

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2008 г. **Б. Н. Звонков***, канд. физ.-мат. наук; **О. В. Вихрова***, канд. физ.-мат. наук;
Ю. А. Данилов*, канд. физ.-мат. наук; **Е. С. Демидов****, доктор физ.-мат. наук;
П. Б. Демина*; **М. В. Дорохин***; **Ю. Н. Дроздов*****, доктор физ.-мат. наук;
В. В. Подольский*, канд. физ.-мат. наук; **М. В. Сапожников*****, канд. физ.-мат. наук

* Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

** ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

*** Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород

Лазерное распыление твердотельных мишеней в атмосфере водорода использовано при формировании полупроводниковых наногетероструктур. Введение в светоизлучающие структуры на основе системы InGaAs/GaAs примесей (Te или Mn) в виде дельта-легированных слоев, полученных путем лазерного распыления соответствующих мишеней в процессе газовой эпитаксии из металлоорганических соединений, позволяет управлять спектром и интенсивностью электролюминесценции. Снижение давления водорода в реакторе до 25–50 торр обеспечивает возможность лазерного нанесения при пониженных температурах эпитаксиальных слоев основного материала и получение полупроводников GaAs и InAs с высоким уровнем легирования марганцем, демонстрирующих ферромагнитные свойства при комнатной температуре.

Коды OCIS: 140.3530.

Поступила в редакцию 14.11.2007.

Введение

В работе представлен новый оригинальный метод создания наногетероструктур на основе полупроводников A^3B^5 . Метод сочетает в себе газовую эпитаксию из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) и лазерное распыление вещества из твердой мишени в одном реакторе.

Известно, что при конструировании полупроводниковых гетероструктур часто возникают проблемы с подбором легирующих примесей, подходящих по таким параметрам, как коэффициент диффузии при температуре роста, степень разложения при использовании газообразных источников, предел растворимости и доступность источника примеси. В связи с этим возникла идея использовать элементарные твердые источники примеси, которые можно было бы помещать в холодной зоне реактора и испарять сфокусированным лучом лазера. Главные достоинства такого метода в легкости замены источников и упрощении газовой системы установки.

Нанесение тонких слоев различных материалов в вакууме путем распыления соответствующей мишени лазерным излучением — хорошо изученный и достаточно широко применяемый метод [1–3]. Гораздо менее изучен процесс лазерного распыления в газовой среде.

Особенности используемого метода лазерного распыления

Нами был использован метод лазерного распыления твердотельных мишеней в потоке водорода, позволяющий осуществить введение широкого ряда примесей (Si, Ge, Te, Zn, Be, Sn, Mn, Cr, Bi и др.) до концентраций 10^{19} см^{-3} и выше и обладающий перечисленными ниже преимуществами по сравнению с распылением в вакууме.

1) В вакууме в плазме, образующейся в результате взаимодействия лазерного импульса с мишенью, имеется значительное количество быстрых частиц, которые создают дефекты в слое, растущем на подложке. При давлении газа в реакторе 25–50 торр длина свободного пробега молекул около 10^{-3} см и, следовательно, быстрые частицы на пути к подложке успевают потерять значительную часть своей энергии.

2) Известно, что в области лазерной плазмы высокой плотности образуются кластеры испаряемого вещества [3], ухудшающие морфологию поверхности роста. Рассеяние плазменного потока на молекулах водорода сильнее сказывается на легких частицах и приводит к расширению диаграммы их разлета. Мы используем расположение мишени под углом 45° к оси реактора, что должно приводить к

уменьшению количества кластеров, попадающих на подложку.

3) Проведение процесса в реакторе ГФЭ МОС позволяет при выращивании арсенидов или фосфидов вводить в поток газа-носителя арсин или фосфин, которые, разлагаясь в лазерной плазме, поставляют к поверхности подложки элементы 5-й группы, компенсирующие их потери при испарении.

4) В плазме образуются ионы водорода, которые, как утверждается в [4], внедряясь в кристаллическую решетку растущего слоя, могут нейтрализовать глубокие примеси и улучшать электрические характеристики получаемых структур.

