

**ИССЛЕДОВАНИЕ
В СКАНИРУЮЩЕМ ТУННЕЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ
ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ,
ПАССИВИРОВАННОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ Na_2S**

Берковиц В. Л., Иванцов Л. Ф., Макаренко И. В., Львова Т. В.,
Хасиева Р. В., Сафаров В. И.

Исследования в туннельном микроскопе показали, что при пассивации в водном растворе Na_2S с поверхности арсенида галлия удаляется толстая окисная пленка, а образующийся пассивирующий слой является туннельно прозрачным. Как следовало из полученных вольт-амперных характеристик, при пассивации существенно уменьшается плотность поверхностных состояний в середине запрещенной зоны.

В последнее время активно исследуется возможность модификации электронных свойств поверхности арсенида галлия в результате обработки в водных растворах сульфидов Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Продемонстрированы такие результаты обработки поверхности GaAs, как уменьшение скорости поверхностной рекомбинации [1, 2], возрастание интенсивности фотолюминесценции [3], улучшение качества МДП структур [4] и биполярных транзисторов [5]. Все это позволяет говорить о пассивирующем действии водных растворов сульфидов на поверхность арсенида галлия.

Начинает проявляться и механизм пассивации. Как известно, на поверхности арсенида галлия обычно имеется большая плотность поверхностных состояний, закрепляющих уровень Ферми примерно посередине запрещенной зоны. Имеются сведения, что обработка в растворах сульфидов существенно уменьшает плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне [6], что вызывает, в частности, большую чувствительность барьера металл—GaAs к работе выхода металла [7]. Важнейшими моментами приготовления поверхности высокого качества являются удаление окисной пленки с поверхности и образование ковалентно связанного с поверхностными атомами защитного слоя, препятствующего образованию дефектов и окислению поверхности. Проведенные в настоящей работе исследования в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) показывают, что обработкой в водных растворах сульфидов удается достичь этих целей: с поверхности GaAs удаляется толстая изолирующая пленка, а образующийся пассивирующий слой является туннельно прозрачным и остается стабильным в течение нескольких часов в обычной лабораторной атмосфере. Благодаря имеющейся возможности регистрировать вольт-амперные характеристики (ВАХ) в туннельном микроскопе получены сведения об электронных состояниях пассивированной поверхности.

Э к с п е р и м е н т а л ь н ы е р е з у л ь т а т ы

Нами исследовался GaAs *n*- и *p*-типа с концентрацией примеси $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исследования на обычных пайбах промышленного производства и эпитаксиальных слоях не обнаружили заметной разницы между ними. Все исследованные образцы имели ориентацию поверхности вдоль кристаллографической плоскости (100).

Процедура пассивации была несложной: образцы погружались на 1—60 мин в водный одномолярный раствор Na_2S и затем отмывались в деионизованной воде. Омические контакты на образцах приготавливались сплавлением индия, их качество контролировалось по ВАХ между двумя такими контактами.

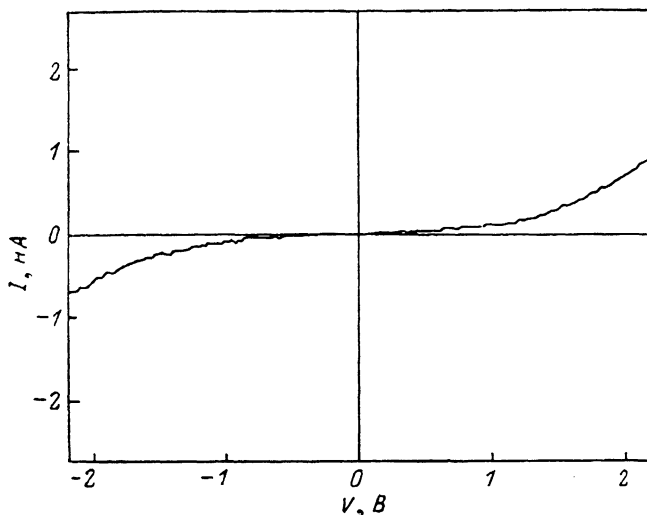


Рис. 1. ВАХ, полученная в СТМ для $n\text{-GaAs}$, покрытого природным окислом.

