

Влияние отжига на время жизни неравновесных носителей заряда в GaAs, выращенном при низкой температуре

© А.А. Пастор*, У.В. Прохорова*, П.Ю. Сердобинцев*[‡], В.В. Чалдышев[†], М.А. Яговкина[†]

* Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Старый Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

[‡] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 января 2013 г. Принята к печати 4 февраля 2013 г.)

Исследовались образцы GaAs, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре (230°C). Часть образцов была дополнительно подвергнута послеростовому отжигу при 600°C. С помощью оригинальной схемы измерения динамического изменения коэффициента преломления света, основанной на методике накачки—зондирования (pump—probe), было определено время жизни неравновесных носителей заряда, которое до отжига оказалось равным (275±30) фс. Причиной весьма малого времени жизни в неотожженном материале является большая концентрация точечных дефектов, преимущественно антиструктурных дефектов As_{Ga}. Исследования рентгеновской дифракции и стационарного оптического поглощения показали, что в данных образцах концентрация As_{Ga} составляет 3·10¹⁹ см⁻³, что соответствует избытку мышьяка 0.26 ат%. В процессе отжига при 600°C сверхстехиометрические дефекты As самоорганизуются и формируют нановключения As в кристаллической матрице GaAs. Показано, что при этом время жизни неравновесных носителей заряда увеличивается до (452±5) фс. Такое время жизни, по-видимому, преимущественно обеспечивается захватом неравновесных носителей заряда на металлические нановключения As.

1. Введение

Важнейшей особенностью арсенида галлия, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низкой температуре (LT-GaAs), является ультрамалое время жизни неравновесных носителей заряда (< 1 пс) [1], которое в совокупности с большим удельным электрическим сопротивлением и высоким кристаллическим совершенством делает этот материал привлекательным для большого круга приложений [2,3]. Причиной ультрамалого времени жизни носителей заряда является наличие в LT-GaAs большой концентрации избыточного мышьяка [2,4,5]. Непосредственно после низкотемпературной эпитаксии избыток мышьяка образуется в решетке GaAs в виде точечных антиструктурных дефектов (As_{Ga}) и приводит к появлению вакансий V_{Ga}. В процессе термообработки после эпитаксии избыточный мышьяк образует нановключения. При этом концентрация точечных дефектов быстро уменьшается [2,4,5]. Таким образом, в результате отжига изменяются как атомная структура материала, так и доминирующий механизм рекомбинации носителей заряда в LT-GaAs и соответственно их время жизни [2].

Хотя изучению влияния отжига на время жизни неравновесных носителей заряда посвящено весьма значительное число работ (см., например, [1,6–11]), предсказать сколько-нибудь достоверно результат этого влияния и величину времени жизни носителей заряда в конкретных образцах на основании информации об условиях роста и термообработки оказывается невозможным. Это

связано с большим числом параметров, оказывающих влияние как на формирование микроструктуры материала, так и собственно на процессы миграции и захвата электронов и дырок на точечные дефекты и нановключения полуметалла As. В связи с этим возникает потребность в экспрессных измерениях времени жизни и его анализе.

В предшествующей работе [12] нами была разработана методика определения времени жизни носителей заряда, основанная на распространенном методе накачки—зондирования (pump—probe) и позволяющая определять времена жизни в актуальном диапазоне 200–1000 фс. В данной работе эта методика использована для определения времени жизни в слое LT-GaAs до и после отжига.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследованные образцы были выращены методом МЛЭ при 230°C в установке „Riber“ на подложках полупроводящего GaAs. Один из образцов не подвергался отжигу (образец 1), другой был подвергнут отжигу при 600°C в течение 15 мин непосредственно в ростовой камере установки МЛЭ (образец 2).

Рентгенодифракционные исследования проводились на установке Bruker Discover D8 в двухкристалльной конфигурации. Анализ спектров проводился в программном пакете LEPTOS.

