Образование и пассивация дефектов в гетероструктурах с напряженными квантовыми ямами GaAs/InGaAs при обработке в водородной плазме

© И.А. Карпович, А.В. Аншон, Д.О. Филатов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 17 ноябра 1997 г. Принята к печати 19 января 1998 г.)

Исследовано влияние на спектры фотолюминесценции и конденсаторной фотоэдс гетероструктур с квантовыми ямами GaAs/InGaAs обработки структур в водородной плазме высокочастотного тлеющего разряда. Показано, что напряженные квантово-размерные гетерослои задерживают диффузию водорода и дефектов в объем, что приводит к существенному различию пространственного распределения и процессов образования рекомбинационно активных и пассивированных водорододефектных комплексов в гетероструктурах и в однородных слоях.

Явление пассивации электрически и фотоактивных дефектов и примесей атомерным водородом относительно хорошо изучено в однородных полупроводниках (Si, GaAs, InP и др.) [1,2,3] и в меньшей степени — в неоднородных структурах, в частности в гетероструктурах с квантовыми ямами (ГКЯ). Действие водорода в этих структурах имеет свои особенности, связанные с влиянием гетерограниц и полей упругих напряжений на процессы миграции и комплексообразования водорода и дефектов, которые обычно порождает гидрирование структур.

Гидрирование гетероструктур AlGaAs/GaAs со слабонапряженными квантовыми ямами (КЯ) приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) в КЯ [4,5], что объясняется пассивацией водородом центров безызлучательной рекомбинации на гетерограницах структуры. Однако в гетероструктурах GaAs/InGaAs с напряженными КЯ эффект пассивации выражен значительно слабее, или наблюдается гашение ФЛ в КЯ [4,6] и появление полос примесной ФЛ [4]. Причины различного действия водорода в этих ГКЯ еще не совсем ясны. Одна из них может быть связана со способностью напряженных гетерослоев задерживать диффузию дефектов и примесей [7]. При этом в зависимости от знака напряжений, создаваемых дефектами и примесями в материале КЯ, они должны накапливаться в материале барьера или КЯ.

Для выяснения роли этого явления в процессах миграции и комплексообразования водорода и дефектов в ГКЯ в данной работе проведено сравнительное изучение влияние гидрирование на спектры ФЛ и конденсаторной фотоэдс (КФЭ) ГКЯ GaAs/InGaAs и однородных слоев GaAs. Гидрирование производилось путем обработки образцов в водородной плазме высокочастотного тлеющего разряда.

1. Методика эксперимента

Гетероструктуры GaAs/InGaAs и слои GaAs получены методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений при атмосферном давлении на полуизолирующих подложках (001) GaAs. Основные исследования проведены на ГКЯ с тремя встроенными в приповерхностной области КЯ $In_{0.27}Ga_{0.73}As$, ширина которых уменьшалась при удалении от поверхности и составляла 11, 4.8 и 1.9 нм. Толщина покровного барьерного слоя GaAs — 11 нм, барьерных слоев между ямами — 34 нм, всей структуры — 1 мкм. Толщина контрольного слоя GaAs, который подвергался гидрированию одновременно с ГКЯ, — 2.5 мкм. ГКЯ и слой специально не легировались. Концентрация электронов в них $n_0 \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность электронов — $4.5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$.

Высокачастотный тлеющий разряд в водороде возбуждался в кварцевой трубе с внешними кольцевыми электродами при давлении водорода 0.1 мм.рт.ст., напряжении 5 МГц. Образцы помещались одновременно в темное пространство разряда (ТПР), возникавшее вблизи электродов, и в светящееся пространство разряда (СПР) в центральной части межэлектродного промежутка. В первом случае они подвергались бомбардировке протонами, максимальная энергия которых могла достигать нескольких кэВ. При обработке в СПР, где падение потенциала незначительно, этим явлением можно пренебречь.

Методика исследования спектров ФЛ и КФЭ описана в [8,9]. Спктры ФЛ измерялись при 77 К, спектры КФЭ — при 300 К.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

2.1. Влияние гидрирования на спектры фотолюминесценции

На спектре ФЛ ГКЯ (рис. 1, кривая *I*) видны три пика ФЛ квантовых ям и пик краевой ФЛ GaAs при энергии квантов $h\nu_m \approx 1.5$ эВ. Сильное уменьшение высоты пиков $I_{PL}(h\nu_m)$ с уменьшением ширины КЯ в основном определяется увеличением вероятности термоэмиссии неравновесных носителей из более узких ям [8].

