

05;06;07;11;12

Комбинированные фотоотражательные/фотолюминесцентные измерения для исследования стабильности пассивации поверхности полупроводника

© Р.В. Кузьменко,¹ А.В. Ганжа,¹ Э.П. Домашевская,¹ П.В. Рясной²¹ Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия² Воронежская государственная архитектурно-строительная академия,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: phssd2@main.vsu.ru (Kusmenko)

(Поступило в Редакцию 30 марта 2001 г.)

Для исследования стабильности пассивации поверхности полупроводника впервые предлагается методика комбинированных фотоотражательных/фотолюминесцентных измерений, позволяющая изучить воздействие лазерного излучения и на заряженные, и на рекомбинационно-активные электронные состояния. Эффективность методики демонстрируется на примере пассивированных селеном подложек GaAs.

Постоянное лазерное возбуждение поверхности полупроводника с энергией фотонов, превышающей энергию фундаментального перехода E_0 , ведет к активизации процессов десорбции, хемосорбции, реоксидации и генерации дефектов на поверхности и в приповерхностной области. Механизмы соответствующих реакций для естественно окисленных поверхностей полупроводников группы $A^{III}B^V$ достаточно подробно дискутируются в [1–6]. Однако представленные в работах модели базируются только на анализе изменения интенсивности сигнала интегральной люминесценции. Как видно, проведенные исследования ограничивались изучением воздействия лазерного возбуждения на рекомбинационно-активные электронные состояния. Комбинируя спектроскопию возбуждения люминесценции с проведением фотоотражательных измерений, основывающихся на периодической электромодуляции сигнала отражения приповерхностной области полупроводника, путем модуляции собственного поверхностного электрического поля при освещении поверхности лазерным светом с энергией фотонов, превосходящей величину запрещенной зоны, мы сможем получить дополнительную информацию и о величине поверхностного электрического поля [7,8]. Таким образом, проведение комбинированных фотоотражательных/фотолюминесцентных исследований позволит одновременно изучить воздействие лазерного возбуждения как на рекомбинационно-активные, так и на заряженные состояния поверхности. Дальнейшее преимущество предлагаемой комбинации заключается в том, что проведение исследований возможно на одной и той же установке, подробно описанной в [9].

В данной работе предлагаемая нами методика проведения комбинированных фотоотражательных и фотолюминесцентных исследований демонстрируется на примере исследования стабильности поверхности GaAs, пассивированной Se. 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 К в течение 5–45 min. Давление паров Se варьировалось при отжиге в пределах 0.1–1 Pa. Обработка подложки GaAs в халькогеносодержащей среде при данных температурах приводит к протеканию реакции гетеровалентного замещения и образованию на поверхности образцов псевдоморфного слоя Ga_2Se_3 . В работах [10–12] было установлено, что граница раздела $Ga_2Se_3/GaAs$ обладает пониженной плотностью поверхностных состояний по сравнению с естественно окисленной поверхностью. Однако стабильность достигнутого эффекта не была исследована.

Все измерения были проведены на воздухе при комнатной температуре на экспериментальной установке, описанной в [9], по следующей методике. Модулированный лазерный свет (HeNe лазер, $\lambda = 632.8$ nm) фокусируется на участок поверхности образца площадью 0.1×0.1 mm, и производится измерение E_0 -спектра фотоотражения GaAs (для $\lambda = 632.8$ nm псевдоморфный слой Ga_2Se_3 прозрачен). Поскольку высокие плотности лазерного возбуждения могут вызвать фотостимулированные реакции в области поверхности GaAs, то измерения спектров фотоотражения проводились при значениях плотности лазерного возбуждения, про 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 проводится снятие зависимости интенсивности сигнала фотолюминесценции (ФЛ) 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 до

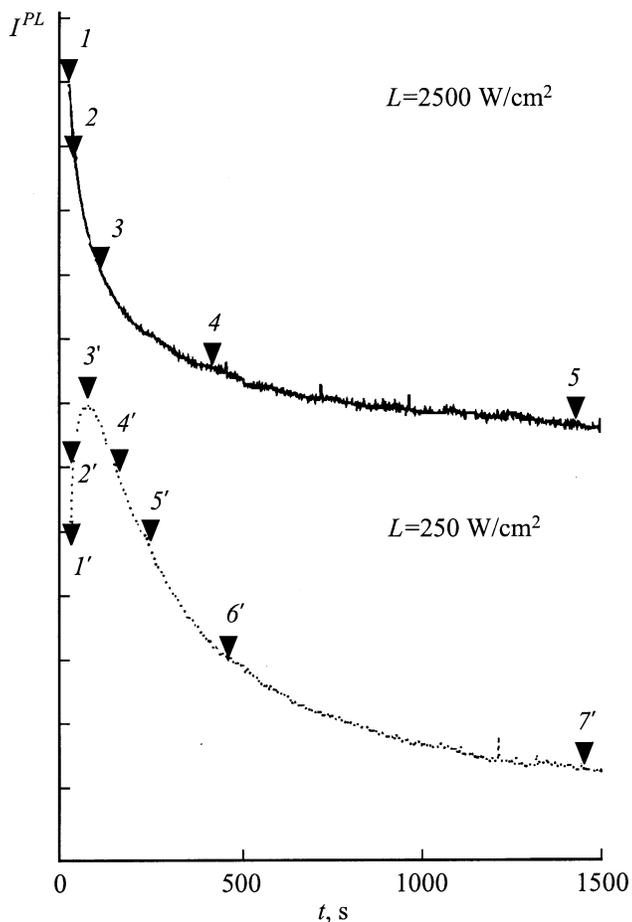


Рис. 1. Результаты коррелированных фотоотражательных/фотолюминесцентных исследований при плотности лазерного возбуждения $L = 2500 \text{ W/cm}^2$ (вверху) и $L = 250 \text{ W/cm}^2$ (внизу). Значения напряженностей электрических полей: 1 — $3.01 \cdot 10^6$, 2 — $2.90 \cdot 10^6$, 3 — $2.89 \cdot 10^6$,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

предыдущего уровня, контролируется, чтобы в кривой зависимости интенсивности интегральной фотолюминесценции (ИФЛ) не наблюдался разрыв, 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 s. Измерение одного спектра фотоотражения продолжалось 600 s.

Типичный для исследованных образцов результат проведенных комбинированных фотоотражательных/фотолюминесцентных исследований представлен на рис. 1. В верхней части 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. В нижней части рис. 1 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 экспоненциальной функции в соответствии с формулой

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

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

Измеряемые на образцах спектры фотоотражения имели среднеполевую спектральную форму [13]. В среднеполевом случае спектральная структура состоит из главного пика, лежащего в области энергии перехода, и высокоэнергетических осцилляций Франца–Келдыша (рис. 2). В теории фотоотражения показывается, что в случае измерения спектров фотоотражения в области энергетического перехода E_0 для трехразмерной критической точки осцилляций Франца–Келдыша могут быть описаны следующей аппроксимированной асимптотической формулой [14,15]

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

Здесь $\hbar\Omega$ — электрооптическая энергия

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

где μ_{\parallel} — приведенная эффективная электронно-дырочная масса в направлении электрического поля; e — элементарный заряд, который превосходит феноменологическую энергию спектрального уширения перехода Γ .

Таким образом, из периода осцилляций Франца–Келдыша может быть определена величина электрооптической энергии и, следовательно, при знании величины $\hbar\Omega$ напряженность поверхностного электрического поля. В свою очередь из значений напряженности поверхностного электрического поля и равновесной кон-

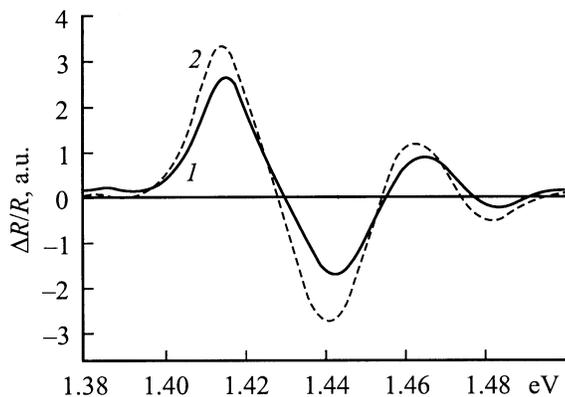


Рис. 2. Экспериментальные E_0 -спектры фотоотражения, измеренные на образцах GaAs, пассивированных Se. Различие периодов осцилляций Франца–Келдыша указывает на различные значения напряженности поверхностного электрического поля: $F_1 = 3.19 \cdot 10^6$ V/m (1), $F_2 = 2.91 \cdot 10^6$ V/m (2).

центрации носителей заряда n в соответствии с выражением

$$\varphi = \frac{\varepsilon_0 F^2}{2en} = \frac{Q_{ss}^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 en}$$

может быть определен поверхностный потенциал φ и плотность заряженных поверхностных состояний Q_{ss} [7].

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⁻². Результаты фотоотражательных измерений представлены на рис. 1. 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 [1–6].

Мы 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 приписана 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 ($10 \times 10 \mu\text{m}$), 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, приводящее 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 исследованной системы 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] Raja M.Y.A., Brueck S.R.J., Osinski M., McInerney J. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52. P. 625.
- [2] Suzuki T., Ogawa M. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 34. P. 473.
- [3] Haegel N.M., Winnacker A. // Appl. Phys. 1987. Vol. A42. P. 233.
- [4] Guidotti D., Hasan E., Hovel H.-J., Albert M. // Appl. Phys. Lett. Vol. 50. P. 912.
- [5] Ogawa J., Tamamura K., Akimoto K., Mory Y. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. P. 1949.
- [6] Guidotti D., Hasan E., Hovel H.-J., Albert M. // IL Nuovo Cimento. 1989. Vol. 11. P. 583.

- [7] *Darling R.B.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 45. P. 4071.
- [8] *Bottka N., Gaskill D.K., Sillmon R.S.* et al // Electronic Mater. 1988. Vol. 17. P. 161.
- [9] *Schreiber J., Hildebrandt S., Kircher W., Richter T.* // Mater. Sci. Eng. B. 1991. Vol. 9. P. 31.
- [10] *Сысоев Б.И., Антюхин В.Ф., Стрыгин В.Д., Моргунов В.Н.* // ЖФТ. 1986. Т. 56. С. 913.
- [11] *Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Стрыгин В.Д.* // ФТП. 1993. Т. 27. С. 131.
- [12] *Безрядин Н.Н., Домашевская Э.П., Арсентьев И.Н.* и др. // ФТП. 1999. Т. 33. С. 719.
- [13] *Aspnes D.E.* // Surf. Sci. 1973. Vol. 37. P. 418.
- [14] *Aspnes D.E.* // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10. P. 4228.
- [15] *Aspnes D.E., Studna A.A.* // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7. P. 4605.