К основным особенностям данного метода следует отнести следующие:

- сфокусированное излучение АИГ: Nd-лазера ($\lambda = 1,06$ мкм), работающего в режиме модуляции добротности, вводится в кварцевый реактор перпендикулярно направлению газового потока;

- мишень из материала легирующей примеси помещается у стенки в холодной области реактора на расстоянии 10–15 см от держателя подложки;

- луч лазера сканирует по поверхности мишени (для более экономного расходования материала), частицы испаряемого вещества подхватываются газовым потоком и переносятся в область подложки;

- существует возможность изменения давления водорода в реакторе от атмосферного до 25 торр.

В качестве примера использования нами метода лазерного распыления в сочетании с ГФЭ МОС можем указать на создание дельта-легированных сверхрешеток $n-i-p-i$ -GaAs с периодом менее 20 нм [5]. При этом использовались лазерное испарение Se и легирование углеродом из газообразного источника (четырёххлористый углерод). Концентрации доноров и акцепторов составляли $1,5 \times 10^{13}$ и $1,6 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Спектры фотолюминесценции таких сверхрешеток при 4,2 К содержали отчетливые максимумы, соответствующие прямым переходам между уровнями размерного квантования электронов и дырок в дельта-слоях, что указывает на резкий профиль изменения концентрации примеси.

В [6] показано, что легирование висмутом посредством испарения лазером соответствующей мишени в процессе формирования квантовых точек (КТ) InAs/GaAs приводит к увеличению их однородности и поверхностной концентрации, а также снижению числа крупных релаксированных кластеров. Такое поведение свидетельствовало, что Вi играл роль сурфактанта.

Также нами ранее было показано, что увеличение скорости нанесения испаряемого материала на подложку можно достичь понижением давления в

реакторе [7]. Было обнаружено, что при давлении водорода в реакторе 25–50 торр скорость роста эпитаксиальных слоев приближается к скорости нанесения в вакууме. При этом поток водорода через реактор сохраняется достаточно высоким, обеспечивая необходимую чистоту атмосферы в реакторе. Известно, что очень трудно получить проводящие слои GaAs при лазерном распылении в вакууме. В наших же условиях при распылении мишени n -GaAs, легированной кремнием до концентрации $1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, были получены слои с концентрацией $n = 2,8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n = 2,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu = 1580 \text{ см}^2/\text{В с}$ и $\mu = 1690 \text{ см}^2/\text{В с}$ при температурах роста 620 и 650 °С соответственно [7].

Далее мы представляем новые результаты использования данного метода при получении полупроводниковых наногетероструктур с низкоконтрационным и высококонтрационным уровнями легирования примесями донорного и акцепторного типов.

Низкоконтрационное легирование светоизлучающих структур

Ранее [8] нами была зарегистрирована инжекционная электролюминесценция (ЭЛ) диодных структур с квантовыми точками InAs/GaAs, расположенными в области пространственного заряда (ОПЗ) барьера Шоттки. Было показано, что с уменьшением толщины покровного слоя (d_c) длина волны излучения увеличивается и достигает 1,57 мкм при $d_c = 10$ нм.

Эффективность ЭЛ может быть существенно повышена при создании между контактом Шоттки и квантово-размерным слоем донорного или акцепторного дельта-слоя в зависимости от типа легирования подложки (p - или n -типа соответственно). В этом случае возникает дополнительный ограничивающий потенциал для неосновных носителей, который препятствует их обратному переносу в металл или захвату на поверхностные состояния. Из дельта-слоя неосновные носители легко туннелируют на уровни квантово-размерного слоя (квантовой ямы (КЯ) или КТ), в результате чего возрастает эффективность излучательной рекомбинации.

На рис. 1 приведена схема диодов Шоттки на основе гетероструктур с КТ и показаны спектры ЭЛ структур с КТ (температура выращивания 520 °С) в качестве активного слоя и барьером Шоттки Au/GaAs с встроенными в область пространственного заряда δ -слоями акцепторной или донорной примеси. Видно, что преимущество структур, изготовленных на p^+ -GaAs, состоит в увеличении длины волны из-

