

E_0 -спектры фотоотражения полупроводниковых структур с высокой плотностью состояний в области границы раздела

© Р.В. Кузьменко[¶], Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет (кафедра физики твердого тела, физический факультет),
394693 Воронеж, Россия

(Получена 15 октября 2001 г. Принята к печати 18 декабря 2001 г.)

При помощи анализа экспериментальных спектров фотоотражения образцов $\text{Ga}_2\text{Se}_3/n\text{-GaAs}$, изготовленных при длительном отжиге подложек GaAs (концентрация электронов $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в парах Se, установлен эффект отсутствия фотонапряжения в области границы раздела. Фотогенерация неравновесных носителей заряда в подложке приводит не к изменению положения уровня Ферми в области границы раздела, а только к модуляции глубины области пространственного заряда в GaAs. Данные количественного анализа экспериментальных спектров также показывают, что образование толстого ($\sim 1 \text{ мкм}$) слоя Ga_2Se_3 не приводит к ожидаемому эффекту изменения положения уровня Ферми по сравнению с естественно окисленной поверхностью.

В последние несколько лет спектроскопия фотоотражения (ФО) вновь стала широко применяться для исследования напряженности электростатического поля в области поверхности или границы раздела (F), величины изгиба зон или высоты поверхностного барьера и эффекта фотонапряжения в полупроводниковых подложках или эпитаксиальных структурах с размерами слоев, позволяющими анализировать спектры ФО в рамках трехмерных моделей (см., например, [1–6]). При измерениях в области фундаментальных переходов (валентная зона)–(зона проводимости) в среднеполевом режиме [7,8] спектр ФО обнаруживает в энергетической области выше энергии края фундаментальных переходов плавно затухающие осцилляции Франца–Келдыша, период которых определяется величиной напряженности электрического поля поверхности или границы раздела при отсутствии внешнего модулирующего возмущения (фотогенерация при ФО). Основной модуляционный механизм, лежащий в основе спектроскопии ФО, заключается в модуляции напряженности поверхностного электрического поля полупроводника при периодическом освещении поверхности светом с энергией фотонов, превосходящей ширину запрещенной зоны. Модуляция электрического поля приводит вследствие эффекта Франца–Келдыша к изменению отражательной способности полупроводника и тем самым к образованию электромультипликативных компонент спектров фотоотражения. В случае обеднения в области пространственного заряда (d_F) возникающие в ней при фотогенерации неравновесные носители заряда разделяются полем, причем основные носители выталкиваются в объем полупроводника, а неосновные носители движутся к поверхности. Захват неосновных носителей на поверхностные состояния приводит к уменьшению поверхностного потенциала. Однако при уменьшении поверхностного потенциала начинает расти ток восстановления, представляющий собой поток основных носителей через потенциальный барьер. Баланс между

током фотогенерируемых неравновесных неосновных носителей заряда и током восстановления и определяет достигаемое при освещении поверхности полупроводника фотонапряжение. Проведенные исследования [9] показывают, что при комнатной температуре эффект полного подавления поверхностного электрического поля, как правило, не достигается. Таким образом, при проведении исследований фотоотражения необходимо в общем случае исходить из частичной модуляции поверхностного электрического поля (ξ). Если поведение электрического поля F в приповерхностной области может быть описано в рамках модели Шоттки, предполагающей линейную зависимость поля от глубины z , то частичная модуляция поверхностного поля приводит к параллельному сдвигу с сохранением градиента dF/dz (см. рис. 1).

В нашей работе при помощи спектроскопии ФО исследуется эффект воздействия длительного отжига подложек $n\text{-GaAs}$ в парах Se на положение уровня Ферми в области формирующейся границы раздела $\text{Ga}_2\text{Se}_3/n\text{-GaAs}$. При использовании GaAs в опто- и микроэлектронных приборах значительную проблему представляет пиннинг уровня Ферми в области поверхности или гомоэпитаксиальной/гетероэпитаксиальной границы раздела вблизи середины запрещенной зоны. Многочисленные исследования показали, что за эффект пиннинга ответственны собственные состояния GaAs, так что очень часто различные типы покрытий или поверхностной обработки не оказывают влияния на положение уровня Ферми в области границы раздела [10–15]. Однако в работах [16–19] было установлено, что образование тонкого пассивирующего слоя Ga_2Se_3 , толщиной 10 нм, при отжиге подложки GaAs в парах Se приводит к пониженной плотности состояний на границе раздела $\text{Ga}_2\text{Se}_3/n\text{-GaAs}$ по сравнению с естественно окисленной поверхностью. Поскольку в [19] был обнаружен эффект воздействия толщины пассивирующего покрытия на величину наблюдаемого изменения напряженности электрического поля в области границы раздела, в данной работе были проведены измерения спектров

