

Трансформация центров безызлучательной рекомбинации в структурах с GaAs/AlGaAs-квантовыми ямами, обработанными в CF₄-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 CF₄-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 CF₄-плазме вновь приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции этой квантовой ямы. Предполагается, что индуцированные CF₄-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 SiO₂ и Si₃N₄ с поверхности структур A^{III}B^V 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 (CF₄, 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 CF₄-плазме.

Условия эксперимента

Для эксперимента использовалась GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As-структура, выращенная на подложке полуизолирующего GaAs ориентации (100). Она состояла из буферного слоя GaAs толщиной 1 мкм, слоя Al_{0,3}Ga_{0,7}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_{0,3}Ga_{0,7}As толщиной 24 нм. Толщина КЯ возрастала по мере увеличения глубины их залегания. Внутри 0,5 мкм слоя Al_{0,3}Ga_{0,7}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 CF₄-плазме при давлении 0,07 Торр, плотности мощности 1 Вт/см² 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/см². Коэффициент поглощения для данной длины волны в GaAs и Al_{0,3}Ga_{0,7}As при 77 К равен 3 · 10⁴ и 1 · 10⁴ см^{–1} соответственно, поэтому в используемой структуре вблизи каждой квантовой ямы поглощалось примерно 3% возбуждающего излучения, что обеспечивало их однородное возбуждение.