После обработки ГКЯ в ТПР в течение 100 с при 300 К (в процессе обработки температура образцов могла повышаться на $\approx 100^{\circ}$ при максимальной длительности



Рис. 1. Влияние обработки ГКЯ в водородной плазме на спектр фотолюминесценции. *1* — до обработки, *2* — обработка в СПР (515 K, 1000 c), *3* — обработка в ТПР (300 K, 100 c).



Рис. 2. Влияние обработки однородного слоя GaAs в водородной плазме на спектр фотолюминесценции. *1* — до обработки, *2* — обработка в СПР (515 K, 1000 c), *3* — обработка в ТПР (300 K, 100 c).

обработки ~ 10³ с) произошло почти полное гашение ФЛ в первой КЯ и относительно слабое гашение в других ямах и в GaAs (кривая 3). При этом появляется новый широкий пик примесной ФЛ D_1 ($h\nu_m \approx 1.2$ эВ). Появление подобного пика ФЛ ($h\nu_m \approx 1.28$ эВ) отмечено в [4] при больших длительностях гидрирования.

Аналогичная обработка ГКЯ в СПР практически не повлияла на спектр ФЛ. Однако при нагреве образца до 515 К обработка в СПР также приводила к сильному гашению ФЛ в первой КЯ, но при этом усиливалась

ФЛ в других КЯ и в GaAs (кривая 2). При оптимальной длительности обработки (800 с) интенсивность ФЛ второй КЯ увеличиалсь в 30 раз, в третьей КЯ в 3 раза и в GaAs — в 1.5 раза. Таким образом, в ГКЯ GaAs/InGaAs также возможна эффективная водородная пассивация дефектов, но она проявляется в квантовых ямах, расположенных за первой КЯ.

На спектре ФЛ слоя GaAs (рис. 2, кривая 1) кроме сдвоенного пика краевой ФЛ, обусловленного рекомбинацией свободных и связанных на примеси углерода экситонов, наблюдается также слабый пик примесной ФЛ D_1 ($h\nu_m \approx 1.43$ эВ) на центрах неизвестной природы. После обработки в ТПР высота этих пиков несколько уменьшилась и, как и после обработки ГКЯ, появился новый пик примесной ФЛ D₃ (кривая 3). Однако он расположен в другом месте ($h\nu_m \approx 1.39$ эВ) и его интенсивность в максимуме была почти на 2 порядка меньше интенсивности пика D_1 в ГКЯ, т.е. в одинаковых условиях обработки в ГКЯ и в однородном слое образуются центры излучательной рекомбинации разного типа. Интересно, что в работе [4] пик с $h\nu_m \approx 1.39$ эВ наблюдался и в ГКЯ после гидрирования структуры при низких дозах и при повышенной температуре (550 К). В однородном слое значительно сильнее, чем в ГКЯ, проявляется эффект усиления краевой ФЛ при обработке в СПР (кривые 1,2). После такой обработки полностью исчез пик D₂.



Рис. 3. Влияние длительности обработки в СПР на интенсивность фотолюминесценции ГКЯ. Температура обработки, К: *1, 4, 5* — 300, *2, 3, 6* — 515. $h\nu = h\nu_m$, эВ: *1, 2* — 1.335, *3, 4* — 1.42, *5, 6* — 1.47. Штриховые прямые показывают интенсивность ФЛ до обработки.

Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 9



Рис. 4. Влияние длительности обработки в ТПР на интенсивность фотолюминесценции ГКЯ. $h\nu = h\nu_m$, эВ: 1 - 1.335, 2 - 1.42, 3 - 1.47, 4 - 1.505.

На рис. З и 4 показаны зависимости интенсивности $\Phi \Pi I_{PL}(h\nu_m)$ в ГКЯ от длительности обработки в СПР и ТПР соответственно. Заметим, что в этом эксперименте каждый образец обрабатывали только при одной длительности, чтобы исключить влияние прерывания процесса обработки на временные зависимости.

