

Электронная оже-спектроскопия и спектроскопия анизотропного отражения монослойных нитридных пленок на поверхностях (001) кристаллов GaAs и GaSb

© В.Л. Берковиц[¶], А.Б. Гордеева, Т.В. Львова, В.П. Улин

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

(Получена 25 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии анизотропного отражения исследовались монослойные пленки нитрида галлия, сформированные на поверхности (001)GaAs путем химической нитридации в гидразин-сульфидных растворах. Обнаружено, что оже-сигнал азота N KLL в нитридной пленке сдвинут в сторону больших кинетических энергий на ~ 17.2 эВ по сравнению с аналогичным сигналом для объемного кристалла GaN. Наблюдаемый сдвиг обусловлен спецификой конфигурации валентных орбиталей атомов азота, терминирующих нитридованную поверхность (001)GaAs. У этих атомов одна из валентных орбиталей не образует химической связи и занята неподеленной парой электронов. Предложенная конфигурация подтверждается результатами анализа спектров анизотропного отражения нитридованной поверхности (001)GaAs. Впервые выполнены опыты по химической нитридации поверхности GaSb. Оже-спектры нитридованной поверхности (001)GaSb оказываются подобны спектрам нитридованной поверхности (001)GaAs. Это свидетельствует об аналогичном характере химических процессов на этих поверхностях и формировании монослойной нитридной пленки на поверхности GaSb.

1. Введение

Монослойные пленки нитрида GaN, сформированные на поверхности полупроводниковых соединений GaAs, GaSb, могут использоваться для эффективной химической и электронной пассивации поверхности этих кристаллов. Действительно, вследствие высокой устойчивости связи Ga–N такие пленки обладают достаточной химической стабильностью, чтобы защитить поверхности GaAs и GaSb от окисления на воздухе или химического взаимодействия с компонентами среды в ростовой камере. Можно ожидать также, что формирование монослоя нитрида галлия, когерентно связанного с атомами поверхности этих кристаллов, обеспечит кардинальное снижение плотности поверхностных состояний, лежащих по энергии в запрещенной зоне GaAs и GaSb. Это в свою очередь позволит существенно улучшить зависящие от поверхности электронные и оптические характеристики данных полупроводников [1]. Наконец, предельно малая толщина и туннельная прозрачность нитридных пленок обеспечивают их совместимость с технологиями создания структур металл–полупроводник и структур металл–диэлектрик–полупроводник. Важно отметить, однако, что из-за большого различия величин постоянных решеток нитрида галлия и GaAs, GaSb даже незначительное увеличение толщины пленки (до 2 монослоев) неизбежно приведет к появлению в ней множественных дефектов и утрате сплошности пленки. Именно по этой причине использование существующих плазмохимических и газофазных методик нитридации для пассивации поверхности полупроводников A^{III}B^V представляется весьма проблематичным,

поскольку такие методики обеспечивают формирование лишь более толстых, сильно дефектных нитридных пленок.

Ранее мы показали, что сплошной мономолекулярный слой GaN, когерентно связанный с невозмущенной поверхностью (001)GaAs, можно создать за счет диссоциативной хемосорбции молекул гидразина (N₂H₄) из раствора гидразин-гидрата, содержащего небольшие (~ 0.01 М) добавки сульфидов [2]. Взаимодействие с раствором приводит к удалению с поверхности GaAs слоя естественного окисла, а затем и атомов мышьяка за счет их реакции с анионами SH[–] и образования растворимых производных тиомышьяковистой кислоты. Первичное покрытие поверхностных атомов галлия формируется в результате хемосорбции на них анионов OH[–], присутствующих в сильнощелочных (pH \approx 13) сульфидных растворах. Формирование нитридной пленки происходит в результате необратимого замещения адсорбированных анионов OH[–] атомами азота молекул гидразина и образования на поверхности мостиковых связей Ga–N–Ga [2,3]. Подробно химические процессы, происходящие на поверхности GaAs в гидразин-сульфидных растворах, описаны в [3]. Монослой нитрида, сформированный на (001)GaAs, эффективно защищает эту поверхность от окисления [2], вызывает многократное увеличение интенсивности люминесценции слабо легированного GaAs [4], улучшает электрофизические характеристики структур Au/GaAs [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования нитридных пленок, сформированных на поверхностях (001) GaAs и GaSb в гидразин-сульфидных растворах, методом электронной оже-спектроскопии и оптическим методом спектроскопии анизотропного отражения.

