

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА InP и GaAs

Бедный Б. И., Байдусь Н. В., Белич Т. В., Карпович И. А.

Методами фотоэдс, фотопроводимости и эффекта поля установлено, что сульфидирование поверхности эпитаксиальных пленок InP и GaAs приводит к увеличению начального изгиба зон и уменьшению дрейфовой подвижности носителей заряда и времени релаксации поверхностного барьера. С уменьшением инерционности поверхностного барьера связано увеличение фоточувствительности пленок при модулированном освещении. Эффект сульфидирования в значительной мере обусловлен удалением оксидного слоя и сохраняется при длительном (несколько недель) хранении пленок на воздухе.

Химическая обработка поверхности GaAs и InP в водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (сульфидирование) позволяет существенно улучшить электрические характеристики и параметры ряда полупроводниковых приборов [1-4]. Общеизвестно, что эта обработка приводит к снижению рекомбинационной активности поверхности полупроводника [5, 6] и уменьшению плотности поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны [3, 7]. Изменение электронных свойств поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  при сульфидировании обусловлено ее структурной [8] и химической [7, 9-11] реконструкцией, состоящей, в частности, в замене естественного поверхностного оксидного слоя на сверхтонкий (порядка монослоя) сульфидный слой.

В литературе имеются противоречивые данные о влиянии сульфидирования на закрепление (пиннинг) уровня Ферми на поверхности и высоту поверхностного барьера. Так, в работах [5, 9] делается вывод об откреплении уровня Ферми на поверхности GaAs и существенном уменьшении приповерхностного изгиба зон при сульфидировании. В работах [12-14], напротив, сообщается об увеличении изгиба зон в *n*-GaAs и перезакреплении уровня Ферми в нижней половине запрещенной зоны. О влиянии сульфидирования на приповерхностный изгиб зон в InP, насколько нам известно, не сообщалось.

Существенная информация о состоянии поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  может быть получена из исследований фотоэлектрических свойств [15, 16]. Однако в этом отношении сульфидированные поверхности изучены мало [17]. В связи с этим было предпринято исследование влияния сульфидирования на планарную фотопроводимость и поверхностную фотоэдс эпитаксиальных пленок InP и GaAs в сочетании с исследованием поверхностной проводимости и эффекта поля, результаты которых сообщаются в этой статье.

### Методы исследования

Исследовались гомоэпитаксиальные пленки *n*-типа, выращенные на плоскости (100) полуизолирующих подложек InP и GaAs. Концентрация электронов в пленках  $(5 \div 10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , толщина  $0.3 \div 1 \text{ мкм}$ .

Сульфидирование поверхности производилось погружением образцов в водный одноионный раствор  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , в котором они выдерживались  $1 \div 300$  мин и затем отмывались в деионизованной воде. Наряду с образцами, поверхность которых в результате длительного хранения в обычной лабораторной атмосфере

перед сульфидированием была покрыта слоем собственного оксида толщиной  $\approx (3 \div 4)$  нм (состаренная поверхность), исследовались свежепротравленные образцы, имевшие минимальную толщину оксидного слоя ( $\leq 1.5$  нм). Омические контакты создавались вплавлением олова и индия.

Планарная фотопроводимость и конденсаторная фотоэдс исследовались при постоянном и модулированном освещении. В первом случае совместно с измерениями фотопроводимости регистрировалась медленная кинетика нарастания и спада поверхностной фотоэдс (метод динамического конденсатора). Во втором случае измерения фотоэффектов выполнялись в статическом конденсаторе в режиме малого сигнала, когда фотоответ пропорционален интенсивности падающего излучения. В процессе измерения спектральных характеристик интенсивность излучения при изменении длины волны поддерживалась постоянной.

Образцы освещались постоянным светом от лампы накаливания, пропущенным через водяной светофильтр, или модулированным с частотой 200 Гц монохроматическим светом от монохроматора УМ-2.

Для определения дрейфовой приповерхностной подвижности электронов использовались измерения частотной зависимости малосигнального эффекта поля по методу [18].

