

Электронные свойства обработанной HCl поверхности GaAs

© Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 15 июня 1998 г. Принята к печати 18 февраля 1999 г.)

Система поверхностных электронных состояний (100) поверхности *n*-GaAs после обработки ее в HCl становится стабильной при изменении температуры в диапазоне 300–100 К. Полученные из электрополевых зависимостей поверхностной фотоэдс распределения эффективной плотности поверхностных электронных состояний в запрещенной зоне GaAs зависят от температуры измерения. Это связано с проявлением в электрополевых измерениях электронных состояний, находящихся как на границе раздела GaAs–поверхностная пленка, так и в самих пленках. Обработка в HCl, а тем более обработка в HCl с последующей промывкой водой снижают плотности электронных состояний обоих видов, а также уменьшают концентрации глубоких и мелких ловушек для неравновесных дырок.

Большая плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) на реальной поверхности GaAs, препятствующая более широкому использованию GaAs в полупроводниковой электронике, возникает благодаря разупорядочению поверхности GaAs при ее окислении в травящих растворах и хранении на воздухе [1]. Как показано в ряде работ, например [2–5], замена оксидной пленки на GaAs сульфидной приводит к снижению плотности ПЭС и пассивации поверхности GaAs в отношении ее окисления. Удаление оксидной пленки и пассивация поверхности GaAs наблюдаются также при обработке GaAs в растворе HCl [6,7]. При этом, как показано на (111) поверхности GaAs [7], после обработки в HCl происходит возрастание величин интенсивности фотолюминесценции и малосигнальной фотоэдс, что указывает на уменьшение плотности ПЭС, принимающих участие в рекомбинации электронно-дырочных пар.

В настоящей работе методами температурной и электрополевой зависимостей поверхностной фотоэдс при большом уровне генерации электронно-дырочных пар исследованы электронные свойства обработанной в HCl поверхности (100) *n*-GaAs. Показано, что после обработки в HCl устраняется перестройка системы ПЭС при понижении температуры в диапазоне 300–100 К, наблюдающаяся на реальной поверхности с оксидной пленкой [4,5]. Кроме того, после обработки в HCl, удаляющей оксидную пленку, а также после последующей промывки водой, удаляющей пленку оксихлорида галлия [6], уменьшаются концентрации ПЭС, находящихся на границах раздела GaAs с поверхностными пленками, а также концентрации электронных состояний в самих пленках. Обработка в HCl и особенно последующая промывка водой уменьшают также концентрацию ловушек, захватывающих неравновесные дырки, что формирует фотопамять поверхностного потенциала.

Методика эксперимента

В работе использованы образцы *n*-GaAs с концентрацией электронов $1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ размерами $1.5 \times 0.5 \times 0.05 \text{ см}$. Большие грани образцов шлифова-

лись, полировались, травились в течение 5 мин в смеси $4\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ и промывались дистиллированной водой. Вначале исследовались эти грани с так называемой реальной поверхностью, покрытой слоем окисла толщиной примерно 20 \AA , состоящем из смеси As_2O_3 и Ga_2O_3 [6]. Затем исследования были проведены после обработки реальной поверхности в растворе HCl (10%) в течение 5 мин, а также после такой обработки с последующей кратковременной (10 с) промывкой дистиллированной водой. Как показывает анализ результатов синхронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6,7], при HCl обработке GaAs удаляется пленка собственного окисла и образуется на поверхности пленка оксихлорида галлия GaCl_xO_y , а последующая промывка водой, удаляя пленку GaCl_xO_y , оставляет на поверхности хлоридное покрытие с образованными связями Ga–Cl.

Определение поверхностного потенциала φ_s исследуемых поверхностей GaAs проводилось методом измерения поверхностной (конденсаторной) фотоэдс при большом уровне генерации электронно-дырочных пар импульсом света [4,5]. Исследовались температурные и электрополевые зависимости φ_s при изменении температуры в диапазоне 300 ÷ 100 К.

