

07

Пассивация поверхности GaP(111) обработкой в парах селена

© Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, И.Н. Арсентьев, С.В. Кузубов,
Ю.Н. Власов, Г.А. Панин, А.В. Картунов

Воронежский государственный университет инженерных технологий
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Воронежский институт ГПС МЧС России
E-mail: phys@vsuet.ru

Поступило в Редакцию 13 августа 2013 г.

Представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений на поверхности GaP(111) после термической обработки в парах селена в камере квазизамкнутого объема в вакууме. Электрофизические характеристики диодов с барьером Шоттки на GaP(111) исследовали до и после обработки в парах селена путем измерения вольт-амперных характеристик и методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней. Установлено, что после обработки в парах селена появляется зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода металла в соответствии с правилом Шоттки–Мотта для идеального диода. Показано, что снижение плотности поверхностных электронных состояний в GaP(111) обусловлено образованием поверхностной фазы $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$ с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия.

Создание современных оптоэлектронных приборов на основе полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ невозможно без высококачественной поверхности или границы раздела с низкой плотностью поверхностных электронных состояний (ПЭС) и соответственно центров рассеяния и безызлучательной рекомбинации [1]. Одним из способов пассивации поверхности подложек из полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ является обработка в халькогенсодержащих средах [2–4]. В работе [5] показано, что на поверхности GaAs(111) и InAs(111) после обработки в парах селена образуются поверхностные фазы $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$ и $\text{In}_2\text{Se}_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$ соответственно. В данной работе представлены результаты исследований условий пассивации поверхно-

сти GaP(111) и структурно-фазовых превращений после термической обработки подложек из GaP(111) в парах селена.

В работе использовались подложки из *n*-GaP(111) электронного типа проводимости толщиной $400 \pm 50 \mu\text{m}$ и концентрацией носителей $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Подложки GaP(111) для исследований подготавливали химико-динамическим полированием в водном растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и KOH. Термическая обработка поверхности GaP(111) в парах селена проводилась в камере квазизамкнутого объема в вакууме. Температура подложки (T_t) изменялась в интервале 673–803 К, парциальное давление паров селена — 1.33–13.3 Па, длительность процесса 5 min. Состав поверхности GaP(111) до и после обработки в парах селена контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), проводимого в блоке микроанализа растрового электронного микроскопа JEOL-6380 LV. Микродифракционные исследования проводили в электронном микроскопе H-800.

После отжига поверхности GaP(111) в парах селена в течение 5 min при температуре подложки $T_t = 723\text{--}773 \text{K}$ на микродифракционных изображениях проявляются сверхструктурные рефлексы реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$ (рис. 1, *a, b*). Из оценки относительных интенсивностей I/I_0 рефлексов от плоскостей $\{hkl\}$ в последовательности, отвечающей направлению роста [111], следует, что сверхструктурные рефлексы не принадлежат обратной решетке подложки GaP(111), а обусловлены образованием новой фазы. Система сверхструктурных рефлексов на микродифракционных изображениях в последовательностях интенсивностей для GaP позволяет заключить, что реакция гетровалентного земещения (ГВЗ) и реконструкция протекают аналогичным, как и на поверхности GaAs и InAs, образом [5]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что на поверхности GaP(111) происходит образование поверхностной фазы селенида галлия $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$, кристаллизующейся в решетке сфалерита (пространственная группа $\bar{F}3m$). Появление системы сверхструктурных рефлексов можно объяснить в рамках вакансионной модели атомной структуры поверхности $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ упорядочением 33.3% стехиометрических вакансий галлия (рис. 1, *c*) [5]. Элементарная ячейка такой поверхности по геометрическим размерам соответствует ячейке реконструированной поверхности GaP(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{--}R30^\circ$. Предложенная структура поверхности $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$ полностью удовлетворяет условию электронейтральности и стехиометрии на границе раздела. Таким образом, после обработки

