

Влияние пассивации поверхности цилиндрических мезоструктур на основе GaAs на их оптические свойства

© И.А. Мельниченко^{1,2,¶}, Н.В. Крыжановская¹, К.А. Иванов¹, А.М. Надточий^{1,4}, И.С. Махов¹, М.Г. Козодаев³, Р.Р. Хахимов³, А.М. Маркеев³, А.А. Воробьев², А.М. Можаров², Ю.А. Гусева⁴, А.И. Лихачев⁴, Е.С. Колодезный⁵, А.Е. Жуков¹

¹ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“, 190008 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алферова РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Московская область, Долгопрудный, Россия

⁴ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

¶e-mail: imelnichenko@hse.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

В окончательной редакции 17.05.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Исследованы оптические свойства цилиндрических мезоструктур на основе GaAs до и после пассивации, выполненной с применением обработки структур в водородной плазме с последующим атомно-слоевым осаждением слоя Al₂O₃. В качестве светоизлучающей области мезоструктур использованы квантовая яма In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs и сверхрешетка GaAs/AlAs. Диаметр мез изменялся от 3 до 20 μm. В результате пассивации получено 8-кратное увеличение интенсивности фотолюминесценции мез диаметром 9 μm при комнатной температуре, а исследования фотолюминесценции таких мезоструктур с разрешением по времени продемонстрировали увеличение времени жизни носителей заряда с 0.13 до 0.9 ns.

Ключевые слова: InGaAs, квантовая яма, поверхностная пассивация, атомно-слоевое осаждение.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56303.4894-23

Введение

Исследованию пассивации поверхности структур на основе GaAs уделяется большое внимание [1]. Миниатюризация размеров светоизлучающих приборов вплоть до субмикронных [2,3] и создание мезоструктур с травлением сквозь светоизлучающую активную область [4] приводит к деградации оптических свойств структур из-за безызлучательной поверхностной рекомбинации [1]. Высокая плотность поверхностных состояний (10^{13} cm^{-2}) в GaAs и как результат высокая скорость поверхностной рекомбинации ($10^5 - 10^6 \text{ cm/s}$) обуславливают необходимость развития методов пассивации [5,6]. Отметим, что для мезоструктур, формируемых травлением, не подходит метод получения чистой полупроводниковой поверхности с помощью скальвания в вакууме. Проблема ухудшения оптических свойств при приближении активной области к боковой поверхности светоизлучающего прибора при его миниатюризации особенно остро стоит при использовании двумерных слоистых структур (квантовых ям и сверхрешеток), в которых не ограничен латеральный транспорт носителей заряда в плоскости активного слоя и роль безызлучательной рекомбинации носителей на поверхности существенно возрастает [7].

Считается, что высокая плотность поверхностных состояний в GaAs в значительной степени связана с присутствием естественных оксидов Ga и As на поверхности [8], а также с присутствием самого мышьяка [9]. Пассивация поверхности структуры может быть выполнена с помощью химической реакции сульфидов или тиолов [10,11] для удаления окислов и элементарного мышьяка с поверхности GaAs. Сера частично заполняет оборванные связи на поверхности полупроводника и предотвращает повторное окисление. Однако формирующиеся связи быстро деградируют под воздействием окружающей среды из-за более сильной связи Ga–O и As–O по сравнению, например с Ga–S или As–S и нуждаются в нанесении дополнительного слоя для защиты пассивации [12,13]. Другим вариантом является пассивация с помощью формирования на поверхности оксидов или широкозонных материалов, таких как GaP, GaN, Al₂O₃ [10,14,15]. Например, пассивация с помощью эпитаксии монослоев InP и GaN продемонстрировала, в частности, усиление сигнала фотолюминесценции (ФЛ) InGaAs/GaAs квантовой ямы на два порядка [14].

Эффективное удаление с поверхности GaAs оксида As₂O₃ и мышьяка возможно при обработке поверхности в водородной плазме [16,17]. Полученная по-

верхность требует последующей капсуляции сплошным закрывающим слоем. Так, при покрытии обработанной в водородной плазме поверхности слоями Si_3N_4 или AlO_x также регистрировался эффект пассивации поверхности. Метод атомно-слоевого осаждения (АСО) позволяет получать конформные покрытия поверхности, что является необходимым для структур с большим аспектным соотношением, таких как дисковые микролазеры, микропилары. Например, в работе [18] для InP нитевидных нанокристаллов покрытие с помощью АСО оксида алюминия толщиной 15 nm привело к увеличению интенсивности в 20 раз. Для GaN нитевидных нанокристаллов, также пассивированных с АСО SiN_x и Al_2O_3 , наблюдалось увеличение внутренней квантовой эффективности на 88% и 45% соответственно [19].