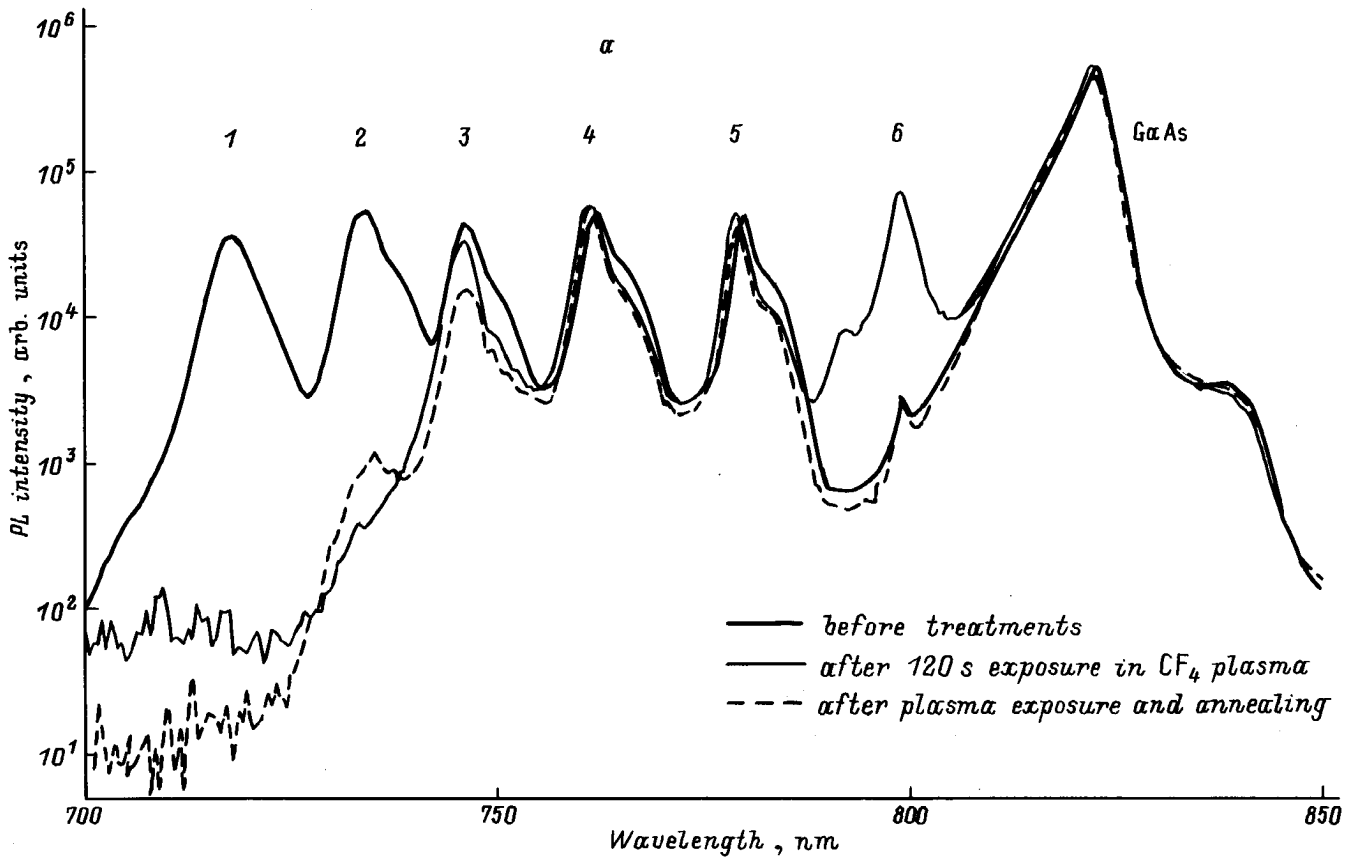


Рис. 1. а) Изменение спектра ФЛ структуры с GaAs/AlGaAs квантовыми ямами в результате обработки структуры в низкоэнергетичной CF₄-плазме и последующего отжига. Толстой линией показан спектр ФЛ исходного образца; тонкой линией — спектр ФЛ образца, экспонированного в плазме; штриховой линией — спектр ФЛ 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 CF₄-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 CF₄-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 CF₄-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 CF₄-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 CF₄-плазме и низкотемпературном отжиге.

