

О трансформации потенциального барьера на границе GaAs / Au при термообработке

© Б.И. Бедный[†]

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

(Получена 20 апреля 1999 г. Принята к печати 19 мая 1999 г.)

Исследовано влияние термической обработки в вакууме на электронное состояние поверхности GaAs(100), покрытой островковым слоем золота. Обнаружено, что с ростом температуры отжига в интервале $100 \div 500^\circ\text{C}$ происходит монотонное уменьшение эффективного изгиба зон в слое обеднения. При этом уровень Ферми на поверхности остается приблизительно на 0.8 эВ ниже дна зоны проводимости. Причиной трансформации потенциального барьера является формирование сильно легированной приповерхностной области с высокой прозрачностью для туннелирования. Показана возможность управления фотоэлектрическими свойствами тонких пленок GaAs с помощью адсорбции золота и термической обработки.

Введение

Высокая плотность электронных состояний, локализованных на свободной поверхности и границах GaAs с металлами и диэлектриками, является одной из важнейших физико-технологических проблем, препятствующих практической реализации в полном объеме известных преимуществ арсенида галлия по сравнению с кремнием. В диодах Шоттки поверхностные состояния приводят к закреплению (пиннингу) уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны GaAs, что резко снижает "чувствительность" потенциального барьера к работе выхода металла [1]. Вследствие пиннинга значительно усложняется технология изготовления диодов с малой высотой барьера [2–4], которые необходимы для ряда технических применений (например, при создании детекторов и смесителей для миллиметрового диапазона волн [4]). Определенные затруднения возникают также при разработке тонкопленочных фоточувствительных элементов на основе GaAs [5].

В работах [6–8] сообщалось о возможности управления электрическими характеристиками ряда контактных систем $A^{III}B^V$ -металл с помощью термической обработки (вплоть до перехода вентильных контактов в омические). Изменения электрических свойств диодов Шоттки объяснены "перезакреплением" уровня Ферми вблизи дна зоны проводимости вследствие перестройки энергетического спектра поверхностных состояний [8]. В настоящей работе приведены первые результаты экспериментального исследования влияния термообработки на электрофизические и фотоэлектрические свойства поверхности GaAs, покрытой островковым слоем золота. Они свидетельствуют об изменении формы и эффективной высоты приповерхностного барьера при сохранении пиннинга уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

Экспериментальные методы

Поверхность GaAs, покрытая островковым слоем золота, является удобной в методическом отношении модельной системой, электронные свойства которой подобны свойствам полностью металлизированной поверхности GaAs [9]. Методические преимущества обусловлены отсутствием поверхностной проводящей фазы при относительно малых заполнениях поверхности адсорбатом. Это позволяет использовать для диагностики границы металл-полупроводник поверхностно-чувствительные методы, основанные на изучении продольного переноса носителей вблизи поверхности полупроводника (планарная проводимость, фотопроводимость, эффект поля и др.). Значительный интерес представляет возможность контроля приповерхностного потенциального барьера в GaAs фотоэлектрическими методами, поскольку в этом материале, в силу локализации фотоносителей в основном в пределах приповерхностного слоя обеднения, фотоэлектронные процессы оказываются особенно чувствительными к состоянию поверхности [10].

Объектом исследования в данной работе являлись субмикронные пленки n -GaAs (толщиной порядка 0.5 мкм) с объемной концентрацией легирующей примеси (Ge) $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, выращенные методом газофазной эпитаксии (MOCVD) на поверхности с ориентацией (100) полупроводящего GaAs. Для формирования островковой поверхностной структуры проводилась адсорбция золота из водного раствора HAuCl_4 по методике, описанной в работе [9]. Концентрация Au в растворе составляла $\sim 1.6 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, длительность адсорбции ~ 2 мин. Электронно-микроскопические исследования подтвердили установленный в работе [9] островковый характер адсорбированного слоя золота. Типичные значения концентрации островков $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, их характерный размер ~ 10 нм, степень заполнения поверхности металлом $\sim 0.4 \div 0.5$.

