

©1995 г.

СУЛЬФИДНАЯ ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ GaAs: ОТКРЕПЛЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ

Б.И.Бедный, Н.В.Байдусь

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
603600, Нижний Новгород, Россия
(Получена 26 сентября 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Показано, что модифицированная сульфидная обработка поверхности *n*-GaAs (100), включающая химическую обработку в растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и отжиг в вакууме при температуре $250 \div 300^\circ\text{C}$ приводит к откреплению поверхностного уровня Ферми. Эффект открепления проявляется в значительном уменьшении плотности поверхностных состояний и приповерхностного изгиба зон. Экспериментальные результаты объясняются формированием упорядоченного покровного сульфидного слоя, в котором адатомы серы замещают атомы мышьяка и образуют химические связи с атомами галлия.

Высокая плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) является причиной повышенной рекомбинационной активности поверхности и закрепления поверхностного уровня Ферми в GaAs. В связи с этим заметно усложняется технология изготовления ряда приборов СВЧ электроники и оптоэлектроники на основе GaAs [1]. В результате интенсивных исследований были предложены некоторые методы модификации поверхности GaAs, существенно изменяющие ее электронное состояние [2-5]. Наиболее разработанным является метод сульфидной пассивации (химическая обработка в сульфидсодержащих растворах), позволяющий уменьшить скорость поверхностной рекомбинации и снизить темп окисления поверхности [2,3]. Однако вопрос о возможности открепления уровня Ферми на поверхности GaAs в настоящее время остается невыясненным. В частности, отсутствует надежная информация о влиянии сульфидирования на энергетический спектр ПЭС, а имеющиеся данные о положении поверхностного уровня Ферми указывают не на открепление, а на его перезакрепление в нижней половине запрещенной зоны (см., например, [2,3]).

В недавней работе [6] было обнаружено значительное уменьшение высоты барьера Шоттки Al/GaAs при использовании модифицированной сульфидной обработки поверхности полупроводника, включающей обычную химическую обработку в растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и дополнительную термовакуумную обработку. Полученные результаты косвенно

свидетельствовали об уменьшении плотности ПЭС, ответственных за фиксацию уровня Ферми на поверхности GaAs. В настоящей работе исследовано влияние сульфидной и термовакуумной обработок на приповерхностный изгиб зон и энергетическое распределение ПЭС и получены прямые экспериментальные доказательства наличия эффекта открепления уровня Ферми на свободной поверхности GaAs.

Методика эксперимента

Исследовались гомоэпитаксиальные пленки n -типа проводимости, выращенные на плоскости (100) полужолирующих подложек GaAs методом газовой фазной эпитаксии (MOCVD). Концентрация электронов в пленках составляла $(1 \div 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, толщина — 1 мкм. Для удаления поверхностного окисного слоя перед сульфидированием образцы обрабатывались в 45%-м растворе плавиковой кислоты. Сульфидирование проводилось при комнатной температуре погружением образцов в одномолярный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на 15 мин. Сразу после химической обработки образцы помещались в измерительную камеру, вакуумировались и подвергались термообработке при температуре $250 \div 300^\circ\text{C}$ (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па, длительность 15 мин). Электрофизические параметры пассивированной таким способом поверхности контролировались после охлаждения образцов до комнатной температуры.

Электростатический потенциал и фотопотенциал поверхности измеряли методом динамического конденсатора (зонд Кельвина). Приповерхностный изгиб зон (U_s) и положение уровня Ферми на поверхности (E_{fs}) определяли из зависимости барьерной фотопроводимости от фотопотенциала поверхности по методике [7]. Захват электронов на ПЭС в узком энергетическом интервале вблизи E_{fs} исследовали методом малосигнального эффекта поля. Энергетическое распределение ПЭС устанавливали из анализа семейства частотных характеристик подвижности в эффекте поля. Параметр этого семейства U_s варьировали изменением интенсивности подсветки [8].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные закономерности влияния сульфидной пассивации на электронное состояние поверхности GaAs состоят в следующем.

