

## ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Гукасян А. М., Ушаков В. В., Гиппиус А. А., Марков А. В.

В экспериментах с использованием техники микрофотолюминесценции исследовано явление «деградации» фотолюминесценции (ФЛ) GaAs. Установлено, что природа явления связана с фотоиндуцированным изменением рекомбинационных характеристик поверхности образцов. Показано, что условия транспорта неравновесных носителей в области поверхностного заряда определяют скорость процессов деградации. Помимо увеличения плотности поверхностных электронных состояний в результате фотохимических реакций в слое собственного окисла деградация ФЛ отчасти является результатом захвата в слое собственного окисла заряда, обеспечивающего благоприятные условия для увеличения темпа поверхностной рекомбинации.

В экспериментах с использованием техники микрофотолюминесценции на GaAs было обнаружено, что в течение нескольких минут под зондирующим лазерным лучом интенсивность люминесценции образцов уменьшалась в несколько раз (так называемая деградация ФЛ [<sup>1,2</sup>]). В проведенных впоследствии исследованиях [<sup>3-10</sup>] были установлены атермическая природа явления, его приповерхностный характер и зависимость от многих (в том числе не всегда хорошо контролируемых) параметров: интенсивности возбуждения, температуры, характеристик исходного материала, состояния поверхности образцов, свойств окружающей газовой атмосферы и др. Вероятно, именно вследствие многообразия действующих в реальных условиях факторов до сих пор не удалось сформулировать исчерпывающего представления о механизме явления. В цитированных работах «моделирование» проводилось либо в направлении формирования центров поверхностной рекомбинации [<sup>3-5, 8, 9</sup>], либо в рамках радиационно-стимулированных процессов дефектообразования в объеме (приповерхностном слое) полупроводника [<sup>7, 11</sup>]. В данной работе приводятся дополнительные данные об особенностях рассматриваемого явления и на этой основе конкретизируются происходящие при этом в кристаллах элементарные процессы.

Измерения проводились на монокристаллическом и эпитаксиальном GaAs *n*- и *p*-типа с концентрацией свободных носителей  $n = 10^{14} + 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а также на полуизолирующих монокристаллах с примесями Cr, In.

Люминесценция возбуждалась одномодовым He—Ne-лазером ( $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ ) мощностью  $\leq 10 \text{ мВт}$ . Применение оптической системы микроскопа позволяло фокусировать лазерное излучение в пятно диаметром  $\leq 5 \text{ мкм}$ , при этом плотность мощности на образцах достигала  $\sim 10 \text{ кВт/см}^2$ , а концентрация неравновесных носителей по оценкам не превосходила  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Измерения проводились при комнатной температуре и  $T = 100 \text{ К}$ . В последнем случае образцы находились на хладапроводе криостата. С помощью прецизионной механической системы образец (криостат) мог перемещаться относительно лазерного луча. Образцы находились в вакууме, на воздухе или в деионизованной воде (см. далее), при этом оптическая система (микроскоп) позволяла визуально контролировать положение светового пятна на их поверхности. Параболическое зеркало и конденсор направляли рекомбинационное излучение на входную щель монохроматора МДР-12. В качестве приемника использовался охлаждаемый ФЭУ-83. Регистрация проводилась по схеме синхронного детектирования.

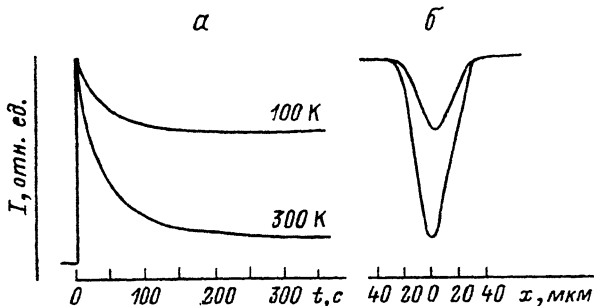


Рис. 1. Зависимости интенсивности ФЛ GaAs ( $n, p \sim 10^{14} \div 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 100$  и 300 К от времени воздействия лазерного луча (а), положения зондирующего луча при сканировании вдоль линии, проходящей через область деградации ( $x = 0$ ) (б).

