

©1995 г.

## ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ GaAs (100) ХАЛЬКОГЕНИДАМИ ГАЛЛИЯ $A_2^{III}B_3^{VI}$ (110)

*Б.И.Сысоев, Н.Н.Безрядин, Г.И.Котов, Б.Л.Агапов, В.Д.Стрыгин*

Воронежский технологический институт,

394000, Воронеж, Россия

(Получена 17 мая 1994 г. Принята к печати 6 июня 1994 г.)

С использованием методов электронной микроскопии исследована поверхность арсенида галлия (100) после термической обработки в парах халькогенов. Анализ электронограмм, полученных в просвечивающей геометрии, позволил выявить эпитаксиальное соотношение подложки GaAs (100) и образующегося после обработки слоя халькогенида галлия  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (110).

Энергетический спектр электронных состояний вблизи поверхности GaAs (100) исследован методом изотермической сканирующей спектроскопии глубоких уровней. Установлено, что поверхностные электронные состояния с энергией  $E_c - 0.40$  эВ отсутствуют в запрещенной зоне GaAs после обработки в парах халькогенов.

Предложен механизм уменьшения плотности поверхностных электронных состояний в запрещенной зоне GaAs, основанный на реконструированной поверхности GaAs (100) в процессе гетеровалентного замещения мышьяка халькогенами с образованием тонкого псевдоморфного слоя  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (110).

Закрепление уровня Ферми на поверхности GaAs вблизи энергии на  $0.7 \pm 0.1$  эВ выше валентной зоны ( $E_v$ ) обусловлено высокой плотностью поверхностных электронных состояний (ПЭС) [1,2]. Это явление налагает ряд ограничений на возможность реализации некоторых классов приборов на основе арсенида галлия, в частности, со структурой металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) и диодов Шоттки [1,2]. В настоящее время для снижения плотности ПЭС применяют различные методы обработок поверхности GaAs с использованием следующих химических реагентов:  $Na_2S \cdot 9H_2O$  [3],  $(NH_4)_2S_x$  [4,5],  $H_2S$  [6,7],  $H_2Se$  [8], пары халькогенов (S, Se, Te) [9,10]. Во всех работах отмечается, что снижение плотности ПЭС и открепление уровня Ферми обусловлено взаимодействием халькогенов с поверхностью GaAs. Однако остается не выясненным механизм снижения плотности ПЭС после обработки халькогенсодержащими реагентами. Поэтому в данной работе проведено исследование микроструктуры (микродифракция и микроизображение) приповерхностной области GaAs до и после обработки

в парах халькогенов с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Н-200. Электрофизические параметры границы раздела контролировались методом изотермической сканирующей спектроскопии глубоких уровней (ИССГУ) [11], являющимся одной из модификаций известного метода нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней.

## Эксперимент

Подложки GaAs (100) *n*-типа проводимости с уровнем легирования ( $N_D \sim 2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) полировались химико-динамическим способом в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5:1:1$ , затем в растворе  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1:10$  удалялся остаточный окисел. После промывки в деионизованной воде и сушки осуществляли обработку подложек в парах халькогенов в квазизамкнутом объеме с «горячими стенками». Температуру подложек выбирали в интервале 573–673 К, парциальное давление паров халькогенов — в интервале 0.133–1.33 Па. Ранее авторы работ [12,13] показали, что в процессе обработки подложек GaAs в парах халькогенов происходит гетеровалентное замещение мышьяка в GaAs и образование на поверхности слоев халькогенидов галлия  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ . В данной работе технологические режимы (температура подложки, парциальное давление паров халькогенов, длительность процесса) выбирались такими, чтобы толщина слоев соединений  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  не превышала 10 нм. Контроль толщины осуществлялся с помощью эллипсометра ЛЭФ-3.