[¶] E-mail: vladimir.berkovits@mail.ioffe.ru

2. Эксперимент

Исследуемые образцы *n*-типа GaAs и GaSb выкальвывались из монокристаллических пластин нелегированного материала, ориентированных в плоскости (001). Концентрация остаточной примеси для GaAs была на уровне 10^{15} см^{-3} , для GaSb — на уровне 10^{16} см^{-3} . Перед нитридизацией поверхность образцов обезжиривалась в органическом растворителе, а затем обрабатывалась последовательно в концентрированном растворе NH_4OH и в 30% растворе HF в течение соответственно 1 мин и 15 с с целью минимизации толщины оксидного слоя. Для нитридизации использовались растворы гидразин-гидрата ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), в которые добавлялось 0.01 М сульфида натрия (Na_2S). Мы использовали растворы со значениями pH = 13 и 8. В последнем случае в раствор вводился дигидрохлорид гидразина ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$). Использование слабощелочных гидразин-сульфидных растворов (pH = 8) позволяет свести к минимуму эффект микротравления кристалла [6] и существенно сокращает время формирования нитридной пленки. С другой стороны, снижение pH раствора приводит к некоторому увеличению содержания серы в физисорбированном покрытии, остающемся на поверхности после обработки в растворе [3]. Нитридизованные образцы промывались деионизованной водой и после высушивания в потоке азота помещались в сверхвысоковакуумную камеру УСУ-4 через шлюзовое устройство. Электронные оже-спектры регистрировались с помощью модифицированного промышленного спектрометра ОИИОС-3. Давление остаточных газов во время экспериментов оставалось на уровне $(3-6) \cdot 10^{-8}$ Па.

Для поверхности (001) кубических кристаллов методика спектроскопии анизотропного отражения (АО) в условиях нормального падения света регистрирует спектральную зависимость сигнала анизотропии:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_{[1\bar{1}0]} - R_{[110]}}{R_{[1\bar{1}0]} + R_{[110]}} \quad (1)$$

где $R_{[1\bar{1}0]}$ и $R_{[110]}$ — коэффициенты отражения для света, линейно поляризованного вдоль лежащих в плоскости (001) осей $[1\bar{1}0]$ и $[110]$. Спектроскопия АО широко применяется для исследования атомарно-чистых поверхностей (001) полупроводниковых кристаллов $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ [7]. В этом случае отличный от нуля сигнал анизотропии $\Delta R/R$ возникает из-за понижения симметрии в плоскости поверхности, вызываемого реконструкцией. В работе [8] показано, что ненулевой сигнал анизотропии появляется также вследствие анизотропной поляризуемости валентных связей атомов на поверхности (интерфейсе), даже если эти атомы образуют квадратную решетку. Экспериментальная установка для регистрации спектров АО, подробно описанная в [9], была состыкована с камерой УСУ-4. Спектры АО регистрировались через увиолевое окно, смонтированное на одном из фланцев

камеры. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа, что обеспечило регистрацию спектров в ультрафиолетовой области примерно до 5.7 эВ.