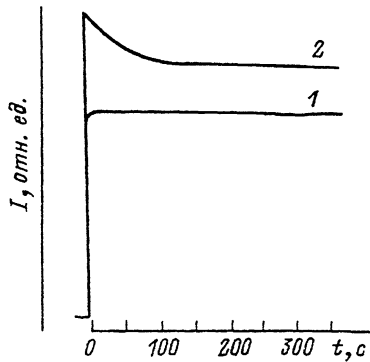


Рис. 2. Деградация ФЛ вырожденного n-GaAs ( $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при экспериментировании на воздухе (1) и в деионизованной воде (2).

В данной работе изучались «медленные» процессы деградации, протекающие спустя 1—2 с после включения лазерного луча [7]. В ходе экспериментов наблюдались уже известные характеристики исследуемого явления: необратимое уменьшение (в ряде случаев до 80% от исходной величины) интенсивности ФЛ в течение нескольких минут экспозиции, ослабление деградации при понижении температуры, ее отсутствие для сильно легированных материалов ( $n, p \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и др. Эффект деградации не наблюдался там, где уже имелась большая исходная концентрация центров безызлучательной рекомбинации — в ионно-имплантированных образцах, в ядрах дислокаций. Как и в ряде других работ, наибольшая скорость деградации наблюдалась на свежетавленнных поверхностях. Под диэлектрическими же пленками  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и на гетероструктурах GaAlAs/GaAs деградация отсутствовала.

Измерения линейных размеров областей деградации до настоящего времени не проводились. В данной работе эти эксперименты были поставлены так, что вначале луч лазера использовался для «приготовления» изучаемого объекта (области деградации), а затем — в качестве средства исследования. В последнем случае измерения проводились с малой экспозицией. На рис. 1 представлено изменение интенсивности ФЛ при сканировании лазерным лучом вдоль линии, проходящей через область деградации (точка  $x = 0$ ). В условиях эксперимента по достижении стационарного состояния в конце процесса деградации размер этой области составлял не менее 40 мкм, существенно превосходя диаметр лазерного пятна на образцах ( $\leq 5$  мкм). При этом не наблюдалось сколько-нибудь заметной зависимости размеров областей деградации от характеристик исходного материала и температуры образцов ( $T = 100\text{—}300$  К), что, видимо, определяется особенностями диффузии носителей заряда вдоль поверхности образцов.

Роль собственного окисла (СО) в рассматриваемом явлении в литературе оценивается неоднозначно — от утверждений о его определяющем влиянии на исследуемый процесс [3] до полного отрицания такового [10]. В настоящих экспериментах после удаления окисла с поверхности образцов (химическим травлением, не затрагивающим сам полупроводник) интенсивность ФЛ восстанавливалась до исходного уровня, и в дальнейшем процесс деградации мог быть вновь повторен. Это означает, что деградация ФЛ не является результатом усиления безызлучательной рекомбинации в самом полупроводнике (приповерхностном слое) вследствие стимулированных лазерным излучением примесно-дефектных реакций. «Корни» этого явления находятся в сфере процессов поверхностной рекомбинации. Ее эффективность определяется свойствами поверхностных электронных состояний (ПЭС) и эффективностью диффузии либо дрейфа к ним носителей (в поле поверхностного заряда). Имея в виду изучение влияния последнего из перечисленных факторов, часть экспериментов была проведена с образцами, погруженными в деионизованную воду. Выбор воды определялся тем,

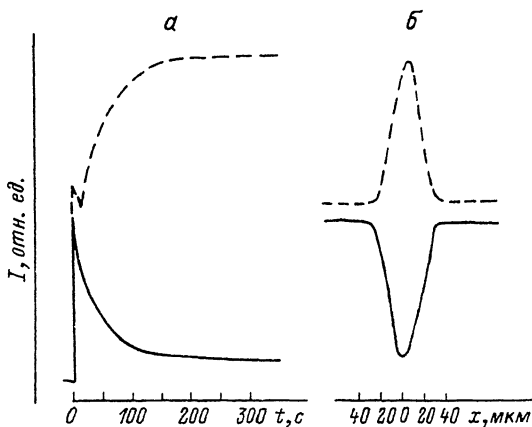


Рис. 3. Зависимости интенсивности ФЛ полуизолирующего GaAs при измерениях на воздухе (сплошная линия) и в деионизованной воде (штриховая) от времени воздействия лазерного луча (а), положения зондирующего луча при сканировании вдоль линии, проходящей через область деградации (б).

