

06.2;12

РОЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОГО ПОКРЫТИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ GaAs

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

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотолуминесценции исследовались свойства поверхности GaAs, сульфидированной растворами неорганических сульфидов (Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) в различных растворителях (вода, спирты): изменение раствора приводило к изменению эффективности химических процессов на поверхности. Обнаружен химико-кинетический эффект: возрастание эффективности электронной пассивации поверхности GaAs при увеличении константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия.

1. Реальная поверхность GaAs покрыта относительно толстым (несколько нанометров) слоем естественного окисла, наличие которого приводит к возникновению высокой плотности поверхностных состояний в запретной зоне полупроводника и, как следствие, к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации, которая отрицательно влияет на работу многих полупроводниковых приборов.

Для повышения эффективности работы приборов активно разрабатываются различные методы пассивации поверхности. С химической точки зрения, в задачу пассивации входит удаление слоя естественного окисла и формирование на поверхности полупроводника тонкого защитного покрытия, препятствующего окислению ее в атмосфере. С электронной точки зрения пассивация должна приводить к снижению плотности поверхностных состояний и скорости безызлучательной поверхностной рекомбинации.

В отличие от других способов пассивации поверхности GaAs, метод сульфидной пассивации [1], заключающийся в обработке полупроводника в сульфидсодержащих растворах, сочетает как химическую, так и электронную пассивацию. Этот метод, с одной стороны, приводит к удалению окисного слоя с поверхности полупроводника и формированию на ней тонкого (практически моноатомного) сульфидного покрытия. С другой стороны, сульфидная пассивация приводит к заметному снижению плотности поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации, что позволило улучшить характеристики многих полупроводниковых приборов.

Электронные свойства пассивированной поверхности GaAs в существенной степени должны определяться химией процесса сульфидирования. Так, например, свойства сульфидированной поверхности GaAs сильно зависят как от используемого растворителя [2,3], так и от используемого сульфида [4].

В данной работе обнаружен химико-кинетический эффект: с увеличением константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия возрастает эффективность электронной пассивации поверхности GaAs.

2. Исследуемые структуры представляли собой слои n -GaAs ($n = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) толщиной 10 мкм, выращенные методом MOCVD на полуизолирующей подложке GaAs(100). Перед сульфидированием структуры обрабатывались в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : 8\text{H}_2\text{O}_2 : 500\text{H}_2\text{O}$.

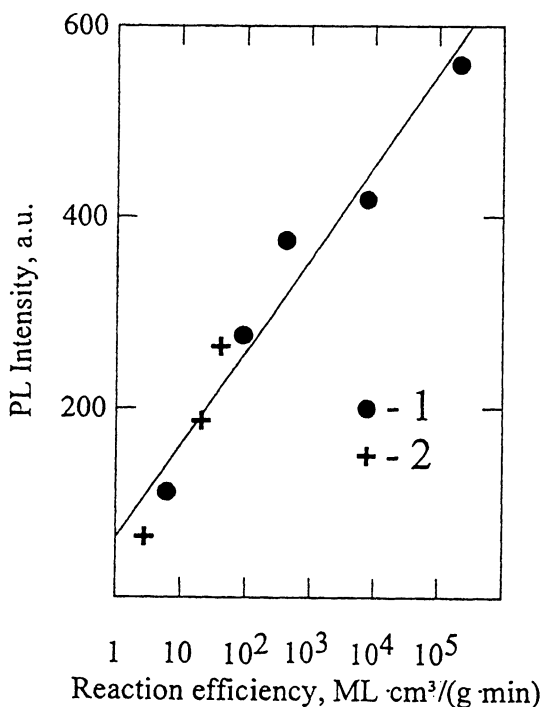
Сульфидирование проводилось при освещении лампой накаливания мощностью 200 Вт путем погружения структуры в раствор на 1 мин. Эффективность химической реакции сульфидирования менялась за счет изменения исходных реагентов (сульфида и растворителя). Использовались, во-первых, насыщенные растворы сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$) в воде и в различных спиртах (этиленгликоле ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), этаноле ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), изопропанолем ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и трет-бутанолем ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$)). Во-вторых, использовались растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в воде и в различных спиртах. Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в водном растворе была 10%, концентрация же в спиртовых растворах была около 1% (проценты объемные). Весовое содержание серы в растворах (N_i) приведено в таблице. Сульфидирование проводилось при комнатной температуре.

