

УДК 621.315.592

**ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ КРИСТАЛІВ GaAs
В ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ СПЕКТРУ**

М. І. Клюй, А. І. Ліптуга, В. Б. Лозінський

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна. E-mail: klyui@isp.kiev.ua

А. П. Оксанич, С. Е. Притчин, Ф. В. Фомовський

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, 39600, м. Кременчук, Україна. E-mail: Oksanich@kdu.edu.ua

Досліджені оптичні властивості кристалів напівізолюючого GaAs в інфрачервоній області спектру та вплив на них різних модифікуючи обробок. Показано, що попередня обробка в плазмі водню, азоту чи аргону підвищує деградаційну стійкість кристалів напівізолюючого GaAs до дії високочастотного електромагнітного поля і термічних обробок. Запропоновані механізми, які пояснюють покращення оптичного пропускання в ІЧ-області спектру оброблених в плазмі кристалів напівізолюючого GaAs в інфрачервоній області після тривалої обробки в високочастотному електромагнітному полі. Продемонстровано практичне застосування вказаного ефекту для покращення пропускання оптичних елементів на основі GaAs при осадженні на них просвітлюючих алмазоподібних вуглецевих плівок.

Ключові слова: арсенід галію, оптичні властивості, плазмові обробки, високочастотні обробки.

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ GaAs
В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Н. И. Клюй, А. И. Липтуга, В. Б. Лозинский

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
просп. Науки, 41, г. Киев, 03028, Украина. E-mail: klyui@isp.kiev.ua

А. П. Оксанич, С. Э. Притчин, Ф. В. Фомовский

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, 39600, г. Кременчуг, Украина. E-mail: Oksanich@kdu.edu.ua

Исследованы оптические свойства кристаллов полуизолирующего GaAs в инфракрасной области спектра и влияние на них различных модифицирующих обработок. Показано, что предварительная обработка в плазме водорода, азота или аргона повышает деградационную стойкость кристаллов полуизолирующего GaAs к воздействию высокочастотного электромагнитного поля и термическим обработкам. Предложены механизмы, объясняющие улучшение оптического пропускания в ИК-области спектра обработанных в плазме кристаллов полуизолирующего GaAs в ИК-области после длительной обработки в высокочастотном электромагнитном поле. Продемонстрировано практическое применение указанного эффекта для улучшения пропускания оптических элементов на основе GaAs при нанесении на них просветляющих алмазоподобных углеродных пленок.

Ключевые слова: арсенид галлия, оптические свойства, плазменные обработки, высокочастотные обработки.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Одним із матеріалів, які використовуються для виготовлення оптичних елементів ІЧ-оптики є напівізолюючий арсенід галію [1]. Це зумовлено його оптичними властивостями, зокрема, значенням показника заломлення в цій області та практично неселективним оптичним пропусканням в достатньо широкому спектральному діапазоні [2, 3]. У той же час, матеріал є дуже чутливим до умов вирощування, які і визначають рівень внутрішніх механічних напружень і густину дислокацій в ньому [4, 5]. Крім того, подальші обробки можуть також стимулювати релаксацію механічних напружень в кристалах GaAs і зміну його оптичних та електричних властивостей [5, 6]. Це обумовлено тим, що релаксація напружень відбувається завдяки генерації структурних дефектів, що призводять до зміни властивостей кристалу [5, 6]. Слід зазначити, що, при експлуатації в екстремальних умовах, прилади на основі GaAs також можуть піддаватись різним зовнішнім впливам – термічним, радіаційним, електромагнітним.

Мета роботи – дослідження впливу плазмових обробок, швидких термічних відпалів та високочас-

тотного електромагнітного опромінення на оптичні властивості кристалів напівізолюючого GaAs в ІЧ-області спектру задля пошуку шляхів покращення його деградаційної стійкості.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Кристали напівізолюючого GaAs з орієнтацією (100), леговані Cr (з питомим опором $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) були вирощені методом Чохральського з рідинною герметизацією Ba_2O_3 . Досліджувалися три серії зразків – № 1, № 2 і № 3 – оброблені в плазмі водню, азоту або аргону відповідно. Для порівняння також досліджувалися вихідні зразки, які не проходили жодних попередніх обробок. Плазмові обробки та осадження алмазоподібних вуглецевих плівок (АВП) виконувалися в плазмовому реакторі установки PE – CVD (plasma – enhanced chemical vapor deposition), розробленої авторами раніше [7]. Режим обробок були наступними: плазмова обробка – 15 хвилин при потужності ВЧ-розряду 175 Вт на частоті 13,56 МГц. Для обробки у ВЧ-електромагнітному полі використовувалась та сама установка, при цьому досліджувалась частина кристала закривалась маскою (рис. 1,а), що виключало інший вплив на зразок, окрім ВЧ-поля.

