

# Трансформация центров безызлучательной рекомбинации в структурах с GaAs/AlGaAs-квантовыми ямами, обработанными в CF<sub>4</sub>-плазме, при низкотемпературном отжиге

© К.С. Журавлев, А.Л. Соколов, К.П. Могильников

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 7 апреля 1998 г. Принята к печати 27 апреля 1998 г.)

Изучено влияние низкотемпературного отжига на фотолюминесценцию структур с AlGaAs/GaAs-одиночными квантовыми ямами, обработанных в низкоэнергетичной CF<sub>4</sub>-плазме. Установлено, что отжиг при температурах 160–300°С приводит к падению интенсивности фотолюминесценции квантовых ям, расположенных в приповерхностной области, а отжиг при температурах 350–450°С — к частичному восстановлению их фотолюминесценции. Определены энергия активации диффузии генерированных плазмой точечных дефектов и энергия активации отжига этих дефектов. Эти энергии равны 150 и 540 мэВ соответственно. Обнаружено, что фотолюминесценция ближней к подложке квантовой ямы, имевшая низкую интенсивность фотолюминесценции в исходном образце, при обработке в плазме возрастает, а при последующем отжиге монотонно уменьшается с ростом температуры отжига. Повторная обработка в CF<sub>4</sub>-плазме вновь приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции этой квантовой ямы. Предполагается, что индуцированные CF<sub>4</sub>-плазмой дефекты образуют комплексы с дефектами, введенными при росте, и эти комплексы не являются центрами рекомбинации. При низкотемпературном отжиге комплексы распадаются и вновь образуются центры безызлучательной рекомбинации.

