

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКРЕПЛЕНИЯ УРОВНЯ ФЕРМИ НА ПОВЕРХНОСТИ (110) ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

Берковиц В. Л., Киселев В. А., Минашвили Т. А., Сафаров В. И.

Исследовались закрепление уровня Ферми (УФ) и образование области приповерхностного изгиба энергетических зон при адсорбции на чистые поверхности скола (110) GaAs, InP атомов цезия, сурьмы и кислорода. Регистрировались поляризационные спектры отражения, в которых по мере нанесения покрытий появлялись характерные изменения, отражающие процесс закрепления. Анализ спектров показывает, что в n -GaAs закрепление осуществляется при покрытиях, существенно меньших монослоя. Величина возникающего при этом изгиба зон одинакова для всех исследованных адсорбатов, что соответствует универсальной дефектной модели. Обнаружено, что у окисленной поверхности p -GaAs изгиб зон почти в 2.5 раза меньше, чем возникающий у той же поверхности при покрытии сурьмой или цезием. Высказано предположение, что за величину изгиба зон у окисленной поверхности p -GaAs ответственны состояния окисла. В материалах p -InP обнаруженный изгиб зон для всех адсорбатов в несколько раз больше, чем в n -InP; это показывает, что закрепляющие уровни в p -InP лежат в верхней части запрещенной зоны.

Введение. Исследования закрепления (пиннинга) уровня Ферми и связанных с ним явлений направлены на выяснение конкретных механизмов формирования барьеров Шоттки. Эти явления изучаются главным образом методом фотоэлектронной эмиссии с использованием ультрафиолетового или синхротронного излучения. В настоящей работе закрепление УФ исследовалось на поверхности (110) полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ методом поляризационного отражения света. Используемый метод, основанный на эффекте Франца—Келдыша, обуславливается приповерхностным электрическим полем E_s области пространственного заряда. В случае низкосимметричной поверхности (110) эффект Франца—Келдыша должен вызывать анизотропию оптических свойств даже кубического кристалла. Действительно, по этой причине может наблюдаться поляризационная анизотропия отражения поверхности (110) в спектральной области прямых межзонных переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ выше края фундаментального поглощения [1]. Электрическое поле E_s и эффект Франца—Келдыша отсутствуют, однако, в случае атомарно чистой поверхности (110) полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Это является следствием того, что чистая поверхность не обнаруживает состояний, лежащих по энергии в запрещенной зоне полупроводника [2] и не несет избыточного заряда. Состояния в запрещенной зоне возникают на поверхности лишь в результате адсорбции на нее посторонних атомов, и заполнение этих состояний носителями из объема обуславливает закрепление УФ на поверхности и образование области приповерхностного изгиба энергетических зон. При этом должна возникать и поляризационная анизотропия отражения; ее изменение по мере адсорбции будет отражать кинетику закрепления УФ.

Нами исследовалось закрепление УФ на поверхностях GaAs (110) и InP (110) при адсорбции цезия, сурьмы и кислорода. Полученные данные в основном согласуются с результатами фотоэмиссионных исследований. Однако в случае окисления поверхности p -GaAs обнаружено существенное различие как в кинетике процесса закрепления, так и в устанавливаемом значении изгиба зон.

Методика эксперимента. Эффект поляризационной анизотропии отражения поверхности (110) состоит в том, что выше края фундаментального поглощения в области прямых переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ коэффициенты отражения света с поляризациями $E \parallel [110]$ и $E \parallel [001]$ оказываются различными. Этот эффект обнаруживается при регистрации поляризованных спектров отражения (ПСО), т. е. спектральной зависимости величины

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{R_{\perp}} \quad (1)$$

где R_{\parallel} и R_{\perp} — коэффициенты отражения света с поляризациями $E \parallel [110]$ и $E \parallel [001]$ соответственно (см. [1]). Поляризационная анизотропия обусловливается возмущением, которое действует со стороны поверхности и приводит к снятию ориентационного вырождения переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$, происходящих в k -пространстве вдоль четырех эквивалентных направлений $[111]$ (Δ -направлений). Такое возмущение может возникнуть в силу по крайней мере двух причин: возможной деформации приповерхностной области кристалла и возникающего при закреплении УФ электрического поля E_s . Напряженность электрического поля в приповерхностной области связана с величиной изгиба зон eV и концентрацией примеси N соотношением

$$E_s \approx \left| \frac{2eV}{\epsilon \epsilon_0} N \right|^{1/2} \quad (2)$$

где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Как обнаружено в [1], сигналы $\Delta R/R$, обусловленные действием E_s , зависят от легирования и наблюдаются при $N \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, в ПСО поверхностей (110) всегда присутствует и не зависящий от легирования сигнал в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$, вероятно, связанный с деформацией.