В большинстве случаев уже при комнатной температуре обнаруживался эффект фотопамяти поверхностного потенциала [4,5]. Суть его заключается в том, что при освещении первым импульсом света происходит захват неравновесных дырок на поверхностные ловушки, дающий изменение φ_s после воздействия импульса света. В результате с помощью второго импульса света измеряется уже измененное значение φ_{s2} , отличное от измеренного с помощью первого импульса значения φ_{s1} . Разница $|\varphi_{s1} - \varphi_{s2}|$ определяет фотопамять поверхностного потенциала. Исследование на цуге световых импульсов с частотой 1 Гц показали, что захватывающиеся дырки насыщают ловушки уже при первом импульсе света.

Значение φ_{s1} , соответствующее поверхностному потенциалу находящегося в темноте образца, можно получить при определенной температуре лишь после предварительного освобождения ловушек от захваченных дырок, для чего необходимо выждать определенное время

после предыдущего освещения образца или подогреть образец до температуры, при которой фотопамять не наблюдается. При комнатной температуре время захваченного дырочного заряда в ловушках составляет несколько секунд, однако при понижении температуры оно значительно возрастает (часы). Поэтому для корректного определения температурных зависимостей φ_{s1} и φ_{s2} каждый раз после измерений при определенной температуре проводили отогрев образца до $T \geq 300$ К с последующим его охлаждением в темноте до температуры нового измерения величин φ_{s1} и φ_{s2} .

Электрополевые зависимости поверхностного потенциала φ_s снимались при определенных фиксированных температурах в диапазоне $290 \div 160$ К. Измерялось значение φ_s после приложения к измерительному конденсатору внешнего электрического напряжения V , изменяющегося в пределах $+400 \div -400$ В. При этом измерения проводились с помощью второго светового импульса в их цуге для исключения влияния эффекта фотопамяти путем насыщения ловушек дырками при освещении конденсатора первым импульсом света, а также для исключения неравновесности при обедняющих GaAs электронами электрических напряжениях [8]. Зависимости $\varphi_s(V)$ позволили рассчитать при определенных температурах плотность ПЭС в энергетическом промежутке запрещенной зоны вблизи положения уровня Ферми на исследуемых поверхностях.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. На рис. 1 приведены температурные зависимости поверхностных потенциалов φ_{s1} (кривые 1,2,3) и φ_{s2} (кривые 1',2',3') для реальной (кривые 1,1'), обработанной в HCl (кривые 2,2'), а также обработанной в HCl и промытые водой (кривые 3,3') поверхностей (100) *n*-GaAs. Значения φ_{s1} и φ_{s2} отрицательные, что свидетельствует об обеднении приповерхностных слоев

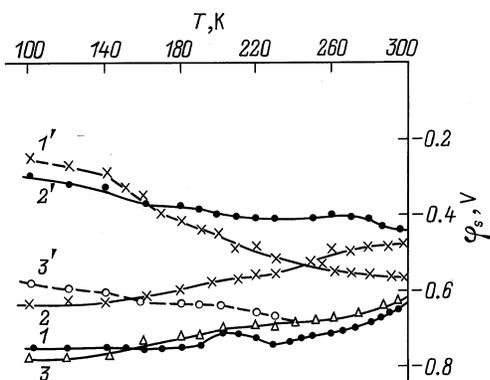


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного потенциала на реальной (1, 1'), обработанной в HCl (2, 2'), а также обработанной в HCl и воде (3, 3') поверхностях (100) *n*-GaAs. 1–3 — φ_{s1} , 1'–3' — φ_{s2} .

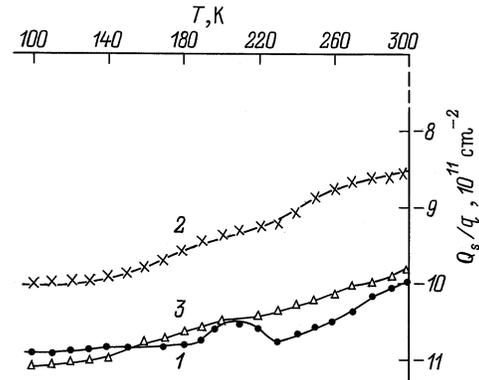


Рис. 2. Температурные зависимости заряда в ПЭС на реальной (1), обработанной в HCl (2), обработанной в HCl и воде (3) поверхностях.

электронами. Меньшие по абсолютной величине значения φ_{s2} по сравнению с соответствующими значениями φ_{s1} обусловлены захватом дырок на поверхностные ловушки. Если для реальной и обработанной в HCl поверхностей захват дырок проявляется уже при комнатной температуре, то на промытой водой поверхности он начинает происходить лишь при $T < 230$ К.

