

Низкотемпературная методика очистки поверхности p -GaN(0001) для фотоэмиттеров с эффективным отрицательным электронным средством

© О.Е. Терещенко^{*,**}, Г.Э. Шайблер^{*,**}, А.С. Ярошевич^{*,**}, С.В. Шевелев^{*,**},
А.С. Терехов^{*,**}, В.В. Лундин^{***}, Е.Е. Заварин^{***}, А.И. Бесюлькин^{***}

* Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

** Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

*** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: teresh@thermo.isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2003 г.

В окончательной редакции 25 марта 2004 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электрона высокого разрешения и дифракции медленных электронов изучена эволюция химического состава, атомной структуры и электронных свойств поверхности p -GaN(0001) при ее химической обработке раствором HCl в изопропиловом спирте (HCl-ИПС) и прогреве в вакууме. Показано, что химическая обработка поверхности GaN удаляет значительную часть поверхностного оксида галлия, а последующий прогрев поверхности в вакууме в интервале температур 400–450°C уменьшает остаточные загрязнения углеродом и кислородом до 3–5% от монослоя. Дифракция медленных электронов подтвердила получение чистой поверхности p -GaN(0001) со структурой объемной элементарной ячейки (1 × 1). Адсорбция цезия на чистую поверхность p -GaN приводила к снижению работы выхода на ~ 2.5 eV и появлению на поверхности эффективного отрицательного электронного средства. Квантовая эффективность GaN-фотокатада составила 26% на длине волны 250 nm.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16639), Фонда содействия отечественной науке и Совета по грантам Президента Российской Федерации.

1. Введение

В последнее десятилетие большое внимание уделяется проблеме очистки поверхности полупроводниковых соединений III–N в связи с необходимостью создания высококачественных омических контактов, барьеров Шоттки, приготовления поверхности с эффективным отрицательным электронным средством (ОЭС) [1–6]. Возможность получения эффективного ОЭС на поверхностях соединений GaN и $Al_xGa_{1-x}N$ делает возможным использование этих материалов в фотоприемных устройствах и в качестве эмиттеров в электронных приборах с холодным катодом [7,8]. Хорошо известно [8–10], что для полупроводниковых фотокатодов, используемых в качестве источников электронов, необходимым условием получения высокой квантовой эффективности является атомарная чистота исходной поверхности перед нанесением атомов цезия и кислорода. Помимо чистоты поверхности важное значение имеет наличие определенной атомной структуры исходной поверхности полупроводника. В связи с этим представляет научный и практический интерес исследование физико-химических процессов, направленных на создание атомарно-чистой и структурно-упорядоченной поверхности GaN.

Наиболее простым способом очистки поверхности полупроводника является термический прогрев в ва-

кууме. Хорошо известно, что для удаления оксида галлия с поверхности GaN, загруженной с воздуха без предварительной обработки, требуется температура выше 600°C [11,12], при этом остаточные загрязнения углерода и кислорода не удаляются даже после прогрева при температуре 900°C [11], при которой происходит обеднение поверхности азотом и ухудшение морфологии поверхности [13,14]. Использование предварительной химической обработки позволяет удалить оксид с исходной поверхности или создать пассивирующий слой „контролируемого“ оксида для его последующей термодесорбции в вакууме. Для удаления оксида галлия химической обработкой наиболее часто используют водные растворы кислот HCl [12,13], HF [11,15], а также царскую водку ($HNO_3:HCl = 1:3$) [16]. Химическая обработка в приведенных кислотах и последующий прогрев в вакууме позволяют приготовить поверхность с наименьшим количеством кислорода и углерода, однако, достичь полной десорбции этих загрязнений не удается даже при температурах прогрева 900°C [11]. Количество остаточных загрязнений после таких обработок составляет не менее 5% от монослоя. Добиться меньшего содержания кислорода и углерода на поверхности удается только ионной бомбардировкой [1], однако поверхность при этом сильно обедняется атомами азота, фасетируется [17], а электронные свойства такой поверхности зна-

чительно деградируют [18]. Как ионная бомбардировка, так и высокотемпературный прогрев вызывают появление большого количества дефектов в приповерхностной области полупроводника, что ограничивает использование этих методов при создании высокоэффективных фотоэмиттеров с эффективным ОЭС [8].

