Фотолюминесценция антимодулированно легированных GaAs/AlGaAs-структур с одиночными квантовыми ямами, обработанных в водородной плазме

© Ю.А. Бумай, Г. Гобш*, Р. Гольдхан*, Н. Штайн*, А. Голомбек*, В. Наков*, Т.С. Ченг+

Белорусская государственная политехническая академия, 220027 Минск, Белоруссия * Технический университет Ильменау, D-98684 Ilmenau, FRG * Ноттингемский университет, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom

(Получена 30 января 2001 г. Принята к печати 25 мая 2001 г.)

Выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs/AlGaAs-гетероструктуры с одиночными квантовыми ямами вблизи поверхности, антимодулированно легированные Si, обработаны в водородной плазме при 260°С и исследованы методами низкотемпературной фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и фотоотражения. Обнаружено гашение экситонной люминесценции из квантовой ямы при возбуждении ниже ширины запрещенной зоны AlGaAs вследствие усиления электрического поля в структуре. Эффект связан с откреплением уровня Ферми от середины запрещенной зоны специально не легированного верхнего слоя GaAs (*p*-типа) в результате пассивации водородом поверхностных состояний при отсутствии нейтрализации мелких примесей в слоях структуры (из-за распада комплексов с водородом в условиях освещения и наличия сильных электрических полей).

1. Введение

Пассивация атомарным водородом глубоких дефектов и мелких примесей при гидрогенизации из водородной плазмы может быть использована для улучшения оптических свойств широкого класса полупроводниковых структур. Для гетероструктур GaAs/AlGaAs с квантовыми ямами (КЯ) большинство исследований указывает на улучшение люминесценции в результате обработки в водородной плазме за счет пассивации центров безызлучательной рекомбинации в эпитаксиальных слоях и на гетерограницах [1]. Гидрогенизация из водородной плазмы существенно увеличила, например, интенсивность люминесценции GaAs/AlGaAs-структур с множественными квантовыми ямами [2,3] и GaAs/AlAs короткопериодических сверхрешеток [4]. Улучшение сигнала люминесценции наблюдалось также вследствие пассивации поверхностных состояний для структур с КЯ вблизи поверхности после обработки пучком низкоэнергетических ионов водорода [5].

Для пассивации дефектов в GaAs и AlGaAs обычно используются ионы водорода низких энергий (< 100 эВ) с целью уменьшения радиационного повреждения поверхности [1]. Однако способность водорода пассивировать большинство глубоких дефектов в этих материалах [1,6] делает возможным применение плазменных обработок с энергиями ионов, превышающими пороговую энергию образования собственных дефектов. Тем не менее исследования фотолюминесценции эпитаксиального слоя GaAs на полуизолирующей подложке показали, что сильная гидрогенизация материала (при дозах водорода $\approx 10^{19} \, {\rm cm}^{-2}$) даже при использовании ионов низких энергий приводит к аккумуляции водорода на границе раздела (эпитаксиальный слой)–подложка и к

появлению сильных электрических полей, приводящих к гашению экситонной люминесценции [7]. В работе [8] указывалось на деградацию GaAs/AlGaAs-гетерограниц из-за перемешивания Al/Ga при длительной гидрогенизации. Ухудшение характеристик приборных структур при обработке в водородосодержащей плазме высокой плотности мощности наблюдалось в работе [9].

В настоящей работе приведены исследования влияния гидрогенизации из водородной плазмы на низкотемпературную фотолюминесценцию антимодулированно легированных структур с одиночными квантовыми ямами, расположенными вблизи поверхности. Показано, что для таких структур положительный эффект умеренной гидрогенизации — пассивация поверхностных состояний — может приводить к появлению сильных внутренних электрических полей, которые подавляют излучательную рекомбинацию экситонов.

