

ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ GaAs ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПАРАХ ФОСФИНА

© Б.И.Бедный, Н.В.Байдусь

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия
(Получена 29 декабря 1994 г. Принята к печати 20 марта 1995 г.)

Показано, что термообработка GaAs в парах фосфина, проведенная *in situ* в установке для газофазной эпитаксии методом МOCVD, сразу после завершения процесса газофазной эпитаксии приводит к пассивации поверхности эпитаксиального слоя. На фосфидированной поверхности обнаружен эффект «открепления» уровня Ферми, проявляющийся в значительном уменьшении плотности поверхностных состояний и приповерхностного изгиба зон. Электрофизические параметры пассивированной поверхности стабильны при длительном (несколько месяцев) хранении образцов на воздухе. Пассивирующее действие фосфидной обработки обусловлено формированием поверхностного слоя GaP, препятствующего окислению GaAs.

При окислении арсенида галлия на его поверхности возникает система локализованных электронных состояний, плотность которых (g_{ss}), как правило, существенно превышает $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Столь высокие значения g_{ss} приводят к закреплению (пиннингу) уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и значительному увеличению темпа поверхностной рекомбинации. Высокая плотность поверхностных состояний (ПС) — следствие структурно-химического разупорядочения границы раздела (GaAs–собственный оксид). Источниками такого разупорядочения являются флуктуации длин и углов химических связей в тонком приповерхностном слое GaAs, точечные структурные дефекты, связанные с отклонением от стехиометрии, неоднородность химического состава поверхностного оксида [1–3]. Кроме того, одним из наиболее значимых факторов, вызывающих появление флуктуационного потенциала, является мышьяк, возникающий при химическом взаимодействии GaAs и As_2O_3 [3,4]. В связи с этим можно заключить, что для уменьшения плотности ПС и открепления уровня Ферми необходимо обеспечить такую модификацию поверхности GaAs, которая бы предотвратила окисление и в первую очередь образование окислов мышьяка.

Всесторонние исследования в области пассивации поверхности GaAs с помощью фотохимических обработок [5], сульфидирования [6],

встраивания управляющих пограничных гетерослоев [7] привели к разработке эффективных методов снижения скорости поверхностной рекомбинации, что позволило улучшить электрические характеристики некоторых приборов на основе GaAs. Вместе с тем попытки открепить уровень Ферми привели пока лишь к отдельным достижениям [8,9] в этой области. В этом отношении представляется весьма перспективной идея фосфидной пассивации поверхности GaAs [10]. Суть этой идеи в замене приповерхностных атомов мышьяка на атомы фосфора, т.е. в формировании пассивирующего покровного слоя фосфида галлия. Отметим некоторые аргументы в пользу фосфидной модификации поверхности GaAs как способа снижения плотности ПС и открепления уровня Ферми.

1. Верхний слой GaP должен защитить поверхность GaAs от окисления и, следовательно, от сопутствующих окислению процессов дефектообразования и генерации свободного мышьяка [3,10,11].

2. GaP отличается минимальной скоростью окисления среди соединений $A^{III}B^V$ [3], поэтому следует ожидать значительного уменьшения толщины оксидного слоя на фосфидированной поверхности GaAs.

3. Атомы фосфора эффективно пассивируют объемные и приповерхностные структурные дефекты биографического происхождения, связанные с отклонением от стехиометрии (вакансии мышьяка, антиструктурные дефекты) [11,12].

4. Фосфида группы $A^{III}B^V$ характеризуются менее высокой плотностью ПС, чем арсениды. Это обусловлено более совершенным строением границы раздела (полупроводник-собственный оксид) [13,14]. Можно предположить, что достаточно тонкий (квазиморфный) приповерхностный слой GaP обеспечит необходимое структурно-химическое сопряжение GaAs с собственным оксидом GaP. Создание относительно упорядоченного интерфейса приведет к уменьшению эффективной плотности ПС в GaAs.