## Экспериментальные результаты и обсуждение

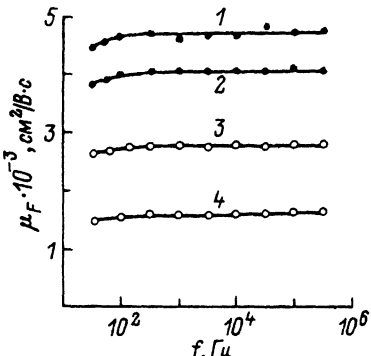
*Поверхностная проводимость и эффект поля.* Сульфидирование поверхности всегда приводило к уменьшению планарной проводимости пленок InP и GaAs. Абсолютное значение изменения квазиповерхностной проводимости ( $\Delta\sigma_s$ ) зависело от объемных параметров образцов (концентрации и подвижности носителей заряда, толщины пленки), характера предварительной подготовки поверхности (состаренная или свежепротравленная поверхность), длительности обработки ( $t_0$ ). Как правило, наиболее сильные изменения проводимости наблюдались в более тонких пленках с состаренной поверхностью после обработки в течение  $t_0 > 30$  мин. Величина  $\Delta\sigma_s$  при этом достигала  $(6 \div 8) \cdot 10^{-4}$  Ом $^{-1}$ /см.

Об уменьшении проводимости тонких пленок *n*-GaAs при сульфидировании ранее сообщалось в работе [12]. Полагая, что единственной причиной уменьшения  $\sigma_s$  при химической обработке является увеличение приповерхностного изгиба зон ( $U_s$ ), авторы предложили оригинальную методику определения  $U_s$  на сульфидированных поверхностях, основанную на измерении  $\Delta\sigma_s$ . При этом не учитывалось возможное влияние сульфидирования на концентрацию и подвижность носителей заряда в приповерхностном слое. Поскольку в процессе сульфидирования происходит существенное изменение кристаллохимического состояния поверхности, *a priori* нельзя исключить возможность изменения дефектной структуры в приповерхностном слое или даже во всем объеме пленки полупроводника, сопровождающегося изменением концентрации и подвижности носителей заряда. Подобные эффекты наблюдались в GaAs при других поверхностно-активных воздействиях, например при формировании металлических [19] и оксидных [20] покрытий.

Для выяснения влияния сульфидирования на приповерхностную подвижность электронов была исследована частотная зависимость подвижности в эффекте поля  $\mu_F(f)$ . На рис. 1 показаны типичные зависимости  $\mu_F(f)$ , полученные до и после обработки образцов в сульфидном растворе. Отсутствие частотной зависимости при  $f > 10^2$  Гц и хорошее согласие между значениями  $\mu_F$  и холловской подвижности свидетельствуют о пренебрежимо малой роли захвата носителей заряда на поверхностные состояния (ПС) в исследованном интервале частот. Инерционность электронного обмена между ПС и квазинейтральным объемом (постоянная времени в эффекте поля  $> 10^{-2} \div 10^{-3}$  с) является характерной

Рис. 1. Частотные зависимости подвижности в эффекте поля.

1, 2 — GaAs; 3, 4 — InP. 1, 3 — до сульфидирования; 2, 4 — после сульфидирования.



особенностью монополярных широкозонных полупроводников типа GaAs и обусловлена существованием в них ярко выраженных приповерхностных слоев обеднения. Измеряемая в этих условиях подвижность в эффекте поля совпадает с дрейфовой подвижностью электронов на краю области пространственного заряда ( $\mu_s$ ) [21], ширина которой в исследованных пленках составляла  $\approx 100$  нм.

Как видно из рис. 1, сульфидирование приводит к уменьшению подвижности. Относительное изменение  $\mu_F$  (или  $\mu_s$ ) в пленках GaAs обычно не превышало 20%, в пленках InP достигало 40+50%. Во всех случаях наблюдалась корреляция между изменениями  $\mu_s$  и  $\sigma_s$ , причем, как правило, выполнялось соотношение  $\Delta\sigma_s/\sigma_s > \Delta\mu_s/\mu_s$ , свидетельствующее о наличии и других факторов, влияющих на проводимость. Одним из таких факторов, как будет показано далее, является увеличение приповерхностного изгиба зон. Оценка величины  $\Delta\sigma_s$ , выполненная с учетом изменений  $\mu_s$  и  $U_s$ , показывает, что изменение объемной концентрации при сульфидировании не превышало 10%.

