

Реконструкция и электронные состояния гетерограницы Ga₂Se₃–GaAs

© Б.Л. Агапов, И.Н. Арсентьев*, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, М.П. Сумец

Воронежская государственная технологическая академия,
394000 Воронеж, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 сентября 1998 г. Принята к печати 1 октября 1998 г.)

Методами электронной микроскопии и электрографии установлено, что при образовании слоев Ga₂Se₃(110) на поверхностях GaAs(100) и (111) в процессе термической обработки их в парах селена формируется переходная область с кристаллографической ориентацией [310] и $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ соответственно. Из исследования спектра поверхностных электронных состояний в сформированных гетероструктурах следует, что снижение плотности поверхностных электронных состояний достигается только после обработки в парах селена в узком временном интервале (от 5 до 30 мин в условиях, используемых в данной работе). В совокупности полученные результаты объясняются в рамках представлений о реконструировании поверхности арсенида галлия в процессе обработки ее в халькогене.

Введение

Высокая плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) на GaAs налагает ряд ограничений на возможность реализации целого ряда приборов на основе арсенида галлия, в частности со структурой металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) и диодов Шоттки [1,2]. В настоящее время для снижения плотности ПЭС применяют различные способы обработки поверхности GaAs, в том числе с использованием паров селена [3,4]. Остается невыясненным механизм снижения плотности ПЭС в результате взаимодействия селена с поверхностью GaAs. В данной работе впервые проведены исследования в просвечивающем электронном микроскопе Н-200 (микродифракция и микроизображение) приповерхностной области GaAs(111) до и после кратковременной обработки ее в парах селена и гетерограницы GaAs–Ga₂Se₃, сформированной замещением мышьяка в решетке GaAs на селен, в процессе длительной (~ 30 мин) обработки подложек GaAs(100) и GaAs(111) в парах селена. Плотность ПЭС контролировалась методом изотермической сканирующей спектроскопии глубоких уровней (ИССГУ) [4].

Эксперимент

1. Электронно-микроскопические исследования границы раздела Ga₂Se₃–GaAs

Подложки GaAs(100) и GaAs(111) *n*-типа проводимости с уровнем легирования $\sim 2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ полировались химико-динамическим способом в растворе H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 5:1:1, затем в растворе HCl:H₂O = 1:10 удалялся остаточный окисел. После промывки в деионизованной воде и сушки осуществляли обработку подложек в парах селена в квазизамкнутом объеме с "горячими стенками". Температуру подложек выбирали в интервале 410–720 К, парциальное давление паров селена в интервале 0.133–1.33 Па. Наряду с кратко-

временными обработками в парах селена, подобными используемыми в [3,4] и приводящими к откреплению уровня Ферми, в данной работе использовались длительные обработки при повышенных температурах подложки, когда на поверхности, основываясь на результатах работы [5], должны образовываться слои халькогенида Ga₂Se₃ толщиной $\sim (20 \div 100)$ нм. Отметим, что в условиях проведения процессов, подобных используемым в [3,4], образующиеся на поверхности слои туннельно прозрачны. Контроль толщины осуществлялся с помощью эллипсометра ЛЭФ-3 и по измерениям высокочастотной емкости. Утончение образцов для дифракционных исследований в просвечивающем электронном микроскопе проводилось с обратной стороны образца в два этапа. Сначала методом абразивной шлифовки делалось углубление сферической формы с радиусом кривизны 7.5 мм, затем использовался метод распыления ионами аргона с энергией 5 кэВ до образования сквозного отверстия контролируемого размера в центре углубления.

