

ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНАЯ ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ GaAs

И. А. Карпович, Б. И. Бедный, Н. В. Байдусь, Л. М. Батукова,
Б. Н. Звонков, М. В. Степихова

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603600, Нижний Новгород, Россия

(Получена 31 марта 1993 г. Принята к печати 24 мая 1993 г.)

Показано, что нанесение тонкого (≈ 150 Å) покровного слоя $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ на слой GaAs пассивирует его поверхность. На слоях с такой поверхностью обнаружено значительное уменьшение плотности поверхностных состояний и изгиба зон, увеличение интенсивности краевой фотолюминесценции и фотоманнитного тока, а также подавление его полевой (аномальной) компоненты. Эффект пассивации объясняется образованием достаточно совершенной гетерограницы и ограничением рекомбинационных потоков носителей на поверхность барьером гетерослоя.

На реальной поверхности и границах GaAs с диэлектриками обычно наблюдается высокая плотность поверхностных состояний (ПС) с характерным U -образным распределением по энергии. Этим определяется более или менее жесткое закрепление (пиннинг) уровня Ферми на поверхности и ее высокая рекомбинационная активность. Интенсивные исследования в области пассивации поверхности с помощью химических обработок, варьирования материала диэлектрика и способов его нанесения привели пока лишь к ограниченным достижениям.

В ряде недавних работ [1-3] сообщалось о пассивации границы GaAs/SiO₂ при встраивании между GaAs и SiO₂ ультратонкого (~ 10 Å) псевдоморфного эпитаксиального слоя кремния, образующего достаточно совершенную границу и с GaAs, и с SiO₂. Учитывая уникальность границы Si/SiO₂, невозможно рассчитывать, что этот способ пассивации применим и к другим диэлектрикам. В связи с этим представляет интерес изучение более универсальной возможности гетероэпитаксиальной пассивации границы GaAs₁ с обычными аморфными диэлектриками путем встраивания между ними тонкого переходного слоя более широкозонного, чем GaAs, полупроводника. В данной работе исследована пассивация поверхности GaAs с помощью тонкого слоя InGaP.

Модель гетероэпитаксиальной пассивации

Под пассивацией поверхности обычно понимается решение двух в значительной степени самостоятельных задач: открепление уровня Ферми на поверхности для обеспечения возможности создания режимов равновесного обогащения (инверсии) и обеднения в МДП структурах и уменьшение скорости поверхностной рекомбинации (СПР). Последнее важно для улучшения характеристик фотоэлектрических и светоизлучающих приборов и в принципе не связано с откреплением уровня Ферми. Рассмотрим основные требования, которым должен удовлетворять переходный гетероэпитаксиальный слой для решения этих задач, и возможный механизм его пассивирующего действия (см. рис. 1).

1. Одной из главных целей введения переходного слоя является создание в идеале бездефектной гетерограницы в базовом полупроводнике. Поэтому материал

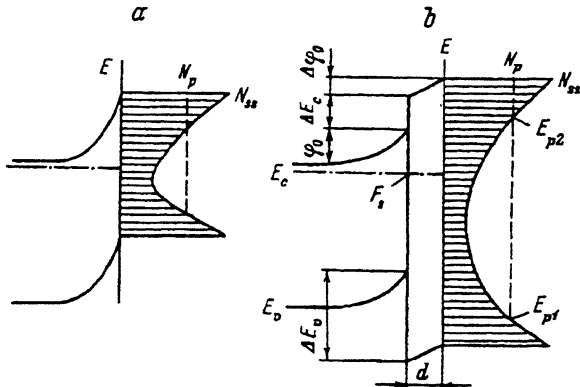


Рис. 1. Энергетические диаграммы поверхности не пассивированной (а) и пассивированной (б). Слой окисла не показан.

слоя должен удовлетворять обычным требованиям структурного соответствия по отношению к основному полупроводнику [4]. Далее предполагается, что гетерограница достаточно совершенная и захватом, и рекомбинацией носителей на ней можно пренебречь.

