

УДК 538.971

©1994

## РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ С СУЛЬФИДИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ GaAs

*В.Н.Бессолов, С.Г.Ершов, А.Ф.Иванков, М.В.Лебедев*

Изучалось изменение работы выхода электронов с поверхности и поверхностной фотоэдс GaAs при обработке в растворах сульфида натрия. Показано, что в ходе сульфидирования уровень Ферми GaAs сдвигается относительно уровня вакуума так, что происходит изменение работы выхода электронов с поверхности полупроводника; при этом возрастает абсолютное значение поверхностной фотоэдс, что свидетельствует о снижении скорости поверхностной рекомбинации. Изменение работы выхода линейно уменьшается с увеличением исходной работы выхода нессульфидированного GaAs, при этом изменение работы выхода электронов с поверхности *n*-GaAs уменьшается с увеличением температуры химической обработки. Если исходная работа выхода нессульфидированного полупроводника меньше некоторой характеристической величины, то работа выхода полупроводника в процессе сульфидирования увеличивается, а в обратном случае — уменьшается. Характеристическая исходная работа выхода зависит от состава используемого раствора.

Управление электронными свойствами поверхности полупроводников  $A^3B^5$  приобрело в последние годы особую актуальность в связи с дальнейшей микроминиатюризацией полупроводниковых приборов. Среди методов управления электронными свойствами поверхности метод халькогенидной пассивации [1,2] по праву занимает одно из ведущих мест. Этот метод, заключающийся в обработке поверхности полупроводника в сульфид или селенидсодержащих растворах или газах, уже показал большие возможности для снижения скорости поверхностной рекомбинации во многих полупроводниках  $A^3B^5$  [3,4], что привело к значительному улучшению характеристик широкого ряда полупроводниковых приборов [5-8].

Ключом к пониманию процессов, происходящих в результате сульфидной обработки поверхности полупроводника, являются исследования изменения атомной и электронной структуры его поверхности при сульфидировании. Эти исследования ограничиваются, в основном, изучением изменения химического состава поверхности полупроводника [9,10] и поведения приповерхностного изгиба зон [11,12]. Работа выхода электронов с поверхности полупроводника является уникальной характеристикой, позволяющей характеризовать как электронную, так и атомную структуру поверхности полупроводника в целом. Работа выхода электронов с поверхности GaAs (110), на которой в условиях сверхвысокого вакуума адсорбируются атомы серы, исследовалась в [13]. При сульфидировании поверхности полупроводника из растворов электролитов энергетическое распределение электронов в ионах серы

будет качественно отличаться от распределения электронов в атомах, находящихся в условиях сверхвысокого вакуума, прежде всего тем, что уровни энергии электронов в растворе размыты из-за тепловых флуктуаций дипольных моментов частиц в полярной среде. Это должно привести к совершенно иной картине формирования химических связей на поверхности полупроводника.

В данной работе исследуется влияние температуры и химического состава раствора, а также исходной электронной структуры полупроводника на изменение работы выхода электронов с поверхности и поверхностной фотоэдс GaAs при сульфидной обработке.

Объектами исследований служили стандартные химически полированные пластины GaAs, ориентированные в плоскости (100). Изменение исходной электронной структуры поверхности полупроводника осуществлялось путем использования пластин GaAs различного типа проводимости и уровня легирования ( $n, p \cong 10^{15} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Исходная работа выхода  $\Phi_0$  была различной для образцов с различным типом проводимости и уровнем легирования. Для различных же образцов одного типа проводимости и уровня легирования  $\Phi_0$  совпадала с точностью  $\pm 0.01 \text{ eV}$ .

Химическая обработка поверхности GaAs проводилась при освещении лампой накаливания мощностью 200 W путем погружения исследуемого полупроводника либо в 0.1 M водный раствор  $\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$ , либо в 0.1 M раствор  $\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоме на время  $t = 1 \text{ min}$ .

Обработка проводилась при различных температурах в интервале 0–100 °C.

Измерения работы выхода электронов с поверхности полупроводника и поверхностной фотоэдс проводилась методом Кельвина, выполненном на основе динамического конденсатора. Измерения проводились в помощью металлического пробника, диаметр которого 2 mm.