Цель настоящей работы — приготовление чистой поверхности GaN(0001) с помощью низкотемпературного прогрева в сверхвысоком вакууме (СВВ) и активирование такой поверхности цезием и кислородом для создания высокоэффективного фотоэмиттера с эффективным ОЭС.

2. Методика эксперимента

Использовались пленки *p*-GaN с уровнем легирования $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на сапфировой подложке. Толщина активного слоя GaN составляла 3 μm . Обработка проводилась в герметичном боксе в атмосфере сухого азота. Для предотвращения неконтролируемого загрязнения поверхности обработанные в HCl–ИПС образцы переносились в сверхвысоковакуумный спектрометр ADES-500 в герметичном транспортном модуле в атмосфере азота. Детали методики химической обработки в растворе HCl–ИПС описаны в [19,20]. Прогрев образцов проводился в препаративной камере с базовым давлением 1×10^{-10} mbar. Измерения проводились в аналитической камере с базовым давлением 4×10^{-11} mbar. Состав поверхности определялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (СХПЭЭВР). Спектры характеристических потерь с полным энергетическим разрешением не хуже 100 meV измерялись в режиме зеркального отражения электронного пучка при кинетической энергии падающих электронов 15 eV и угле падения $\sim 55^\circ$ относительно нормали к поверхности. Структура поверхности изучалась методом дифракции медленных электронов. Изменение работы выхода при адсорбции цезия измерялось методом задерживающего потенциала с помощью дифрактометра медленных электронов.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Состав поверхности GaN(0001). На рис. 1 приведены отношения интенсивностей линий $\text{C}1s/\text{Ga}2p$ и $\text{O}1s/\text{Ga}2p$ на поверхности нитрида галлия при последовательном прогреве в вакууме поверхности, загруженной с воздуха, и после предварительной обработки в растворе HCl–ИПС, отражающие изменение концентраций загрязнений на поверхности. Из рисунка видно, что обработка поверхности в HCl–ИПС приводила к уменьшению отношения интенсивности линий кислорода к интенсивности линий галлия почти в 2 раза, то-

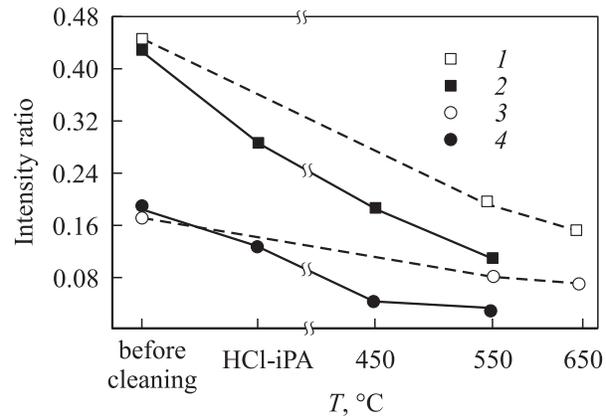


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей линий $\text{O}1s/\text{Ga}2p$ (1, 2) и $\text{C}1s/\text{Ga}2p$ (3, 4) на поверхности GaN от условий обработки для поверхности, загруженной с воздуха и прогретой в вакууме (1, 3 соответственно), и после предварительной обработки в растворе HCl–ИПС и последующих прогревов в вакууме (2, 4 соответственно).

гда как отношение $\text{C}1s/\text{Ga}2p$ уменьшалось незначительно. Прогрев GaN при $T = 450^\circ\text{C}$ уменьшал отношение интенсивностей линии углерода к линии галлия в 4 раза, что, как будет показано далее, соответствует температуре десорбции углеводородных молекул. При дальнейшем повышении температуры отношение $\text{C}1s/\text{Ga}2p$ не изменялось, тогда как отношение $\text{O}1s/\text{Ga}2p$ продолжало уменьшаться. Из рисунка также видно, что при прогреве в вакууме поверхности нитрида галлия, загруженной с воздуха, количество остающегося углерода и кислорода в 2 раза превышает количество этих же компонент на поверхности, обработанной HCl–ИПС. Количество остаточного углерода и кислорода на химически обработанной и прогретой при $T = 450^\circ\text{C}$ поверхности GaN, оцененные по методике [21], не превышали 3–5% от монослоя.