Стационарные спектры оптического пропускания образцов измерялись в диапазоне длин волн 900–1200 нм,

[†] E-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

соответствующем области прозрачности стехиометрического GaAs. В качестве источника света использовалась стабилизированная лампа накаливания с вольфрамовой спиралью. Спектр записывался с помощью спектрометра КСВУ-23 и фотоприемника „Hamamatsu“ на основе InGaAs.

Нестационарные спектры оптического отражения измерялись по методике, описанной в работе [12], следующим образом. В образцах LT-GaAs создавались неравновесные свободные носители заряда с помощью излучения фемтосекундной лазерной установки „Пулсар-10“ на длине волны 800 нм. Два пучка (импульс накачки и зондирующий пробный импульс с интенсивностью, меньшей в 100 раз) сводились на образце GaAs, пересекаясь под небольшим углом так, что их волновые поверхности встречаются на поверхности образца только на одной прямой, а в других местах (в зависимости от задержки) запаздывает либо накачка, либо пробный импульс. Для получения максимальной чувствительности отражение пробного импульса регистрировалось для *p*-поляризованного света вблизи угла Брюстера. Для регистрации сигнала использовалась CCD-камера, объектив которой был сфокусирован на поверхности образца. Регистрируемое CCD-камерой распределение интенсивности излучения по поверхности образца соответствовало различным задержкам пробного импульса по отношению к импульсу накачки. В работе было проделано несколько серий экспериментов с различными временными задержками между накачивающим и зондирующим импульсами. С помощью вычитания двух регистрограмм, соответствующих разным задержкам, получались разностные изображения, позволяющие определить время релаксации наведенного коэффициента отражения.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены рентгеновские дифракционные кривые для образцов 1 и 2 вблизи рефлекса (004). Дифракционная кривая для образца 1 имеет два пика, один из которых соответствует дифракции рентгеновских лучей в подложке полуизолирующего GaAs, а второй — дифракции в слое неотожженного LT-GaAs. Изменение межплоскостного расстояния в неотожженном LT-GaAs по сравнению с обычным арсенидом галлия обусловлено наличием антиструктурных дефектов As_{Ga} , концентрация которых может быть определена с помощью калибровки [13]. В образце 1 эта концентрация оказалась равной $(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Как видно из рис. 1, рентгеновская дифракционная кривая для образца 2 имеет только один пик, соответствующий обычному нелегированному арсениду галлия. Наблюдаемое изменение параметра решетки LT-GaAs после отжига связано с практически полным исчезновением точечных дефектов As_{Ga} и образованием

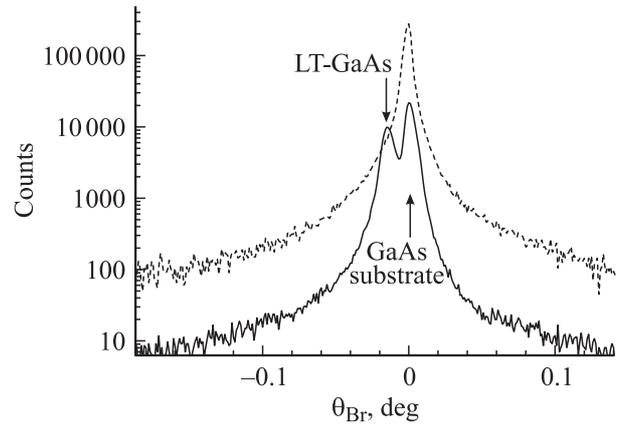


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные кривые вблизи брэгговского рефлекса (004) для образцов 1 (сплошная линия) и 2 (штриховая линия). Кривая 2 смещена вверх по оси ординат. Стрелками отмечены дифракционные пики для стехиометрической подложки GaAs и неотожженного слоя LT-GaAs, содержащего избыточный мышьяк.