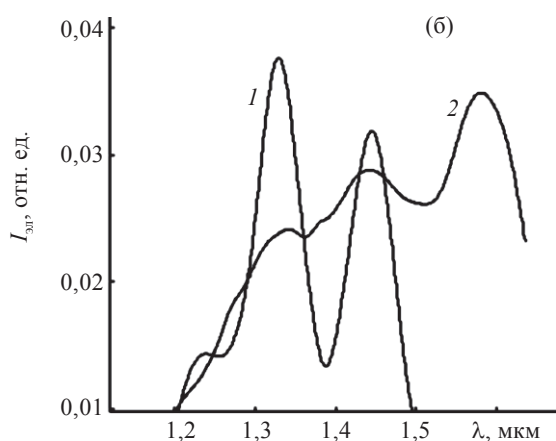
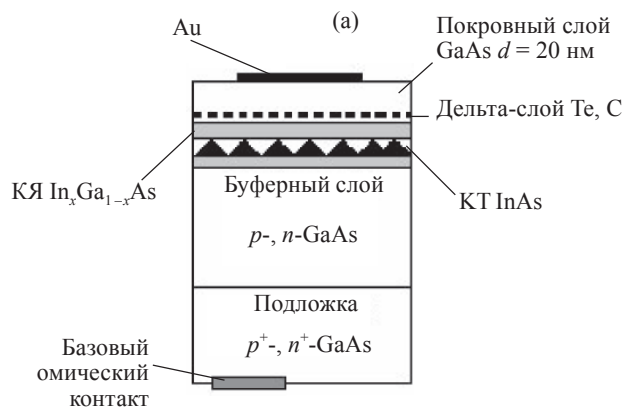


Рис. 1. а – схема диодов Шоттки на основе гетероструктур с КТ. б – спектры электролюминесценции диодов Шоттки на основе гетероструктур с КТ и дельта-слоями углерода (1) и теллура (2) вблизи поверхности, изготовленных на n^+ - и p^+ -GaAs подложках соответственно. $T = 300$ К, $I_d = 20$ мА, диаметр контакта 500 мкм.

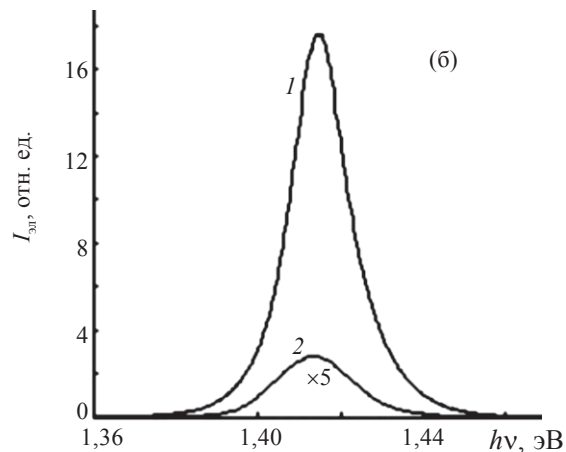
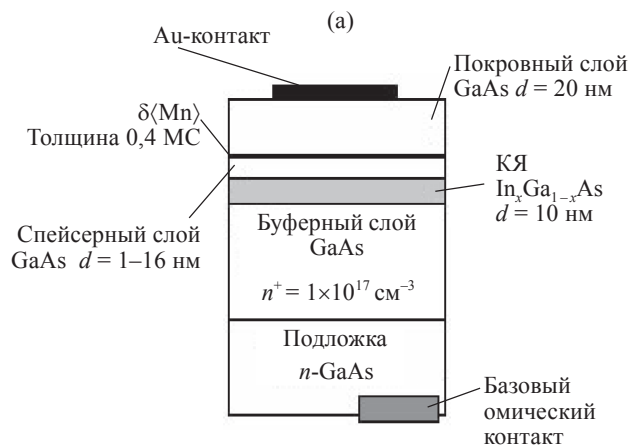


Рис. 2. Схема диодов Шоттки на основе гетероструктур с КЯ (а) и их спектры электролюминесценции (б). 1 – структура, содержащая $\delta(\text{Mn})$ -легированный слой, выращенный при 400 °С; 2 – контрольная структура, не содержащая δ -легированного слоя. $T = 77$ К, $I_d = 5$ мА, диаметр контакта 500 мкм.

лучения квантовых точек на 0,06–0,1 мкм по сравнению со структурами, полученными на n^+ -GaAs, что, вероятно, вызвано влиянием электрического поля ОПЗ на энергию основного перехода КТ. Создание дельта-слоев p -типа проведено с использованием газообразного тетрахлорида углерода, а формирование дельта-слоев n -типа было реализовано методом лазерного распыления твердотельной мишени теллура.