Утончение образцов для дифракционных исследований в просвечивающем электронном микроскопе проводилось с обратной стороны образца в два этапа. Сначала методом абразивной шлифовки делалось углубление сферической формы с радиусом кривизны 7.5 мм, затем использовался метод распыления ионами аргона с энергией 5 кэВ до образования сквозного отверстия контролируемого размера в центре углубления. Полученные таким образом образцы исследовались в режиме микродифракции при ускоряющем напряжении 100 кВ. Энергетический спектр электронных состояний в приповерхностной области GaAs исследовался на структурах *Me*/GaAs с барьером Шоттки, сформированных до и после обработки поверхности GaAs в парах халькогенов. В качестве контактов использовали алюминий, золото, никель. Площадь контактов, напыленных через маску, составляла  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ .

Особенностью метода ИССГУ является то, что измерения осуществляются в квазиизотермических условиях при непрерывном изменении постоянной времени релаксации емкости ( $\tau$ ). Поэтому за один «температурный проход» от 77 до 370 К можно получать семейство спектров в координатах  $\ln(\tau_0/\tau_m) \sim T$ , где  $\tau_0$  — максимальное задаваемое в экспериментах значение постоянной времени релаксации,  $\tau_m$  — значение постоянной времени релаксации, соответствующее максимуму пика в спектре ИССГУ. Значение  $\tau_0$  составляло 20 с. Из наклона зависимости  $\ln(\tau_0/\tau_m)$  от  $1/T$  рассчитывалась термическая энергия активации соответствующих электронных уровней.

На электронограммах приповерхностной области GaAs после обработки ее в парах серы, селена, а также селена с теллуrom присутствуют две системы рефлексов, принадлежащих различным плоскостям обратной кубической гранецентрированной структуры (рис. 1). Одна принадлежит плоскости (100), что совпадает с кристаллографической ориентацией подложки GaAs, а другая — плоскости (110). Принадлежность рефлексов, соответствующих дифракционной картине от плоскости (100), арсениду галлия следует также из оценки относительных интенсивностей  $I/I_0$  рефлексов направлений  $\{hkl\}$  в последовательности, отвечающей плоскости (100). Дифракционная постоянная ( $\lambda L$ ) корректировалась таким образом, чтобы экспериментальные значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) в решетке GaAs наиболее полно соответствовали табличным значениям [14]. Тогда изменение ( $I/I_0$ ) рефлексов в последовательности  $\{hkl\}$ , принадлежащей плоскости (110), отвечает кубической решетке соединения  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (рис. 2). При этом экспериментальные значения  $d$  в решетке соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$  ближе к таковым табличным значениям для GaAs, чем к соответствующим значениям для  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . Это можно объяснить явлением псевдоморфизма тонких слоев  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , так как все исследуемые соединения (GaAs



Рис. 1. Типичная электронограмма приповерхностной области GaAs (100) в просвечивающей геометрии после обработки в парах халькогенов.

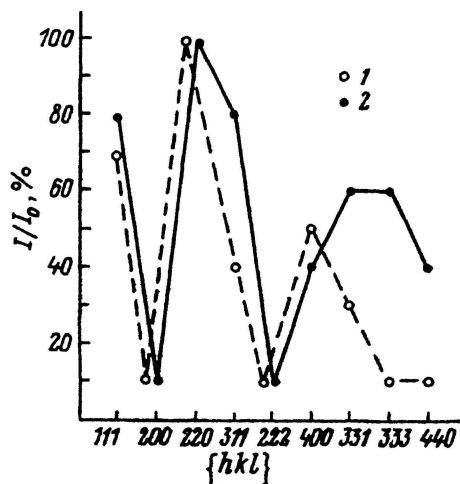


Рис. 2. Зависимость изменения относительной интенсивности рефлексов в последовательности  $\{hkl\}$  плоскости (110)  $Ga_2Se_3$ . 1 — экспериментальные значения, 2 — табличные значения ASTM.

