

УДК 538.971

© 1992

СУЛЬФИДНАЯ ПАССИВАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^5 : МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

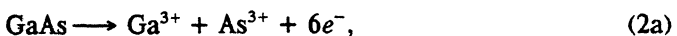
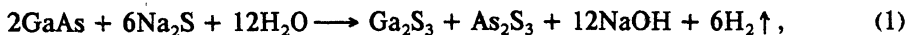
В. Н. Бессолов, М. В. Лебедев, Т. В. Львова, Е. Б. Новиков

Предложена модель пассивации поверхности полупроводников A^3B^5 в сульфидосодержащих растворах. Модель основана на том, что пассивация происходит в процессе окислительно-восстановительной реакции образования серосодержащего покрытия на поверхности полупроводника, в результате которой полупроводник теряет электроны, что приводит к изменению величины приповерхностного электрического поля. Скорость этой реакции зависит от активности ионов серы в растворе, а также от типа проводимости, уровня легирования и высоты приповерхностного потенциального барьера полупроводника. Модель находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными по пассивации арсенида галлия в растворах сульфида натрия.

1. Для создания многих современных полупроводниковых приборов необходимы высококачественные поверхности и интерфейсы, характеризующиеся низкой скоростью рекомбинационных процессов. К сожалению, поверхность полупроводников A^3B^5 обладает высокой плотностью поверхностных состояний, что приводит к ухудшению ряда приборных характеристик. В связи с этим в последние годы стал активно разрабатываться метод сульфидной пассивации, заключающийся в обработке поверхности полупроводника в сульфидосодержащем растворе [1-5]. Этот метод позволяет снизить поверхностные токи утечки в приборных структурах [1-3], а также увеличить коротковолновую чувствительность фотоприемников [4, 5]. Однако до сих пор остаются неясными процессы, протекающие на поверхности полупроводников A^3B^5 при сульфидной пассивации.

В данной работе предлагается модель, описывающая механизм и кинетику формирования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводников A^3B^5 при обработке в сульфидосодержащих растворах.

2. Будем рассматривать процесс пассивации на примере обработки GaAs в водном растворе $Na_2S \cdot 9H_2O$. Как известно, при контакте арсенида галлия, покрытого слоем естественного окисла, с сульфидосодержащим раствором, характеризующимся высоким pH, происходит растворение окислов мышьяка и галлия [6]. После их удаления процесс травления практически прекращается [7]. В то же время на поверхности GaAs за счет хемисорбции ионов серы происходит образование серосодержащего покрытия, представляющего собой смесь сульфидов мышьяка и галлия [8]. Этот процесс можно описать с помощью окислительно-восстановительной реакции типа



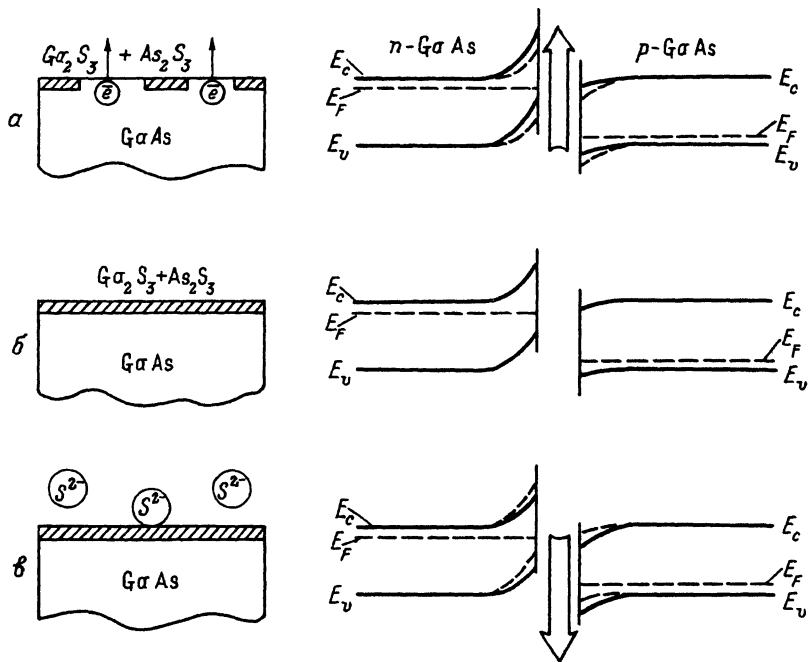


Рис. 1. Схематическое изображение процессов, происходящих при сульфидировании поверхности n - и p -GaAs и соответствующие им изменения энергетических диаграмм в различные моменты времени: $t < t_{pas}$ (а), $t \approx t_{pas}$ (б), $t > t_{pas}$ (в).