Исследования проводились на полностью автоматизированном туннельном микроскопе, работающем на воздухе. Острия изготовлялись из вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 мм электрохимическим перетравливанием в растворе NaOH . Топограммы поверхности снимались в режиме поддержания постоян-

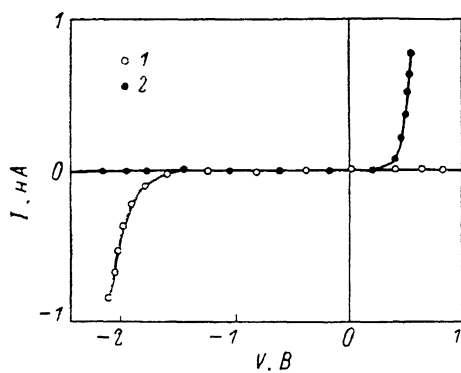


Рис. 2. ВАХ, полученные в СТМ для образцов $n\text{-GaAs}$ (1) и $p\text{-GaAs}$ (2), обработанных в водном растворе Na_2S .

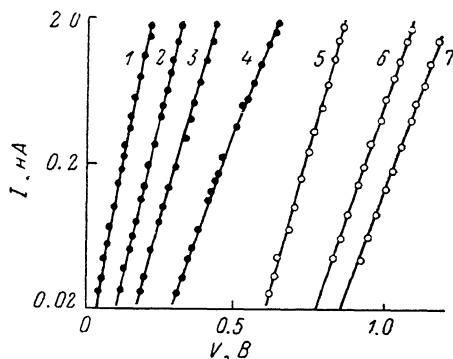


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ, полученные в СТМ для пассивированных образцов $p\text{-GaAs}$ (1—4) и $n\text{-GaAs}$ (5—7) для разных расстояний острие—поверхность, устанавливаемых механизмом обратной связи СТМ для исходно задаваемых значений туннельного тока 2 нА и различных напряжений на образце.

U , В: 1 — +0.22, 2 — +0.33, 3 — +0.44, 4 — +0.63, 5 — -0.88, 6 — -1.10, 7 — -1.21. Потенциал острия равен нулю. Сплошные линии — расчет.

ного туннельного тока, что подразумевает сохранение величины туннельного зазора в процессе сканирования. Требуемая величина зазора устанавливалась выбором исходно задаваемых значений тока и напряжения, определяющих работу механизма обратной связи СТМ.

При регистрации ВАХ для определенного выбранного зазора обратная связь отключалась на короткое время ~ 100 мс, в течение которого для зафиксированного расстояния острие—образец регистрировалось изменение тока при изменении напряжения. Представляемые на рисунках ВАХ показывают изменение

туннельного тока в зависимости от напряжения на образце, потенциал острья равен нулю.

Попытки исследовать необработанную поверхность GaAs дали следующие результаты. На этих поверхностях удается получить некоторый контакт в СТМ, однако этот контакт нестабильный, с большими низкочастотными флуктуациями в цепи обратной связи. Пример ВАХ для такого контакта представлен на рис. 1. Как видно, кривая здесь достаточно симметрична и не показывает заметного выпрямления, характерного для обычных контактов металл—полупроводник. Общий вид ВАХ, как оказалось, практически не зависит от типа легирующей примеси (n или p). Попытки сканирования и получения топограмм оказались неудачными из-за больших хаотических скачков, нестабильности и невоспроизводимости картины. Это, скорее всего, свидетельствует о том, что для получения заметного тока приходится острием разрушать поверхностный окисный слой, и при сканировании острие процарапывает поверхность.