2. Для ограничения потоков неравновесных носителей на внешнюю дефектную поверхность гетерослоя его материал должен быть более широкозонным и образовывать с базовым полупроводником гетеропереход типа, как показано на рис. 1, б. При достаточно больших разрывах зон на гетерогранице ΔE_c , кинетические ограничения электронного обмена между поверхностью и объемом могут сами по себе привести к фактической квазиизоляции ПС на поверхности гетерослоя и эффекту пассивации, но практически такие условия при температурах $T \geq 300$ К реализовать трудно. Более существенно влияние разрывов зон в других отношениях, которые мы рассмотрим далее.

3. В связи с трудностью изоляции ПС на внешней поверхности гетерослоя важное значение приобретает использование для пассивирующего покрытия материала с относительно низкой плотностью и более пологим U -образным распределением ПС на его границе с собственным оксидом или другим диэлектриком. Высокая плотность ПС на поверхности GaAs обычно связывается с присутствием на ней элементарного мышьяка и его окислов, являющихся источником структурно-химического разупорядочения поверхности [5]. Возможно, использование фосфидных твердых растворов $A^{III}B^V$ позволит получить более низкую, чем в GaAs, плотность ПС, как это имеет место для InP [6].

4. Для исключения туннельного захвата на ПС толщина переходного гетерослоя d должна превышать предельную длину туннелирования (≈ 50 Å). С другой стороны, для обеспечения режима полного истощения этого слоя носителями должно выполняться неравенство $d \ll W$, где W — ширина области пространственного заряда (ОПЗ) в гетерослое. При достаточно низкой концентрации носителей W определяется фоновой концентрацией глубоких центров [7]. Для качественных эпитаксиальных слоев с низкой концентрацией носителей $W \geq 1$ мкм, однако, в более дефектных слоях твердых растворов величина W может быть значительно меньше.

Если распределения плотности ПС $N_{ss}(E)$ вблизи краев запрещенной зоны в базовом полупроводнике и материале гетерослоя не сильно различаются и закрепление уровня Ферми на склонах U -образного распределения происходит при плотности $N_{ss}(E_{p1}, p2) = N_p \sim 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ (см. рис. 1, б), то нанесение покровного гетерослоя приведет к расширению диапазона возможного перемещения уровня Ферми $\Delta E_f = E_{p2} - E_{p1}$ в базовом полупроводнике примерно на

величину $\Delta E_c + \Delta E_v$. Фактически это означает уменьшение эффективной плотности ПС на его поверхности по сравнению с неактивированной поверхностью. Даже при одинаковом диапазоне ΔF_s в обоих материалах можно получить эффект открепления уровня Ферми в направлении одной из разрешенных зон при подходящем положении минимума распределения ПС в материале покрытия.

В отличие от эффекта закрепления уровня Ферми, когда величина потоков носителей через барьер гетерослоя влияет лишь на время установления равновесия, рекомбинационная активность поверхности определяется непосредственно их величиной. Поэтому при совершенной гетерогранице наличие даже небольших разрывов зон может сильно уменьшить темп поверхностной рекомбинации на внешней поверхности гетерослоя в связи с уменьшением концентрации неравновесных электронов и дырок на этой поверхности [$\Delta n_s \sim \exp(-\Delta E_c/kT)$ и $\Delta p_s \sim \exp(-\Delta E_v/kT)$]. Формально это эквивалентно уменьшению скорости рекомбинации на поверхности узкозонного полупроводника.

Твердый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ с $x \approx 0.5$ ($E_g \approx 1.9$ эВ) удовлетворяет требованиям структурного соответствия GaAs. В литературе имеются противоречивые данные о значениях ΔE_c , ΔE_v : $\Delta E_c \approx 0.3\Delta E_v \approx 0.11$ эВ [8] и $\Delta E_c \approx \Delta E_v \approx 0.22$ эВ [9, 10]. В любом случае эти разрывы малы для квазиизоляции ПС, но вполне достаточны для существенного снижения рекомбинационной активности поверхности GaAs. Распределение $N_{ss}(E)$, по-видимому, не исследовалось, но, согласно [11], можно ожидать, что минимум распределения находится при $E = E_c - 1$ эВ, т. е. вблизи середины запрещенной зоны.