Дополнительные доказательства удаления оксида галлия были получены методом СХПЭЭВР. На рис. 2 приведены спектры потерь энергии электронов от поверхности GaN на межзонных переходах валентных электронов в зону проводимости для исходной поверхности (а) и после обработки в HCl–ИПС (б). Из спектров видно, что потери на межзонных переходах от поверхности, загруженной с воздуха, становятся заметными при энергии 4.0 eV, тогда как после обработки в HCl–ИПС потери появляются при энергии 3.4 eV, соответствующей ширине запрещенной зоны GaN. Потери на исходной поверхности с энергией выше 4 eV связаны с наличием на поверхности слоя оксида галлия с шириной запрещенной зоны 4.4 eV [22], маскирующего потери в GaN. Таким образом, обработка исходной поверхности GaN в HCl–ИПС приводит к удалению значительной части поверхностного оксида галлия, а использование закрытой технологии переноса позволяет исключить неконтроли-

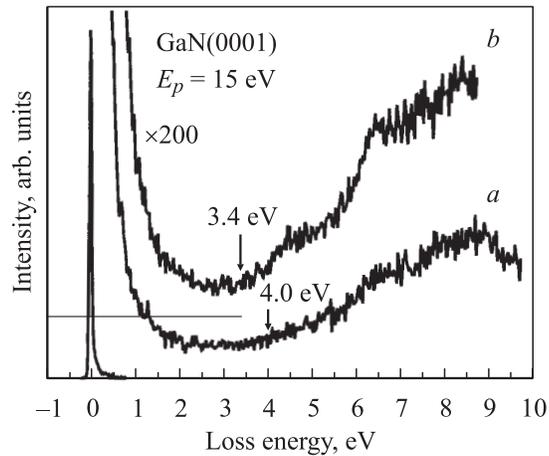


Рис. 2. Спектры характеристических потерь энергии электронов на межзонных переходах от исходной поверхности GaN (a) и после химической обработки в HCl–ИПС (b).

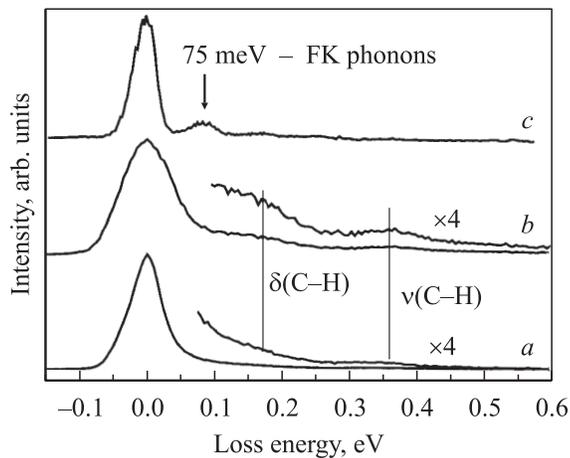


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии электронов от исходной поверхности GaN (a), после химической обработки в HCl–ИПС (b) и последующего прогрева при $T = 450^\circ\text{C}$ (c).

руемое загрязнение поверхности нитрида галлия после химической обработки.

Помимо кислорода одним из наиболее трудно удаляемых загрязнений являются соединения углерода. Наиболее чувствительным методом детектирования наличия углеводородных соединений на поверхности является метод СХПЭЭВР [23]. На рис. 3 показаны спектры потерь энергии электронов вблизи упругого пика для загруженной с воздуха поверхности GaN (a), после обработки в растворе HCl–ИПС (b) и последующего прогрева при $T = 450^\circ\text{C}$ (c). На исходной поверхности наблюдаются потери с энергией 170 и 360 meV, которые незначительно возрастают после химической обработки. Потери с энергией 170 и 360 meV принадлежат возбуждению изгибных и продольных колебательных мод C–H-связей углеводородных молекул на