Ситуация заметно менялась после обработки в растворе сульфида натрия. Примеры полученных ВАХ представлены на рис. 2. Эти ВАХ существенно от-

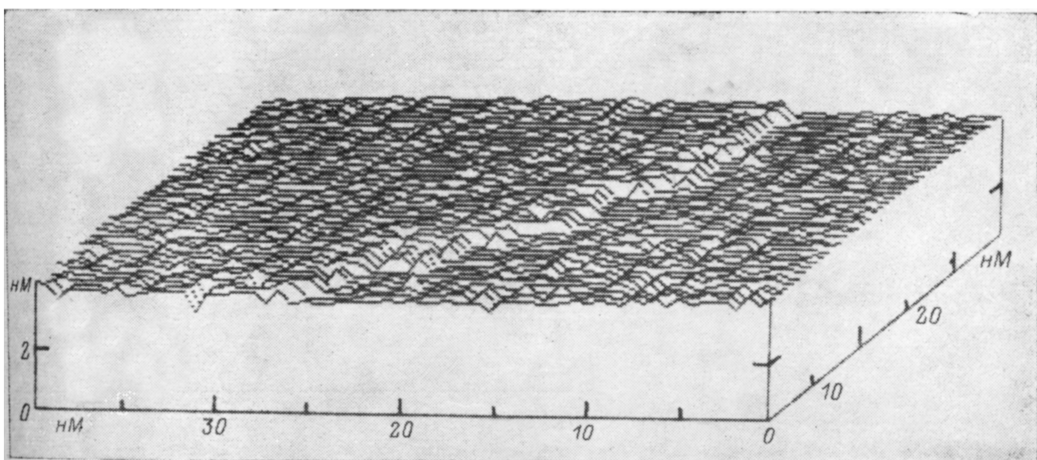


Рис. 4. Полученное в СТМ изображение участка пассивированной поверхности n -GaAs; туннельный ток 1 нА, напряжение на образце отрицательное -1.4 В.

личны для материалов n - и p -типа и демонстрируют явно выраженный выпрямляющий эффект, типичный для барьеров Шоттки: экспоненциальное нарастание тока для прямого смещения и запирание тока при обратном смещении. Знак выпрямления зависит от типа легирования. Нами были сняты также ВАХ для разных расстояний острья—образец. Результаты для двух образцов n - и p -типа приведены на рис. 3 в полулогарифмическом масштабе.

Попытки сканирования и получения топограмм были более успешными в случае обработанных поверхностей. Воспроизводимыми получались крупномасштабные топограммы в области порядка сотен нанометров, где наблюдался обычный для полированной поверхности рельеф с перепадом высот ~ 10 нм. Удавалось получать и более тонкие детали рельефа. На рис. 4 изображен участок поверхности размером 40×25 нм, на котором отчетливо видна ступенька высотой ~ 1.2 нм. Края ступеньки ориентированы вдоль кристаллографических направлений $[110]$, что вполне естественно, так как плоскости (110) являются в GaAs плоскостями спайности и вдоль них легко осуществляется скол.

Воспроизводимое сканирование получалось для материала n - и p -типа. Однако требовался подбор оптимального времени обработки, которое было достаточно коротким (порядка 1 мин) для материала n -типа и более продолжительным для материалов p -типа (десятки минут). Пассивированная поверхность сохраняла свои свойства в течение нескольких часов в обычной лабораторной атмосфере. Затем ухудшались условия сканирования и вольт-амперная харак-

теристика постепенно возвращается к первоначальному виду. Этот результат согласуется с имеющимися в литературе сведениями [5, 8, 9] о том, что улучшенные в результате пассивации электронные свойства поверхности GaAs могут оставаться стабильными в течение достаточно длительного времени.

Обсуждение

В нашем случае для протекания тока электронам необходимо последовательно преодолеть два барьера: один — внутри полупроводника, обусловленный слоем объемного заряда, другой — между поверхностью кристалла и острием. Приложение внешнего напряжения делится между этими двумя областями. Пропорция деления зависит от нескольких параметров: ширины слоя объемного заряда, плотности поверхностных состояний, расстояния поверхность — острие. Энергетическая диаграмма контакта здесь аналогична случаю структуры металл—изолятор—полупроводник (рис. 5).