Методика эксперимента

Слои GaAs толщиной $1.5 \div 2.5$ мкм с концентрацией электронов $n_0 \approx 10^{17}$ см⁻³ выращивались на полуизолирующей подложке GaAs (100) методом газовой эпитаксии. На заключительной стадии процесса выращивания в том же реакторе они покрывались слоем $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ толщиной ≈ 150 Å.

Исследования состояния поверхности GaAs проводились в обычной воздушной атмосфере. Для сравнения исследовались те же образцы после травления покровного гетерослоя в нагретой концентрированной соляной кислоте с последующим подтравливанием GaAs в обычном травителе. Свойства протравленной поверхности существенно не отличались от свойств естественной поверхности эпитаксиального GaAs.

Потенциал поверхности исследовался методом динамического конденсатора, захват электронов на поверхности — методом малосигнального эффекта поля с прижимным управляющим электродом, рекомбинационная активность поверхности — методами фотомагнитного эффекта (ФМЭ) и фотолуминесценции (ФЛ).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Сравнение свойств пассивированной поверхности GaAs с протравленной показало, что изгиб зон на первой $\varphi_0 \approx 0.3$ эВ значительно меньше, чем на второй ($0.55 \div 0.60$ эВ), и соответственно различаются положения уровня Ферми на поверхности F_s . Значения φ_0 определялись из зависимости барьерной фотопроводимости от фотопотенциала поверхности по методу [12]. Уменьшение φ_0 свидетельствует об уменьшении эффективной плотности ПС акцепторного типа вблизи зоны проводимости GaAs, что подтверждают и результаты исследования явлений поверхностного захвата неравновесных носителей.

На рис. 2 приведены частотные зависимости подвижности в эффекте поля $\mu_F = d\sigma_s/dQ_s$, где $d\sigma_s$ — изменение поверхностной проводимости, вызванное изменением поверхностного заряда dQ_s . Уровень освещения для каждой кривой на рис. 2 подбирался таким, чтобы наблюдалось насыщение низкочастотной подвижности $\mu_F(0)$ и изгиб зон в GaAs для сравниваемых поверхностей был одинаковым (0.1 эВ). Абсолютное значение высокочастотной подвижности $\mu_F(\infty)$ было близко к значению холловской подвижности μ_n , что указывает на отсутствие захвата электронов на частотах $f \geq 10^6$ Гц.

Как видно из рис. 2, на пассивированной поверхности по сравнению с протравленной примерно в 3 раза больше величина $\mu_F(0) = \mu_n \theta$, где $\theta \leq 1$ — фактор захвата электронов, и на 3 порядка больше время релаксации эффекта поля $\tau_F = (2\pi f_{1/2})^{-1}$, где $f_{1/2}$ — частота, на которой $\mu_F = 0.5 [\mu_F(\infty) + \mu_F(0)]$. Величина τ_F характеризует процесс установления равновесия между поверхностью и объемом. Большое различие τ_F при одной и той же высоте барьера в GaAs, очевидно, обусловлено тем, что захват электронов в случае пассивированной поверхности происходит на внешней поверхности гетерослоя.

Плотность ПС в окрестности электронного квазиуровня Ферми на поверхности $F_{ns} \approx F_s$ [13]

$$N_{ss}(F_{ns}) = q^{-2} C_{sc} (\theta^{-1} - 1),$$

где C_{sc} — удельная барьерная емкость, которая рассчитывалась для стандартной модели ОПЗ. Получены значения $N_{ss} \approx 5 \cdot 10^{12}$ и $1 \cdot 10^{12}$ см⁻² эВ⁻¹ при $E = E_c - 0.1$ эВ для протравленной и пассивированной поверхностей соответственно. Заметим, что последнее значение характеризует не истинную плотность ПС на гетерогранице, а плотность на внешней поверхности InGaP на уровне F_{ns} , которая имеет смысл эффективной плотности ПС для GaAs.