Химический состав поверхности GaAs до и после сульфидирования изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры снимались на спектрометре Perkin-Elmer PHI 5400 с использованием рентгеновского излучения Mg-K_α ($h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$) мощностью 300 Вт. Рентгеновские спектры получали при угле отбора фотоэлектронов 45° . Структуры помещались в вакуумную камеру не позже, чем через 10 мин после окончания процесса сульфидирования.

Для оценки эффективности электронной пассивации поверхностных состояний полупроводника измерялась интенсивность фотolumинесценции в максимуме излучения GaAs при комнатной температуре ($h\nu = 1.412 \text{ эВ}$). Фотolumинесценция возбуждалась Хе лазером ($I = 3.0 \text{ кВт/см}^2$). Возрастание интенсивности фотolumинесценции свидетельствовало о снижении скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации.

Состав раствора	Содержание серы в растворе N_I (г · см ⁻³)	Степень сульфидного покрытия поверхности GaAs N_s (в монослоях)	Интенсивность фото- люминесценции суль- фидированного GaAs*
(NH ₄) ₂ S + H ₂ O	1.7 · 10 ⁻¹	0.47	65
(NH ₄) ₂ S + <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	1.7 · 10 ⁻²	0.35	187
(NH ₄) ₂ S + <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	1.7 · 10 ⁻²	0.70	265
Na ₂ S + H ₂ O	6.2 · 10 ⁻²	0.38	112
Na ₂ S + C ₂ H ₄ (OH) ₂	8.1 · 10 ⁻³	0.73	277
Na ₂ S + C ₂ H ₅ OH	2.4 · 10 ⁻³	1.00	376
Na ₂ S + <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	1.6 · 10 ⁻⁴	1.28	418
N ₂ S + <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	2.4 · 10 ⁻⁶	0.51	560

* Интенсивность фотолюминесценции несульфидированного GaAs принята за единицу.



Зависимость интенсивности фотолюминесценции сульфидированного GaAs ($n = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) от эффективности реакции формирования сульфидного покрытия для растворов сульфида натрия (1) и сульфида аммония (2).

3. Методом РФЭС была определена степень покрытия поверхности GaAs атомами серы (N_s) при сульфидировании из разных растворов (см. таблицу).

Для характеристики химического процесса формирования сульфидного покрытия оценивалась эффективность реакции сульфидирования K . Для этого степень покрытия поверхности GaAs атомами серы (т.е. поверхностная концентрация серы в твердой фазе), полученная при сульфидировании в течение 1 мин, делилась на весовое содержание серы в жидкой фазе ($K = N_s/N_l$).

Для сопоставления эффективности химической пассивации поверхности GaAs с эффективностью электронной пассивации поверхностных состояний (снижение скорости поверхностной рекомбинации) проводились фотолюминесцентные исследования. Интенсивность фотолюминесценции GaAs после сульфидирования заметно возрастает, что сви-

детельствует о существенном снижении скорости поверхностной рекомбинации (см. таблицу). При этом сульфидирование GaAs в растворах, в которых достигается большая K (например, в растворе сульфида натрия в третбутаноле), приводит к более сильному возрастанию интенсивности фотолюминесценции полупроводника, т. е. к более эффективной электронной пассивации поверхностных состояний. Интенсивность фотолюминесценции сульфидированного GaAs практически линейно возрастает с увеличением $\ln K$ (см. рисунок), причем она совершенно не коррелирует со степенью покрытия поверхности полупроводника атомами серы (см. таблицу).

