

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ *n*- И *p*-GaAs(100): КИНЕТИКА ДВИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УРОВНЯ ФЕРМИ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Берковиц В. Л., Бессолов В. Н., Львова Т. В., Новиков Е. Б.,
Сафаров В. И., Хасиева Р. В., Царенков Б. В.

Изучалась кинетика изменения высоты потенциальных барьеров (движения поверхностного уровня Ферми относительно краев разрешенных зон) на поверхности *n*- и *p*-GaAs (100) при обработке в водных растворах сульфида натрия. Изменение высоты определялось оптическим методом, основанным на эффекте поляризационной анизотропии отражения.

Установлено, что в процессе обработки поверхности как *n*-, так и *p*-GaAs уровень Ферми сначала смещается к потолку валентной зоны до положения $E_v + 0.3$ эВ, а затем возвращается в практически исходное положение. Кинетика движения поверхностного уровня Ферми существенно зависит от типа проводимости GaAs (скорость смещения для *n*-типа на 1.5—2 порядка выше, чем для *p*-типа), а также зависит от степени легирования полупроводника и концентрации ионов серы в растворе.

Показано, что обработка в растворе сульфида натрия позволяет увеличить высоту потенциального барьера на поверхности *n*-GaAs до 1.1 эВ, а на поверхности *p*-GaAs уменьшить ее до 0.3 эВ.

Предварительные замечания

Как известно, в обычных условиях поверхность арсенида галлия характеризуется высокой плотностью состояний, локализованных по энергии внутри запрещенной зоны. Наличие этих состояний приводит к жесткому закреплению (пиннингу) поверхностного уровня Ферми и формированию потенциального барьера.

Исследования, ведущиеся последние два десятилетия, показали отсутствие такого барьера на чистой (полученной скалыванием в сверхвысоком вакууме) поверхности GaAs. В то же время адсорбция даже незначительного количества инородных атомов (порядка 0.1 монослоя) приводит к закреплению поверхностного уровня Ферми [1], причем плотность образующихся при этом поверхностных состояний настолько велика, что дальнейшая адсорбция практически не меняет его положение. Более того положение уровня Ферми, а следовательно, и высота поверхностного барьера в GaAs очень слабо зависят от природы адсорбата.

Существование потенциальных барьеров в значительной степени определяет параметры GaAs-приборов, поэтому фундаментальная проблема изменения свойств поверхностных барьеров превращается в одну из первостепенных прикладных задач, стоящих перед полупроводниковой электроникой.

С этой точки зрения становятся актуальными работы, ведущиеся несколько последних лет и посвященные модификации поверхностных свойств GaAs посредством обработки водными растворами неорганических сульфидов (Na_2S , Li_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и т. д.). Было показано, что такая обработка приводит к значительному (на 2 порядка) уменьшению скорости поверхностной рекомбинации, снижению поверхностных токов утечки в приборных структурах, а также увеличению коротковолновой чувствительности фотоприемников [2-5].

Предпринимались попытки исследовать влияние химической обработки на

положение поверхности поверхностного уровня Ферми, например $[6-10]$. Однако приводимые в этих работах данные противоречивы и относятся в основном к n -GaAs.

Задача настоящей работы — экспериментальное исследование кинетики движения поверхностного уровня Ферми в процессе химической обработки GaAs (100) в зависимости от типа проводимости и степени легирования полупроводника, а также от условий химической обработки, нацеленное на выяснение возможности управления высотой поверхностного потенциального барьера.

Объект исследования

Исследования проводились на монокристаллических пластинах GaAs n - и p -типа; поверхность пластин была ориентирована по кристаллографической плоскости (100); использовались пластины с концентрацией нескомпенсированных мелких доноров в n -типе и акцепторов в p -типе в пределах $1 \cdot 10^{16} - 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Перед проведением экспериментов пластины освежались в слабом сернохлорном травителе и выдерживались на воздухе в течение 1 сут.

Высоты энергетических барьеров на исходных, покрытых слоем естественного окисла, поверхностях n - и p -GaAs (100) принимались равными 0.6 эВ для n -GaAs и 0.5 эВ для p -GaAs $[6, 7]$.