В процессе этой реакции GaAs окисляется (степень окисленности мышьяка меняется от (-3) до $(+3)$), т. е. теряет электроны. Эта потеря электронов должна приводить к изменению высоты приповерхностного потенциального барьера в GaAs как n -, так и p -типа, а именно к смещению поверхностного уровня Ферми E_{FS} в направлении потолка валентной зоны E_V (рис. 1, а). После образования сплошного серосодержащего покрытия толщиной порядка одного монослоя окислительно-восстановительная реакция, а следовательно, и процесс ухода электронов из полупроводника должны прекратиться (рис. 1, б). В этот момент должен закончиться процесс пассивации. Однако в том случае, если движущая сила переноса ионов серы на полупроводник остается, на поверхности GaAs будет накапливаться отрицательный заряд, связанный с физсорбцией ионов серы (рис. 1, в). Это в свою очередь должно привести к смещению E_{FS} в направлении потолка зоны проводимости E_C . Таким образом, можно предположить, что величина $E_{FS} - E_V$ при обработке поверхности GaAs в растворах сульфида натрия должна вначале уменьшаться, а затем увеличиваться.

Следует отметить, что физсорбированные ионы серы связаны с поверхностью GaAs гораздо слабее, чем хемисорбированные, поэтому можно ожидать, что они будут легче удаляться с поверхности.

3. Рассмотрим скорость образования пассивирующего покрытия. Эта скорость зависит от скорости протекания окислительно-восстановительной реакции на поверхности GaAs, которая в свою очередь определяется скоростью присоединения ионов серы к поверхности и скоростью выхода

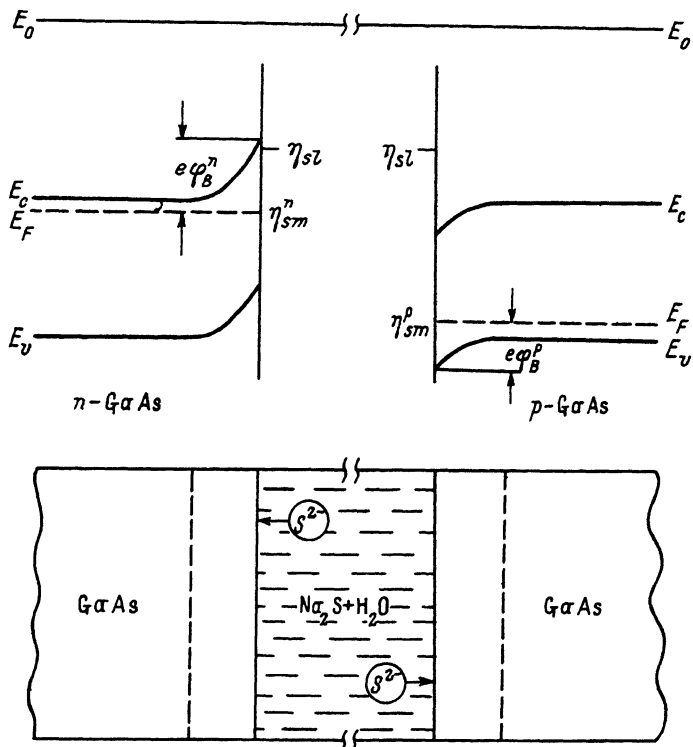


Рис. 2. Энергетическая диаграмма системы GaAs (*n*- и *p*-типа) — водный раствор сульфида натрия.

электронов из GaAs. Скорость реакции должна зависеть, во-первых, от разности электрохимических потенциалов электронов в растворе и на поверхности полупроводника $\Delta\eta = \eta_{sl} - \eta_{sm}$; во-вторых, от величины и знака приповерхностного барьера $e\varphi_B$, который будет либо затруднять выход электронов из полупроводника (*n*-GaAs), либо облегчать его (*p*-GaAs) (рис. 2); в-третьих, от теплоты образования серосодержащего соединения ΔG и, наконец, от активности ионов серы в растворе a_{s1} . Отметим, что электрохимический потенциал электронов в растворе не связан с концентрацией «свободных» электронов, а может рассматриваться только во время окислительно-восстановительной реакции [9]. В то же время электрохимический потенциал электронов в полупроводнике соответствует положению уровня Ферми E_F относительно уровня вакуума E_0 .