1. *Уменьшение приповерхностного изгиба зон.* Сравнение свойств пассивированной поверхности с исходной (обработанной в HF) показало, что изгиб зон на первой (≈ 0.26 эВ) значительно меньше, чем на второй (≈ 0.6 эВ), и соответственно различается положение уровня Ферми на поверхности (≈ 0.35 эВ и ≈ 0.7 эВ при отсчете от дна зоны проводимости).

На рис. 1 показаны типичные зависимости стационарной фотопроводимости (σ_{ph}) от фотопотенциала поверхности (V_{ph}), полученные на разных этапах процесса пассивации и отражающие характер изменения состояния поверхности. Об изменении изгиба зон можно судить по изменению крутизны фотоэлектрической характеристики $s = d\sigma_{ph}/dV_{ph}$, которая связана с изгибом зон зависимостью вида

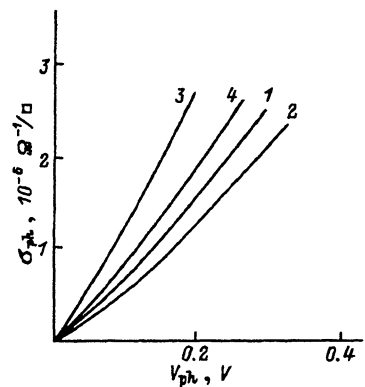


Рис. 1. Зависимости фотопроводимости от фотопотенциала поверхности.

Обработка поверхности: 1 — HF; 2 — HF + сульфидирование; 3, 4 — HF + сульфидирование + вакуумный отжиг при $T = 270^\circ\text{C}$. Условия измерений: (1–3) — в вакууме, 4 — через сутки после выноса образца на воздух.

$U_s \sim s^{-2}$ [9]. Из рисунка видно, что после химической обработки в сульфидном растворе изгиб зон несколько возрастает (приблизительно на 0.1 эВ). Это согласуется с результатами работ [2,3,10], в которых установлено перемещение уровня Ферми к потолку валентной зоны после «влажного» сульфидирования поверхности GaAs. Термовакuumная обработка сульфидированных образцов приводила к значительному уменьшению изгиба зон (кривая 3 на рис. 1).

Помимо фотоэлектрических характеристик $\sigma_{ph}(V_{ph})$ об уменьшении U_s свидетельствовали результаты измерений темнового потенциала (работы выхода) и фотопотенциала поверхности: после сульфидирования и термообработки работа выхода уменьшалась на $0.35 \div 0.5$ эВ, значения V_{ph} составляли $0.4 \div 0.5$ и $0.15 \div 0.2$ В до и после пассивации соответственно. Таким образом, можно заключить, что в результате пассивации уровень Ферми «уходит» из узкого энергетического интервала стандартного закрепления вблизи середины запрещенной зоны и располагается в ее верхней части. Согласно теории [11], такое перемещение уровня Ферми объясняется уменьшением плотности «хвостовых» ПЭС акцепторного типа, расположенных в верхней половине запрещенной зоны. Предположение об уменьшении плотности поверхностных состояний, как будет показано далее, подтвердилось результатами исследования поверхностного захвата в эффекте поля.

Отметим, что зарядовое состояние пассивированной поверхности практически не изменялось при длительном (10 ч) хранении образцов в условиях вакуума, однако после выноса образцов на воздух наблюдалась медленная релаксация потенциала поверхности: за сутки изгиб зон возрастал до $0.4 \div 0.5$ эВ (рис. 1, кривая 4).

2. Уменьшение плотности поверхностных состояний. На рис. 2 показаны энергетические распределения плотности ПЭС $g(E)$ в верхней части запрещенной зоны. Видно, что способ предварительной обработки поверхности, существенно влияя на плотность поверхностных состояний, не изменяет характер их энергетического спектра, который остается квазинепрерывным и хорошо описывается экспоненциальным законом. Это является типичным для склонов U -образного энергетического распределения ПЭС, обусловленного структурно-химическим разупорядочением поверхности [12].

