

Сульфидная пассивация поверхности полупроводников A^3B^5 : роль заряда иона серы и реакционного потенциала раствора

© В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 18 марта 1998 г.)

Предложена модель, описывающая влияние раствора на электронные свойства сульфидированной поверхности полупроводника A^3B^5 , рассматривающая процесс адсорбции серы в рамках льюисовского кислотно-основного взаимодействия. Согласно модели, плотность состояний на сульфидированной поверхности, пиннирующий уровень Ферми, уменьшается при увеличении глобальной жесткости электронной оболочки адсорбирующихся сульфид-ионов. Методом Томаса–Ферми–Дирака рассчитана глобальная жесткость сульфид-ионов с разным зарядом в зависимости от диэлектрической проницаемости среды. Показано, что жесткость иона серы тем больше, чем ниже его заряд и меньше диэлектрическая проницаемость растворителя.

1. Свойства реальной поверхности GaAs из-за наличия окисного слоя характеризуются высокой плотностью поверхностных состояний, вызывающих жесткий пиннинг уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и, как следствие, высокую скорость поверхностной безызлучательной рекомбинации. Обработка полупроводника в растворах неорганических сульфидов приводит к удалению окисного слоя и формированию тонкого сульфидного покрытия, в результате чего происходит заметное снижение плотности поверхностных состояний, приводящее, в частности, к возрастанию квантового выхода люминесценции и улучшению характеристик многих полупроводниковых приборов [1].

Снижение плотности поверхностных состояний при сульфидировании связывается с формированием на поверхности упорядоченного слоя адатомов серы. Теоретические предсказания электронной структуры сульфидированной поверхности строятся на выборе подходящей реконструкции, оптимизации положения атомов на поверхности путем минимизации полной энергии и расчете распределения плотности электронных состояний для данной атомной структуры. Таким путем в [2] была рассчитана электронная структура сульфидированной поверхности GaAs(100) с реконструкцией (1×1) , а в [3,4] — распределение электронных состояний на сульфидированной поверхности GaAs(100) с наиболее часто наблюдаемой в экспериментах реконструкцией (2×1) .

С другой стороны, модификация электронных свойств поверхности происходит при химическом взаимодействии ионов раствора с поверхностными атомами полупроводника. Поэтому факторы, влияющие на химические процессы, должны оказывать влияние на электронные свойства сульфидированной поверхности. В частности, электронные свойства сульфидированной поверхности GaAs могут сильно зависеть от состава пассивирующего раствора. Например, использование в качестве растворителей спиртов с низкой диэлектрической проницаемостью позволило повысить эффективность пассивации, что проявилось в возрастании интенсивности фотолюми-

несценции [5,6] и уменьшении приповерхностного изгиба зон GaAs [7], а также в улучшении характеристик мощных полупроводниковых лазеров [8]. Эти данные позволяют предположить, что свойства иона серы, находящегося в жидкой диэлектрической среде, будут отличаться от свойств атома серы, адсорбция которого обычно рассматривается в расчетах электронной структуры [2–4], и это различие должно влиять на распределение электронных состояний на сульфидированной поверхности.

В данной работе предложена модель, объясняющая влияние диэлектрической среды на электронные свойства сульфидированной поверхности полупроводника A^3B^5 .

2. Химическая реакция адсорбции атома на поверхности полупроводника сопровождается переносом заряда и соответственно изменением электронной структуры поверхности. С химической точки зрения свойства электронной системы могут характеризоваться электроотрицательностью χ [9] (электрохимическим потенциалом μ) и жесткостью η [10], характеризующей изменение электрохимического потенциала системы при изменении в ней числа электронов. В рамках теории функционала плотности [11] электроотрицательность и жесткость являются производными от полной энергии электронов системы E по числу электронов в системе N при постоянном внешнем потенциале ν

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\nu}, \quad (1)$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{\nu} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\nu}. \quad (2)$$

Электроотрицательность полупроводниковой поверхности можно отождествить с работой выхода полупроводника (т.е. с уровнем Ферми относительно уровня вакуума) [12,13].