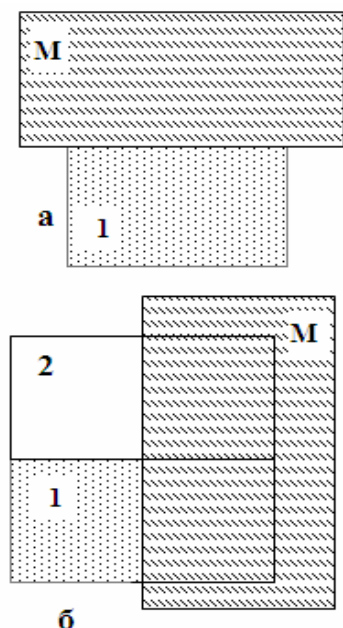


Рисунок 1 – Технологічна схема обробки зразків GaAs: а) обробка в плазмі (H^+ , Ar^+ , N^+) (15 хв., 175 Вт, 105 Па); 1 – оброблена область, М – маска; б) осадження АВП (47 хв., 250 Вт, 105 Па) на область оброблену в плазмі (1 на рис. 1,а) – 1; на область, що пройшла ВЧ-обробку під маскою – 2

ВЧ-обробки проводились в два етапи: 1–15 хвилин при потужності плазмового розряду 175 Вт, 2–47 хвилин при потужності плазмового розряду 250 Вт.

Подальший швидкий термічний відпал (ШТВ) зразків проводився при температурі 600 °С протягом 30 с в атмосфері аргону. Осадження АВП (а – С:Н:Н) на GaAs проводилося з газової суміші $CH_4-H_2-N_2-Ar$ при вмісті азоту в плазмі 45 % (за парціальним тиском) протягом 47 хвилин при потужності ВЧ-розряду 200–250 Вт. При цьому осадження АВП проводилось тільки на частину зразка, а інша частина проходила другий етап ВЧ-обробки (рис. 1,б).

Спектри ІЧ-пропускання та відбивання вимірювались на Фур'є-спектрометрі Infracum FT-801 в спектральному інтервалі 5–15 мкм.

Результати та обговорення. На рис. 2 наведено результати вимірювань спектрів пропускання в ІЧ-області спектру трьох зразків GaAs. Видно, що вихідні зразки № 1 і № 2 мають пропускання типове для напівізолюючого GaAs у цій області – близько 56 %. Пропускання зразка № 3 є дещо вищим (~60 %), що, ймовірно, зумовлено більш високою структурною досконалістю даного кристалу. Цей висновок був підтверджений дослідженнями спектрів комбінаційного розсіювання світла. Показано, що уширення піку в спектрі КРС зразка № 3 було меншим ніж для зразків № 1 і № 2, а структурна досконалість, відповідно, вищою.

Після плазмової обробки, яка, звичайно, супроводжувалась і одночасною обробкою у ВЧ-

електромагнітному полі, пропускання всіх зразків падало. На рис. 2 наведені спектри пропускання зразків, що пройшли виключно двохстадійну ВЧ-обробку, оскільки під час плазмових обробок та осадження АВП знаходились під маскою (рис. 2, спектри 1а–3а) відповідно до схем на рис. 1,а,б. Видно, що пропускання всіх зразків після ВЧ-обробки суттєво зменшувалось. В той же час пропускання зразка № 3 зменшилось на меншу величину (рис. 2, спектр 3а).

