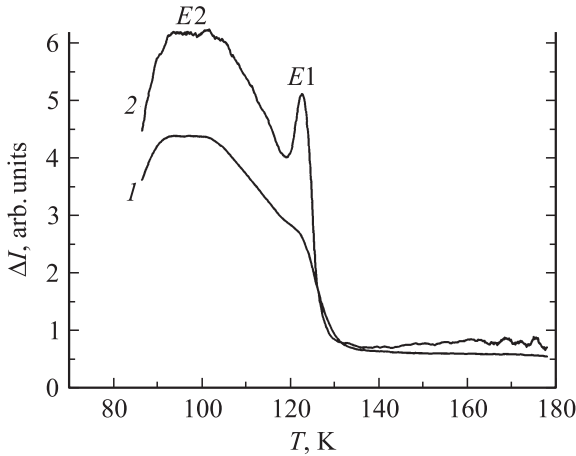


Рис. 4. Спектры токовой НСГУ для структуры GaP/GaPN (при величине окна темпов эмиссии $e_n^{\max} = 22390 \text{ c}^{-1}$); $V_{REV} = 0-3 \text{ В}$; 1 — без применения алгоритма Гавера–Штефеста, 2 — с применением алгоритма Гавера–Штефеста.

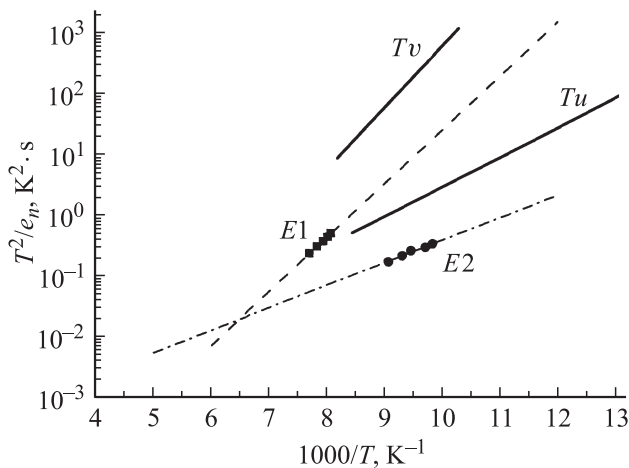


Рис. 5. График Аррениуса для дефектов с глубокими уровнями $E1$ и $E2$, полученных методом токовой НСГУ на структуре GaP/GaPN, и дефектов Tu и Tv , опубликованных ранее [10].

Параметры дефектов с глубокими уровнями в гетероструктурах GaP/GaPN

Глубокие уровни	$E_T, \text{эВ}$	$\sigma_{\infty}, \text{см}^2$
$E1$	0.17	$5.5 \cdot 10^{-15}$
$E2$	0.08	$4.8 \cdot 10^{-18}$

ловушек $E1$ и $E2$ отличаются менее чем на порядок от значений для Tu и Tv [12], что можно считать вполне удовлетворительным совпадением. Было показано, что при длительной токовой инжекции возможна аннигиляция „ловушек“ Tu и Tv , и, очевидно, они являются собственными точечными дефектами [12].

Все проведенные эксперименты свидетельствуют о значительно меньшей концентрации дефектов в структурах GaP/GaPAsN по сравнению со структурами GaP/GaPN. Таким образом, добавление в подрешетку пятой группы атомов As, увеличивающих постоянную кристаллической решетки, подавляет процесс дефектообразования. Заметим, что в исследуемых структурах доля As была значительно больше (примерно в 6.5 раз), чем это необходимо для компенсации уменьшения параметра решетки в результате введения N и точного согласования постоянной решетки материала подложки GaP и эпитаксиального слоя GaPAsN. Добавление мышьяка в такой пропорции приводит не только к компенсации напряжений, связанных с атомами азота, но и к возникновению упругого сжатия слоя. Несмотря на это, в результирующей структуре наблюдается малая концентрация дефектов.

4. Заключение

В ходе работы были исследованы гетероструктуры с квантовыми ямами GaPAsN и GaPN в матрице GaP методами вольт-емкостного профилирования, емкостной и токовой нестационарной спектроскопии глубоких уровней.

Дефекты обнаружены только в структурах с квантовыми ямами GaPN. Предположительно, они являются собственными точечными дефектами и возникают из-за существенного рассогласования постоянной кристаллической решетки GaP и решетки GaPN. Идентифицированы два типа глубоких уровней, связанных с этими дефектами, и определены их параметры: глубина залегания (0.17 и 0.08 эВ) и сечение захвата ($5.5 \cdot 10^{-15}$ и $4.8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$).

Показано, что в структурах с квантовыми ямами GaPAsN концентрация дефектов по крайней мере на 2 порядка меньше, чем в структурах с квантовыми ямами GaPN. Встраивание атомов As в подрешетку пятой группы компенсирует упругие напряжения, возникающие при эпитаксиальном выращивании азотсодержащего слоя с квантовой ямой, и подавляет дефектообра-

зование. Это делает четверной твердый раствор GaPAsN более перспективным материалом для применения в качестве материала активной области излучающих светодиодов в желто-красном диапазоне, солнечных элементов, полупроводниковых лазеров и других приборов.

Образцы для проведения исследований, выполненных в настоящей работе, предоставлены компанией Quanlight Inc. (USA), СТО V. Odnobludov.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 27, проекта РФФИ № 09-02-01444-а и проекта CRDF RUE1-5072-ST-07 с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] P.R.C. Kent, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **64** (11), (2001).
- [2] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3251 (2000).
- [3] M. Henini. *Dilute Nitride Semiconductors* (Elsevier B.V., 2005) ch. 14.
- [4] M. Kaneko, T. Hashizume, V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu. *J. Appl. Phys.*, **101**, 103 707 (2007).
- [5] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [6] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) ч. 2, гл. 2.
- [7] P.N. Brunkov, T. Benyattou, G. Guillot. *J. Appl. Phys.*, **80**, 864 (1996).
- [8] G.M. Martin, E. Estève, P. Langlade, S. Makram-Ebeid. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2655 (1984).
- [9] B.W. Wessels. *J. Appl. Phys.*, **47**, 1131 (1976).
- [10] A.A. Istratov. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2965 (1997).
- [11] Yu.A. Goldbery. *Handbook Series on Semiconductor Parameters* (World Scientific, London, 1996) v. 1, p. 104.
- [12] K. Zdansky, J. Zavadil, D. Nohavica, S. Kugler. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7678 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Defects investigation in heterostructures with quantum wells GaPAsN and GaPN in GaP matrix

O.I. Rumyantsev, P.N. Brunkov, E.V. Pirogov, A.Yu. Egorov

St. Petersburg Physics and Technology Centre for Research and Education, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Capacitance-voltage profiling and deep level transient spectroscopy was carried to study deep level defects in heterostructures with GaP/GaP_{1-x}N_x and GaP/GaP_{1-x-y}As_xN_y quantum wells grown by gas source molecular beam epitaxy. In heterostructures with GaP/GaP_{1-x}N_x quantum well intrinsic deep level defects with activation energy of 0.17 and 0.08 eV were found. It was shown that adding of As to the composition of quantum well layer results in strong decrease of the deep level defects concentration. Origin of defects and mechanism of their concentration decrease are discussed.