Были также изготовлены структуры других типов: с КЯ в качестве активного светоизлучающего слоя, спейсерным 3 нм-слоем (температура выращивания 550 °С), $\delta(\text{Mn})$ -легированным и покровным GaAs-слоями (лазерное нанесение при температуре 400 °С) и с Au-контактом Шоттки. Известно, что марганец является акцептором в GaAs и, кроме того, магнитно активной примесью [9]. Поэтому нами выбрана подложка n -типа; именно через которую и выводится излучение. На рис. 2 приведены схема

диодов Шоттки на основе гетероструктур с КЯ (а) и результаты исследования ЭЛ (б) – кривая 1. На этом же рисунке (кривая 2) для сравнения приведен спектр ЭЛ структуры, отличающейся от вышеописанной структуры только отсутствием $\delta(\text{Mn})$ -легированного слоя. На спектрах ЭЛ наблюдаются пики с энергией кванта $h\nu \approx 1,413$ эВ, связанные с излучательными переходами в КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($d_{\text{QW}} = 10$ нм, $x \approx 0,12$). Видно, что интенсивность ЭЛ диода Шоттки, содержащего $\delta(\text{Mn})$ -легированный слой в области пространственного заряда (кривая 1), превышает более чем на порядок интенсивность ЭЛ контрольных структур без δ -легирования (кривая 2).

На рис. 3 показана зависимость интенсивности электро- и фотолюминесценции (ФЛ) структур с КЯ ($d_{\text{QW}} = 10$ нм, $x \approx 0,10$) и $\delta(\text{Mn})$ -легированным слоем от толщины GaAs-спейсера между ними. Видно, что существует оптимальное положение $\delta(\text{Mn})$ -легированного слоя в гетероструктуре – на расстоя-

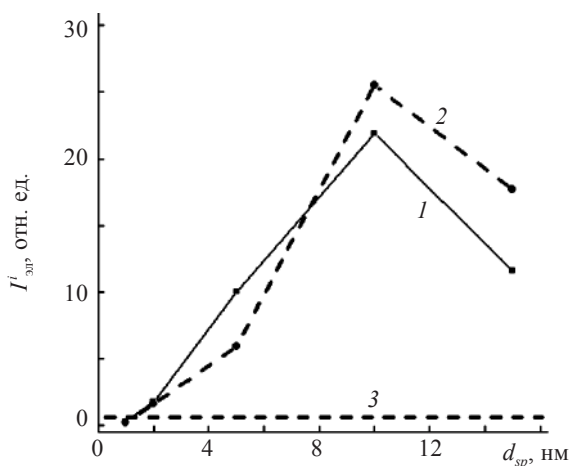


Рис. 3. Зависимости интенсивности ЭЛ (кривая 1, $I_d = 10$ мА) и ФЛ (кривая 2) от толщины спейсерного слоя GaAs между квантовой ямой и $\delta\langle\text{Mn}\rangle$ -легированным слоем. Пунктирная линия 3 показывает уровень интенсивности ЭЛ контрольной структуры без дельта-легирования. $T = 77$ К.

нии около 10 нм от КЯ. Для данной конфигурации характерна наибольшая эффективность ЭЛ. При отклонении от оптимальной толщины спейсера интенсивность ЭЛ падает, но тем не менее остается выше, чем интенсивность ЭЛ для контрольных структур без $\delta\langle\text{Mn}\rangle$ -легированного слоя. Исключение составляет структура с наименьшей толщиной спейсерного слоя (1 нм). Можно предположить, что гашение ЭЛ в случае тонких (1–2 нм) спейсерных слоев вызвано увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации носителей в КЯ, которая может происходить как с участием атомов Mn, так и с участием дефектов близкорасположенного низкотемпературного слоя.

Высококонцентрационное легирование марганцем для получения ферромагнитных полупроводников

Возможность высококонцентрационного легирования полупроводников в процессе лазерного распыления была успешно использована для выращивания слоев GaMnAs и InMnAs. Распыление мишеней из GaAs (или InAs) и металлического Mn осуществлялось импульсным АИГ:Nd-лазером в потоке водорода и арсина. В качестве подложек были использованы пластины полупроводникового GaAs с ориентацией (001). Температура подложки (T_g) варьировалась в пределах от 200 до 650 °С. Содержание Mn в полупроводнике определялось соотношением времен периодического поочередного распыления мишеней GaAs (или InAs) и Mn $\{Y_{\text{Mn}} = t_{\text{Mn}} / (t_{\text{Mn}} + t_{\text{In(Ga)As}})\}$.