Первые экспериментальные исследования электрофизических свойств фосфидированной поверхности GaAs выполнены в недавних работах [11,12]. Для введения атомов фосфора в приповерхностный слой GaAs авторы применяли обработку полупроводника в плазме фосфина. Эффект фосфидирования проявлялся в значительном уменьшении концентрации приповерхностных глубоких центров типа EL2, некотором улучшении электрических характеристик диодов Шоттки и изменении положения уровня Ферми на поверхности. Однако в связи с интенсивным дефектообразованием при плазменной обработке закрепление уровня Ферми сохранялось и на фосфидированной поверхности.

Более «мягким» способом фосфидирования являются термообработка GaAs в парах фосфина. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции быстрых электронов [10] экспозиция GaAs в парах фосфина приводит к формированию приповерхностного слоя GaP с достаточно совершенной структурой объема и интерфейса. В настоящей работе выполнены исследования электрофизических свойств поверхности GaAs, обработанной в парах PH_3 , и получены первые экспериментальные данные об откреплении поверхностного уровня Ферми при фосфидной пассивации GaAs.

Мы исследовали поверхность пленок n -типа, выращенных на полупроводящих подложках GaAs (100) методом газофазной эпитаксии с применением металлоорганических соединений (MOCVD). Толщина пленок составила примерно 2 мкм, объемная концентрация электронов — порядка $(5 \div 6) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Фосфидирование поверхности пленок мы проводили в реакторе MOCVD сразу после эпитаксии. Для этого образцы выдерживались в потоке PH_3 при температуре 540°C в течение 10 мин. Согласно [10], такой режим фосфидной обработки оптимален для получения тонких ($\approx 10 \div 20 \text{ \AA}$) структурно-совершенных поверхностных слоев GaP. Контроль структурного состояния фосфидированной поверхности методом дифракции быстрых электронов подтвердил наличие модифицированного приповерхностного слоя толщиной порядка или меньше 30 \AA .

Влияние фосфидной обработки на электронные свойства поверхности исследовали методами контактной разности потенциалов, поверхностной фотоэдс (зонд Кельвина), фотопроводимости, фотолюминесценции и малосигнального эффекта поля.

Результаты и их обсуждение

Положение уровня Ферми. Обработка поверхности в парах фосфина всегда приводила к уменьшению работы выхода и увеличению квази-поверхностной проводимости пленок GaAs. Этот результат однозначно указывал на перемещение уровня Ферми вверх по энергии в запрещенной зоне. Для количественной оценки положения уровня Ферми были выполнены измерения приповерхностного изгиба зон (U_{s0}) по методике [15], основанной на анализе зависимости планарной фотопроводимости (σ_{ph}) от поверхностной фотоэдс (V_{ph}). Полученные зависимости $\sigma_{ph}(V_{ph})$ показаны на рис. 1. Увеличению крутизны $\sigma_{ph}(V_{ph})$ характеристики соответствует уменьшение изгиба зон. Расчет U_{s0} , выполненный в рамках модели барьерной фотопроводимости [15,16], показал, что на исходных (непассивированных) поверхностях $U_{s0} \approx 0.6 - 0.65 \text{ эВ}$. Положение уровня Ферми (E_{Fs}) относительно дна зоны проводимости на поверхности (E_{Cs}) мы определяли из соотношения

$$E_{Fs} = E_{Cs} - U_{s0} - kT \ln(N_c/n),$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, n — объемная концентрация электронов. Расчет дает $E_{Fs} = E_{Cs} - (0.73 \div 0.78) \text{ эВ}$. Таким образом, на непассивированной поверхности уровень Ферми, как это и следовало ожидать, закреплен вблизи середины запрещенной зоны.

На фосфидированных поверхностях получено $U_{s0} \approx 0.22 \div 0.26 \text{ эВ}$, $E_{Fs} = E_{Cs} - (0.35 \div 0.39) \text{ эВ}$. Это означает, что в результате фосфидной обработки уровень Ферми «уходит» из интервала стандартного закрепления и располагается в верхней части запрещенной зоны.