Как и в работе [4], в случае кратковременной обработки подложки GaAs(100) на электронограммах приповерхностной области присутствовали три системы рефлексов, принадлежащих различным плоскостям обратной кубической гранецентрированной решетки. Одна принадлежала плоскости (100), что соответствует кристаллографической ориентации подложки GaAs, вторая — плоскости (110) и третья — плоскости (310) (рис. 1, *a*). Подобная ситуация наблюдается и для подложек GaAs(111): на микродифракционных изображениях присутствуют системы рефлексов, отвечающие плоскостям (111) (подложка), $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$ и (110) (рис. 1, *b*). Постоянная прибора при регистрации электронограмм корректировалась таким образом, чтобы рассчитанные по электронограмме значения межплоскостных расстояний по рефлексам, отвечающим арсениду галлия (100) или (111), наиболее полно соответствовали табличным значениям [6]. Принадлежность систем из рефлексов, отвечающих плоскостям (310) и (110) на подложках GaAs(100) или (211) и (110) на GaAs(111), другой фазе

(Ga₂Se₃ или твердому раствору в системе Ga₂Se₃-GaAs) устанавливалась, как и в работе [4], по последовательности интенсивностей рефлексов (сравнивались с известными из [6] последовательностями для Ga₂Se₃ и GaAs) и по темнопольному изображению приповерхностной области образца.

На электронограммах приповерхностной области GaAs(100), полученных после кратковременной обработки арсенида галлия в парах селена, направление [001] является общим для систем рефлексов, отвечающих плоскостям (100) GaAs, (310) и (110) фазы с Ga₂Se₃. Более сложная ситуация наблюдается в случае GaAs(111): у плоскостей типа (111) GaAs и (110) Ga₂Se₃ совпадают направления [110]. У плоскостей (111) GaAs и (211)Ga₂Se₃ совпадают направления [011], а у плоскостей (211)Ga₂Se₃ и (110)Ga₂Se₃ — направления [111].

В гетероструктурах с толстыми слоями Ga₂Se₃ ($d > 100$ нм) проявляются те же системы рефлексов, принадлежащие трем кристаллографическим ориентациям, что и для структур, полученных в условиях кратковременной обработки (рис. 2). В отличие от структур с тонкими слоями на подложках GaAs(100), где все три плоскости жестко связаны по направлению [001], в структурах с толстыми слоями Ga₂Se₃ появляется

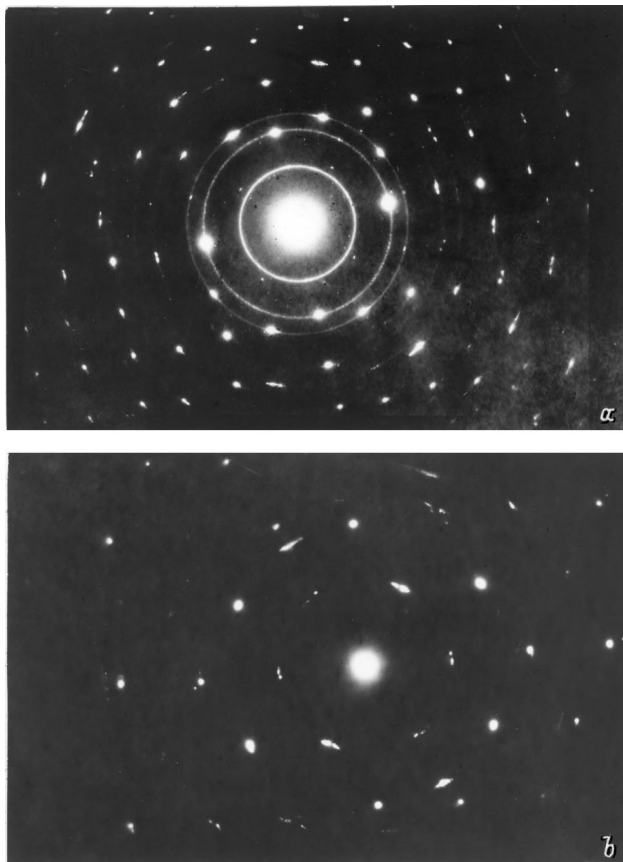


Рис. 1. Типичные электронограммы приповерхностной области GaAs(100) (a) и GaAs(111) (b) после кратковременной (5 мин) обработки в парах селена.