2. Эксперимент

Для исследований использованы две GaAs/AlGaAsструктуры (NU790, NU791), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках полуизолирующего GaAs с ориентацией (100). Структуры состоят из буферного слоя GaAs толщиной 1 мкм, первого барьера Al_{0.33}Ga_{0.67}As толщиной $L_{b1} = 0.5$ мкм, GaAs-квантовой ямы, второго барьера Al_{0.33}Ga_{0.67}As толщиной $L_{b2} = 15$ нм и верхнего слоя GaAs толщиной $L_{cap} = 20$ нм. Ширина квантовых ям L_z составляет 6.2 и 4.3 нм для структур NU790 и NU791 соответственно. Третья часть КЯ, расположенная в центре, легирована донорной примесью Si концентрацией $1.0 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Остальные слои структур специально не легировались. Гидрогенизация структур проведена в водородной плазме тлеющего разряда низкой плотности мощности на постоянном токе при температуре 260°С в реакторе с параллельными электродами в течение 10 мин. Напряжение между электродами составляло 375 \pm 25 В, плотность тока — 25 μ A/см². Образцы находились непосредственно на катоде. Соответствующую дозу водорода ($\approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) можно приблизительно оценить как половину зарядов, прошедших через электроды.

Исследования структур до и после обработки в водородной плазме проведены методами фотолюминесценции (ФЛ), возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и фотоотражения (ФО) при температуре 5К. Для возбуждения люминесценции использовано излучение аргонового ионного лазера с длиной волны 488 нм мощностью 13-200 мВт, а также излучение ионного лазера на сапфире с титаном с длиной волны 720 нм мощностью 100-300 мВт. Лазерный луч фокусировался на образцах в пятно ≈ 0.2 мм. Спектры ВФЛ получены с использованием перестраиваемого лазера на сапфире с титаном. Исследования ФО выполнены с применением для модуляции излучения с длиной волны 488 нм. Использование излучения с длиной волны 488 нм (возбуждающего люминесценцию как в барьерах, так и в КЯ) и 720 нм (возбуждающего люминесценцию только в КЯ) дает возможность разделить эффекты, связанные с барьерами и КЯ. При возбуждении ФЛ светом с длиной волны 488 нм могут быть также реализованы условия, близкие к условиям плоских зон.

3. Результаты и обсуждение

В спектре ФЛ исходной структуры NU790 при возбуждении длиной волны 720 нм, представленном на рис. 1, отчетливо наблюдаются три интенсивные полосы. Высокий пик на 1.495 эВ соответствует электронному переходу на уровень углерода С_{Аs} в верхнем и буферном слоях GaAs $(e-A^0)$. Полоса с максимумом на 1.515 эВ является огибающей линии свободных и связанных экситонов в слоях GaAs. Наиболее интенсивная и широкая полоса с максимумом интенсивности на 1.560 эВ представляет собой излучение из КЯ. Такая же ситуация наблюдается для структуры NU791, за исключением положения полосы из КЯ (1.616 эВ). Из спектров следует, что особенностью данных структур является заметная концентрация в слоях GaAs фоновой примеси МЛЭ — углерода. Необходимо отметить, что интенсивная полоса е-САs наблюдается также в слоях AlGaAs при возбуждении ФЛ длиной волны 488 нм. Наличие остаточного углерода обеспечивает проводимость р-типа в специально не легированных слоях GaAs и AlGaAs, в то время как третья часть КЯ легирована как п-тип. Широкая полоса ФЛ из КЯ (ширина на полувысоте ≈ 20 мэВ), которая преобладает в спектре при $\lambda_{\rm exc} = 720$ нм, обусловлена электронными переходами из первой электронной подзоны на уровни мелких остаточных акцепторов C_{As} в КЯ (полоса 1*e*-A_{OW}⁰). Ширина полосы определяется главным



Рис. 1. Спектр фотолюминесценции исходной структуры NU790 при возбуждении светом с длиной волны 720 нм. T = 5 К. I -GaAs, 2 -QW.



Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (1, 2) и спектры возбуждения фотолюминесценции (3) из КЯ исходной (a) и гидрогенизированной (b) структур NU790 при 5 К: 1 — возбуждение светом с длиной волны 720 нм, 2 — возбуждение светом с длиной волны 488 нм. Экситонные переходы: 1e-1hh (1'), 1e-1lh (2').