поверхности GaN, аналогичных ранее наблюдавшимся на поверхности GaAs [19,24]. Следует отметить, что относительное количество углеводородных соединений на поверхности GaN после обработки в HCl–ИПС в несколько раз меньше, чем после аналогичной обработки GaAs [19]. Вероятно, это связано с большей инертностью поверхности нитрида галлия и как следствие с меньшим коэффициентом прилипания углеводородных молекул к поверхности во время химической обработки и последующей транспортировки по сравнению с поверхностью GaAs, на которой образуется аморфный слой As. Прогрев поверхности GaN при $T = 450^\circ\text{C}$ после химической обработки приводит к исчезновению потерь, связанных с возбуждением углеводородных молекул (рис. 3, c), и появлению потерь с энергией $\sim 75\text{ meV}$. Потери с энергией $\sim 75\text{ meV}$ ранее наблюдались на чистой поверхности GaN и были отнесены к возбуждению поверхностных оптических фононов, называемых поверхностными фононами Фуша–Кливера (Fuchs–Kliwer) [17]. Возможность наблюдения фононных потерь указывает на кристаллическое совершенство приповерхностного слоя GaN. Отметим, что полученные результаты по десорбции углеводородных молекул противоречат результатам работы [11], в которой утверждается, что связь углеводородных молекул с поверхностью GaN, обработанной в водном растворе HCl, стабильна вплоть до температур 650–900°C. Возможной причиной противоречия является различие во взаимодействии водного и спиртового растворов HCl с поверхностью GaN, покрытой тонким слоем оксида галлия. При обработке в спиртовом растворе остаточные углеродные загрязнения на поверхности GaN представляют собой большие углеводородные молекулы с насыщенными углеродными связями и поэтому слабо связаны с поверхностными атомами. При обработке же в водном растворе HCl на поверхности могут адсорбироваться осколки углеводородных молекул, такие как CH, CH₂, CH₃, более прочно связанные с поверхностными атомами. Различие в энергии связи углеводородных молекул с поверхностью GaN объясняет различие в температуре десорбции углеводородных молекул. Остаточная концентрация углерода и кислорода на поверхности нитрида галлия на уровне 3–5% монослоя обусловлена более прочной связью этих компонент с поверхностными атомами GaN по сравнению с другими полупроводниками A³B⁵.

3.2. Структура поверхности GaN(0001). От поверхности GaN, загруженной с воздуха, картина дифракций медленных электронов (ДМЭ) показывала равномерный фон диффузно рассеянных электронов. Дифракционная картина от такой поверхности наблюдалась только после ее прогрева при температурах выше 650°C и энергии первичных электронов $E_p > 180\text{ eV}$ и представляла собой целочисленные рефлексы с интенсивностью, немногим превышающей средний фон дифракционной картины. Химическая обработка поверхности в HCl–ИПС приводила к появлению дифракционных рефлексов, соответствующих элементарной ячейке

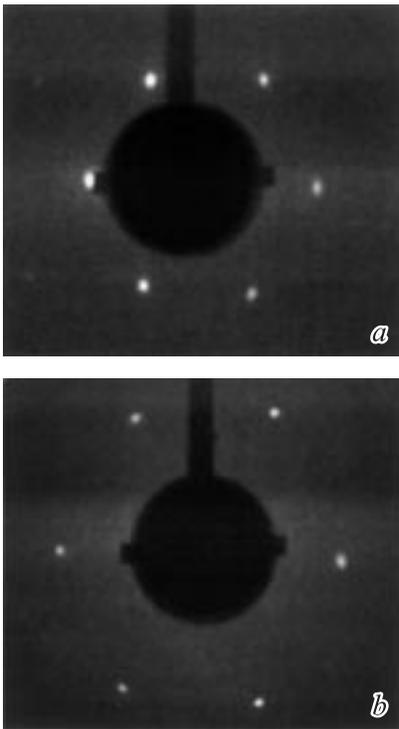


Рис. 4. Картины ДМЭ от поверхности GaN(0001), полученной химической обработкой в HCl–ИПС и прогревом при $T = 450^\circ\text{C}$. Измерения проводились при комнатной температуре с энергией первичных электронов, равной 147 (a) и 73 eV (b).