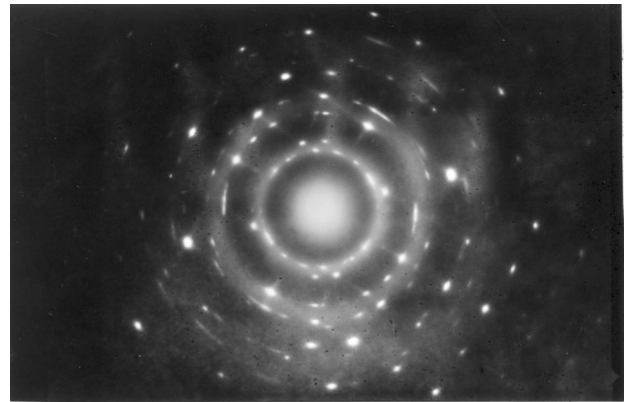


Рис. 2. Типичная электронограмма гетерограницы Ga₂Se₃-GaAs(100), сформированной в процессе длительной (30 мин) обработки подложки GaAs(100) в парах селена.

разупорядочение. Направления [001] плоскостей (110) Ga₂Se₃ и (100) GaAs разориентированы на угол $\sim 8-20^\circ$ в зависимости от места наблюдения микродифракции. Появляется дополнительная система рефлексов, отвечающая плоскости (111) и имеющая с плоскостью Ga₂Se₃(110) общее кристаллографическое направление [110]. При этом плоскости (100) GaAs и (310) Ga₂Se₃ по-прежнему имеют общее направление [001].

2. Параметры ПЭС границы раздела Ga₂Se₃-GaAs

В работах [3,4] методами вольт-амперных характеристик (ВАХ) и ИССГУ показано, что кратковременная обработка поверхности GaAs(100) в парах различных халькогенов (селен, сера, теллур) снижает плотность ПЭС. При этом энергетическое положение ПЭС с увеличением длительности обработки приближается к дну зоны проводимости [4]. Это позволило авторам [4] связать уменьшение плотности ПЭС с постепенным переходом их в зону проводимости по мере завершения реконструкции поверхности GaAs(100).

В данной работе параметры ПЭС исследовались методами ВАХ и ИССГУ для подложек GaAs(111) после кратковременных обработок и для подложек GaAs(100) с толстыми слоями Ga₂Se₃ (более 5 нм, длительная обработка в парах селена без повышения температуры подложки). Образцы типа диодов Шоттки для измерения ВАХ и спектров ИССГУ изготавливались термическим напылением алюминия через маску. Высота барьера Шоттки (φ_b) в структурах Al-GaAs(111), сформированных без предварительной обработки подложек в парах селена, определялась из ВАХ и составила в первом случае ~ 0.75 эВ, а во втором ~ 0.5 эВ. Таким образом, как и в случае подложек из GaAs(100) [3,4], кратковременные обработки (~ 5 мин) подложек из GaAs(111) в парах селена также приводят к откреплению уровня Ферми на поверхности, которое соответствует изменению его

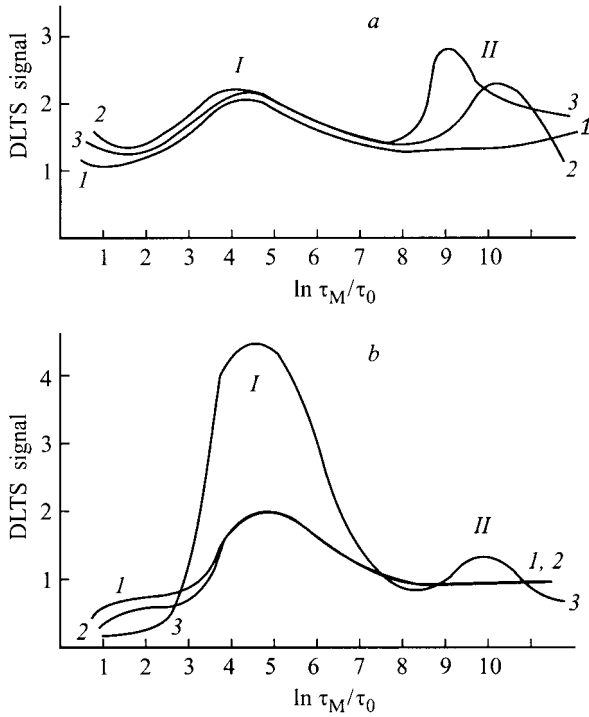


Рис. 3. Типичные спектры ИССГУ гетероструктур с барьером Шоттки Al-GaAs: *a* — без предварительной обработки в парах селена: $U_i = 0B, +1B, +2B$ для кривых 1, 2, 3 соответственно; *b* — после обработки GaAs(100) в парах селена в течение 5 мин (кривые 1, 2 при $U_i = +1B$ и $0B$ соответственно) и 30 мин (кривая 3 при $U_i = +1B$).