образом различием энергии ионизации акцепторной примеси в центре КЯ и у гетерограниц [10,11]. Положение и ширина полосы зависят от уровня возбуждения, ввиду изменения перекрытия в КЯ пространственных распределений неравновесных носителей заряда и акцепторов в условиях существования неоднородного электрического поля, обусловленного близостью поверхности, остаточным легированием барьеров и легированием КЯ.

Спектры ФЛ из КЯ при возбуждении длинами волн 720 и 488 нм, а также спектры ВФЛ исходной и обработанной



Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (1, 2) и спектры возбуждения фотолюминесценции (3) из КЯ исходной (a) и гидрогенизированной (b) структур NU791 при 5 К: 1 — возбуждение светом с длиной волны 720 нм, 2 — возбуждение светом с длиной волны 488 нм. Экситонные переходы: 1e-1hh (1'), 1e-1lh (2').

в плазме структур NU790 показаны на рис. 2. В спектре исходной структуры при более высоком уровне возбуждения на $\lambda_{\text{exc}} = 488$ нм (кривая 2) наряду с полосой 1e- A_{OW}^0 , преобладающей при $\lambda_{exc} = 720$ нм (кривая 1), наблюдается также вторая полоса, связанная с переходами между уровнем мелкой донорной примеси Si_{Ga} в центре КЯ и первой подзоной тяжелых дырок (полоса D_{OW}^{0} -1*hh*) [12–14]. Несмотря на то что излучение из КЯ представлено широкими полосами без видимых признаков экситонной люминесценции, в спектре ВФЛ (кривая 3) присутствуют два острых пика, обусловленных экситонными переходами между первыми подзонами тяжелых и легких дырок и первой электронной подзоной КЯ (пики 1e-1hh и 1e-1lh соответственно). Такая же ситуация наблюдается на рис. З для более узкой квантовой ямы (NU791), за исключением соотношения между интенсивностями пиков 1e-1hh и 1e-1lh. Otносительно малые интенсивности экситонных пиков в спектре ВФЛ (соответственно малая сила осциллятора экситонных переходов) свидетельствуют о наличии в КЯ структуры NU791 более сильного по сравнению с NU790 электрического поля.

После обработки в водородной плазме интенсивность перехода 1e- A_{QW}^0 в максимуме при $\lambda_{exc} = 720$ нм немного увеличилась для *NU*790 (в ≈ 2 раза) и практически не изменилась для *NU*791. В то же время при $\lambda_{exc} = 488$ нм интенсивность ФЛ сильно увеличилась для образца *NU*790 (в ≈ 8 раз) и в меньшей степени для *NU*791 (в ≈ 2 раза) за счет усиления обоих примесных переходов. При этом переход D_{QW}^0 -1*hh* становится доминирующим. Дополнительные исследования ФЛ в барьерах при возбуждении длиной волны 488 нм показали сильное увеличение интенсивности люминесценции

доминирующего перехода e- C_{As} в слоях AlGaAs образца NU790 (более чем на порядок) и гораздо меньшее в NU791 (в ≈ 1.5 раза). Это означает, что атомарный водород за счет пассивации глубоких дефектов в барьерах (а не на гетероструктурах) способствует возрастанию времени жизни носителей заряда в структуре, что в свою очередь приводит к увеличению числа фотовозбужденных носителей, которые попадают в КЯ из барьеров.

Ширина полос ФЛ, соответствующих переходам $1e-A_{OW}^0$ (рис. 2 и 3, кривые 1), после гидрогенизации как уменьшается (для NU790), так и увеличивается (для NU791). Тем не менее для обеих структур заметен сдвиг энергии переходов в низкоэнергетическую сторону. В спектре ВФЛ структуры NU790 после водородной обработки также появляется сильный сдвиг экситонных переходов в сторону низких энергий, характерный для эффекта Штарка, т.е. связанный с усилением электрического поля в КЯ. Усиление поля является причиной сильного уменьшения интенсивностей экситонных пиков в спектрах ВФЛ, особенно 1e-1hh. Уменьшение силы осциллятора экситонных переходов после гидрогенизации наблюдается в спектре ВФЛ и для структуры NU791, но без заметного сдвига энергий. Последнее обстоятельство связано, вероятно, с существенно меньшим значением штарковского сдвига энергий для узких ям ($\Delta E \propto L_z^4$ в случае слабых электрических полей).