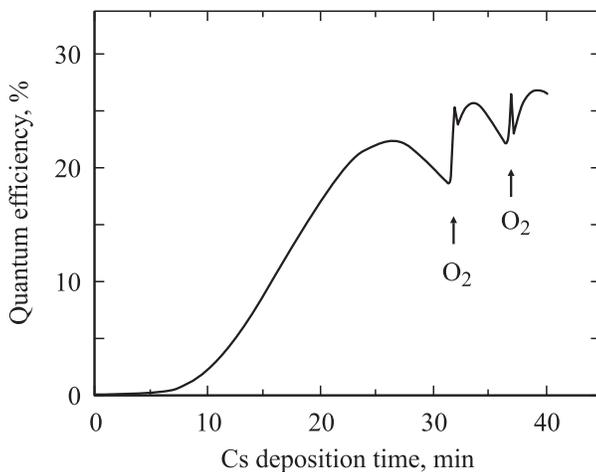


Рис. 5. Зависимость квантовой эффективности от времени нанесения цезия и кислорода на поверхность GaN.

(1×1) , наблюдаемых при энергии первичных электронов $E_p \geq 140$ eV. На рис. 4 показана картина ДМЭ от поверхности нитрида галлия после обработки в растворе HCl–ИПС и прогрева в вакууме при $T = 450^\circ\text{C}$ с энергией первичных электронов 147 (a) и 73 eV (b). Из картины ДМЭ видно, что поверхность GaN имеет нереконструированную поверхность со структурой

(1×1) , т.е. элементарную ячейку, равную объемной. Ранее было показано [2,8], что для получения упорядоченной поверхности со структурой (1×1) необходима значительно более высокая температура $\sim 700\text{--}900^\circ\text{C}$, при которой поверхность обедняется атомами азота и вводятся дефекты. Снижение температуры приготовления упорядоченной поверхности GaN позволило приготовить более стехиометричную поверхность с меньшей концентрацией термических дефектов.

3.3. Активирование поверхности GaN цезием и кислородом. Активирование поверхности GaN проходило по стандартной методике активирования GaAs-фотокатада [9]. На рис. 5 показана зависимость величины квантового выхода фотоэлектронов из GaN от времени нанесения цезия на поверхность нитрида галлия при возбуждении электронов светом с длиной волны 250 nm. Стрелками отмечены моменты напуска кислорода. Аналогично активированию поверхности GaAs первый максимум фотоэмиссии достигался при адсорбции ~ 0.5 монослоя цезия, определенного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В отличие от GaAs добавление кислорода к цезию приводило к увеличению фототока не более чем на 15%.

Интересно отметить, что, как и в случае с поверхностью GaAs(100)-(4 × 2)/c(8 × 2), структура поверхности нитрида галлия не изменяется при адсорбции 0.5 ML Cs. Измеренное уменьшение работы выхода при адсорбции 0.5 ML Cs составило 2.5 eV, что согласуется с результатами работ [25,26]. Величина эффективного ОЭС на активированной поверхности GaN-(Cs, O) равнялась ~ 1.8 eV, при этом максимальная квантовая эффективность GaN-фотокатада на длине волны 250 nm достигала 26% [27].

4. Основные результаты и выводы

Использование химического удаления оксида галлия с поверхности GaN в растворе HCl–ИПС и предотвращение ее повторного окисления путем переноса образцов в атмосфере азота с последующим прогревом при 450°C позволило приготовить атомарно-чистую и структурно упорядоченную поверхность нитрида галлия со структурой (1×1) . После удаления углеводородных соединений с поверхности в спектрах СХПЭЭВР наблюдались потери, связанные с возбуждением поверхностных оптических фононов GaN. Снижение температуры приготовления чистой и упорядоченной поверхности GaN позволяет получать поверхность с меньшей концентрацией дефектов, что является важным преимуществом при изготовлении фотоэмиттеров с эффективным ОЭС.

Активирование поверхности *p*-GaN(0001) цезием и кислородом приводит к эффективному отрицательному электронному средству на поверхности нитрида галлия. Квантовая эффективность изготовленного GaN-фотокатада на длине волны 250 nm составила 26%.