В настоящей работе исследовалось влияние обработки поверхности структур в водородной плазме с последующим нанесением с помощью метода АСО защитного слоя Al_2O_3 на ФЛ мез с $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ квантовой ямой и GaAs/AlAs сверхрешеткой при комнатной температуре. Также были выполнены исследования затухания интенсивности фотолюминесценции в мезах разного диаметра с временным разрешением при комнатной температуре, что позволило оценить влияние пассивации на время жизни носителей заряда.

Эксперимент

Эпитаксиальная структура была создана на подложке GaAs(100) с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии. Сначала осаждался буферный слой GaAs, далее формировался слой $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ толщиной 50 nm для ограничения утечки носителей заряда в область подложки. Затем был выращен слой GaAs толщиной 200 nm, в середине которого размещался слой квантовой ямы (КЯ) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, толщиной 10 nm, после чего было выращено 10 периодов сверхрешетки (СР), состоящей из слоев GaAs/AlAs с толщинами 10 nm/10 nm. Структура завершалась слоем GaAs толщиной 10 nm. Схематическое изображение последовательности слоев выращенной структуры представлено на рис. 1, а.

С помощью фотолитографии и плазмохимического травления были созданы микродисковые мезы различного диаметра: 20, 9, 4 и 3 μm . Причем меза диаметром 20 μm формировалась одиночной, а мезы меньшего диаметра формировались в виде массивов мез, заключенных в круге диаметром 20 μm , таким образом, чтобы при засветке сверху лазерным пятном диаметром $\sim 20 \mu\text{m}$ все мезы попадали в область этого пятна и площадь поверхности мез не сильно изменялась. В результате в область лазерной засветки при дальнейшем исследовании попадала 1 меза диаметром 20 μm , 2 мезы диаметром 9 μm , 7 мез диаметром 4 μm и 12 мез диаметром 3 μm .

Травление структуры проводилось сквозь слои КЯ и СР вплоть до подложки GaAs. На рис. 1, б представлено

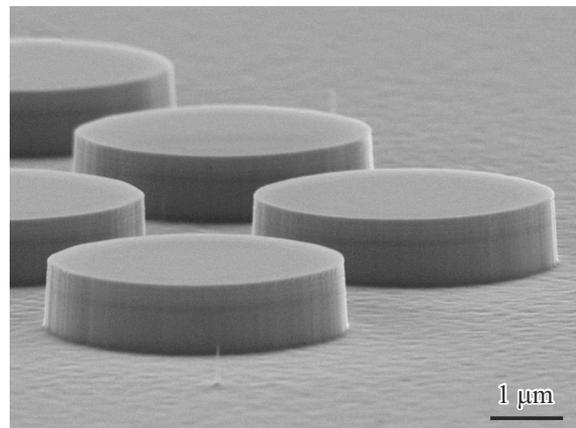
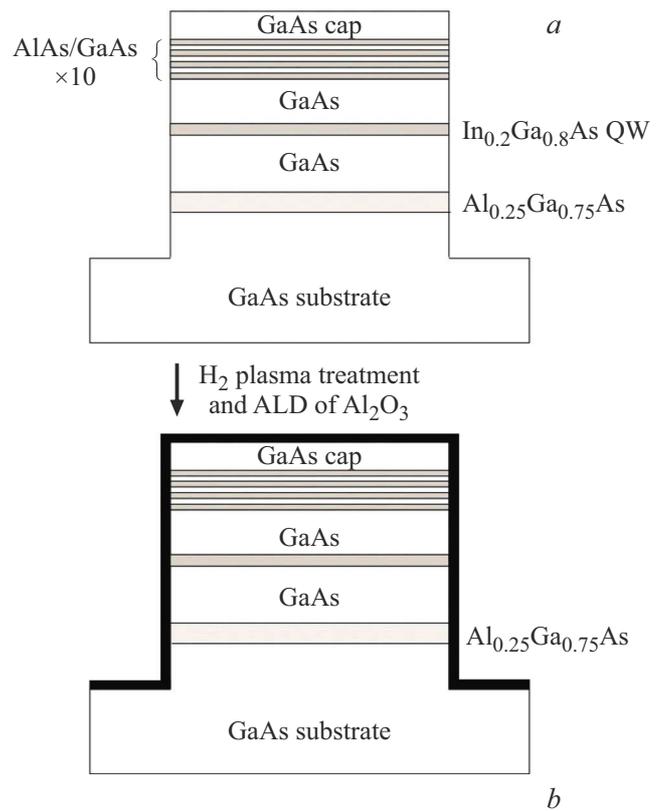