Метод ФО также подтверждает усиление электрических полей в образцах после плазменной обработки. Спектр ФО исходного образца NU790, представленный на рис. 4, содержит две группы осцилляций — от GaAs в области E_0 -перехода с доминирующей экситонной компонентой и от квантовой ямы. После гидрогенизации сигнал ФО GaAs немного уменьшается по амплитуде с изменением формы спектра, вероятно, из-за появления механических напряжений в GaAs-буферном слое. В то же время амплитуда сигнала ФО КЯ сильно увеличивается, а спектр становится достаточно широким, что сви-



Рис. 4. Спектры фотоотражения исходной (*a*) и гидрогенизированной (*b*) структур *NU*790 при 5 К. *1* — GaAs, *2* — QW.



Рис. 5. Схематическая зонная диаграмма антимодулированно легированной GaAs/AlGaAs-структуры до (1) и после (2) гидрогенизации.

детельствует о наличии в КЯ сильного электрического поля.

Таким образом, результаты измерений указывают на два основных эффекта, вызванных обработкой структур в водородной плазме:

— интенсивность интегральной ФЛ от квантовых ям значительно увеличивается только за счет возбуждения люминесценции в барьерах,

— электрические поля в КЯ становятся сильнее.

Первый эффект является результатом пассивации атомарным водородом только глубоких дефектов в эпитаксиальных слоях (в нашем случае в барьерах), приводящей к увеличению рекомбинационного времени жизни носителей зарядов в структуре [1]. Второй эффект отличается от результатов исследований, которые указывают на увеличение интенсивности ФЛ из КЯ вблизи поверхности из-за уменьшения электрических полей в структуре в результате пассивации поверхностных состояний (например, [5]). Известно, что в GaAs большая плотность поверхностных состояний закрепляет уровень Ферми приблизительно в середине запрещенной зоны [15]. Это приводит к появлению электрического поля вблизи поверхности, которое уменьшает интенсивность люминесценции из КЯ в области поля из-за уменьшения силы осциллятора оптических переходов при эффекте Штарка в квантово-размерных структурах, а также из-за диссоциации экситонов [16]. Тем не менее мы полагаем, что наблюдаемое увеличение приповерхностных электрических полей в антимодулированно легированных структурах связано именно с пассивацией поверхностных состояний при отсутствии нейтрализации атомарным водородом мелкой остаточной примеси в нелегированной части структуры. Комплексы водорода с мелкой примесью в отличие от более стабильных комплексов с глубокой примесью быстро распадаются при наличии как сильных внутренних электрических полей в структуре, так и освещения, генерирующего неосновные носители заряда (в частности, при возбуждении ФЛ) [1]. Уменьшение плотности поверхностных состояний приводит к откреплению уровня Ферми от середины запрещенной зоны и его сдвигу к положению акцепторного уровня в верхнем слое GaAs *p*-типа, вызывая дополнительный изгиб зон и, следовательно, увеличение приповерхностного электрического поля. Ситуация иллюистрируется рис. 5. Электрическое поле, усиленное в результате гидрогенизации, приводит к дальнейшему гашению экситонной люминесценции, как видно из спектров ВФЛ (рис. 2 и 3, кривые 3).