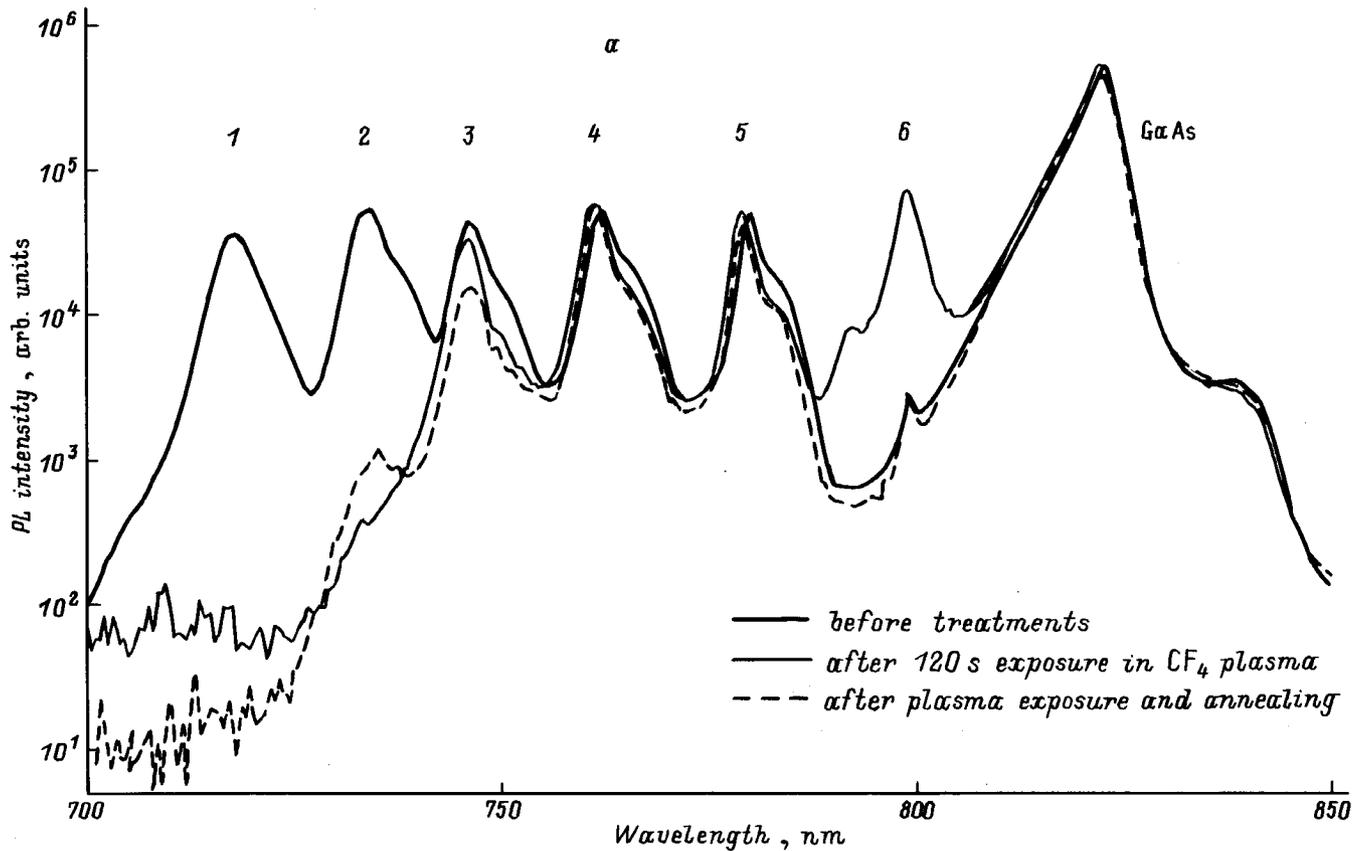
## Введение

Обработка в низкоэнергетичной плазме, содержащей фтор, широко используется для селективного удаления масок из SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с поверхности структур A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> при изготовлении различных микроэлектронных приборов и низкоразмерных структур. Для полного удаления материала маски структуры перетравливают, при этом ниже лежащие слои бомбардируются ионами плазмы и повреждаются. Вносимые при этом дефекты существенно изменяют люминесцентные и электрические свойства приповерхностных слоев структур [1–14].

Для исследования дефектов, генерированных в приповерхностной области структур, авторами работы [1] было предложено исследовать спектры фотолюминесценции (ФЛ) структур с GaAs/AlGaAs-одиночными квантовыми ямами (КЯ). Экспозиция таких структур в низкоэнергетичной плазме приводит к уменьшению интенсивности ФЛ КЯ, расположенных в приповерхностной области, из-за генерации точечных дефектов, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации. Нами было обнаружено, что экспозиция структур с GaAs/AlGaAs КЯ в низкоэнергетичной плазме (CF<sub>4</sub>, Ar, Kr) может вызывать не только уменьшение, но также и увеличение ФЛ КЯ, расположенных глубже поврежденной области [4]. В данной работе для выяснения причин индуцированного плазмой возрастания ФЛ КЯ было исследовано влияние температуры отжига на интенсивность ФЛ КЯ в структурах, экспонированных в низкоэнергетичной CF<sub>4</sub>-плазме.

## Условия эксперимента

Для эксперимента использовалась GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As-структура, выращенная на подложке полуизолирующего GaAs ориентации (100). Она состояла из буферного слоя GaAs толщиной 1 мкм, слоя Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As толщиной 0,5 мкм и шести КЯ из GaAs толщиной 2,2, 2,8, 3,4, 4,2, 5,6 и 8,5 нм, разделенных барьерами Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As толщиной 24 нм. Толщина КЯ возрастала по мере увеличения глубины их залегания. Внутри 0,5 мкм слоя Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As была выращена короткопериодная сверхрешетка GaAs/AlAs, предотвращающая диффузию примесей и точечных дефектов в структуру из подложки. Сверху структура была закрыта слоем GaAs толщиной 10 нм. Обработка производилась в CF<sub>4</sub>-плазме при давлении 0,07 Торр, плотности мощности 1 Вт/см<sup>2</sup> и потенциале автосмещения равном примерно –300 В. Быстрые термический отжиг проводился в атмосфере аргона последовательно при температурах от 160 до 450°С в течение 30 с при каждом значении температуры. Нагрев структур производился с помощью галогеновых ламп накаливания мощностью 20 кВт. Для предотвращения испарения мышьяка с поверхности образец накрывался пластиной GaAs. Возбуждение ФЛ осуществлялось He–Ne-лазером на длине волны 632,8 нм с плотностью мощности 20 Вт/см<sup>2</sup>. Коэффициент поглощения для данной длины волны в GaAs и Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As при 77 К равен 3 · 10<sup>4</sup> и 1 · 10<sup>4</sup> см<sup>–1</sup> соответственно, поэтому в используемой структуре вблизи каждой квантовой ямы поглощалось примерно 3% возбуждающего излучения, что обеспечивало их однородное возбуждение.



