

©1994 г.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР InP-In₂S₃

Б.И.Сысоев, В.Д.Линник, С.А.Титов

Воронежский технологический институт, 394000, Воронеж, Россия
(Получена 1 ноября 1993 г. Принята к печати 7 декабря 1993 г.)

Исследованы электрофизические свойства гетероструктур InP-In₂S₃, полученных термообработкой пластин InP в парах серы в квазизамкнутом объеме. Анализируется связь электрофизических характеристик структур с особенностями роста пленок In₂S₃. Показано, что температурные зависимости вольт-амперных, вольт-фарадных характеристик, а также аномальная релаксация емкости гетероструктур InP-In₂S₃ могут быть объяснены на основе модели полупроводниковая подложка-пленка с неоднородным потенциальным рельефом, образующимся вследствие легирования пленок In₂S₃ в процессе их роста.

Одной из основных проблем при создании полевых транзисторов на основе InP является электрическая нестабильность границы InP-естественный окисел (или осажденный диэлектрик) [1,2]. По данным работ [3,4], сульфидирование повышает электрическую стабильность поверхности InP. Высокое совершенство границы раздела InP-собственный сульфид и низкая плотность пограничных состояний отмечаются в [5-8]. При использовании двухкомпонентного подзатворного слоя (10 нм In₂S₃ + 80 нм SiO₂) на подложках из фосфида индия авторам [9] удалось реализовать полевой транзистор с подвижностью электронов в канале до 3800 см²/В·с при комнатной температуре. Однако зависимость электрофизических свойств гетероструктур InP-In₂S₃ от условий роста пленок In₂S₃ на подложках InP, на наш взгляд, изучена недостаточно. В настоящей работе исследованы температурные зависимости вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, а также релаксация емкости гетероструктур InP-In₂S₃, полученных обработкой пластин InP в парах серы в квазизамкнутом объеме [8,10]. Обсуждается влияние механизма роста пленок на электрофизические параметры гетероструктур InP-In₂S₃.

Монокристаллические пластины фосфида индия *n*- и *p*-типа проводимости ориентаций (100) с концентрацией свободных носителей заряда $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ подвергались химико-динамическому полирующему травлению в HCl:HNO₃:HClO₄:CH₃COOH (1:5:1:1) на глубину до 50 мкм.

Затем подложки помещались в квазизамкнутый объем кварцевого реактора, где при температуре $550 \div 600$ К осуществлялась их обработка в парах серы, источник которой находился при температуре $330 \div 300$ К.

Электроннографические и рентгеноструктурные исследования показали, что получены монокристаллические слои дефектной фазы β - In_2S_3 с упорядоченным расположением стехиометрических вакансий [11].

С помощью эллипсометрических исследований обнаружено, что к структурам $\text{InP}-\text{In}_2\text{S}_3$ применима такая модель: поглощающая подложка-переходный слой толщиной $150 \div 200$ Å с линейным изменением показателя преломления по толщине-промежуточный слой с коэффициентом преломления $1.8 \div 2.0$ -верхний слой с комплексным показателем преломления $(2.2 \div 2.3) + i(0.15 \div 0.20)$.

При достаточно больших временах обработки InP в парах серы толщина пленки In_2S_3 зависит от времени параболически, что указывает на диффузионный механизм роста. Энергия активации процесса образования слоев In_2S_3 , найденная нами из измерений температурной зависимости толщины, составляет 1.51 эВ и близка к энергии активации диффузии серы в In_2S_3 1.53 эВ, полученной в [12]. Следовательно, формирование пленок ограничивается диффузией серы через слой In_2S_3 .

При диффузионном механизме роста пленки концентрация диффундирующей серы у границы с InP значительно ниже, чем у внешней границы. При достаточно быстром остывании образца после процесса гетеровалентного замещения это неоднородное распределение внедренной серы «замораживается».

Таким образом, оптическая неоднородность по толщине исследуемых пленок, вероятно, связана с неравномерным распределением серы в пленках сульфида индия. Этот вывод подтверждается данными рентгеновского микроанализа и экспериментами по отжигу гетероструктур $\text{InP}-\text{In}_2\text{S}_3$ в вакууме и парах серы.¹ На начальных стадиях (до 400 Å) рост пленок ограничен скоростью химической реакции гетеровалентного замещения. Такие тонкие пленки имеют постоянный по толщине показатель преломления.

