

ПОВЕРХНОСТНАЯ ФАЗА Ga₂Se₃ НА GaP (111)

© 2013 Н. Н. Безрядин¹, Г. И. Котов¹, С. В. Кузубов², Ю. Н. Власов¹, Г. А. Панин¹,
А. В. Кортунюв¹, А. Н. Рязанов¹

¹ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции 19,
394036 Воронеж, Россия

²ФГБОУ ВПО Воронежский институт ГПС МЧС России, ул. Краснознамённая 231, 394052 Воронеж, Россия
e-mail: giktv@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2013 г.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений на поверхности GaP (111) в процессе термической обработки в парах селена в квазизамкнутом объеме. Структура поверхности GaP (111) исследована методом микродифракции с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Обнаружена псевдоморфная поверхностная фаза Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30° с 33.3% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия. Электрофизические характеристики гетероструктур с барьером Шоттки исследованы методами вольт-амперных, вольт-фарадных характеристик и нестационарной спектроскопией глубоких уровней. Обработка в парах селена приводит к откреплению уровня Ферми за счёт снижения плотности поверхностных электронных состояний на поверхности GaP. Определены условия обработки, обеспечивающие значения высоты барьера (ϕ_b) 0.4 эВ для контакта из Al и 1.3 эВ для контакта из Au с коэффициентом неидеальности близким к единице.

Ключевые слова: фосфид галлия, селенид галлия, пассивация, реконструкция поверхности, гетероструктура с барьером Шоттки.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка в халькогенсодержащей среде поверхности полупроводников класса A^{III}B^V используется для снижения плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС), что приводит к откреплению уровня Ферми в приповерхностной области [1—3]. В современной оптоэлектронике и наноэлектронике широко используются трёх- и четырёхкомпонентные твёрдые растворы соединений класса A^{III}B^V, например GaAsP [4]. Для пассивации структур, содержащих и As и P, необходимо знать условия пассивации как As-, так и P-содержащих соединений A^{III}B^V. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования условий пассивации поверхности фосфида галлия в процессе термической обработки подложек из GaP(111) в парах селена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовались подложки из фосфида галлия электронного типа проводимости (концентрацией носителей $2\cdot 10^{17}$ см⁻³) толщиной (400±50) мкм. Подложки из GaP (111) полировали методом хими-

ко-динамического полирования (ХДП) в водном растворе K₃ [Fe(CN)₆] и KOH. Термическая обработка поверхности фосфида галлия в парах селена проводилась в квазизамкнутом объеме (КЗО) по методике, описанной в работе [2]. Выбор температуры источника паров селена и подложки из GaP(111) основывался на результатах работы [2] и с учётом энергии химической связи Ga—P по сравнению с Ga—As. В представленных исследованиях температура подложек (T_п) выбиралась из интервала (673÷803) К, а парциальное давление паров селена изменялось в интервале (1.33÷13.3) Па. Концентрация атомов селена на поверхности GaP (111) контролировалось методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), проводимого в блоке микроанализа растрового электронного микроскопа JEOL-6380LV. Микродифракционные исследования проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа H-800.

После отжига поверхности в парах селена в течение 5 минут при температурах подложки T_п=723 К и T_п=773 К на микродифракционных изображениях появляются сверхструктурные реф-