Термообработку проводили в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па в течение 1 ч. Температуру прогрева (T_{ann}) варьировали в интервале $100 \div 500^\circ\text{C}$. Для идентификации эффектов,

[†] Факс: (8312) 657523
E-mail: Bednyi@sandy.ru

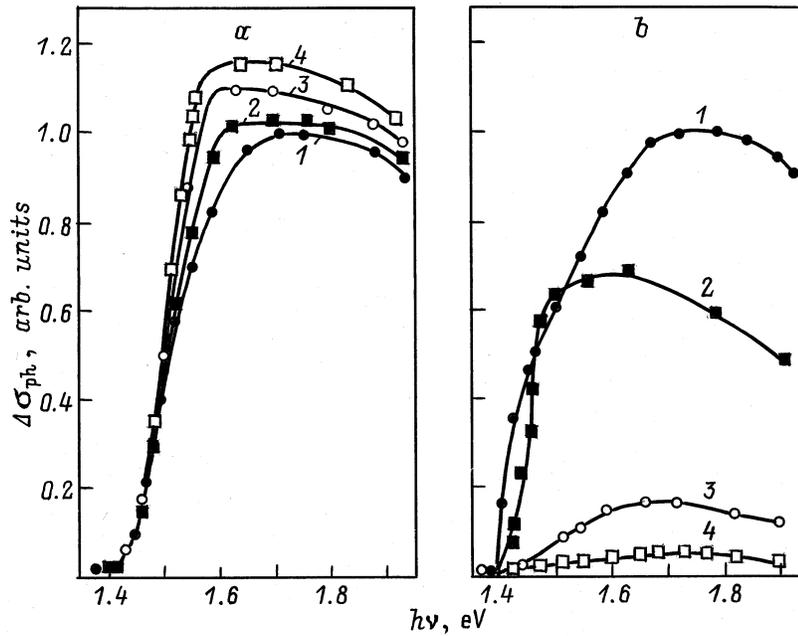


Рис. 1. Спектры фотопроводимости для образцов со свободной поверхностью (а) и покрытой слоем золота (б) при температуре отжига T_{ann} , °C: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 400, 4 — 480.

обусловленных присутствием на поверхности полупроводника атомов золота, изготавливались контрольные образцы-спутники, проходившие все стадии предварительной обработки, за исключением обработки в растворе HAuCl_4 .

Приповерхностный изгиб зон (U_s), положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости на поверхности (U_{FS}) и плотность поверхностных состояний вблизи уровня Ферми (g_{SS}) определялись из совместных измерений планарной (поверхностно-барьерной) фотопроводимости, поверхностной фотоэдс и дифференциального эффекта поля. Алгоритм обработки результатов фотоэлектрических измерений описан ранее [10–12]. Электростатический потенциал поверхности (работу выхода χ) и фотоэдс на поверхностном барьере (V_{ph}) измеряли методом динамического конденсатора (зонд Кельвина).

Результаты исследований и их обсуждение

Сравнение свойств поверхности, покрытой островковым слоем золота, со свойствами исходной поверхности показало, что изгиб зон на первой из них ($\sim 0.75 \div 0.8$ эВ) существенно больше, чем на второй ($\sim 0.55 \div 0.6$ эВ). По данным эффекта поля, увеличение изгиба зон и соответствующий сдвиг уровня Ферми к валентной зоне ($\Delta U_{\text{FS}} \approx 0.2$ эВ) связаны с ростом плотности поверхностных состояний. Величина g_{SS} в результате адсорбции Au возрастала от $(1-2) \cdot 10^{12}$ до $(4-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Таким образом, положение уровня Ферми на поверхности GaAs, покрытой

островками золота, $U_{\text{FS}} \approx 0.8$ эВ близко к обычному значению высоты барьера в диодах Шоттки Au–GaAs (~ 0.9 эВ [13–15]).

На рис. 1 приведены типичные спектры фотопроводимости (ФП), полученные при различных температурах прогрева на контрольных образцах и образцах, покрытых золотом. ФП измеряли при модулированном освещении в малосигнальном (линейном по интенсивности освещения) режиме и приводили к одинаковому числу падающих на образец фотонов. Видно, что адсорбция Au приводит к изменению характера влияния термообработки на величину сигнала ФП ($\Delta\sigma_{\text{ph}}$). На образцах со свободной поверхностью с ростом T_{ann} наблюдается некоторое увеличение $\Delta\sigma_{\text{ph}}$, достигающее $\approx 20\%$ при $T_{\text{ann}} \gtrsim 400^\circ\text{C}$ (рис. 1, а). При наличии островковой структуры золота во всем спектральном диапазоне проявляется спад fotocувствительности. При этом, начиная с $T_{\text{ann}} \approx 400^\circ\text{C}$, величина $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ уменьшается более чем на порядок (рис. 1, б).