В [13,14] сообщается, что отжиг монокристаллов β - In_2S_3 в вакууме приводит к потере серы, увеличению концентрации сверхстехиометрического индия и росту проводимости, а отжиг в парах серы способствует приближению соединения β - In_2S_3 к стехиометрии, т.е. снижению концентрации сверхстехиометрического индия и соответственно уменьшению проводимости In_2S_3 . Авторы [13] полагают, что проводимость n -типа монокристаллов In_2S_3 вызвана наличием сверхстехиометрических атомов индия в катионных вакансиях решетки, нарушающим равенство между неупорядоченными катионами (донорами) и катионными вакансиями (акцепторами). Проводимость увеличивается с ростом дефицита серы.

Нами наблюдалось уменьшение на $1 \div 2$ порядка сквозных токов через пленки In_2S_3 на подложках InP после отжига в парах серы и увеличение токов более чем на два порядка после отжига в вакууме, что подтверждает вывод об определяющем влиянии сверхстехиометрического индия на проводимость пленок In_2S_3 . В пленках In_2S_3 с нерав-

¹ Температура отжига в парах серы (~ 250 °С) недостаточна для дальнейшего увеличения толщины слоя In_2S_3 .

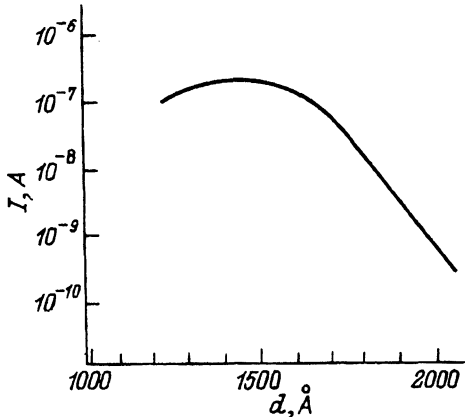


Рис. 1. Зависимость сквозного тока I в гетероструктуре $n\text{-InP-In}_2\text{S}_3$ от толщины d пленки In_2S_3 при смещении 0.8 V.

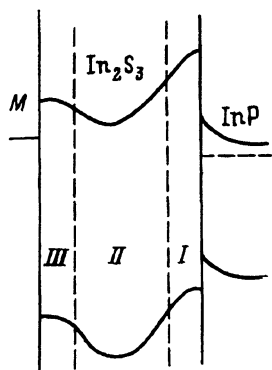


Рис. 2. Предполагаемый потенциальный рельеф в слое In_2S_3 .

номерным распределением серы по толщине концентрация донорного сверхстехиометрического индия также неоднородна.

Экспериментальная зависимость сквозных токов в структурах $\text{InP-In}_2\text{S}_3$ от толщины пленки (рис. 1) показывает, что у достаточно толстых слоев In_2S_3 , имеющих по эллипсоидным данным изменение коэффициента преломления по толщине, величина токов уменьшается. Это, видимо, связано с ограничением тока верхним слоем In_2S_3 с повышенным содержанием серы.

Слабое отличие проводимости тонких пленок по сравнению со слоями средней толщины ($400 \div 1200$ Å), на наш взгляд, связано с тем, что в таких пленках ток определяется высокоомным подслоем In_2S_3 , расположенным вблизи границы с InP (слой I на рис. 2).

В [15,16] обнаружено, что в слоях собственного сульфида, образованного термообработкой InP в парах серы [15] или погружением пластин InP в раствор содержащих серу веществ [16], имеется фосфор. Литературные данные о влиянии фосфора на электропроводность сульфида индия неоднозначны. В [13] утверждается, что электрические характеристики образцов, содержащих примеси меди, фосфора, кадмия, близки к характеристикам высокоомных нелегированных образцов, на основании чего делается вывод, что эти примеси в In_2S_3 скорее всего электрически неактивны. В [17] сообщается, что отжиг In_2S_3 в атмосфере элементов V группы уменьшает проводимость In_2S_3 , также как и отжиг в парах серы. С другой стороны, рентгеноструктурные исследования пленок In_2S_3 различной толщины на подложках InP показывают, что тонкие (~ 200 Å) пленки In_2S_3 имеют поликристаллическую структуру, в то время как толстые слои (~ 2000 Å) являются монокристаллическими. В связи с этим можно предположить, что подслой In_2S_3 вблизи границы с InP имеет меньшую проводимость по сравнению с вышележащими слоями вследствие либо его вероятной поликристалличности, либо повышенного содержания фосфора.