Относительно большое изменение подвижности при незначительном изменении объемной концентрации трудно объяснить на основе предположения о рассеянии носителей заряда на точечных заряженных центрах. Возможно, эффект уменьшения подвижности при сульфидировании обусловлен тем, что генерируемые при поверхностных химических реакциях точечные структурные дефекты, проникая в объем пленки, формируют или усиливают концентрационные микронеоднородности и связанные с ними флуктуации потенциала. Известно, что в пленках GaAs подобные неоднородности выступают в роли эффективных центров рассеяния и существенно снижают подвижность носителей заряда, мало изменяя эффективную концентрацию [22, 23].

Приповерхностный изгиб зон. Величину изгиба зон  $U_s$  определяли с помощью предельной ранее фотоэлектрической методики, основанной на регистрации зависимости стационарной барьерной фотопроводимости ( $\Delta\sigma_{\phi}$ ) от поверхностной фотоэдс ( $\Delta V_{\phi}$ ) [15, 16]. Влияние сульфидирования на величину изгиба зон представлено в таблице. В целом можно заключить, что сульфидная обработка приводит к увеличению  $U_s$ , т. е. перемещению уровня Ферми на поверхности к валентной зоне. Величина изменения  $U_s$  существенно зависит от исходного состояния поверхности. Наиболее сильное изменение  $U_s$  ( $\approx 0.2$  эВ) наблюдалось при сульфидировании состаренных образцов с относительно толстым слоем естественного оксида. При сульфидировании свежепротравленных образцов с пре-

Влияние сульфидирования на приповерхностный изгиб зон

Подготовка поверхности	Материал	$U_s$ , эВ	
		до сульфидирования	после сульфидирования
Хранение на воздухе 1000 ч. Толщина оксида $\approx 4$ нм	GaAs	0.5—0.55	0.7—0.75
	InP	0.35—0.4	0.55—0.6
Свежепротравленная поверхность. Толщина оксида $\approx 1$ нм	GaAs	0.65—0.75	0.7—0.75
	InP	0.5—0.6	0.55—0.65

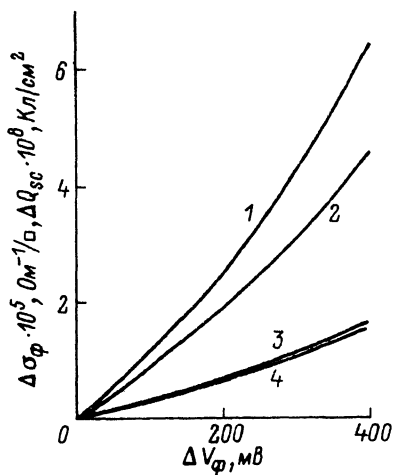


Рис. 2. Зависимости  $\Delta\sigma_{\phi}$  (1, 2) и  $\Delta Q_{sc}$  (3, 4) от  $\Delta V_{\phi}$  для образца InP.

1, 3 — до сульфидирования; 2, 4 — после сульфидирования.

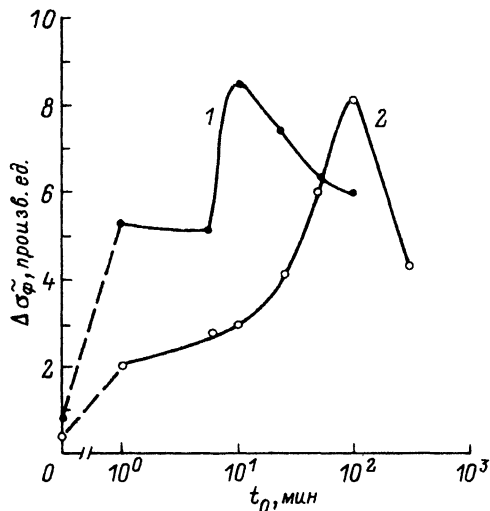


Рис. 3. Зависимости фотопроводимости от длительности сульфидирования образца InP.

Поверхность перед сульфидированием: 1 — свежепротравленная, 2 — состаренная.