Список литературы

- [1] R.W. Hunt, L. Vanzetti, T. Castro, K.M. Chen, L. Sobra, P.I. Cohen, W. Gladfelter, J.M. von Hove, J.N. Kuznia, M.A. Khan, A. Franciosi. *Physica B* **185**, 415 (1993).
- [2] J. Ma, B. Garni, N. Perkins, W.L. O'Brien, T.F. Kuech, M.G. Lagally. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3351 (1996).
- [3] M.A. Khan, J.N. Kuznia, D.T. Olson, R. Kaplan. *Appl. Phys.* **73**, 3108 (1993).
- [4] V.M. Bermudes, M.A. Khan, R. Kaplan, J.N. Kuznia. *Phys. Rev. B* **48**, 2436 (1993).
- [5] V.M. Bermudes, T.M. Jung, K. Doverspike, A.E. Wickenden. *J. Appl. Phys.* **79**, 110 (1996).
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3269 (1996).
- [7] F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu, K. Ioakeimidi, P. Pianetta, R.F.W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3042 (2000).
- [8] F. Machuca, Z. Liu, Y. Sun, P. Pianetta, W.E. Spicer, R.F.W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1784 (2002).
- [9] S. Pastuszka, A.S. Terekhov, A. Wolf. *Appl. Surf. Sci.* **99**, 361 (1996).
- [10] R. Holton, P.M. Gundry. *Surf. Sci.* **63**, 263 (1977).
- [11] S.W. King, J.P. Barnak, M.D. Bremser, K.M. Tracy, C. Ronning, R.F. Davis, R.J. Nemanich. *J. Appl. Phys.* **84**, 5248 (1998).
- [12] I. Waki, H. Fujioka, K. Ono, M. Oshima, H. Miki, A. Fukizava. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4451 (2000).
- [13] S. Tripathy, S.J. Chua, A. Ramam. *J. Phys.: Condens. Mater* **14**, 4461 (2002).
- [14] Г.В. Бенеманская, А.И. Бесюлькин, М.С. Дунаевский, А.К. Кръжановский, Н.М. Шмидт. *ФТТ* **45**, 980 (2003).
- [15] Z.M. Zhao, R.L. Jiang, P. Chen, D.J. Xi, B. Shen, R. Zhang, Y.D. Zheng. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 286 (2001).
- [16] J.-L. Lee, M. Weber, J.K. Kim, J.W. Lee, Y.J. Park, T. Kim, K. Lynn. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2289 (1999).
- [17] V.J. Belitto, B.D. Thoms, D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry. *Surf. Sci.* **430**, 80 (1999).
- [18] H. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Koide, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M. Koike, M. Murakami. *J. Appl. Phys.* **81**, 1315 (1997).
- [19] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2655 (1999).
- [20] O.E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia, J.E. Bonnet, F. Wiame, A. Taleb-Ibrahimi. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4280 (2003).
- [21] Д. Бриггс, М.П. Сиха. Анализ поверхности методами оже-и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир, М. (1987). 600 с.
- [22] T. Tsuruoka, M. Kawasaki, S. Ushida, R. Franchy, Y. Naoi, T. Sugahara, S. Sakai, Y. Shintani. *Surf. Sci.* **427–428**, 257 (1998).
- [23] A. Degiovanni, J.L. Guyaux, P.A. Thiry, R. Caudano. *Surf. Sci.* **251 / 252**, 238 (1991).
- [24] A.A. Aquino, T.S. Jones. *Appl. Surf. Sci.* **104 / 105**, 304 (1996).
- [25] C.I. Wu, A. Kahn. *Appl. Surf. Sci.* **162 / 163**, 250 (2000).
- [26] T.U. Kampen, M. Eyckeler, W. Mönch. *Appl. Surf. Sci.* **123 / 124**, 28 (1998).
- [27] O.E. Tereshchenko, A.A. Pakhnevich, H.E. Scheibler, A.S. Jaroshevich, S.V. Shevelev, A.S. Terekhov. Book of abstracts of the workshop „Polarized Sources and Target“ (PST2003). Novosibirsk (2003). P. 26.