Наши исследования выполнялись на образцах GaAs и InP n - и p -типа проводимости с близкой концентрацией примеси в обоих случаях ($N \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а также на слабо легированных образцах n -типа с $N \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Исходные чистые поверхности (110) получались скалыванием образцов в высоковакуумной камере с остаточным давлением $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Па, там же осуществлялось нанесение сурьмы, цезия или кислорода. Специальных мер, подавляющих возбуждение кислорода, не предпринималось. В процессе адсорбции на разных стадиях образования покрытия осуществлялась регистрация ПСО.

Для градуировки был изготовлен диод на основе слабо легированного GaAs с полупрозрачным золотым электродом, нанесенным на поверхность (110). Сравнение ПСО, полученных при разных смещениях, показало, что величина сигнала $\Delta R/R$, наведенного приповерхностным полем E_s в области перехода E_1 , связана линейно с изгибом зон. Подробно эти результаты будут рассматриваться в отдельной публикации.

Экспериментальные результаты. На рис. 1 представлены ПСО поверхностей (110) GaAs слабо легированного (рис. 1, a — e) и легированного (рис. 1, a' — e') образцов n -типа на разных стадиях покрытия поверхности кислородом. Спектр чистой поверхности (рис. 1, a) содержит три особенности (S_1, S_2, S_3), интерпретируемые [3] как переходы с участием поверхностных состояний. Эти особенности полностью исчезают при окислении; по уменьшению их амплитуд можно судить о степени покрытия поверхности адсорбатом. Для характеристики степени покрытия введем величину θ , равную относительному уменьшению амплитуд S_1, S_2, S_3 .

ПСО на рис. 1, a содержит также особенности E_1 и $E_1 + \Delta_1$. Однако в случае чистой поверхности закрепление УФ отсутствует и эта анизотропия не связана с электрическим полем, а, по-видимому, обусловлена деформацией. Такие же спектры регистрируются от чистых поверхностей (110) и легированных образцов n - и p -GaAs в интервале концентраций вплоть до 10^{20} см^{-3} . После частичного окисления поверхности ($\theta \approx 0.4$) ПСО (рис. 1, a) в основном сохраняет свой характер (рис. 1, b), а амплитуды особенностей S_1, S_2, S_3 несколько уменьшаются. При дальнейшем окислении в ПСО слабо легированного образца наблюдаются плавное уменьшение линий S_1, S_2, S_3 вплоть до полного их исчезновения

($\Theta \approx 1$) и смена формы сигнала в области E_1 и $E_1 + \Delta_1$ переходов (рис. 1, z). Таким образом, последовательность спектров (рис. 1, $a-z$) отражает процессы, происходящие на поверхности при окислении: исчезновение поверхностных состояний и изменение характера деформации в приповерхностной области.

Иная картина обнаруживается при окислении поверхности легированных образцов n -GaAs (рис. 1, $a'-e'$). Уже при малых покрытиях ($\Theta \approx 0.1$) в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ наблюдаются резкие изменения (ср. рис. 1, a' и 1, b). По мере дальнейшего окисления эти изменения выступают более ярко, и при $\Theta \approx 1$ ПСО приобретает вид рис. 1, e' . ПСО на рис. 1, z и 1, e' полностью идентичны спектрам поверхностей чистого и легированного образцов GaAs, сколо-