**Рис. 1.** а) Изменение спектра ФЛ структуры с GaAs/AlGaAs квантовыми ямами в результате обработки структуры в низкоэнергетичной CF<sub>4</sub>-плазме и последующего отжига. Толстой линией показан спектр ФЛ исходного образца; тонкой линией — спектр ФЛ образца, экспонированного в плазме; штриховой линией — спектр ФЛ после отжига образца при 450°С. Номера 1–6 соответствуют линиям ФЛ от квантовых ям толщиной 2,2, 2,8, 3,4, 4,2, 5,6 и 8,5 нм соответственно. б) Изменение спектра ФЛ в результате повторной обработки структуры в CF<sub>4</sub>-плазме и повторном отжиге. Толстой линией показан спектр ФЛ образца после первой обработки в плазме и первого отжига, штриховой линией — спектр ФЛ образца после повторной обработки в плазме, а тонкой линией — спектр ФЛ образца после повторного отжига. Номера 1–6 соответствуют линиям ФЛ от квантовых ям толщиной, соответственно, 2,2, 2,8, 3,4, 4,2, 5,6 и 8,5 нм.

### Результаты

На рис. 1,а приведены спектры ФЛ структуры с GaAs/AlGaAs КЯ до экспозиции, после 120 с экспозиции в низкоэнергетичной CF<sub>4</sub>-плазме и после низкотемпературного ( $T = 450^{\circ}\text{C}$ ) отжига структуры, обработанной в плазме. Из рисунка видно, что спектр исходного образца содержит 7 линий. Линия ФЛ с максимумом на 822 нм соответствует переходу зона–зона в слое GaAs. Остальные 6 линий соответствуют переходам между уровнями размерного квантования электронов и тяжелых дырок ( $1ehh$ ) в шести КЯ различной толщины. Интенсивность линий ФЛ пяти ближайших к поверхности структуры КЯ высока и примерно одинакова, что свидетельствует о хорошем качестве КЯ. В то же время интенсивность ФЛ линий самой заглубленной от поверхности структуры КЯ существенно меньше, по-видимому, из-за большой концентрации дефектов, образовавшихся при росте этой КЯ и являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. После экспозиции структуры в течение 120 с

в CF<sub>4</sub>-плазме наблюдается уменьшение интенсивности линий ФЛ двух ближайших к поверхности КЯ и возрастание интенсивности линий ФЛ самой заглубленной КЯ. При отжиге структуры при  $T = 450^{\circ}\text{C}$  интенсивность линий ФЛ ближайших к поверхности КЯ частично восстанавливается, в то же время интенсивность линии ФЛ самой заглубленной КЯ снижается и практически возвращается к уровню интенсивности ФЛ, существовавшему в структуре до экспозиции в плазме. Необходимо отметить, что энергетическое положение линий ФЛ не изменяется при экспозиции структуры в плазме и последующем отжиге.

Повторная экспозиция в CF<sub>4</sub>-плазме отожженных структур, как видно из рис. 1,б, вновь приводит к возрастанию интенсивности ФЛ самой заглубленной КЯ, а последующий отжиг структуры вызывает падение ее ФЛ. Такое поведение ФЛ указывает на обратимый характер процессов, происходящих в районе ближайшей к подложке КЯ при обработке в CF<sub>4</sub>-плазме и низкотемпературном отжиге.

