

Химические эффекты при формировании электронной структуры поверхности полупроводников A^3B^5 , сульфидированной в растворах

© В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев, D.R.T. Zahn*

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

* Institut für Physik, TU-Chemnitz,
D-09107 Chemnitz, Germany

E-mail: mleb@triat.ioffe.rssi.ru

Изучались электронные свойства поверхности (100) образцов n -GaAs, p -GaAs и n -InP, сульфидированных в различных сульфидных растворах. Показано, что сульфидирование приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции, уменьшению глубины приповерхностной обедненной области полупроводника и к сдвигу поверхностного уровня Ферми в направлении зоны проводимости. Эти эффекты тем более сильные, чем выше химическая активность серы в растворе.

Свойства реальной поверхности большинства полупроводников A^3B^5 характеризуются высокой плотностью поверхностных состояний и, как следствие, высокой скоростью поверхностной безызлучательной рекомбинации. Улучшение характеристик GaAs/AlGaAs биполярного транзистора после обработки его в водном растворе сульфида натрия [1] инициировало исследования взаимодействия серы в растворах и газовой фазе с поверхностью GaAs и других полупроводников A^3B^5 .

Исследования электронных свойств модифицированной атомами серы поверхности GaAs(100) показали, что сульфидирование, во-первых, приводит к снижению плотности поверхностных состояний в середине запрещенной зоны [2] и, во-вторых, к изменению приповерхностного изгиба зон и к смещению поверхностного уровня Ферми, которое зависит от способа сульфидирования. Так например, обработка n -GaAs(100) в водном растворе сульфида аммония практически не приводит к смещению поверхностного уровня Ферми [3], в то время как обработка молекулярной серой приводит к смещению уровня Ферми на 0.2 eV в сторону зоны проводимости полупроводника. Обработка же n -GaAs(100) в спиртовом растворе сульфида аммония приводит к еще более сильному (на ~ 0.5 eV) смещению поверхностного уровня Ферми [4]. Иными словами, химическое состояние атомов серы перед адсорбцией оказывает существенное влияние на электронную структуру сульфидированной поверхности.

В данной работе исследуются электронные свойства поверхностей GaAs(100) и InP(100), сульфидированных в различных растворах.

Объектами исследований были пластины GaAs:Te(100) ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и GaAs:Zn(100) ($p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), которые перед сульфидированием обрабатывались в HCl в течение 100 s, а также пластины n -InP(100) ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), которые перед сульфидированием обрабатывались в HF в течение 1 min.

Сульфидная обработка проводилась в течение 1 min в растворах сульфида аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (20%)) и насыщенных растворах сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) в воде (H_2O), изопропанол ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и трет-бутанол ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$), а также в растворах монохлорида серы (S_2Cl_2) в четыреххлористом углероде (CCl_4).