Ранее было установлено, что хемосорбционная нитридная пленка, сформированная на поверхности (001)GaAs в гидразин-сульфидных растворах, оказывается покрыта аморфным физисорбированным слоем, содержащим продукты реакции кристалла и активных компонент раствора, такие как гидроокись галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и тиомышьяковистая кислота $\text{As}(\text{SH}_3)$ [3]. Физисорбированный слой затрудняет получение интенсивных оже-сигналов азота и искажает оптические спектры АО, характерные для монослойной нитридной пленки. Поэтому во всех экспериментах перед регистрацией оптических и электронных спектров физисорбированный слой удалялся с поверхности путем прогрева в камере до 520°C [10].

3. Результаты эксперимента и обсуждение

3.1. Нитридизованная поверхность (001)GaAs

На рис. 1, *a* показан оже-сигнал азота N *KLL*, измеренный для поверхности (001)GaAs, после нитридизации в гидразин-сульфидном растворе и последующего отжига до 520°C . Для сравнения на рис. 1, *b* показан оже-сигнал азота, измеренный в тех же условиях для объемного кристалла нитрида галлия. Кроме очевидной разницы в интенсивности этих сигналов, обращает на себя внимание тот факт, что сигнал азота в нитридной пленке заметно (примерно на 17.2 эВ) сдвинут в сторону больших кинетических энергий. Мы считаем, что наблюдаемый сдвиг обусловлен разницей в распределении заряда на валентных орбиталях атомов азота в объеме GaN и в нитридной пленке, терминирующей поверхность кристалла (см. рис. 2). В объеме кристалла GaN атом азота

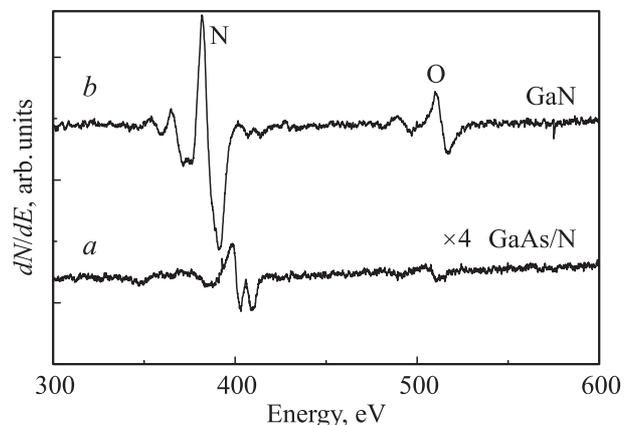


Рис. 1. Электронные оже-спектры в области сигналов N *KLL*: *a* — нитризованного образца GaAs и *b* — объемного нитрида галлия. Интенсивность оже-сигналов в спектре *a* увеличена в 4 раза.

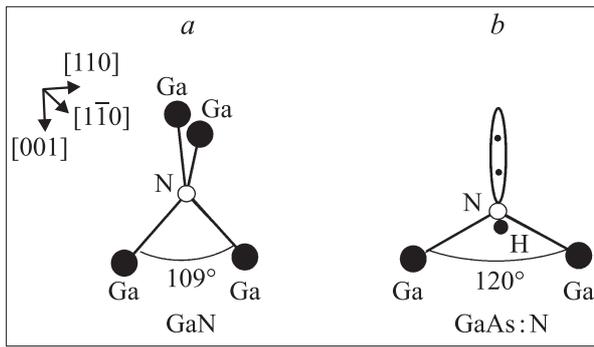


Рис. 2. Конфигурация валентных орбиталей: *a* — атома азота в объеме GaN и *b* — в монослойной нитридной пленке на поверхности (001)GaAs. Наличие неподеленной пары электронов на внешней орбитали азота обеспечивает электрическую нейтральность нитридизованной поверхности.

