

06.2;06.3;12

©1995

СУЛЬФИДНАЯ ПАССИВАЦИЯ GaAs В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

В.Н.Бессолов, А.Ф.Иванков, Е.В.Коненков, М.В.Лебедев

Метод сульфидной пассивации, заключающийся в обработке поверхности в водных растворах сульфидов [1], позволяет значительно снизить плотность поверхностных состояний у полупроводников A^3B^5 [2] и за счет этого улучшить характеристики биполярных транзисторов [1], МДП структур [3], фотоприемников [4], лазеров [5] и других полупроводниковых приборов. Однако основной причиной, сдерживающей использование этого метода в полупроводниковой электронике, является сравнительно быстрая деградация свойств пассивированной поверхности [6].

Обработка поверхности полупроводника в сульфидных растворах приводит к существенному возрастанию интенсивности фотолюминесценции полупроводника [7]. Однако под действием возбуждающего люминесценцию света интенсивность фотолюминесценции быстро (в течение десятков минут) уменьшается до величин, характерных для не пассивированного полупроводника [6,8]. В связи с этим предпринимаются различные попытки уменьшить деградацию свойств сульфидированной поверхности. Одним из путей является электрохимическая пассивация [8,9], позволяющая существенно уменьшить деградацию фотолюминесцентных свойств под действием падающего света. Еще один возможный путь улучшения свойств пассивированной поверхности — использование для пассивации растворов различных сульфидов (Na_2S [7], $(NH_4)_2S_x$ [2], S_2Cl_2 [10], тиолов [11] и других сложных органических материалов [12]).

В данной работе сравниваются фотолюминесцентные свойства поверхности GaAs (100), сульфидированной из растворов сульфида натрия на основе различных растворителей. В качестве растворителей использовались как традиционные вода и этиленгликоль (использующийся главным образом при электрохимической пассивации [9]), так и — впервые — изопропиловый спирт.

Объектами исследований служили эпитаксиальные слои GaAs, ориентированные в плоскости (100), выращенные га-

зофазной эпитаксией из металлоорганических соединений. Использовались слои n -типа ($n = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и p -типа ($p = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) проводимости.

Химическая обработка поверхности GaAs проводилась путем погружения исследуемого полупроводника в насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$ в воде, либо в этиленгликоле ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), либо в изопропиловом спирте ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) на время $t = 1$ мин. Обработка проводилась при комнатной температуре. После сульфидирования образцы промывались соответствующим чистым растворителем и высушивались на воздухе.

Фотолюминесценция возбуждалась Хе лазером ($I = 3.0 \text{ кВт/см}^2$) и регистрировалась при комнатной температуре. Деградация люминесцентных свойств сульфидированного GaAs изучалась при непрерывном возбуждении его поверхности светом лазера и одновременном измерении интенсивности максимума спектра с энергией 1.412 эВ в течение 25 минут.

Экспериментальные результаты таковы. Интенсивность фотолюминесценции как n -, так и p -GaAs существенно возрастает после сульфидной обработки. Степень возрастания интенсивности люминесценции различна для поверхностей GaAs, сульфидированных из растворов на основе различных растворителей (рис. 1). Наиболее значительное возрастание интенсивности, по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции нессульфидированной поверхности, наблюдалось после сульфидирования в растворах на основе изопропилового спирта: в n -GaAs интенсивность возросла в 430 раз (рис. 1, а), а в p -GaAs — в 875 раз (рис. 1, б). Видно, что сульфидирование поверхности GaAs в растворах на основе изопропилового спирта приводит к значительно более сильному (по сравнению с традиционно используемой обработкой в водных растворах) возрастанию интенсивности фотолюминесценции: в n -GaAs — в 9, а в p -GaAs — в 2.5 раза. Отметим, что предварительное травление полупроводника в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 8 : 500) перед сульфидированием не приводило к еще более существенному улучшению фотолюминесцентных свойств сульфидированной поверхности ни в одном из используемых растворов.