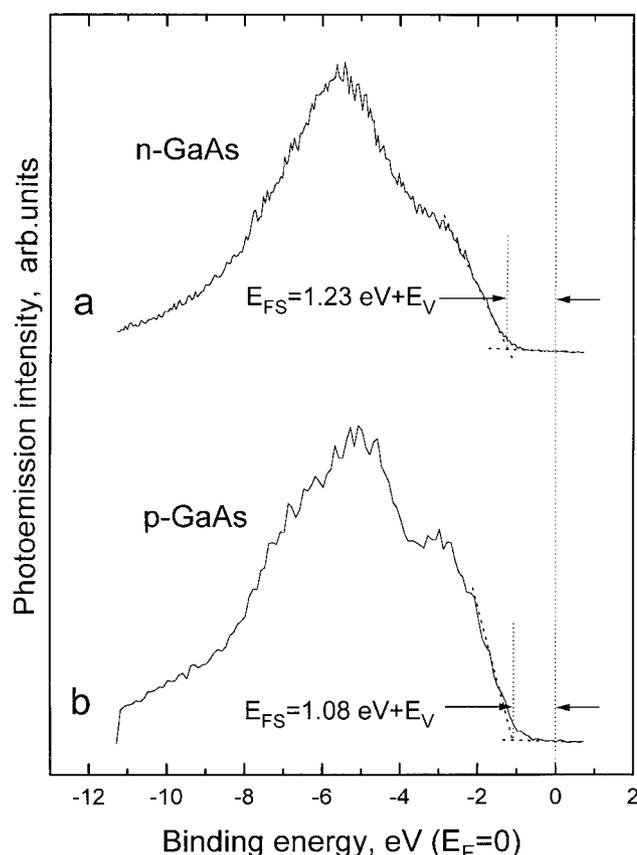


Рис. 1. Спектры фотоэмиссии валентной зоны n -GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (a) и p -GaAs $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (b) после сульфидирования в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (20%) + $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1:10), снятые при комнатной температуре с помощью излучения He-лампы ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$).

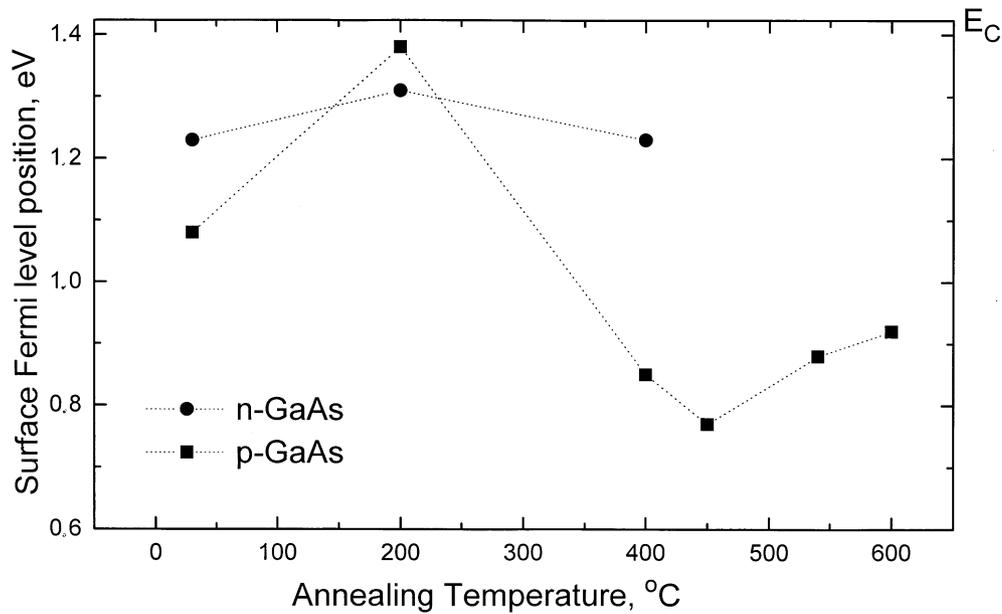


Рис. 2. Положение поверхностного уровня Ферми (E_{FS}) относительно края зоны проводимости (E_C) n -GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и p -GaAs $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, сульфидированных в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}(20\%) + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}(1:10)$, в зависимости от температуры отжига.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности снимались на спектрометре Perkin-Elmer PHI 5400 с использованием рентгеновского излучения $\text{Mg-K}\alpha$ (энергия $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) мощностью 300 W. Спектры валентной зоны регистрировались при комнатной температуре с помощью излучения He-лампы ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$).

Рамановские спектры регистрировались в диапазоне от 200 до 400 cm^{-1} на спектрометре Dilor XY [4]. Возбуждение осуществлялось излучением линии $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ Ar^+ лазера (глубина проникновения излучения в GaAs 50.3 nm [5]); мощность лазера составляла 2.5 mW. Исследовалось отношение интенсивности пика LO , связанного с обедненным слоем на поверхности полупроводника, к интенсивности пика L^- , обусловленного рассеянием на спаренной фоно-плазмонной моде в объеме на свободных носителях, что позволило определить толщину приповерхностного обедненного слоя полупроводника [4].

Фотолуминесценция возбуждалась излучением линии $\lambda = 530.9 \text{ nm}$ Kr^+ лазера мощностью 100 mW при комнатной температуре. Спектры записывались с помощью спектрометра IFS-66.

Работа выхода электронов с поверхности полупроводника определялась методом Кельвина путем измерения с помощью динамического конденсатора контактной разности потенциалов между полупроводником и пленкой золота, нанесенной на подложку SiO_2 [6].