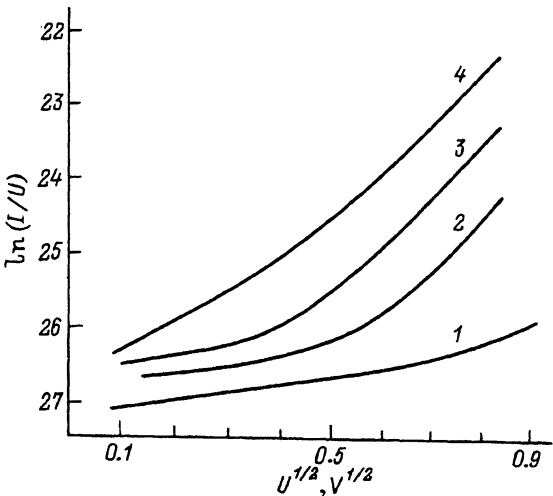


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетероструктур InP-In₂S₃.
T, K: 1 — 136, 2 — 204, 3 — 234, 4 — 269.

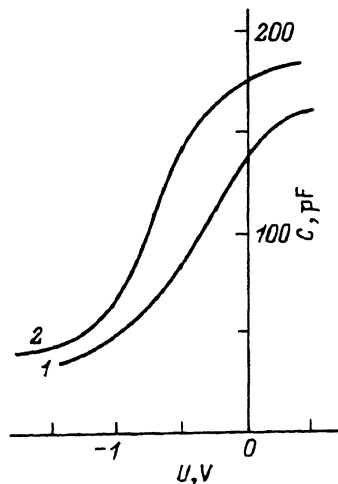


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики гетероструктур n-InP-In₂S₃.
T, K: 1 — 100, 2 — 293.

Таким образом, условия роста пленок In₂S₃ на InP таковы, что пленки легированы серой у внешней границы, фосфором у внутренней и, возможно, обладают поликристаллической структурой у границы с InP. Это должно приводить к неоднородному потенциальному рельефу в пленке (рис. 2). С ростом толщины пленки влияние верхнего слоя, легированного серой (слой III на рис. 2), на ток в пленке возрастает и сквозные токи уменьшаются. Проводимость пленок толщиной до 1200 Å при комнатной температуре определяется областью, граничащей с InP и обогащенной фосфором (слой I на рис. 2).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых структур (рис. 3) при температуре жидкого азота спрямляются в координатах Пула-Френкеля, причем наклон $\beta = 2.3 \text{ В}^{1/2}$ удовлетворительно совпадает с рассчитанным по формуле

$$\beta = \frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{\pi \epsilon \epsilon_0 d}},$$

где d, ϵ — толщина и диэлектрическая проницаемость пленки In₂S₃.

Вблизи комнатной температуры проводимость пленки In₂S₃ определяется проводимостью слоя I, и наклон ВАХ — толщина этого слоя (200÷300) Å. В промежуточной области температур при достаточно больших напряжениях наклон ВАХ также определяется переносом носителей через слой I. Энергия активации ловушек, определенная из температурной зависимости тока с учетом эффекта Пула-Френкеля, составляет 0.33 эВ и близка к значению, найденному в [18].