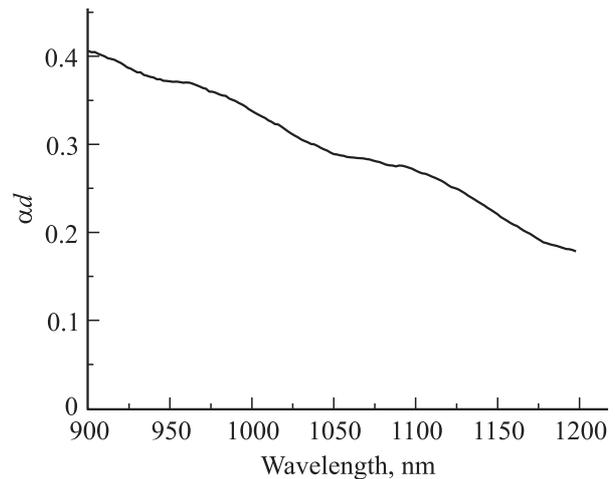


Рис. 2. Спектр дополнительного стационарного оптического поглощения в образце 1 по отношению к образцу 2 при 300 К. α — коэффициент поглощения, d — толщина.

наноразмерных включений As в стехиометрической кристаллической матрице GaAs [2,4,5].

Наличие антиструктурных дефектов As_{Ga} в неотожженном LT-GaAs вызывает существенное поглощение света в области энергий фотонов ниже порога фундаментального поглощения полупроводника GaAs ($h\nu < 1.42 \text{ эВ}$) [14]. После отжига это дополнительное поглощение исчезает [15]. На рис. 2 представлены спектры дополнительного поглощения в неотожженном образце 1 по сравнению с отожженным образцом 2. По величине этого дополнительного поглощения можно вычислить концентрацию антиструктурных дефектов [14], которая в образце 1 оказалась равной $(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Результаты измерения нелинейного оптического отражения для образца 1 представлены на рис. 3. На рис. 3, *a* приведено изображение, представляющее собой результат вычитания двух регистрограмм, разделенных временным интервалом задержки пробного импульса в 667 фс (что соответствует линии задержки 200 мкм). На рис. 3, *b* показана соответствующая зависимость уровня засветки пикселей CCD-камеры (уровня серого) от положения пикселя, соответствующая одному из сечений изображения. Кривая характеризует зависимость коэффициента отражения от времени в относительных единицах, время t на графике увеличивается справа налево, сдвиг на один пиксел соответствует 8.9 фс.

Аналогичным способом был исследован образец 2. Результат вычитания регистрограмм и соответствующая зависимость уровня засветки от положения пикселя в относительных единицах представлены на рис. 4, *a, b* соответственно.

Область спада интенсивности на рис. 3, *b* и 4, *b* можно аппроксимировать экспонентой вида $y = y_0 + A \exp[(x - x_0)/t]$. Соответствующие подгоночные кривые показаны на рис. 3, *b* и 4, *b* плавными сплошными линиями. Подгонка позволила нам определить характерное время t , которое определяет время релаксации

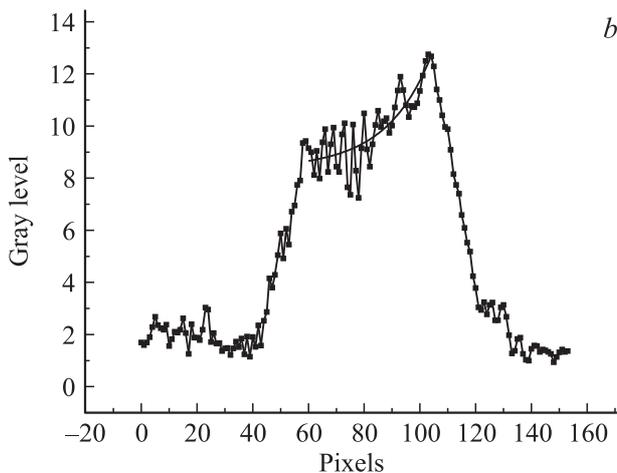
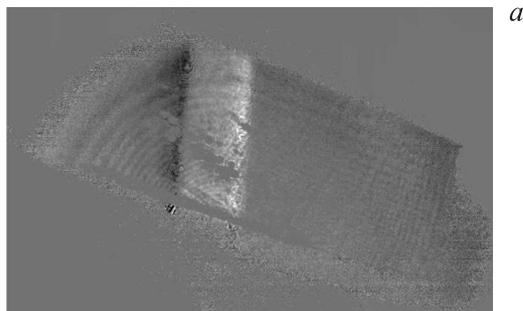