Жесткость идеальной полупроводниковой поверхности (т.е. поверхности, у которой наивысшие заполненные и наинизшие вакантные электронные состояния разде-

лены запретной зоной) равна ширине ее запретной зоны [14]. Реальная поверхность многих полупроводников, в частности GaAs, является металлической, так как в запретной зоне существует большое число состояний. Согласно [15], жесткость такой поверхности можно выразить через плотность поверхностных состояний ρ_{ss} , пиннирующих уровень Ферми,

$$\eta_{\text{surf}} \approx 1/2\rho_{ss}. \quad (3)$$

В соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований [16] с поверхностью полупроводника могут реагировать только такие атомы, жесткость которых примерно равна жесткости поверхности полупроводника.

Жесткость атома или иона, согласно [17], можно определить через локальную жесткость $\eta(\mathbf{r})$ и функцию Фукуи $f(\mathbf{r})$, которая характеризует реакционную способность области атома с координатой \mathbf{r} ,

$$\eta_{\text{at}} = \int \eta(\mathbf{r})f(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где интегрирование проводится по всему пространству.

В соответствии с принципом максимальной жесткости [18] при адсорбции атома или иона на поверхность полупроводника жесткость системы полупроводник–адатом должна быть выше, чем исходная жесткость как поверхности полупроводника, так и атома. Это значит, что адсорбция атома на поверхность полупроводника с электронной структурой металлического типа должна привести к снижению плотности поверхностных состояний, пиннирующих уровень Ферми, а адсорбция на поверхность с электронной структурой полупроводникового типа — к увеличению поверхностной запретной зоны.

Если жесткость атома или иона превышает жесткость поверхности полупроводника, то электронная структура поверхности полупроводника, покрытой адатомами будет определяться жесткостью адатома. Так как жесткость атома или иона определяется исключительно распределением электронной плотности и электронным потенциалом [17], то, воздействуя на электронное облако атома или иона перед адсорбцией, можно тем самым менять электронную структуру поверхности полупроводника.

Одним из методов изменения распределения электронной плотности в ионе является помещение его в диэлектрическую среду (например, в жидкий растворитель). Заряд иона поляризует растворитель, что приводит к возникновению добавочного потенциала, действующего на электронное облако иона (так называемого реакционного потенциала [19]). Наличие реакционного потенциала приводит к изменению жесткости иона [20].

3. Для выяснения степени влияния заряда иона и растворителя проводились численные оценки глобальной жесткости атомов и отрицательных ионов серы. В соответствии с (4) для вычисления глобальной жесткости атома или иона необходимо вычислить локальную жесткость $\eta(\mathbf{r})$ и функцию Фукуи $f(\mathbf{r})$, которые являются

функционалами электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ вычислялась методом Томаса–Ферми–Дирака [21]. Функция Фукуи определялась с помощью градиентного разложения, предложенного в [22],

$$f(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} + \frac{\alpha}{N}\rho_0^{-2/3} \left\{ \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{2/3} - 1 \right] \nabla^2 \rho - \frac{2}{3} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{2/3} \frac{\nabla \rho \nabla \rho}{\rho} \right\}, \quad (5)$$

где ρ_0 — электронная плотность на ядре; α — параметр, зависящий от ρ_0 и атомного номера.

Локальная жесткость атома и иона в отсутствие растворителя вычислялась аналогично [22]. При этом учитывался вклад производных кинетической энергии электронов, классического кулоновского отталкивания электронов, а также обменной и корреляционной энергий, являющихся функционалами плотности. Для оценки точности метода рассчитывалась жесткость нейтральных атомов второго периода периодической системы.

Сравнение результатов расчетов глобальной жесткости различных нейтральных атомов в отсутствие растворителя η_{at}^0 с результатами расчетов по методу Хартри–Фока [22] (см. таблицу) показывает приемлемость метода Томаса–Ферми–Дирака для вычисления жесткости атомов второго периода. Расчет зависимости жесткости иона серы S^{q-} от заряда q показал, что жесткость иона тем больше, чем меньше его заряд (рис. 1).