Энергетическое распределение поверхностных состояний. Значительное уменьшение U_{s0} и перемещение уровня Ферми вверх по энергии в запрещенной зоне является необходимым, но недостаточным условием для его открепления. Основным параметром, характеризующим степень закрепления уровня Ферми, является плотность ПС в окрестности E_{Fs} . Согласно теории [17], для *n*-GaAs с объемной концентрацией электронов порядка 10^{16} см^{-3} в качестве порога пиннинга можно принять значение плотности ПС порядка $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Таким образом, оценку степени закрепления уровня Ферми удобно проводить по величине энергетического интервала, внутри которого плотность ПС не превышает $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Для выявления энергетического спектра ПС были проведены исследования захвата носителей заряда в эффекте поля при различных значениях изгиба зон, который варьировался изменением уровня подсветки. Текущие значения изгиба зон мы находили с помощью измерений поверхностной фотоэдс: $U_s = U_{s0} - qV_{ph}$. Плотность ПС в окрестности электронного квазиуровня Ферми $E_{Fs}^n \approx E_{Fs}$ определяли из анализа частотной зависимости подвижности в эффекте поля [18]:

$$g_{ss}(E_{Fs}) = q^{-2} C_{sc} (\theta^{-1} - 1),$$

где $\theta = \mu_F(0)/\mu_F(\infty)$ — фактор захвата электронов на ПС, $\mu_F(0)$ и $\mu_F(\infty)$ — значения подвижности в эффекте поля в области низкочастотного и высокочастотного плато соответственно, C_{sc} — удельная барьерная емкость, которая рассчитывалась для стандартной модели слоя Шоттки.

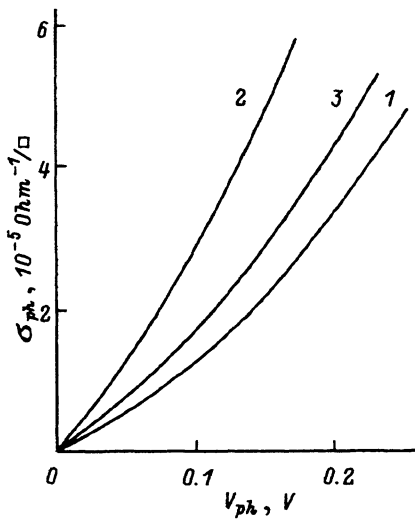


Рис. 1. Зависимости фотопроводимости от поверхностной фотоэдс на неактивированной (1) и пассивированных поверхностях (2, 3). Длительность хранения пассивированных образцов: 2 — 20 ч, 3 — 10 месяцев.

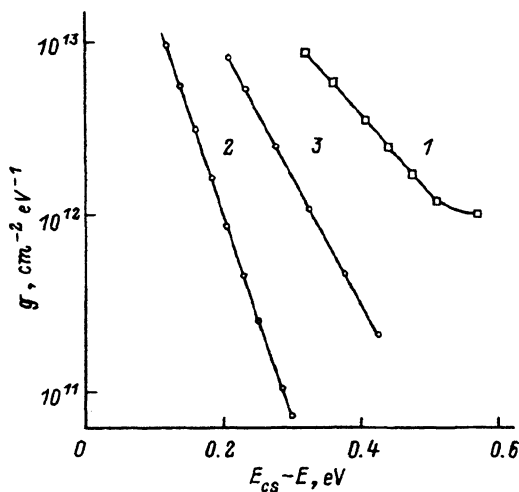


Рис. 2. Энергетические распределения плотности ПС на неактивированной (1) и пассивированной поверхностях (2, 3). Длительность хранения пассивированных образцов: 2 — 20 ч, 3 — 10 месяцев.