Обработка в СПР при 300 К после небольшого начального спада вызывает сначала увеличение интенсивности ФЛ в 2 ÷ 3 раза (рис. 3, кривые 1,4,5), а затем падение, которое наиболее сильно выражено для первой КЯ (кривая 1). Примерно одинаковое для всех КЯ относительное изменение I_{PL} скорее всего отражает изменение скорости поверхностной рекомбинации, эквивалентное изменению интенсивности фотовозбуждения, и только при $t \sim 10^3$ с становится заметным образование и накопление дефектов в районе первой КЯ (кривая 1).

Этот процесс явно доминирует уже при малых временах обработки при 515 К (кривая 2). При этом в районе второй КЯ начинает проявляться нарастающий при увеличении длительности обработки процесс пассивации дефектов (кривая 3). При t > 100 с он становится заметным и для третьей КЯ (кривая 6). Однако при временах обработки $\ge 10^3$ с происходит катастрофическая деградация структуры, по-видимому, обусловленная кластеризацией водородных комплексов [10].

При обработке в ТПР (рис. 4) на общее монотонное уменьшение интенсивности всех пиков (кривые 2,3,4), обусловленное, по-видимому, деградацией поверхности, накладывается образование и накопление дефектов сна-

5* Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 9

чала в первой КЯ (кривая 1), а при t > 200 c - иво второй КЯ (кривая 2). Пассивирующее действие водорода в этих условиях в явном виде не проявляется.

2.2. Влияние гидрирования на спектры фоточувствительности

Сильное влияние напряженных гетерослоев на миграцию и комплексообразование водорода и дефектов в ГКЯ подтверждают и исследования спектров фоточувствительности $S_{\rm ph}(h\nu)$. При исследовании процессов дефектообразования удобной спектральной характеристикой является нормированная фоточувствительность $S(h\nu) = S_{\rm ph}(h\nu)/S_0$, где S_0 — фоточувствительность в области собственного поглощения, так как значения S в области поглощения KЯ S_W и примесей S_D практически не зависят от состояния поверхности (изгиба зон) и определяются в основном коэффициентами оптического поглощения KЯ и примесей [8].

На спектре нормированной фоточувствительности ГКЯ при 300 К (рис. 5, кривая 2) видна полоса фоточувствительности от КЯ при 1.23 < $h\nu$ < 1.4 эВ, имеющая некоторую структуру. Края полос фоточувствительности отдельных ям (отмечены стрелками) соответствуют пикам ФЛ при 77 К с температурным сдвигом на \approx 80 мэВ. Для первой КЯ $S_{W1}(1.27$ эВ) \approx 6 \cdot 10⁻².

Обработка ГКЯ в ТПР приводила к появлению полосы примесной фоточувствительности при $h\nu > 1.0$ эВ (кривая I). Компьютерный анализ этой полосы с использованием формулы Луковского [11] для спектральной зависимости оптического сечения захвата примесного центра показал, что она может быть разложена на три полосы для моноэнергетических центров с близкими зна-



Рис. 5. Влияние обработки ГКЯ и однородного слоя GaAs в водородной плазме на спектр КФЭ. *1* — однородный слой до и после обработок, *2* — ГКЯ до обработки, *3* — ГКЯ после обработки в ТПР (300 K, 100 c).

чениями энергии ионизации $E_D = 0.98$, 1.10 и 1.17 эВ и фоточувствительности $S_D(1.27 \text{ эB}) = 1.2 \cdot 10^{-2}$, $1.6 \cdot 10^{-2}$ и $9 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Суммарная примесная фоточувствительность S_D соизмерима с S_{W1} . С этими центрами (или с одним из них, 1.1 эВ), очевидно, связана широкая полоса примесной ФЛ D_1 .

Даже при полном гашении ФЛ в первой КЯ величина S_{W1} практически не изменилась (кривая *I*), исчез только экситонный пик фоточувствительности, заметный на кривой 2. В связи с перекрытием полос фоточувствительности $S_D(h\nu)$ и $S_W(h\nu)$ кривая *I* идет выше кривой 2. Низкая чувствительность S_W к дефектам характерна для КФЭ [8].

Обработка ГКЯ в СПР, а также обработка слоя GaAs в СПР и ТПР (кривая 3) не оказывают заметного влияния на спектр нормированной фоточувствительности, хотя абсолютное значение фоточувствительности изменялось при обработке из-за изменения состояния поверхности.