Деградационные свойства поверхности GaAs, сульфидированной в растворе на основе изопропилового спирта, так же существенно лучше, чем свойства поверхности, обработанной в водных растворах и в растворах на основе этиленгликоля (рис. 1). Действительно, у GaAs, обработанного в растворе на основе изопропилового спирта, интенсивность фотолюминесценции в максимуме спектра при возбуждения светом Хе лазера в течение 25 мин спадает на 30 % для

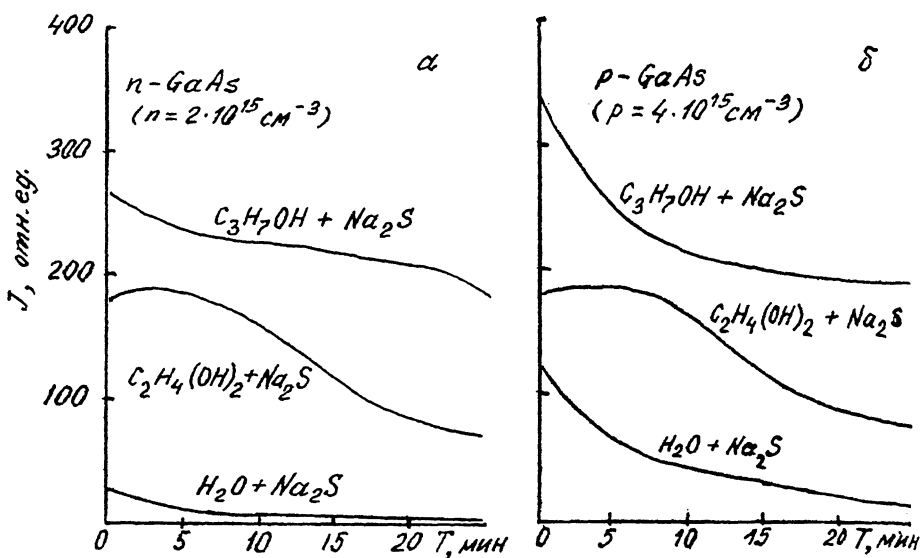


Рис. 1. Изменение интенсивности максимума спектра фотолюминесценции ($h\nu = 1.412$ эВ), сульфидированного в трех разных растворах GaAs при возбуждении светом Хе лазера ($I = 3$ кВт/см²) от времени: а — n-GaAs ($n = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³); б — p-GaAs ($p = 4 \times 10^{15}$ см⁻³).

(Интенсивность фотолюминесценции несulfидированного полупроводника была в этих единицах у n-GaAs — 0.6, а у p-GaAs — 0.4).

n-GaAs и на 80 % для p-GaAs, в то время как для GaAs, сульфидированного в водном растворе, интенсивность при этом упала в 13 и в 8 раз соответственно. Поверхность, сульфидированная в растворе на основе этиленгликоля, имеет лучшие деградиационные свойства, чем сульфидированная в водных растворах, но худшие (примерно в 1.5–2 раза), чем сульфидированная в растворе на основе изопропилового спирта.

Возрастание интенсивности фотолюминесценции GaAs при сульфидировании из растворов сульфида натрия в различных растворителях находится в тесной корреляции с диэлектрической проницаемостью растворителя (рис. 2): это возрастание более существенно при использовании менее полярного растворителя. Это, по-видимому, связано с тем, что уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя ведет к более высокой вероятности образования связей Ga-S, с которыми, согласно [13], главным образом и связана эффективная пассивация электронных свойств поверхно-