Сульфидирование приводит к существенному уменьшению, а в ряде случаев и к полному удалению, слоя естественного окисла с поверхности полупроводника.

При этом на поверхности образуется тонкий сульфидный слой. Толщина этого слоя, оцененная из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, составила у GaAs 0.5–1.2 ML, а у InP 1.5–4.0 ML. При этом константа скорости формирования сульфидного слоя, являющаяся мерой химической активности ионов серы в растворе, т.е. скорость образования сульфидного слоя, отнесенная к концентрации серы в жидкой фазе, экспоненциально возрастает по мере увеличения обратной диэлектрической постоянной используемого растворителя [7], что свидетельствует о преимущественно электростатическом взаимодействии ионов с поверхностью полупроводника [8].

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия поверхностей n -GaAs(100) и p -GaAs(100), сульфидированных в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ показала, что поверхностный уровень Ферми находится в положении 1.23 и 1.08 eV выше края валентной зоны полупроводника для n -GaAs и p -GaAs соответственно (рис. 1), в то время как сульфидная обработка в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ оставляет уровень Ферми в положениях 0.8 eV [3] и 0.5 eV [9] для n -GaAs и p -GaAs соответственно, характерных для нессульфидированного полупроводника. Отжиг поверхности p -GaAs(100), сульфидированной в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, приводит к изменению положения уровня Ферми относительно краев зон полупроводника, в то время как отжиг (до 400°C) поверхности n -GaAs(100), сульфидированной в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, практически не влияет на положение уровня Ферми (рис. 2).

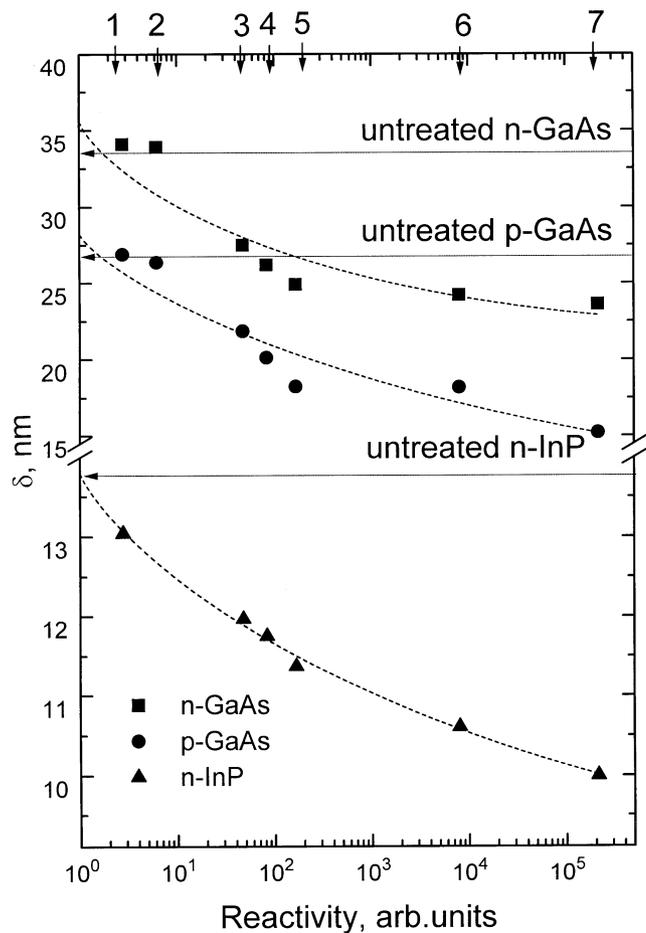


Рис. 3. Глубина приповерхностной обедненной области (δ) n -GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, p -GaAs $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и n -InP $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, сульфидированных в различных растворах, в зависимости от химической активности серы в растворе. Значения химической активности оценивались в [10]; стрелки на рисунке соответствуют: 1 — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 2 — $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$; 4 — $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 6 — $\text{Na}_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 7 — $\text{Na}_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Рамановская спектроскопия n -GaAs(100), p -GaAs(100) и n -InP(100) показала, что сульфидирование приводит к уменьшению глубины приповерхностной обедненной области полупроводника, причем к тем более сильному, чем выше химическая активность серы в растворе (рис. 3). Уменьшение глубины обедненной области свидетельствует о снижении плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Тот факт, что согласно данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии приповерхностный барьер в p -GaAs(100) заметно возрастает при сульфидировании в спиртовом сульфидном растворе, свидетельствует о том, что приповерхностный барьер образуется благодаря формированию на поверхности дипольного слоя из-за захвата электронов полупроводника электроотрицательным атомом серы. Действительно,