Вольт-фарадные характеристики гетероструктур n-InP-In₂S₃ в области температур (100÷300) К приведены на рис. 4. Сдвиг C-V-характеристики при изменении температуры является результатом захвата электронов на ловушки в In₂S₃ при низких температурах. Найденная по температурному сдвигу C-V-характеристик концентрация

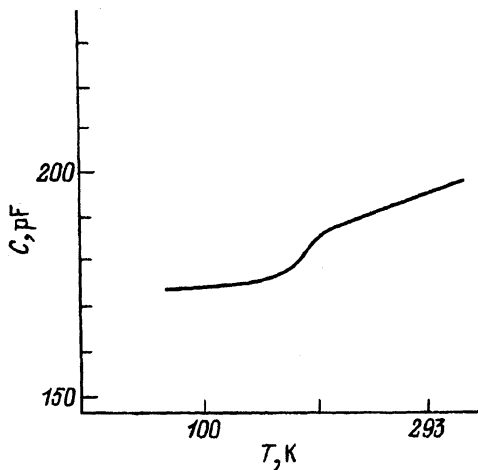


Рис. 5. Температурная зависимость емкости гетероструктур $n\text{-InP-In}_2\text{S}_3$ в режиме обогащения.

глубоких центров в предположении их однородного распределения по толщине пленки составляет $(5 \div 7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Уменьшение емкости в режиме обогащения при снижении температуры (рис. 5) может быть обусловлено захватом электронов на ловушки в области II (см. рис. 2). Это приводит к тому, что при увеличении обогащающего напряжения отрицательный заряд в области II не уменьшается из-за утечек через слой III, как это имеет место при повышенных температурах, а увеличивается из-за захвата электронов на ловушки. Поэтому с увеличением обогащающего напряжения емкость области пространственного заряда в InP при низких температурах растет медленнее, чем при высоких.

Частотная дисперсия емкости гетероструктур $n\text{-InP-In}_2\text{S}_3$ не превышает $5 \div 10\%$ в диапазоне $10 \text{ кГц} \div 1 \text{ МГц}$.

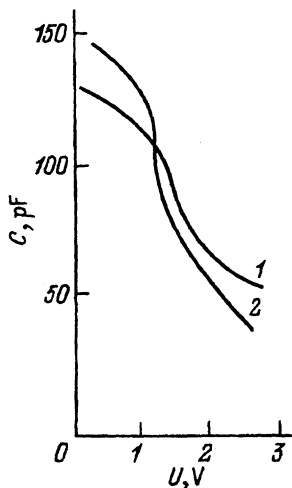


Рис. 6. Вольт-фарядные характеристики гетероструктур $p\text{-InP-In}_2\text{S}_3$. $T, \text{ K}$: 1 — 100, 2 — 293.

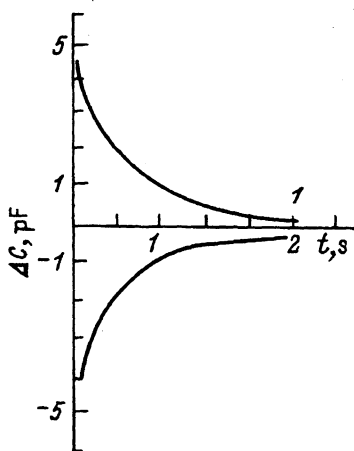


Рис. 7. Зависимость емкости от времени после подачи импульса напряжения в режиме обеднения (1) и режиме обогащения (2).

$C-V$ -характеристики гетероструктур $n\text{-InP-In}_2\text{S}_3$ приведены на рис. 6. Емкость этих гетероструктур в условиях обогащения основными носителями заряда меньше геометрической, что может быть связано с закреплением уровня Ферми или образованием подлегированного серой и ею компенсированного слоя InP толщиной $500 \div 800 \text{ \AA}$. В пользу второго предположения говорит отсутствие сдвига $C-V$ -характеристик при изменении температуры.

Релаксация емкости ряда исследованных гетероструктур носит аномальный характер [19], т.е. после подачи импульса смещения, обедняющего поверхность InP основными носителями $\Delta C(t) = C(t) - C(\infty) > 0$ (рис. 7, кривая 1). При снижении температуры до $180 \div 250 \text{ K}$ происходит изменение знака $\Delta C(t)$.

Переключение напряжения из обедняющего в обогащающее вызывает релаксацию емкости с $\Delta C(t) < 0$ (рис. 7, кривая 2). При снижении температуры происходит уменьшение величины ΔC , а на некоторых структурах и изменение ее знака.

Аномальная релаксация емкости [$\Delta C(t) > 0$] структур InP-In₂S₃ может быть объяснена на основе предложенной выше модели полупроводниковая подложка-полупроводниковая пленка с неоднородным легированием (рис. 2).

