

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ПАРАХ ХАЛЬКОГЕНОВ НА СВОЙСТВА БАРЬЕРОВ ШОТТКИ В СТРУКТУРАХ Me—GaAs

Б. И. Сысоев, Н. Н. Безрядин, Г. И. Котов, В. Д. Стрыгин

Воронежский технологический институт,

394000, Воронеж, Россия

(Получена 28.05.1992. Принята к печати 14.07.1992)

Проведены исследования электрических характеристик структур Al—GaAs и Au—GaAs с промежуточными слоями соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , полученными обработкой подложек GaAs в парах халькогенов. Показано, что значения высоты барьера Шоттки в системе Me—GaAs зависят от типа халькогена, применяемого для обработки и соответственно от состава образующегося на поверхности GaAs соединения  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . Минимальное значение плотности поверхностных электронных состояний в структурах Me—GaAs достигается при совпадении постоянных кристаллических решеток GaAs и промежуточного слоя соединения  $A_2^{III}B_3^{VI}$ .

Высокая плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) в арсениде галлия обуславливает закрепление уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны. В результате этого высота барьера Шоттки в структурах Me—*n*-GaAs составляет  $0.8 \pm 0.1$  эВ, т. е. не зависит от природы металлов и соответственно от работы выхода электронов  $\Phi_M$ , из них [1]. Известны способы снижения плотности ПЭС в GaAs, основанные на обработке в растворах  $Na_2S \cdot 9H_2O$  [2],  $(NH_4)_2S_x$  [3] или в парах селена [4]. В [3] показано, что после обработки в растворе  $(NH_4)_2S_x$  на поверхности GaAs отсутствуют химические связи O—As и O—Ga, но появляются связи S—As и S—Ga. Авторы работ [5, 6] сообщают, что в процессе обработки полупроводников  $A^{III}B^V$  в парах халькогенов происходит гетеровалентное замещение в анионной подрешетке, которое приводит к образованию слоев соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$ .

С целью выяснения механизма снижения плотности ПЭС в GaAs после термической обработки в парах серы, селена и теллура в настоящей работе проведены исследования структур Me—GaAs, сформированных после такой обработки.

Подложки GaAs<100> *n*-типа проводимости ( $N_D \sim 2.6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) химически полировали в растворе  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 5 : 1 : 1$ , затем в растворе  $HCl : H_2O = 1 : 10$  удаляли остаточный оксид и промывали в деионизованной воде. Обработку подложек в парах халькогенов осуществляли в квазизамкнутом объеме с «горячими стенками». Температуру подложек выбирали в интервале 573—673 К и парциальное давление паров халькогенов — в интервале 0.133—1.33 Па. На обработанных таким образом пластинах GaAs термическим напылением в вакууме формировали контакты из алюминия и золота площадью 0.25 мм<sup>2</sup>. Полученные структуры исследовали с помощью методов вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-амперных (ВАХ) характеристик. ВАХ таких структур типичны для диодов с барьером Шоттки, причем прямая ветвь в координатах  $\ln J \sim U$  представляет собой прямую линию (рис. 1). Анализ ВАХ осуществлялся в рамках термоэлектронной

Экспериментальные характеристики барьеров Шоттки на GaAs при различной обработке поверхности

Способ обработки	Ме-талл	$\Phi_{Af}$ , эВ	$\varphi_{Bn} - \Delta\varphi$ , эВ	$n$	$J_s$ , А · см <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	Al	4.3	0.75	1.04	9 · 10 <sup>-8</sup>
	Au	5.2	0.84	1.24	2.6 · 10 <sup>-9</sup>
Пары серы	Al	4.3	0.61	1.36	2.5 · 10 <sup>-5</sup>
	Au	5.2	0.88	1.32	4.6 · 10 <sup>-10</sup>
Пары селена	Al	4.3	0.50	1.02	1.8 · 10 <sup>-3</sup>
	Au	5.2	0.94	1.18	4.9 · 10 <sup>-11</sup>
Пары теллура	Al	4.3	0.55	1.13	2.5 · 10 <sup>-4</sup>
	Au	5.2	0.95	1.37	3.8 · 10 <sup>-11</sup>
Пары селена и теллура	Al	4.3	0.40	1.13	8.2 · 10 <sup>-2</sup>
	Au	5.2	1.01	1.25	3.1 · 10 <sup>-12</sup>

эмиссионной теории [7], и значения эффективной высоты барьера Шоттки вычисляли с помощью соотношения

$$(\varphi_{Bn} - \Delta\varphi) = \frac{kT}{q} \ln \frac{A^* T^2}{J_s},$$

где  $A^*$  — постоянная Ричардсона (8.16 А · см<sup>-2</sup> · К<sup>-2</sup> для  $n$ -GaAs). В табл. 1 приведены экспериментальные значения эффективной высоты барьера Шоттки  $\varphi_{Bn} - \Delta\varphi$ , коэффициента идеальности ВАХ  $n$ , плотности тока насыщения  $J_s$  для диодов, полученных на GaAs после разных обработок в парах халькогенов.