при сульфидировании происходит увеличение работы выхода полупроводника, а также увеличение энергии ионизации I полупроводника, свидетельствующее о формировании дипольного слоя на поверхности (рис. 4). Энергия ионизации увеличивается сильнее в растворе с большей химической активностью серы.

Сульфидная обработка поверхности n -GaAs(100) и p -GaAs(100) приводит к заметному возрастанию интен-

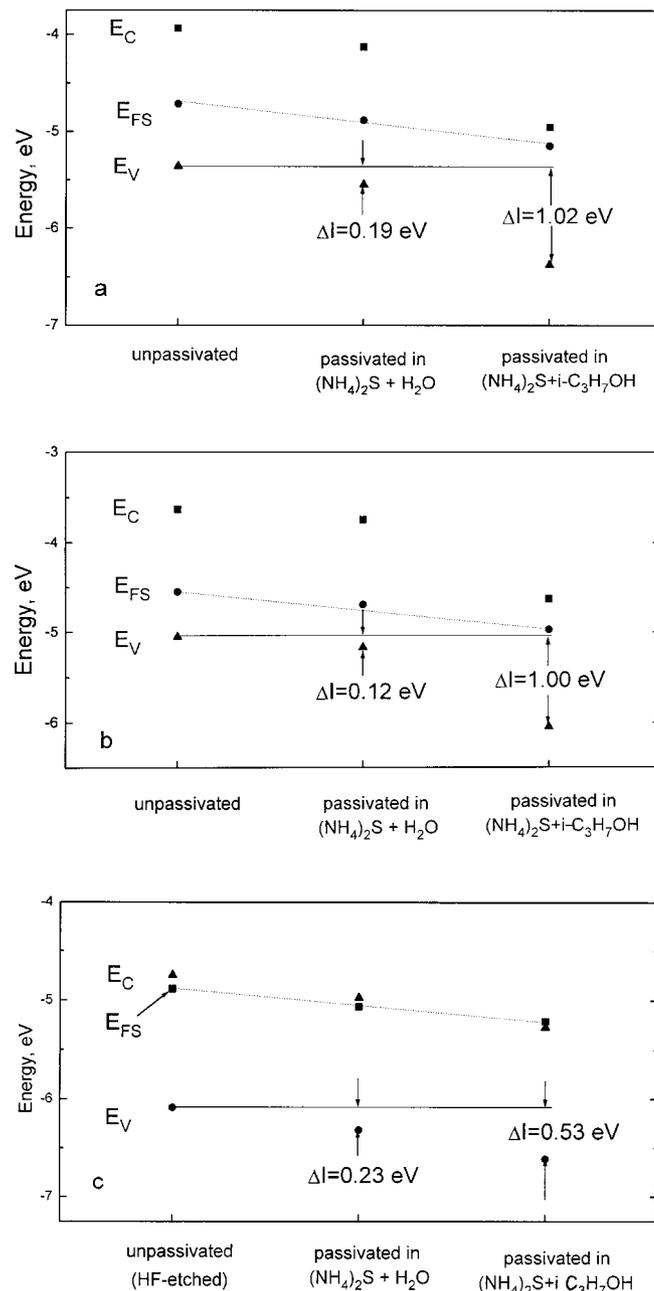


Рис. 4. Положение поверхностного уровня Ферми (E_{FS}) и края валентной зоны (E_V) и зоны проводимости (E_C) относительно уровня вакуума n -GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (a), p -GaAs $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (b) и n -InP $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (c) до и после сульфидирования в водном и изопропаноловом растворах сульфида аммония.