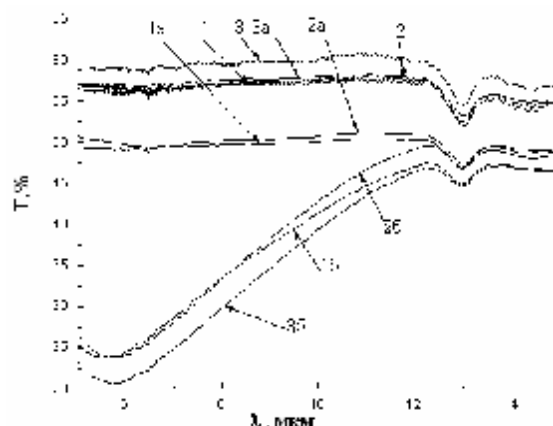


Рисунок 2 – Спектри пропускання кристалів GaAs. 1, 2, 3 – вихідні зразки; 1а, 2а, 3а – зразки 1, 2, 3 відповідно після двохстадійної ВЧ-обробки; 1б, 2б, 3б – зразки 1а, 2а, 3а відповідно після ШТВ

Доказано, що для зразка № 3 після першої ВЧ-обробки пропускання стабілізувалось практично на рівні, характерному для вихідних зразків № 1 і № 2, а подальші ВЧ-обробки на його властивості не впливали.

Однак подальший швидкий термічний відпал призвів до катастрофічного падіння пропускання для всіх зразків (рис. 2, спектри 1б–3б).

На нашу думку, описані процеси пов'язані з процесами релаксації внутрішніх механічних напружень в GaAs під дією обробок. Така релаксація, як було показано раніше [5–7], супроводжується зміною структурних, оптичних і електричних властивостей матеріалу і відбувається за рахунок генерації додаткових структурних дефектів.

Під дією ВЧ-електромагнітного поля та плазмової обробки відкритої ділянки, кристал GaAs частково розігрівається, що і викликає описану релаксацію. Результати впливу ШТВ на пропускання GaAs підтверджують запропоновану модель.

Для того, щоб визначити вплив обробок на властивості поверхні GaAs було досліджено спектри відбивання зразків з серії № 3 (рис. 3).

Як видно з рис. 3, всі зміни після обробок не перевищують 4–5 %. Для зразка, що пройшов двохстадійну ВЧ-обробку, спектр відбивання є близьким до спектру вихідного кристалу (рис. 3, спектр 1), а подальший ШТВ на ~2 % зменшує відбивання в спектральному діапазоні 6–12 мкм (рис. 3, спектр 1а). Враховуючи значні зміни спектрів пропускання піс-

ля вказаних обробок, можна зробити висновок, що дані щодо відбивання підтверджують запропоновану вище модель.

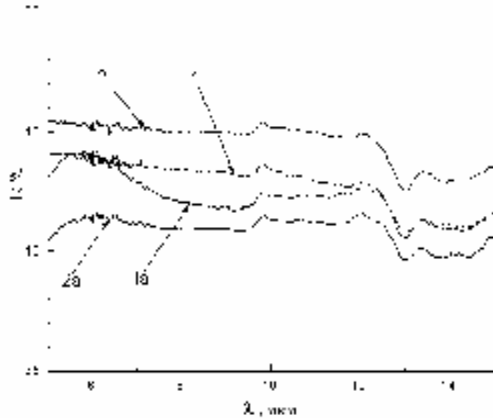


Рисунок 3 – Спектри відбивання GaAs: 1 – після двостадійної ВЧ-обробки; 1а – зразок 1 після ШТВ; 2 – після обробки в плазмі азоту і наступної довготривалої ВЧ-обробки; 2а – зразок 2 після ШТВ

Наступна серія зразків проходила обробку в плазмі різних газів. При цьому відбувалась модифікація приповерхневого шару зразка прискореними іонами і одночасна ВЧ-обробка всього кристалу. На рис. 4,а наведені розраховані методом Монте-Карло [8] профілі розподілу іонів водню, азоту та аргону в GaAs.

