

# Комбинированные фотоотражательные/фотолюминесцентные измерения для исследования электронных свойств поверхностей полупроводников

© Р.В. Кузьменко, А.В. Ганжа, Э.П. Домашевская, С. Хильдебрандт\*, Й. Шрайбер\*

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

\* Fachbereich Physik der Martin–Luther–Universität Halle–Wettersberg,  
D-06108 Halle/Saale, Deutschland

(Поступила в Редакцию 23 марта 2000 г.)

Для исследования электронных свойств поверхности полупроводника предлагается методика комбинированных фотоотражательных/фотолюминесцентных измерений. Эффективность методики демонстрируется на примере изучения роста и деградации сигнала люминесценции пассивированных селеном подложек GaAs под действием постоянного лазерного возбуждения.

Миниатюризация оптоэлектронных полупроводниковых структур выдвигает на передний план задачу контроля электронных свойств поверхности. В рамках этой задачи основные усилия направлены в настоящее время на снижение плотности поверхностных электронных состояний полупроводника [1]. Диагностика качества поверхности должна проводиться в рамках высокоточных неразрушающихся методик измерений, позволяющих определить природу и плотность поверхностных состояний.

Стандартная феноменологическая модель, используемая для описания электронных свойств свободной или пассивированной поверхностей полупроводника, исходит из функции распределения плотности поверхностных состояний  $N_{SS}(E)$  в запрещенной зоне. Эти состояния захватывают основные носители заряда из объема полупроводника, что приводит к возникновению приповерхностной области обеднения (области пространственного заряда) и поверхностного электрического поля с напряженностью  $F$ , затухающего в области пространственного заряда, и, как следствие, изгиба зон полупроводника  $e\varphi$  [2].

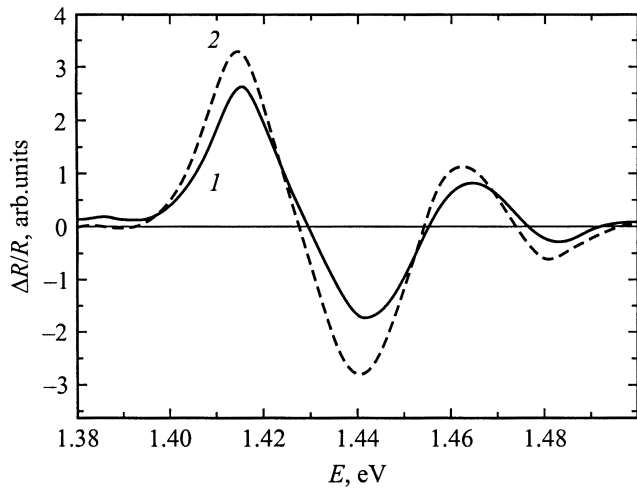
Под действием лазерного возбуждения с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника, происходит генерация неравновесных носителей заряда обоих знаков. Количество генерируемых носителей зависит от удаленности от поверхности  $z$  ( $z = 0$  соответствует поверхности полупроводника) и пропорционально выражению  $I_0 \exp(-\alpha z)$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения для возбуждающего света. Рекомбинация избыточных носителей может происходить как излучательным (люминесценция), так и безызлучательным путем. Безызлучательная рекомбинация в области поверхности полупроводника, протекающая через поверхностные состояния, описывается при помощи скорости поверхностной рекомбинации  $\nu_S$ . При отсутствии безызлучательной рекомбинации  $\nu_S = 0$ , а в случае, когда рекомбинация в области поверхности протекает безызлучательным путем, —  $\nu_S \rightarrow \infty$  [3].

Спектроскопия возбуждения фотолюминесценции (СВФЛ), представляющая собой измерение интегральной интенсивности фотолюминесцентного сигнала в спектральной области вблизи энергии фундаментального перехода, привлекает в последнее время повышенное внимание благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности к состоянию поверхности полупроводника [3–8]. Интенсивность интегрального сигнала люминесценции может быть использована для определения скорости поверхностной рекомбинации в соответствии с выражением [9]

$$I \sim \eta \frac{1}{1 - \alpha^2 L^2} \left( \Phi(\alpha) - \frac{\alpha L + \nu_S / \nu_D}{1 + \nu_S / \nu_D} \Phi\left(\frac{1}{L}\right) \right), \quad (1)$$

где  $\eta$  — внутренний квантовый выход,  $L$  — диффузионная длина неосновных носителей заряда,  $\nu_D$  — скорость диффузии неосновных носителей заряда,  $\Phi$  — функция, введенная в [9] и описывающая диффузионный вклад из объема полупроводника. В модели рекомбинации Шокли–Рида–Холла показывается, что скорость поверхностной рекомбинации прямо пропорциональна плотности рекомбинационно-активных состояний. Таким образом, путем измерения абсолютного значения величины сигнала интегральной фотолюминесценции может быть получена информация о плотности рекомбинационно-активных поверхностных состояний. В работах [4–6] измерение временной зависимости сигнала интегральной люминесценции было применено для изучения фотостимулированных реакций на поверхности GaAs.