Зависимость $\varphi_{s1}(T)$ для реальной поверхности, как это наблюдалось и ранее при несколько других режимах травления (100) и (111) поверхностей [4,5], имеет *N*-образный вид. *N*-образие исчезает после обработки в HCl и после обработки в HCl с промывкой водой. Возрастание $|\varphi_{s1}|$, наблюдающееся с понижением температуры для кривых 1, 2 и 3, обусловлено заполнением ПЭС электронами вследствие смещения уровня Ферми к зоне проводимости. Участок уменьшения $|\varphi_{s1}|$, наблюдающийся при понижении температуры в диапазоне $230 \div 200$ К для реальной поверхности (кривая 1), связан с уменьшением отрицательного заряда в ПЭС, несмотря на смещение уровня Ферми в объеме GaAs к зоне проводимости. Это может быть объяснено только в предположении, что с понижением температуры на реальной поверхности перестраивается сама система ПЭС. Перестройка может быть связана с обратимыми структурными изменениями на границе GaAs–окисная пленка. Обратимость и воспроизводимость зависимостей $\varphi_{s1}(T)$ подтвердили контрольные измерения. Наблюдаемое *N*-образное поведение зависимостей $\varphi_{s1}(T)$ на реальной поверхности обусловлено конкуренцией механизма зарядки ПЭС электронами и перестройки системы ПЭС при понижении температуры.

Определенному значению φ_{s1} соответствует заряд Q_{sv} в приповерхностной области, равный с обратным знаком суммарному заряду Q_s в ПЭС [4,5]. Рассчитанные зависимости $Q_s(T)$ (в единицах заряда электрона q) для исследованных поверхностей представлены на рис. 2. Зависимость $Q_s(T)$ для реальной поверхности, как и соответствующая зависимость $\varphi_{s1}(T)$, имеет *N*-образный характер. Увеличение отрицательного заряда при понижении температуры связано с зарядкой ПЭС электронами, а его уменьшение — с перестройкой системы

ПЭС. Перестройка приводит к нарушению закрепленности (пиннинга) уровня Ферми на поверхности. Расчеты показывают, что на реальной поверхности положение уровня Ферми изменяется в пределах (0.06–0.14) эВ ниже середины запрещенной зоны E_i . О перестройке системы ПЭС свидетельствует факт, что при изменении температуры от 230 до 200 К сдвиг уровня Ферми к зоне проводимости в объеме GaAs составляет 0.02 эВ, а на поверхности 0.06 эВ.

Перестройку системы ПЭС и нарушение закрепления уровня Ферми на реальной поверхности можно понять, основываясь на природе ПЭС, связанной с разупорядочением. Разупорядоченность может быть различного происхождения, в частности причиной ее может быть вариация длин и углов связи между атомами в межфазных ячейках [9,10]. Вследствие механических напряжений, возникающих на межфазной границе при понижении температуры, изменяется степень разупорядочения, что и приводит к перестройке системы ПЭС и нарушению закрепления уровня Ферми.

Другая ситуация реализуется на обработанной в HCl, а также обработанной в HCl и промытой водой поверхностях. На них перестройка ПЭС не происходит, и отрицательный заряд в ПЭС при понижении температуры только возрастает за счет зарядки ПЭС электронами (рис. 2, кривые 2 и 3). Стабильность указанных поверхностей, очевидно, связана с образованием на границах раздела GaAs–поверхностная пленка прочных Ga–Cl-связей [6,7]. Стабильность систем ПЭС приводит к закреплению уровня Ферми на поверхностях. Расчеты показывают, что в области температур 300–100 К положение уровня Ферми на обработанной в HCl поверхности закреплено на расстоянии (0.07 ± 0.02) эВ выше E_i , а на обработанной в HCl и промытой водой поверхности — на расстоянии (0.08 ± 0.01) эВ ниже E_i .