[¶] E-mail: roman@ftt.vsu.ru

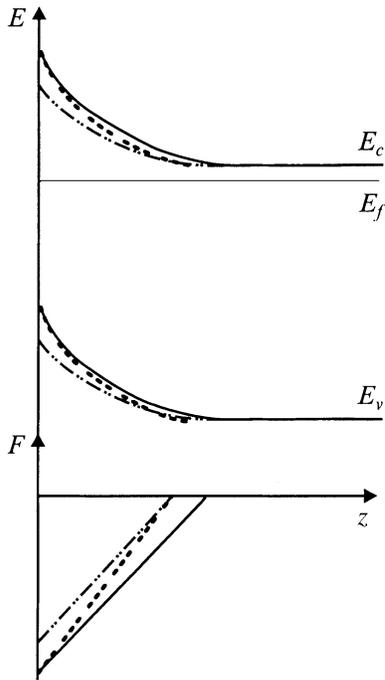


Рис. 1. Модель области пространственного заряда полупроводника n -типа проводимости в случае поверхностного пиннинга уровня Ферми E_f в середине запрещенной зоны (случай обеднения). Вверху: энергетическая диаграмма $E(z)$ изгиба зон (E_c — зона проводимости, E_v — валентная зона). Внизу: распределение электрического поля $F(z)$ в области пространственного заряда. Сплошная линия — область пространственного заряда в случае отсутствия фотогенерации, штрихпунктирная линия — в случае эффекта фотонапряжения, пунктирная линия — в случае неизменного положения уровня Ферми при фотогенерации.

образцов с толстыми слоями. Измерения проводились при комнатной температуре на установке, устройство и способ действия которой описаны в [20]. Для проведения фазового анализа спектров [21] использовался двухканальный фазочувствительный усилитель SR850. Значение плотности модулирующего лазерного возбуждения составляло $L \approx 1 \text{ Вт/см}^2$. Модуляция осуществлялась красным He-Ne-лазером (длина волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$, $1/\alpha = 250 \text{ нм}$ для GaAs, α — коэффициент поглощения) с частотой 500 Гц.

Пять исследованных образцов были изготовлены в Берлинском техническом университете путем отжига подложек GaAs (100) с концентрацией носителей заряда $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в парах Se при температуре подложки 850 К, давлении паров Se $\sim 100 \text{ Па}$ в течение 2 ч. Толщина образовавшегося слоя Ga_2Se_3 , по данным изготовителя, в зависимости от образца составляла от 700 до 1100 нм. Расхождения в толщине определялись некоторой вариацией параметров технологического процесса.

Типичный E_0 -спектр ФО $\Delta R/R$, измеренный на естественно окисленной подложке до отжига, и его спектр,

полученный модельным расчетом, представлены на рис. 2. Форма экспериментальной спектральной линии представляет собой переходный вариант между средне-полевым и низкополевым случаями [7,8]. Однако отчетливо наблюдаемая осцилляция Франца-Келдыша позволяет произвести оценку напряженности электрического поля с ошибкой не более 5%. Расчетная линия была получена в рамках обобщенной многослойной модели [22] с учетом частичной модуляции электрического поля под воздействием освещения. Определенная величина параметра частичной модуляции составляет $\xi = 0.5$ (уменьшение напряженности электрического поля под действием освещения в 2 раза) — значение, типичное для образцов GaAs при комнатной температуре [22]. Полученное из количественного анализа спектра значение энергии фундаментального перехода E_0 указывает на относительно высокий уровень легирования образца.