Как известно, не обработанная специально поверхность арсенида галлия всегда покрыта пленкой окисла. При этом на границе раздела обычно имеется большая плотность поверхностных состояний и уровень Ферми закреплён примерно посередине запрещенной зоны. Симметричный вид наблюдаемых ВАХ, независимо от типа легирования, показывает, что в этом случае практически все внешнее напряжение падает на окисном слое и вызывает сильное смещение уровня Ферми металла относительно краев валентной зоны и зоны проводимости. Значительная часть проводимости в запрещенной зоне обеспечивается поверхностными состояниями.

В образцах с пассивированной поверхностью ситуация существенно отлична.

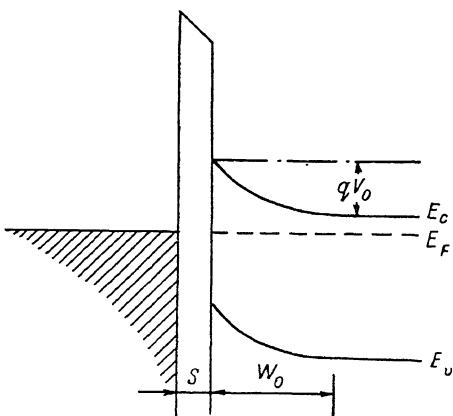


Рис. 5. Энергетическая диаграмма планарной структуры металл—изолятор—полупроводник.

Наличие хорошей запирающей характеристики однозначно указывает на то, что при обратном смещении практически все напряжение падает в полупроводнике на слое объемного заряда. Поэтому уровень Ферми металла никогда не достигает края зоны и тока нет. При прямом смещении часть напряжения, которая падает на слое объемного заряда, распрямляет барьер, что вызывает увеличение протекающего тока. Прямая характеристика может быть сравнена с известной теорией для МДП структуры (случай тонкого, туннельно-прозрачного диэлектрика) [10]. Эта теория развита для планарной геометрии контакта, однако эксперименты на кремнии [11, 12] показали, что она удовлетворительно описывает и ВАХ, получаемые в туннельном микроскопе. В рамках этой теории прямая ветвь ВАХ дается выражением

$$J = J_0 \{ \exp [q(V_0 - V_B)/kT] - 1 \}. \quad (1)$$

Здесь V_B — высота барьера в полупроводнике, которая, вообще говоря, зависит от внешнего смещения V , V_0 — высота барьера в отсутствие внешнего смещения,

$$V_B = V_0 \{ [(c + 1)^2 - V/V_0]^{1/2} - c \}^2, \quad (2)$$

где $c = \epsilon_s S / \epsilon_i W_0$. Здесь ϵ_s и ϵ_i — диэлектрические проницаемости полупроводника и изолятора соответственно, S — толщина изолятора, W_0 — ширина слоя объемного заряда при нулевом внешнем смещении. Приведенная зависимость справедлива, когда заряд на границе раздела существенно меньше суммарного заряда в полупроводнике.

Мы использовали это выражение для сравнения с экспериментальными зависимостями (рис. 3). При расчете подгоночными параметрами являются c , V_0 и J_0 . При представлении в полулогарифмическом масштабе значение c определяет общий наклон кривой, V_0 — отклонение от линейности (при $V \gg V_0$), J_0 — смещение вдоль оси абсцисс.