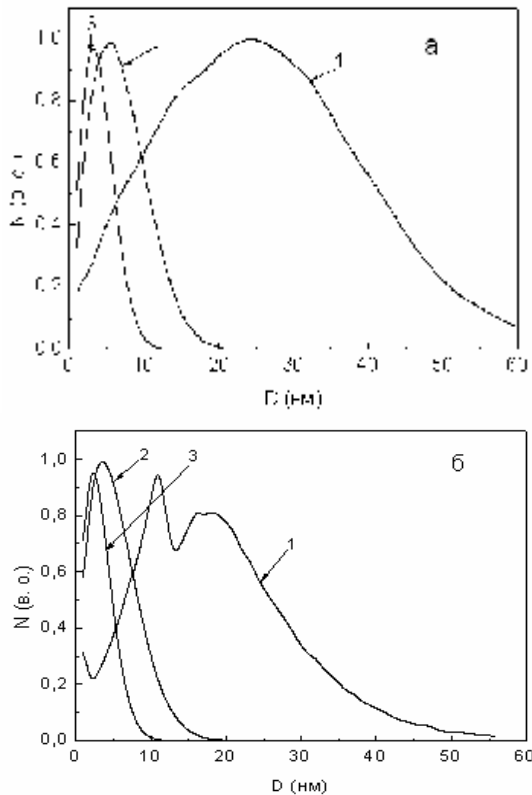


Рисунок 4 – Результати розрахунків, виконаних методом Монте-Карло профілів розподілу іонів (а) та вакансій (б) в плазмово-оброблених кристалах GaAs: 1 – H⁺, 2 – N⁺, 3 – Ar⁺

Там же (рис. 4,б) зображені профілі розподілу радіаційних дефектів (вакансій), які створюються в приповерхневому шарі прискореними іонами. Значимо, що наведені на рис. 4 профілі отримані для енергії іонів 2 кеВ, оскільки при використаних потужностях ВЧ-розряду напруга зміщення на підкладинці не може перевищувати цю величину. З даних рис. 4 можна зробити висновок, що глибина модифікованого (дефектного) шару не перевищує 50, 15 та 10 нм для обробок в плазмі водню, азоту та аргону, відповідно.

Раніше було показано, що плазмові обробки призводять до деякого погіршення пропускання кристалів напівізольюючого GaAs в ІЧ-області спектру. Цей ефект пов'язувався з розупорядкуванням поверхневого шару радіаційними обробками, що було підтверджено даними досліджень, виконаних методом комбінаційного розсіяння світла. Як вже зазначалось вище, на падіння пропускання буде також впливати і ВЧ-обробка всього кристалу протягом плазмової обробки.

Після довготривалої ВЧ-обробки плазмово-модифікованих кристалів GaAs їх пропускання не тільки не зменшувалось, як це спостерігалось для необроблених зразків (рис. 2, спектри 1а, 2а), але навіть суттєво зростало (рис. 5, спектри 1а, 2а), в кінцевому результаті, навіть, перевищивши пропускання вихідних зразків (рис. 5, спектри 1, 2).

Відзначимо, що для зразка, обробленого в плазмі азоту і після наступної довготривалої ВЧ-обробки, пропускання дещо не досягало вихідного рівня (рис. 5, спектр 3а), ймовірно, за рахунок збільшення відбивання (рис. 3, спектр 2). Цей ефект може бути обумовлений також утворенням на поверхні кристалу складної оптичної системи в результаті плазмової обробки, включаючи формування збагаченого галієм приповерхневого шару [9].

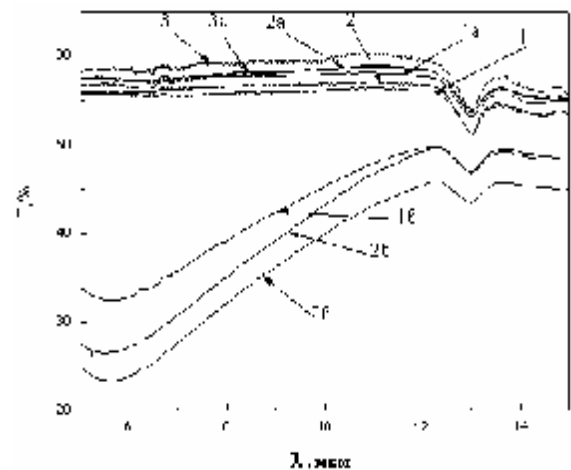


Рисунок 5 – Спектри пропускання кристалів GaAs: 1, 2, 3 – вихідні зразки; 1а, 2а, 3а – зразки 1, 2, 3, після плазмової H⁺, Ar⁺, N⁺, відповідно, та довготривалої ВЧ-обробки; 1б, 2б, 3б – зразки 1а, 2а, 3а, відповідно після ШТО

Подальша термічна обробка навпаки приводить до суттєвого зменшення відбивання (рис. 3, спектр 2а). В цьому випадку на поверхні GaAs унаслідок відпалу і за наявності на поверхні галію і в приповерхневому шарі азоту може формуватись шар GaN [10]. Оскільки, показник заломлення GaN в ІЧ-області спектру є суттєво меншим, ніж показник заломлення GaAs [11], плівка GaN може діяти як антивідбиваючий (просвітлюючий) шар.