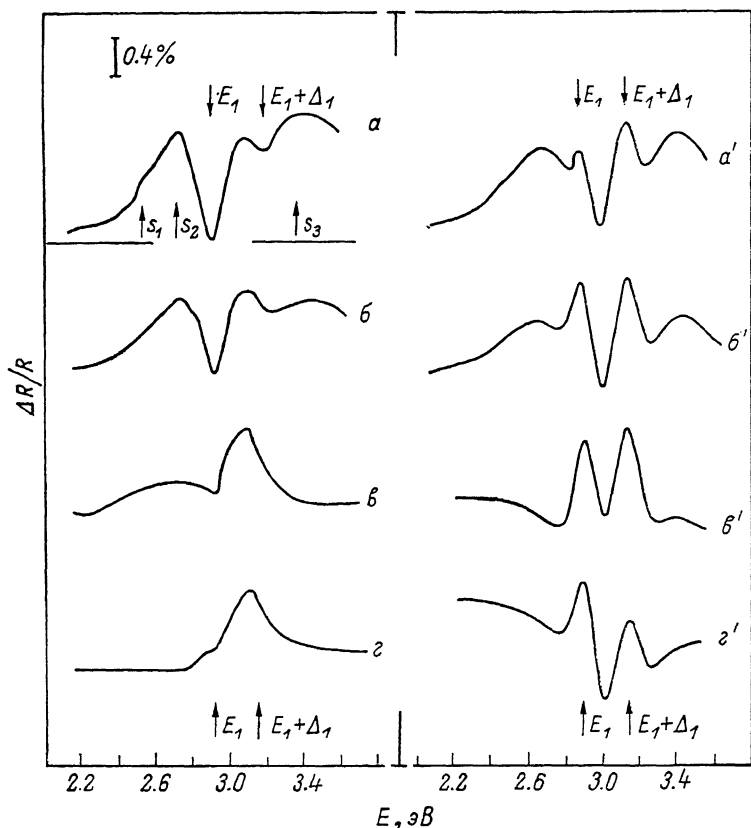


Рис. 1. Видоизменения поляризационных спектров отражения GaAs (110) при окислении.

Спектры $a-z$ — слабо легированный образец; $a'-e'$ — легированный образец n -типа. Степень покрытия поверхности кислородом Θ составляет: $a-0$, $b-0.4$, $z-0.75$, $z-1$, $a'-0.1$, $b'-0.4$, $e'-1$. Спектр e' представляет собой разность спектров e' и z .

тых на воздухе [1]. Как показано в [1], сигнал $\Delta R/R$, обусловленный действием только электрического поля E_s , можно получить вычитанием ПСО слабо легированного образца (рис. 1, z) из ПСО легированного кристалла (рис. 1, e'). Результат вычитания представлен на рис. 1, z' . Такая же кривая получается, если из ПСО рис. 1, a' вычесть ПСО рис. 1, a . Это показывает, что наблюдаемые при окислении резкие изменения в спектре легированного GaAs вызваны появлением E_s , т. е. закреплением УФ, причем, как видно, уже при малых покрытиях E_s достигает своего установившегося значения. Приведенная на рис. 1, $a'-e'$ последовательность спектров наряду с процессами, которые обнаруживаются при окислении слабо легированного GaAs, отражает еще и закрепление УФ, и образование изгиба энергетических зон. Образование приповерхностного электрического поля при малых покрытиях поверхности (110) n -GaAs кислородом обнаруживалось также методами комбинационного рассеяния [4] и дифференциального отражения света [5].

При нанесении сурьмы на поверхности (110) GaAs и InP первый слой покрытия образует упорядоченную структуру той же симметрии, что и чистая поверхность (110) подложки [6]. Атомы сурьмы этого монослоя образуют зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль направления [110]. Дальнейшее осаждение сурьмы не приводит к образованию слоев с какой-либо упорядоченной структурой [7]. Естественно ожидать, что при образовании первого упорядоченного монослоя в ПСО исследуемых соединений появятся новые переходы, обусловленные адсорбатом. Действительно, в спектрах появляются три широкие полосы — *I*, *II*, *III*. На рис. 2 в качестве примера показан результат адсорбции сурьмы на поверхности GaAs слабо легированного образца (рис. 2, *a*) и легированного образца *n*-типа (рис. 2, *б*). Отметим, что для наиболее длинноволновой полосы $\Delta R/R \leq 0$, т. е. оптические переходы обладают преимущественной поляризацией вдоль оси [001]. Аналогичный вид имеют ПСО покры-