Из сопоставления данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно сделать вывод о корреляции положения поверхностного уровня Ферми и плот-

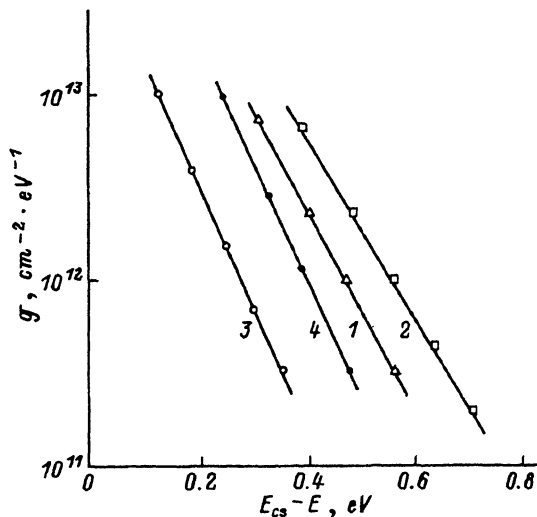


Рис. 2. Энергетическое распределение плотности ПЭС. Обработка поверхности и условия измерений те же, что на рис. 1.

ности ПЭС в верхней половине запрещенной зоны: перемещение E_{fs} вниз после сульфидной обработки сопровождается некоторым увеличением g (приблизительно в 2 раза), открепление уровня Ферми и его перемещение ко дну зоны проводимости после термовакуумной обработки сульфидированных образцов — значительным (более чем на порядок) уменьшением плотности ПЭС. В процессе долговременной релаксации электронного состояния пассивированной поверхности при хранении образцов на воздухе также наблюдались коррелированные изменения E_{fs} и g .

Как видно из рис. 2, диагностика системы ПЭС, основанная на совместных измерениях эффекта поля и фотопотенциала поверхности, не дает информации о плотности состояний, энергия которых ниже поверхностного уровня Ферми. Однако по величине приповерхностного изгиба зон можно оценить среднюю плотность ПЭС ($\langle g \rangle$) в центральной части запрещенной зоны в интервале энергий $E_{fs} - E_n$, где E_n — уровень зарядовой нейтральности системы ПЭС, [11]

$$\langle g \rangle = nL \left(U_s / kT \right)^{1/2} \left[(E_{cs} - E_n) - kT \ln(N_c / n) - U_s \right]. \quad (1)$$

Здесь L — дебаевская длина экранирования, E_{cs} — энергия дна зоны проводимости на поверхности, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. Для пассивированной поверхности, полагая $U_s = 0.26$ эВ и $E_{cs} - E_n = 0.9$ эВ [12], из соотношения (1) получаем $\langle g \rangle = 2 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ ·эВ $^{-1}$. Хотя плотность состояний довольно велика, что указывает на существенную неидеальность строения пассивированной поверхности, она все же на 1÷2 порядка ниже значений, характерных для обычной реальной поверхности и границ GaAs с диэлектриками [13].

Для выяснения возможного механизма обнаруженного эффекта открепления уровня Ферми представляется важным сопоставление результатов настоящей работы с литературными данными по химическому составу и строению сульфидированных поверхностей. По данным

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции медленных электронов [14,15] при обычной методике «влажного» сульфидирования на поверхности GaAs возникает структурно-неупорядоченный сульфидный слой, для которого характерны S-S-, S-Ga- и S-As-связи. Согласно [16,17], в процессе термовакуумной обработки сульфидированных поверхностей по мере увеличения температуры вакуумного отжига происходит поэтапная структурно-химическая реконструкция поверхности: при $T = 100 \div 150^\circ\text{C}$ поверхность освобождается от S-S-связей, при $T > 200 \div 250^\circ\text{C}$ исчезают S-As-связи и происходит образование упорядоченной поверхностной структуры (2×1). При этом атомы серы занимают места поверхностных атомов мышьяка и образуют химические связи с атомами галлия.