Работа выхода пробника в процессе измерения менялась не более чем на  $\pm 10 \text{ eV}$ . Поверхностная фотоэдс измерялась путем освещения поверхности полупроводника гелий-неоновым лазером ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) с интенсивностью  $10^{15} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$ . Размеры образцов были не менее  $5 \times 10 \text{ mm}$ . Измерения проводились до и после сульфидной обработки.

## Экспериментальные результаты

В ходе сульфидирования GaAs происходит сдвиг поверхностного уровня Ферми GaAs относительно уровня вакуума так, что изменяется работа выхода электронов с его поверхности, причем этот сдвиг при обработке полупроводника в этиленгликолевом растворе в среднем на 0.15 eV выше, чем при обработке в водном растворе (рис. 1). Одновременно происходит изменение поверхностной фотоэдс: абсолютная величина ее вне зависимости от используемого растворителя увеличивается как в  $n$ -GaAs, так и в  $p$ -GaAs примерно в 2 раза, что свидетельствует о снижении скорости поверхностной рекомбинации GaAs при сульфидировании.

Изменение работы выхода электронов с поверхности GaAs при сульфидировании линейно уменьшается с увеличением исходной работы выхода нессульфидированного полупроводника  $\Phi_0$  (рис. 1). При этом существует некоторая характеристическая работа выхода  $\Phi_0^*$ , т.е.

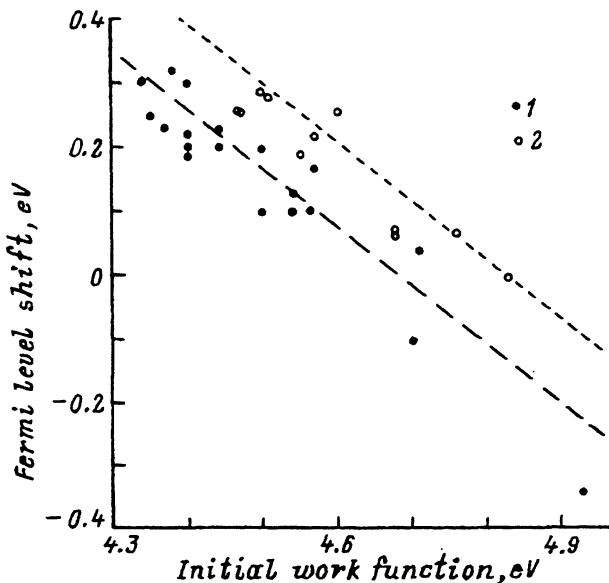


Рис. 1. Сдвиг поверхностного уровня Ферми при сульфидировании GaAs в двух растворах в зависимости от исходной работы выхода электронов с поверхности полупроводника.

Температура сульфидирования — комнатная.

0.1 M раствор  $\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$  в воде (1) и в этиленгликоле (2).

исходная работа выхода такого полупроводника, у которого уровень Ферми не сдвигается относительно уровня вакуума при сульфидировании. Если исходная работа выхода несulfидированного полупроводника  $\Phi_0$  выше, чем  $\Phi_0^c$ , то поверхностный уровень Ферми сдвигается при сульфидировании так, что работа выхода полупроводника уменьшается, а если  $\Phi_0 < \Phi_0^c$ , то работа выхода при сульфидировании увеличивается. Характеристическая работа выхода  $\Phi_0^c$  зависит от используемого растворителя: в водном растворе  $\Phi_0^c = 4.66 \pm 0.08 \text{ eV}$ , а в растворе этиленгликоля  $\Phi_0^c = 4.82 \pm 0.08 \text{ eV}$ . Наклон прямой  $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$  практически не зависит от используемого растворителя и равен  $0.91 \pm 0.25$ .

При сульфидировании  $n\text{-GaAs}$  ( $n = (0.6 - 1.5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Phi_0 = 4.54 \pm 0.01 \text{ eV}$ ) в водном растворе изменение работы выхода  $\Delta\Phi$  уменьшается с увеличением температуры, причем  $d(\Delta\Phi)/dT = (1.4 \pm 0.9) \times 10^{-3} \text{ eV/K}$  (рис. 2). Величина же поверхностной фотоэдс практически не зависит от температуры обработки (рис. 3).