Как видно из табл. 1, значения высоты барьера Шоттки изменяются в зависимости от используемых для обработки халькогенов. Для всех исследованных структур ВФХ на частоте 1 МГц типичны для диодов Шоттки в области напряжений, соответствующих обратной ветви ВАХ (рис. 2, кривая 1). Однако если обработка в парах серы продолжалась

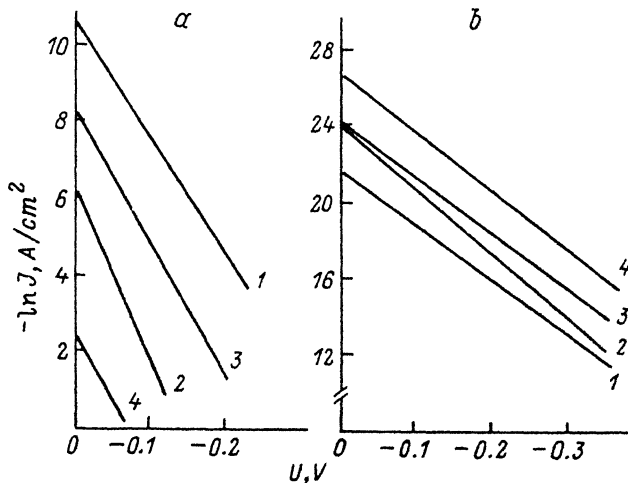


Рис. 1. ВАХ структур Al-GaAs (а) и Au-GaAs (б), полученных после обработки арсенида галлия в парах халькогенов. Халькоген: 1 — сера, 2 — селен, 3 — теллур, 4 — селен и теллур.

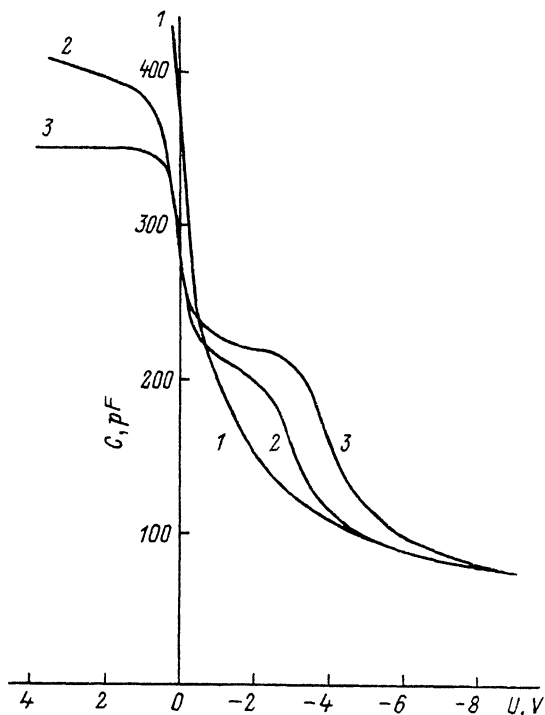
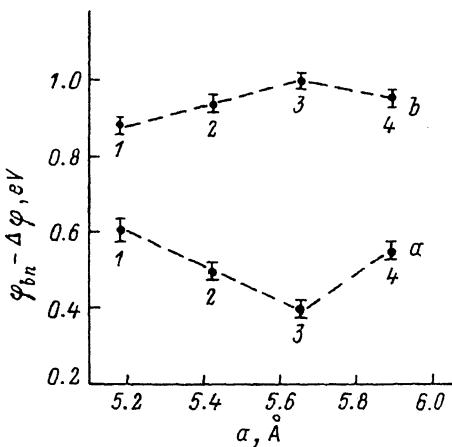


Рис. 2. ВФХ структур Al—Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—GaAs, полученных при различных временах обработки  $t$  арсенида галлия в парах серы.  $t$ , мин: 1—5, 2—10, 3—15.

более 5 мин, на ВФХ структур появляется участок почти постоянной емкости (рис. 2, кривая 2). При продолжительности обработки 15 мин и более ВФХ соответствуют структуре металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) (рис. 2, кривая 3). ВФХ, соответствующая МДП структуре, на GaAs, по-видимому, появляется из-за формирования на поверхности GaAs при ее обработке в парах серы в течение  $t > 15$  мин достаточно толстого слоя Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, выполняющего функции диэлектрика. Действительно, электронограммы на отражении свидетельствуют о наличии на поверхности GaAs фазы  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [6]. Отличием наблюдаемых в настоящей работе ВФХ от полученных ранее на GaAs со слоями Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [5] является существование постоянного минимального значения емкости, что свидетельствует о формировании инверсионного слоя в приповерхностной области GaAs  $n$ -типа. По-видимому, в гетеропереходе Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—GaAs разрыв валентной зоны значительно превышает соответствующую величину в гетеропереходе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—GaAs (для Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $\Delta E = 2.85$  эВ, для Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  $\Delta E = 1.90$  эВ), что и обеспечивает существование приповерхностной инверсионной области в GaAs  $n$ -типа. Следовательно, факт образования промежуточного слоя соединения A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> в зависимости от технологических режимов и является определяющим в изменении вида ВАХ (рис. 2).