Рис. 1. (а) Схематическое изображение последовательности слоев выращенной структуры и процесс ее пассивации. (б) СЭМ-изображение группы меза-структур диаметром 3 μm .

изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Japan) для мез диаметром 3 μm .

Для пассивации поверхности мез сначала образцы были обработаны радикалами водорода в камере установки Picosun R200adv при давлении около 0.8 mbar (40 sccm $\text{Ar}+100 \text{ sccm H}_2$) в течение 10 min (мощность разряда была зафиксирована равной 2500 W). При указанных условиях поток ионов вблизи подложки с мезами можно считать пренебрежимо малым. После чего в этой же установке (без нарушений условий вакуума) выполня-

лось осаждение слоя Al_2O_3 толщиной 10 nm методом АСО. В качестве прекурсоров использовались ТМА (триметилалюминий) и вода. Оба процесса проводились при температуре 250°C.

Исследования интенсивности ФЛ мез при комнатной температуре до и после пассивации структуры были выполнены с помощью оптического конфокального микроскопа Ntegra Spectra C (NT-MDT). Для возбуждения неравновесных носителей заряда использовался YAG:LF-лазер накачки, работающий в непрерывном режиме (длина волны излучения 527 nm). Излучение возбуждающего лазера фокусировалось с помощью 5-кратного микрообъектива (Mitutoyo, M Plan APO NIR) в пятно диаметром до $\sim 20 \mu\text{m}$. Для сбора сигнала ФЛ мез использовался этот же объектив. Излучение с помощью зеркал направлялось на входные щели монохроматора (Sol Instruments MS5204i). Детектирование выполнялось с помощью охлаждаемой кремниевой камеры (Andor iVac). Исследования ФЛ с временным разрешением были выполнены методом ап-конверсии, позволяющим получать временное разрешение до сотни фемтосекунд. В качестве источника фемтосекундного излучения использовался титан-сапфировый лазер „Coherent Mira 900“ с длительностью импульса 130 fs, частотой повторения 76 MHz и с длиной волны 780 nm. Детектирование оптического сигнала ап-конверсии производилось в режиме синхронного детектирования с использованием монохроматора и фотоэлектронного умножителя.

Результаты и обсуждение

Спектры ФЛ всех структур с мезами содержат две полосы излучения, одна из которых со спектральным положением максимума интенсивности ФЛ $\sim 841.5 \text{ nm}$ соответствует переходам в GaAs/AlAs сверхрешетке, а вторая вблизи 980 nm соответствует переходам на основном состоянии в $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ КЯ. На рис. 2, *a* представлены спектры ФЛ, полученные для мез диаметром $9 \mu\text{m}$ до и после пассивации структуры, измеренные при плотности мощности накачки $630 \text{ W}/\text{cm}^2$. В результате пассивации поверхности мез происходит увеличение интенсивности ФЛ как линии сверхрешетки, так и КЯ примерно в 8 раз.

Мы выполнили исследование зависимости интегральной интенсивности ФЛ образцов с мезами различного диаметра от плотности мощности оптической накачки (рис. 3, *a*). Представленные зависимости интенсивности нормированы на суммарную площадь мез. С уменьшением диаметра мез наблюдается падение интенсивности ФЛ, которое может быть объяснено увеличением вклада безызлучательной рекомбинации на боковой поверхности структур. При увеличении мощности оптической накачки сначала наблюдается рост интенсивности ФЛ, а затем при мощности оптической накачки, превышающей