На рис. 2 показаны зависимости поверхностной фотоэдс V_{ph} от температуры отжига и соответствующие изменения работы выхода χ . При отжиге контрольных образцов наблюдалось увеличение V_{ph} и χ . С учетом полученных ранее результатов [16,17] можно заключить, что влияние термовакuumной обработки на электронное состояние поверхности GaAs обусловлено реконструкцией приповерхностного слоя из-за десорбции мышьяка и образования поликристаллической фазы Ga_2O_3 . Возникающее при этом дополнительное структурное разупорядочение поверхности приводит к росту плотности поверхностных состояний и приповерхностного изгиба зон (по нашим данным, при $T_{\text{ann}} \approx 450 \div 500^\circ\text{C}$ изгиб

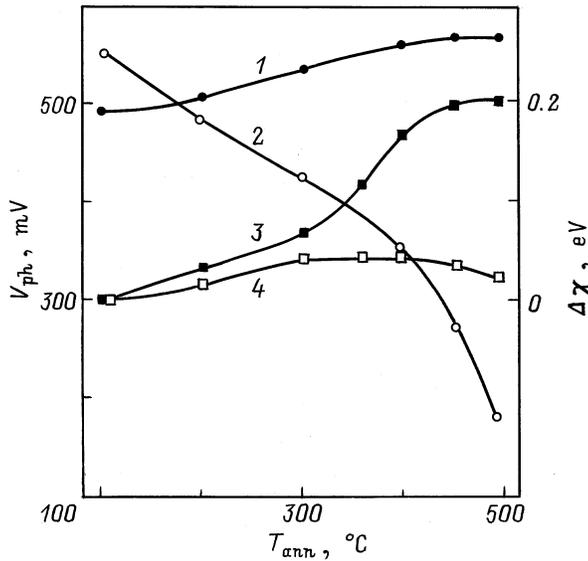


Рис. 2. Зависимости поверхностной фотоэдс V_{ph} (левая шкала, кривые 1, 2) и изменения работы выхода $\Delta\chi$ (правая шкала, кривые 3, 4) от температуры отжига для контрольного образца (1, 3) и образца со слоем золота на поверхности (2, 4).

зон возрастает на величину порядка 0.2 эВ). Следствием этих процессов является наблюдаемое в эксперименте увеличение работы выхода и поверхностной фотоэдс.

На образцах со слоем золота влияние термообработки на фотоэдс было противоположным по знаку и более ярко выраженным. Так, при $T_{ann} \approx 500^\circ\text{C}$ величина фотоэдс уменьшалась более чем на 0.4 эВ. Интересно, что существенных изменений работы выхода при этом выявить не удалось. Как видно из рис. 2, $\Delta\chi \leq 0.05$ эВ независимо от температуры отжига. Это указывает на незначительное изменение при термообработке положе-

ния уровня Ферми на поверхности, модифицированной атомами Au. Оценки показывают, что после отжига при $T_{ann} > 350^\circ\text{C}$ плотность состояний на такой поверхности превышает $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ (более точно определить величину g_{SS} не удалось в связи с крайне низкими значениями подвижности при эффекте поля).

Таким образом, при интерпретации экспериментальных данных следует принимать во внимание, что на поверхности GaAs, покрытой островковым слоем золота, при термовакуумной обработке положение закрепленного уровня Ферми $U_{FS} \approx 0.8$ эВ практически не изменяется. Отметим, что этот результат согласуется с данными, полученными при изучении внутренней фотоэмиссии в диодах Шоттки Au–GaAs [18], и легко интерпретируется с позиции теории поверхностных состояний, обусловленных разупорядочением (DIGS-модель [19]). Действительно, термоактивация межфазных взаимодействий и реакций на границе металл–полупроводник сопровождается увеличением структурно-химического разупорядочения приграничного слоя [14,15]. Согласно теории [19], такого рода разупорядочение должно приводить к увеличению g_{SS} и к закреплению уровня Ферми вблизи уровня электронейтральности системы поверхностных состояний. Как показывает расчет, выполненный в рамках DIGS-модели (см., например, [14]), в GaAs уровень электронейтральности расположен приблизительно на 0.9 эВ ниже дна зоны проводимости, что близко к экспериментальному значению U_{FS} .