При приложении к гетероструктуре $n\text{-InP-In}_2\text{S}_3$ отрицательного смещения в потенциальной яме (слой II на рис. 2) накапливаются свободные электроны с характерным временем, зависящим от величины тока через слой III. Их отрицательный заряд индуцирует в подложке InP заряд ионизированных доноров, что приводит к постепенному увеличению толщины обедненного слоя, т.е. релаксации емкости с $\Delta C(t) > 0$. Ступенчатое уменьшение отрицательного напряжения приводит к рассасыванию отрицательного заряда свободных электронов через слой III, обладающий более высокой, чем слой I, проводимостью. Это приводит к уменьшению толщины обедненного слоя и релаксации емкости с $\Delta C(t) < 0$.

При низких температурах уменьшаются токи утечки через слои I, III, а концентрация свободных электронов в области II снижается из-за захвата на ловушки. Поэтому заряд в области II уже практически не зависит от полярности и величины напряжения на металлическом электроде, релаксация емкости приобретает обычный характер и может быть обусловлена перезарядкой состояний на границе раздела InP-In₂S₃ или является RC-релаксацией в слое I.

Таким образом, легирование пленок In₂S₃ фосфором и серой, а также возможная перестройка кристаллической структуры пленок в процессе их роста на подложках InP приводит к формированию потенциального рельефа в In₂S₃, что оказывает существенное влияние на электрофизические свойства гетероструктур InP-In₂S₃. Это обстоятельство необходимо учитывать при создании высокоэффективных полевых приборов на основе InP с использованием подзатворных слоев In₂S₃.

Список литературы

- [1] M. Okamura, T. Kobayashi. Japan. J. Appl. Phys., 19, 2143 (1980).
- [2] J.F. Wager, K.M. Geib, C.W. Wilmsen, L.L. Kazmersky. J. Vac. Sci. Techn. B, 1, 778 (1983).
- [3] P. Klopfenstein, G. Bastede, M. Rouzeyre, M. Gendry, J. Durand. J. Appl. Phys., 63, 150 (1988).

- [4] M. Gendry, J. Durand. *Ann. Chim. Fr.*, **128**, 97 (1987).
- [5] R. Iyer, R.R. Chang, D.R. Lile. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 134 (1988).
- [6] R. Leonelli, C.S. Sundararaman, J.F. Currie. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2678 (1991).
- [7] Б.И. Бедный, Л.А. Суслов, Н.В. Байдусь, И.А. Карпович. *ФТП*. **26**, 1983 (1992).
- [8] Б.И. Сысоев, В.Д. Линник, С.А. Титов, М.М. Стрилец. *Поверхность*, вып. 3, 103 (1993).
- [9] P. Dimitrou, G. Post, A. Scavennec, N. Duhamel. *Physica*, **129 (B)**, 399 (1985).
- [10] Б.И. Сысоев, Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин, А.В. Буданов, Т.В. Проконова, С.В. Фетисова. *ФТП*, **25**, 669 (1991).
- [11] R. Diehl, R. Nitsche. *J. Cryst. Growth*, **28**, 306 (1975).
- [12] В.Е. Тэзиэван, С.А. Рацев, Г.Ю. Ляликова. *Тез. докл. конф. по электрон. матер.*, 215. Новосибирск (1992).
- [13] W. Rehwald, G. Harleke. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1309 (1965).
- [14] А.Р. Регель, П.П. Серегин, Ф.С. Насреддинов, А.А. Агзамов. *ФТП*, **22**, 1144 (1988).
- [15] S. Rakib, M. Gendry, P. Klopfenstein, R. Saodli, J. Durand. *Thin Sol. Films*, **187**, 309 (1990).
- [16] C.S. Sundararaman, P. Poulin, J.F. Currie, R. Leonelli. *Can. J. Phys.*, **69**, 329 (1991).
- [17] R.H. Babe, W.H. McCarrol. *J. Phys. Chem. Sol.*, **10**, 339 (1959).
- [18] Т.С. Сиденко, П.С. Смертенко, А.С. Чернова. *УФЖ*, **25**, 1162 (1980).
- [19] Н.А. Урманов. *ФТП*, **26**, 1635 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова