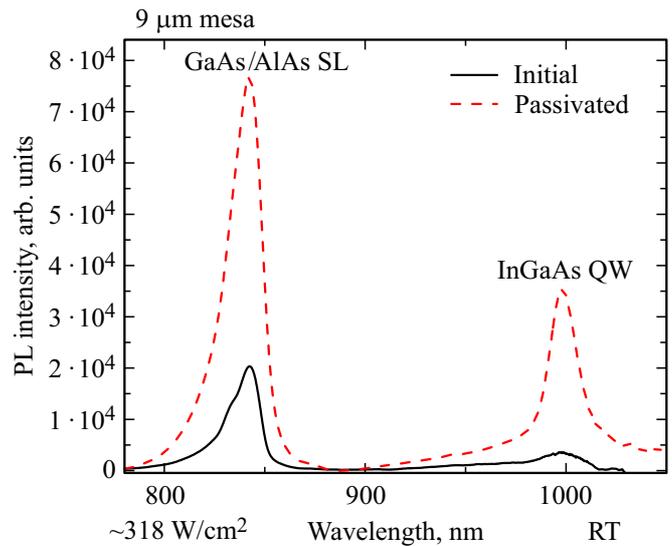


Рис. 2. Спектры ФЛ, полученные при комнатной температуре для исходной структуры и после пассивации для мез диаметром $9 \mu\text{m}$.

$\sim 400 \text{ W}/\text{cm}^2$, происходит насыщение роста, и зависимость выходит на плато, что может быть связано с локальным разогревом мез под действием падающей мощности, а также и с заполнением состояний в КЯ.

На рис. 3, *b* представлены зависимости интенсивности линии ФЛ GaAs/AlAs сверхрешетки от мощности оптической накачки до и после пассивации для мез диаметром $9 \mu\text{m}$. Наблюдается увеличение интенсивности ФЛ после пассивации во всем исследованном диапазоне мощности оптической накачки.

Интенсивность ФЛ структуры с КЯ обычно описывается соотношением

$$I_{\text{PL}} = \eta I_0^\alpha,$$

где I_{PL} — интегральная интенсивность ФЛ, I_0 — плотность мощности возбуждающего лазера. Показатель α зависит от доминирующего механизма рекомбинации; он близок к единице, если доминирует излучательная рекомбинация, и к 2 в случае, если преобладает безызлучательная рекомбинация на дефектах. Коэффициент η связан (с точностью до некоторого постоянного множителя, отражающего эффективность вывода излучения из материала, эффективность сбора излучения и с другими параметрами эксперимента) с отношением коэффициентов излучательной и безызлучательной рекомбинации в КЯ. Коэффициенты η и показатель степени α были получены путем простой подгонки экспериментальных данных. Значение показателя степени α одинаково для обоих случаев и составляет ~ 1.7 , что говорит о том, что по-прежнему преобладает рекомбинация на дефектах. Коэффициент η для исходной структуры имеет величину 2.6 и увеличивается до 16