и  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ) кристаллизуются в решетке сфалерита и имеют близкие значения параметров кристаллических решеток. Наиболее ярко псевдоморфизм проявляется в случае образования слоя сульфида галлия ( $Ga_2S_3$ ) на GaAs, поскольку известно, что значение параметра кристаллической решетки  $Ga_2S_3$  в наибольшей степени отличается от соответствующего значения GaAs. О присутствии на поверхности GaAs фазы соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$  свидетельствует также изображение в темном поле участка образца (рис. 3), от которого получена электронограмма с двумя системами рефлексов (рис. 1). Поскольку на изображении в темном поле выявляются только те участки образца, отражение от которых формирует частный дифрагированный пучок, на рис. 3 хорошо видно присутствие фазы, дающей дифракционную картину плоскости (110). Характерной особенностью для всех исследованных гетеросистем  $A_2^{III}B_3^{VI}/GaAs$  является одинаковая кристаллографическая ориентация слоя  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (110) на плоскости GaAs (100): направления  $[001]$  плоскостей  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (110) и GaAs (100) совпадают (рис. 1).

Известно, что в условиях сверхвысокого вакуума полярные поверхности GaAs (100) и (111) реконструируются таким образом, что поверхностные слои имеют симметрию, отличную от объемной [15,16], приобретая в большинстве случаев ориентацию, близкую к наиболее устойчивым атомным плоскостям (например, неполярной плоскости (110)). Для поверхности GaAs (111) обнаружено также уменьшение толщины поверхностного двойного слоя (расстояния между соседними плоскостями атомов III и V групп) до  $0.07 \text{ \AA}$  (толщина такого слоя в объеме составляет  $0.82 \text{ \AA}$ ) [17]. Столь малое значение толщины объясняется дегбридизацией орбиталей атомов III группы от  $sp^3$ - к  $sp^2$ -конфигурации, а атомов V группы — от  $sp^3$ - к  $s$ - и  $p$ -конфигурации, что приводит к реконструкции поверхности. В результате из двух верхних слоев  $A^{III}$  и  $B^{VI}$  формируется поверхность, близкая к релаксировавшей поверхности GaAs (110).

Из полученных в данной работе результатов исследования структуры поверхности GaAs после обработки в парах халькогенов следует, что на поверхности GaAs (100) образуется слой халькогенида гал-

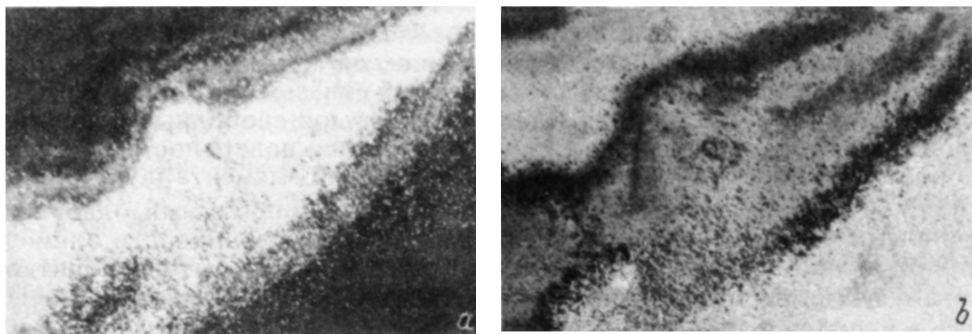
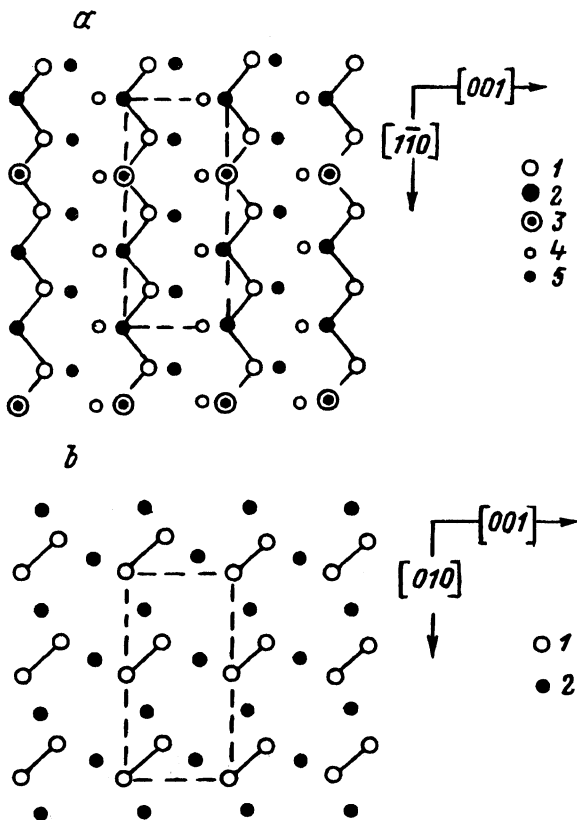