Типичные распределения ПС по энергии в верхней половине запрещенной зоны приведены на рис. 2. Эти распределения квазинепрерывны и описываются экспоненциальным законом вида

$$g_{ss}(E) = g_{ss}^0 \exp\left(\frac{E - E_{cs}}{E_0}\right), \quad (1)$$

где $g_{ss} \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ — эффективная плотность ПС у края зоны проводимости, E_0 — параметр, характеризующий форму энергетического распределения. Экспоненциальное затухание плотности ПС в глубь запрещенной зоны согласуется с моделью ПС, индуцированных разупорядочением [1], и характерно для склонов U -образного континуума ПС в МДП структурах на основе соединений $A^{III}B^V$. В недавних работах [9,17,19] аналогичный спектр ПС выявлен и на свободной поверхности GaAs.

Из рис. 2 видно, что в результате фосфидной пассивации значительно уменьшается характеристическая энергия E_0 в распределении (1) (0.1 и 0.04 эВ на непассивированной и пассивированной поверхностях соответственно). С позиции модели разупорядочения уменьшение E_0 можно интерпретировать уменьшением дисперсии флуктуационного потенциала, ответственного за возникновение «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне, что свидетельствует о более совершенном строении пассивированной поверхности.

На непассивированных поверхностях в исследованном интервале запрещенной зоны $g_{ss} > 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ (рис. 2, кривая 1), что указывает на жесткое закрепление уровня Ферми. Фосфидная обработка приводила к значительному уменьшению g_{ss} (рис. 2, распределение 2). Так, при $E = E_{cs} - 0.3 \text{ эВ}$ плотность ПС уменьшалась на 2 порядка и не превышала $10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Порог пиннинга ($10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$) достигался лишь вблизи дна зоны проводимости (обычно при $E \approx E_{cs} - 0.2 \text{ эВ}$). Таким образом, на фосфидированных поверхностях возникает достаточно широкий (не менее 0.5 эВ) энергетический интервал в глубине запрещенной зоны с относительно низкой плотностью поверхностных состояний. Поскольку в состоянии термодинамического равновесия уровень Ферми располагается внутри этого интервала, а плотность ПС в его окрестности составляет приблизительно $10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, можно заключить, что на фосфидированных поверхностях отсутствует закрепление уровня Ферми.

Фотоэлектрические свойства фосфидированной поверхности

Дополнительная информация об электронном состоянии фосфидированных поверхностей была получена при исследовании поверхностной фотоэдс (ПФЭ) и спектров фотолюминесценции.

Особенностью явления ПФЭ в широкозонных квазиоднополярных полупроводниках с приповерхностным слоем обеднения типа GaAs является наличие двух компонент в кинетике ПФЭ — быстрой и медленной с постоянными времени, различающимися на несколько порядков. На поверхности GaAs обычно доминирует быстрая компонента ($\tau < 10^{-1} \text{ с}$), обусловленная пространственным перераспределением

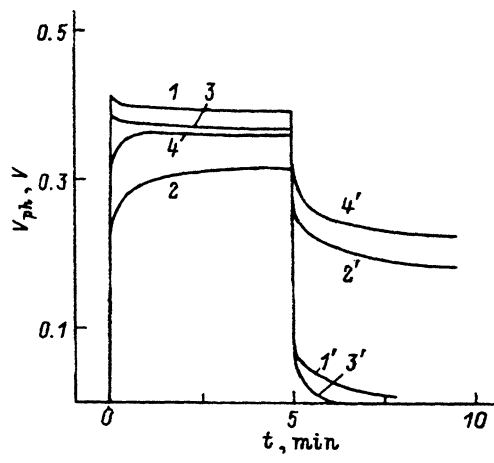


Рис. 3. Кинетика поверхностной фотоэдс. 1 — непассивированная поверхность GaAs; 2, 3 — пассивированная поверхность. Длительность хранения пассивированных образцов: 2 — 20 ч, 3 — 10 месяцев; 4 — поверхность монокристалла GaP.