Процедура химической обработки

Для химической обработки (сульфидирования) поверхности GaAs использовались водные растворы сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с различной концентрацией (от 0.0001 до 1 н., где н. — нормальность раствора). Обработка проводилась при комнатной температуре.

Мы отказались от обычно используемого при сульфидировании нанесения раствора на быстро вращающуюся полупроводниковую пластину $[2]$ и обрабатывали поверхность GaAs простым погружением в сульфидный раствор на фиксированное время. Это позволило измерять положение поверхностного уровня Ферми не только после окончания химической обработки, но и непосредственно в процессе сульфидирования. По окончании обработки пластины GaAs промылись в потоке деионизованной воды.

Метод измерения

Для исследования поверхностных барьеров в GaAs использовался метод, основанный на эффекте анизотропии оптического отражения. Направленное по нормали к поверхности электрическое поле, как было предсказано в работе $[11]$, может вызывать в GaAs анизотропию отражения поверхностей (100) и (110) вследствие линейного [для (100)] и квадратичного [для (110)] электрооптического эффекта. Полевая анизотропия отражения была впоследствии экспериментально обнаружена для этих поверхностей в спектральной области, соответствующей прямым межзонным переходам E_1 и $E_1 + \Delta_1$ (2.8—3.2 эВ) $[12, 13]$. Количественная связь между относительной величиной анизотропии и электрическим полем для поверхности (110) была установлена в работе $[14]$. Аналогичное исследование было проведено и для поверхности (100), его результаты мы излагаем в этом разделе.

Для измерения величины оптической анизотропии поверхности (100) GaAs регистрировались поляризационные спектры отражения (рис. 1):

$$\Delta R/R = (R_{\parallel} - R_{\perp})/R, \quad (1)$$

где R_{\parallel} и R_{\perp} — коэффициенты отражения для света, линейно поляризованного вдоль лежащих на поверхности (100) осей $[011]$ и $[01\bar{1}]$ соответственно, а $R = (R_{\parallel} + R_{\perp})/2$.

Полевой вклад в анизотропию отражения выделялся путем вычитания из спектров исследуемых кристаллов спектра эталонного GaAs (таким образом исключался вклад в анизотропию, не связанный с электрическим полем). В качестве эталонного был взят кристалл специально не легированного GaAs с на-

пряженностью приповерхностного электрического поля $E_s \approx 10^4$ В/см, что существенно меньше E_s в исследуемых кристаллах. Величина полевого вклада в анизотропию характеризовалась амплитудой A разностного спектра отражения (рис. 1).

Связь между амплитудой A и напряженностью E_s , т. е. калибровочная кривая $A(E_s)$, была получена следующим образом.

Как известно, напряженность электрического поля на поверхности полупроводника E_s связана с величиной изгиба зон eV и концентрацией нескомпенсированных примесных центров N соотношением

$$E_s = (2eVN/\epsilon\epsilon_0)^{1/2}, \quad (2)$$

где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника. Величина изгиба зон $eV = e(V_D + U)$, где V_D — диффузионная разность потенциалов