Из вышесказанного следует, что нейтрализация атомарным водородом остаточного углерода в специально не легированных слоях структур улучшила бы экситонную люминесценцию из КЯ. Однако мы не наблюдали эффекта нейтрализации водородом мелкой примеси в слоях. Для плазменной обработки в течение 10 мин длина диффузии атомарного водорода $L_{\rm H} = (D_{\rm H} \cdot t)^{0.5}$, рассчитанная исходя из коэффициента диффузии $D_{\rm H} = 2.9 \cdot 10^{-10} \, {\rm cm^2/c}$ (для нелегированного GaAs при 260°C [1]), составляет ≈ 4 мкм. Порядок величины L_н указывает на то, что водород при данных режимах гидрогенизации достигает подложки структуры. При этом его концентрация в слоях может быть достаточно высокой, так как внедренная доза водорода превышает 10¹⁶ см⁻². Отсутствие нейтральных С⁻ – H⁺ и Si⁺-H⁻ комплексов, вероятно, связано с присутствием в структуре достаточно больших внутренних электрических полей и освещения, которые способствуют распаду комплексов. Распад нейтральных комплексов мелкой примеси с водородом в электрических полях и дрейф атомарного водорода из области поля наблюдался, например, в структурах GaAs с барьерами Шоттки [1]. Порядок величины напряженности электрического поля в барьерных слоях исходных структур можно оценить на основе зонной диаграммы (рис. 5), используя упрощенные выражения $F\approx 0.5 E_g/(L_{\rm b2}+L_{\rm cap})$ для верхнего и $F \approx E_g/L_{b1}$ для нижнего барьеров (E_g — ширина запрещенной зоны GaAs). Полученные значения напряженностей (≈ 200 и ≈ 30 кВ/см) являются достаточно большими и несомненно способствуют распаду комплексов [1].

Мы также должны отметить, что использовали плазменные обработки с энергиями ионов водорода, которые превышают пороговую энергию образования точечных дефектов в GaAs. Согласно TRIM-вычислениям [17], ионы водорода используемых нами энергий (< 400 эВ) создают точечные дефекты только в верхнем GaAs-слое структур. Тем не менее собственные дефекты в GaAs и AlGaAs обладают высокой подвижностью даже при низких температурах обработки. Обычно расстояния, на которых точечные дефекты могут сильно воздействовать на эффективность люминесценции из GaAs/AlGaAs-квантовых ям, согласно экспериментам по ионному травлению, составляют ≈ 100 нм [18,19]. В нашем случае мы не наблюдали деградации ФЛ ни в барьерах, ни в КЯ, что, вероятно, связано с пассивацией водородом большей части радиационных дефектов, образующихся при плазменной обработке. Индикатором наличия слабых радиационных нарушений в приповерхностной области структур можно считать появление в спектрах ФЛ GaAs-слоев структур, обработанных в плазме, слабой полосы ≈ 1.48 эВ (*e*- $V_{\rm Ga}$), обычно наблюдающейся при радиационных воздействиях [20].

4. Заключение

Антимодулированно легированные кремнием GaAs/AlGaAs-структуры с одиночными квантовыми ямами вблизи поверхности, полученные методом МЛЭ, были обработаны в водородной плазме и исследованы методами ФЛ, ВФЛ и ФО при 5 К.

В спектрах ФЛ из КЯ исходных структур при возбуждении длиной волны 720 нм доминировал электронный переход на акцептор углерода ($1e-A_{QW}^0$). При возбуждении длиной волны 488 нм наблюдались связанные с примесями C_{As} и Si_{Ga} переходы $1e-A_{QW}^0$ и D_{QW}^0 -1hh. Экситонные переходы 1e-1hh, 1e-11h обнаружены только в спектрах ВФЛ. После обработки в водородной плазме наблюдалось сильное увеличение интенсивности переходов $1e-A_{QW}^0$ и D_{QW}^0 -1hh только при возбуждении ФЛ выше ширины запрещенной зоны AlGaAs как следствие пассивации атомарным водородом глубоких дефектов в барьерных слоях. В то же время экситонные переходы были ослаблены обработкой в плазме. Из спектров ВФЛ и ФО следует, что электрическое поле в приповерхностной области структур усилилось.

Усиление электрического поля в антимодулированно легированных структурах с КЯ в результате плазменной обработки объясняется пассивацией поверхностных состояний атомарным водородом при отсутствии нейтрализации мелкой примеси в эпитаксиальных слоях структуры (вследствие распада комплексов с водородом). Это приводит к откреплению уровня Ферми от середины запрещенной зоны и его смещению к уровню энергии акцепторной примеси в специально не легированном верхнем слое GaAs (*p*-типа).