дельно тонким оксидным слоем изменение  $U_s$  не превышало 0.7 эВ, а иногда вообще отсутствовало. Заметим, что если не учитывать изменение подвижности при сульфидировании, то расчетное изменение  $U_s$  оказывается значительно ббльшим. В качестве примера на рис. 2 показаны зависимости  $\Delta\sigma_{\phi}$  ( $\Delta V_{\phi}$ ) на свежепротравленном образце InP до сульфидирования и после него (кривые 1 и 2). При одинаковой подвижности этим кривым соответствовало бы изменение  $\Delta U_s \approx 0.3$  эВ. Однако если построить зависимость от  $\Delta V_{\phi}$  величины  $\Delta\sigma_{\phi}/\mu_s$ , которая, как следует из барьерного механизма фотопроводимости [15], есть изменение заряда в ОПЗ  $\Delta Q_{sc}$ , то соответствующие кривые 3 и 4 почти совпадают, что означает сохранение изгиба зон для данного образца в пределах погрешности определения  $U_s$  ( $\pm 0.03$  эВ).

Интересно, что удаление оксидного слоя с состаренной поверхности в HF сопровождается приблизительно таким же изменением изгиба зон, как и при сульфидировании этой поверхности (см. таблицу). Это согласуется с известным фактом, что сульфидирование приводит к растворению оксидного слоя на поверхности GaAs и InP и формированию тонкого защитного сульфидного покрытия, препятствующего окислению [7, 9, 11]. По-видимому, уменьшение толщины оксидного слоя и обуславливает близость зарядового состояния сульфидированных и свежепротравленных поверхностей. Отметим, что об уменьшении изгиба зон при окислении поверхности InP ранее сообщалось в [24]. В работе [25] аналогичный результат был получен при исследовании влияния тонких оксидных слоев на высоту барьера Шоттки в GaAs.

**Фотопроводимость и фотоэдс.** Сульфидирование приводило к значительному увеличению малосигнальной фотопроводимости ( $\Delta\sigma_{\phi}$ ) пленок: в GaAs — до двухкратного, в InP фоточувствительность возрастала в  $25 \div 30$  раз. Поскольку влияние сульфидирования на фотопроводимость в пленках InP было выражено сильнее, на них было проведено более детальное изучение этого эффекта.

На рис. 3 показаны зависимости малосигнальной фотопроводимости от длительности обработки образцов в сульфидном растворе. Видно, что зависимость  $\Delta\sigma_{\phi}(t_0)$  немонотонная. На свежепротравленной поверхности максимальное зна-

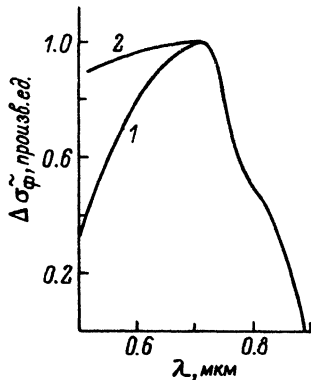


Рис. 4. Спектральное распределение фотопроводимости.

1, 2 — до и после сульфидирования соответственно. Масштаб по оси  $\Delta\sigma_{\phi}$  для кривой 1 увеличен в 23 раза.

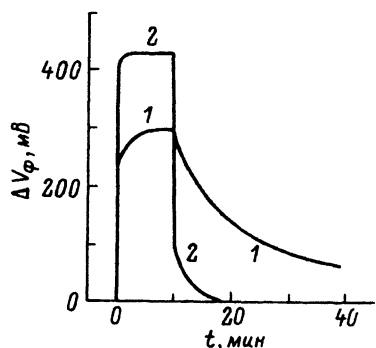


Рис. 5. Кинетика поверхностной фотоэдс в пленках InP.

1, 2 — до и после сульфидирования соответственно

чение  $\Delta\sigma_{\phi}$  достигалось после  $\approx 10$  мин обработки (кривая 1), на состаренной поверхности — после  $\approx 100$  мин (кривая 2), причем исходное состояние поверхности влияло лишь на время достижения максимального эффекта, а не на его величину. Это различие, очевидно, связано с разной исходной толщиной собственного оксида, который удался в процессе сульфидирования.