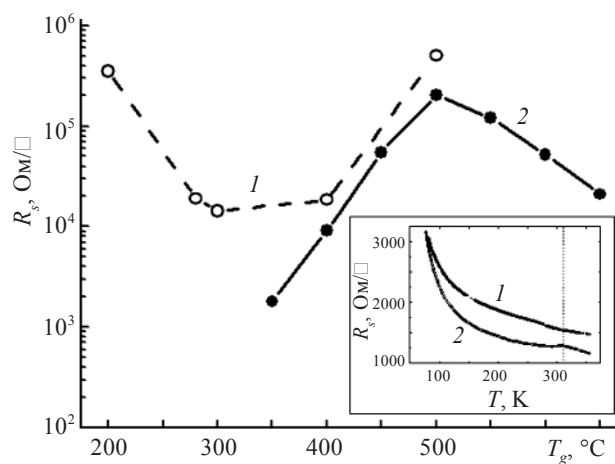


Рис. 4. Поверхностное сопротивление слоев GaMnAs (кривая 2, $Y_{\text{Mn}} = 0,4$) и InMnAs (кривая 1, $Y_{\text{Mn}} = 0,33$), выращенных при различных температурах осаждения. На вставке приведены соответствующие температурные зависимости сопротивления слоя.

Рост полупроводников GaMnAs и InMnAs завершался нанесением покровного слоя GaAs (или InAs) толщиной 5 нм для предотвращения образования окисла на поверхности.

Влияние температуры осаждения пленок GaMnAs и InMnAs на сопротивление их слоя R_s показано на рис. 4. Видно, что только в достаточно узком диапазоне температур 280–330 °С сопротивление InMnAs-слоев ($Y_{\text{Mn}} = 0,33$) достигает минимальных значений порядка 10^4 Ом/кв. Уменьшение температуры выращивания до 200 °С или увеличение ее до 500 °С делает слои InMnAs высокоомными. В диапазоне температур 400–500 °С значения R_s для слоев GaMnAs и InMnAs практически совпадают. Однако для GaMnAs выращивание при T_g ниже 350 °С приводит к низкой воспроизводимости электрических свойств слоев от процесса к процессу. Наиболее примечательной особенностью слоев GaMnAs и InMnAs, выращенных при $T_g \approx 350$ °С и 280–330 °С соответственно, является появление аномального эффекта Холла при комнатной температуре измерений (рис. 5). Петля гистерезиса однозначно свидетельствует о ферромагнетизме этих слоев. Коэрцитивная сила составляет 310 Э для InMnAs и 400 Э для GaMnAs.

Дополнительным доказательством ферромагнитных свойств слоев GaMnAs и InMnAs, нанесенных при указанных технологических условиях, были результаты исследований магнитооптического эффекта Керра (МОЭК) в меридиональной геометрии (когда внешнее магнитное поле приложено параллельно поверхности образца). Зависимости

угла вращения плоскости поляризации лазерного излучения ($\lambda = 0,632$ мкм) от магнитного поля имели вид петли гистерезиса. Причем для образцов InMnAs и GaMnAs, полученных при температурах 320 и 400 °С соответственно, практически не наблюдается анизотропии гистерезисных кривых в плоскости образца при переходе от направления магнитного поля вдоль оси $[1-10]$ к $[110]$ (вставки на рис. 5).

Кристаллическое совершенство и фазовый состав слоев InMnAs исследовались методом рентгеновской дифракции. Было установлено, что слои InMnAs имеют структуру мозаичного монокристалла с включениями фазы MnAs. Вследствие небольшого различия постоянных решетки подложки и слоя метод рентгеновской дифракции встречает затруднения при его использовании для исследования структуры слоев GaMnAs. Однако высокие значения подвижности носителей (образцы как GaMnAs, так и InMnAs демонстрировали дырочный тип проводимости) свидетельствуют также о довольно высоком кристаллическом качестве и слоев GaMnAs: подвижность дырок порядка $16 \text{ см}^2/\text{В с}$ при их концентрации $2,3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $T_g = 350$ °С и $Y_{\text{Mn}} = 0,40$. В слоях InMnAs ($T_g = 320$ °С, $Y_{\text{Mn}} = 0,33$) концент-

рация носителей достигала почти $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при этом эффективная подвижность носителей была около $30 \text{ см}^2/\text{В с}$.