Рис. 3. *a* — результат вычитания регистрограмм пробных импульсов, разделенных временным промежутком 667 фс. *b* — зависимость уровня засветки на разностной регистрограмме от положения пикселя, 1 пиксел соответствует 8.9 фс; плавная сплошная линия — экспоненциальная аппроксимация. Образец 1.

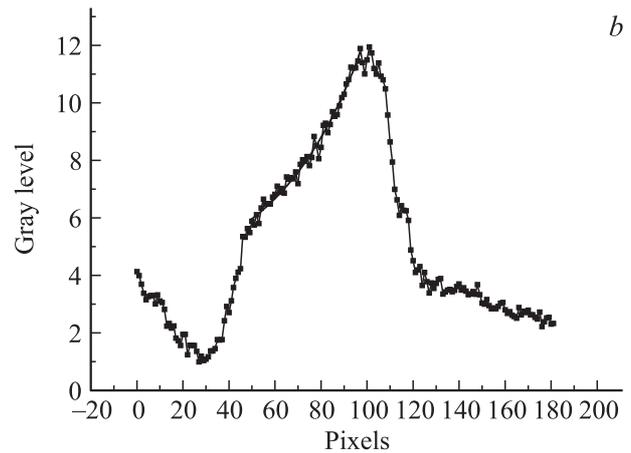
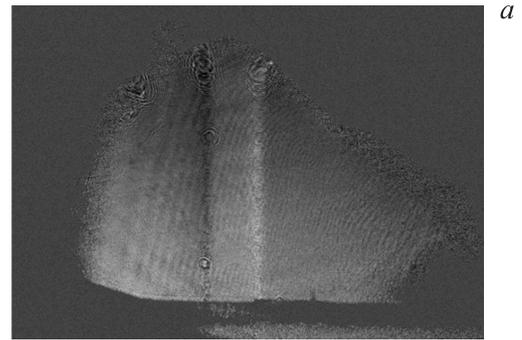


Рис. 4. *a* — результат вычитания регистрограмм пробных импульсов, разделенных временным промежутком 667 фс. *b* — зависимость уровня засветки на разностной регистрограмме от положения пикселя, 1 пиксел соответствует 8.9 фс; плавная сплошная линия — экспоненциальная аппроксимация. Образец 2.

свободных носителей заряда в исследуемом образце [12]. Осуществив обработку экспериментальных данных, приведя их к среднему значению и посчитав погрешность, мы получили для образца 1 значение времени релаксации $\tau = (275 \pm 30)$ фс, а для образца 2 $\tau = (452 \pm 5)$ фс.

4. Обсуждение результатов

Причиной наблюдаемого малого времени жизни в LT-GaAs, не подвергнутом отжигу после роста, является избыток мышьяка, который захватывается в эпитаксиальный слой, растущий при низкой температуре, преимущественно в форме антиструктурных дефектов As_{Ga} [4,5]. Измерения концентрации этих дефектов, проведенные нами для образца 1 двумя независимыми методами, дали практически одинаковое значение $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответствующее избытку мышьяка 0.26 at%. Такое значение характерно для температуры роста 230°C. Нейтральные глубокие доноры $(\text{As}_{\text{Ga}})^0$ однако не могут захватывать электроны и имеют малое сечение захвата дырок. Причиной малого времени релаксации электронов являются заряженные центры $(\text{As}_{\text{Ga}})^+$, возникающие из-за компенсации глубоких доноров акцепторами [10]. В случае,

если материал не легировался, собственными акцепторами являются троекратно заряженные вакансии галлия $(V_{\text{Ga}})^{3-}$. Заряженные вакансии галлия при этом достаточно эффективно захватывают неравновесные дырки, обеспечивая малое время релаксации для этих квазичастиц [10]. Окончательная релаксация возбуждения происходит путем донорно-акцепторной рекомбинации.