носителей в обедненном слое и их захватом на быстрые ПС. Медленная компонента ($\tau > 10^2$ с), вызванная фотостимулированным накоплением фотодырок на ловушках в оксиде, как правило, не превышает 20% от стационарного значения ПФЭ (рис. 3, кривая 1). Термообработка в парах фосфина приводила к уменьшению стационарного значения ПФЭ и существенному перераспределению вклада в фотоэдс медленной и быстрой компонент (рис. 3, кривая 2). Из кинетики спада фотоэдс видно, что в результате фосфидирования быстрая компонента ПФЭ снижается от 0.35 до 0.05 В, а медленная возрастает от 0.05 до 0.25 В. В результате такого перераспределения на фосфидированной поверхности фактически наблюдается явление фотопамати потенциала поверхности (время релаксации ПФЭ порядка 10^4 с).

Уменьшение быстрой компоненты фотоэдс, очевидно, обусловлено уменьшением приповерхностного изгиба зон. Для идентификации механизма долговременной фотоэдс была изучена кинетика ПФЭ в монокристаллах GaP (рис. 3, кривая 4). Из сравнения кривых 2 и 4 на рис. 3 видно, что кинетические закономерности фотоэдс на поверхности монокристаллов GaP и на фосфидированной поверхности GaAs одинаковы. Отметим, что долговременная поверхностная фотоэдс ранее наблюдалась в InP [20], InGaP [18], CdGeP₂ [21]. По-видимому, ее механизм является общим для фосфидных полупроводниковых соединений и обусловлен спецификой химического состава поверхности. По аналогии с InP [20] можно предположить, что существенную роль в возникновении медленных ловушек для дырок играют донорно-акцепторные комплексы, образованные при адсорбции кислорода на дефектах вакансионного типа ($O + V_p$).

Для оценки влияния фосфидирования на рекомбинационные свойства поверхности были измерены спектры краевой фотолуминесценции (ФЛ) при температуре 77 К. Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер (длина волны 337 нм, глубина поглощения излучения 100 Å). На пассивированной поверхности отмечено увеличение интенсивности ФЛ в 2.5–4 раза, что согласуется с данными, приведенными в работе [10]. Оценки скорости поверхностной рекомбинации [18] показали, что наблюдаемое увеличение ФЛ объясняется снижением скорости поверхностной рекомбинации от $\sim 10^6$ до $\sim 10^4$ см · с⁻¹.

Деградация. С целью изучения временной стабильности электронно-го состояния пассивированной поверхности проводился контроль электрофизических характеристик при длительном хранении образцов на воздухе. Измерения, выполненные в течение первых четырех месяцев после фосфидирования, не выявили существенных изменений состояния поверхности. Однако при более длительном хранении обнаружено «старение» образцов, проявлявшееся в увеличении изгиба зон, плотности ПС и уменьшении времени релаксации потенциала поверхности полосе фотовозбуждения. На рис. 1–3 показаны характеристики, полученные спустя 10 месяцев после фосфидирования. Изгиб зон возрастал до 0.4–0.5 эВ, плотность ПС — приблизительно на порядок, кинетика ПФЭ были близка к кинетике, полученной на непассивированных (окисленных) поверхностях.

Мы полагаем, что причиной обнаруженной деградации является окисление фосфидного слоя. Эффект пассивации сохраняется до тех пор, пока эффект окисления не переместится от внешней поверхности GaP к поверхности GaAs под слоем фосфида. В дальнейшем процесс окисления протекает уже в приповерхностной области GaAs, что приводит к возникновению высокой концентрации структурных дефектов, увеличению степени разупорядочения поверхности и, как следствие, увеличению плотности ПС и закреплению уровня Ферми.