имеет в ближайшем окружении четыре атома галлия (рис. 2, *a*), причем электронная плотность на каждой из четырех связывающих sp^3 -орбиталей смещена в сторону атома азота. Это смещение создает отрицательный эффективный заряд на атоме азота, который и определяет характерное положение оже-сигнала N *KLL* в GaN. В нитридной пленке на поверхности (001)GaAs каждый из атомов азота, терминирующий поверхность, связан с двумя атомами галлия подлежащего слоя (рис. 2, *b*). Одна из внешних орбиталей атома азота образует связь с атомом водорода [3]. Заметим, что, поскольку электроотрицательности атомов галлия и водорода практически одинаковы, то вклады от поляризации связей Ga–N и H–N в величину эффективного заряда атома азота должны быть близки. Условие электронейтральности требует, чтобы оставшаяся несвязывающая орбиталь атома азота была занята неподеленной парой электронов. В результате электронная плотность вблизи атома азота и соответственно отрицательный эффективный заряд Δq оказываются выше, чем в случае кристалла GaN. Именно это и является основной причиной сдвига оже-сигнала азота в сторону больших кинетических энергий. В ту же сторону изменяет величину кинетической энергии и разница в факторах внешнего экранирования [11]. Исходя из найденной величины химического сдвига оже-сигнала (17.2 эВ) можно оценить величину дополнительного отрицательного заряда Δq на атоме азота в нитридной пленке. В системе СИ величина химического сдвига ΔE (эВ) определяется выражением

$$\Delta E = k \frac{\Delta q}{r}. \quad (2)$$

Принимая за r величину ковалентного радиуса атома азота в sp^2 -гибридизации ($\sim 0.7 \text{ \AA}$) и значение константы $k = 8.9875 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{К}^2$, получаем $\Delta q \approx 0.7 e$, что представляется вполне разумным.

Обращает на себя внимание также отличие в формах оже-сигналов атомов азота на рис. 2, *a, b*. В спектре нитридной пленки сигнал азота обнаруживает расщепление,

которого не наблюдается в спектрах объемного GaN. Такое расщепление, по-видимому, связано с неэквивалентностью энергетических термов, соответствующих состоянию электронов на связывающих орбиталях и на несвязывающей орбитали атома азота с неподеленной парой электронов. В этом случае отщепленный пик при большей кинетической энергии можно соотнести с эмиссией электронов с несвязывающей орбитали.

В идентичных условиях нитридизованная поверхность (001)GaAs исследовалась с помощью оптической методики спектроскопии анизотропного отражения. На рис. 3, *a* показаны спектр АО исходного образца (001)GaAs с окисленной поверхностью и спектр АО, измеренный после его нитридации и отжига при 520°C (см. кривую 1 на рис. 3, *b*). Видно, что в результате нитридации спектр АО исходного образца кардинально меняется. Вместо широких спектральных особенностей $\Delta R/R$ вблизи 2.2 и 4.2 эВ, характерных для спектра АО окисленной поверхности (001)GaAs [7], в спектре нитридизованной поверхности доминирует интенсивный пик в области 3 эВ, также имеется широкая особенность с провалом в области 4.5 эВ. Наблюдаемые изменения в спектрах АО связаны, очевидно, с изменением природы оптически анизотропного слоя атомов вблизи или на поверхности (001)GaAs в результате нитридации. Как показано в [8], спектр $\Delta R/R$ окисленной поверхности (001)GaAs возникает вследствие анизотропной поляризуемости ковалентных связей атомов избыточного мышьяка, образующих упорядоченный переходный слой между кристаллом и окислом. Можно предположить, что оптическая анизотропия нитридизованной поверхности возникает по причине анизотропной поляризуемости валентных орбиталей атомов азота, терминирующих поверхность (см. рис. 2, *b*). Связывающие орбитали атома азота в объеме GaN имеют sp^3 -гибридизацию. Однако для орбиталей атомов азота в нитридной пленке из-за меньшей длины связи N–Ga (1.96 Å) по сравнению со