Так как в процессе образования пассивирующего покрытия $\Delta\eta$, $e\varphi_B$ и a_{s1} будут меняться во времени, то, чтобы найти точные значения скорости образования покрытия, нужно решать сложную математическую задачу. Однако для создания принципиальной картины можно ограничиться грубым приближением: считать, что $\Delta\eta = \text{const}(t)$, $e\varphi_B = \text{const}(t)$, $a_{s1} = \text{const}(t)$ в интервале времени $0 < t < t_{\text{пас}}$, необходимого для образования сплошного пассивирующего покрытия. Тогда число ионов серы, переходящих через единицу площади границы раздела в единицу времени, J будут выражаться следующим соотношением:

$$J = \alpha a_{s1} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{2\Delta\eta - \Delta G_{\text{GaAs}} + \Delta G \pm 2e\varphi_B^{p,n}}{kT} \right), \quad (3)$$

где α — коэффициент конденсации ионов серы на поверхности, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, m — масса иона серы, ΔG_{GaAs} — теплота образования GaAs.

4. Экспериментальная проверка модели образования пассивирующего покрытия осуществлялась на примере GaAs. Пластины GaAs (100) n - и p -типа с концентрацией доноров и акцепторов от 10^{16} до 10^{18} см $^{-3}$ обрабатывались в водных растворах сульфида натрия с концентрацией ионов серы от 0.0001 до 1 н. (н. — нормальность раствора) при комнатной температуре.

Изучались поведение поверхностного уровня Ферми в процессе обработки и время образования пассивирующего покрытия в зависимости от концентрации и типа проводимости GaAs и концентрации ионов серы в растворе. Положение поверхностного уровня Ферми определялось *in situ* путем регистрации поляризационных спектров отражения от поверхности GaAs [10].

Оказалось, что в процессе сульфидирования поверхности GaAs (как n -, так и p -типа) уровень Ферми E_{FS} вначале смещается к потолку валентной зоны до положения $E_V + 0.3$ эВ, а затем при дальнейшей обработке возвращается практически в исходное положение. После промывки полупроводника в воде уровень Ферми вновь оказывается в положении $E_V + 0.3$ эВ.

Время образования пассивирующего покрытия t_{pas} определялось как время, за которое происходило максимальное изменение положения уровня Ферми. Было установлено, что t_{pas} существенно зависит от типа проводимости, уровня легирования GaAs, а также от концентрации ионов серы в растворе. Для n -GaAs это время оказалось существенно меньше, чем для p -GaAs. Так, например, для GaAs n -типа с концентрацией $2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ t_{pas} составляет примерно 1—2 сек, а для p -GaAs с таким же уровнем легирования для достижения уровнем Ферми положения $E_V + 0.3$ эВ необходимо уже примерно 100 мин. При уменьшении уровня легирования p -GaAs t_{pas} уменьшается (рис. 3). Была также обнаружена зависимость времени образования пассивирующего покрытия от концентрации ионов серы в растворе. С уменьшением концентрации время t_{pas} увеличивается. Так, при обработке n -GaAs ($N_D = 2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) в однонормальном растворе t_{pas} составляет примерно 1 с. Если же концентрацию раствора уменьшить в 10 000 раз, то t_{pas} будет составлять уже около 200 мин.

5. Оценим время образования пассивирующего покрытия t_{pas} при обработке GaAs p -типа в однонормальном водном растворе сульфида натрия при температуре 293 К. Время образования пассивирующего покрытия будет равняться отношению числа атомов, необходимых для образования пассивирующего покрытия N (примерно 10^{15} атомов/см 2), к потоку ионов серы на поверхность J : $t_{\text{pas}} = N/J$.

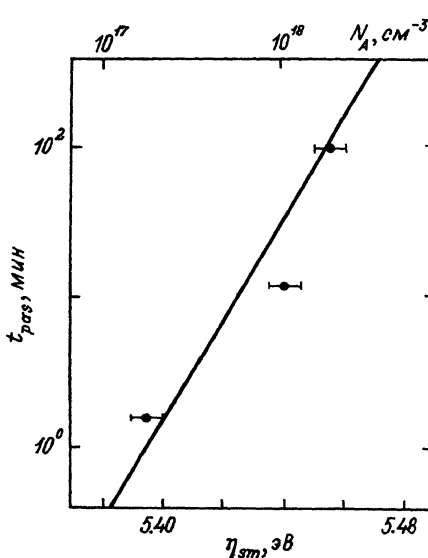


Рис. 3. Зависимость времени образования пассивирующего покрытия t_{pas} на поверхности p -GaAs от величины электрохимического потенциала электронов в полупроводнике η_{sj} .

Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели.

Концентрация раствора	Уровень легирования полупроводника	Эксперимент [10]	Расчет по модели
1 н.	n - GaAs ($2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$)	< 1 с	1.5
	p - GaAs ($2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$)	100 мин	113 мин
0.0001 н.	n - GaAs ($2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$)	200—300 мин	255 мин

Для оценок будем пользоваться следующими численными значениями входящих в уравнение для потока ионов серы параметров: $m = 5.33 \cdot 10^{-23}$ г, $\alpha \cong 0.1$ [11], $ep_B^a = 0.8$ эВ, $ep_B^p = 0.5$ эВ [12], $a_{sl} = 6 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (для однонормального раствора), $\Delta G_{GaAs} = 0.85$ эВ/молек., $\Delta G = 2.7$ эВ/молек. [13]. Величина электрохимического потенциала электронов в растворе η_{sl} вычислялась по формуле Нернста [9]

$$\eta_{sl} = \eta_0 + 0.059 \lg \frac{[H^+]}{[H_2]}, \quad (4)$$

η_0 — полусумма энергии ионизации водорода и сродства к электрону иона H^+ . В расчетах η_{sl} принимался равным 3.69 эВ. Величина электрохимического потенциала n -GaAs с концентрацией нескомпенсированных доноров $N_D = 2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ составляет 4.0 эВ. Величина электрохимического потенциала p -GaAs изменяется от 5.40 до 5.46 эВ при изменении концентрации нескомпенсированных акцепторов от $2 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ [12]. Результаты расчета времени t_{pas} представлены в таблице и на рис. 3.

Оцененные значения t_{pas} находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что подтверждает предложенную модель образования пассивирующего покрытия при сульфидировании. Следует отметить, что поведение поверхностного уровня Ферми во время обработки GaAs также согласуется с модельными представлениями.

6. Таким образом, в данной работе предложена модель образования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводников A^3B^5 при обработке сульфидосодержащими растворами. В основу модели положен учет действия электрических и химических движущих сил, участвующих в процессе образования пассивирующего покрытия, а именно учет разности электрохимических потенциалов электронов в растворе и на поверхности полупроводника, величины и направления приповерхностного электрического поля, а также концентрации ионов серы в растворе.

Модель позволяет объяснить кинетику изменения высоты приповерхностного потенциального барьера при пассивации с точки зрения процессов обмена зарядов между полупроводником и раствором при окислительно-восстановительной реакции сульфидирования.

Модель находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить В. Л. Берковица за проведение поляризационных измерений. Мы глубоко благодарны Б. В. Царенкову за стимулирующие дискуссии.

Список литературы

- [1] Sandroff C. J., Notternburg R. N., Bischoff J.-C., Bhat R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 1. P. 33—35.

- [2] Nottenburg R. N., Sandroff C. J., Humphrey D. A., Hollenbeck D. A., Bhat R. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 3. P. 218—220.
- [3] Carpenter M. S., Melloch M. R., Lundstrom M. S., Tobin S. P. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 25. P. 2157—2159.
- [4] Mauk M. G., Xu S., Arent D. J., Mertens R. P., Borghs G. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 3. P. 213—215.
- [5] Новиков Е. Б., Хасиева Р. В., Шакишвили Г. А. // *ФТП.* 1990. Т. 24. № 7. С. 1276—1278.
- [6] Pourbaix M. // *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.* New York, Pergamon, 1966. P. 644.
- [7] Oigawa H., Fan J.-F., Nannichi Y., Sugahara H., Oshima M. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30. N 3A. P. L322—L325.
- [8] Spindt C. J., Besser R. S., Cao R., Miyano K., Helms C. R., Spicer W. E. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1989. V. 7. N 3. P. 2466—2468.
- [9] Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. *Фотоэлектрохимия полупроводников.* М.: Наука, 1983. С. 312.
- [10] Берковиц В. Л., Бессолов В. Н., Львова Т. В., Новиков Е. Б., Сафаров В. И., Хасиева Р. В., Царенков Б. В. // *ФТП.* 1991. Т. 25. № 8. С. 1406—1413.
- [11] Фольмер М. *Кинетика образования новой фазы.* М.: Наука, 1986. С. 206.
- [12] Зи С. *Физика полупроводниковых приборов.* М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 304.
- [13] Ohno H., Kawanishi H., Akagi Y., Nakajima Y., Hijikata T. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. N 11. P. 2473—2476.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 декабря 1991 г.