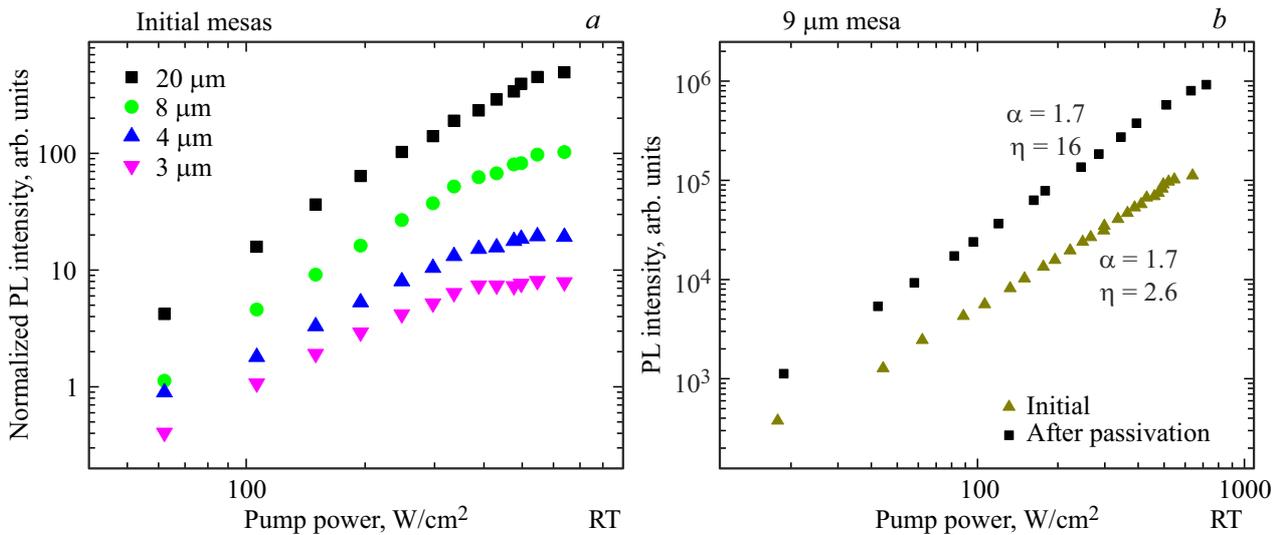


Рис. 3. (a) Зависимость интегральной интенсивности ФЛ образцов с мезами различного диаметра, нормированной на площадь мез от плотности мощности оптической накачки до пассивации. (b) Зависимость интегральной интенсивности ФЛ линии GaAs/AlAs сверхрешетки в зависимости от плотности мощности оптической накачки для мез диаметром 9 μm до и после пассивации.

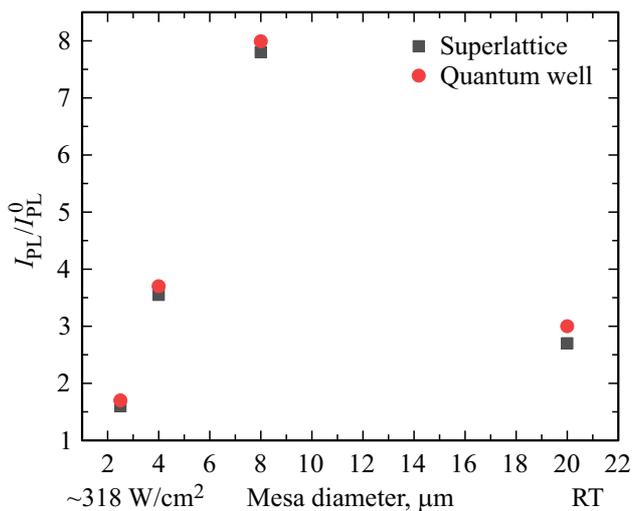


Рис. 4. Фактор увеличения интенсивности ФЛ в результате пассивации (I_{PL}/I_0) в зависимости от диаметра мез $In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs$ КЯ и GaAs/AlAs СП.

в результате пассивации, что свидетельствует об эффективности подавления безызлучательных процессов в структуре.

Фактор увеличения интенсивности ФЛ в результате пассивации (I_{PL}/I_0) различается для мез разного диаметра, причем зависимость имеет немонотонный характер (рис. 4). Максимальное увеличение интенсивности ФЛ в 8 раз наблюдалось для меза-структур диаметром 9 μm. Для мезаструктур диаметром 20 μm безызлучательная рекомбинация на поверхности вносит меньший вклад, и увеличение интенсивности ФЛ составило около 3 раз. Для мезаструктур диаметром 4 и 3 μm существенного улучшения оптических свойств при выбранных режимах

пассивации также не наблюдалось. Низкая эффективность в случае малых диаметров может быть объяснена сильным вкладом безызлучательных процессов на поверхности из-за сопоставимости размеров мезы и диффузионной длины носителей заряда.

Для исследования различий в динамике носителей заряда исходных и пассивированных структурах были проведены исследования ФЛ с временным разрешением. На рис. 5, a показаны зависимости спада интенсивности ФЛ $In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs$ КЯ от времени, полученные при комнатной температуре для мез диаметром 20 μm для длины волны 980 nm. Время жизни носителей заряда τ_{decay} в КЯ было получено с помощью моноэкспоненциальной функции $I_{PL}(t) = Ae^{-t/\tau_{decay}}$, хорошо описывающей экспериментальных данные. В исходных образцах интенсивность ФЛ спадает быстро, и время спада меняется незначительно при изменении диаметра мез (рис. 5, b). В результате пассивации наблюдается значительное увеличение времени жизни носителей заряда для мезаструктуры диаметром 20 μm по сравнению с исходной структурой: с ~ 0.14 до ~ 2.3 ns. Для мез других диаметров также наблюдается увеличение времени спада интенсивности ФЛ в результате пассивации, но лишь до 1 ns для мез диаметром 9 μm и до 0.3 ns для мез диаметром 3 μm.

Выводы

В настоящей работе исследовано влияние обработки в водородной плазме с последующим осаждением слоя Al_2O_3 на поверхность мезаструктур диаметром от 3 до 20 μm с излучающей областью на основе КЯ $InGaAs/GaAs$ и СП GaAs/AlAs на их оптические свойства. Было получено увеличение интенсивности ФЛ

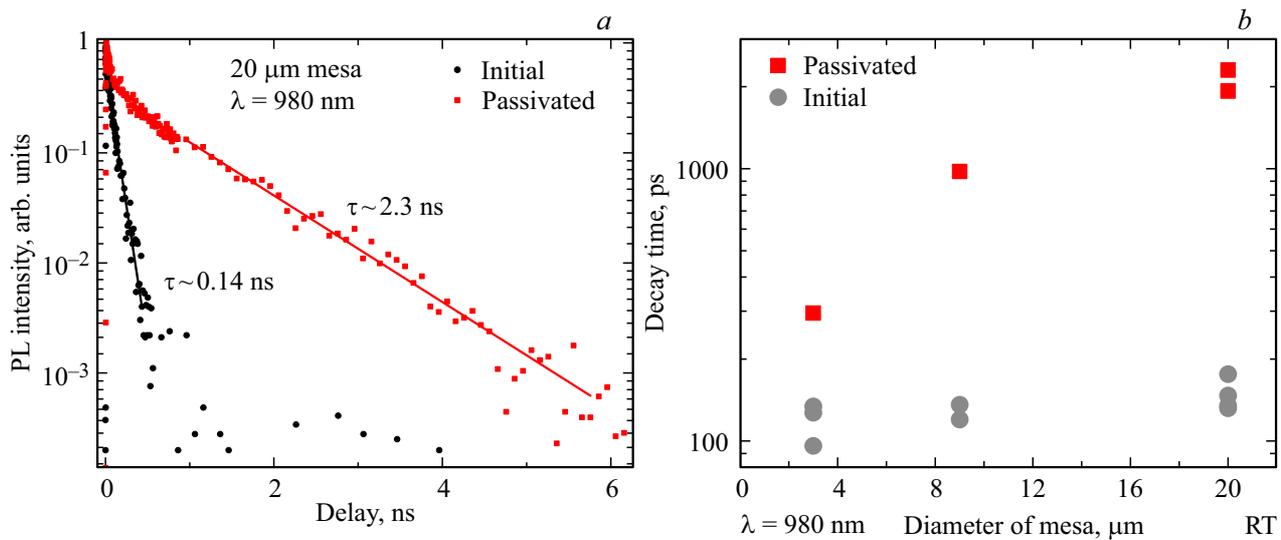


Рис. 5. (а) Зависимости спада интенсивности ФЛ от времени, полученные при комнатной температуре для мез диаметром $20\ \mu\text{m}$, длина волны $980\ \text{nm}$. (б) Время жизни носителей заряда в исходных и пассивированных образцах с мезами диаметром $3, 9$ и $20\ \mu\text{m}$.

в 8 раз для мез диаметром $9\ \mu\text{m}$. Эффект является долговременным, интенсивность ФЛ мез при повторных испытаниях в течение 6 месяцев сохранялась на одинаковом уровне. Результаты исследований ФЛ с разрешением по времени продемонстрировали увеличение времени жизни носителей заряда в меза-структуре $20\ \mu\text{m}$ с 0.14 до $2.3\ \text{ns}$ и до $1\ \text{ns}$ для $9\text{-}\mu\text{m}$ мез. Полученные результаты могут быть востребованы при создании микролазеров на основе GaAs с 2D-активной областью с характерным латеральным размером единицы–десятки микрон (микродисковые лазеры, вертикально-излучающие лазеры) и прочее.