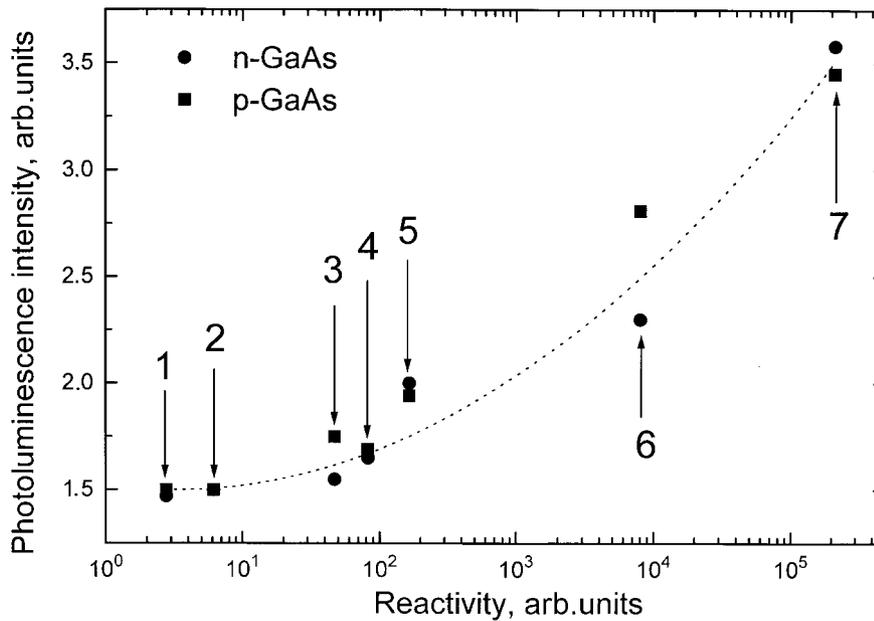


Рис. 5. Возрастание интенсивности фотолуминесценции n -GaAs $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и p -GaAs $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, сульфидированных в различных растворах, в зависимости от химической активности серы в растворе. Интенсивность фотолуминесценции несulfидированного полупроводника принималась за единицу. Стрелки соответствуют различным сульфидным растворам, см. подпись к рис. 3.

сивности фотолуминесценции полупроводника, причем это возрастание тем сильнее, чем выше химическая активность атома серы перед адсорбцией (рис. 5). Видно, что улучшение фотолуминесцентных свойств GaAs хорошо коррелирует с уменьшением глубины обедненной области полупроводника и, следовательно, с уменьшением плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника.

Таким образом, химическая активность атома перед адсорбцией играет ведущую роль при модификации электронной структуры поверхности полупроводника. При увеличении химической активности атомов серы возрастает эффективность электронной пассивации поверхности GaAs(100): возрастает интенсивность фотолуминесценции и снижается глубина приповерхностной обедненной области. Рост химической активности атомов серы в растворе приводит к возрастанию работы выхода и энергии ионизации GaAs и InP.

Работа была частично поддержана программой "Поверхностные атомные структуры (проект N 5.4.99)".

Список литературы

- [1] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, T.C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett. **51**, 33 (1987).
- [2] J.-F. Fan, Y. Kurata, Y. Nannichi. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2255 (1989).
- [3] H. Sugahara, M. Oshima, R. Klausner, H. Oigawa, Y. Nannichi. Surf. Sci. **242**, 335 (1991).
- [4] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, D.R.T. Zahn. J. Appl. Phys. **82**, 2640 (1997).
- [5] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. **B27**, 985 (1983).
- [6] R. Maeckel, H. Baumgaertner, J. Ren. Rev. Sci. Instrum. **64**, 694 (1993).
- [7] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. Mater. Sci. Engineer. **B44**, 376 (1997).
- [8] Е.А. Мелвин-Хьюз. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Химия, М. (1975). 472 с.
- [9] D. Paget, A.O. Gusev, V.L. Berkovits. Phys. Rev. **B53**, 4615 (1996).
- [10] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, N.M. Binh, M. Friedrich, D.R.T. Zahn. Sem. Sci. Technol. **13**, 611 (1998).