2.3. Локализация водорододефектных комплексов

Измерения спектров ФЛ на малоугловых косых шлифах, полученных химическим травлением структур, позволили определить глубину образования пассивированных и рекомбинационно-активных (D_1 и D_3) водорододефектных комплексов.

В слое GaAs прирост интенсивности краевой ФЛ после обработки в СПР (рис. 6, кривая 1) и интенсивность наведенного обработкой в ТПР пика D₃ (кривая 2) уменьшаются в *e* раз при глубине травления $h \approx 10^3$ нм, которая характеризует эффективную длину свободной диффузии водорода в этих условиях. Она согласуется с диффузионными профилями дейтерия (при близких температурах обработки), полученными методом массспектрометрии вторичных ионов (SIMS) на дейтерированных монокристаллах GaAs [12]. На этой длине водород пассивирует фоновые центры безызлучательной и излучательной (D₂) рекомбинации, что приводит к значительному усилению краевой ФЛ слоев после обработки в СПР. В образовнии центров D_3 , по-видимому, участвуют дефекты, скорее всего вакансии, которые генерируются при протонной бомбардировке поверхности и диффундируют в объем вместе с водородом. Усиление рекомбинационной активности поверхности и объема в этом случае превалирует над пассивирующим действием водорода.

Другой вид имеет зависимость $I_{PL}(h)$ для центров D_1 в ГКЯ (кривая 3). При стравливании поверхностного слоя I_{PL} сначала увеличивается почти в 3 раза и резко падает, когда h приближается к глубине залегания второй КЯ. Центры D_1 локализованы, таким образом, в тонком поверхностном слое толщиной < 50 нм, а возможно — в еще более тонком слое вблизи второй КЯ. Участок роста I_{PL} на кривой 3 обусловлен удалением образовавшегося вблизи поверхности сильнодефектного слоя, создающего



Рис. 6. Зависимость интенсивности фотолюминесценции (77 К) от толщины стравленного слоя: I — однородный слой после обработки в СПР ($h\nu_m = 1.505$ эВ), 2 — однородный слой после обработки в ТПР ($h\nu_m = 1.39$ эВ), 3 — ГКЯ после обработки в ТПР ($h\nu_m = 1.2$ эВ). Стрелка показывает величину эффекта усиления ФЛ после обработки. Заштрихованные прямоугольники показывают положение КЯ.

конкурирующий канал быстрой безызлучательной рекомбинации. Водород и дефекты в ГКЯ практически полностью задерживаются первой и второй КЯ. Относительно небольшое и примерно одинаковое гашение пиков ФЛ второй и третьей КЯ, а также в GaAs (рис. 1, кривая 3) можно объяснить увеличением скорости рекомбинации в приповерхностном слое. В условиях ограниченной диффузии возникает высокая концентрация первичных дефектов и водорода, что инициирует в ГКЯ другие по сравнению с однородными слоями реакции комплексообразования, приводящее, в частности, к образованию центров D_1 .

По отношению $S_D(1.27 \, \text{эB})/S_{W1}(1.27 \, \text{эB})$ можно оценить приведенную к поверхностной концентрацию центром свечения $N_S(D_1)$ [13]. Если центры D_1 отождествить с одним из центров примесной фоточувствительности (1.1 эВ), принять оптическое сечение захвата центров $1 \cdot 10^{-16} \, \mathrm{cm}^{-2}$ и коэффициент поглощения КЯ $7 \cdot 10^{-3}$ [14], то $N_S(D_1) \approx 2 \cdot 10^{13}$ см⁻². Если все три центра примесной фоточувствительности являются центрами свечения, то это значение нужно увеличить в 2.5 раза. При более или менее равномерном распределении этих центров в дефектной области шириной $\Delta z(D_1) = 50$ нм объемная концентрация $N(D_1) \sim 10^{19} \, {
m cm}^{-3}$. Это значение вполне согласуется с данными о концентрации дейтерия в поверхностном барьерном слое GaAs дейтерированных гетероструктур GaAs/InGaAs со сверхрешеткой из КЯ [6]. Однако в области самой сверхрешетки концентрация дейтерия снижалась почти на 2 порядка, тогда как наша оценка относится скорее ко второму, чем к первому барьерному слою.

Концентрация центров D_3 в однородном слое GaAs значительно меньше. Если вероятности излучательной рекомбинации на центрах D_1 и D_3 не сильно различаются, то с учетом того что $\Delta z(D_3) = 10^3$ нм, $N(D_3) \leq 10^{16}$ см⁻³.