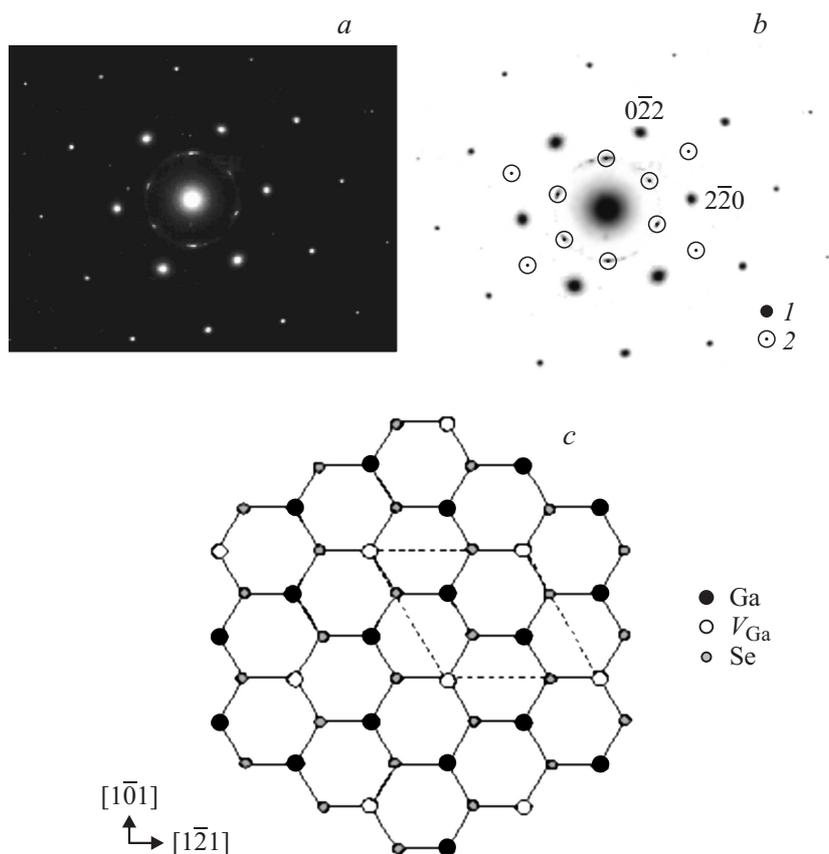


Рис. 1. Микродифракционное изображение поверхности GaP(111), обработанной в парах селена при $T_i = 723$ К (а), соответствующая ей схема (б) с обозначением основных (1) и сверхструктурных (2) рефлексов и вакансионная модель атомной структуры поверхности $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ с упорядоченными вакансиями Ga (V_{Ga}) (с). с — слой атомов Se ниже верхнего слоя атомов Ga и V_{Ga} .

поверхности GaP(111) в парах селена образуется поверхностная фаза $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ с 33.3% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия. По данным РСМА поверхностная концентрация

селена 0.05–0.1 ат.%, тогда толщина образующихся слоев $\text{Ga}_2\text{Se}_3(111)$, рассчитанных по методике [6], составляет 1–2 нм. Такая реконструкция поверхности GaP(111) после обработки в парах халькогенов ранее не наблюдалась.

После увеличения температуры подложки до 803 К при продолжительности обработки 5 min на микродифракционных изображениях поверхности GaP(111) появляются кольца, обусловленные присутствием поликристаллической фазы. Очевидно, что с повышением температуры степень десорбции селена с поверхности и степень диссоциации GaP возрастают, следовательно, это приводит к нарушению квазистационарного режима реакции ГВЗ и образованию поликристаллической фазы. Необходимо отметить, что параметры решеток GaP и Ga_2Se_3 достаточно близки (5.44 и 5.42 Å соответственно) и используемой методикой невозможно однозначно идентифицировать поликристаллическую фазу.