На некоторых пассивированных образцах наблюдалась сравнительно быстрая ($\tau_F < 10^{-2}$ с) релаксация эффекта поля в темноте, обусловленная захватом электронов непосредственно на гетерогранице. Это позволило оценить на ней величину $N_{ss} \approx 1 \cdot 10^{11}$ см⁻² эВ⁻¹ для $F_s \approx E_c - 0.35$ эВ. Подобные значения N_{ss} на гете-

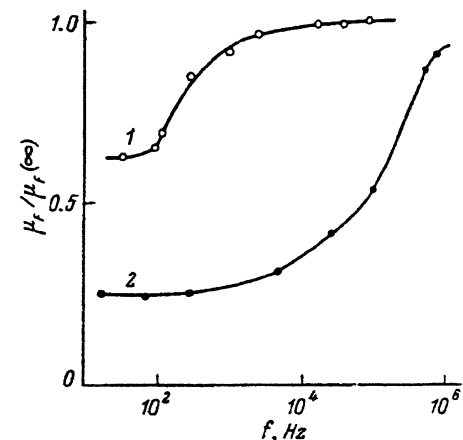


Рис. 2. Частотная зависимость подвижности в эффекте поля в GaAs при освещении для пассивированной (1) и протравленной (2) поверхностей $\varphi = 0.1$ эВ.

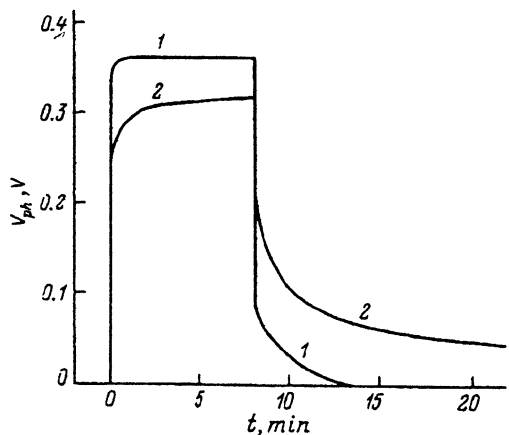


Рис. 3. Кинетика поверхностной фотоэдс V_{ph} в GaAs с протравленной поверхностью (1) и пассивированной (2).

границе получены при использовании AlGaAs в качестве диэлектрика [14]. Эта плотность довольно велика и указывает на существенную неидеальность гетерограницы, но она все же на 1—2 порядка ниже значений, характерных для обычной реальной поверхности и границ GaAs с диэлектриками [6].

На рис. 3 показана кинетика поверхностной фотоэдс для двух состояний поверхности. Долговременная компонента фотоэдс, ярко выраженная в случае пассивированной поверхности (кривая 2), обусловлена захватом неравновесных дырок на ПС, который, как и захват электронов в эффекте поля, затруднен наличием барьера на гетерогранице (ΔE_v). То, что величина фотоэдс несколько превышает высоту барьера в GaAs (0.3 эВ), объясняется вкладом в фотоэдс изменения падения потенциала в гетерослое $\Delta\varphi$ (см. рис. 1) при освещении. Для резкого гетероперехода

можно оценить $\Delta\varphi$ по формуле $\Delta\varphi = \varphi \left[\left(\frac{W+d}{W} \right)^2 - 1 \right]$, где φ — высота и W — ширина барьера в GaAs. Получено $\Delta\varphi_0 \approx 0.11$ эВ при $\varphi_0 = 0.3$ эВ (в темноте) и $\Delta\varphi \approx 0.06$ эВ при $\varphi = 0.1$ эВ. Эти данные позволяют оценить разрыв зон ΔE_c . Если предположить, что сечения захвата ПС в GaAs и InGaP при $\varphi = 0.1$ эВ не сильно различаются, то следует ожидать увеличения τ_F (рис. 2) на пассивированной поверхности на фактор $\exp \left(\frac{\Delta E_c + \Delta\varphi}{kT} \right)$. Значению этого фактора 10^3 соответствует $\Delta E_c \approx 0.11$ эВ, что совпадает с величиной, полученной в [8].