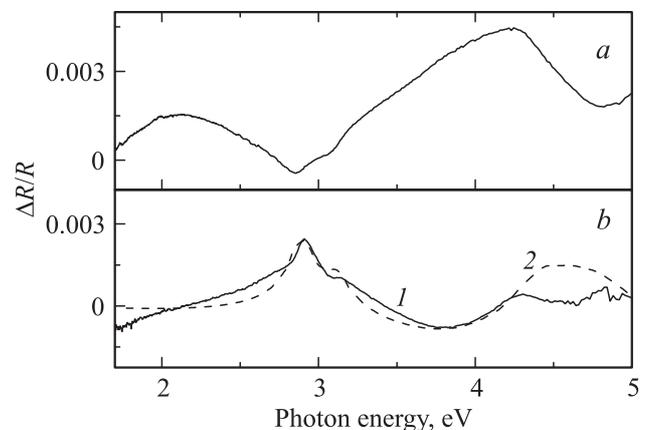


Рис. 3. Спектры анизотропного отражения: *a* — окисленной и *b* — нитридизованной поверхности (001)GaAs. Кривые 1 и 2 представляют измеренный и рассчитанный спектр соответственно.

связью As–Ga (2.44 \AA) более выгодной скорее оказывается гибридизация sp^2 . Как видно из рис. 2, *b*, проекции связей атома азота с атомами галлия кристалла лежат вдоль направления $[110]$. Связь с атомом водорода направлена вдоль $[1\bar{1}0]$. Направление несвязывающей орбитали, содержащей неподеленную пару электронов, вследствие кулоновского отталкивания, должно быть близко к нормали относительно плоскости поверхности. На основании сказанного можно ожидать, что для такой конфигурации поляризуемость орбитального комплекса, связанного с атомом азота, будет наибольшей в направлении $[110]$ (ось y) и наименьшей — в направлении $[1\bar{1}0]$ (ось x), что и приведет к появлению ненулевого спектра анизотропного отражения $\Delta R/R$.

Спектр АО нитридированной поверхности $(001)\text{GaAs}$ численно рассчитывался в рамках развитой в работах [8,12,13] теории анизотропного отражения света от трехслойной диэлектрической среды „вакуум/нитридная пленка/GaAs“, характеризуемой спектрально-зависимыми изотропными диэлектрическими проницаемостями слоев $\epsilon_1/\epsilon_2/\epsilon_3$. В среде с ϵ_2 вблизи границы раздела ϵ_2/ϵ_3 расположен атомный слой анизотропно поляризующихся диполей, обуславливающий анизотропию отражения в данной системе. Для численного расчета спектра АО нитридированной поверхности использовались формулы (6)–(10) из работы [7]. Величины параметров, входящие в эти выражения, выбирались в соответствии с определенной на основе данных оже-спектроскопии конфигурацией валентных орбиталей атомов азота на поверхности $(001)\text{GaAs}$ (рис. 2, *b*). Кривая 2 на рис. 3, *b* представляет собой результат расчета, обеспечивающий наилучшее согласие с экспериментом. Прокомментируем кратко значения параметров, при которых получена эта кривая. Значения поляризуемости $\chi^{(y)}$ и $\chi^{(x)}$ вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ составляют 5 и 2.5 \AA^3 . Как и ожидалось, $\chi^{(y)} > \chi^{(x)}$. Расстояние h от границы ϵ_2/ϵ_3 до слоя диполей равно 0.681 \AA . Это значение представляется вполне разумным, поскольку оно не превышает расстояние от атома азота до слоя атомов галлия, которое равно 1.154 \AA , если связи атома азота находятся в sp^2 -гибридизации. Диэлектрическая проницаемость промежуточного слоя принята равной $\epsilon_2 = 1.008$. Таким образом, хорошее согласие между вычисленными и измеренными спектрами анизотропного отражения подтверждают предложенную на основании электронных оже-спектров конфигурацию орбиталей атомов азота на нитридированной поверхности $(001)\text{GaAs}$.

3.2. Нитридированная поверхность $(001)\text{GaSb}$

Схожесть химических свойств мышьяка и сурьмы в GaAs и GaSb дает основание предположить, что химическая обработка в гидразин-сульфидных растворах должна обеспечить формирование монослоя нитрида галлия и на поверхности GaSb.