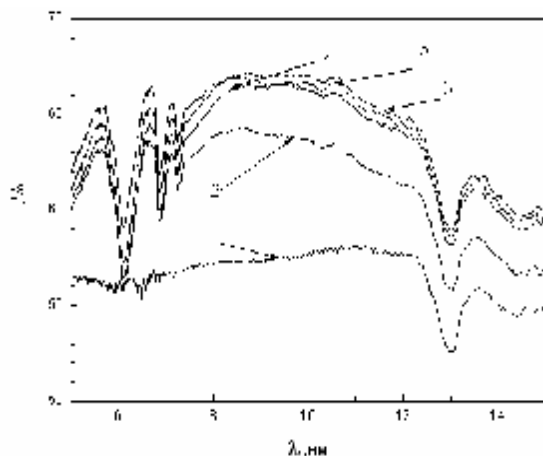


Рисунок 6 – Спектри пропускання кристалів GaAs:

1 – вихідний зразок; 2 – вихідний зразок після осадження АВП; 3, 4, 5 – кристал GaAs після плазмової обробки в H^+ (3), Ar^+ (4), N^+ (5) та осадження АВП

Проте, незалежно від цього ефекту, пропускання відпаленого зразка № 3, так само як і відпалених зразків № 1 і № 2, різко падало (рис. 5, спектри 1б–3б). Причиною цього є той самий ефект релаксації внутрішніх механічних напружень, який відбувається завдяки генерації нових структурних дефектів в кристалах GaAs, як це спостерігалось для зразків, що не проходили плазмових обробок. Проте, як впливає з порівняння результатів, наведених на рис. 2 і рис. 5, плазмові обробки дозволяють дещо зменшити негативний вплив ШТВ на пропускання кристалів напівізолюючого GaAs.

Іншим важливим практичним застосуванням запропонованих технологічних підходів є збільшення пропускання в ІЧ-області спектру оптичних елементів на основі напівізолюючого GaAs [2] (рис. 6). Дійсно, як видно з рис. 6, застосування плазмової обробки дозволяє збільшити пропускання кристалу GaAs, покритого антивідбиваючою алмазоподібною вуглецевою плівкою (рис. 6, спектри 3–5) порівняно з просвітленим, але необробленим кристалом (рис. 6, спектр 2).

Автори вдячні канд. фіз.-мат. наук В.О. Мороженку за вимірювання спектрів відбивання зразків GaAs.

ВИСНОВКИ. Найбільш важливим є факт суттєвого покращення деградаційної стійкості кристалів

напівізолюючого арсеніду галію до дії ВЧ та термічних обробок за рахунок застосування попередніх плазмових обробок. Ці обробки формують частково від релаксований порушений приповерхневий шар, який може гетерувати дефекти з решти об'єму кристалу під час подальших обробок.

Застосування вказаної обробки також дозволяє покращити пропускання в ІЧ-області спектра системи АВП–GaAs, що є практично важливим для застосування вказаних структур як елементів ІЧ-оптики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B. *Semiconductor Opto-Electronics*. Butterworth&Co (Publishers) Ltd, 1973.
2. Ключ Н.И., Липтуга А.И., Лозинский В.Б. и др. Применение алмазоподобных углеродных пленок для просветления кристаллов полуизолирующего GaAs в ИК-области спектра // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Т. 38, № 13. – С. 27–34.
3. Klibanov L., Croitoru N., Seidman A. et al. Diamond-like carbon thin films as antireflective and protective coatings of GaAs elements and devices // *Opt. Eng.* – 2000. – V. 39, № 4. – P. 989.
4. Atanassova E.D., Belyaev A.E., Konakova R.V. et al., Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures. – Kharkiv: NTC “Institute of Single Crystals”, 2007. – 216 p.
5. Kryshab T.G., Lytvyn P.M., Mazin M.A. The structural relaxation in single crystals stimulated by microwave radiation // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 1997. – Т. 19, № 5. – С. 21–26.
6. Belyaev A.E., Venger E.F., Ermolovich I.B. et al. Effect of microwave and laser radiations on the parameters of semiconductor structures. – Kiev: Intas, 2002. – 192 p.
7. Ключ М.И., Лук'янов А.М., Осовский В.Д. і ін. Особенности технологии фотостимульованого осадження тонких алмазоподібних вуглецевих плівок // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 67–71.
8. The Stopping and Range of Ions in Matter: [Електронний ресурс] – <http://www.srim.org>.
9. Surdu-Bob C.C., Sullivan J.L., Saied S.O. et al. Surface compositional changes in GaAs subjected to argon plasma treatment // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 202. – PP. 183–198.
10. Augelli V., Ligonzo T., Minafra A. et al. Optical and electrical characterization of n-GaAs surfaces passivated by N_2-H_2 plasma // *Journal of Luminescence*. – 2003. – Vol. 102–103. – PP. 519–524.
11. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L. and Shur M.S., (eds), *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, and SiGe*, John Wiley and Sons, ISBN 0–471–35827, New York, 2001.