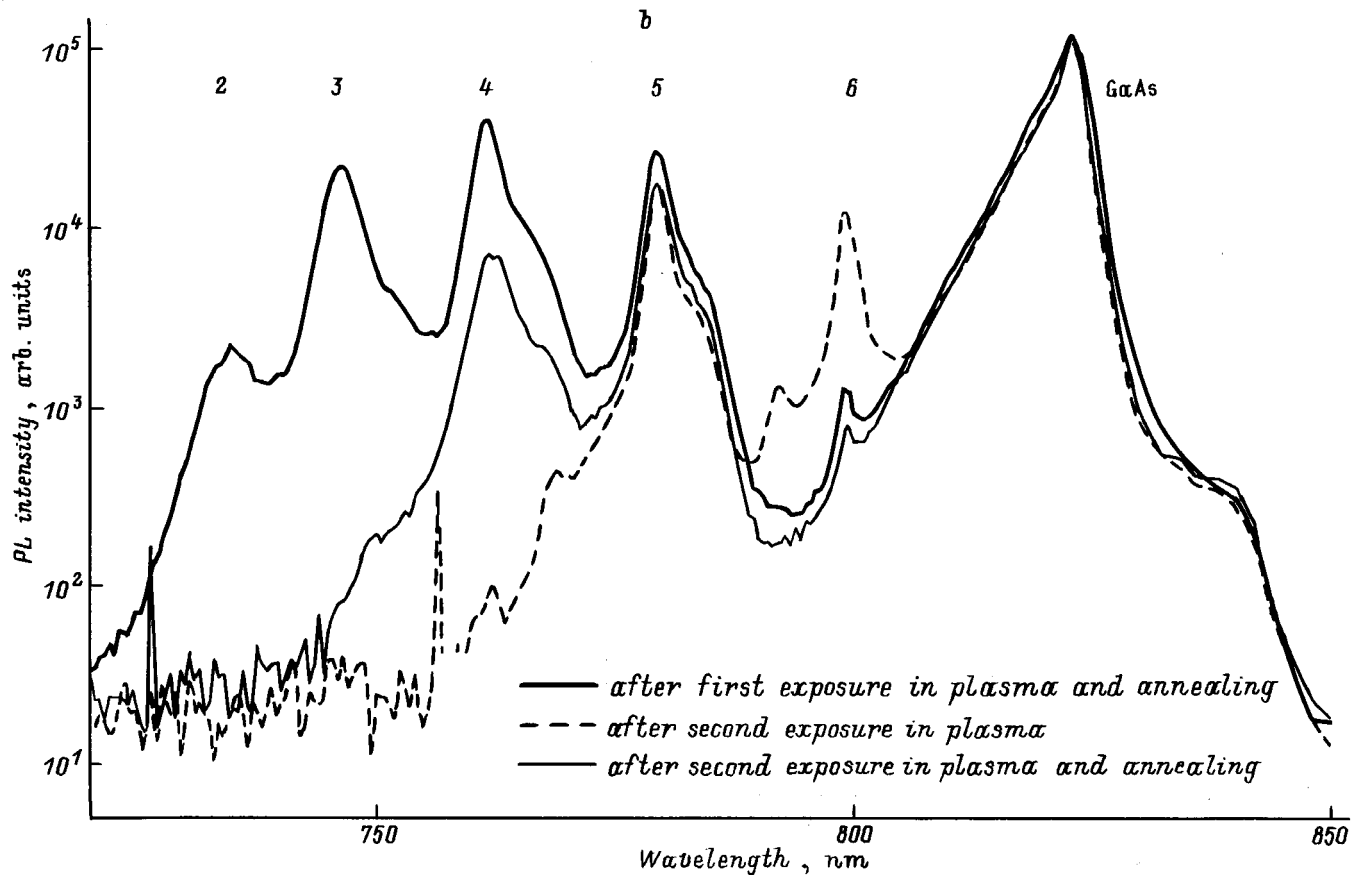


Рис. 1 (продолжение).

На рис. 2 показано изменение интенсивностей ФЛ КЯ, нормированных на интенсивности ФЛ КЯ в исходной структуре, при обработке в 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 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

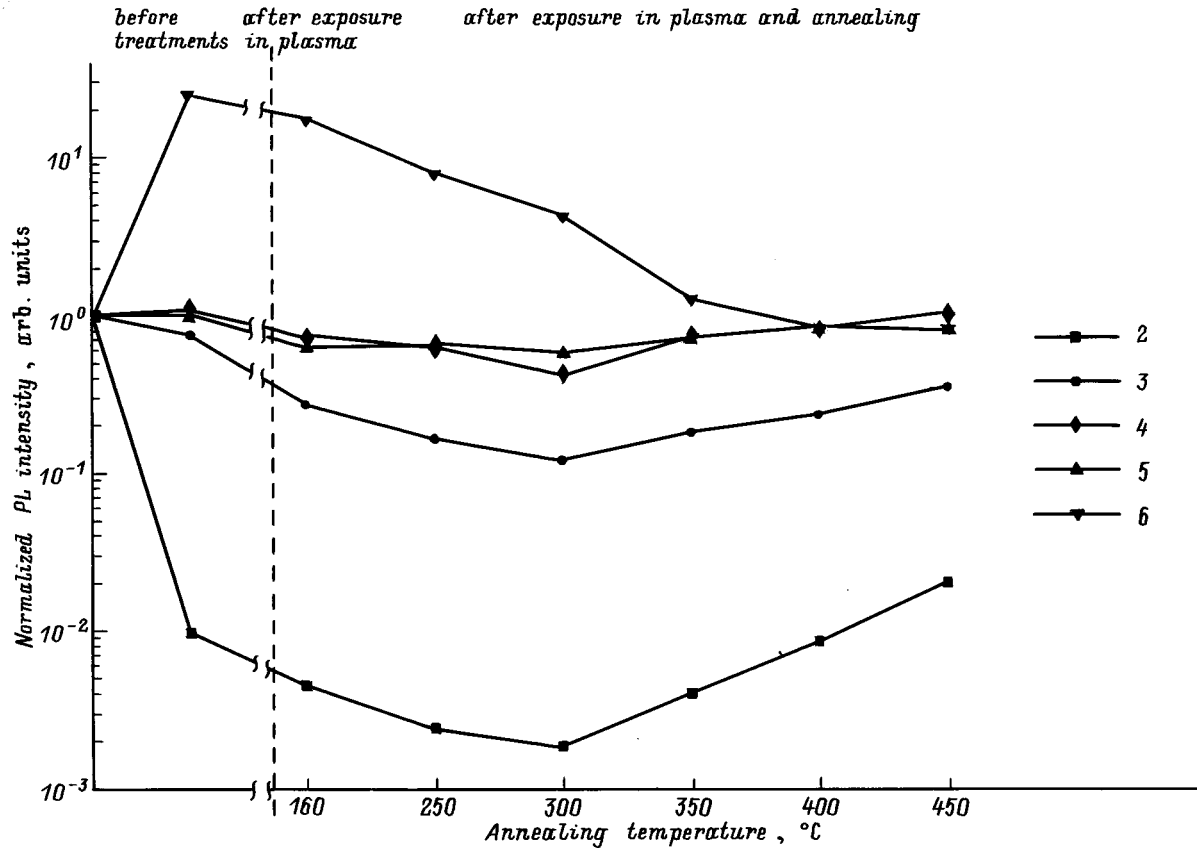


Рис. 2. Изменение нормированной интенсивности ФЛ различных КЯ (со 2-й по 6-ю) вследствие плазменной обработки и последующего отжига при различных температурах.