Диоды с барьером Шоттки Me/*n*-GaP и Me/ Ga_2Se_3 /*n*-GaP для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектров нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) формировали методом термического испарения в вакууме через маску контактов из Al и Au при комнатной температуре. Величина барьера Шоттки (ϕ_b) диодов Me/*n*-GaP, рассчитанная по начальному участку прямой ветви в соответствии с теорией термоэлектронной эмиссии [7], составила 0.86 и 0.9 eV для контакта из Al и Au соответственно (рис. 2, кривые 1' и 1). Такой вид прямой ветви ВАХ и близость значений ϕ_b для контактов из Al и Au свидетельствует о близости значений изгиба зон в приповерхностной области GaP и объясняется закреплением уровня Ферми, обусловленным высокой плотностью ПЭС в запрещенной зоне. Обработка поверхности GaP(111) в парах селена, в интервале температур подложки 673–773 К, изменяет характер ВАХ диодов Me/ Ga_2Se_3 /*n*-GaP с контактами из Al и Au (рис. 2, кривые 2' и 2, 4' и 4). Уменьшение значений ϕ_b для диодов с контактами из Al до 0.67 eV и увеличение — для контактов из Au до 1.18 eV отвечает тенденции изменения величины барьера Шоттки в соответствии с правилом Шоттки–Мотта для идеального барьера. Появление зависимости высоты барьера от работы выхода металла и открепление уровня Ферми обусловлены снижением плотности ПЭС в запрещенной зоне GaP. Кроме того, об этом свидетельствует уменьшение амплитуды сигнала НСГУ уровней, обусловленных ПЭС, для диодов Me/ Ga_2Se_3 /*n*-GaP (рис. 3). Уровни, обусловленные ПЭС в запрещенной зоне, проявляют

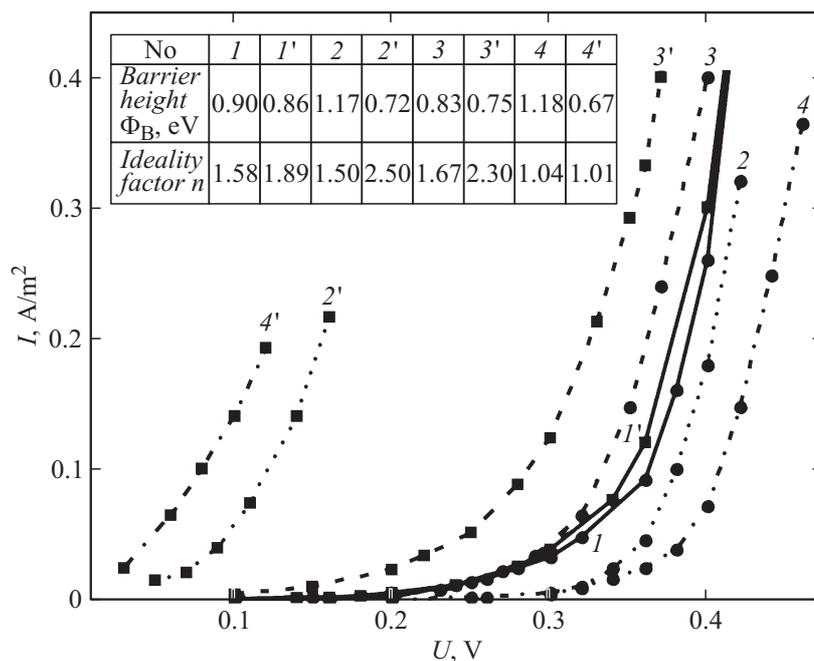


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ диодов Шоттки: контакт из Al (кривые 1'–4') и контакт из Au (кривые 1–4) при комнатной температуре. Кривые 1, 1' — для Me/n-GaP, кривые 2'–4' и 2–4 — для Me/Ga₂Se₃/n-GaP при $T_i = 673$ К (2, 2'), $T_i = 803$ К (3, 3'), $T_i = 773$ К (4, 4'). В таблице на рисунке приведены оцененные из ВАХ величины высот потенциального барьера и коэффициента неидеальности.

зависимость амплитуды сигнала НСГУ от величины инжектирующего или обедняющего импульса при регистрации спектра НСГУ [8].

После увеличения T_i до 803 К при давлении паров селена 1.33 Ра вновь наблюдается сближение значений ϕ_b для диодов с контактами из Al и Au (рис. 2, кривые 3' и 3). Эти результаты свидетельствуют о перезакреплении уровня Ферми, которое происходит с участием уже другой группы ПЭС, о чем можно судить по возрастанию амплитуды сигнала НСГУ, но в другой области температур по сравнению с диодами Me/n-GaP (рис. 3, кривая 4). Описываемая закономерность