2. Поверхностная рекомбинация

Характерной особенностью ФМЭ в проводящих эпитаксиальных слоях GaAs с протравленной и естественной поверхностями является значительное уменьшение фототока короткого замыкания I_{PM} в коротковолновой области (рис. 4, кривая 2). Специальное исследование этого явления показало, что оно обусловлено наложением на обычную диффузионную компоненту ФМЭ полевой (аномальной) компоненты, связанной с дрейфом неосновных носителей в поле ОПЗ к поверхности и их рекомбинацией на ней. Но в отличие от кремния [15], где эта компонента при определенных условиях (слабое поглощение) может превышать диффузионную, что приводит к смене знака ФМЭ, в GaAs, по-видимому, из-за большого коэффициента поглощения она проявляется в обычных условиях лишь в уменьшении фототока. Особенно сильно ее влияние при коротких длинах волн, где эффективная глубина проникновения излучения $l_\alpha = \alpha^{-1}$ (α — коэффициент поглощения) становится соизмеримой с толщиной обедненного слоя $W \approx 0.1$ мкм. На краю полосы поглощения, где l_α становится больше длины сбора дырок поверхностным барьером $l = W + L_p$ ($L_p \approx 1$ мкм — длина диффузии дырок), влияние полевой компоненты ослабевает.

Как видно из рис. 4 (кривая 1), пассивация поверхности значительно увеличивает ток ФМЭ в результате подавления полевой компоненты. Поскольку интенсивная подсветка, при которой высота поверхностного барьера на протравленной поверхности снижалась до таких же значений,

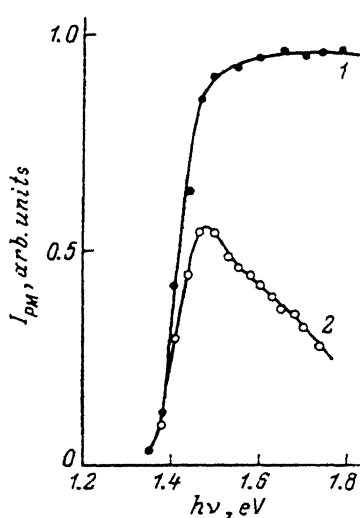


Рис. 4. Спектр фотоматричного эффекта в GaAs с пассивированной (1) и протравленной поверхностью (2). Токи I_{PM} приведены к одинаковому числу падающих фотонов.

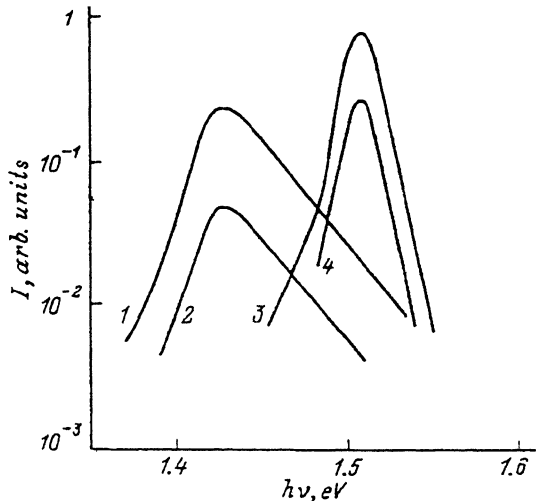


Рис. 5. Спектр интенсивности фотолуминесценции I в GaAs с пассивированной (1, 3) и протравленной (2, 4) поверхностью. T, K : 1, 2 — 300; 3, 4 — 77.

как на пассивированной поверхности, не оказывала подобного влияния (наблюдалось лишь равномерное уменьшение I_{PM} в 1.5—2 раза), влияние пассивации на ФМЭ определяется в основном уменьшением ОПР, а не снижением высоты поверхностного барьера.

Независимое подтверждение значительного уменьшения рекомбинационной активности поверхности, покрытой InGaP, получено из данных по фотолуминесценции (рис. 5). На пассивированной поверхности отмечено увеличение интенсивности I краевой ФЛ в GaAs в 8 раз при 300 К и 3÷4 раза при 77 К.