Представленные на вставке к рис. 4 температурные зависимости сопротивления слоя пленок InMnAs и GaMnAs (в диапазоне от 80 до 360 К) имеют полупроводниковый характер и позволяют сделать предположение о природе возникновения в них ферромагнетизма. Видно, что в случае GaMnAs приведенная зависимость $R_s(T)$ имеет особенность в виде небольшого локального максимума в области 313 К (температуры Кюри объемного MnAs), наличие которого связывается с увеличением рассеяния носителей (снижением подвижности) вблизи температуры фазового перехода I рода ферромагнетик-парамагнетик – температуры Кюри [10]. По-видимому, слои GaMnAs содержат включения фазы MnAs (полуметалл) в виде кластеров. На границе раздела кластера с полупроводниковой матрицей образуется встроенный барьер Шоттки. Аналогично системе нанокластеров MnSb в GaMnSb [11] можно полагать, что при достаточно высокой концентрации (не менее 10^{19} см^{-3}) основных носителей в полупроводнике ширина барьера уменьшается и происходит взаимодействие спинов носителей с

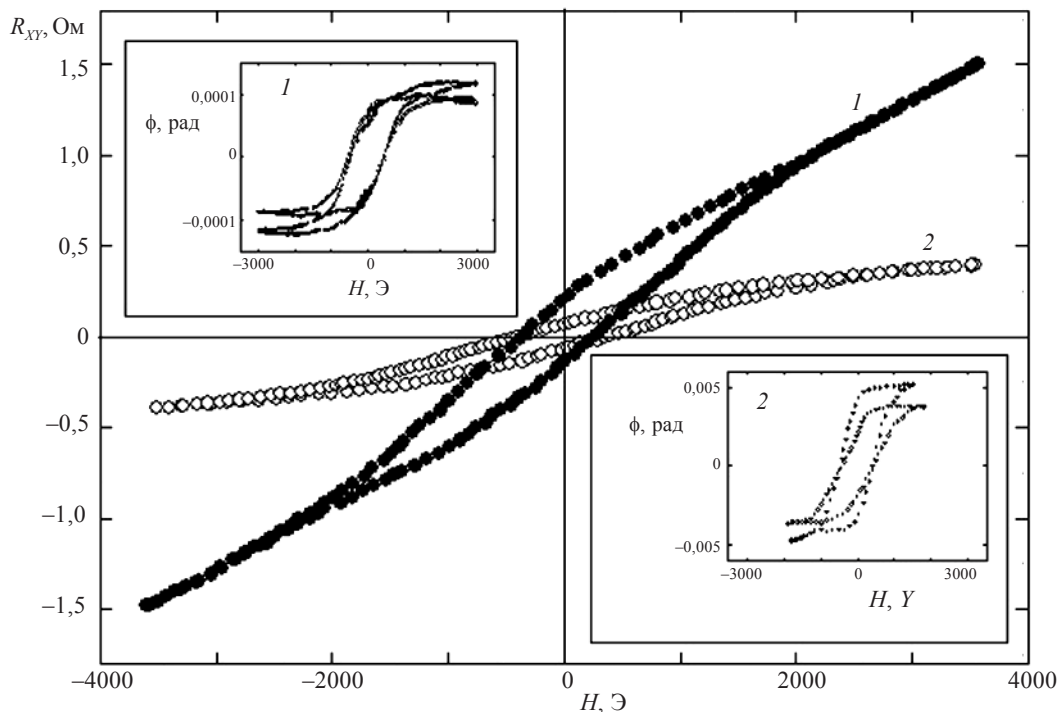


Рис. 5. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла для образцов InMnAs (1) и GaMnAs (2). Параметры слоев InMnAs: $d = 460$ нм, $T_g = 320$ °С, $Y_{\text{Mn}} = 0,25$; GaMnAs: $d = 1300$ нм, $T_g = 350$ °С, $Y_{\text{Mn}} = 0,40$. На вставках приведены соответствующие зависимости угла вращения плоскости поляризации для двух перпендикулярных направлений в плоскости образца. Температура измерений = 300 К.