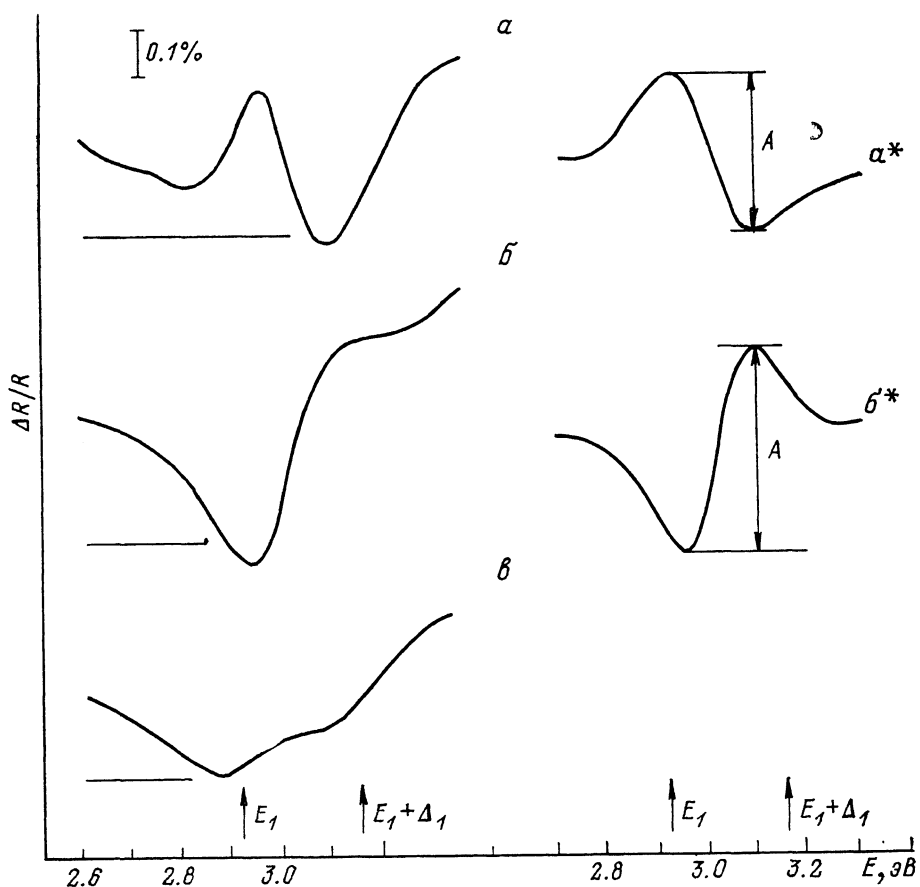


Рис. 1. Поляризационные спектры отражения от поверхности GaAs (100) n -типа ($N_D = 10^{17}$ см $^{-3}$) (а), p -типа ($N_A = 10^{18}$ см $^{-3}$) (б) и специально не легированного GaAs (в), а также разностные спектры для n -типа (а*) и p -типа (б*).

и U — падение внешнего напряжения на приповерхностном слое объемного заряда. В свою очередь диффузионная разность потенциалов V_D связана с высотой потенциального барьера ϕ_B и химическим потенциалом в электронейтральном объеме полупроводника χ соотношением $eV_D = e\phi_B - \chi$ (для невырожденного газа основных носителей заряда) (рис. 2).

Из соотношения (2) видно, что E_s можно изменять, варьируя eV и N , поэтому измерялась зависимость A от приложенного обратного напряжения U (при фиксированных N и ϕ_B), для чего использовалась поверхностно-барьерная

структура Au—GaAs с полупрозрачным электродом; кроме того, измерялась зависимость A от N , для чего использовались пластины GaAs с различной концентрацией N . Оказалось, что амплитуда A пропорциональна $(eV)^{1/2}$ и $N^{1/2}$, т. е. A линейно зависит от E_s (рис. 3), что согласуется со свойствами симметрии системы: поверхностью (100) и нормальным к ней электрическим полем [11]. Более подробно эти результаты будут представлены в отдельной публикации.

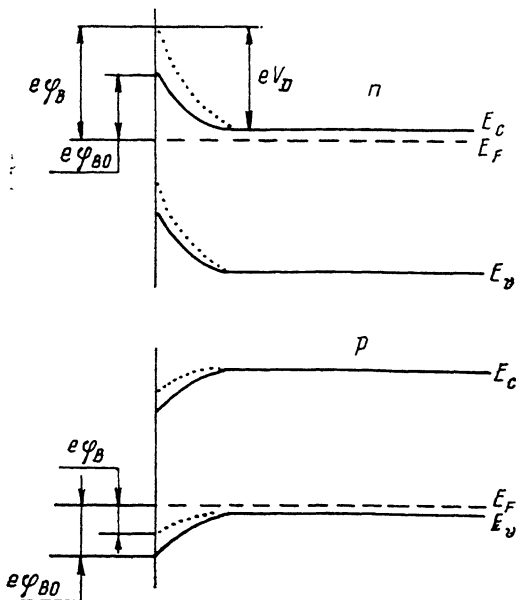
На основании этого изгиб зон eV_D на сульфидированной поверхности GaAs вычислялся из соотношения