Рис. 3. Изображение в темном (а) и светлом (б) поле участка поверхности GaAs (100) после обработки в парах селена.



**Рис. 4.** *a* — идеальная поверхность  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (110): 1 — атомы селена, 2 — атомы галлия, 3 — стехиометрические вакансии галлия, 4 — атомы селена, 5 — атомы галлия; атомы верхнего слоя — 1,2,3, атомы нижнего слоя — 4,5. *b* — реконструированная поверхность  $\text{GaAs}$  (100): 1 — атомы мышьяка верхнего слоя, 2 — атомы галлия нижнего слоя.

для  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  (110). Для описания контакта различных кристаллических решеток возможен чисто геометрический подход — согласование рядов атомов элементарных ячеек. Элементарная ячейка неполярной поверхности  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (110) (рис. 4) имеет параметры  $5.42 \times 11.5 \text{ \AA}$ . В ее состав входят по два атома галлия и селена с одной свободной одноэлектронной связью, одна стехиометрическая вакансия галлия и один атом селена со свободной двухэлектронной связью. Таким образом, на элементарную ячейку приходится всего четыре свободные одноэлектронные связи, направленные перпендикулярно поверхности. Однако на полярной поверхности  $\text{GaAs}$  (100) на каждую элементарную ячейку  $5.65 \times 5.65 \text{ \AA}$  приходится по два атома с двумя свободными одноэлектронными связями, что в 2 раза больше, чем на поверхности элементарной ячейки  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (110). По-видимому, в процессе гетеровалентного замещения мышьяка селеном поверхность  $\text{GaAs}$  (100) реконструируется в поверхность, подобную (110).

На рис. 4 предлагается возможный вариант реконструированной поверхности  $\text{GaAs}$  (100). В направлении  $[011]$  ближайшие соседние атомы

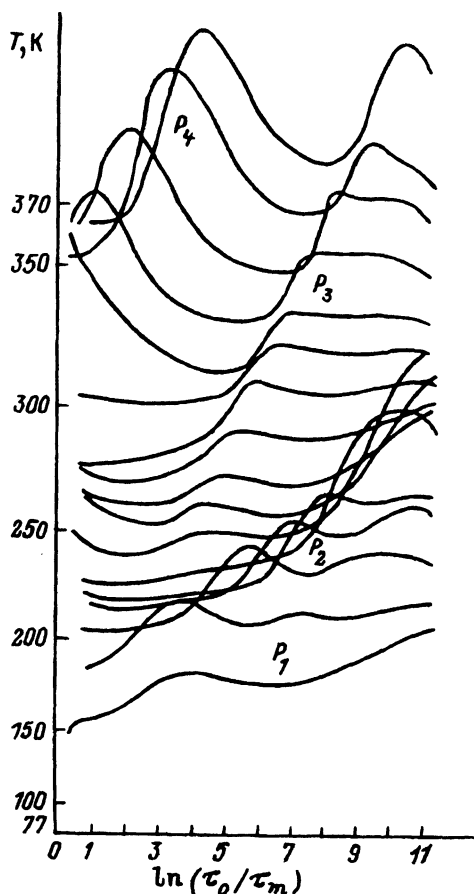


Рис. 5. Типичный спектр ИССГУ исходного GaAs (100) при  $U_r = -2$  В и  $U_i = +1$  В.