На рис. 4 показаны электронные оже-спектры поверхности $(001)\text{GaSb}$, измеренные после химической

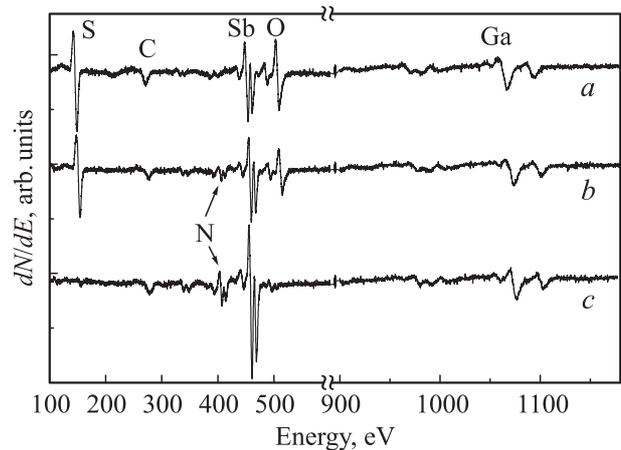


Рис. 4. Электронные оже-спектры нитридированной поверхности $(001)\text{GaSb}$, измеренные: *a* — непосредственно после нитридации, *b* и *c* — после отжига при 430°C и 470°C соответственно.

нитридации в слабощелочном гидразин-сульфидном растворе и последующего отжига при разных температурах. В спектре *a*, измеренном непосредственно после нитридации, кроме сигналов сурьмы и галлия видны также оже-сигналы кислорода, серы и углерода, сигнал азота $N\ KLL$ едва различим. Сигналы этих же адатомов обнаруживаются в оже-спектрах нитридированной поверхности $(001)\text{GaAs}$. Отжиг при 430°C вызывает некоторое уменьшение оже-сигнала кислорода и возрастание интенсивности сигнала азота (спектр *b*). После отжига при 470°C сигналы кислорода и серы полностью исчезают, а сигнал азота сильно возрастает (спектр *c*). Подобное поведение оже-сигналов адатомов полностью аналогично обнаруженному для нитридированной поверхности GaAs [9]. Это свидетельствует о близкой химической природе покрытий, образующихся на поверхностях этих соединений в гидразин-сульфидных растворах. Можно заключить поэтому, что на поверхности GaSb после обработки в гидразин-сульфидном растворе также формируется слой из атомов азота, хемосорбированных на атомах галлия, т.е. монослой GaN. Сформированный нитридный монослой покрыт физисорбированным слоем, содержащим гидроокись галлия и тиосурьмянистую кислоту, которые являются продуктами взаимодействия химически активных анионов OH^- и SH^- раствора с поверхностью кристалла [3]. Физисорбированный слой удаляется с помощью прогрева, что вызывает увеличение интенсивности оже-сигнала азота.

Интересно отметить, что оже-сигнал азота, измеренный для пленки на поверхности GaSb, также сдвинут в сторону больших кинетических энергий относительно его положения в объемном GaN, причем величина этого сдвига ($\sim 21.3 \text{ эВ}$) заметно превосходит аналогичную величину, измеренную для нитридной пленки на поверхности GaAs ($\sim 17.2 \text{ эВ}$). Качественное объяснение этого можно найти в индукционном эффекте, который

оказывает электроотрицательный атом азота на атомы мышьяка или сурьмы во второй координационной сфере в соответствующих кристаллах. Очевидно, что вследствие меньшей электроотрицательности атомов сурьмы по сравнению с атомами мышьяка перераспределение электронной плотности по связям кристалла в сторону атома азота сильнее выражено в случае GaSb. Кроме того, большее смещение электронной плотности в сторону атома азота может возникнуть из-за большего растяжения связей Ga–N на поверхности GaSb.