OPTICAL PROPERTIES OF MODIFIED GaAs CRYSTALS IN INFRARED SPECTRAL RANGE

N. Klyui, A. Liptuga, V. Lozinskyi

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine
prosp. Nauki, 41, Kiev, 03028, Ukraine. E-mail: klyui@isp.kiev.ua

A. Oksanich, S. Pritchyn, F. Fomovskyi

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University
vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: Oksanich@kdu.edu.ua

Optical properties of semi-insulating GaAs crystals in infrared (IR) spectral range and effect of different modification treatments on them are studied. It is shown that preliminary treatment in hydrogen, nitrogen or argon plasma leads to improvement of degradation stability of the semi-insulating GaAs crystals against action of radio-frequency (rf) electromagnetic field and thermal treatments. The mechanisms of optical transmittance improvement in IR spectral range after long-time rf-irradiation of the plasma treated semi-insulating GaAs crystals are proposed. A practical application of the mentioned effect is proposed to improve transmittance of GaAs-based optical elements under deposition of antireflection diamond-like carbon films.

Key words: gallium arsenide, optical properties, plasma treatments, rf-treatments.

REFERENCES

1. Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B. *Semiconductor Opto-Electronics*. Butterworth&Co (Publishers) Ltd, 1973.
2. Klyui N.I., Liptuga A.I., Lozinsky V.B. et al. Application of diamond-like carbon films as antireflection coatings for semi-insulating GaAs crystals in infrared spectral range // *Technical Phys. Letters*. – 2012. – V. 38, № 13. – PP. 27–34. [in Russian]
3. Klivanov L., Croitoru N., Seidman A., Gilo M., Dahan R. Diamond-like carbon thin films as antireflective and protective coatings of GaAs elements and devices // *Opt. Eng.* – 2000. – V. 39, № 4. – P. 989.
4. Atanassova E.D., Belyaev A.E., Konakova R.V. et al. *Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures*. – Kharkiv: NTC “Institute of Single Crystals”, 2007. – 216 p.
5. Kryshchak T.G., Lytvyn P.M., Mazin M.A., The structural relaxation in single crystals stimulated by microwave radiation // *Metalphysics and advanced technologies*. – 1997. – Vol. 19, № 5. – PP. 21–26.
6. Belyaev A.E., Venger E.F., Ermolovich I.B. et al. *Effect of microwave and laser radiations on the parameters of semiconductor structures*. – Kiev: Intas, 2002. – P. 192. [in Ukrainian]
7. N.I. Klyui, A.N. Lukyanov, V.D. Osovskiy, V.P. et al. Peculiarities of technology for plasma- and photo-stimulated deposition of thin diamond-like carbon films // *Physics and chemistry of Solids*. – 2006. – V. 7, № 1. – PP. 67–71.
8. *The Stopping and Range of Ions in Matter*: [Electronic resource] – <http://www.srim.org>.
9. Surdu-Bob C.C., Sullivan J.L., Saied S.O. et al. Surface compositional changes in GaAs subjected to argon plasma treatment // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 202. – PP. 183–198.
10. Augelli V., Ligonzo T., Minafra A. Et al. Optical and electrical characterization of n-GaAs surfaces passivated by N₂-H₂ plasma // *Journal of Luminescence*. – 2003. – Vol. 102–103. – PP. 519–524.
11. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L. and Shur M.S., (eds), *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, and SiGe*, John Wiley and Sons, ISBN 0-471-35827, New York, 2001.

Стаття надійшла 05.06.2012.

Рекомендовано до друку
д.т.н., проф. Петренко В.Р.