Финансирование работы

Оптические исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-10002, <https://rscf.ru/project/22-72-10002/>. Исследования с помощью время-разрешенной микроскопии осуществлены в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ. Оптические исследования выполнены с использованием оборудования уникальной научной установки „Комплексный оптоэлектронный стенд“. Обработка образцов радикалами водорода и последующий рост плёнки оксида алюминия были выполнены при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации (Соглашение № 075-03-2023-106 от 13.01.2023). Исследования с помощью СЭМ выполняли на оборудовании, принадлежащем Федеральному объединенному исследовательскому центру „Материаловедение и характеристика в передовых технологиях“. Работа авторов из Университета ИТМО выполнена при поддержке федерального проекта „Передовые инженерные школы“ в части подготовки образцов к исследованию.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Laukkanen, M.P.J. Punkkinen, M. Kuzmin, K. Kokko, J. Lång, R.M. Wallace. *Appl. Phys. Rev.*, **8** (1), 011309 (2021). DOI: 10.1063/1.5126629
- [2] H. Deng, G.L. Lippi, J. Mørk, J. Wiersig, S. Reitzenstein. *Adv. Optical Mater.*, **9** (19), 2100415 (2021). DOI: 10.1002/adom.202100415
- [3] S.H. Pan, S.S. Deka, A.El Amili, Q. Gu, Y. Fainman. *Progress in Quantum Electronics*, **59**, 1–18 (2018). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2018.05.001
- [4] R.T. Ley, J.M. Smith, M.S. Wong, T. Margalith, S. Nakamura, S.P. DenBaars, M.J. Gordon. *Appl. Phys. Lett.*, **116** (25), 251104 (2020). DOI: 10.1063/5.0011651
- [5] A. Baca, C. Ashby. *Fabrication of GaAs Devices* (The Institution of Engineering and Technology, London, 2005). DOI: 10.1049/PBEP006E
- [6] M. Boroditsky, I. Gontijo, M. Jackson, R. Vrijen, E. Yablonovitch, T. Krauss, Chuan-Cheng Cheng, A. Scherer, R. Bhat, M. Krames. *J. of Appl. Phys.*, **87** (7), 3497–3504 (2000). DOI: 10.1063/1.372372
- [7] T.S. Shamirzaev, K.S. Zhuravlev, A.Yu. Kobitski, H.P. Wagner, D.R.T. Zahn. *Phys. B: Condensed Matt.*, **308**, 761–764 (2001). DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00831-6
- [8] L. Zhou, B. Bo, X. Yan, C. Wang, Y. Chi, X. Yang. *Crystals*, **8** (5), 226 (2018). DOI: 10.3390/cryst8050226
- [9] J. Robertson, Y. Guo, L. Lin. *J. Appl. Phys.*, **117** (11), 112806 (2015). DOI: 10.1063/1.4913832
- [10] S. Arab, C. Chi, T. Shi, Y. Wang, D.P. Dapkus, H.E. Jackson, L.M. Smith, S.B. Cronin. *ACS Nano*, **9** (2), 1336–1340 (2015). DOI: 10.1021/nn505227q
- [11] S.R. Lunt, G.N. Ryba, P.G. Santangelo, N.S. Lewis. *J. Appl. Physics*, **70** (12), 7449–7467 (1991). DOI: 10.1063/1.349741

- [12] C.I.H. Ashby, K.R. Zavadil, A.J. Howard, B.E. Hammons. Appl. Phys. Lett., **64** (18), 2388–2390 (1994). DOI: 10.1063/1.111623
- [13] M. Oshima, T. Scimeca, Y. Watanabe, H. Oigawa, Y. Nannichi. Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1S), 517 (1993). DOI: 10.1143/JJAP.32.518
- [14] A. Aierken, J. Riikonen, J. Sormunen, M. Sopanen, H. Lipsanen. Appl. Phys. Lett., **88** (22), 221112 (2006). DOI: 10.1063/1.2208557
- [15] J. Schmid, A. Merkle, B. Hoex, M.C.M. Van De Sanden, W.M.M. Kessels, R. Brendel. In: 2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. (IEEE, 2008), p. 1–5. DOI: 10.1109/PVSC.2008.4922636
- [16] A. Paccagnella, A. Callegari, E. Latta, M. Gasser. Appl. Phys. Lett., **55** (3), 259–261 (1989). DOI: 10.1063/1.101922
- [17] E. Yoon, R.A. Gottscho, V.M. Donnelly, H.S. Luftman. Appl. Phys. Lett., **60** (21), 2681–2683 (1992). DOI: 10.1063/1.106894
- [18] L.E. Black, A. Cavalli, M.A. Verheijen, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers, W.M.M. Kessels. Nano Letters, **17** (10), 6287–6294 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02972
- [19] Z.L. Wang, Z.B. Hao, J.D. Yu, C. Wu, L. Wang, J. Wang, C.Z. Sun, B. Xiong, Y.J. Han, H.T. Li, Y. Luo. J. Phys. Chem. C, **121** (11), 6380–6385 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00578