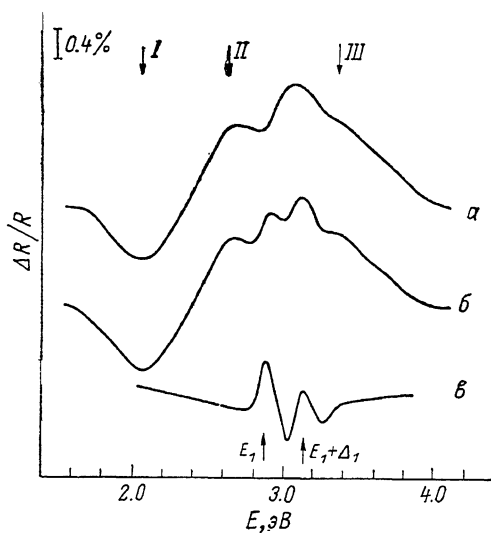


Рис. 2. Поляризационные спектры отражения поверхностей GaAs (110) при покрытии сурьмой $\theta \approx 1$.

a — слабо легированный образец, *б* — легированный образец *n*-типа, *в* — разность спектров *б*—*а*.

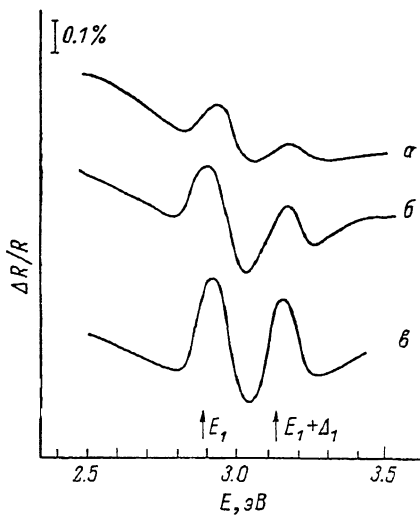


Рис. 3. Разностные поляризационные спектры GaAs (110), полученные вычитанием ПСО слабо легированного материала из ПСО легированного материала *p*-типа, при одинаковом покрытии $\theta \approx 1$.

Покрытие: *a* — кислородом, *б* — сурьмой, *в* — цезием.

тых сурьмой поверхностей (110) InP. Значения энергий переходов *I*, *II*, *III* приведены в таблице. Электронная структура монослойного покрытия сурьмы на поверхности (110) в $A^{III}B^V$ рассчитывалась методом сильной связи [8] и методом самосогласованного псевдопотенциала [9]. Согласно этим расчетам, энергетический спектр такой системы содержит зоны заполненных состояний S_5 , S_6 и пустых S_7 , S_8 , лежащих по энергии соответственно ниже вершины валентной зоны и выше дна зоны проводимости. Энергетические зазоры между S_5 , S_6 и S_7 , S_8 примерно соответствуют энергиям обнаруженных переходов *I*, *II*, *III*, более детальное сравнение требует знания приведенной плотности состояний в двумерной зоне Бриллюэна. В [10] адсорбированный монослой сурьмы на GaAs (110) исследовался методом эллипсометрии. Измеренная в [10] спектральная зависимость $\text{Re } \epsilon$ обладает выраженной структурой, особенности которой хорошо совпадают по энергии с обнаруженными нами переходами *I*, *II*, *III*.

Разностный спектр, отражающий величину изгиба зон, возникающего у поверхности (110) *n*-GaAs при адсорбции сурьмы, показан на рис. 2, *в*. Величина сигнала в области перехода E_1 на рис. 2, *в* такая же, как и на рис. 1, *в'*, что указывает на одинаковый изгиб зон в образцах *n*-GaAs с окисленной поверхностью и поверхностью, покрытой монослоем сурьмы.

При нанесении цезия на поверхность (110) исследовавшихся соединений были получены спектры, также содержащие три полосы (*I*, *II*, *III*) с поляризацией, аналогичной приведенной на рис. 2, *a*, *b* (см. таблицу). В спектрах легированного *n*-GaAs при адсорбции цезия наблюдались изменения в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$, аналогичные приведенным на рис. 2, *b* и вызванные действием приповерхностного электрического поля. Разностные ПСО при $\Theta \simeq 0.9 \div 1$ показывают, что изгиб зон у цезированной поверхности практически такой же, как и в случае окисления или адсорбции сурьмы.