2. Распределение плотности ПЭС в запрещенной зоне GaAs на исследованных поверхностях было получено при определенных температурах из электролевых зависимостей поверхностной фотоэдс. Расчеты на основе полученных $\varphi_s(V)$ зависимостей проводили как и в работах [4,5]. Зависимости концентрации ПЭС от энергии запрещенной зоны (относительно ее середины E_i) $N_s(E)$ при фиксированных температурах 290, 260, 240, 210, 180 и 160 К для исследованных поверхностей приведены на рис. 3. Прежде всего отметим главный результат, установленный в данной работе, — это зависимость распределения плотности ПЭС от температуры проведения измерений. Все полученные зависимости $N_s(E)$ имеют V-образный характер, но их положение сдвигается по осям E и N_s с изменением температуры. Анализ показывает, что минимумы зависимостей $N_s(E)$ находятся при энергиях E , которые соответствуют положению уровня Ферми на поверхности при температуре измерения без приложенного внешнего напряжения V . При приложении обоготоящих GaAs электронами напряжений V наблюдаются более крутые правые ветви $N_s(E)$ зависимостей, а при приложении истоющих V — более пологие левые ветви $N_s(E)$.

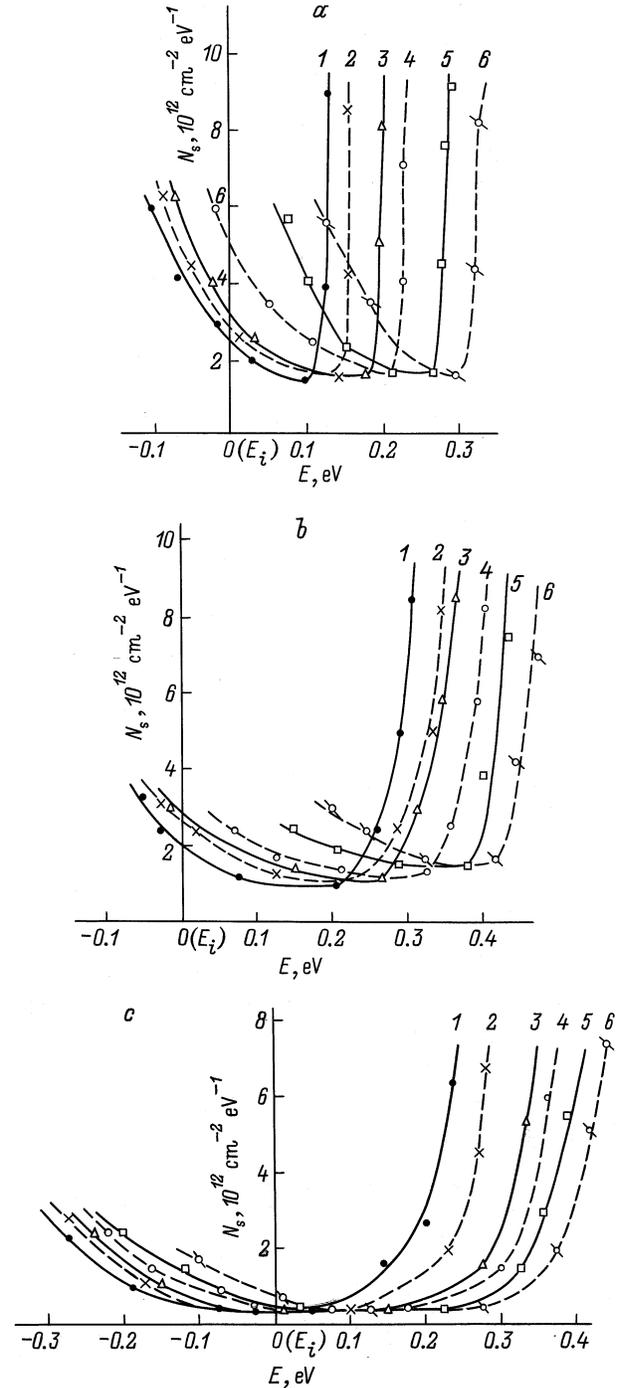


Рис. 3. Распределение плотности ПЭС по энергии E запрещенной зоны GaAs на реальной (а), обработанной в HCl (b), обработанной в HCl и воде (c) поверхностях при температурах, К: 1 — 290, 2 — 260, 3 — 240, 4 — 210, 5 — 180, 6 — 160.