4. Заключение

Методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии анизотропного отражения исследовались монослойные пленки нитрида галлия, сформированные на поверхности (001)GaAs путем химической нитридации в гидразин-сульфидных растворах. Результаты исследований позволяют сделать вывод о конфигурации валентных орбиталей атомов азота, терминирующих нитридованную поверхность (001)GaAs. Эти орбитали имеют гибридизацию, близкую к sp^2 , причем одна из внешних по отношению к кристаллу орбиталей образует связь с атомом водорода, а вторая занята неподеленной парой электронов. Показано, что химическая нитризация в гидразин-сульфидных растворах также обеспечивает формирование монослойной нитридной пленки на поверхности (001)GaSb.

Авторы выражают свою благодарность В.А. Кособукину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-00162) и программы президиума Академии наук „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] Y. Bu, M.C. Lin. Surf. Sci., **317**, 152 (1994).
- [2] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi. Appl. Phys. Lett., **80**, 3739 (2002).
- [3] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, O.E. Tereshchenko, D. Paget, A.C. Rowe, P. Chiaradia, B.P. Doyle, S. Nannarone. J. Electrochem. Soc., **158**, D127 (2011).
- [4] V.L. Berkovits, D. Paget, A.N. Karpenko, V.P. Ulin, O.E. Tereshchenko. Appl. Phys. Lett., **90**, 022 105 (2007).
- [5] В.Л. Берковиц, Т.В. Львова, В.П. Улин. ФТП, **45**, 1637 (2011).
- [6] V.L. Berkovits, L. Masson, I.V. Makarenko, V.P. Ulin. Appl. Surf. Sci., **254**, 8023 (2008).
- [7] P. Weightman, D.S. Martin, R.J. Cole, T. Farrel. Rep. Progr. Phys., **68**, 1251 (2005).
- [8] В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, В.А. Кособукин. ФТТ, **43** (6), 985 (2001).
- [9] В.Л. Берковиц, В.Н. Бессолов, Т.В. Львова, Е.Б. Новиков, В.И. Сафаров, Р.В. Хасиева, Б.В. Царенков. ФТТ, **25**, 1406 (1991).
- [10] V.L. Berkovits, A.N. Karpenko, L. Masson, V.P. Ulin. J. de Physique IV (Proceedings), **132**, 263 (2006).
- [11] R.V. Berghe, R. Vlaemnick. Surf. Interface Anal., **10**, 316 (1987).
- [12] V.L. Berkovits, A.B. Gordeeva, V.A. Kosobukin. Sol. St. Commun., **119**, 657 (2001).
- [13] V.L. Berkovits, A.B. Gordeeva, V.A. Kosobukin. Phys. Status Solidi B, **247**, 1932 (2010).

Редактор Л.В. Беляков

Electron Auger spectroscopy and reflectance anisotropy spectroscopy of monolayer nitride films on (001) surfaces of GaAs and GaSb

V.L. Berkovits, A.B. Gordeeva, T.V. L'vova, V.P. Ulin

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

Abstract Monolayer films of nitride GaN formed through wet chemical nitridation in hydrazine-sulfide solutions on (001)GaAs surface were studied by electron Auger spectroscopy and reflectance anisotropy spectroscopy. Nitrogen Auger signal N *KLL* for nitride film on the GaAs surface was found to be shifted to high energy side by 17.2 eV with respect to its position in bulk GaN crystal. The shift appears due to characteristics configuration of valence orbitals for nitrogen atoms terminating the nitridized surface. For such atoms one of outmost orbitals does not form chemical bond and is occupied by electron lone pair. The offered configuration is confirmed by reflectance anisotropy spectroscopy results. Chemical nitridation in hydrazine-sulfide solutions has been for the first time applied to GaSb surface. Electron Auger spectra of nitridized (001)GaSb occur to be quite analogous to those obtained for nitridized (001)GaAs that confirms formation of nitride films on the former surface.