$$eV_D = eV_{D0} (A/A_0)^2, \quad (3)$$

где eV_{D0} и A_0 — изгиб зон и амплитуда разностного спектра отражения для исходной поверхности. По найденной таким образом величине eV_D определялась высота поверхностного потенциального барьера:

$$e\varphi_B = e\varphi_{B0} (A/A_0)^2 - \chi [(A/A_0)^2 - 1], \quad (4)$$

Рис. 2. Потенциальные барьеры на поверхности n - и p -GaAs (100) до (сплошные линии) и после (штриховые линии) сульфидирования.



а следовательно, и положение поверхностного уровня Ферми относительно краев разрешенных зон. Очевидно, что второй член в соотношении (4), учитывающий положение уровня Ферми в электронейтральном объеме, более существен для p -типа и для низкого уровня легирования.

Отметим, что в отличие от других способов определения высоты потенциального барьера использованный нами оптический метод обладает рядом преимуществ: во-первых, он позволяет исключить нанесение на исследуемую поверхность металла, присутствие которого (а также сам процесс металлизации) могло бы исказить результаты; во-вторых, он позволяет определять высоту потенциального барьера непосредственно в процессе химической обработки.

Экспериментальные результаты

Изучалось изменение высоты потенциальных барьеров (положения поверхностного уровня Ферми) во время химической обработки GaAs n - и p -типа; результаты сводятся к следующему.

Процесс движения поверхностного уровня Ферми можно условно разделить на две стадии, характерные как для n -, так и для p -типа: смещение к потолку валентной зоны (первая стадия) и возвращение примерно в исходное положение (вторая стадия) (рис. 4 и 5). При этом поверхностный уровень Ферми (по разному отстоящий от потолка валентной зоны в исходных n - и p -GaAs), смещаясь «вниз», достигает положения приблизительно одинакового как для n -, так и для p -типа и равного $E_v + 0.3$ эВ.

Уменьшение концентрации ионов серы в растворе снижает скорость смещения уровня Ферми к потолку валентной зоны и для n -, и для p -типа; уменьшение же степени легирования GaAs p -типа эту скорость повышает (в случае n -типа однозначной связи между скоростью и концентрацией доноров не наблюдалось). Скорость движения поверхностного уровня Ферми для n -GaAs существенно (примерно на 2 порядка) выше, чем для p -GaAs (при одинаковом уровне легирования полупроводника и одинаковой концентрации ионов серы в растворе).

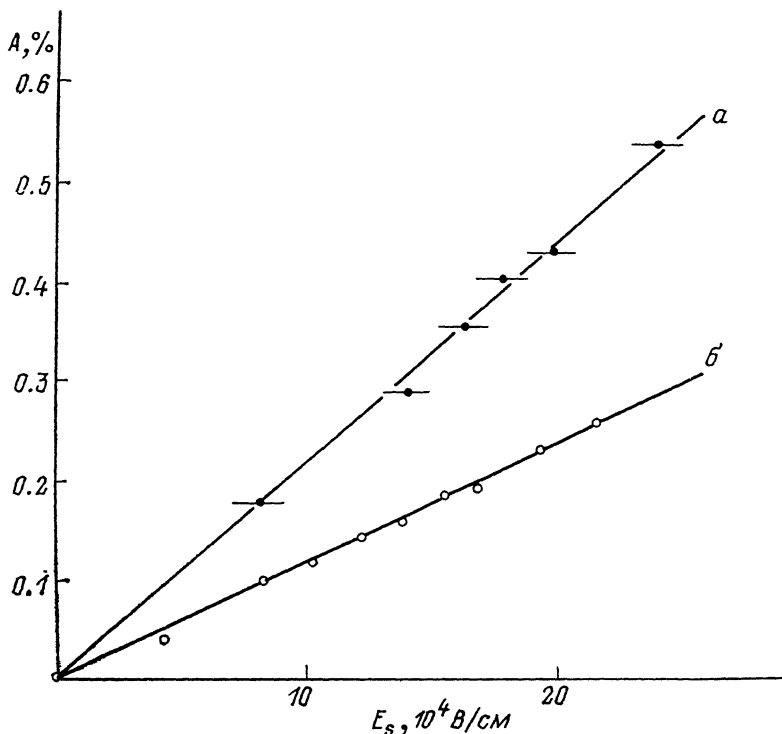


Рис. 3. Зависимость амплитуды A разностных спектров отражения от напряженности электрического поля E_s для поверхности n -GaAs (100).