Все приводимые выше факты дают основание сделать вывод, что измеряемая с помощью внешнего электрического поля плотность ПЭС является эффективной. Она включает в себя не только состояния, находящиеся на границе раздела GaAs–поверхностная пленка, но и электронные состояния самой пленки. Проявление последних

зависит от величины электрического поля в пленке, способствующего обмену носителями заряда между ними и полупроводником за счет различных механизмов электропереноса [11]. При приложении обогащающих V электрическое поле в пленке больше, что обеспечивает более интенсивный электроперенос носителей заряда и более крутые правые ветви зависимостей $N_s(E)$, чем левые, полученные при истожающих V .

Минимальные значения N_s при каждой температуре измерения получены при малых истожающих напряжениях. Можно сделать поэтому вывод, что плотность ПЭС на границе раздела GaAs–поверхностная пленка при определенных значениях E не превышает этих минимальных значений N_s . Проведенная так оценка плотности ПЭС на реальной поверхности показывает, что на границе раздела GaAs–окисная пленка плотность ПЭС в энергетическом промежутке (0.1–0.3) эВ выше E_i составляет $(1.5–1.7) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ (рис. 3, а). Несколько ниже она на границе GaAs–пленка GaCl_xO_y : $(1.0–1.6) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ в области (0.1–0.4) эВ выше E_i (рис. 3, б). Наименьшая плотность ПЭС на границе GaAs–хлоридная пленка: $(4–5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ в области (0–0.3) эВ выше E_i (рис. 3, с).

Таким образом, замена окисной пленки пленкой GaCl_xO_y , а тем более близкой к монослойной хлоридной пленкой приводит к уменьшению плотности ПЭС, расположенных на границе раздела GaAs с поверхностной пленкой. Как уже отмечалось, это связано с меньшей разупорядоченностью на границе раздела за счет образования более прочных связей Ga–Cl. Из сравнения рис. 3, а–с также следует, что на поверхностях с пленкой GaCl_xO_y и тем более с хлоридной пленкой меньше концентрация и эффективных ПЭС, так как зависимости $N_s(E)$ на этих поверхностях более плавные по сравнению с таковыми на реальной поверхности. Это можно объяснить как меньшей разупорядоченностью, так и меньшей толщиной пленок, образующихся после обработки HCl и особенно после промывки водой, по сравнению с таковыми для оксидной пленки, в которой имеется большая плотность электронных состояний, обменивающихся носителями заряда с полупроводником за счет механизмов электропереноса [11].

3. Рассмотрим эффекты фотопамяти поверхностного потенциала. Зная значения φ_{s1} и φ_{s2} (рис. 1), можно рассчитать [4,5] концентрацию дырок P , захватываемых при определенной температуре на поверхностные ловушки. На рис. 4 приведены температурные зависимости $P(T)$ для реальной (кривая 1), обработанной в HCl (кривая 2), а также обработанной в HCl и промытой водой (кривая 3) поверхностей. Видно, что количество захваченных дырок растет с понижением температуры. В условиях насыщаемости ловушек дырками при первом импульсе света рост P с понижением T свидетельствует о том, что при этом растет и концентрация ловушек, захватывающих дырки. Это обусловлено тем, что в захвате дырок принимают участие ловушки, расположенные на различном энергетическом расстоянии от валентной

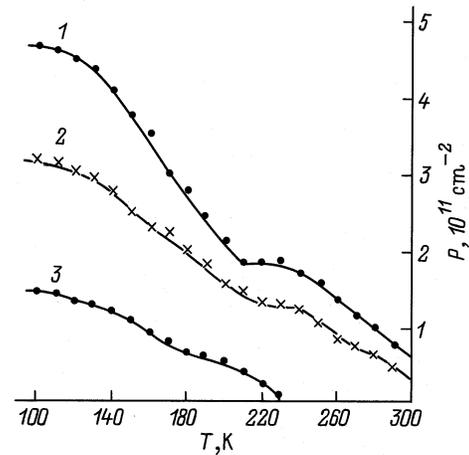


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации захваченных в ловушки дырок на реальной (1), обработанной в HCl (2), обработанной в HCl и воде (3) поверхностях n -GaAs.

зоны, и при понижении температуры захваченные дырки начинают сохраняться во все более близко расположенных к валентной зоне ловушках за счет увеличения времени обратного выброса дырок в зону.