Сульфидирование влияло и на спектральное распределение фотопроводимости (рис. 4). Характерный для исходного состояния поверхности коротковолновый спад fotocувствительности после сульфидирования практически исчезал, что свидетельствует об уменьшении скорости поверхностной рекомбинации. Об этом же свидетельствует и обнаруженное при исследовании пленок GaAs увеличение фототовета на переходе пленка—подложка в  $1.5 \div 2$  раза. Аналогичное заключение сделано в работах [5, 6] на основании результатов исследования фотолюминесценции. Контрольные измерения на наших образцах также показали увеличение более чем на порядок интенсивности краевой фотолюминесценции после сульфидирования.

В отличие от влияния на  $\Delta\sigma_{\phi}$  сульфидирование относительно слабо влияло на величину стационарной фотопроводимости, которая часто даже уменьшалась после сульфидирования. Для выяснения причин этого различия было изучено влияние сульфидирования на кинетику поверхностной фотоэдс в пленках InP. Согласно барьерной модели [15], фотопроводимость пленок GaAs и InP в общем случае обусловлена модуляцией ширины поверхностного и внутреннего барьеров при освещении и непосредственно определяется величиной фотоэдс на этих барьерах. В исследованных сильно легированных пленках внутренний барьер в основном локализован в полуизолирующей подложке [26], его модуляция вносит небольшой вклад в фотопроводимость, и величина последней практически полностью определяется поверхностным барьером.

На исходных состаренных поверхностях стационарная фотоэдс  $\Delta V_{\phi} \approx 300$  мВ. Особенностью фотоэдс на таких поверхностях является большая инерционность при практически полном отсутствии быстрой компоненты фотоэдс (рис. 5, кривая 1). Характеристическое время спада фотоэдс (в  $e$  раз) составляло  $\approx 20 \div 30$  мин. Сульфидирование приводило к увеличению фотоэдс до  $400 \div 450$  мВ, что коррелировало с соответствующим изменением приповерхностного изгиба зон. В кинетике спада фотоэдс проявлялась значительная быстрая компонента и время релаксации уменьшалось примерно на 2 порядка (рис. 5, кривая 2). Отметим, что при сульфидировании свежепротравленной поверхности время релаксации уменьшается только на порядок.

Длинновременная кинетика поверхностной фотоэдс в  $\text{InP}$  и  $\text{GaAs}$  связана с существованием дырочных ловушек в оксидном слое. Релаксация ускоряется при травлении оксида до минимальной толщины [24]. Более сильное уменьшение времени релаксации фотоэдс при сульфидировании, как и обсуждавшееся выше увеличение высоты барьера и величины фотоэдс, вероятно, связано с практически полным удалением оксидного слоя, о чем свидетельствуют результаты исследования химического состава сульфидированной поверхности [9, 11].

В свете этих результатов становится понятным влияние сульфидирования на фотопроводимость. Относительно малое изменение стационарной фотопроводимости, а в некоторых случаях и несовпадение знаков изменения  $\Delta\sigma_{\text{ф}}$  и  $\Delta V_{\text{ф}}$  обусловлены совместным действием двух компенсирующих друг друга факторов: увеличения поверхностной фотоэдс и уменьшения подвижности. Значительное увеличение фоточувствительности при модулированном освещении, очевидно, в основном обусловлено увеличением глубины модуляции поверхностного барьера в результате уменьшения его инерционности.

Выше уже отмечалось определенное сходство в зарядовом состоянии и фотоэлектрических свойствах сульфидированной и свежепротравленной поверхности, которое, по-видимому, связано с минимальной толщиной собственного оксида на травленной поверхности и почти полным его отсутствием на сульфидированной поверхности. Отметим и имеющиеся между этими поверхностями существенные различия: на сульфидированной поверхности меньше скорость поверхностной рекомбинации и выше фоточувствительность, слабее выражены связанные с медленными ПС длинновременные релаксационные процессы в кинетике фотоэдс и фотопроводимости и, что несколько неожиданно, меньше значение дрейфовой подвижности носителей заряда в приповерхностном слое.

Как показали специальные исследования, эффект сульфидирования в отличие от эффекта травления по отношению к состаренной поверхности сохраняется при длительном хранении образцов на воздухе. Лишь в первые  $10 \div 15$  суток заметно некоторое изменение состояния поверхности (контроль велся по величине  $\Delta\sigma_{\text{ф}}$  в течение 50 суток), и в дальнейшем фоточувствительность стабилизируется на уровне, примерно на порядок превышающем фоточувствительность состаренных образцов.