что ее молекулы обладают большим дипольным моментом и при адсорбции могут заметно изменить изгиб зон у поверхности образцов. Действительно, помещение образцов (*n*-тип) в воду привело, во-первых, к увеличению исходной интенсивности ФЛ и, во-вторых, к усилению деградации, в частности ее появлению на вырожденном материале ( $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), где ранее (на воздухе) она не наблюдалась (рис. 2). Более сложная зависимость наблюдалась для полуизолирующих кристаллов, где после небольшого спада имело место возрастание интенсивности люминесценции (рис. 3). Во всех рассмотренных случаях линейные размеры областей с модифицированными рекомбинационными свойствами поверхности оставались практически неизменными (рис. 3). Трактовка этих результатов должна, вообще говоря, учитывать то, что лазерная обработка GaAs в сверхчистой, насыщенной кислородом воде приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации [12, 13]. При этом, однако, конечный результат может заметно зависеть от выбора конкретной последовательности технологических операций [13, 14]. В настоящих экспериментах после испарения воды интенсивность ФЛ принимала значения, близкие к достигаемым при аналогичных операциях на воздухе, в частности, для полуизолирующих образцов на месте «горба» оставалась «яма» (рис. 3). Это означает, что в данном случае не происходили химические превращения в слое CO [12–14], а имела место лишь адсорбция молекул воды на поверхности образцов. Вода являлась, таким образом, лишь фактором, изменяющим условия транспорта носителей к поверхности, но не число рекомбинационных центров на последней (плотность поверхностных состояний).

На рис. 4 представлены результаты измерений в окрестности единичной дислокации, которые проводились на кристаллах с In, имевших малую плотность дислокаций (обработка в селективном травителе Абрахамса—Бьюоччи). Увеличение интенсивности ФЛ на расстоянии  $\sim 50 \text{ мкм}$  от ядра дислокации связано с уменьшением концентрации центров безызлучательной рекомбинации в результате ее геттеризирующего действия. В этой области ширина области поверхностного заряда (ОПЗ) превышает средние по кристаллу значения [15], что создает лучшие условия для транспорта неравновесных носителей к поверхности в условиях межзонной генерации. Именно для этих областей была характерна и усиленная деградация ФЛ (рис. 4).

Из приведенных экспериментов следует, что условия транспорта носителей к поверхности в поле поверхностного заряда непосредственно определяют скорость процессов, имеющих результатом деградацию ФЛ образцов. На этом обстоятельстве было сфокусировано внимание и авторов [8], где величина сигнала ФЛ

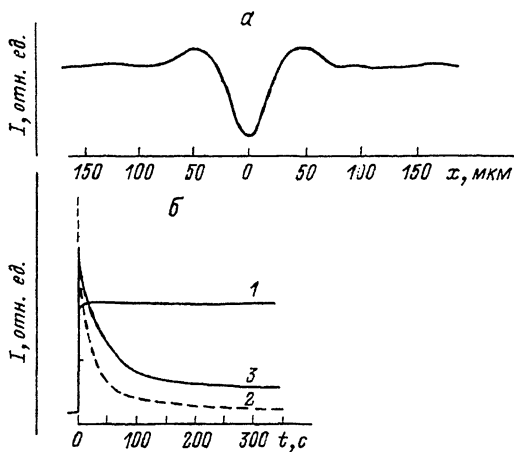


Рис. 4. Наблюдение деградации ФЛ в области единичной дислокации GaAs<math>\langle\text{In}></math>.

$a$  — распределение сигнала люминесценции при сканировании вдоль линии, проходящей через ядро дислокации ( $x = 0$ );  $b$  — деградация сигнала фотолюминесценции на ядре дислокации (1) и в точках, отстоящих от него на 50 (2) и 150 мкм (3).

определяется электронной статистикой в ОПЗ, а скорость деградации соотнесена с перезарядкой медленных поверхностных ловушек.