4. Полученный химико-кинетический эффект реакции формирования сульфидного покрытия на электронную пассивацию поверхностных состояний GaAs (см. рисунок) можно объяснить следующим образом.

В ходе пассивации происходит изменение электронной структуры поверхности полупроводника: снижение плотности наиболее активных для безызлучательной рекомбинации поверхностных состояний, находящихся вблизи середины запретной зоны, и в свою очередь возникновение других состояний вблизи края валентной зоны GaAs [5].

Известно, что изменение энергии поверхностного состояния при пассивации посредством адсорбции чужеродного атома равно свободной энергии, выделяющейся при адсорбции [6]. То есть чем больше энергии выделяется при адсорбции, тем сильнее уровень поверхностного состояния сдвинется от середины запретной зоны, а следовательно, тем менее активным станет это состояние для безызлучательной рекомбинации.

С другой стороны, оцениваемую нами эффективность химической пассивации (процесса формирования сульфидного покрытия) можно соотнести с константой скорости реакции сульфидирования. Тогда из уравнения Аррениуса следует, что логарифм эффективности пропорционален энергии активации этой реакции ($\ln K \approx \Delta G/kT$). Другими словами, в процессе пассивации на поверхности полупроводника должно возникать некоторое активированное состояние.

Тот факт, что с увеличением эффективности химической пассивации возрастает интенсивность фотолюминесценции сульфидированного полупроводника, т. е. снижается скорость поверхностной рекомбинации, свидетельствует в пользу того, что в качестве такого активированного состояния можно рассматривать полупроводник, на котором возникли новые поверхностные состояния. Чем ниже скорость поверхностной рекомбинации, тем, по-видимому, сильнее новое поверхностное состояние сдвинуто относительно середины запретной зоны. Следовательно, для образования

такого состояния потребовался более эффективный химический процесс. Эффективность процесса в свою очередь меняется либо за счет изменения вклада электростатического взаимодействия в свободную энергию реакции вследствие изменения диэлектрической проницаемости среды (при смене растворителя), либо за счет изменения теплового эффекта реакции (при замене сульфида); при этом обе эти причины в равной степени оказывают влияние на электронную пассивацию поверхностных состояний GaAs.

Отметим, что это активированное состояние еще не является равновесным: для достижения равновесия необходимо удалить избыточные электроны с поверхностных состояний, находящихся в середине запрещенной зоны, а также ставшие избыточными в ходе фотоэлектрохимической реакции сульфидирования [7].

5. Таким образом, обнаруженный химико-кинетический эффект свидетельствует о том, что для достижения более эффективной пассивации электронных поверхностных состояний GaAs при сульфидировании (более низкой плотности поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны и более низкой скорости поверхностной рекомбинации) необходимо использовать химические процессы с наибольшей константой скорости (эффективностью).

Работа была частично поддержана грантом № 95-03-09330 Российского фонда фундаментальных исследований и грантом N A96-137 Соросовского фонда для аспирантов.

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] Бессолов В.Н., Иванков А.Ф., Коненкова Е.В., Лебедев М.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 1. С. 46-50.
- [3] Bessolov V.N., Konenkova E.V., Lebedev M.V. // J. Vac. Sci. & Technol. B. 1996. V. 14. N 4. (will be published).
- [4] Bessolov V.N., Konenkova E.V., Lebedev M.V. // Mater. Sci. & Engineering B. (will be published).
- [5] Liu D., Zhang T., LaRue R.A., Harris J.S., Sigmon T.W. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 12. P. 1059-1061.
- [6] Morrison S.R. // Surface Science. 1975. V. 50. P. 329-342.
- [7] Bessolov V.N., Lebedev M.V., Novikov E.B., Tsarenkov B.V. // J. Vac. Sci. & Technol. B. 1993. V. 11. N 1. P. 10-14.

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

Поступило в Редакцию
25 июля 1996г.