положения в процессе обработки на величину ~ 0.25 эВ. Отметим, что теоретическое значение φ_b , рассчитанное для контакта Al-GaAs ($n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) по закону Шоттки-Мотта, составило ~ 0.52 эВ.

Поведение ПЭС в структурах, полученных кратковременной обработкой GaAs(111), подобно наблюдаемому в структурах на основе GaAs(100) (рис. 3). Зависимость амплитуды пика II (рис. 3, *a*) от величины инжектирующего импульса указывает на принадлежность его к ПЭС [4]. Первый максимум отвечает глубокому уровню в GaAs с энергией ~ 0.6 эВ и чаще всего связывается с комплексом, включающим галлий на месте мышьяка [7]. На рис. 3 представлен спектр ИССГУ при комнатной температуре. Энергетическое положение центров оценивалось из измерений спектров в интервале температур $90 \div 350$ К [4].

С увеличением времени обработки, начиная со значений ~ 30 мин, соответствующих толщинам формируемых слоев более 5 нм, в спектрах ИССГУ вновь появляется максимум, отвечающий ПЭС (рис. 3, *b*, кривая 3). Энергетическое положение этих ПЭС полностью соответствует определенному в [4] для исходной (без кратковременной обработки в халькогене) поверхности арсенида галлия (рис. 3, *a*). Возрастает при этом и концентрация глубокого уровня в арсениде галлия (рис. 3, *b*, кривые 1 и 3). Последующее увеличение времени обра-

ботки или температуры подложки, приводящее к росту толщины пленки Ga₂Se₃, сопровождается увеличением максимумов, отвечающих как ПЭС, так и глубокому уровню.

Обсуждение результатов

Обработка поверхности арсенида галлия в парах селена обеспечивает снижение плотности ПЭС по сравнению с поверхностью, покрытой естественным окислом, только в узком диапазоне длительностей процесса обработки (от 5 до 30 мин в условиях, используемых в [3,4]). Электрограммы поверхности арсенида галлия после таких обработок свидетельствуют о взаимном упорядочении плоскостей (100) GaAs, (310) и (110) Ga₂Se₃ по кристаллографическому направлению [001]. Подобное упорядочение существует и после кратковременных обработок поверхности GaAs(111). Предложенное в [4] объяснение снижения плотности ПЭС после таких обработок основывалось на геометрическом согласовании плоскостей (110) Ga₂Se₃ и (100) GaAs: только после реконструирования поверхности GaAs(100) по типу $C(4 \times 4)$ возможно полное замыкание оборванных связей контактирующих поверхностей (рис. 4). Результирующая поверхность Ga₂Se₃(110) имеет в результате элементарную ячейку (3×2) (отмечена пунктиром). Характерно, что димерные цепочки, состоящие из димеров Se-Se, простираются в направлении [011]. Это согласуется с результатами проведенных в [8] исследований в сканирующем туннельном микроскопе поверхности GaAs(100) после обработки ее в селене. На изображениях видны димерные цепочки вдоль направления [011]. В этой же работе авторы наблюдали структуру GaAs(100)- 2×3 после обработки поверхности GaAs(100) в селене. Присутствующие на электрограммах рефлексы от плоскостей (310) на GaAs(100) и $(2\bar{1}\bar{1})$ на GaAs(111), вероятно, относятся к переходным областям, образующимся в процессе реконструкции исходной поверхности GaAs на начальных стадиях обработки ее в парах селена. В пользу этого