Учет влияния растворителя проводился на основе модели наведенного заряда [19]. Согласно этой модели, атом или ион считается находящимся в диэлектрическом континууме внутри сферической полости радиусом, слегка превышающим радиус атома или иона. Снаружи этой полости диэлектрическая проницаемость ϵ равна диэлектрической проницаемости растворителя, а внутри $\epsilon = 1$. При помещении заряженной частицы внутрь полости на ее границе возникает заряд с поверхностной плотностью σ , которая зависит от ϵ . Если считать ион сферически симметричным (что вполне допустимо для монокатомных ионов), в сам ион находящимся в центре полости, то можно считать σ постоянной на всей поверхности полости. Наличие на поверхности полости поверхностного заряда приводит к появлению внутри полости добавочного реакционного потенциала Φ_{σ} , ко-

Глобальная жесткость нейтральных атомов второго периода периодической системы

| Атом | Жесткость, вычисленная в [22], eV | Жесткость, вычисленная по (4), eV |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Na | 8.25 | 7.99 |
| Al | 8.45 | 9.42 |
| Si | 9.42 | 10.38 |
| P | 10.41 | 10.78 |
| S | 11.38 | 11.40 |
| Cl | 12.35 | 11.62 |

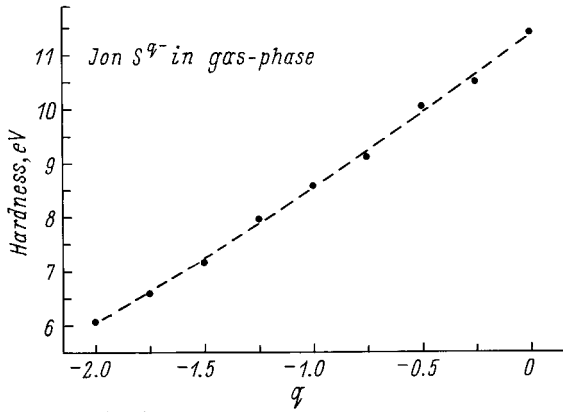


Рис. 1. Зависимость глобальной жесткости иона серы в среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 1$ от заряда иона q .

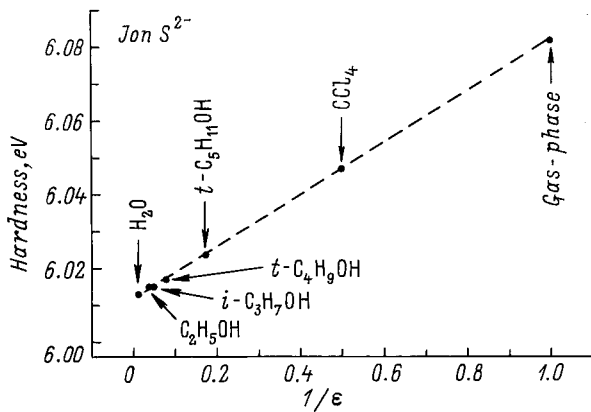


Рис. 2. Зависимость глобальной жесткости сульфид-иона S^{2-} от обратной диэлектрической проницаемости растворителя.

торый тоже зависит от ϵ ,

$$\Phi_{\sigma} = \int_{\Sigma} \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} ds, \quad (6)$$

где Σ — площадь поверхности полости; \mathbf{s} — вектор, определяющий точку на поверхности полости.

В случае нахождения сферического атома в центре сферической полости и соответственно постоянной σ реакционный потенциал Φ_{σ} не будет зависеть от \mathbf{r} внутри полости [23], а будет зависеть только от ϵ и заряда иона. При этом такой потенциал не будет влиять на распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в атоме или ионе.