Такое поведение работы выхода электронов с поверхности полупроводника при обработке его в сульфидсодержащих растворах можно объяснить, рассматривая процесс формирования химической связи между поверхностным атомом полупроводника и адсорбирующимся сульфид-ионом. Этот процесс является составной частью процесса формирования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводника  $A^3B^5$  при сульфидировании из растворов [14].

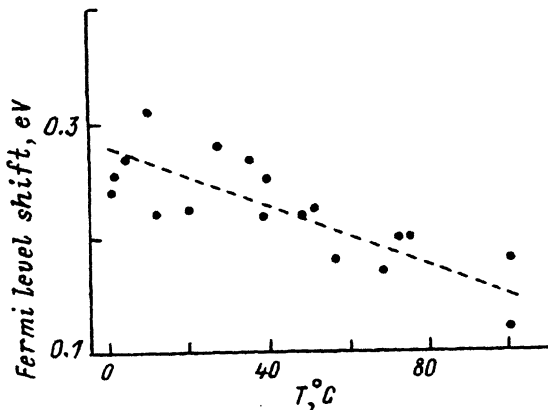


Рис. 2. Сдвиг поверхностного уровня Ферми при сульфидировании  $n$ -GaAs ( $n = (0.6 - 1.5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ;  $\Phi_0 = 4.54 \pm 0.01 \text{ eV}$ ) в водном растворе в зависимости от температуры обработки.

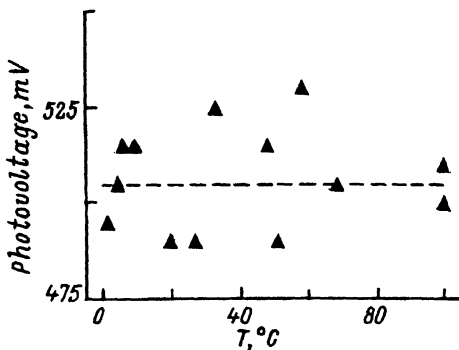


Рис. 3. Поверхностная фотоэдс сульфидированного в водном растворе  $n$ -GaAs ( $n = (0.6 - 1.5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ;  $\Phi_0 = 4.54 \pm 0.01 \text{ eV}$ ) в зависимости от температуры обработки.

В процессе формирования химической связи происходит перераспределения электронов между атомами, образующими эту связь: переход электронов с менее электроотрицательного на более электроотрицательный атом, при этом электроотрицательности атомов изменяются и в конце концов становятся равными [15]. Электроотрицательность  $\chi$  любой электронной системы (орбитали, атома, иона и т.д.) характеризуется электрохимическим потенциалом  $\mu$  электронов в этой системе [16]

$$\chi = -\mu. \quad (1)$$

Электрохимический потенциал электронов в полупроводнике — это уровень Ферми электронов полупроводника, отсчитываемый относительно уровня вакуума. Поэтому исходную работу выхода электронов с поверхности полупроводника  $\Phi_0$  можно отождествлять с начальной электроотрицательностью полупроводника

$$\chi_{sm}^0 = \Phi_0. \quad (2)$$

Электроотрицательность атома или иона в этих же терминах будет равна [15]

$$\chi_a^0 = \frac{I + A}{2}, \quad (3)$$

где  $I$  — энергия ионизации, т.е. энергетическое положение наивысших заполненных электронных состояний, а  $A$  — сродство к электрону, т.е.

положение наивысших вакантных состояний. Изменение заряда атома или иона на величину  $q$  приводит к линейному изменению электроотрицательности [15]

$$\chi_a = \chi_a^0 + b_a q, \quad (4)$$

где  $\chi_a^0$  — начальная (до изменения числа электронов) электроотрицательность атома или иона,  $b_a = 2\eta_a$  — удвоенная жесткость электронной системы атома или иона ( $b_a I - A$ ).