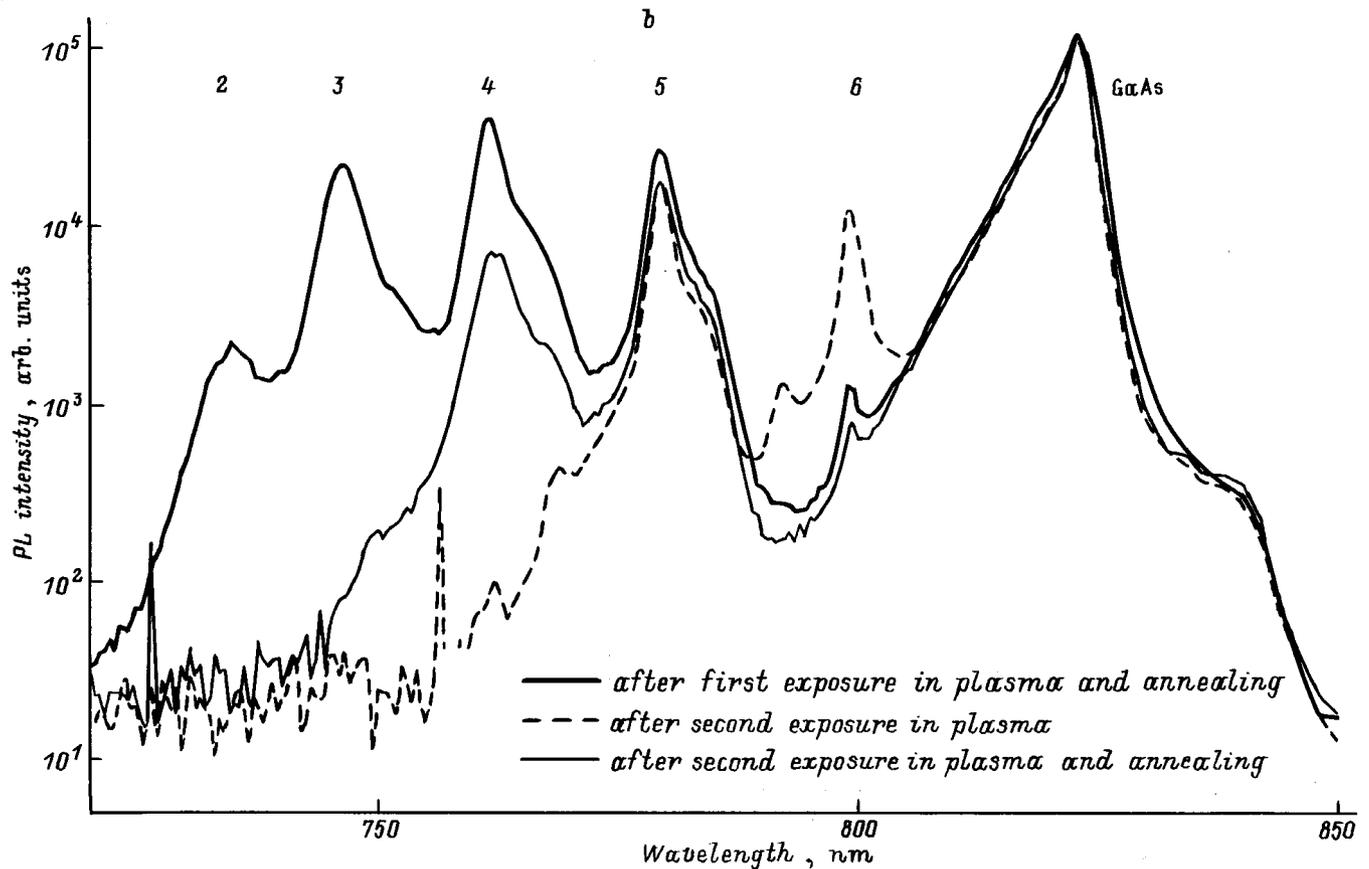


Рис. 1 (продолжение).

На рис. 2 показано изменение интенсивностей ФЛ КЯ, нормированных на интенсивности ФЛ КЯ в исходной структуре, при обработке в  $\text{CF}_4$ -плазме при разных температурах. При нормировке в качестве маркера использовалась ФЛ слоя GaAs, который расположен достаточно далеко от поверхности структуры и не повреждается при экспозиции в плазме. Линия ФЛ ближней к поверхности КЯ после выдержки в плазме не регистрировалась. Интенсивность ФЛ следующих за ней четырех КЯ после обработки в плазме снизилась и продолжала снижаться с повышением температуры отжига от 160 до 300°C. При дальнейшем увеличении температуры отжига от 300 до 450°C интенсивность ФЛ этих КЯ увеличивалась. Из рисунка также видно, что интенсивность ФЛ самой заглубленной КЯ в отличие от интенсивности линий ФЛ остальных КЯ после экспозиции в плазме увеличилась более чем в 10 раз, а при последующем отжиге структуры монотонно снижалась.

## Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в поврежденной плазмой области структуры при отжиге происходят два конкурирующих процесса. При низких температурах отжига (до 300°C)

доминирует процесс, приводящий к увеличению темпа безызлучательной рекомбинации в КЯ. Скорее всего в области КЯ увеличивается концентрация точечных дефектов, которые диффундируют из приповерхностной, поврежденной плазмой области структуры. Полученные данные позволяют определить энергию термической активации диффузии этих дефектов. Действительно, после экспозиции в  $\text{CF}_4$ -плазме ФЛ второй от поверхности структуры (2.8 нм) КЯ снижается примерно в 100 раз и доминирующей в ней является безызлучательная рекомбинация. В этом случае интенсивность ФЛ ( $I_{PL}$ ) обратно пропорциональна концентрации центров безызлучательной рекомбинации ( $N_{NR}$ ), и если предположить, что доминирует один тип центров безызлучательной рекомбинации, то справедливо следующее соотношение

$$I_{PL}/I_0 = 1/(a \cdot N_{NR}). \quad (1)$$

Здесь  $I_0$  — интенсивность возбуждающего света,  $a$  — коэффициент, зависящий от сечений захвата носителей на центры рекомбинации, определить который из имеющихся данных не представляется возможным.

На рис. 3, а показана зависимость концентрации центров безызлучательной рекомбинации 2-й от поверхности структуры КЯ от температуры отжига, построенная с помощью выражения (1), а также аппроксимация этой

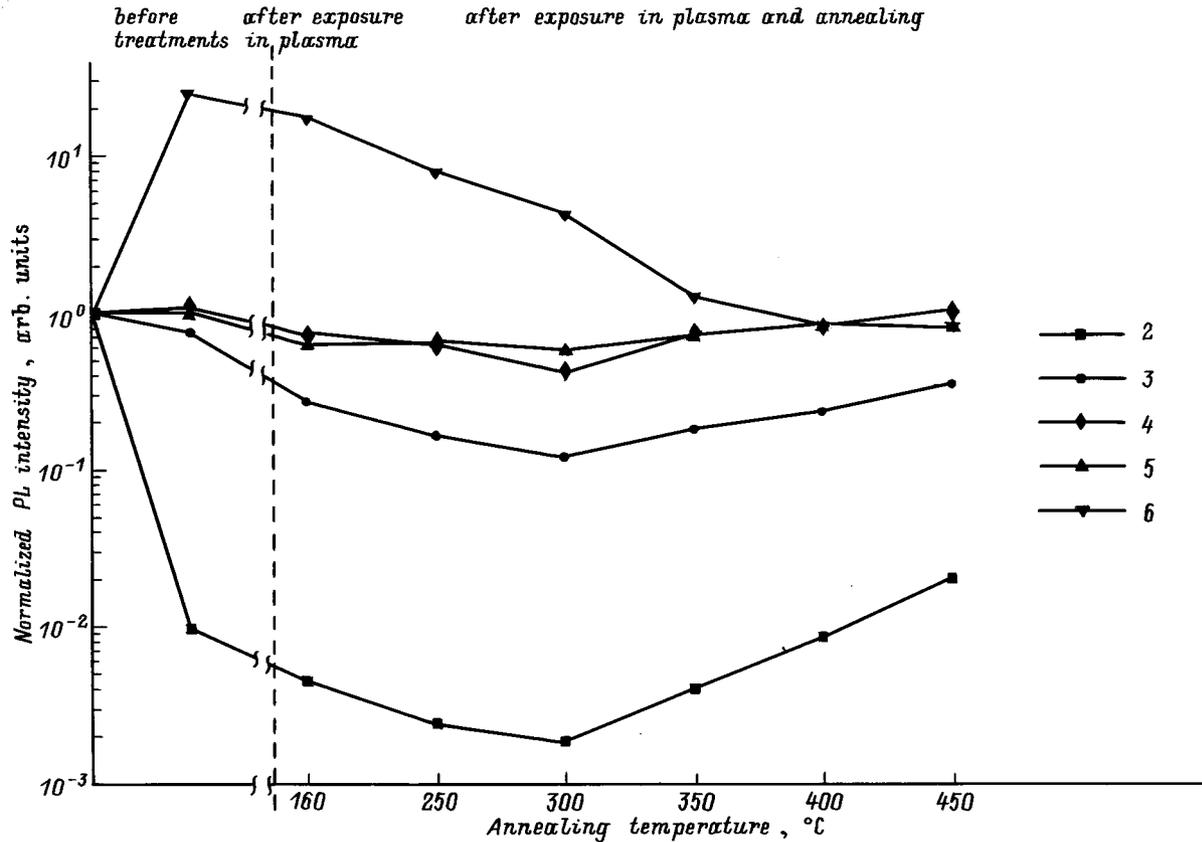


Рис. 2. Изменение нормированной интенсивности ФЛ различных КЯ (со 2-й по 6-ю) вследствие плазменной обработки и последующего отжига при различных температурах.