В гетеросистемах Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—GaAs и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—GaAs рассогласование значений постоянных кристаллических решеток составляет ~4%. Причем величины этих отклонений симметричны относительно значения постоянной кристаллической решетки GaAs. Следовательно, при обработке GaAs одновременно в парах селена и теллура возможно образование слоя халькогенида галлия состава Ga<sub>2</sub>Se<sub>3 $x$</sub> Te<sub>(1- $x$ )</sub> с постоянной решетки, абсолютно

Рис. 3. Зависимости значений высоты барьера Шоттки в структурах Al—A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>—GaAs (a) и Au—A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>—GaAs (b) от величины постоянной кристаллической решетки *a* промежуточного слоя A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>. Точкам соответствуют различные фазы промежуточного слоя (в скобках — значения *a*, Å): 1 — Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (5.18), 2 — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (5.42), 3 — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3-x</sub>Te<sub>3(1-x)</sub> (~5.65), 4 — Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (5.89).



совпадающей с постоянной решетки GaAs. В идеальном случае (плотность ПЭС стремится к нулю) зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода металла в соответствии с теорией Шоттки описывается выражением  $\varphi_{Bn} = \Phi_M - \chi$  ( $\chi$  — электронное средство в полупроводнике) для *n*-типа полупроводников, и соответствующие значения высоты барьера Шоттки в структурах Al—GaAs и Au—GaAs составляют 0.23 и 1.13 эВ. На рис. 3 показано, что экспериментальные значения высоты барьера Шоттки изменяются в зависимости от величины постоянной кристаллической решетки промежуточного слоя A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> и достигают максимального значения с контактом из золота и минимального с контактом из алюминия при совпадении значения постоянной решетки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3-x</sub>Te<sub>3(1-x)</sub> с постоянной решетки GaAs. Стремление значений высоты барьера Шоттки к идеальным свидетельствует о соответствующем снижении плотности ПЭС в гетероструктурах Me—A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>—GaAs.

Для структур с туннельно-прозрачными слоями A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> (т. е. когда значения высоты барьера Шоттки, определенные из прямых и обратных ветвей ВАХ, равны) возможна количественная оценка плотности ПЭС с использованием модели [8]. При вычислении интегральной плотности ПЭС допускаем, что для промежуточных слоев A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> толщина изменяется в интервале 5—50 Å, тогда соответствующие значения относительной диэлектрической проницаемости этих слоев изменяются в интервале 1 ÷ 10 (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость плотности ПЭС от способа обработки поверхности GaAs

Способ обработки	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	Пары серы	Пары селена	Пары теллура	Пары селена и теллура
Плотность ПЭС, 10 <sup>13</sup> эВ <sup>-1</sup> · см <sup>-2</sup>	12.1 [4]	2.7	1.4 [4]	1.54	0.534

Таким образом, основной причиной открепления уровня Ферми в контакте Me—GaAs, полученном после обработки в парах халькогена, является образование промежуточного слоя халькогенида A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>. А условие совпадения значений постоянных кристаллических решеток в гетеропереходах A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>—GaAs обеспечивает минимальную плотность пограничных состояний в гетероструктурах на основе GaAs.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. J. Eglash, N. Newman, S. Pan, D. Mo, K. Shenai, W. E. Spicer, F. A. Pouce, D. M. Collins. *J Appl. Phys.*, **61**, 5159 (1987).
- [2] S. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).
- [3] Y. Nannichi, H. Oigawa. In: *Extend Abstracts of the XXII Conf. Sol. St. Dev. Mater.*, 453. Sendai (1990).
- [4] Б. И. Сысоев, В. Д. Стрыгин, Г. И. Котов. *Письма ЖТФ*, **16**, 22 (1990).
- [5] Б. И. Сысоев, В. Ф. Антюшин, В. Д. Стрыгин, В. Н. Моргунов. *ЖТФ*, **56**, 913 (1986).
- [6] Б. И. Сысоев, А. В. Буданов, В. Д. Стрыгин. В кн.: *Полупроводники и гетеропереходы* (под ред. А. И. Розенталя), 32. Таллинн (1987).
- [7] С. М. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*, т. 1, 455. М. (1984).
- [8] A. M. Cowley, S. M. Sze. *J. Appl. Phys.*, **46**, 3212 (1965).

Редактор Л. В. Шаронова

---