Пассивирующее действие водорода при обработке ГКЯ в СПР не простирается дальше третьей КЯ, т.е. ограничено глубиной ≈ 90 нм. Об этом можно судить по резкому спаду эффекта усиления ФЛ от второй к третьей КЯ (рис. 1, кривая 2). Слабое усиление краевой ФЛ GaAs в ГКЯ вполне может быть обусловлено снижением суммарной скорости рекомбинации в приповерхностной области.

Заключение

Проведенное исследование показывает, что встроенные в приповерхностной области слоя GaAs напряженные квантово-размерные гетерослои InGaAs задерживают диффузию водорода и генерируемых на поверхности дефектов в объем. Это явление оказывает определяющее влияние на пространственное распределение, тип и концентрацию образующихся водородных комплексов. Непосредственно вблизи поверхности доминирует образование рекомбинационно-активных комплексов, и значительный эффект пассивации дефектов можно получить лишь в области полупроводника, расположенной за первой квантовой ямой, при определенных условиях обработки.

Авторы выражают благодарность Б.Н. Звонкову за предоставление структур и И.Г. Малкиной за помощь в проведении отдельных экспериментов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Госкомвуза РФ (грант 94-7.10-3005).

Список литературы

- [1] M. Stavola. Acta Phys. Pol. A, 82, 585 (1992).
- [2] R. Rahbi, B. Pajot, J. Chevallier, A. Marbeuf, R.C. Logan, M. Gavand, J. Appl. Phys., 73, 1723 (1992).
- [3] E.M. Omeljanovsky, A.V. Pakhomov, A.Y. Polyakov. Semicond. Sci. Technol., 4, 947 (1989).
- [4] Y.-L. Chang, I.-H. Tan, E. Hu, J. Merz, V. Emeliani, A. Frova. J. Appl. Phys., 75, 3040 (1994).
- [5] Ю.А. Бумай, Б.С. Явич, М.А. Синицин, А.Г. Ульяшин, Н.В. Шлопак, В.Ф. Воронин. ФТП, 28, 276 (1994).
- [6] S.M. Lord, G. Roos, J.S. Harris, N.M. Johnson. J. Appl. Phys., 73, 740 (1992).
- [7] Y.C. Chen, J. Singh, P.K. Bhattacharya. J. Appl. Phys., 74, 3800 (1993).
- [8] И.А. Карпович, Д.О. Филатов. ФТП, 30, 1745 (1996).
- [9] И.А. Карпович, В.Я. Алешкин, А.В. Аншон, Н.В. Байдусь, Б.Н. Звонков, С.М. Планкина. ФТП. 26, 1886 (1992).
- [10] Y.-L. Chang, M. Krishnamurthy, I.-H. Tan, T. Hu, J. Merz, P.M. Petroff, A. Frova, V. Emiliani. J. Vac. Sci. Technol. B, 11, 170 (1993).
- [11] G. Lukovsky. Sol. St. Commun., 3, 299 (1965).
- Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 9

- [12] R. Rahbi, B. Pajot, J. Chevallier, A. Marbeuf, R.C. Logan, M. Gavand, J. Appl. Phys., **73**, 1723 (1993).
- [13] И.А. Карпович, А.В. Аншон, Н.В. Байдусь, Л.М. Батукова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, С.М. Планкина. ФТП, 28, 104 (1994).
- [14] В.Я. Алешкин, А.В. Аншон, И.А. Карпович. ФТП, 27, 1344 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

Defect generation and passivation in the strained quantum well GaAs/InGaAs heterostructures under hydrogen plasma treatment

I.A. Karpovich, A.V. Anshon, D.O. Filatov

University of Nizhnii Novgorod, 603600 Nizhnii Novgorod, Russia

Abstract Effect of treatment of the quantum well GaAs/InGaAs heterostructures in a high-frequency glow discharge hydrogen plasma on their photoluminescence and capacitive photovoltage spectra has been studied. Quantum-size strained heterolayers have been shown to suppress diffusion of hydrogen and defects into the structures, and this leads to considerable difference in spatial distribution and in generation mechanisms of the recombination-active and passivated hedrogen-defect complexes in the heterostructures as compared to homogeneous layers.

E-mail: fdp@phys.unn.runnet.ru (Filatov)