Спектроскопия фотоотражения, представляющая собой модификацию спектроскопии электроотражения, является в настоящее время одним из наиболее точных методов определения поверхностного электрического поля или поверхностного потенциала полупроводникового образца [10]. Методика основывается на периодической электромодуляции сигнала отражения приповерхностной области полупроводника путем модуляции собственного поверхностного электрического поля при



**Рис. 1.** Экспериментальные  $E_0$ -спектры фотоотражения, измеренные на образцах GaAs, пассивированных Se. Различие периодов осцилляций Франца–Келдыша указывает на различные значения напряженности поверхностного электрического поля:  $F_1 = 3.19 \cdot 10^6$  V/m,  $F_2 = 2.91 \cdot 10^6$  V/m.

освещении поверхности лазерным светом с энергией фотонов, превосходящей величину запрещенной зоны. Из-за сильного воздействия эффектов уширения в области высокоэнергетических переходов наибольшее количество информации содержится в фотомодуляционных спектрах в области фундаментального перехода  $E_0$ .

В спектроскопии фотоотражения различают две формы спектральных структур [11]. В среднеполевом случае, когда электрооптическая энергия

$$\hbar\Omega = \left[ \frac{e^2 F^2 \hbar^2}{8\mu_{\parallel}} \right]^{1/3} \quad (2)$$

(где  $\mu_{\parallel}$  — приведенная эффективная электронно-дырочная масса в направлении электрического поля,  $e$  — элементарный заряд), превосходит феноменологическую энергию спектрального уширения перехода  $\Gamma$ , спектральная структура состоит из главного пика, лежащего в области энергии перехода, и высокоэнергетических осцилляций Франца–Келдыша (рис. 1). В низкополевом случае, когда выполняется условие  $\hbar\Omega < \Gamma$ , спектральная структура имеет форму резонансной линии с двумя экстремумами различного знака.

В теории фотоотражения показывается, что в случае измерения спектров фотоотражения в области энергетического перехода  $E_0$  для трехмерной критической точки осцилляций Франца–Келдыша могут быть описаны следующей аппроксимированной асимптотической формулой [12,13]:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \frac{1}{E - E_0} \frac{1}{E^2} \exp\left(-\frac{\sqrt{E - E_0} \Gamma}{\hbar\Omega^{3/2}}\right) \times \cos\left[\frac{2}{3} \left(\frac{E - E_0}{\hbar\Omega}\right)^{3/2} + \Theta_0\right]. \quad (3)$$

Таким образом, из периода осцилляций Франца–Келдыша может быть определена величина электрооптической энергии, и, следовательно, при знании величины  $\mu_{\parallel}$  — напряженность поверхностного электрического поля. В свою очередь из значений напряженности поверхностного электрического поля и равновесной концентрации носителей заряда  $n$  в соответствии с выражением

$$\varphi = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 F^2}{2en} = \frac{Q_{SS}^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 en} \quad (4)$$

могут быть определены поверхностный потенциал  $\varphi$  и плотность заряженных поверхностных состояний  $Q_{SS}$  [2].

Таким образом, измерение спектра фотоотражения и сигнала интегральной фотолюминесценции в одной и той же области поверхности образца позволило бы получить информацию и о величине поверхностного электрического поля, и о скорости поверхностной рекомбинации, т. е. оценить плотность как электрически активных, так и рекомбинационно-активных состояний поверхности. Это дает достаточно полную картину электронных свойств поверхности. Дальнейшее преимущество предлагаемой комбинации заключается в том, что проведение исследований возможно на одной и той же установке, подробно описанной в [14].

В данной работе предлагаемая нами методика проведения комбинированных фотоотражательных и фотолюминесцентных исследований демонстрируется на примере исследования стабильности пассивированной поверхности GaAs.