Согласно [16], при поверхностной рекомбинации интенсивность ФЛ $I(h\nu) = \beta I_0(h\nu)$, где

$$\beta = \frac{\left(\frac{S}{D_p} + \frac{1}{L_p} + \alpha_0 + \alpha \right)}{\left(\frac{S}{D_p} + \frac{1}{L_p} \right) \left(\frac{1}{L_p} + \alpha_0 \right) \left(\frac{1}{L_p} + \alpha \right) (\alpha_0 + \alpha)}, \quad (1)$$

S — скорость поверхностной рекомбинации, D_p , L_p — коэффициент и длина диффузии дырок, α_0 и α — коэффициенты поглощения для квантов возбуждающего Фл и испускаемого при ФЛ излучения соответственно.

При достаточно больших $S\beta$ не зависит от S . Именно этот случай реализуется на естественной или протравленной поверхностях исследованных слоев GaAs. Это показал эксперимент, в котором специально для увеличения СПР слои GaAs облучались ионами аргона с энергией 5 кэВ и дозой 10^{12} см^{-2} , создающими высокую плотность дефектов в поверхностном слое толщиной $\approx 100 \text{ \AA}$. Несмотря на значительное увеличение S , по данным ФМЭ, не было обнаружено сколь угодно существенного изменения интенсивности ФЛ. Оценка на основе (1) показывает, что для такой поверхности $S \geq 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, что согласуется с литературными данными [17]. Для объяснения наблюдаемого увеличения интенсивности ФЛ на пассивированной поверхности необходимо принять для нее $S \leq 10^4 \text{ см/с}$ при 300 К, т. е. S уменьшается почти на 2 порядка. Приведенные данные по СПР относятся к случаю плоских зон на поверхности, который реализуется при измерениях ФЛ.

В заключение отметим, что при уменьшении толщины покровного слоя InGaP до 100 Å эффект пассивации не проявлялся на рекомбинационных характеристиках поверхности, но еще сохранялся в явлениях, связанных с поверхностным прилипанием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] H. Hasegawa, M. Akazawa, H. Ishii, A. Uraie, H. Iwadata, E. Ohue. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B8**, 867 (1990).
- [2] J. L. Freecout, D. A. Buchanen, S. L. Wright, T. N. Jackson, B. Robinson. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1919 (1990).
- [3] J. A. Silberman, T. J. de Lyon, J. M. Woodall. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3300 (1991).
- [4] Ф. Бехштадт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников*, 488. М. (1990).
- [5] W. E. Spicer, N. Newman, C. J. Spindt, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2084 (1990).
- [6] E. Ikeda, H. Hasegawa, S. Ohtsuka, H. Ohno. *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, N 2, 180 (1988).
- [7] K. Lehovec, H. Pao. *Sol. St. Electron.*, **31**, 1433 (1989).
- [8] J. B. Lee, S. D. Kwon, I. Kim, Y. H. Cho, B. D. Choe. *J. Appl. Phys.*, **71**, 5016 (1992).
- [9] T. W. Lee, P. A. Houston, R. Kumar, X. F. Yang, G. Hill, M. Hopkinson, P. A. Claxton. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 474 (1992).
- [10] S. Tiwari, D. J. Frank. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 630 (1992).
- [11] H. Hasegawa, H. Ohno. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, 1130 (1986).
- [12] Б. И. Бедный, И. А. Карпович, Н. В. Байдусь. *Поверхность*, вып. 1, 94 (1991).
- [13] Б. И. Бедный, А. Н. Калинин, И. А. Карпович, А. Н. Савинов. *Деп. ВИНТИ. № 5293-84* (1984).
- [14] Э. И. Ильичев, Э. А. Полторацкий, А. В. Родионов, Ю. В. Слепнев. *Письма ЖТФ*, **8**, 1508 (1982).
- [15] С. М. Городецкий, Н. С. Жданович, Ю. И. Равич. *ФТП*, **7**, 1270 (1973).
- [16] C. J. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **40**, 3731 (1969).
- [17] L. Jastrzebski, J. Lagowski, H. C. Gatos. *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 537 (1975).

Редактор Л. В. Шаронова