Напряженность E_s изменялась варьированием уровня легирования полупроводника (а) и приложением внешнего смещения на поверхностно-барьерную структуру Au—GaAs (100) (б). Меньший наклон прямой (б) обусловлен дополнительным отражением от металлического электрода.

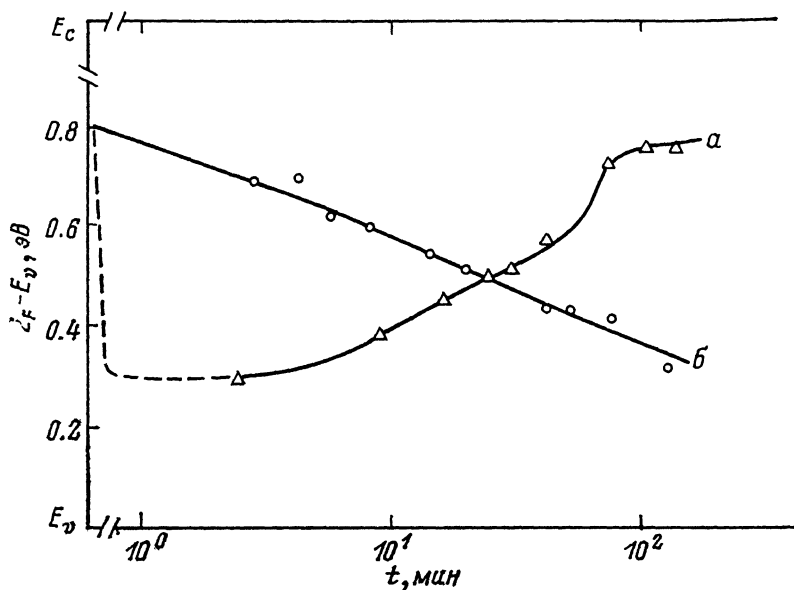


Рис. 4. Движение поверхностного уровня Ферми в n -GaAs (100) ($N_D = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в процессе обработки в 1 н. (а) и 0.0001 н. (б) растворе сульфида натрия.

Отметим, что при высокой концентрации ионов серы (1 н. раствор) и сильно легировании n -GaAs ($N_D=10^{18}$ см $^{-3}$) смещение поверхностного уровня Ферми до положения $E_p+0.3$ эВ происходит за время, меньшее времени регистрации поляризационного спектра отражения. Это время удается оценить, используя сильно разбавленный раствор сульфида натрия. Так, при обработке n -GaAs в 0.0001 н. растворе это время составляет 200—300 мин. Если считать, что скорость смещения уровня Ферми линейно зависит от экспозиции (произведение концентрации раствора на время обработки), то в 1 н. растворе уровень Ферми

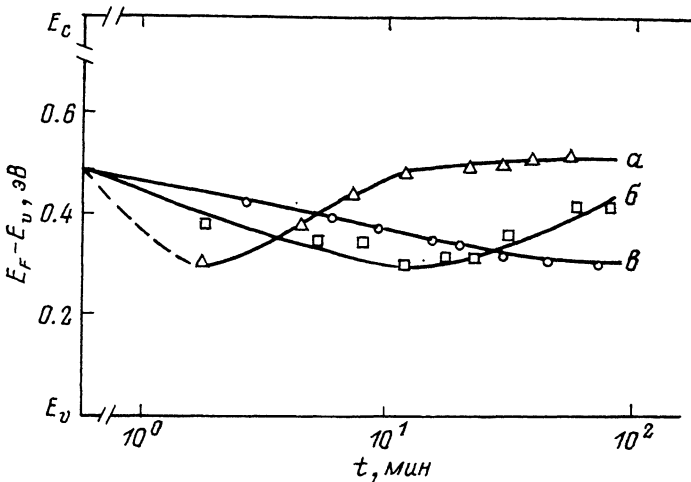


Рис. 5. Движение поверхностного уровня Ферми в p -GaAs (100) ($N_A=2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$) (а), ($N_A=8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$) (б) и ($N_A=2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) (в) в процессе обработки в 1 н. растворе сульфида натрия.