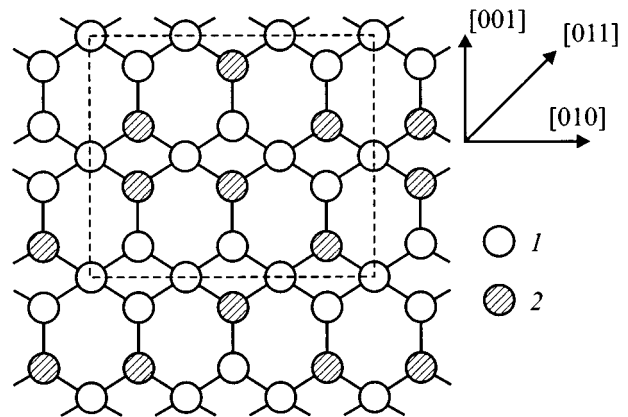


Рис. 4. Реконструированная по типу (3×2) поверхность Ga₂Se₃(110). 1 — атомы селена, 2 — атомы галлия.

предположения, в частности, свидетельствует тот факт, что плоскость (310) всегда жестко связана с подложкой по направлению [001] независимо от времени обработки. На начальных этапах обработки и происходит уменьшение энергии активации ПЭС без изменения величины плотности этих состояний, обнаруженное в [4]. На наш взгляд, недостаточная по времени (менее 5 мин) обработка приводит к тому, что поверхностная реконструкция происходит не до конца и сопутствующего пассивирующего эффекта не наблюдается. В рамках этих представлений объясняется и факт восстановления спектра ПЭС после длительных обработок (более 30 мин): появляющаяся разориентация пленки Ga₂Se₃(110) относительно подложки GaAs(100) разрушает реконструкцию поверхности арсенида галлия, существование которой обеспечивало пассивирующий эффект.

Заключение

Таким образом, методами электронной микроскопии и электронографии установлено, что в процессе термической обработки поверхностей GaAs(100) и (111) в парах селена на них формируется слой Ga₂Se₃ с ориентацией (110). Переходная область между GaAs(100) и Ga₂Se₃(110) имеет кристаллографическую ориентацию (310), а между GaAs(111) и Ga₂Se₃(110) — ориентацию ($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$). Возникающая при этом реконструкция поверхности обеспечивает пассивирующий эффект только в узком интервале времен обработки. Именно в этом интервале времен образуется псевдоморфный слой Ga₂Se₃(110), стабилизирующий реконструированное состояние поверхности арсенида галлия [4]. При больших временах (> 30 мин) возникающая разориентация, связанная, вероятно, с несоответствием параметров решеток GaAs и Ga₂Se₃, разрушает эту реконструкцию и спектр ПЭС восстанавливается.

Список литературы

- [1] W.E. Spicer, I. Lindau, P.E. Gregory, C.M. Garner, P. Pianetta. *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 780 (1976).
- [2] P. Victorovitch. *Rev. Phys. Appl.*, **25**, 895 (1990).
- [3] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, В.Д. Стрыгин. *ФТП*, **27**, 131 (1993).
- [4] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, Б.Л. Агапов, В.Д. Стрыгин. *ФТП*, **29**, 24 (1995).
- [5] Б.И. Сысоев, В.Д. Стрыгин, Е.И. Чурсина, Г.И. Котов. *Неорг. матер.*, **27**, 1583 (1991).
- [6] ASTM Diffraction Date Card File 1957. Card N 14–450, 20–437.
- [7] W.E. Spicer, I. Lindau, P.R. Sheath, C.Y. Su. *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1019 (1980).
- [8] H. Shigeoka, H. Oigawa, K. Miyake. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 607 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

Reconstruction and electron states of Ga₂Se₃–GaAs interface

B.L. Agapov, I.N. Arsentiev*, N.N. Bezryadin, G.I. Kotov, M.P. Sumets

Voronezh State Technological Academy,
394000 Voronezh, Russia

* A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract There have been established by the methods of microscopy and electronography that under formation of Ga₂Se₃(110) layers on GaAs(100) surfaces and (111) planes transitional region with crystallographic orientation [310] and [$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$], respectively, is being formed in the process of their thermal treatment in selenium vapours. From the study of the spectrum of the surface electron states (SES) in the heterostructures formed it follows that the decrease of density in SES is achieved only after a treatment in selenium vapours during a short period of time (from 5 to 30 minutes for conditions used in this work). Taken as a whole, the results obtained are explained in the frames of a conception of surface reconstruction of gallium arsenide in the process of its treatment in chalcogenide.