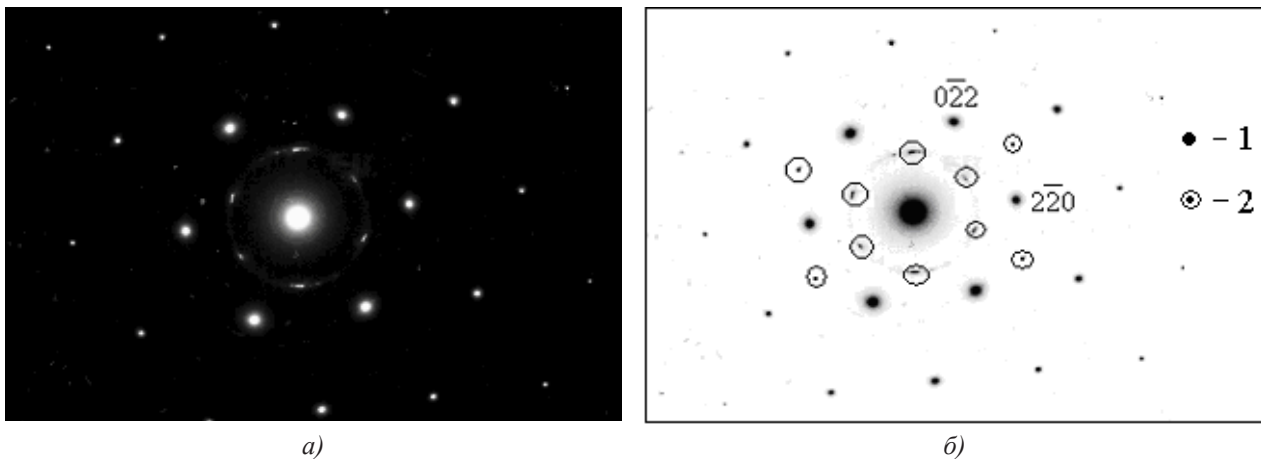


Рис. 1. Микродифракционное изображение поверхности GaP (111) после обработки в парах селена в течение 5 минут при $T_p=773$ К (а) и соответствующая ему схема (б), где 1 — основные рефлексы, 2 — сверхструктурные рефлексы

лексы реконструкции ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° (рис. 1а, б). Так как сверхструктурные рефлексы отсутствуют на микродифракционном изображении исходной поверхности GaP (111), и из оценки относительных интенсивностей I/I_0 рефлексов от плоскостей $\{hkl\}$ в последовательности, отвечающей направлению роста [111], следует, что сверхструктурные рефлексы не принадлежат обратной решётке подложки GaP (111). Тогда появление сверхструктурных рефлексов можно объяснить образованием новой фазы. Подобное структурно-фазовое превращение наблюдалось ранее на подложках из арсенида галлия и индия с ориентацией $\langle 111 \rangle$ [5]. По аналогии микродифракционных изображений и последовательности интенсивностей сверхструктурных рефлексов можно заключить, что реакция гетероэпитаксиального замещения (ГВЗ) на поверхности GaP в изучаемых технологических условиях протекает так же, как и реакция селена с GaAs и InAs [2, 5, 6]. То есть, как и в случае подложек из GaAs (111), на поверхности GaP (111) происходит образование фазы селенида галлия Ga₂Se₃ (111), кристаллизующейся в решётке сфалерита (пространственная группа F 4 3m). При этом система сверхструктурных рефлексов обусловлена фазой Ga₂Se₃ (111), представляющей собой псевдоморфную сверхструктуру с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия. Тогда параметр кристаллической решётки такой фазы равен 9.39 Å в отличие от своей неупорядоченной модификации с параметром 5.42 Å. Это изменение периода идентичности связано именно с упорядочением 33.3% стехиометрических вакансий в селениде галлия Ga₂Se₃ (111). Появление сверхструктуры, как и в случае GaAs (111), после

обработки в парах селена можно объяснить в рамках вакансионной модели. Атомная структура поверхности Ga₂Se₃ (111) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия представлена на рис. 2. Предложенная структура поверхности Ga₂Se₃ (111) полностью удовлетворяет условию электронейтральности и стехиометрии на границе раздела. Таким образом, как и для GaAs (111) и InAs (111) [5], реконструированная поверхность GaP (111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° создаёт условия для формирования поверхностной фазы Ga₂Se₃ (111) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия, которая в свою очередь и стабилизирует данную реконструкцию.

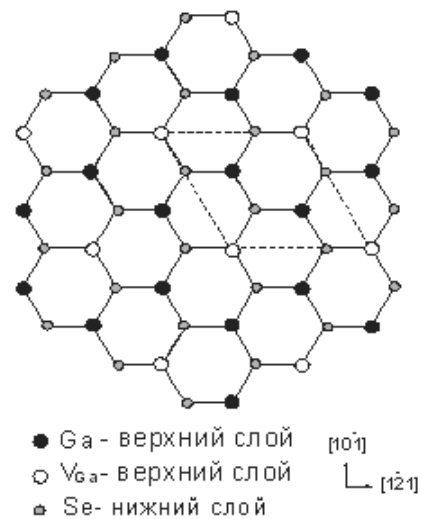


Рис. 2. Вакансионная модель атомной структуры поверхности Ga₂Se₃ (111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия

При увеличении температуры подложки GaP (111) до 803 К на микродифракционных изображениях появляются кольца, обусловленные поликристаллической фазой, соответствующей по параметрам решётки как GaP, так и Ga₂Se₃ (рис. 3). Здесь необходимо отметить, что параметры решёток этих материалов близки настолько (5.44 Å для GaP и 5.42 Å для Ga₂Se₃), что используемой нами методикой невозможно разделить принадлежность дифракционных отражений к определённой фазе. При этом концентрация селена на поверхности резко (с 0.18 ат.% до 0.08 ат.%) снижается при увеличении температуры подложки от 773 К до 803 К (рис. 4, кривая 1). Очевидно, что с повышением температуры время нахождения адсорбированного селена на поверхности подложки уменьшается, что может повлиять на устойчивое протекание реакции ГВЗ. При этом степень диссоциации GaP в приповерхностной области возрастает. В совокупности оба фактора способствуют нарушению квазистационарных условий для протекания реакции ГВЗ [7] и образованию поликристаллической фазы.

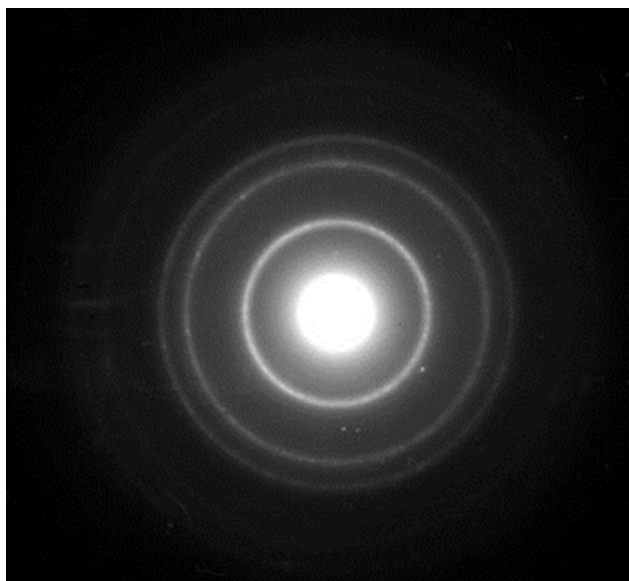


Рис. 3. Микродифракционное изображение поверхности GaP (111) после обработки в парах селена в течение 5 минут при $T_{\text{п}}=803$ К

Повышением давления паров селена до значений ~13.3 Па в КЗО при обработке при температуре (753—773) К удаётся сместить равновесие реакции ГВЗ в сторону образования Ga₂Se₃. Об этом свидетельствуют увеличение концентрации селена на поверхности GaP до 0.25 ат.% (рис. 4, кривая 3) и полученное микродифракционное изображение,

характерное для монокристаллической структуры (рис. 1а). Толщину слоя фазы Ga₂Se₃ можно оценить из проведённых исследований по концентрации селена, присутствующего на поверхности в рамках методики, предложенной в работе [8]. Расчёт, исходя из предположения, что поверхностная фаза отвечает стехиометрии соединения Ga₂Se₃, даёт значение толщины слоя поверхностной фазы в интервале (1—3) нм.

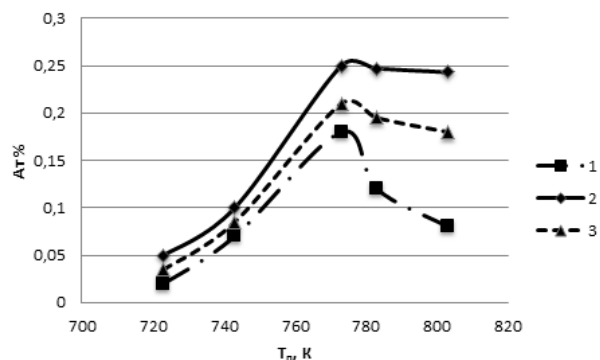


Рис. 4. Зависимость концентрации селена (ат.%) от температуры подложки (К) GaP (111), где 1 — $p_{\text{Se}}=1.3$ Па; 2 — $p_{\text{Se}}=6.5$ Па; 3 — $p_{\text{Se}}=13.3$ Па

Пассивирующий эффект, как результат образования слоя Ga₂Se₃ на поверхности GaP после обработок в парах селена, проявляется в зависимостях тока от напряжения в гетероструктурах с барьером Шоттки. Гетероструктуры Me/n-GaP и Me/Ga₂Se₃/n-GaP для исследования методами вольт-амперных характеристик (ВАХ), вольт-фарядных характеристик (ВФХ) и нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) формировали методом термического открытого испарения в вакууме через маску контактов из Al и Au на специально не подогреваемую подложку.