Типичный E_0 -спектр ФО $\Delta R/R$, измеренный после отжига подложки, имеет следующие отличия по сравнению со спектром естественно окисленной подложки (см. рис. 3). Во-первых, в высокоэнергетической области спектра появляются четко выраженные осцилляции Франца-Келдыша, что указывает на уменьшение степени дефектности прилегающей к границе раздела области и позволяет более точно определить напряженность электрического поля (с точностью до 1%). Во-вторых, осцилляции Франца-Келдыша, лежащие ближе к энергии фундаментального перехода, имеют различный период, в то время как период высокоэнергетических осцилляций практически одинаков. В-третьих, для первой отрицательной осцилляции Франца-Келдыша наблюдается изменение ее плавного хода в области высокоэнергетического плеча. Согласно известным литературным данным, ранее такие спектры не наблюдались. Все попытки воспроизвести форму экспериментальной линии

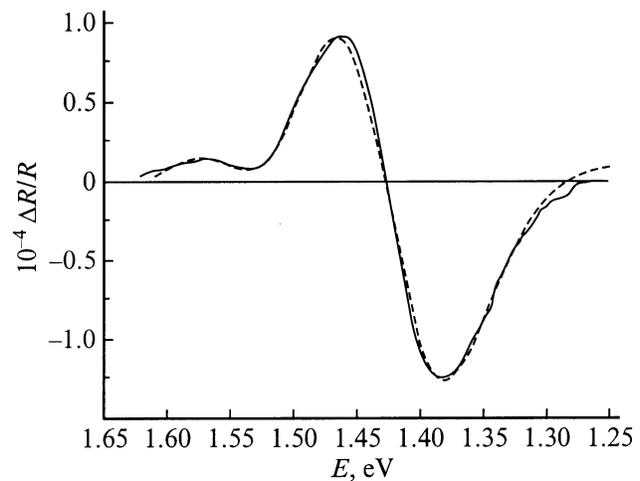


Рис. 2. E_0 -спектр ФО подложки (штриховая линия) и спектр, рассчитанный в рамках многослойной модели с учетом частичной модуляции поверхностного электрического поля (сплошная линия). Параметры моделирования: $E_0 = 1.391 \text{ эВ}$, $F = 1.04 \cdot 10^7 \text{ В/м}$, $\Gamma = 53 \text{ мэВ}$, $d_f = 100 \text{ нм}$, $\xi = 0.5$.

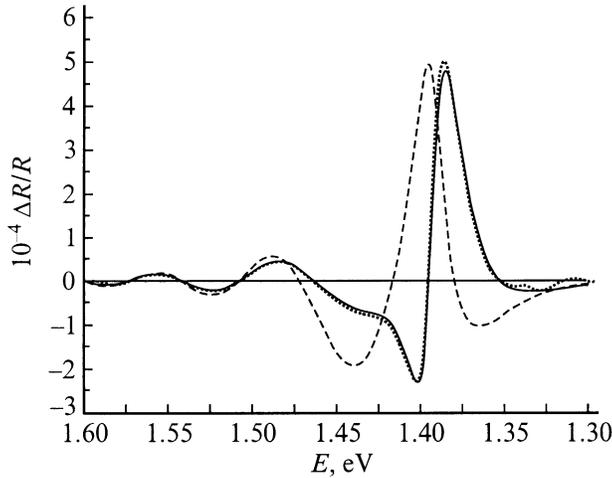


Рис. 3. E_0 -спектр ФО подложки после отжига в парах Se (пунктирная линия) и спектры, рассчитанные в рамках многослойной модели в предположении частичной модуляции поверхностного электрического поля $\xi = 0.5$ (штриховая линия) и в предположении модуляции глубины зоны пространственного заряда без изменения положения уровня Ферми (сплошная линия). Параметры моделирования: $E_0 = 1.393$ эВ, $F = 9.5 \cdot 10^6$ В/м, $\Gamma = 5$ мэВ, $d_F = 90$ нм (без фотогенерации) и 85 нм (при фотогенерации).

в рамках обобщенной многослойной модели с учетом частичной модуляции электрического поля в области границы раздела оказались безрезультатными. Одна из типичных подгонок в рамках многослойной модели представлена на рис. 3.

Хотя для E_0 -спектров ФО эффекты отклонения от модельной линии, вызванные многокомпонентностью спектров, наблюдаются относительно часто, все эффекты наложения, как правило, ограничиваются только областью главного пика [23–26]. Кроме этого, проведенный нами фазовый анализ спектра показал, что спектр содержит только одну электромодуляционную компоненту, возникающую в области фундаментального перехода. Эффект возможного биаксиального напряжения приповерхностного слоя подложки из-за расхождения в значениях постоянных решеток (0.543 нм в Ga_2Se_3 и 0.5653 нм в GaAs) или из-за различия в коэффициентах теплового расширения материалов, приводящий к снятию вырождения для подзон валентной зоны, также не может быть ответствен за наблюдаемые изменения спектральной структуры. Хотя экспериментальное подтверждение этого путем использования поляризованного монохроматического света невозможно из-за ориентации подложки GaAs (100), в пользу отсутствия биаксиального напряжения говорят следующие факты. Во-первых, если использовать положение главного пика спектра в качестве энергии перехода для подзоны $|3/2; \pm 1/2\rangle$, то мы получим нереально большое для исследованной гетеросистемы значение биаксиального напряжения ~ 3.75 кбар. Во-вторых, для полупроводников с кубической симметрией воздействие биаксиального