Из рис. 4 видно, что все зависимости $P(T)$ имеют тенденцию к насыщению вблизи 100 К, а кривые 1 и 2 имеют полочки в области 230–220 К. Это дает основание заключить, что на реальной и обработанной в HCl поверхностях имеются две группы ловушек: более глубокие, расположенные ближе к E_i и определяющие захват дырок при более высоких температурах, и более мелкие, расположенные ближе к валентной зоне, которые определяют захват дырок при более низких температурах. Концентрация глубоких ловушек на реальной поверхности с окисной пленкой равна $1.8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а на обработанной в HCl поверхности с пленкой GaCl_xO_y — $1.3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. На обработанной в HCl и промытой водой поверхности с хлоридной пленкой глубокие ловушки отсутствуют (кривая 3). Концентрация мелких ловушек на реальной, обработанной в HCl и промытой водой поверхностях составляет соответственно $2.9 \cdot 10^{11}$, $1.9 \cdot 10^{11}$ и $1.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, при переходе от реальной к хлорированной поверхности, когда удаляются оксиды, концентрация мелких ловушек уменьшается, а глубокие ловушки исчезают.

Заключение

1. Обработка (100) поверхности n -GaAs в растворе HCl, а также последующая промывка в воде устраняют перестройку системы ПЭС, наблюдаемую на реальной поверхности при понижении температуры в интервале 300–100 К, и приводят к закреплению уровня Ферми на поверхности соответственно при 0.07 эВ выше E_i и 0.08 эВ ниже E_i .

2. Установлено, что распределение плотности ПЭС по энергии в запрещенной зоне GaAs $N_s(E)$, имеющее

V-образный характер, существенно зависит от температуры измерения. Сделан вывод, что из электрополевых исследований поверхностного потенциала определяется эффективная плотность ПЭС. Меньшая часть этих электронных состояний находится на границе раздела GaAs–поверхностная пленка, большая часть — в самой пленке.

3. По минимальным значениям N_s зависимостей $N_s(E)$, полученным при различных температурах, определено распределение по энергии E плотности ПЭС, находящихся на границе раздела GaAs–поверхностная пленка. Замена окисной пленки реальной поверхности пленкой оксихлорида галлия после обработки в HCl, а также хлоридной пленкой после дополнительной промывки водой уменьшают как плотность ПЭС, находящихся на границе раздела, так и в целом эффективную плотность ПЭС.

4. Обработка в HCl поверхности GaAs уменьшает концентрацию глубоких и мелких ловушек неравновесных дырок, которые обеспечивают фотопамять поверхностного потенциала. Обработка в HCl с последующей промывкой водой, уменьшая концентрацию мелких, полностью ликвидирует глубокие ловушки.

Список литературы

- [1] В.И. Белый, В.Р. Белослудов. В кн.: *Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников* (Новосибирск, 1988).
- [2] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).
- [3] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Е.Б. Новиков. *ФТТ*, **35**, 653 (1993).
- [4] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. *ФТП*, **29**, 244 (1995).
- [5] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. *Поверхность*, вып. 12, 59 (1996).
- [6] Z. Song, S. Shogen, M. Kawasaki, I. Suemune. *Appl. Surf. Sci.*, **82/83**, 250 (1994).
- [7] Z.H. Lu, F. Chatenoud, M.M. Dion, M.J. Graham, H.E. Ruda, I. Koutzarov, Q. Liu, C.E. Mitchell, J.G. Hill, A.B. McLean. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 670 (1995).
- [8] V.E. Primachenko, O.V. Snitko, V.V. Milenin. *Phys. St. Sol.*, **11**, 711 (1965).
- [9] Ю.А. Зарифьянц, В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, Ю.Ф. Новотцкий-Власов. *Вестн. МГУ. Сер. Физика*, вып. 1, 84 (1975).
- [10] H. Hasegava, H. Ohno. *J. Vac. Sci. Techn.*, **4**, 1130 (1986).
- [11] В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. *Основы физики микроэлектронных систем МДП* (Киев, Наук. думка, 1978).

Редактор В.В. Чалдышев

Electronic properties of GaAs surface after its treatment with hydro-chloric acid

E.F. Venger, S.I. Kirillova, V.E. Primachenko

Institute of Physics of Semiconductors,
National Academy of Sciences of the Ukraine,
252650 Kiev, the Ukraine