Список литературы

- [1] S.J. Pearton. Mater. Sci. Forum., 148–149, 393 (1994).
- [2] L. Pavesi, F. Martelli, D. Martin, F.K. Reinhart. Appl. Phys. Lett., 54, 1522 (1989).
- [3] J.M. Zavada, F. Voillot, N. Lauert, R.G. Wilson, B. Theys. J. Appl. Phys., 73, 8489 (1993).
- [4] R. Fisher, G. Peter, E.O. Göbel, M. Capazzi, A. Frova, A. Fisher, K. Ploog. Appl. Phys. Lett., 60, 2788 (1992).
- [5] Y.-L. Chang, I.-H. Tang, Y.-H. Zhang, J. Merz, E. Hu, A. Frova, V. Emiliani. Appl. Phys. Lett., 62, 2697 (1993).
- [6] J. Chevallier, B. Clerjand, B. Pajot. In: Semiconductors and Semimetals (San Diego, Academic Press, 1991) v. 34, p. 447.
- [7] F. Sarto, M. Capizzi, A. Frova. Semicond. Sci. Technol., 8, 1231 (1993).
- [8] P.O. Holz, A.C. Ferreira, Q.X. Zhao, B. Monemar, M. Sundaram, K. Campman, J.L. Merz, A.C. Gossard. *Shallow-Level Centers in Semiconductors* (Amsterdam, North-Holland, 1996) p. 67.

- [9] T. Maeda, J.W. Lee, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, F. Ren, C. Constantine, R.J. Shul. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 510, 209 (1998).
- [10] W.T. Masselink, Yia-Chung Chang, H. Morkoc. Phys. Rev. B, 32, 5190 (1985).
- [11] G.C. Rune, P.O. Holtz, M. Sundaram, J.L. Merz, A.C. Gossard, B. Monemar. Phys. Rev. B, 44, 4010 (1991).
- [12] L.E. Oliveira, G.D. Mahan. Phys. Rev. B, 47, 2406 (1993).
- [13] D.C. Reynolds, C.E. Leak, K.K. Bajaj, C.E. Stutz, R.J. Jones, K.R. Evans, P.W. Yu, W.M. Theis. Phys. Rev. B, 40, 6210 (1989).
- [14] J.A. Brum, C. Priester, G. Allan. Phys. Rev. B, 32, 2378 (1985).
- [15] M.D. Pashley, K.W. Haberern, R.M. Feenstra, P.D. Kirchner. Phys. Rev. B, 48, 4612 (1993).
- [16] C. Weisbuch, B. Vinter. Quantum semiconductor structures. Fundamentals and Applications (San Diego, Academic Press, 1991).
- [17] *Handbook of ion implantation technology*, ed. by J.F. Ziegler (Amsterdam, Horth-Holland, 1992).
- [18] 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).
- [19] R. Germann, A. Forchel, M. Bresch, H.P. Meier. J. Vac. Sci. Technol. B, 7, 1475 (1989).
- [20] S.M. Khanna, A. Jorio, C. Carlone, M. Parenteau, A. Houdayer, J.W. Gerdes. IEEE Trans. Nucl. Sci., 42, 2095 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence of anti-modulation doped near-surface GaAs/AlGaAs single quantum well structures exposed to hydrogen plasma

Yu.A. Bumai, G. Gobsch*, R. Goldhahn*, N. Stein*, A. Golombek*, V. Nakov*, T.S. Cheng⁺

Belarussian State Polytechnical Academy, 220027 Minsk, Belarus * Institute f. Physic, TU Ilmenau, PSF 327, D-98684 Ilmenau, FRG + School of Physics and Astronomy, Nottingham University, Nottingham NG7 2RD, UK

Abstract The anti-modulation Si-doped GaAs/AlGaAs structures with near-surface single quantum wells (QWs) grown by molesular-beam epitaxy were exposed to hydrogen plasma at 260°C and investigated by low-temperature photoluminescence, photoluminescence excitation and photoreflectance spectroscopy. After hydrogenation, the quenching of the excitonic luminescence for the below AlGaAs band gap excitation due to the increase of electric field in the structure has been observed. The effect is consistent with unpinning of Fermi level from mid gap of nominally undoped (p-type) GaAs cap layer due to passivation of surface states by hydrogen without neutralization of shallow impurities in the epilayers (owing to ligth- and fielf-induced decay of the copmlexes containing hydrogen).