При приближении к поверхности полупроводника сульфид-иона на достаточно близкое расстояние электроны полупроводника и иона начнут взаимодействовать, а разность электроотрицательностей между ними начнет уменьшаться. При установлении термодинамического равновесия, т.е. когда произойдет полное выравнивание электроотрицательностей, электроотрицательность полупроводника, а следовательно и работа выхода электронов с его поверхности, будет уже отличаться от исходной  $\Phi_0$  на величину  $\Delta\Phi$ . На этом окончится процесс образования ковалентной связи между поверхностным атомом полупроводника и ионом серы. Характеристическая исходная работа электронов с поверхности полупроводника  $\Phi_0^c$ , при которой не происходит сдвига поверхностного уровня Ферми электронов в процессе сульфидирования, по-видимому, и равна электроотрицательности сульфид-иона в растворе.

Из (2) и (4) следует, что сдвиг поверхностного уровня Ферми, а следовательно и изменение работы выхода электронов с поверхности полупроводника при сульфидировании, будет

$$\Delta\Phi = \frac{b_{sm}}{b_{sm} + b_a} \times (\Phi_0^c - \Phi_0), \quad (5)$$

где  $b_{sm}$  — поверхностная запретная зона полупроводника, удвоенная жесткость электронной системы его поверхности. Значит, изменение работы выхода  $\Delta\Phi$  при сульфидировании должно линейно уменьшаться с увеличением исходной работы выхода полупроводника  $\Phi_0$ , что и наблюдается экспериментально (рис. 1). Отклонение наклона этой зависимости от 1 обусловлено ненулевой жесткостью  $b_a$  электронных систем ионов серы в растворе, т.е. наличием в энергетическом спектре электронов, связанных с сульфид-ионами в растворе, запрещенной зоны для электронов. Величину  $\Phi_0^c$  можно сопоставить с потенциалом сульфид-ионов в растворе, поэтому, согласно уравнению Нернста, с увеличением температуры величина  $\Phi_0^c$  линейно уменьшается, что и приводит к линейному уменьшению  $\Delta\Phi$  в  $n$ -GaAs (рис. 2).

Таким образом, исходная электронная структура поверхности GaAs, характеризующаяся положением уровня Ферми относительно уровня вакуума, а также химический состав и температура сульфидсодержащего раствора эффективно влияют на работу выхода электронов с сульфидированной поверхности GaAs.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Б.В.Царенкова за стимулирующие беседы.

Работа была частично поддержана грантом N R1V000, предоставленным Международным научным фондом (ISF).

## Список литературы

- [1] Sandroff C.J., Nottenburg R.N., Bischoff J.-C., Bhat R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 1. P. 33-35.
- [2] Sandroff C.J., Hegde M.S., Farrow L.A., Bhat R., Harbinson J.P., Chang C.C. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. N 1. P. 586-588.
- [3] Oigawa H., Fan J.-F., Nannichi Y., Sugihara H., Oshima M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. N 3A. P. L322-L325.
- [4] Iyer R., Chang R.R., Dubey A., Lile D.L. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. N 4. P. 1174-1179.
- [5] 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.
- [6] Новиков Е.Б., Хасиева Р.В., Шакиашвили Г.А. // ФТП. 1990. Т. 24. № 7. С. 1276-1278.
- [7] Tamanuki T., Koyama F., Iga K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. N 3. P. 499-500.
- [8] DeChiaro L.F., Sandroff C.J. // IEEE Trans. Electron. Devices 1992. V. 39. P. 561-563.
- [9] Carpenter M.S., Melloch M.R., Cowans B.A., Dardas Z., Delgas W.N. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. B7. N 4. P. 845-850.
- [10] Sandroff C.J., Hegde M.S., Chang C.C. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. B7. N 4. P. 841-844.
- [11] Besser R.S., Helms C.R. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 20. P. 1707-1709.
- [12] Berkovits V.L., Bessolov V.N., L'vova T.V., Novikov E.B., Safarov V.I., Khasieva R.V., Tsarenkov B.V. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 7. P. 3707-3711.
- [13] Koenders L., Blomacher M., Monch W. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. N 4. P. 1416-1420.
- [14] Bessolov V.N., Lebedev M.V., Novikov E.B., Tsarenkov B.V. // J. Vac. Sci. Technol. 1993. V. B11. N 1. P. 10-14.
- [15] Electronegativity / Ed. by K.D.Sen, C.K.Jorgensen, Springer-Verlag, 1987. P. 220.
- [16] Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palde W.E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. N 8. P. 3801-3807.

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

Поступило в Редакцию  
14 июня 1994 г.