Исследованные нами образцы мелкими примесями специально не легировались. В этом случае степень компенсации может быть от 1 до 10% и число активных центров рекомбинации $(\text{As}_{\text{Ga}})^+$ может составлять $(0.3-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В соответствии с расчетом в кинетической модели Шокли–Рида–Холла [7], включающей глубокие доноры As_{Ga} и компенсирующие глубокие акцепторы V_{Ga} , измеренному нами времени жизни (275 ± 30) фс соответствует концентрация $(\text{As}_{\text{Ga}})^+$ около $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В расчете [7] сечения захвата электронов и дырок были приняты равными $\sigma_e = 6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $\sigma_p = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Следует отметить, что время релаксации дырок заметно больше, чем электронов. Однако в силу меньшей эффективной массы неравновесные электроны существенно больше влияют на оптические свойства среды на длине волны 800 нм, использованной нами в измерениях.

В результате отжига концентрация точечных дефектов, связанных с избытком мышьяка, значительно уменьшается. На кривых рентгеновской дифракции (рис. 1) для образца 2 наблюдается только один пик, соответствующий параметру решетки стехиометрического GaAs. Исчезает также характеристическое оптическое поглощение в инфракрасном диапазоне. Значительное (на порядки) уменьшение концентрации точечных дефектов, однако, сопровождается увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда менее чем в 2 раза. Этот факт свидетельствует о смене основного механизма рекомбинации. Вероятным механизмом рекомбинации в отожженном LT-GaAs является захват как электронов, так и дырок на нановключения полуметалла As.

Теория баллистического захвата носителей на такие нановключения в предположении о большой скорости рекомбинации на поверхности или внутри них была построена в работе [16]. Для системы нановключений радиусом a , находящихся на расстоянии R друг от друга, время жизни носителей можно оценить как $\tau = R^3/3Da$, где D — коэффициент диффузии носителей заряда. В работе [8] была сделана экспериментальная оценка: $D = 43 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. В образце 2, выращенном при 230°C и отожженном при 600°C , средний радиус нановключений As и концентрацию нановключений можно оценить на основании данных электронной микроскопии, приведенных в [4,5] для образцов, выращенных и термообработанных по схожим технологиям. Принимая, что средний радиус $a = 2.5 \text{ нм}$ и концентрация нановключений $N_{\text{inc}} = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, с приведенным выше значением D получаем расчетное время жизни $\tau = 456$ фс, что очень близко к экспериментально измеренному образцу 2 значению для $\tau = (452 \pm 5)$ фс.

5. Заключение

Нами экспериментально измерены времена жизни неравновесных носителей заряда в арсениде галлия, выращенном методом МЛЭ при 230°C , оказавшиеся равными (275 ± 30) фс в образце 1, не подвергавшемся дополнительным термообработкам, и (452 ± 5) фс в образце 2, подвергнутом после выращивания отжигу при 600°C в течение 15 мин. Анализ возможных механизмов релаксации и рекомбинации неравновесных носителей заряда, проведенный на основе структурных исследований образцов, показал, что время жизни носителей в неотожженных образцах LT-GaAs определяется их захватом на заряженные точечные дефекты, связанные с избытком мышьяка, основными из которых являются глубокие доноры $(\text{As}_{\text{Ga}})^+$ и глубокие акцепторы $(V_{\text{Ga}})^{3-}$. При отжиге LT-GaAs концентрация точечных дефектов значительно уменьшается и основным механизмом рекомбинации неравновесных носителей заряда, по-видимому, становится их захват в металлические нановключения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-00973а) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки России с использованием оборудования ЦКП „Аналитический центр нано- и биотехнологий ГОУ СПбГПУ“ на базе ФГБОУ ВПО „СПбГПУ“ и регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“. Авторы благодарны А.Е. Жукову за образцы LT-GaAs.