Вывод о более совершенном строении поверхности GaAs с упорядоченным расположением адатомов серы, замещающих поверхностные атомы мышьяка, следует также из результатов теоретических расчетов электронной структуры поверхности GaAs с адсорбированным монослоем серы [18]. Эти расчеты предсказывают уменьшение плотности электронных состояний в запрещенной зоне лишь при условии формирования S-Ga-связей (S-As-связи не являются пассивирующими и приводят к возникновению ПЭС).

Таким образом, полученные в настоящей работе данные об откреплении уровня Ферми на сульфидированных поверхностях GaAs при термовакуумной обработке хорошо согласуются с теорией и результатами исследования структурно-химических свойств таких поверхностей.

В заключение отметим, что наблюдавшаяся деградация состояния пассивированной поверхности при длительной выдержке образцов на воздухе обусловлена окислительными процессами, приводящими к значительному разупорядочению поверхности и появлению структурных дефектов, ответственных за фиксацию уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны [19].

Список литературы

- [1] Арсенид галлия в микроэлектронике (М., 1988).
- [2] R.S. Besser, C.R. Helms. Appl. Phys. Lett., **52**, 1707 (1988).
- [3] W.E. Spicer, N. Newman, C.J. Spindt, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber. J. Vac. Sci. Techn. A., **8**, 2084 (1990).
- [4] J.A. Silberman, T.J. de Lyon, J.M. Woodall. Appl. Phys. Lett., **59**, 3300 (1991).
- [5] И.А. Карпович, Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, Л.М. Батукова, Б.Н. Звонков, М.В. Степихова. ФТП, **27**, 1736 (1993).
- [6] Б.И. Бедный, Е.А. Ускова. Поверхность. Физика, химия, механика, вып. 6, 85 (1994).
- [7] Б.И. Бедный, И.А. Карпович, Н.В. Байдусь. Поверхность. Физика, химия, механика, вып. 1, 94 (1991).
- [8] Б.И. Бедный, А.Н. Калинин, И.А. Карпович, А.Н. Савинов. Деп. ВИНТИ, № 5293-84 (1984).
- [9] Б.И. Бедный, А.Н. Калинин, И.А. Карпович. ФТП, **17**, 1302 (1983).
- [10] В.Л. Берковиц, В.Н. Бессолов, Т.В. Львова, Е.Б. Новиков, В.И. Сафаров, Р.В. Хавиева, Б.В. Паренков. ФТП, **25**, 1406 (1991).
- [11] Б.И. Бедный. Поверхность. Физика, химия, механика, вып. 10, 58 (1993).
- [12] T. Saiton, H. Hasegawa. *Extended Abstracts of the Devices and Materials* (Sendai, 1990), p. 155.

- [13] E. Ikeda, H. Hasegawa, S. Ohtsuka, H. Ohno. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**, 180 (1988).
- [14] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa, Y. Nannichi. *J. Appl. Phys.*, **69**, 4349 (1991).
- [15] J. Shin, K.M. Geib, C.W. Wilmsen, Z. Liliental-Weber. *J. Vac. Sci. Techn.*, **A8**, 1894 (1990).
- [16] Y. Nannichi, H. Shigekawa, H. Oihawa, H. Hashizume, V. Oshima. *Photon Fact. Activ. Rept.* (1991) 9 [Tsukuba (1992)].
- [17] T. Scimeca, Y. Vuramatsu, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Photon Fact. Activ. Rept.* (1991) 9 [Tsukuba (1992)].
- [18] T. Ohno. *Phys. Rev. B*, **44**, 6306 (1991).
- [19] M. Oshima, T. Scimesa, Y. Watanabe, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 518 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Sulfur passivation of GaAs surface: unpinning of Fermi level

B.I.Bedny, N.V.Baidus

N.I.Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 603600, Nizhny Novgorod, Russia