Феноменологический анализ данных о влиянии термообработки на фотоэлектрические свойства модифицированной золотом поверхности GaAs, как и анализ вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик диодов Шоттки [6–8], приводит к выводу об уменьшении приповерхностного изгиба зон с ростом T_{ann} . Расчет U_S по зависимости стационарной фотопроводимости от фотоэдс на поверхностном барьере показывает, что при

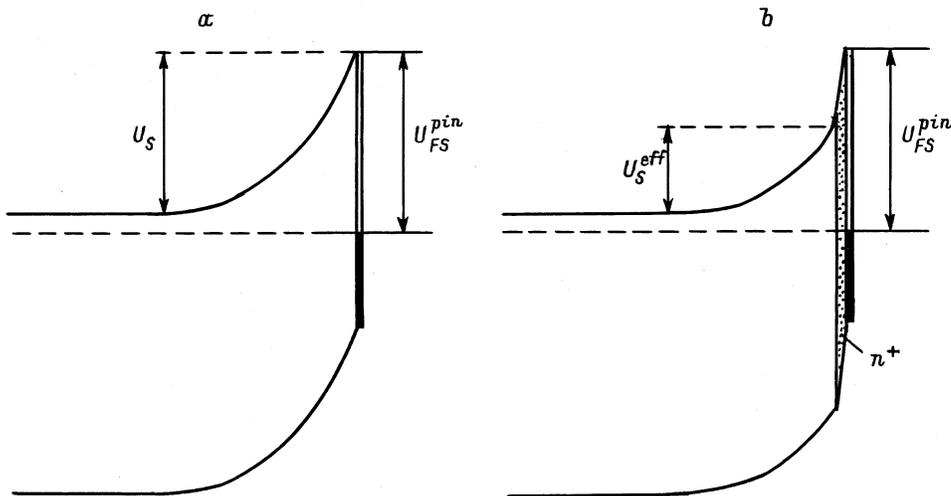


Рис. 3. Модель энергетической зонной диаграммы границы раздела GaAs/Au до термообработки (a) и после (b).

$T_{\text{ann}} \approx 450\text{--}500^\circ\text{C}$ изгиб зон не превышает 0.3 эВ. Вывод об уменьшении изгиба зон формально противоречит данным о закреплении уровня Ферми на поверхности. Это противоречие, однако, легко устраняется, если предположить, что при термообработке вблизи границы с металлом возникает тонкая сильно легированная n^+ -область, обладающая высокой прозрачностью для туннелирования электронов. В этом случае часть контактного потенциала, падающая на n^+ области, в силу туннельного прохождения носителями верхушки барьера, практически не будет проявляться в барьерных фотоэффектах. Поэтому фотопроводимость и фотоэдс в этих условиях должны определяться не истинной, а эффективной высотой приповерхностного барьера U_S^{eff} , равной изгибу зон в слое обеднения за пределами n^+ -области (рис. 3).

С ростом T_{ann} трансформация барьера увеличивается: падение потенциала в n^+ -области возрастает, а величина U_S^{eff} уменьшается. Таким образом, изменяя температуру отжига, можно управлять эффективной высотой барьера аналогично тому, как это делается в диодах Шоттки с помощью специального подповерхностного δ -легирования полупроводника перед нанесением металлизации [20].

Гипотеза о возникновении приповерхностного сильно легированного слоя согласуется с существующими общими представлениями о межфазных взаимодействиях в системе Au–GaAs [6,14,15]. Согласно этим представлениям, перестройка границы раздела GaAs/Au при термообработке сопровождается нарушением стехиометрии в приповерхностном слое за счет выхода атомов галлия из полупроводника в металл (аутдиффузия) и образования твердого раствора Au–Ga и интерметаллической фазы Au_3Ga (при $T_{\text{ann}} > 350^\circ\text{C}$). Естественно предположить, что вследствие аутдиффузии галлия и генерации точечных дефектов типа V_{Ga} возникают благоприятные условия для локализации германия (легирующая примесь) в подрешетке Ga и проявления его донорных свойств. Таким образом, в результате накопления германия вблизи поверхности происходит частичная компенсация исходного отрицательного заряда поверхности положительным зарядом донорных центров типа Ge_{Ga} и, как следствие этого, уменьшение эффективной высоты приповерхностного барьера.

Рассмотренный механизм трансформации барьера на поверхности GaAs, покрытой островковым слоем золота, согласуется также и с результатами экспериментального исследования морфологии и химического состава границы раздела в системе GaAs–Au со сплошной металлической пленкой [7]. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии авторами [7] выявлена приповерхностная сегрегация объемной легирующей примеси при $T_{\text{ann}} \geq 400^\circ\text{C}$. Толщина деструктурированной приповерхностной области с повышенной концентрацией примеси ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$) достигала сотен Å. В этих условиях потенциальный барьер должен полностью размещаться в пределах n^+ -области и обеспечивать туннельный механизм транспорта носителей через границу раздела.

По-видимому, это и является основной причиной обнаруженного в работах [6,8] превращения выпрямляющих контактов в омические при термообработке.