Анализ этих выражений показывает, что ВАХ слабочувствительны к величине V_0 , поэтому определение величин исходных барьеров из получаемых ВАХ малоадекватно. Можно оценить величины барьеров, которые должны возникать между острием и полупроводником, исходя из значений работы выхода вольфрама (4.53 эВ) и сродства к электрону для арсенида галлия (4.07 эВ) [18]. При такой оценке получаются примерно следующие величины барьеров: 0.5 для материала n -типа и 1.0 эВ для p -материала. Однако ряд фактов показывает, что ситуация как раз противоположна и на обработанных сульфидом поверхностях барьер в материале p -типа существенно ниже, чем в материале n -типа. Так, в наших опытах для обработанных поверхностей материала p -типа обратная связь СТМ устойчиво функционировала уже при малых значениях напряжения острие—образец (менее 100 мэВ). В случае же материалов n -типа удовлетворительное функционирование обратной связи достигалось только при приложении значительных внешних напряжений (более 1 В). Это наблюдение согласуется с данными других авторов [14], которые для материала n -типа отмечали смещение уровня Ферми на поверхности в результате обработки сульфидом вниз, к валентной зоне, на ~ 0.2 эВ, что соответствует формированию барьера в результате обработки высотой примерно в 0.9—1.0 эВ. При вакуумной пассивации поверхности (110) GaAs серой было обнаружено совпадение положения уровня Ферми относительно края валентной зоны в n - и p -материале [15], что дает величину барьера в материале p -типа ~ 0.35 эВ.

Для сравнения с теорией в наших расчетах мы выбрали следующие величины барьеров: 0.3 для материала p -типа и 1.1 эВ для материала n -типа, что соответствует также данным последних оптических измерений [16]. Сплошные линии на рис. 3 как раз проведены при выборе этих величин барьера. Как видно, наблюдается хорошее согласие с теорией. Это указывает на то, что, хотя в результате пассивации серой на поверхности и остается определенная плотность поверхностных состояний, обуславливающая появление поверхностных барьеров, тем не менее плотность этих поверхностных состояний на пассивированной поверхности существенно меньше, чем на необработанных поверхностях, и внешнее смещение вызывает сильный изгиб зон в полупроводнике. Значительное уменьшение плотности поверхностных состояний в середине запрещенной зоны в результате обработки сульфидом отмечалось также и в экспериментах на МДП структурах [6].

Подгоночный параметр c в формуле (2) определяет толщину изолирующего слоя S . Можно считать, что в экспериментах на СТМ он представляет собой величину вакуумного зазора острие—образец и $\epsilon_r = 1$. Рассчитав W_0 из известных значений концентрации легирующей примеси N и величины барьера V_0 ,

$$W_0 = (2\epsilon_s \epsilon_0 V_0 / qN)^{1/2}, \quad (3)$$

можно определить величину S . Для кривых 1—4 (рис. 3), например, она составляет 0.63—0.74—1.00—1.42 нм. Это представляется разумной величиной для вакуумного туннелирования сквозь барьер высотой 2—4 эВ, который обычно реализуется в туннельном микроскопе. Однако в наших экспериментах во многих случаях в зависимости от условий обработки (концентрация раствора, время выдержки в нем, условия отмывки) получались существенно большие значения S : ~ 8 —10 нм. Эти значения представляются, конечно, нереальными для действительно вакуумного туннелирования сквозь высокий барьер. Такие большие зазоры случаются наблюдать в СТМ, если между образцом и острием присутствует некий слой, существенно понижающий работу выхода. Подобная ситуация наблюдалась для старых, уже загрязненных поверхностей золота [17], для которых были измерены барьеры ~ 1 мэВ [18]. Аналогична ситуация и для образцов кремния, покрытого тонким слоем природного окисла [12]. Еще в ранних работах в МДП структурах с природным окислом обнаруживались очень низкие барьеры в 0.18 эВ [19], обычно приписываемые дефектам

и примесям в природном окисле. При наличии таких толстых поверхностных покрытий острее, очевидно, находится в механическом контакте с поверхностью.