магнитным моментом отдельных ферромагнитных кластеров MnAs. Об этом свидетельствует наличие аномального эффекта Холла при комнатной температуре и пика на зависимости $R_s(T)$ при 313 К. В случае же слоев InMnAs, также содержащих включения фазы MnAs, пика на зависимости $R_s(T)$ не наблюдается. Эксперименты по изучению ферромагнитного резонанса (ФМР) в InMnAs при температурах измерений 300–475 К выявили наличие двух ферромагнитных фаз. Отклик от одной из них исчезал в интервале 313–332 К (по-видимому, от фазы MnAs), а далее вплоть до 475 К наблюдался сигнал ФМР только другой, пока не идентифицированной, ферромагнитной фазы. Возможно, второй ферромагнитной фазой является именно сильнолегированная матрица InMnAs. Для проверки этой гипотезы проводятся дополнительные исследования.

Заключение

В работе рассмотрены особенности применения процессов лазерного распыления в комбинации с методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений для изготовления полупроводниковых структур различного назначения, включая светоизлучающие диоды. Показано, что введение в структуры дельта-легированных слоев донорных и акцепторных примесей позволяет усовершенствовать параметры приборов, в частности, увеличивать эффективность электролюминесценции. Сильное легирование GaAs и InAs примесями переходных металлов группы железа (например, Mn) в процессе лазерного нанесения открывает новые возможности по формированию слоев ферромагнитных полупроводников. Это позволяет начать работы по изготовлению описываемым методом структур спинтроники, которые наряду с активными светоизлучающими слоями (квантовых точек или квантовых ям) включали бы инжекторы спин-ориентированных носителей типа InMnAs или GaMnAs, функционирующие при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16624), CRDF (грант RUX0-001-NN-06/BP1M01), Программы ОФН РАН “Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов С.И., Имас Ф.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
2. Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1974. 673 с.
3. Фирцак Ю.Ю., Лукиш О.В., Фенич П.А., Иваницкий В.П. Процессы роста пленок полупроводниковых веществ, осаждаемых из лазерной плазмы // В кн. “Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок” СО АН, Новосибирск: Наука, 1984.
4. Клюенков Е.Б. Получение пленок многокомпонентных материалов из эрозионной лазерной плазмы в химически активной газовой среде // Дис. канд. физ.-мат. наук. Н. Новгород, 2003. 140 с.
5. Звонков Б.Н., Алешкин В.Я., Гавриленко В.И., Морозов С.В., Гапонова Д.М., Кононенко В.К., Мудрый А.В., Иодко В.Н., Карнет Х.В., Дэйл Д. Оптические характеристики дельта-легированных сверхрешеток GaAs // Изв. АН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 1. С. 84–86.
6. Звонков Б.Н., Карпович И.А., Байдусь Н.В., Филатов Д.О., Морозов С.В. Влияние легирования слоя квантовых точек InAs висмутом на морфологию и фотоэлектронные свойства гетероструктур GaAs/InAs, полученных газофазной эпитаксией // ФТП. 2001. Т. 35. В. 1. С. 92–97.
7. Звонков Б.Н., Подольский В.В., Лесников В.П., Ахлестина С.А., Батукова Л.М., Демидова Е.Р., Дроздов Ю.Н., Малкина И.Г., Филатов Д.О., Янькова Т.Н. Легирование GaAs в процессе МОС-гидридной эпитаксии из эрозионной лазерной плазмы // Высокочистые вещества. 1993. № 4. С. 114–121.
8. Baidus N.V., Zvonkov B.N., Mokeeva P.B., Uskova E.A., Tikhov S.V., Vasilevskiy M.I., Gomes M.J.M., Filonovich S.A. 1,3–1,5 mkm electroluminescence from Schottky diodes made on Au-InAs/GaAs quantum-size heterostructures // Semicond. Sci. Technol. 2004. V. 19. P. S469–S471.
9. Nazmul A.M., Sugahara S., Tanaka M. Ferromagnetism and high Curie temperature in semiconductor heterostructures with Mn δ -doped GaAs and p -type selective doping // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 241308.
10. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
11. Рыльков В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В. Особенности эффекта Холла в слоях GaMnSb, полученных осаждением из лазерной плазмы // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. В. 4. С. 838–849.