Список литературы

- [1] S. Gupta, M.Y. Frankel, J.A. Valdmanis, J.F. Whittaker, G.A. Mourou, F.W. Smith, A.R. Calawa. Appl. Phys. Lett., **59**, 3276 (1991).
- [2] M.R. Melloch, J.M. Woodall, E.S. Harmon, N. Otsuka, F.H. Pollak, D.D. Nolte, R.M. Feenstra, M.A. Lutz. Ann. Rev. Mater. Sci., **25**, 547 (1995).
- [3] В.В. Чалдышев, М.А. Путято, Б.Р. Семягин, В.В. Преображенский, О.П. Пчеляков, А.В. Хан, В.Г. Канаев, Л.С. Широкова, А.В. Голиков, В.А. Кагадей, Ю.В. Лиленко, Н.В. Карпович. Электронная промышленность, вып. 1–2, 154 (1998).
- [4] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. ФТТ, **35**, 2609 (1993).
- [5] Л.Г. Лаврентьева, М.Д. Вилисова, В.В. Преображенский, В.В. Чалдышев. В кн: *Нанотехнологии в полупроводниковой электронике*, под ред. А.Л. Асеева (Изд-во СОРАН, Новосибирск, 2004).
- [6] E.S. Harmon, M.R. Melloch, J.M. Woodall, D.D. Nolte, N. Otsuka, C.L. Chang. Appl. Phys. Lett., **63**, 2248 (1993).
- [7] M. Stelmacher, J. Nagle, J.F. Lampin, P. Santoro, J. Vaneecclo, A. Alexandrou. J. Appl. Phys., **88** (10), 6026 (2000).

- [8] P.A. Loukakos, C. Kalpouzos, I.E. Perakis, Z. Hatzopoulos, M. Sfendourakis, G. Kostantinidis, C. Fotakis. *J. Appl. Phys.*, **91**, 9863 (2002).
- [9] M. Haiml, U. Siegner, F. Morier-Genoud, U. Keller, M. Luysberg, P. Specht, E.R. Weber. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1269 (1999).
- [10] A.J. Lochtefeld, M.R. Melloch, J.C.P. Chang, E.S. Harmon. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1465 (1996).
- [11] U. Siegner, R. Fluck, G. Zhang, U. Keller. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2566 (1996).
- [12] А.А. Пастор, П.Ю. Сердобинцев, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **46** (5), 637 (2012).
- [13] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukievich. *Appl. Phys. Lett.*, **67** (2), 279 (1995).
- [14] G.M. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 747 (1981).
- [15] П.В. Лукин, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **46**, 1314 (2012).
- [16] H. Ruda, A. Shik. *Phys. Rev. B*, **63**, 085 203 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of annealing on the lifetime of the non-equilibrium charge carriers in GaAs grown at low temperature

*A.A. Pastor**, *U.V. Prokhorova**, *P.Yu. Serdobintsev*[≠]*, *V.V. Chaldyshev⁺*, *M.A. Yagovkina⁺*

* St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

[≠] St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Studied were GaAs samples grown by molecular-beam epitaxy at low temperature (230°C). A part of the samples was additionally subjected to a post-growth annealing at 600°C. Using an original technique for measurements of dynamic changes in the light refraction coefficient, which was based on the pump–probe method, we determined the lifetime of the non-equilibrium charge carriers. Before the annealing it appeared to be (275 ± 30) fs. The reason for the quite a short lifetime in the unannealed material is a high concentration of point defects, mostly antisite defects As_{Ga} . Study of the *x*-ray diffraction and stationary optical absorption in the samples showed the As_{Ga} concentration to be $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, that corresponds to the As excess of 0.26 at%. During the annealing at 600°C the superstoichiometric As defects get self-organizing and form As nanoinclusions in the crystalline GaAs matrix. Our study showed that it is accompanied by an increase in the lifetime of the non-equilibrium charge carriers to (452 ± 5) fs. Such lifetime seems to be provided via the capture of the non-equilibrium charge carriers by the metallic As nanoinclusions.