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 $D_0 = (8.4 \pm 6.6) \cdot 10^{11}$ см²/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].

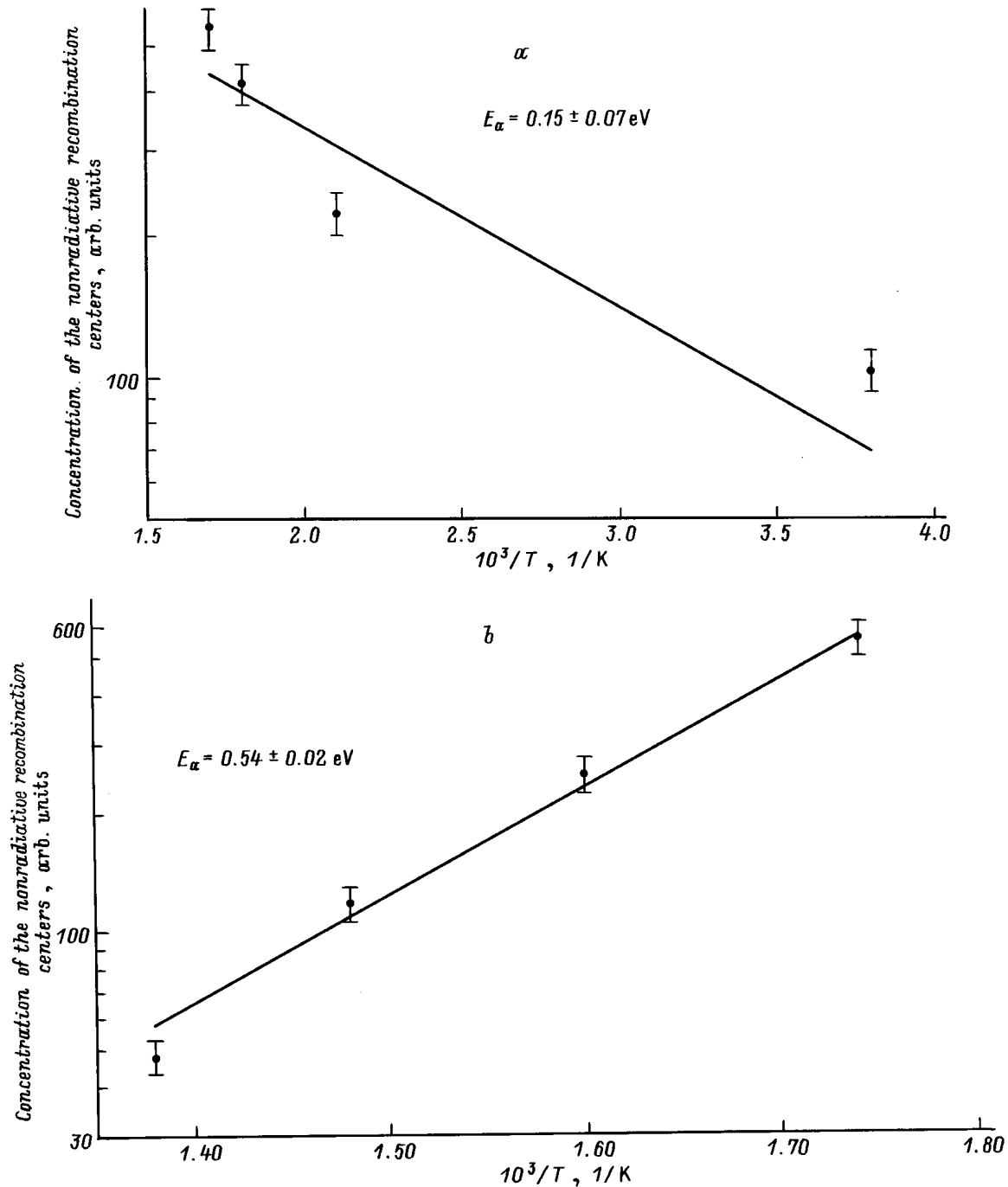


Рис. 3. Зависимость концентрации центров безызлучательной рекомбинации в районе 2-й от поверхности структуры КЯ от обратной температуры отжига в диапазоне температур 300–450°C (а) и 160–300°C (б). Отдельные точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчетная кривая.

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 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. Марашков. *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 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 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 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