зависимости выражением вида

$$N_{NR} = N_0 \exp\left(-x^2 / (4 \cdot t \cdot D)\right) / \left(2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}\right). \quad (2)$$

описывающим изменение концентрации дефектов при диффузии из бесконечно тонкого источника [15]. Здесь  $N_0$  — исходная концентрация центров безызлучательной рекомбинации,  $x$  — расстояние от поверхности структуры до КЯ,  $t$  — время термообработки,  $D$  — коэффициент диффузии дефектов, зависимость которого от температуры имеет вид

$$D = D_0 \exp[-E_a/kT], \quad (3)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия активации диффузии дефектов,  $T$  — температура отжига,  $k$  — постоянная Больцмана.

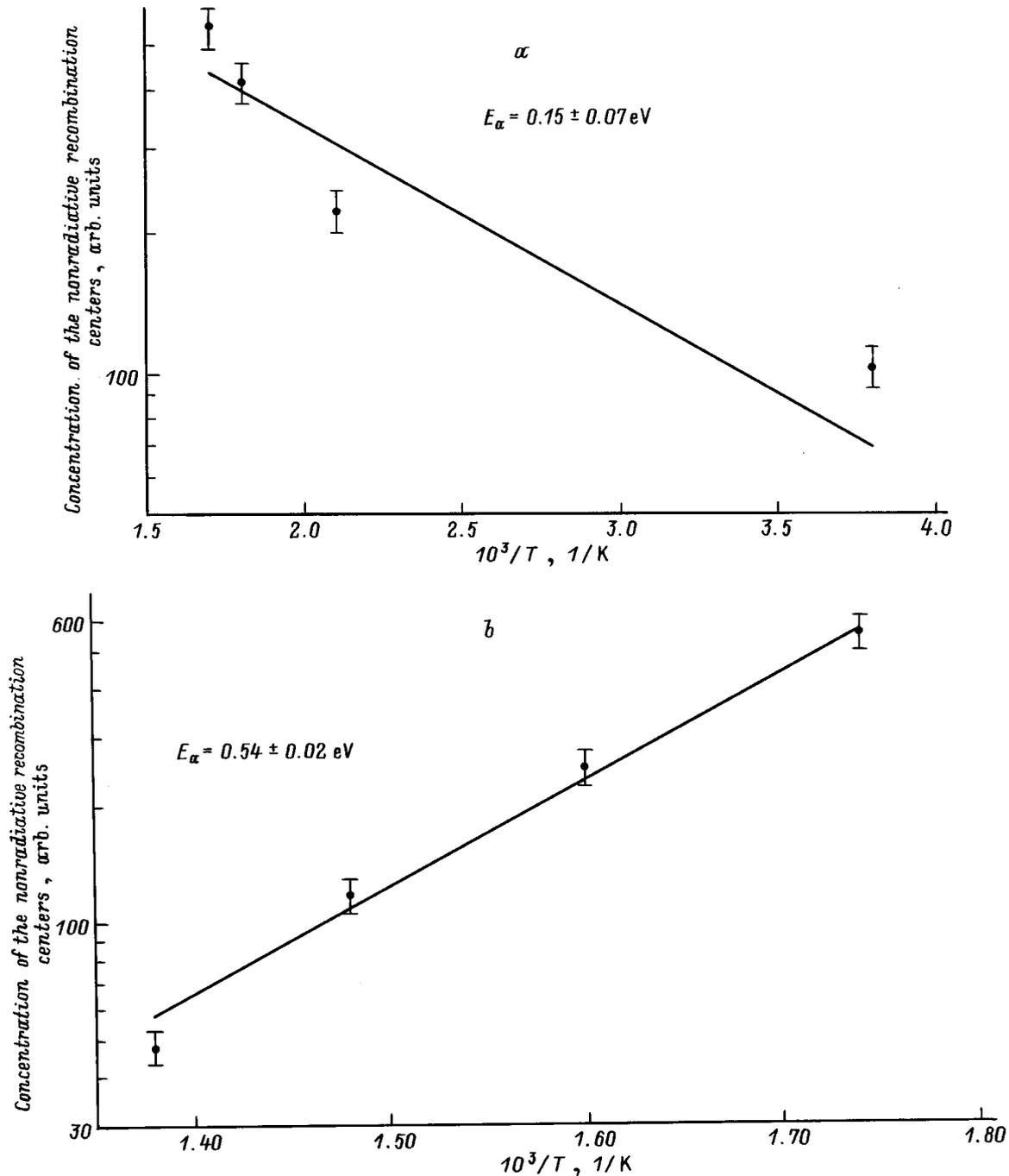
Наилучшее совпадение экспериментальной и расчетной кривых в диапазоне температур 160 – 300°C достигается при значениях  $E_a = 0.15 \pm 0.07$  эВ и  $D_0 = (8.4 \pm 6.6) \cdot 10^{11}$  см<sup>2</sup>/с. Необходимо отметить, что полученное значение  $E_a$  значительно меньше величин энергий активации диффузии собственных точечных дефектов в GaAs, которые составляют 1.5–3 эВ [16]. Вероятно, в поврежденной плазмой области структуры диффузия дефектов существенно облегчается.