«опускается» в 10 000 раз быстрее, т. е. за 1—2 с; восстановленный таким образом ход уровня Ферми на начальном участке показан штриховой линией (рис. 4).

Если кристалл GaAs, длительное время (достаточное для того чтобы уровень Ферми вернулся в исходное положение) подвергавшийся химической обработке, промыть в потоке деионизованной воды, то поверхностный уровень Ферми оказывается вновь в окрестности положения $E_p+0.3$ эВ и остается там после того как кристалл извлекается из воды и просушивается. При этом высота потенциального барьера на поверхности n -GaAs увеличивается в 1.8 раза и становится равной примерно 1.1 эВ, а на поверхности p -GaAs уменьшается в 1.7 раза и становится равной примерно 0.3 эВ (рис. 2).

Обсуждение результатов

В известных нам работах, посвященных химической обработке GaAs в сульфидных растворах, приводятся данные по высотам поверхностных потенциальных барьеров (положению уровня Ферми), получаемых в результате сульфидирования, но отсутствуют сведения по кинетике их формирования. Однако имеются данные по кинетике закрепления уровня Ферми в GaAs (110) при адсорбции серы из газовой фазы [15]. Было установлено, что после того как толщина серосодержащего покрытия достигает 0.1—0.2 монослоя, поверхностный уровень Ферми оказывается закрепленным в положении $E_p+(0.34 \pm 0.07)$ эВ для GaAs обоих типов проводимости, дальнейшая же адсорбция сдвигает уровень Ферми в положение $E_p+(0.85 \pm 0.1)$ эВ.

Отличие наших экспериментов состоит прежде всего в том, что адсорбат вступает в реакцию не с атомарно-чистой поверхностью кристалла, а с поверхностью, покрытой слоем естественного окисла. К тому же мы изучали поверхность (100), а не (110). Тем не менее наши результаты хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [15].

Отметим также, что возникновение потенциального барьера при адсорбции паров серы на чистую поверхность GaAs означает, что адсорбция приводит к об-

разнованию поверхностных акцептороподобных состояний в n -GaAs и донороподобных состояний в p -GaAs. В нашем же случае, когда на исходной поверхности уже существует изгиб зон, естественно считать, что движение поверхностного уровня Ферми вниз происходит за счет возникновения акцептороподобных состояний на поверхности как n -, так и p -GaAs.

Обсудим наиболее вероятные, на наш взгляд, причины, приводящие к перемещению поверхностного уровня Ферми при сульфидировании GaAs, выделяя следующие моменты:

- движение из исходного положения вниз и достижение минимума,
- движение из минимума «вверх» в практически исходное положение,
- возвращение в минимум после промывки.

Мы исходим из того, что поверхностные состояния, которые обуславливают пиннинг уровня Ферми на исходной поверхности, вызваны существованием слоя окисла. Поэтому движение уровня Ферми вниз связано, по-видимому, с удалением за счет травления (в щелочной среде раствора) слоя окисла и с формированием за счет сульфидирования новых поверхностных состояний с максимальной плотностью в области $E_p + 0.3$ эВ.

Известно, что при окислении GaAs на его поверхности возникает слой, представляющий собой смесь оксидов галлия и мышьяка, причем оксид галлия As_2O_3 нестабилен и может участвовать в твердотельной реакции типа $As_2O_3 + 2GaAs \rightarrow Ga_2O_3 + 4As$ [16], образуя на поверхности полупроводника элементарный мышьяк, с присутствием которого некоторые исследователи связывают явление пиннинга [17, 18]. По аналогии с окислением (сера, как и кислород, является элементом VI группы Периодической системы) можно предположить, что движение уровня Ферми вверх при сульфидировании тоже обусловлено образованием на поверхности элементарного мышьяка.