образуют связи, в результате чего каждый атом будет иметь лишь одну свободную связь. Удвоенная элементарная ячейка такой поверхности имеет параметры  $5.65 \times 11.3 \text{ \AA}$  и четыре свободные связи, что соответствует элементарной ячейке плоскости (110)  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Следует также отметить, что направления [001] обеих элементарных ячеек ( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (110) и реконструированной GaAs (100)) совпадают при их совмещении, что и наблюдалось на электронограммах (рис. 1). Удвоенная элементарная ячейка реконструированной поверхности GaAs (100) с параметрами  $5.65 \times 11.3 \text{ \AA}$  и элементарная ячейка  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (110) с параметрами  $5.42 \times 11.5 \text{ \AA}$  соответствуют поверхностной структуре  $(2 \times 1)$ . Такая же поверхностная структура была обнаружена для GaAs (100), обработанного в  $\text{H}_2\text{S}$  [6] и в потоке селена [10]. Вероятно, эти факты также связаны с реконструкцией поверхности GaAs (100) и образованием слоя соединения  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ , которому и принадлежит обнаруженная в [6,10] структура поверхности  $(2 \times 1)$ . Отметим, что структура поверхности GaAs типа  $(2 \times 1)$  проявляется, по-видимому, даже после напы-

ления монокристаллического слоя алюминия на обработанную в  $\text{H}_2\text{S}$  поверхность GaAs [6].

Исследование ПЭС методом ИССГУ проводилось на образцах  $\text{Me}/\text{GaAs}$ , сформированных до обработки (исходных) и после обработки в парах халькогенов (сера, селен, селен с теллуrom). На спектрах исходных образцов присутствует 4 пика (рис. 5), обозначенных  $p_1, p_2, p_3, p_4$ . По зависимости  $\ln(\tau_0/\tau_m) \sim 1/T$  были рассчитаны соответствующие энергии:  $E_1 = E_c - 0.2 \text{ эВ}$ ,  $E_2 = E_c - 0.32 \text{ эВ}$ ,  $E_3 = E_c - 0.40 \text{ эВ}$ ,  $E_4 = E_c - 0.68 \text{ эВ}$ . Исследование поведения амплитуд пиков от величины напряжения инжектирующего импульса  $U_i$  (от 0 до 3 В) при постоянном напряжении обратного смещения ( $U_r = -2 \text{ В}$ ) показало, что амплитуды пиков  $p_1, p_2, p_4$  не изменяются, а амплитуда  $p_3$  увеличивается с ростом  $U_i$ .

Этот факт может быть следствием локализации центров, обуславливающих  $p_3$ , вблизи поверхности GaAs [7]. Кроме того, из зависимости амплитуды пиков  $p_1-p_4$  от величины  $U_r$  при постоянном значении  $U_i = +1 \text{ В}$  следует, что амплитуда пиков  $p_1, p_2, p_4$  не изменяется, а  $p_3$  уменьшается с ростом значения  $U_r$ . По-видимому, уменьшение амплитуды пика  $p_3$  в данном случае также свидетельствует о локализации этих центров у поверхности GaAs. Отсутствие зависимости амплитуды пиков  $p_1, p_2, p_4$  от  $U_r$  объясняется постоянной концентрацией соответствующих электронных уровней в пределах области пространственного заряда полупроводника. Присутствие ПЭС с энергией активации  $E_a = (0.40 \pm 0.03) \text{ эВ}$  отмечается в работах [18,19].