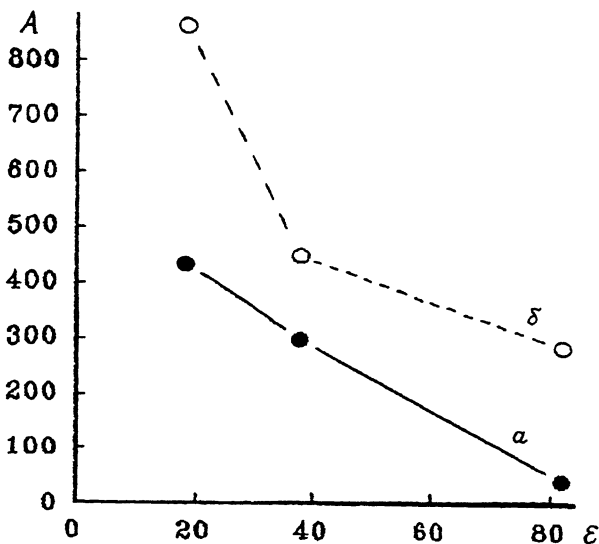


Рис. 2. Возрастание (по отношению к несulfидированному GaAs) интенсивности максимума спектра фотолюминесценции ($h\nu = 1.412$ эВ) при sulfидировании в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя: а — *n*-GaAs, б — *p*-GaAs.

сти GaAs. Действительно, электронные системы атомов As на поверхности GaAs являются существенно более мягкими, чем электронные системы атомов Ga [14]. Уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя ведет к увеличению энергии реорганизации раствора λ [15], которая связана с жесткостью электронной системы сульфид-иона в растворе. Увеличение же жесткости электронной системы сульфид-иона и приводит к более высокой вероятности образования связей его с более жестким атомом — связями Ga-S.

Лучшие деградационные свойства поверхности, sulfидированной в растворе на основе изопропилового спирта, также можно связать с наличием связей Ga-S, для разрыва которых требуется большая энергия, чем для разрыва связей As-S [16].

Таким образом, сульфидная пассивация поверхности GaAs в растворах на основе изопропилового спирта приводит к более сильному снижению потерь на поверхностную рекомбинацию по сравнению с пассивацией в водных и этиленгликолевых растворах. С точки зрения деградационных

свойств такая пассивация также является наиболее перспективной по сравнению с традиционными технологиями.

Авторы выражают благодарность профессору Б.В. Царенкову за стимулирование данной работы. Работа была частично поддержана Международным научным фондом (Грант № R1V000).

Список литературы

- [1] *Sandroff C.J., Nottenburg R.N., Bischoff J.-C., Bhat R.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 1. P. 33-35.
- [2] *Yablonovitch E., Sandroff C.J., Bhat R., Gmitter T.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 6. P. 439-441.
- [3] *Fan J.F., Oigawa H., Nannichi Y.* // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 7. P. L1331-1333.
- [4] *Carpenter M.S., Melloch M.R., Lundstrom M.S., Tobin S.P.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 25. P. 2157-2159.
- [5] *DeChiaro L.F., Sandroff C.J.* // IEEE Trans. Electron. Devices. 1992. V. 39. N 3. P. 561-565.
- [6] *Hasegawa H., Ishii H., Sawada T., Saitoh T., Konishi S., Liu Y., Ohno H.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. N 4. P. 1184-1192.
- [7] *Skromme B.J., Sandroff C.J., Yablonovitch E., Gmitter T.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 24. P. 2022-2024.
- [8] *Hou X.Y., Cai W.Z., He Z.Q., Hao P.H., Li Z.S., Ding X.M., Wang X.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 18. P. 2252-2254.
- [9] *Yota J., Burrows V.A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 11. N 4. P. 1083-1088.
- [10] *Li Z.S., Cai W.Z., Su R.Z., Dong G.S., Huang D.M., Ding X.M., Hou X.Y., Wang X.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 25. P. 3425-3427.
- [11] *Lunt S.R., Santangelo P.G., Lewis N.S.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. V. 9. N 4. P. 2333-2336.
- [12] *Asai K., Miyashita, Ishigure K., Fukatsu S.* // Surf. Sci. 1994. V. 306. P. 37-41.
- [13] *Ohno T.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 12. P. 6306-6311.
- [14] *Piquini P., Fazio A., Dal Pino A.* // Surf. Sci. 1994. V. 313. P. 41-51.
- [15] *Bessolov V.N., Lebedev M.V., Novikov E.B., Tsarenkov B.V.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. N 1. P. 11-14.
- [16] *Ohno H., Kawanishi H., Akagi Y., Nakajima Y., Hijilata T.* // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. N 11. P. 2473-2476.

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

Поступило в Редакцию
18 октября 1994 г.