Энергии оптических переходов, индуцируемых сурьмой и цезием на поверхности (110) GaAs и InP

| | Энергии переходов, эВ | | |
|-----------|-----------------------|-----------|------------|
| | <i>I</i> | <i>II</i> | <i>III</i> |
| GaAs <Sb> | 2.1 | 2.6 | 3.3 |
| InP <Sb> | 2.1 | 2.7 | 3.2 |
| GaAs <Cs> | 1.8 | 2.6 | 3.4 |
| InP <Cs> | 1.8 | 2.8 | 3.5 |

На рис. 3 представлены разностные ПСО, отражающие величину изгиба зон, который образуется у поверхности (110) *p*-GaAs при окислении, нанесении монослоев сурьмы, цезия. Видно, что в отличие от материалов *n*-типа величина изгиба зон у окисленной поверхности почти в 2.5 раза меньше, чем у поверхностей, покрытых сурьмой или цезием.

Обсуждение. На основании многочисленных исследований, выполненных главным образом методом фотоэмиссии, была предложена так называемая дефектная модель [8]. Согласно этой модели, за закрепление УФ ответственны собственные дефекты — вакансии или дефекты перестановки, возникающие на поверхности при адсорбции.

В обосновании модели лежат два факта — малая величина покрытия (доли монослоя), при котором происходит закрепление, и постоянство величины изгиба зон при таком покрытии в данном соединении для целого ряда адсорбатов. Так, для GaAs изгиб зон eV составляет 0.8 и 0.5 эВ в материалах *n*- и *p*-типа соответственно. Результаты наших исследований в целом хорошо соответствуют данной модели. На рис. 4 приведены зависимости от Θ амплитуд пиков E_1 в разностных спектрах *n*- и *p*-GaAs. Этот график непо-

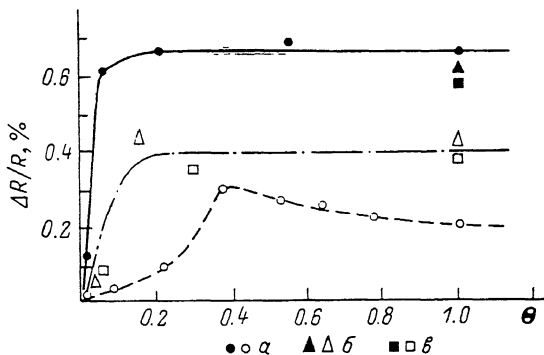


Рис. 4. Зависимость от степени покрытия Θ амплитуд сигналов E_1 в разностных спектрах GaAs (110).

a — кислород, *b* — цезий, *в* — сурьма. Черные значки соответствуют материалу *n*-типа, светлые — материалу *p*-типа.

средственно отражает кинетику закрепления УФ для разных адсорбатов. Видно, что закрепление УФ наступает при покрытиях, существенно меньших монослоя. При этом в *n*-GaAs устанавливается изгиб зон, одинаковый для всех трех адсорбатов. Для *p*-GaAs величины образующегося изгиба зон совпадают только в случае сурьмы и цезия. Интересно отметить, что для этих адсорбатов отношение амплитуд E_1 в разностных спектрах *p*- и *n*-GaAs составляет примерно 5 : 8. Это позволяет думать, что в *p*- и *n*-GaAs образуются изгибы зон соответственно в 0.5 и 0.8 эВ. (Уровни легирования исследовавшихся образцов близки).

Особого обсуждения требует кинетика закрепления УФ при окислении *p*-GaAs (110). Она характеризуется двумя особенностями. Во-первых, она гораздо более затянута по шкале Θ по сравнению с другими системами, и максимальный изгиб зон $eV \simeq 0.4$ эВ возникает только при $\Theta \simeq 0.4$. Во-вторых, при сильном окислении изгиб зон уменьшается до почти вдвое меньших значений.

Зависимость изгиба зон от экспозиции кислородом изучалась с помощью фотоэмиссии [11] и методом контактной разности потенциалов [12, 13], однако по крайней мере в отношении *p*-GaAs эти методы дают противоречивые резуль-

таты. Наблюдаемая нами затянута кинетика закрепления УФ в материалах p -типа хорошо согласуется с данными [11]. Объяснение такого поведения в p -GaAs по сравнению с обычной кинетикой для n -типа следует искать в сложном характере окисления, включающем образование по крайней мере двух фаз (T_1 и T_2) при комнатной температуре [14, 15]. Состояние окисления T_1 , возникающее при малых покрытиях, связывается с хемисорбцией атомарного кислорода. Природа фазы T_2 , отличающейся от T_1 и возникающей при достаточно больших экспозициях ($\geq 10^6$ Ленгмюр в невозбужденном кислороде), окончательно не выяснена [14, 16, 17]. Естественно связать образование поверхностного акцепторного состояния, определяющего закрепление УФ в n -GaAs, с возникновением фазы окисления T_1 , а образование донорного состояния, определяющего закрепление в p -GaAs, — с фазой T_2 . Этот вывод специально подтвержден нами исследованием окисления в жидком азоте. В этих условиях закрепление УФ в p -GaAs вообще не наблюдалось, в то время как в n -материале обнаружено обычное закрепление. Полученный результат коррелирует с тем, что при 77 К состояние T_2 не должно возникать [14].