Авторы благодарят Д. И. Тетельбаума за обсуждение результатов работы.

#### 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] Carpenter M. S., Melloch M. R., Dungan T. E. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 1. P. 66—68.
- [3] Iyer R., Chang R. R., Lile D. L. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 2. P. 134—136.
- [4] Yablonovich E., Sandroff C. J., Bhat R., Gmitter T. G. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 6. P. 439—441.
- [5] Skromme B. J., Sandroff C. J., Yablonovich E., Gmitter T. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 24. P. 2022—2024.
- [6] Besser R. S., Helms C. R. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 20. P. 1707—1709.
- [7] Берковиц В. Л., Иванцов Л. Ф., Макаренко И. В., Львова Т. В., Хасиева Р. В., Сафаров В. И. // *ФТП.* 1991. Т. 25. В. 3. С. 379—384.
- [8] Hirayama H., Matsumoto Y., Oigawa H., Nannichi Y. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 25. P. 2565—2567.
- [9] Sandroff C. J., Hegde M. S., Farrow L. A., Chang C. C., Harbison J. P. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 4. P. 362—364.
- [10] Cowans B. A., Dardas Z., Delgass W. N., Carpenter M. S., Melloch M. R. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 4. P. 365—367.
- [11] Wilmsen C. W., Geib K. M., Shin J., Lyer R., Lile D. L., Pouch J. J. // *J. Vac. Sci. Techn. B.* 1989. V. 7. N 4. P. 851—853.
- [12] Besser R. S., Helms C. R. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. N 11. P. 4306—4310.
- [13] Spricer W. E., Newman N., Spindt C. J., Lillental-Weber Z., Weber E. R. // *J. Vac. Sci. Techn. A.* 1990. V. 8. N 3. P. 2084—2089.

- [14] Берковиц В. Л., Бессолов В. Н., Львова Т. В., Новиков Е. Б., Сафаров В. И., Хасиева Р. В., Царенков Б. В. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 8. С. 1406—1413.
- [15] Карпович И. А., Бедный Б. И., Байдусь Н. В., Планкина С. М., Степихова М. В., Шилова М. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 12. С. 2164—2170.
- [16] Бедный Б. И., Карпович И. А., Байдусь Н. В. // Поверхность. 1991. № 1. С. 94—97.
- [17] Берковиц В. Л., Бессолов В. Н., Лантратов В. М., Львова Т. В., Новиков Е. Б., Хасиева Р. В., Шакиашвили Г. А. // Тез. докл. Всес. конф. «Фотоэлектрические явления в полупроводниках». Ташкент, 1989. С. 303—304.
- [18] Montgomery H. C. // Phys. Rev. 1957. V. 106. N 2. P. 441—445.
- [19] Синха А., Поут Дж. // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М., 1982. 408 с.
- [20] Бедный Б. И., Шилова М. В., Тихов С. В., Карпович И. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 12. С. 2134—2138.
- [21] Бедный Б. И., Калинин А. Н., Карпович И. А. // Электрон. Техн. Сер. 6. Материалы. 1982. № 11 (172). С. 22—24.
- [22] Podor V., Nador N., Bertoli J. // Phys. St. Sol. 1975. V. 29. N 1. P. 173—179.
- [23] Козейкин Б. В. // Кластерная динамика и физические основы прочности. Горький, 1983. С. 74—82.
- [24] Бедный Б. И., Карпович И. А., Савинов А. Н. // Поверхность. 1989. № 11. С. 92—97.
- [25] Hasegawa F., Oponuma M., Mogi S., Nannichi Y. // Sol. St. Electron. 1988. V. 31. N 2. P. 223—228.
- [26] Костылев С. А., Прохоров Е. Ф., Уколов А. Т. Явления токопереноса в тонкопленочных арсенидгалиевых структурах. Киев, 1990. 139 с.

Научно-исследовательский физико-технический институт  
при НГУ им. Н. И. Лобачевского  
Нижний Новгород

Получена 28.11.1991  
Принята к печати 11.02.1992