Вторым фактором, определяющим скорость поверхностной рекомбинации, является плотность (спектр) ПЭС. Уже упоминавшаяся необратимость деградации заставляет при интерпретации этого явления принимать во внимание возможные структурные изменения в слоях СО. В целом для собственных окислов соединений  $A^{III}B^V$  характерно большое разнообразие фаз и структурных модификаций, определяющееся условиями их получения (естественное окисление на воздухе, анодирование, отжиг) [16]. В естественных условиях на воздухе слои СО GaAs имеют толщину 20—30 Å и состоят в основном из  $Ga_2O_3$ , As и  $As_2O_3$ . По данным различных авторов (см. [16]), главенствующая роль в формировании основных электронных характеристик свойств границы раздела СО/GaAs (спектра ПЭС, изгиба энергетических зон и др.) принадлежит центрам As и  $As_2O_3$ . На основе этого можно предположить, что появление большого числа свободных носителей в приповерхностном слое полупроводника стимулирует образование в слое СО этих центров. В поддержку этого свидетельствуют результаты [9], где накопление As в приповерхностном слое косвенно подтверждается данными комбинационного рассеяния.

Альтернативой фотохимическим реакциям в СО (вблизи границы раздела СО/GaAs) может служить захват носителей на глубокие ловушки в СО. По своим свойствам эти электронные состояния могут быть чрезвычайно долгоживущими и устойчивыми к разного рода воздействиям, что и используется в фотоэлектронных структурах с памятью. С целью проверки этого обстоятельства после процесса деградации образцы подвергались воздействию ультрафиолета. Результатом такого воздействия явилось частичное восстановление интенсивности их ФЛ. Следовательно, помимо возможного увеличения ПЭС в результате структурных изменений в СО, явление деградации, по крайней мере отчасти, можно связать с захватом в слое СО некоторого заряда, обеспечивающего благоприятные условия для увеличения темпа поверхностной рекомбинации.

В настоящее время трудно судить, насколько уникальными для явления деградации свойствами обладает СО на GaAs. Отсутствие деградации в системах  $SiO_2/GaAs$ ,  $Si_3N_4/GaAs$ , очевидно, связано с отсутствием в этих диэлектриках центров с соответствующими свойствами. В то же время система  $Ca_{1-x}Sr_xF_2/GaAs$ , возможно, также деградирует [9].

Представления об изменении скорости поверхностной рекомбинации в результате изменения электронных характеристик СО под воздействием неравновесных

носителей имеют вполне общий характер. Поэтому, вероятно, только вследствие малой плотности возбуждения ранее (в «обычных» измерениях ФЛ) деградация не отмечалась. В микрофотолюминесцентных же установках большая интенсивность возбуждения под сфокусированным лазерным лучом привела к сокращению до нескольких минут времени, требуемого для накопления необходимых изменений в слое СО (ср. [5] и [6]), что и привело к легко наблюдаемым в экспериментах зависимостям.

Авторы благодарны С. А. Казаряну за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы и Г. Н. Галкину за критические замечания по тексту статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Wetling W., Windscheif L. // Appl. Phys. A. 1986. V. 40. P. 191—195.
- [2] Hovel H. J., Guidotti D. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1985. V. 32. N 11. P. 2331—2338.
- [3] Suzuki T., Ogawa M. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 7. P. 473—475.
- [4] Booyens H., Basson J. H., Leitch A. W. R. et al. // Surf. Sci. 1983. V. 130. P. 259—268.
- [5] Haegel H. M., Winnacker A. // Appl. Phys. A. 1987. V. 42. P. 233—237.
- [6] Guidotti G., Hasan E., Hovel H. J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 14. P. 912—914.
- [7] Raja M. Y. A., Brueck S. R. J., Ozinski M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 8. P. 625—627.
- [8] Pastnak J., Oswald J., Petricek O. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 118. P. 317—325.
- [9] Campbell I. H., Fauchet P. M. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 1. P. 10—12.
- [10] Nagai H., Noguchi Y. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 4. P. 312—314.
- [11] Guidotti D., Hovel H. J. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 15. P. 1411—1413.
- [12] Offsey S. D., Woodall J. M., Warren A. C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 7. P. 475—477.
- [13] Ives N. A., Stupian M. S., Leung M. S. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 5. P. 256—258.
- [14] Белый В. И., Сысоева Н. П., Колесова Б. А. // Поверхность. 1989. № 8. С. 86—91.
- [15] Frigeri C., Weyher J. L. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 103. P. 268—274.
- [16] Сазонов С. Г. // Новые материалы электронной техники. Н., 1990. С. 49—62.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
РАН  
Москва

Получена 10.10.1991  
Принята к печати 23.10.1991