Анализ обработанной растворами сульфидов поверхности GaAs методами оже-спектроскопии [14] и фотоэмиссионной спектроскопии [20] показывает, что покрытие поверхности может значительно различаться в зависимости от условий обработки. Могут получаться толстые слои, состоящие из соединений типа As_xS_y и серы. Однако можно реализовать случай, когда поверхность покрыта только монокристаллическим слоем хемосорбированной серы [14]. Хотя в наших опытах в СТМ не достигалось атомное разрешение, но наблюдение достаточно тонких деталей рельефа порядка нескольких ангстрем (рис. 4) показывает, что образуемый при обработке сульфидами защитный слой действительно имеет толщину, близкую к монокристаллической.

Проведенные исследования пассивированной растворами сульфидов поверхности арсенида галлия в СТМ позволяют сделать следующие заключения.

Обработка растворами сульфидов удаляет толстый природный окисел с поверхности и создает стабилизирующий слой, который является туннельно-прозрачным и позволяет проводить плавное сканирование в СТМ с разрешением, близким к атомному.

Эта обработка удаляет большую плотность поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны, характерной для специально не обработанной поверхности GaAs. При этом, однако, создается поверхностный барьер, величина которого существенно ниже в материале p -типа по сравнению с материалом n -типа.

Авторы выражают благодарность В. Н. Бессолову и Е. Б. Новикову за помощь в приготовлении и обработке образцов, А. В. Анкудинову и П. Б. Плеханову за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Skromme B. J., Sandroff C. J., Yablonovich E., Gmitter T. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 24. P. 2022—2024.
- [2] Besser R. S., Helms C. R. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 20. P. 1707—1709.
- [3] Liu D., Zhang T., La Rue R. A., Harris J. S., Sigmon T. W. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 12. P. 1059—1061.
- [4] Iyer R., Chang R. R., Lile D. L. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 2. P. 134—136.
- [5] Sandroff C. J., Nottenburg R. N., Bischoff J.-C., Bhat R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 1. P. 33—35.
- [6] Jia-Fa Fan, Kurata Y., Nannichi Y. // Japan. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 12. P. L2255—L2257.
- [7] Carpenter M. S., Melloch M. R., Dungan T. E. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 1. P. 66—68.
- [8] Wilmsen C. M., Kirschner P. D., Baker J. M., McIntruff D. T., Pettit G. D., Woodal J. M. // J. Vac. Sci. Techn. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1180—1183.
- [9] Yablonovich E., Sandroff C. J., Bhat R., Gmitter T. G. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 6. P. 439—441.
- [10] Card H. C., Rhoderick E. M. // J. Phys. D. 1971. V. 4. N 10. P. 1602—1613.
- [11] Kaiser W. J., Bell L. D., Hecht M. H., Grunthaler F. J. // J. Vac. Sci. Techn. A. 1988. V. 6. N 2. P. 519—523.
- [12] Jahanmir J., West P. E., Young A., Rhodin T. N. // J. Vac. Sci. Techn. A. 1989. V. 7. N 4. P. 2741—2744.
- [13] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976. 1606 с.
- [14] Besser R. S., Helms C. R. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 11. P. 4306—4310.
- [15] Koenders L., Blomacher M., Monch W. // J. Vac. Sci. Techn. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1416—1420.
- [16] Берковиц В. Л., Бессолов В. Н., Лантратов В. М., Львова Т. В., Новиков Е. Б., Хасиева Р. В., Шакиашвили Г. А. // Тез. докл. Всес. научн. конф. «Фотоэлектрические явления в полупроводниках». Ташкент, 1989. С. 303—304.
- [17] Jahanmir J., West P. E., Rhodin T. N. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 24. P. 2086—2088.
- [18] Lindsay S. M., Barris B. // J. Vac. Sci. Techn. A. 1988. V. 6. N 2. P. 544—547.
- [19] Card H. C., Rhoderick E. N. // J. Phys. D. 1971. V. 4. N 10. P. 1589—1601.
- [20] Sandroff C. J., Hedge M. S., Chang C. C. // J. Vac. Sci. Techn. B. 1989. V. 7. N 4. P. 841—844.