Вторую особенность кинетики, наблюдаемую нами, а именно уменьшение изгиба зон в p -GaAs при больших покрытиях ($\theta > 0.4$) вплоть до значений, характерных для окисления на воздухе, естественно связывать с образованием толстого оксидного слоя и влиянием на УФ электронных состояний окисла.

Разностные поляризационные спектры, аналогичные приведенным на рисунках, были получены для поверхностей (110) InP материалов n - и p -типа проводимости. Анализ спектров показал, что для всех использовавшихся адсорбатов в p -InP величина образующегося при покрытиях $\theta \simeq 1$ изгиба зон в несколько раз больше, чем в n -InP. Эти результаты вполне соответствуют фотоэмиссионным данным [18], согласно которым закрепляющие уровни в InP лежат в верхней части запрещенной зоны.

Л и т е р а т у р а

- [1] Берковиц В. Л., Макаренко И. В., Минашвили Т. А., Сафаров В. И. Анизотропия оптического отражения кубических полупроводников, обусловленная поверхностным изгибом зон. — ФТП, 1986, т. 20, в. 6, с. 1037—1041.
- [2] Huijser A., van Laar J., van Rooij T. L. — Surf. Sci., 1977, v. 62, p. 472—486.
- [3] Berkovits V. L., Makarenko I. V., Minashvili T. A., Safarov V. I. — Sol. St. Commun., 1985, v. 56, N 5, p. 449—450.
- [4] Schäffler F., Brugger H., Abstreiter G. — Proc. 17 Int. Conf. Phys. Semicond. / Ed. by J. D. Chadi, V. A. Harrison. N. Y., 1985, p. 205—208.
- [5] Ciccacci F., Selci S., Chiarotti G., Chiaradia P., Cricenti A. — Surf. Sci., 1986, v. 168, p. 28—34.
- [6] Kahn A. — Surf. Sci. Rep., 1983, v. 3, p. 285—287.
- [7] Carelli J., Kahn A. — Surf. Sci., 1982, v. 116, p. 380—390.
- [8] Mailhot C., Duke C. B., Chadi D. J. — Phys. Rev., 1985, v. B31, N 4, p. 2213—2229.
- [9] Bertoni C. M., Calandra C., Manghi F., Molinari E. — Phys. Rev., 1983, v. B27, N 3, p. 1251—1258.
- [10] Mattern-Klosson M., Strumpler R., Luth H. — Phys. Rev., 1986, v. B33, N 4, p. 2559—2563.
- [11] Spicer W. E., Lindau I., Pianetta P., Chye P. W., Garner C. M. — Thin. Sol. Films, 1979, v. 56, N 1, p. 1—18.
- [12] Mönch W. — Appl. Surf. Sci., 1985, v. 22/23, p. 705—723.
- [13] Ismail A., Palau J. M., Lassabatiere L. — J. Appl. Phys., 1986, v. 60, N 5, p. 1730—1734.
- [14] Bartsch F., Mönch W. — Surf. Sci., 1984, v. 143, N 2/3, p. 315—341.
- [15] Mönch W. — Surf. Sci., 1986, v. 168, N 1-3, p. 577—593.
- [16] Su C. Y., Lindau I., Chye P. W., Skeath P. R., Spicer W. E. — Phys. Rev., 1982, v. B25, N 6, p. 4045—4068.
- [17] Landgren G., Ludeke R., Morar J. F., Jugnet Y., Himpsel F. J. — Phys. Rev., 1984, v. B30, N 8, p. 4839—4841.
- [18] Spicer W. E., Chye P. W., Skeath P. R., Su C. Y., Lindau I. — J. Vac. Sci. Techn., 1979, v. 16, N 5, p. 1422—1433.