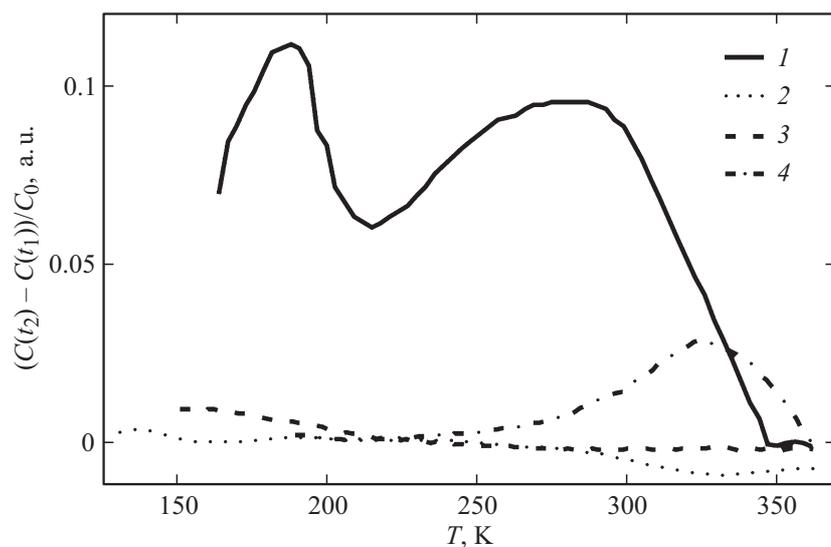


Рис. 3. Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/*n*-GaP (кривая 1) и Au/Ga₂Se₃/*n*-GaP при $T_i = 673$ К (кривая 2), $T_i = 753$ К (кривая 3) и $T_i = 803$ К (кривая 4). Режимы измерения спектров НСГУ: прямое смещение на диоде +1 В, обратное смещение –3 В, времена выборки значений емкости $t_1 = 20$ мс, $t_2 = 220$ мс.

изменения значений ϕ_b с увеличением температуры подложки GaP коррелирует со структурными изменениями приповерхностной области, проанализированными выше.

Таким образом, после обработки в парах селена на поверхности GaP(111) образуется поверхностная фаза Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)–R30° с 33.3% упорядоченных вакансий галлия. Исследованиями электрофизических характеристик диодов Шоттки Me/*n*-GaP и Me/Ga₂Se₃/*n*-GaP методами ВАХ и НСГУ установлено уменьшение плотности ПЭС в запрещенной зоне и открепление уровня Ферми в GaP(111). Следовательно, низкая плотность ПЭС в запрещенной зоне и открепление уровня Ферми обусловлено образованием на GaP(111) поверхностной фазы Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)–R30° с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия. Как выше обсуждалось, этой поверхностной

фазе предшествует реконструированная поверхность GaP(111), как и для подложек из GaAs(111) и InAs(111), обработанных в парах селена [5]. Для интерпретации результатов данной работы авторы опирались на известные, в том числе теоретически обоснованные модельные представления о реконструкции поверхности GaAs(111) [9], поскольку в настоящее время для поверхности GaP развиты теоретические модельные представления только для подложек с ориентацией $\langle 001 \rangle$ [10].

Работа выполнена в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы“ по гос. контракту № 14.516.11.0063.

В заключение авторы выражают благодарность зав. лаборатории ФТИ им. А.Ф. Иоффе И.С. Тарасову за поддержку данного направления и внимание к работе.

Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3–18.
- [2] Fukuda Y., Shimotsuma M., Sanada N., Nagoshi M. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 3632–3634.
- [3] Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281–1299.
- [4] Сыроев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Агапов Б.Л., Стрыгин В.Д. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24–32.
- [5] Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Агапов Б.Л. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 896–899.
- [6] Котов Г.И., Кузубов С.В., Агапов Б.Л., Панин Г.А., Безрядин Н.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 428–432.
- [7] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М., 1984. Т. 1.
- [8] Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Арсентьев И.Н., Власов Ю.Н., Стародубцев А.А. // ФТП. 2012. Т. 46. В. 6. С. 756–760.
- [9] Jacobi K., Muschwitz C.V., Ranke W. // Surf. Sci. 1979. V. 82. N 1. P. 270–282.
- [10] Li D.-F., Guo Z.-C., Xiao H.Y., Zu X.-T., Gao F. // Physica. B: Condensed Matter. 2010. V. 405. P. 4262–4266.