Из полученных ВАХ видно, что участок быстрого роста тока в диодах, сформированных на подложках из GaP, после ХДП начинался при напряжениях ~ (0.2—0.3) В (рис. 5) независимо от типа металлического контакта. При этом величина барьера Шоттки (ϕ_b), рассчитанная по начальному участку прямой ветви по методике, описанной в работе [9], составила 0.86 эВ и 0.9 эВ для контакта из Al и Au соответственно. Значение постоянной Ричардсона, используемой в расчётах, принимали равной $A=102$ А/см²К². Такое поведение прямой ветви ВАХ и близость значений ϕ_b для контактов из Al и Au свидетельствует о близости значений изгиба зон в приповерхностной области GaP и объ-

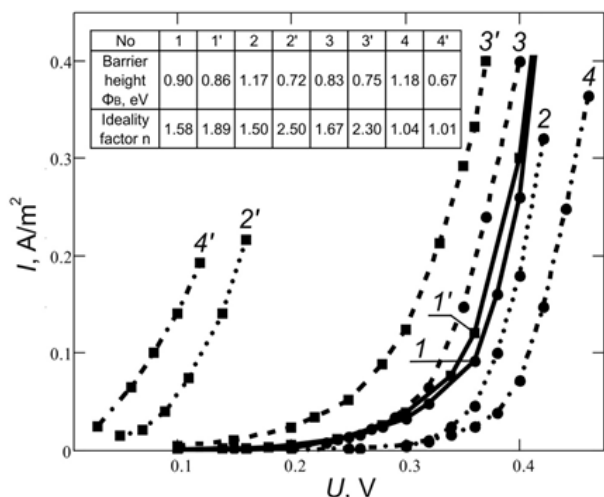


Рис. 5. Прямые ветви ВАХ диодов Шоттки Me/n-GaP и Me/Ga₂Se₃/n-GaP (контакт из Al — кривые 1'–4'; контакт из Au — кривые 1—4) при комнатной температуре. Кривые 1, 1' — Me/n-GaP, кривые 2'–4' и 2—4 — Me/Ga₂Se₃/n-GaP. Значение T_п = 673 К (2, 2'), T_п = 803 К (3, 3'), T_п = 773 К (4, 4'). В таблице на рисунке приведены полученные из анализа ВАХ значения высоты барьера Шоттки (ϕ_b) и коэффициента неидеальности (n)

ясняется закреплением уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны из-за высокой плотности ПЭС. Обработка поверхности GaP (111) в парах селена, начиная с температуры подложки T_п=673 К, изменяет поведение ВАХ диодов с контактами из Al и Au (рис. 5, кривые 2 и 2') и величину ϕ_b (см. табл. на рис. 5). Уменьшение значений ϕ_b для диодов с контактами из Al и увеличение для контактов из Au отвечает тенденции изменения высоты барьера Шоттки до значений, определяемым пределом Шоттки-Мотта (для контакта из Al — 0.4 эВ, для Au — 1.3 эВ). Аналогичные выводы сделаны и из анализа ВФХ этих же диодов. Таким образом, открепление уровня Ферми, обусловленное снижением плотности ПЭС в запрещенной зоне в приповерхностной области GaP, проявляется в увеличении зависимости высоты барьера Шоттки от работы выхода металла. Об этом же свидетельствует факт уменьшения амплитуды сигнала НСГУ для диодов Me/Ga₂Se₃/n-GaP по сравнению с Me/n-GaP (рис. 6). Увеличение T_п до 803 К при давлении паров селена 1.33 Па приводит поверхность GaP в состояние с закреплённым уровнем Ферми (кривые 3 и 3' на рис. 5), то есть значения ϕ_b для диодов с контактами из Al и Au сближаются (табл. на рис. 5). Этот результат свидетельствует о закреплении уровня Ферми, но с участием другой