Одной из составляющих локальной жесткости является потенциал электронов Φ_e атома или иона [17]. Для того чтобы учесть влияние растворителя необходимо вместо Φ_e использовать $\Phi_e + \Phi_{\sigma}$. Величина глобальной жесткости иона в растворе поэтому будет равна

$$\eta_{\text{at}}^* = \eta_{\text{at}}^0 + \frac{\Phi_{\sigma}}{2N}. \quad (7)$$

Видно, что жесткость иона S^{2-} уменьшается при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при уменьшении заряда иона серы его жесткость увеличивается, т.е. должна возрастать эффективность электронной пассивации полупроводника. Действительно, при использовании растворов с более низкой диэлектрической постоянной (например, спиртовых вместо водных) эффективный заряд иона серы в растворе уменьшается и одновременно возрастает интенсивность фотолюминесценции сульфидированного GaAs [24].

Следует отметить, что химические связи, возникающие в растворе (например, водородные), будут приводить к изменению пространственного распределения электронной плотности иона, что в свою очередь должно приводить к еще более существенному изменению жесткости сульфид-иона, чем оцененное в рамках модели наведенного заряда. В частности, присоединение к сульфид-иону S^{2-} протона (образование иона HS^{-}) даже в отсутствие растворителя приводит к уменьшению жесткости серы с 6.08 (рис. 1) до 4.98 eV [20].

4. Таким образом, из предложенной модели видно, что уменьшение заряда иона и диэлектрической проницаемости растворителя приводит к увеличению жесткости сульфид-иона в растворе, к увеличению жесткости системы полупроводник-адатом, а следовательно, и к снижению плотности поверхностных состояний пиннирующих уровень Ферми. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами по сульфидной пассивации поверхности GaAs [5–8,24].

Работа была выполнена при поддержке государственной Программы "Актуальные проблемы физики твердого тела: атомная структура поверхности" (Грант № 97-3.22) и фонда Volkswagen Stiftung (ФРГ).

Список литературы

- [1] Sandroff C.J., Nottenburg R.N., Bischoff J.-C., Bhat R. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. N 1. P. 33–35.
- [2] Ohno T., Shiraishi K. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 17. P. 1194–1197.
- [3] Ren S.-F., Chang Y.-C. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 11. P. 7705–7712.
- [4] Ow K.N., Wang X.W. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 24. P. 17661–17666.
- [5] Бессолов В.Н., Иванков А.Ф., Коненкова Е.В., Лебедев М.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 1. С. 46–50.
- [6] Bessolov V.N., Konenkova E.V., Lebedev M.V. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. Vol. 14. N 4. P. 2761–2766.
- [7] Bessolov V.N., Lebedev M.V., Zahn D.R.T. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. N 5. P. 2640–2642.
- [8] Бессолов В.Н., Лебедев М.В., Шерняков Ю.М., Царенков Б.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 14. С. 53–56.
- [9] Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 3801–3807.

- [10] *Parr R.G., Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7512–7516.
- [11] *Parr R.G., Yang W.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1995. Vol. 46. P. 701–728.
- [12] *Piquini P., Fazzio A., Dal Pino Jr A.* // Surf. Sci. 1994. Vol. 313, P. 41–51.
- [13] *Bessolov V.N., Ivankov A.F., Lebedev M.V.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. Vol. 13. N 3. P. 1018–1023.
- [14] *Pearson R.G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1986. Vol. 83. P. 8440–8441.
- [15] *Yang W., Parr R.G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1985. Vol. 82. P. 6723–6726.
- [16] *Пирсон Р.Дж.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 7. С. 1259–1282.
- [17] *Berkowitz M., Ghosh S.K., Parr R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 6811–6814.
- [18] *Pearson R.G.* // Acc. Chem. Res. 1993. Vol. 26. P. 250–255.
- [19] *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 2027–2094.
- [20] *Lipoiniski J., Komerovski L.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 449–454.
- [21] *Гомбау П.* // Статистическая теория атома и ее применение М.: ИЛ, 1951. 399 с.
- [22] *Chattaraj P.K., Cedillo A., Parr R.G.* // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. N 24. P. 1021–1026.
- [23] *Джеффрис Г., Свирлс Б.* Методы математической физики. Т. 1. М.: Мир, 1969. 424 с.
- [24] *Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Лебедев М.В.* // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 1. С. 60–63.