Исследованные образцы были изготовлены в Воронежской технологической академии и представляли собой подложки  $n$ -GaAs(100), отожженные в парах Se или Se + As при температуре 660–680 K в течение 5–45 минут. Давление паров Se варьировалось при отжиге в пределах 0.1–1 Па. Обработка подложки GaAs в халькогеносодержащей среде при данных температурах приводит к протеканию реакции гетеровалентного замещения и образованию на поверхности образцов псевдоморфного слоя  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . В работах [1,15,16] было установлено, что граница раздела  $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}$  обладает пониженной плотностью поверхностных состояний по сравнению с естественно окисленной поверхностью. Однако стабильность достигнутого эффекта не была исследована. Поскольку из литературы [3–8] известно, что постоянное лазерное возбуждение поверхности GaAs приводит к активизации процессов десорбции, реоксидации и генерации дефектов, то можно предположить, что СВФЛ может служить эффективным инструментом контроля стабильности пассивации поверхности.

Все измерения были проведены на воздухе при комнатной температуре на экспериментальной установке, описанной в [14], по следующей методике. Модулированный лазерный свет (HeNe-лазер,  $\lambda = 632.8$  nm) фокусируется на участок поверхности образца площадью  $0.1 \times 0.1$  mm и производится измерение  $E_0$ -спектра фотоотражения GaAs (для  $\lambda = 632.8$  nm псевдоморфный

слой Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> прозрачен). Поскольку высокие плотности лазерного возбуждения могут вызвать фотостимулированные реакции в области поверхности GaAs, то измерения спектров фотоотражения проводились при значениях плотности лазерного возбуждения, при которых за время измерения какого-либо заметного изменения значения сигнала интегральной люминесценции не наблюдалось. После измерения первого спектра фотоотражения плотность лазерного возбуждения повышается, модуляция лазерного света прекращается и измеряется зависимость интенсивности сигнала фотолюминесценции от времени  $I^{PL}(t)$ . Через некоторое время, определяемое в каждом конкретном случае видом наблюдаемой зависимости сигнала интегральной люминесценции от времени, измерение ФЛ прерывается, плотность лазерного возбуждения понижается и при низкой плотности лазерного возбуждения вновь проводится измерение спектра фотоотражения. После снятия спектра фотоотражения интенсивность лазерного возбуждения возвращается к предыдущему уровню, контролируется, что в кривой зависимости интенсивности интегральной фотолюминесценции (ИФЛ) не наблюдается разрыва, после чего продолжается измерение зависимости  $I^{PL}(t)$ .

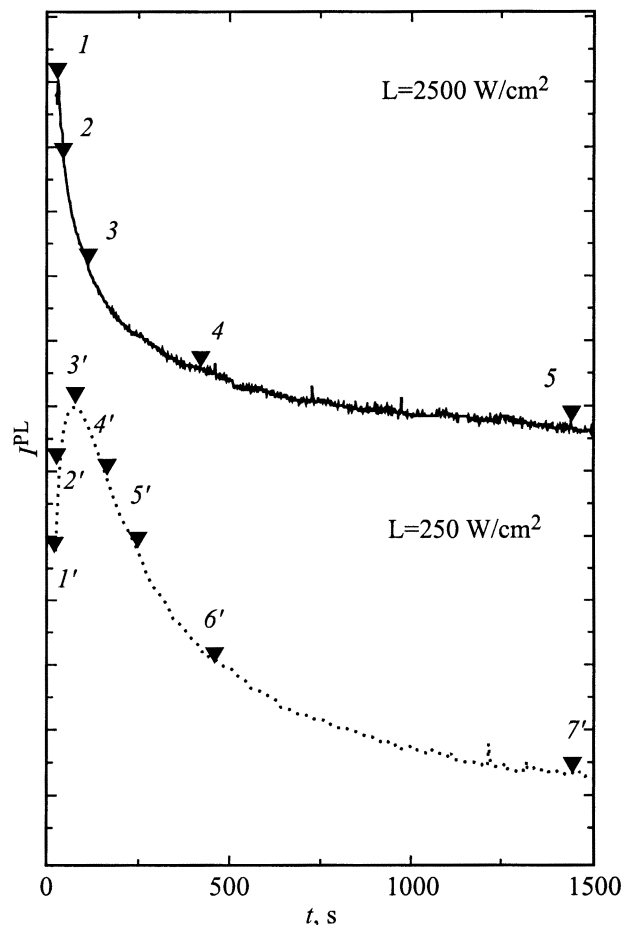
Эмпирическим путем было обнаружено, что для исследованных образцов плотность лазерного возбуждения  $L \sim 1 \text{ mW/cm}^2$  не вызывает заметного изменения величины сигнала ИФЛ в течение нескольких часов. Напротив, для  $L > 100 \text{ W/cm}^2$  наблюдается заметное изменение сигнала уже в течение нескольких секунд. Соответственно эти значения  $L$  и были выбраны для измерения фотоотражения и ИФЛ. Время измерения зависимости  $I^{PL}(t)$  составляло 1500 с. Измерение одного спектра фотоотражения продолжалось 600 с.

Типичный для исследованных образцов результат проведенных комбинированных фотоотражательных/фотолюминесцентных исследований представлен на рис. 2. Из верхней части рис. 2 видно, что при плотности возбуждения  $L \sim 2500 \text{ W/cm}^2$  для образцов наблюдается только спад (деградация) сигнала — первый тип зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени.

Понижение плотности возбуждения в 10 раз изменяет в начальной фазе характер зависимости. Из нижней части рис. 2 видно, что в начальной фазе наблюдается рост сигнала, сменяющийся после прохождения некоторого максимального значения спадом, соответствующим первому типу.

Дальнейшее понижение интенсивности лазерного возбуждения приводит к растяжению растущей части кривой во времени, так что в области значений плотности лазерного возбуждения  $L \sim 1 \text{ W/cm}^2$  за время измерения наблюдается только медленный рост сигнала ИФЛ.

Проведение математического моделирования наблюдаемых зависимостей  $I^{PL}(t)$  показало, что первый тип кривой хорошо описывается одной спадающей экспоненциальной функцией, а второй тип кривой — суперпозицией одной растущей и одной спадающей экспоненциаль-



**Рис. 2.** Результаты коррелированных фотоотражательных/фотолюминесцентных исследований при плотности лазерного возбуждения  $L = 2500 \text{ W/cm}^2$  (вверху) и  $L = 250 \text{ W/cm}^2$  (внизу). Значения напряженностей электрических полей  $F$ ,  $10^6 \text{ V/m}$ : 1 — 3.01, 2 — 2.90, 3–5 — 2.89. 1' — 3.12, 2' — 3.04, 3' — 2.99, 4' — 2.97, 5'–7' — 2.95.

ной функции в соответствии с формулой

$$I^{PL}(t) = I^{PL}(t = \infty) \left[ C + A \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) - B \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \right], \quad (5)$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — кинетические постоянные процессов, вызванных лазерным возбуждением.

Результаты проведенных расчетов показывают, что временная константа растущей экспоненциальной функции  $t_2$  значительно меньше временной константы спадающей экспоненциальной функции  $t_1$ . Рост плотности возбуждения приводит к уменьшению значений обеих констант; при этом различие в значениях временных констант становится все большим. Так, для плотности лазерного возбуждения  $L = 100 \text{ W/cm}^2$  усредненные по измерениям на 10 образцах значения временных констант составляют:  $t_1 = 420 \text{ s}$ ,  $t_2 = 280 \text{ s}$ ; для  $L = 500 \text{ W/cm}^2$  —  $t_1 = 150 \text{ s}$ ,  $t_2 = 10 \text{ s}$ ; для  $L = 2500 \text{ W/cm}^2$  —  $t_1 = 30 \text{ s}$ .

Исходя из данных чисел, можно предположить, что растущий участок имеется даже в случае наблюдения первого типа зависимости  $I^{PL}(t)$ , однако он не фиксируется из-за относительно большого времени разрешения прибора (0.4 s).

Количественный анализ спектров фотоотражения образцов перед началом фотостимулированных реакций дает следующие усредненные значения параметров:  $F \approx 3 \cdot 10^6$  V/m,  $e\varphi \approx 0.3$  eV,  $Q_{SS}/e \approx 2 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. Результаты фотоотражательных измерений при проведении СВФЛ-измерений представлены на рис. 2. Как видно из верхней части рисунка, в начальной части спадающей кривой наблюдается уменьшение напряженности поверхностного электрического поля, однако через непродолжительный промежуток времени наблюдается эффект насыщения. Из нижней части рисунка становится ясным, что спад напряженности электрического поля связан с растущей компонентой. Таким образом, фотоотражательные измерения однозначно подтверждают наличие растущей компоненты с небольшой временной константой также для первого типа зависимости ИФЛ от времени.