При температурах отжига выше 300°C ФЛ КЯ частично восстанавливается, вероятно, из-за отжига индуцированных плазмой дефектов. На рис. 3, b приведены экспериментальная зависимость концентрации дефектов в области 2-й от поверхности КЯ от обратной температуры и ее аппроксимация кривой вида

$$N_{NR} = N_0 \exp(-E_A/kT). \quad (4)$$

Энергия термической активации этого процесса составляет  $E_A = 0.54 \pm 0.04$  эВ.

Дефекты, гасящие ФЛ, как видно из рис. 2, достигают только 4-й от поверхности (4.2 нм) КЯ и не проходят глубже. Тем не менее интенсивность ФЛ 6-й, самой заглубленной КЯ, возросла после экспозиции в плазме, при отжиге структуры уменьшается. Возрастание интенсивности ФЛ КЯ после экспозиции структур в плазме может быть обусловлено аннигиляцией или трансформацией дефектов — центров безызлучательной рекомбинации, существовавших в структуре до обработки, в результате их взаимодействия с точечными дефектами, образующимися при экспозиции структур в плазме. Ранее мы предположили, что возрастание ФЛ происходит в результате аннигиляции вакансий, введенных при росте КЯ, с межузельными атомами, аномально быстро диффундирующими из поврежденной области [4].



**Рис. 3.** Зависимость концентрации центров безызлучательной рекомбинации в районе 2-й от поверхности структуры КЯ от обратной температуры отжига в диапазоне температур 300 – 450°C (а) и 160–300°C (б). Отдельные точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчетная кривая.

Это предположение не подтверждается полученными в данной работе результатами. Действительно, энергия образования вакансий составляет не менее 1 эВ [16] и при используемых в работе температурах отжига вероятность их образования очень мала. Возрастание ФЛ, видимо, связано с образованием комплексов, состоящих из быстро диффундирующих дефектов, индуцированных плазмой, и дефектов, введенных в КЯ при росте струк-

туры. Эти комплексы не являются центрами рекомбинации. При отжиге структур комплексы разрушаются и ростовые дефекты, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации, высвобождаются. В пользу того, что отжиг приводит к восстановлению дефектов того же типа, а не введению новых дефектов, свидетельствует возможность удаления дефектов, введенных при отжиге, при повторном воздействии плазмы.

В процессе экспозиции в плазме могут образовываться собственные точечные дефекты полупроводника или имплантироваться химические примеси, присутствующие в камере установки плазменной обработки. Возможность пассивации центров безызлучательной рекомбинации собственными точечными дефектами, насколько нам известно, в литературе не обсуждалось. С другой стороны, в настоящее время установлено, что пассивировать дефекты, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации в GaAs- и GaAs/AlGaAs-структурах, может водород, который образует комплексы с этими дефектами [10–12]. Известно также, что такие комплексы разрушаются при низкотемпературном ( $T \leq 450^\circ\text{C}$ ) отжиге структур [10]. Водород мог присутствовать в установке плазменной обработки и имплантироваться в структуру, и поэтому в настоящее время нами начаты исследования, нацеленные на выяснения роли водорода в описанных выше явлениях.

## Заключение

В работе изучено влияние низкотемпературного отжига на ФЛ структур с GaAs/AlGaAs-одиночными квантовыми ямами, обработанных в низкоэнергетичной  $\text{CF}_4$ -плазме. Обнаружено, что отжиг при температурах  $160\text{--}300^\circ\text{C}$  приводит к падению интенсивности ФЛ КЯ, расположенных в поврежденной плазмой приповерхностной области, а отжиг при температурах  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  — к частичному восстановлению их ФЛ. Уменьшение интенсивности ФЛ связывается с увеличением концентрации дефектов, диффундирующих с поверхности в глубь структуры, а восстановление ФЛ — с отжигом этих дефектов. Определена энергия активации диффузии дефектов (0.15 эВ) и энергия активации рекомбинации дефектов (0.54 эВ). Установлено, что интенсивность ФЛ самой заглубленной КЯ, возросшая после экспозиции в плазме, монотонно уменьшается с ростом температуры отжига, а повторная выдержка отожженной структуры в плазме вновь восстанавливает ФЛ этой КЯ. Предполагается, что возрастание интенсивности ФЛ КЯ при экспозиции в плазме обусловлено пассивацией дефектов, введенных в структуру при росте, в результате образования комплексов этих дефектов, с дефектами, индуцированными плазмой. При низкотемпературном отжиге структур эти комплексы разрушаются.