напряжения в плоскости (100) в зависимости от того, является ли это напряжение напряжением сжатия или растяжения, приводит к одновременному сдвигу энергий переходов для обеих подзон либо в сторону высоких, либо в сторону низких энергий. Между тем спектральная особенность в области высокоэнергетического плеча осцилляции, которая в этом случае должна ассоциироваться с главным пиком электромодуляционной компоненты второй подзоны, лежит при энергии ~ 1.43 эВ, в то время как главный пик спектра находится при энергии ~ 1.38 эВ. Таким образом, необходимо предположить, что наблюдаемая структура возникает только за счет электромодуляции в области вырожденного электронно-оптического перехода.

Проведенная в рамках многослойной модели количественная оценка напряженности электрического поля по периоду высокоэнергетических осцилляций Франца–Келдыша показала, что напряженность электрического поля в пределах ошибки анализа осталась после отжига неизменной (ср. параметры моделирования спектров до и после отжига). Таким образом, необходимо предположить, что для исследованных образцов отжиг либо не изменяет распределение электронных состояний в запрещенной зоне, либо образующаяся граница раздела обладает столь высокой плотностью состояний, что пассивирующий эффект становится для нее пренебрежимо малым. Исходя из второго предположения мы при моделировании спектров решили использовать модель [27], описывающую эффект фотогенерации в приповерхностной области высокодефектных материалов (см. рис. 1). В рамках этой модели предполагается, что в области нарушенного приповерхностного слоя толщиной несколько нанометров плотность состояний настолько высока, что фотогенерированные носители рекомбинируют, не вызывая изменения величины поверхностного потенциала. Таким образом, генерация неравновесных носителей приводит в этом случае только к изменению глубины области пространственного заряда. Проведенные в [27] расчеты показывают, что даже при значительных изменениях глубины области пространственного заряда изменение напряженности поверхностного электрического поля настолько мало, что можно практически исходить из ее постоянного значения. Хотя приведенный в работе [27] экспериментальный спектр ФО не был полностью воспроизведен в рамках этой модели, тем не менее наблюдалось хорошее качественное соответствие между модельным и экспериментальным спектрами. Возможные расхождения между теорией и экспериментом были приписаны в работе высокой степени аморфизации приповерхностной области исследованного образца.

Исходя из [27] мы предприняли попытку промоделировать наблюдаемый после отжига спектр ФО с немодулируемым значением напряженности электрического поля. Поскольку исследованные нами образцы не были высокодефектными материалами, в случае правильности модели можно было ожидать лучшее согласие теоретических и экспериментальных результатов. Для

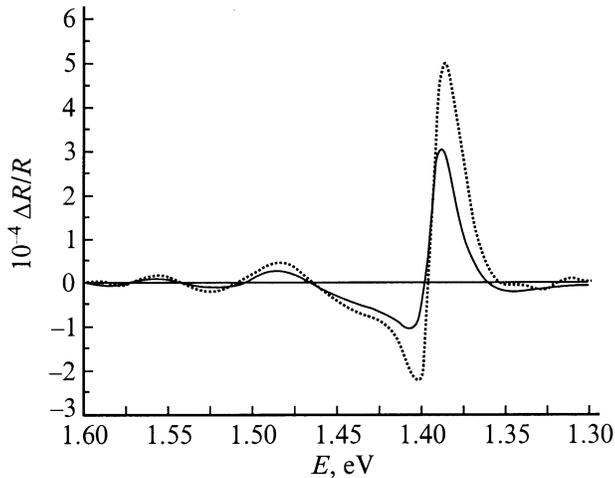


Рис. 4. E_0 -спектры ФО подложки после отжига в парах Se, измеренные без постоянной подсветки (пунктирная линия) и при постоянной подсветке с плотностью лазерного возбуждения 10 Вт/см^2 (сплошная линия).