Таким образом, в энергетическом спектре исходного образца удается выделить 2 типа электронных уровней: 1) распределенные однородно по объему полупроводника, 2) локализованные вблизи границы раздела  $\text{Me}/\text{GaAs}$ .

В спектрах ИССГУ структур  $\text{Me}/\text{GaAs}$ , сформированных после обработки поверхности GaAs в парах халькогенов, характерный для ПЭС пик  $p_3$  отсутствует, а амплитуды пиков  $p_1, p_2, p_4$  уменьшаются (рис. 6). Появляется новый пик  $p_5$ , соответствующий уровню с энергией на  $0.025-0.10 \text{ эВ}$  ниже  $E_c$  и свойствами, характерными для электронных уровней, локализованных вблизи границы раздела. По-видимому, этот пик обусловлен донорными состояниями  $\text{V}_{\text{As}}^{\text{VI}}$ , возникающими в процессе гетеровалентного замещения мышьяка халькогенами.

Итак, из исследований электронных состояний в приповерхностной области GaAs методом ИССГУ следует, что после обработки поверхности в парах халькогенов в запрещенной зоне арсенида галлия отсутствует уровень (ПЭС), ответственный за пик  $p_3$ , с энергией  $0.40 \pm 0.05 \text{ эВ}$  ниже  $E_c$ . Вероятно, это и является причиной открепления уровня Ферми на поверхности GaAs в диодах с барьером Шоттки, установленного в работах [4,5,7-9].

Из анализа результатов исследования микроструктуры поверхности GaAs в данной работе предложен возможный вариант реконструкции (релаксации) поверхности в процессе гетеровалентного замещения и образования слоя халькоенида галлия (рис. 4). Подобная реконструкция необходима для обеспечения геометрического соответствия слоя  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  (110) и поверхности GaAs (100) с минимальной плотностью оборванных связей на границе раздела. Требованием геометрического подхода является полное соответствие параметров элементарных яче-

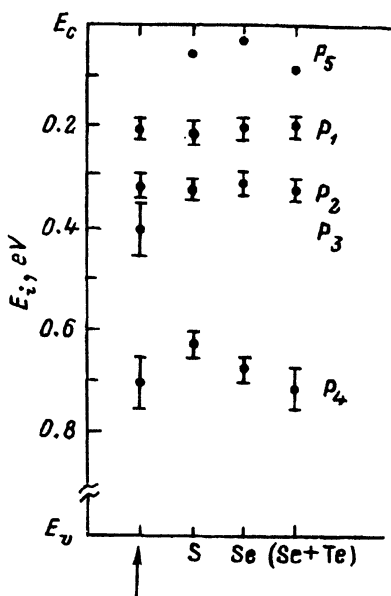


Рис. 6. Энергетическое положение электронных уровней ( $E_i$ ) в запрещенной зоне исходного GaAs (100) (показано стрелкой) и после обработки в парах халькогенов.

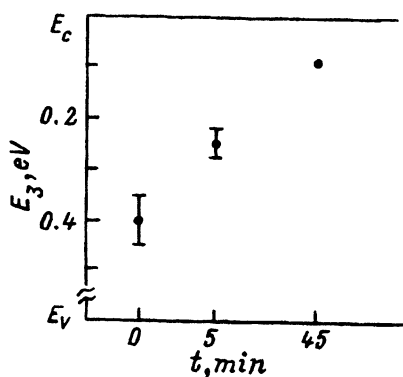


Рис. 7. Энергетическое положение электронного уровня  $E_3$ , ответственного за  $p_3$ , в запрещенной зоне исходного GaAs (100) и после обработки в парах селена с мышьяком в зависимости от продолжительности процесса  $t$ .

ек контактирующих материалов. Поэтому минимальное рассогласование должно наблюдаться в системе GaAs (100)– $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{xTe}_{3(1-x)}$  (110) при  $x = 0.135$ , что согласуется с результатами работы [9], в которой отмечается наличие минимального значения интегральной плотности ПЭС на границе раздела после обработки поверхности (100) GaAs в парах селена с теллуrom.