Наблюдаемые зависимости ИФЛ могут быть объяснены в рамках модели, предполагающей одновременное протекание фотоиндуцированных химических реакций в области поверхности полупроводника и процессов генерации "нерадиационных" дефектов в приповерхностной области подложек GaAs. О генерации "нерадиационных" дефектов в приповерхностной области GaAs под действием лазерного возмущения сообщалось в работах [3,8].

Предполагаем, что поверхность исследованных образцов неоднородна и обладает как областями стабильной пассивации, в которых реакция гетеровалентного замещения была завершена, так и областями с неполной пассивацией. Пассивированной области может быть приспана минимальная, а области неполной пассивации — повышенная, индуцированная Se плотность состояний, которая накладывается на собственные состояния поверхности полупроводника. Наличие областей с различными плотностями поверхностных состояний подтверждают измерения спектров фотоотражения с высоким поверхностным разрешением ( $10 \times 10$  μm), проведенные в различных местах поверхности пассивированных подложек. При помощи этих исследований было установлено, что значения напряженности поверхностного электрического поля сильно зависят от места измерения. На необработанной подложке этот эффект не наблюдается.

Следствием вызванного лазерным освещением перехода неполной пассивации в стабильную является уменьшение скорости поверхностной рекомбинации, проводящее к росту интенсивности люминесценции; в противоположность этому генерация нерадиационных дефектов в приповерхностной области обуславливает деградацию сигнала. Доказательством генерации нерадиационных дефектов не на поверхности, а в приповерхностной области полупроводника является факт отсутствия изменения

напряженности поверхностного электрического поля в деградационной части зависимости, в то время как процесс перехода неполной пассивации в стабильную характеризуется изменением напряженности поверхностного электрического поля. Исходя из последнего факта, можно предположить, что состояния, возникающие при переходе неполной пассивации в стабильную, должны либо возникать в областях запрещенной зоны, лежащих ближе к границам зон, либо уничтожать состояния в середине запрещенной зоны.

На примере изучения стабильности пассивации селеном поверхности GaAs показано, что комбинированные фотоотражательные/фотолюминесцентные измерения представляют собой эффективный метод исследования электронных свойств поверхности полупроводника. Путем проведения измерений для исследованных образцов было установлено, что за деградацию сигнала фотолюминесценции ответствен процесс генерации нерадиационных дефектов в приповерхностной области полупроводника, в то время как рост сигнала фотолюминесценции объясняется фотостимулированными реакциями в области пассивированной поверхности.

## Список литературы

- [1] Б.И. Сысоев, В.Ф. Антюхин, В.Д. Стрыгин, В.Н. Моргунов. ЖТФ **56**, 913 (1986).
- [2] R.B. Darling. Phys. Rev. **B45**, 4071 (1991).
- [3] M.Y.A. Raja, S.R.J. Brueck, M. Osinski, J. McInerney. Appl. Phys. Lett. **52**, 625 (1988).
- [4] T. Suzuki, M. Ogawa. Appl. Phys. Lett. **34**, 473 (1977).
- [5] N.M. Haegel, A. Winnacker. Appl. Phys. **A42**, 233 (1987).
- [6] D. Guidotti, E. Hasan, H.-J. Hovel, M. Albert. Appl. Phys. Lett. **50**, 912 (1987).
- [7] J. Ogawa, K. Tamamura, K. Akimoto, Y. Mory. Appl. Phys. Lett. **51**, 1949 (1987).
- [8] D. Guidotti, E. Hasan, H.-J. Hovel, M. Albert. IL Nuovo Cimento **11**, 583 (1989).
- [9] W. Hergert, S. Hildebrandt, L. Pasemann. Phys. Stat. Sol. (a) **102**, 819 (1987).
- [10] N. Bottka, D.K. Gaskill, R.S. Sillmon, R. Henry, R. Glosser. J. Electronic Mater. **17**, 161 (1988).
- [11] D.E. Aspnes. Surf. Sci. **37**, 418 (1973).
- [12] D.E. Aspnes. Phys. Rev. **B10**, 4228 (1974).
- [13] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. **B7**, 4605 (1973).
- [14] J. Schreiber, S. Hildebrandt, W. Kircher, T. Richter. Mater. Sci. Eng. **B9**, 31 (1991).
- [15] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, В.Д. Стрыгин. ФТП **27**, 131 (1993).
- [16] Н.Н. Безрядин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Г.И. Котов, Р.В. Кузьменко, М.П. Сумец. ФТП **33**, 719 (1999).