Заключение

Термоактивация межфазного взаимодействия на границе GaAs/Au приводит к трансформации приповерхностного потенциального барьера — уменьшению эффективного изгиба зон при жестком закреплении уровня Ферми на поверхности приблизительно на 0.8 эВ ниже дна зоны проводимости. Эффект обусловлен формированием вблизи поверхности полупроводника сильно легированной n^+ -области с высокой прозрачностью для туннелирования электронов. Результаты работы свидетельствуют о возможности управления эффективной высотой барьера и характеристиками приповерхностных фотоэффектов в GaAs с помощью адсорбции золота и надлежащего выбора режима термообработки.

Автор выражает благодарность Р.В. Кудрявцевой и А.Б. Озерову за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] J.M. Woodall, P.D. Kirchner, J.L. Freeouf, D.T. McInturff, M.R. Melloch, F.H. Pollak. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **344**, 521 (1993).
- [2] M.P. Patkar, T.P. Chin, J.M. Woodall, M.S. Lundstrom, M.R. Melloch. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1412 (1995).
- [3] Т.А. Брянцева, В.Е. Любченко, Е.О. Юневич. *Радиотехника и электроника*, № 8, 1306 (1995).
- [4] Н.А. Малеев, В.В. Волков, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, А.Р. Ковш, М.Ф. Кокорев, В.М. Устинов. *ФТП*, **33**, 346 (1999).
- [5] С.А. Костылев, Е.Ф. Прохоров, А.Т. Уколов. *Явления переноса в тонкопленочных арсенидгаллиевых структурах* (Киев, Наук. думка, 1990) гл. 2, с. 34.
- [6] Z. Liliental-Weber, R. Gronsky, J. Washburn, N. Newman, W.E. Spicer, E.R. Weber. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 966 (1986).
- [7] P.H. Holloway, C.H. Mueller. *Thin Sol. Films*, **221**, 254 (1992).
- [8] Ю.А. Гольдберг, Е.А. Поссэ. *ФТП*, **32**, 200 (1998).
- [9] N.L. Dmitruk, G.Y. Kolbasov, O.I. Maeva, V.I. Poludin. *Thin Sol. Films*, **65**, 341 (1981).
- [10] И.А. Карпович, Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, С.М. Планкина, М.В. Степихова, М.В. Шилова. *ФТП*, **23**, 2164 (1989).
- [11] Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, Ю.А. Данилов. В сб.: *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика твердого тела* (Н. Новгород, Изд-во ННГУ, 1998) вып. 2, с. 40.
- [12] Б.И. Бедный, И.А. Карпович, Н.В. Байдусь. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 1, 94 (1991).
- [13] D.P. Wang, T.L. Shen. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, part 1, 1253 (1994).
- [14] Ф. Бехштейн, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела* (М., Мир, 1990) гл. 4, с. 356. [Пер. с англ.: F. Bechstedt, R. Enderlein. *Semiconductor surfaces and interfaces* (Berlin, Akademie-Verlag, 1988)].

- [15] В.И. Белый, В.Р. Белослудов. В сб.: *Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1988) с. 43.
- [16] Б.И. Бедный, Ю.А. Бенедиктов, А.Н. Калинин, И.А. Карпович. Изв. вузов. Физика, № 3, 30 (1980).
- [17] Т.А. Брянцева, Г.Г. Дворянкина, З.М. Лебедева, А.Б. Ормонт, А.Г. Петров, Е.О. Юневич. Неорг. матер., **22**, 889 (1986).
- [18] T.P. Chen, Y.C. Liu, S. Fung, C.D. Beling. J. Appl. Phys., **77**, 6724 (1995).
- [19] H. Hasegawa, H. Ohno. J. Vac. Sci. Technol. B, **4**, 1130 (1986).
- [20] В.И. Шашкин, А.В. Мурель, Ю.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин. Микроэлектроника, **26**, 57 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

On transformation of the potential barrier at GaAs / Au interface during thermal treatment

B.I. Bednyi

N.I. Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
603600 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract The effect of thermal treatment in vacuum on the electron state of the GaAs(100) surface, coated by a discontinuous layer of gold, is investigated. A monotonous decrease of the effective band bending in the depletion layer with the increase of annealing temperature in the interval of 100–500°C is observed. In this case the Fermi level of the surface remains pinned approximately 0.8 eV lower than the conduction band edge. Transformation of the potential barrier is caused by the formation of a high-doped sub-surface layer, characterized by a high transparency for tunneling. A possibility to control photoelectrical properties of GaAs thin films with the help of gold absorption and thermal treatment is demonstrated.