В то же время известно, что в условиях сверхвысокого вакуума всякая реконструкция (релаксация) поверхности GaAs приводит к уменьшению плотности ПЭС, перемещение которых из запрещенной зоны в разрешенные объясняется в рамках модели, основанной на дегибридизации орбиталей поверхностных атомов [15,16].

Предлагаемая в данной работе реконструкция поверхности GaAs в процессе гетеровалентного замещения также должна сопровождаться дегибридизацией орбиталей поверхностных атомов. Возможно, что преобладающим механизмом снижения плотности ПЭС в данном случае и является перемещение электронных состояний из запрещенной зоны в разрешенные в результате дегибридизации. О возможности такого пути снижения плотности ПЭС свидетельствуют эксперименты по изучению характера изменения распределения ПЭС в зависимости от продолжительности обработки в парах халькогенов с мышьяком (мышьяк добавлялся для замедления скорости реакции гетеровалентного замещения). Показано, что энергия максимума в распределении ПЭС плавно перемещается к зоне проводимости (рис. 7).



В результате проведенных исследований предлагается объяснение снижения плотности ПЭС дегибридизацией электронных орбиталей и реконструкцией поверхностных атомов GaAs (100) в процессе гетеро-валентного замещения мышьяка халькогенами с образованием тонкого псевдоморфного слоя  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (110).

### Список литературы

- [1] L.J. Brillson. *Comm. Cond. Matt. Phys.*, **14**, 311 (1989).
- [2] W. Mönch. *Rep. Progr. Phys.*, **53**, 221 (1990).
- [3] E. Yablonoich, C.J. Sandroff, R. Bhat, T. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 439 (1987).
- [4] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, T.E. Dungan. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 66 (1988).
- [5] Y. Nannichi, H. Oigawa. *Extended Abstracts 22nd Conf. Solid State Devices and Materials* (Sendai, 1990) p. 453.
- [6] J. Massies, J. Chaplart, M. Laviron, N.T. Linh. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 693 (1981).
- [7] G.J. Hughes, L. Roberts, M.O. Henry, K. McGuigan et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **9**, 37 (1991).
- [8] S.A. Chambers, V.S. Sundaram. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2342 (1990).
- [9] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, В.Д. Стрыгин. *ФТП*, **27**, 131 (1993).
- [10] F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca, M. Oshima. *Phys. Rev. B*, **48**, 4956 (1993).
- [11] Б.М. Колокольников, Ю.А. Капустин. В сб.: *Электрическая релаксация и кинетические явления в твердых телах* (С.-Петербург, 1992) с. 74.
- [12] Б.И. Сысоев, В.Д. Стрыгин, Е.И. Чурсина, Г.И. Котов. *Неорг. матер.*, **27**, 1583 (1991).
- [13] Б.И. Сысоев, А.В. Буданов, В.Д. Стрыгин. В сб.: *Полупроводники и гетеропереходы* (Таллинн, 1987) с. 32.
- [14] ASTM (Philadelphia, 1969).
- [15] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., 1990).
- [16] Э. Зенгуил. *Физика поверхности* (М., 1990).
- [17] S.Y. Tong, G. Xu, W.Y. Hu, M.W. Puga. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 1076 (1985).
- [18] K. Yamasaki, T. Sugano. *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 932 (1979).
- [19] H. Hasegawa, T. Sawada, T. Sakai. *Surf. Sci.*, **16**, 819 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

### Passivation of GaAs (100) surface by gallium halcogenides $A_2^{III}B_3^{VI}$ (110)

*B.I. Sysoev, N.N. Bezryadin, G.I. Kotov, B.L. Agapov, V.D. Strygin*

Voronezh Technological Institute, 394000 Voronezh, Russia

---