Эксперименты по фотохимическому окислению GaAs в воде с использованием ультрафиолетовой подсветки [18] показали, что при этом с поверхности полупроводника удаляется мышьяк. По аналогии с этим можно предположить, что возвращение уровня Ферми в положение $E_p + 0.3$ эВ при промывке связано с растворением элементарного мышьяка в воде.

Отметим, что большинство авторов сходятся во мнении, что после промывки на поверхности GaAs остается от 0.5 до 1 монослоя серы [2, 19–21]; это позволяет предположить, что поверхностные состояния с $E_p + 0.3$ эВ возникают уже при формировании серосодержащего покрытия толщиной порядка одного монослоя.

В заключение можно сделать следующие выводы.

Итак, обработка GaAs (100) в водных растворах сульфида натрия существенно изменяет высоту потенциального барьера на поверхности этого полупроводника.

Это должно дать новую возможность воздействия на свойства GaAs приборов.

В процессе выполнения этой работы мы много и плодотворно обсуждали ее результаты с доброй памяти Вадимом Алексеевичем Киселевым, просвещавшим нас в области физики поверхности полупроводников.

Список литературы

- [1] Spicer W. E., Lindau I., Pianetta P. et al. // *Thin Sol. Films*. 1979. V. 56. N 1-2. P. 1—19.
- [2] Sandroff C. J., Nottenburg R. N., Bischoff J.-C., Bhat R. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 1. P. 33—35.
- [3] Yablonovitch E., Sandroff C. J., Bhat R., Gmitter T. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 6. P. 439—441.
- [4] Carpenter M. S., Melloch M. R., Lundstrom M. S., Tobin S. P. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 25. P. 2157—2159.
- [5] Новиков Е. Б., Хаскева Р. В., Шакиашвили Г. А. // *ФТП*. 1990. Т. 24. В. 7. С. 1276—1278.
- [6] Besser R. S., Helms C. R. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 20. P. 1707—1709.
- [7] Hasegawa H., Ishii H., Sawada T. et al. // *J. Vac. Sci. Techn.* 1988. V. B6. N 4. P. 1184—1192.
- [8] Sandroff C. J., Hedge M. S., Farrow L. A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 4. P. 362—364.
- [9] Spindt C. J., Besser R. S., Cao R. et al. // *J. Vac. Sci. Techn.* 1989. V. A7. N 3. P. 2466—2468.

- [10] Liu D., Zhang T., LaRue R. A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 12. P. 1059—1061.
- [11] Aspnes D. E., Studna A. A. // *Phys. Rev.* 1973. V. B7. N 10. P. 4605—4625.
- [12] Берковиц В. Л., Макаренко И. В., Минашвили Т. А., Сафаров В. И. // *ФТП.* 1986. Т. 20. В. 6. С. 1037—1041.
- [13] Acosta-Ortiz S. E., Lastras-Martinez A. // *Sol. St. Commun.* 1987. V. 64. N 5. P. 809—811.
- [14] Берковиц В. Л., Гольдберг Ю. А., Львова Т. В. и др. // *ФТП.* 1990. Т. 24. В. 2. С. 353—358.
- [15] Koenders L., Blomacher M., Mönch W. // *J. Vac. Sci. Techn.* 1988. V. B6. N 4. P. 1416—1420.
- [16] Schwartz G. P., Gualtieri G. I., Griffiths J. E. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. N 11. P. 2488—2499.
- [17] Freeouf J. L., Woodall J. M. // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 39. N 9. P. 727—729.
- [18] Offsey S. D., Woodall J. M., Warren A. C. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. N 7. P. 475—477.
- [19] Cowans B. A., Dardas Z., Delgass W. N. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 4. P. 365—367.
- [20] Spindt C. J., Liu D., Miyano K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 55. N 9. P. 861—863.
- [21] Берковиц В. Л., Иванцов Л. Ф., Макаренко И. В. и др. // *ФТП.* 1991. Т. 25. В. 3. С. 379—384.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 5.04.1991
Принята к печати 18.04.1991