проверки правильности модели при расчете значения напряженности электрического поля и энергии фундаментального перехода отклонялись от значений параметров, полученных из количественного анализа спектра естественно окисленной подложки (см. рис. 2), не более чем на несколько процентов, а сильно варьируемыми величинами были только энергетическое уширение Γ и глубина области пространственного заряда. При этом, и в случае наличия освещения, и в случае его отсутствия, мы исходили из линейного спада напряженности в области пространственного заряда d_F . Проведенный анализ показал, что форма линии всех экспериментальных спектров была удовлетворительно воспроизведена в рамках использованной модели. Один из типичных результатов представлен на рис. 3. Из рисунок видно, что в предположении модуляции глубины области пространственного заряда d_F от 90 до 85 нм достигается практически полное совпадение модельной и экспериментальной линий.

Для экспериментального подтверждения предлагаемой нами модели формирования спектра ФО нами были проведены измерения с постоянной подсветкой вторым He–Ne-лазером. В случае естественно окисленных подложек GaAs постоянная подсветка приводит к уменьшению напряженности поверхностного электрического поля даже для низких плотностей постоянного лазерного возбуждения, $\sim 10 \text{ мкВт/см}^2$, что должно проявиться в уменьшении как абсолютной величины сигнала, так и периода осцилляций Франца–Келдыша [1,4–6,9]. Напротив, если предположить, что положение уровня Ферми в области границы раздела при дополнительной постоянной подсветке не изменится, то в этом случае постоянная подсветка либо оставит значение напряженности электрического поля практически неизменным, либо, в случае очень большой плотности лазерного возбуждения из-за значительного уменьшения глубины

области пространственного заряда, должна привести к увеличению напряженности. Результаты проведенных исследований показывают, что, хотя постоянная подсветка и приводит к изменению формы спектральной линии, период высокоэнергетических осцилляций Франца–Келдыша остается неизменным в широком диапазоне использованных значений плотности постоянного лазерного возбуждения от 10 мВт/см^2 до 10 Вт/см^2 . Для иллюстрации на рис. 4 представлены спектры, измеренные без подсветки и при подсветке с плотностью возбуждения 10 Вт/см^2 . Таким образом, эти измерения подтверждают высказанное выше предположение об эффекте отсутствия фотонапряжения в исследованных образцах.

Наличие высокой плотности состояний в области границы раздела образцов может быть объяснено двумя причинами. С одной стороны, при проведении длительного отжига вместо резкой границы раздела мог образоваться относительно широкий переходный слой с вкраплениями материалов. Вторая причина, кажущаяся нам более вероятной, заключается в следующем. В работах [11,13–15] было показано, что за пиннинг уровня Ферми ответственны состояния, связанные с атомами As. Рост слоя Ga_2Se_3 происходит за счет реакции гетеровалентного обмена As/Se. В случае относительно толстого слоя Ga_2Se_3 избыточный As начинает накапливаться в области границы раздела, что и приводит к резкому росту плотности состояний. Наличие сверхстехиометрического As в области границы раздела действительно было подтверждено при проведении оже-исследований при послойном травлении образца. Однако для окончательной проверки высказанных нами причин возникновения высокой плотности состояний требуются дополнительные исследования.

Итак, показано, что при помощи спектроскопии ФО может быть установлен эффект отсутствия фотонапряжения при освещении. Впервые наблюдаемая нами спектральная форма среднеполевых E_0 -спектров ФО полупроводниковых структур с высокой плотностью состояний в области границы раздела была воспроизведена в рамках модели, предполагающей модуляцию глубины области пространственного заряда без изменения положения уровня Ферми на границе раздела. В отличие от предыдущих литературных сообщений, эффект отсутствия фотонапряжения наблюдался не в области поверхности высокодефектной структуры с аморфными слоями, а для кристаллического материала в области границы раздела.

Список литературы

- [1] R. Beaudry, S.P. Watkins, X. Xu, P. Yeo. *J. Appl. Phys.*, **87** (11), 7838 (2000).
- [2] U. Behn, A. Thamm, O. Brandt, H.T. Grahn. *J. Appl. Phys.*, **87** (9), 4315 (2000).
- [3] W.-H. Chang, T.M. Hsu, W.C. Lee, R.S. Chuang. *J. Appl. Phys.*, **83** (12), 7873 (1998).

- [4] M.E. Constantino, H. Navarro-Contreras, B. Salazar-Hernandez, M.A. Vidal, A. Lastras-Martinez, M. Lopez-Lopez, I. Hernandez-Colderon. *J. Appl. Phys.*, **86** (1), 425 (1999).
- [5] H. Shen, W. Zhou, J. Pamulapati, F. Ren. *Appl. Phys. Lett.*, **74** (10), 1430 (1999).
- [6] D.F. Sousa, M.J.V. Bell, L.A.O. Nunes. *J. Appl. Phys.*, **83** (5), 2806 (1998).
- [7] D.E. Aspnes. *Surf. Sci.*, **37**, 418 (1973).
- [8] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **7** (10), 4605 (1973).
- [9] H. Shen, M. Dutta, R. Lux, W. Buchwald, L. Fotiadis, R.N. Sacks. *Appl. Phys. Lett.*, **59** (3), 321 (1991).
- [10] V.L. Alperovich, A.G. Paulish, A.S. Terekhov. *Surf. Sci.*, **331–333**, 1250 (1995).
- [11] G. Apostolopoulos, J. Herfort, W. Ulrici, L. Daeweritz, K.H. Ploog. *Phys. Rev. B*, **60** (8), R5145 (1999).
- [12] W. Chen, M. Dumas, D. Mao, A. Khan. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** (4), 1886 (1992).
- [13] Y.H. Chen, Z. Yang, R.G. Li, Y.Q. Wang, Z.G. Wang. *Phys. Rev. B*, **55** (12), R7379 (1997).
- [14] O.J. Glembocki, J.A. Tuchman, K.K. Ko, S.W. Pang, A. Giordana, R. Kaplan, C.E. Stutz. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (22), 3054 (1995).
- [15] T.M. Hsu, W.C. Lee, J.R. Wu, J.I. Chyi. *Phys. Rev. B*, **51** (23), 17 215 (1995).
- [16] Б.И. Сысоев, В.В. Антюшин, В.Д. Стрыгин, В.Н. Моргунов. *ЖТФ*, **56** (5), 913 (1986).
- [17] C.J. Sandroff, M.S. Hedge, L.A. Farrow, R. Bhat, J.P. Harbison, C.C. Chang. *J. Appl. Phys.*, **67**, 586 (1989).
- [18] F.S. Turco, C.J. Sandroff, M.S. Hedge, M.C. Tarmago. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 856 (1990).
- [19] S. Hildebrandt, J. Schreiber, W. Kircher, R. Kusmenko. *Europ. Mater. Res. Soc. 1992 Spring Meeting/Int. Conf. Electron. Mater. (ICEM), Symp. D: „Diagnostic techniques for semiconductor materials analysis and fabrication process control“* (Strasbourg, 1992).
- [20] S. Hildebrandt, M. Murtagh, R. Kusmenko, W. Kircher, G.M. Crean, J. Schreiber. *Phys. St. Sol. (a)*, **152**, 147 (1995).
- [21] А.В. Ганжа, В. Кирхер, Р.В. Кузьменко, Й. Шрайбер, Ш. Хильдебрандт. *ФТП*, **32** (3), 272 (1998).
- [22] Р. Кузьменко, А. Ганжа, Э.П. Домашевская, В. Кирхер, Ш. Хильдебрандт. *ФТП*, **34** (9), 1086 (2000).
- [23] J.M.A. Gilman, A. Hamnett, R.A. Batchelor. *Phys. Rev. B*, **46**, 13 363 (1992).
- [24] O.J. Glembocki, N. Bottka, J.E. Furneaux. *J. Appl. Phys.*, **57** (2), 432 (1985).
- [25] E.G. Seebauer. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4963 (1989).
- [26] Р. Кузьменко, А. Ганжа, Й. Шрайбер, С. Хильдебрандт. *ФТТ*, **39**, 2123 (1997).
- [27] A. Badakhshan, J.L. England, P. Thompson, P. Cheung, C.H. Yang, K. Alavi. *J. Appl. Phys.*, **81** (2), 910 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

E_0 -photoreflectance spectra of semiconductor structures with high density of interface states

R.V. Kusmenko, E.P. Domashevskaya

Voronezh State University,
394693 Voronezh, Russia

Abstract While analyzing experimental photoreflectance spectra of $\text{Ga}_2\text{Se}_3/n\text{-GaAs}$ ($n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) samples made by a long-term annealing of a $n\text{-GaAs}$ substrate in the Se vapour, the effect of the photovoltage absence at the interface has been found. Photogeneration of charge carriers in samples investigated does not cause any change of the Fermi-level position at the interface and leads only to the depth modulation of the space charge area of GaAs. The quantitative analysis data also show that the formation of a thick Ga_2Se_3 layer ($\sim 1 \mu\text{m}$) for the investigated samples have not resulted in the expected effect of the change of Fermi level as compared to naturally oxidized surface.