## Список литературы

- [1] H.F. Wong, D.L. Green, T.Y. Liu, D.G. Lishan, M. Bellis, E.L. Hu, P.M. Petroff, P.O. Holtz, J.L. Merz. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1906 (1988).
- [2] A.B. Мурель, А.П. Касаткин, В.М. Коган. *Известия РАН. Сер. физ.*, **56**, 161 (1992).
- [3] B.S. Ooi, A.C. Bryce, C.D.W. Wilkinson, J.H. Marsh. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 598 (1994).
- [4] К.С. Журавлев, В.А. Колосанов, М. Холланд, И.И. Марашовка. *ФТП*, **31**, 1436 (1997).

- [5] К.С. Журавлев, В.А. Колосанов, В.Г. Плюхин, Т.С. Шамиряев. *ЖТФ*, **64**, 185 (1994).
- [6] C. Juang, J.K. Hsu, I.S. Yen, H.S. Shiau. *J. Appl. Phys.*, **72**, 684 (1992).
- [7] S.V. Dubonos, S.V. Koveshnikov. *Phys. St. Sol. (A)*, **77**, 120 (1990).
- [8] W. Beinstingl, R. Christanel, J. Smoliner, C. Wirner, E. Gornik, G. Weinmann, W. Schlapp. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 177 (1990).
- [9] F. Ren, J.W. Lee, C.R. Abernathy, C. Constantine, C. Barratt, R.J. Shul. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2410 (1997).
- [10] J.C. Nebity, Michael Stavola, J. Lopata, W.C. Dautremon-Smith, C.W. Tu, S.J. Pearton. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 921 (1987).
- [11] A.W. Leich, Th. Prescha, J. Weber. *Phys. Rev. B*, **44**, 1375 (1991).
- [12] Э.М. Омеляновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков. *ФТП*, **21**, 842 (1987).
- [13] Э.М. Омеляновский, А.В. Пахомов, А.Я. Поляков, Л.В. Куликова. *ФТП*, **21**, 1762 (1987).
- [14] J.M. Zavada, H.A. Jenkonson, R.G. Sarkis, R.G. Wilson. *J. Appl. Phys.*, **58**, 3731 (1985).
- [15] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961).
- [16] J.F. Wager. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3022 (1991).

*Редактор В.В. Чалдышев*

## Transformation of the nonradiative recombination centers in structures with GaAs/AlGaAs quantum wells after their exposure to $\text{CF}_4$ plasma with subsequent low-temperature annealing

K.S. Zhuravlev, A.L. Sokolov, K.P. Mogil'nikov

Institute of Semiconductors Physics,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** In the present paper influence of a low-temperature ( $T < 450^\circ\text{C}$ ) annealing on photoluminescence (PL) from the GaAs/AlGaAs single quantum wells (QW's) structures, exposed to the low-energy  $\text{CF}_4$  plasma, is investigated. It is shown, then annealing at  $160\text{--}300^\circ\text{C}$  causes a decrease of the PL intensity from the QW's located in the near-surface plasma damaged region, while annealing at  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  partly recovers PL intensity from these QW's. The diffusion activation energy of plasma-induced point defects, which act as nonradiative recombination centers, is estimated to be about 150 meV, and the activation energy of thermal annealing of these defects is found to be about 540 meV. It is also shown, that PL from the near-substrate QW, which have low PL intensity in as-grown samples, increases after short-term plasma exposure, and decreases after subsequent annealing. Iteraction of plasma exposure results in a repeated rise of the PL intensity from the near-substrate QW. It seems that  $\text{CF}_4$  plasma-induced defects passivate growth defects which act as nonradiative recombination centres. After the low-temperature annealing, the passivation complexes dissociate, and the PL intensity of the QW drops again.

email: zhur@thermo.isp.nsc.ru