Заключение

Результаты настоящей работы свидетельствуют о значительном улучшении электронных характеристик поверхности (100) арсенида галлия в результате обработки *in situ* свежеращенного эпитаксиального GaAs в парах фосфина. На фосфидированной поверхности значительно ниже плотность поверхностных состояний, что приводит к откреплению уровня Ферми, уменьшению изгиба зон и скорости поверхностной рекомбинации. Фосфидная обработка обеспечивает консервацию электронных свойств пассивированной поверхности в течение нескольких месяцев хранения на воздухе, что выгодно отличает этот метод от широко распространенного в технологии A^{III}B^V метода сульфидной пассивации.

Авторы выражают признательность Б.Н. Звонкову, И.Г. Малкиной и Б.Я. Ткачу за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международной соровской программы образования в области точных наук (грант № d303).

Список литературы

- [1] H. Hasegawa, H. Ohno. *J. Vac. Sci. Technol.*, **84**, 1130 (1986).
- [2] W.E. Spicer, N. Newman, C.J. Spindt, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2084 (1990).
- [3] *Physics and chemistry of III-V compound semiconductor interfaces*, ed. by C.W. Wilmsen. (N.Y.-London: Plenum Press, 1985) p. 465.
- [4] J.M. Woodall, P.D. Kircher, J.L. Freeouf, D.T. McInturff, M.R. Melloch, F.H. Pollak. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **344**, 521 (1993).
- [5] P.D. Kirchner, A.C. Warren, J.M. Woodall, C.W. Wilmsen, S.L. Wright, J.M. Baker. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1822 (1988).

- [6] C.J. Sandroff, M.S. Hegde, L.A. Farrow, C.C.Chang, J.P. Harbison. Appl. Phys. Lett., **54**, 362 (1989).
- [7] J.A. Silberman, T.J. de Lyon, J.M. Woodall. Appl. Phys. Lett., **59**, 3300 (1991).
- [8] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa, Y. Nannichi. J. Appl. Phys. **69**, 4349 (1991).
- [9] Б.И. Бедный, Д.А. Сухих, Е.А. Ускова. Письма ЖТФ, **19**, 35 (1993).
- [10] P. Viktorovitch, M. Gendry, S.K. Krawczyk, F. Krafft. Appl. Phys. Lett., **58**, 2387 (1991).
- [11] T. Sugano, T. Yamada, K. Matsuda, J. Shirafuji. Appl. Surf. Sci., **56-58**, 311 (1992).
- [12] T. Sugano, T. Yamada, K. Kondo, H. Ninomiya, K. Matsuda, J. Shirafuji. Jap. J. Appl. Phys., **31**, L1522 (1992).
- [13] Г.С. Коротченков. Обзоры по электрон. техн. Сер. I, вып. 3 (1166) (1986).
- [14] Г.М. Мокроусов. *Перестройка твердых тел на границах фаз* (Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1990).
- [15] Б.И. Бедный, И.А. Карпович, Н.В. Байдусь. Поверхность. Физика, химия, механика, № 1, 94 (1991).
- [16] И.А. Карпович, Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, С.М. Планкина, М.В. Степихова, М.В. Шилова. ФТП, **23**, 2164 (1989).
- [17] Б.И. Бедный. Поверхность. Физика, химия, механика, № 10, 58 (1993).
- [18] И.А. Карпович, Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, Л.М. Батукова, Б.Н. Звонков, М.В. Степихова. ФТП, **27**, 1736 (1993).
- [19] T. Sawada, K. Numata, S. Tohdoh, S. Saitoh, H. Hasegawa. Jap. J. Appl. Phys., **32**, 511 (1993).
- [20] Б.И. Бедный, И.А. Карпович, А.Н. Савинов. Поверхность. Физика, химия, механика, № 11, 92 (1989).
- [21] И.А. Карпович, А.Н. Калинин, Б.И. Бедный, Ю.А. Бенедиктов. Изв. вузов СССР. Физика, № 3, 51 (1976).

Редактор Т.А. Полянская

Passivation of GaAs surface under treatment in phosphine vapour

B.I. Bedny, N.V. Baidus

N.I. Lobachevski Nizhny Novgorod State University, 603600 Nizhny Novgorod, Russia