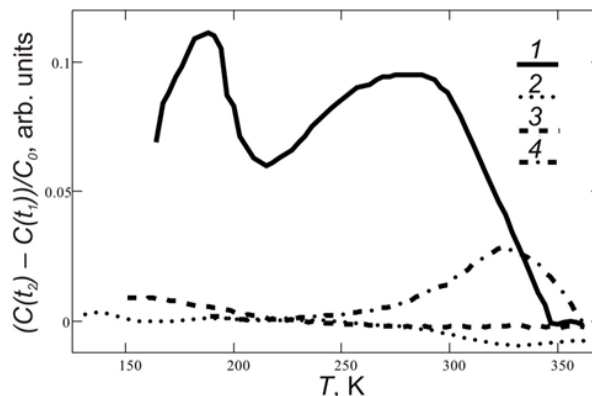


Рис. 6. Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/n-GaP (кривая 1) и Au/Ga₂Se₃/n-GaP при T_п = 673 К (кривая 2), T_п = 753 К (кривая 3) и T_п = 803 К (кривая 4). Режимы измерения спектров НСГУ: прямое смещение на диоде +1В, обратное смещение -3В, времена выборки значений ёмкости t₁ = 20 мс, t₂ = 220 мс

группы ПЭС в приповерхностной области GaP. О чём можно судить по возрастанию амплитуды сигнала НСГУ в другой области температур по сравнению со спектром структуры Me/n-GaP (рис. 6, кривые 4 и 1 соответственно). Принадлежность электронных состояний к приповерхностной области фосфида галлия устанавливалась по зависимостям амплитуды сигнала НСГУ от величины инжектирующего или обедняющего импульса при регистрации спектра НСГУ [10]. Описываемая закономерность изменения значений ϕ_b от температуры подложки в процессе обработки коррелирует со структурными изменениями в приповерхностной области GaP. Кроме того, изменение ϕ_b с повышением давления паров селена в КЗО в области высоких значений (из изучаемого диапазона) температуры подложки также коррелирует со структурно-фазовыми превращениями. То есть повышение давления до 13.3 Па приводит к тому, что прямая ветвь ВАХ гетероструктур Al/Ga₂Se₃/n-GaP приближается к оси токов (ϕ_b уменьшается до 0.67эВ), а гетероструктур Au/Ga₂Se₃/n-GaP удаляется в область больших напряжений (ϕ_b увеличивается до 1.18 эВ). Как уже отмечалось выше, концентрация селена на поверхности при этом возрастает, а микродифракционное изображение соответствует монокристаллической структуре поверхностной фазы Ga₂Se₃ ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30°.

Характерно, что повышение давления паров селена в процессе термической обработки также положительно сказывается и на коэффициенте неидеальности (n) (табл. на рис. 5). Удаётся подобрать соотношение температуры подложки и давления

селена таким образом, что n становится практически равным ~ 1 (табл. на рис. 5).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в процессе взаимодействия паров селена с GaP (111) образуется поверхностная фаза Ga_2Se_3 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° с 33.3% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия, которая стабилизирует реконструированное состояние поверхности GaP (111). Этим объясняется пассивация поверхности фосфида галлия после обработки в парах селена, проявляющаяся в откреплении уровня Ферми из-за снижения плотности ПЭС. Установлены технологические условия для проведения процесса обработки GaP (111) в парах селена, при которых высота барьера Шоттки для различных металлов стремится к значениям, определяемым классической теорией Шоттки-Мотта, а коэффициент неидеальности стремится к единице.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» по государственному

контракту № 14.516.11.0063 с использованием оборудования ЦКП «КУЭП».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281.
2. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24.
3. Fukuda Y., Shimotsuma M., Sanada N. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 3632.
4. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3.
5. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 896.
6. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 565.
7. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 28.
8. Котов Г. И., Кузубов С. В., Агапов Б. Л. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 428.
9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 1. 456 с.
10. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Арсентьев И. Н. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 6. С. 756.

Безрядин Н. Н. — д. ф.-м. н., профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Котов Г. И. — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: giktv@mail.ru

Кузубов С. В. — к. ф.-м. н., Воронежский институт ГПС МЧС России; e-mail: kuzub@land.ru

Власов Ю. Н. — к. ф.-м. н., ассистент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Панин Г. А. — аспирант кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Кортунов А. В. — аспирант кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Рязанов А. Н. — к. т. н., доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Bezryadin N. N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Kotov G. I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: giktv@mail.ru

Kuzubov S. V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Voronezh Institute of the State Fire Service MES of Russia; e-mail: kuzub@land.ru

Vlasov Yu. N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Panin G. A. — graduate student of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Kortunov A. V. — graduate student of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Ryazanov A. N. — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru