

Сульфидная пассивация фотодиодных гетероструктур GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb

© И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 августа 1996 г. Принята к печати 10 сентября 1996 г.)

Антимонид галлия и его твердые растворы широко применяются для создания оптоэлектронных приборов для спектрального диапазона $2 \div 5$ мкм. Однако высокая химическая активность поверхности приводит к высокой скорости роста собственного окисла и к деградации характеристик приборов на основе этих материалов. Нами проведено исследование пассивации поверхности GaSb и четверных соединений GaInAsSb и GaAlAsSb на его основе в водных растворах Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Обнаружено, что при обработке в водных сульфидных растворах таких полупроводниковых материалов присутствует фаза травления. Нами изучено воздействие процесса обработки (тип и молярность раствора, продолжительность обработки) на скорость травления исследованных материалов. Основываясь на полученных результатах, мы определили оптимальные технологические условия пассивации фотодиодных меза-структур на основе GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb и было получено значительное снижение (в $5 \div 10$ раз) величины обратного темнового тока.

Пассивация поверхности является важной проблемой в технологии структур на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, поскольку для данной группы полупроводников характерны высокая плотность поверхностных состояний, жесткий пиннинг уровня Ферми, высокая химическая активность и, как следствие, быстрый рост окислов. Пассивация — это одна из попыток управлять электронными свойствами поверхности путем внесения изменений в ее химическое строение.

Для решения этой проблемы предлагались различные способы обработки и различные химические соединения, в частности H_2S и сульфидные растворы $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Уже первые исследования показали, что обработка полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в сульфидных растворах удаляет окислы и образует на поверхности полупроводника адсорбционное покрытие, состоящее из атомов серы, ковалентно связанных с полупроводником [1]. Изменения в химическом строении поверхности вызывают изменение ее электронных характеристик — перезакрепление уровня Ферми на поверхности [2], уменьшение скорости поверхностной рекомбинации [3], что в свою очередь приводит к улучшению электрических [4] и фотоэлектрических характеристик полупроводниковых приборов [5].

До сих пор явления, обусловленные сульфидной обработкой, наиболее полно исследованы для бинарных полупроводников, таких как InP, GaP, InAs и особенно GaAs [6–9]. В то же время пассивация GaSb и его твердых растворов исследована лишь в незначительной степени [5,10]. Между тем интерес к этим материалам объясняется их перспективностью с точки зрения создания оптоэлектронных приборов (источников света и быстродействующих фотодетекторов) для спектрального диапазона $2 \div 5$ мкм [11–14]. К сожалению, высокая химическая активность поверхности этих полупроводников приводит к деградации приборов на их основе.

Недавно в работах [5,10] было показано, что обработка поверхности GaSb в сульфидных растворах при создании диодов Шоттки позволила на порядок уменьшить обратные темновые токи. При этом плотность поверхностных состояний достигла рекордно низкой величины для GaSb $(2 \div 8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Однако для тройных и четверных соединений на основе GaSb результаты исследований по влиянию сульфидной обработки неоднозначны [10].

Данная работа посвящена исследованию влияния обработки в водных сульфидных растворах Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на электрофизические свойства полупроводниковых соединений GaSb, GaInAsSb, GaAlAsSb и структур на их основе, применяемых при создании гетерофотодиодов для спектрального диапазона $1.5 \div 2.5$ мкм.

Объект исследований

Исследуемые фотодиодные структуры создавались методом жидкофазной эпитаксии. Изопериодные слои твердых растворов $n\text{-Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ и $p\text{-Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ выращивались последовательно на подложках $n\text{-GaSb}$ ориентации (100), легированных Te до концентрации $1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Рассогласование периодов решетки слоев и подложки $\Delta a/a$, определенное методом рентгеновской дифрактометрии, не превышало $6 \cdot 10^{-4}$. Химический состав каждого твердого раствора определялся на рентгеновском микроанализаторе JXA-5 "Comebax". Указанный состав узкозонного твердого раствора GaInAsSb (ширина запрещенной зоны $E_g = 0.52 \text{ эВ}$) определяет длинноволновую границу чувствительности фотодиода на уровне 10% $\lambda = 2.4$ мкм. Слой GaAlAsSb ($E_g = 1.2 \text{ эВ}$) используется в качестве широкозонного "окна" и служит для эффективного ввода излучения в структуру. Методом стандартной фотолитографии на пластине создавались меза-фотодиоды с диаметром чувствительной площадки 300 мкм.

Эксперимент

В работах [15,16] было показано, что в процессе сульфидной обработки поверхности полупроводников типа GaAs с ориентацией (100) происходит не только удаление окислов с поверхности, но и травление кристалла. Эти данные говорят о том, что в процессе сульфидной пассивации исследуемых многослойных структур возможно существование фазы травления (причем с различной динамикой для каждого из слоев) и что результатом травления может стать искажение профиля меза-структуры и, как следствие, ухудшение электрических характеристик приборов. Поэтому на начальном этапе исследований нам было необходимо определить характер физико-химических процессов, происходящих на поверхности (100) GaSb и каждого эпитаксиального слоя по отдельности. С этой целью проводились эксперименты на подложках GaSb (100) *n*-типа проводимости, легированных Te до концентрации $n = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и на преднамеренно не легированных подложках GaSb (100) *p*-типа проводимости с концентрацией $p = (1.0 \div 1.4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а также на специально выращенных на подложках GaSb (100) одиночных слоях твердых растворов GaInAsSb с концентрацией $(n, p) = (5 \div 10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ или GaAlAsSb с концентрацией $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для обнаружения эффекта травления исследуемых материалов и определения скорости травления в процессе сульфидной обработки часть исходной поверхности закрывалась слоем SiO₂, предохраняющим ее от контакта с раствором. Скорость травления материалов определялась из зависимости глубины травления от времени выдержки кристаллов в растворе. После выдержки

образцов в растворе кристаллы промывались деионизированной водой и сушились в потоке азота, затем пленка SiO₂ растворялась и глубина травления измерялась профилометром по отношению к исходной поверхности. Для обработки использовались 0.6 М и 2.4 М растворы Na₂S и 3.0 М растворы (NH₄)₂S. Измеренные величины рН составляли 13.6 и 13.9 соответственно для натриевых растворов и 9.2 для аммонийных.

На рис. 1 представлены результаты, полученные при обработке *n*- и *p*-GaSb в растворах Na₂S 0.6 М и 2.4 М. Оказалось, что процесс травления в обоих растворах идет неравномерно. Скорость травления падает со временем. Причем для *n*-GaSb на начальном этапе обработки скорости травления в обоих растворах приблизительно одинаковы. Однако в насыщенном растворе (2.4 М) травление очень скоро прекращается. Нужно отметить, что для *p*-GaSb эффект травления наблюдается только при засветке от лампы накаливания. При этом динамика травления *p*-GaSb существенно неравномерна как в растворе 0.6 М, так и в растворе 2.4 М.

Характер травления поверхности *n*- и *p*-GaSb и многокомпонентных соединений на его основе в растворах (NH₄)₂S существенно отличается от наблюдаемого в растворах Na₂S (см. рис. 2). Зависимость глубины травления от времени для всех кристаллов линейна. Однако скорости травления для каждого из исследованных соединений различны, при этом наименьшая скорость травления наблюдалась для образца *p*-GaInAsSb. Травление образцов *p*-GaInAsSb и *p*-GaAlAsSb в аммонийных растворах зависит также от освещения. С повышением температуры скорости травления увеличиваются в несколько раз.

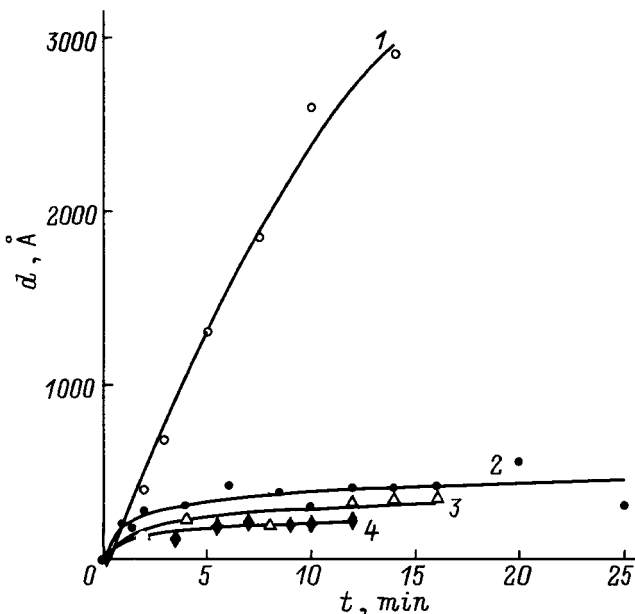


Рис. 1. Зависимость глубины травления d GaSb от времени обработки t в растворах Na₂S с концентрацией 0.6 М (1, 3) и 2.4 М (2, 4). 1, 2 — *n*-GaSb; 3, 4 — *p*-GaSb.

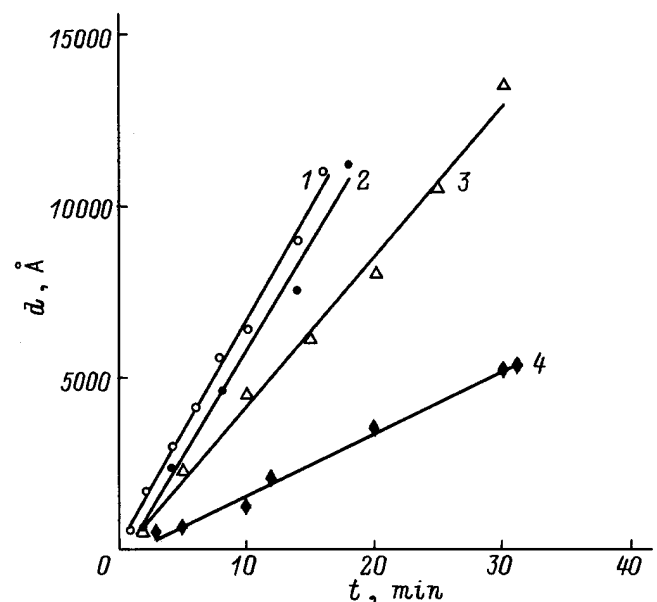


Рис. 2. Зависимость глубины травления d GaSb и его твердых растворов от времени обработки t в растворах (NH₄)₂S: 1 — *p*-GaAlAsSb, 2 — *n*-GaSb, 3 — *p*-GaSb, 4 — *p*-GaInAsSb.

Полученные результаты по динамике травления в процессе сульфидной обработки стали отправной точкой для выбора режимов пассивации боковой поверхности фотодиодных гетероструктур *n*-GaSb/*n*-GaInAsSb/*p*-GaAlAsSb.

Одна из проблем при работе с фотодиодами на основе узкозонных материалов связана с высоким уровнем обратного темнового тока. Известно, что чувствительность и полоса пропускания фотодиодов значительно увеличиваются, когда они работают при обратном смещении. Предельная чувствительность фотодиода определяется его шумами, уровень которых зависит от величины обратного темнового тока. Снижение обратного тока на порядок можно расценивать как значительный успех.

Наши предварительные исследования по уменьшению темновых токов за счет снижения концентрации в активной области и выращивания более совершенных слоев в фотодиодных структурах на основе GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb позволили достичь значений обратных темновых токов $(1 \div 10) \cdot 10^{-6}$ А [12,14]. Нами использовалась ранее защита боковых поверхностей с помощью анодного окисла. Такая защита позволяла избежать влияния внешней среды на поверхность фотодиодов, но не приводила к существенному улучшению их параметров.

Дальнейший прогресс в этом направлении может быть достигнут за счет уменьшения компоненты темнового тока, обусловленной наличием поверхностных утечек, при пассивации боковой поверхности мезы. Поверхностная составляющая темнового тока дает заметный вклад в полный ток утечки фотодиодной структуры. Так, изучение зависимости величины темнового тока от диаметра (*D*) меза-диода показало (см. рис. 3), что при уменьшении *D* от 1 до 0.2 ÷ 0.3 мм величина темново-

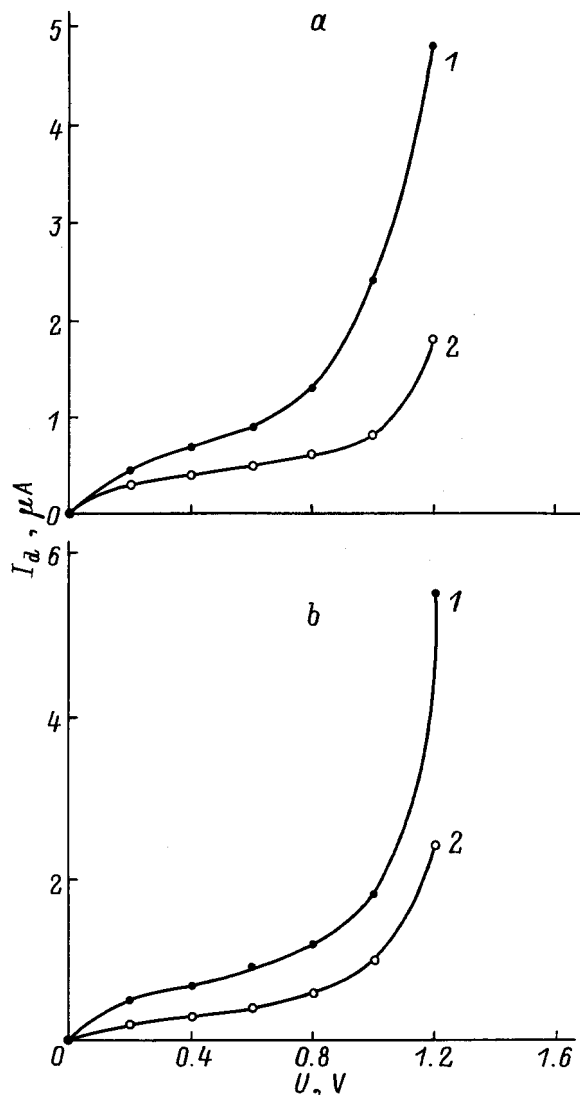


Рис. 4. Темновые ВАХ меза-фотодиодов на основе *n*-GaSb/*n*-GaInAsSb/*p*-GaAlAsSb до (1) и после (2) обработки в водном сульфидном растворе $(NH_4)_2S$. *a* — эпитаксиальная пластина К399, *b* — эпитаксиальная пластина К405.

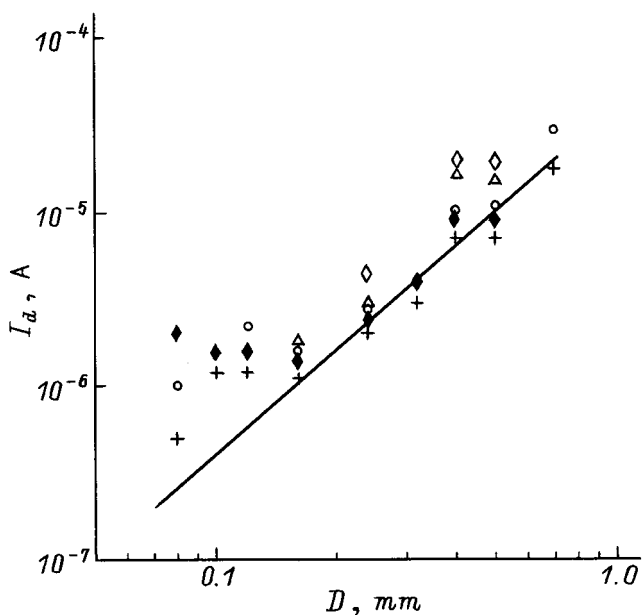


Рис. 3. Зависимость обратного темнового тока I_d от диаметра мезы *D* фотодиодных структур на основе *n*-GaSb/*n*-GaInAsSb/*p*-GaAlAsSb при обратном смещении $U = 0.5$ В.

го тока падает пропорционально D^2 (пропорционально площади мезы), а затем уменьшение темнового тока происходит пропорционально диаметру (периметру мезы), т.е. становится существенным вклад поверхностной составляющей тока.

На полупроводниковых пластинах, прошедших фотолитографию располагалось порядка сотни фотодиодов диаметром 300 мкм. Каждый из этих фотодиодов был исследован нами отдельно с помощью точечной зондовой установки. Измерялась вольт-амперная характеристика (ВАХ) диодов. На рис. 4, *a, b* (кривые 1) приведены результаты измерений типичных ВАХ фотодиодов для двух различных пластин, прошедших фотолитографию (К399 и К405). После проведения измерений пластина раскалывалась на части, на каждой из которых располагалось не менее 20 ÷ 30 приборов. Далее каждая из

этих частей пластины подвергалась отдельной обработке в сульфидных растворах при различных режимах. На зондовой установке вновь измерялась ВАХ уже пассивированных приборов. На рис. 4 (кривые 2) представлены типичные ВАХ для приборов, подвергнутых обработке в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметим, что на указанных рисунках нами представлены данные по исследованию пластин, давших наилучшие результаты по темновым токам.

Как видно из приведенных кривых, после обработки в сульфидном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ величина темнового тока снизилась в $2 \div 5$ раз (на отдельных образцах до 10 раз). При диаметре мезы 300 мкм в диапазоне обратных напряжений $0 \div 1$. В темновой ток имеет величину менее 1 мкА. Отсюда можно заключить, что предложенная нами обработка в аммонийных сульфидных растворах изменила состояние поверхности таким образом, что привела к снижению поверхностной составляющей тока.

Обсуждение результатов и выводы

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе обработки антимолида галлия и его многокомпонентных соединений в сульфидных растворах наблюдается фаза травления.

1. При обработке в растворах Na_2S , как в ненасыщенных (0,6 М), так и в насыщенных (2,4 М), скорость травления кристаллов неравномерна и падает со временем вплоть до прекращения процесса травления. Это указывает на присутствие конкурирующего процесса — адсорбции, т.е. образование на поверхности некоторого пассивирующего покрытия, защищающего поверхность от дальнейшего травления.

В насыщенном растворе (2,4 М) остановка травления происходит в первые минуты контакта поверхности кристаллов с раствором, причем различие глубины травления полупроводников *n*- и *p*-типа проводимости оказывается существенно меньшим, чем в случае разбавленных растворов Na_2S .

2. В растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ характер травления поверхности антимолида галлия и его твердых растворов существенно отличается от наблюдаемого в растворах Na_2S . Травление *n*- и *p*-кристаллов идет равномерно, без замедления, а сами величины скоростей травления примерно одинаковы.

Обработка в натриевых и аммонийных сульфидных растворах материалов на основе GaSb характеризуется не только различной динамикой травления, но и, как было показано в [17] на примере GaAs, различным составом и структурой поверхности.

В растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ поверхность (100) кристаллов в стационарном режиме травления оформляется атомами Ga с адсорбированными на них группами SH, тогда как при обработке в растворах Na_2S на поверхность (100) выходит преимущественно атомы As, первоначально адсорбирующие группы SH. В дальнейшем происходит замещение SH на атомы серы вследствие протекания

процесса адсорбции анионов S^{2-} с образованием мостиковой связи S–As–S. Мы полагаем, что в случае GaSb качественно протекают те же самые процессы. Однако благодаря меньшей энергии связи S–Sb–S по сравнению с S–As–S скорость замещения группы SH на атомы серы оказывается заметно выше, что подтверждается динамикой травления в насыщенных растворах (рис. 1). Надо отметить, что глубина травления кристаллов GaSb по сравнению с GaAs меньше. Это свидетельствует о том, что процесс травления происходит только в первый момент контакта поверхности кристалла GaSb с раствором Na_2S , который затем очень быстро подавляется из-за образования пассивирующего покрытия.

В то же время попытки обработать многослойные меза-структуры GaInAsSb/GaAlAsSb в растворах Na_2S не привели к уменьшению обратных токов, что, возможно, связано с появлением в запрещенной зоне GaSb энергетического уровня, обусловленного связью Sb–S, который может служить каналом для поверхностных токов.

Отметим, что обработка многослойных меза-структур в аммонийных растворах также сопряжена с определенными трудностями, поскольку лимитирующей стадией в процессе травления GaSb является растворение гидроксида галлия, которая переходит в раствор только за счет взаимодействия с $(\text{NH}_4)\text{OH}$ с образованием комплексного катиона $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. В случае твердых растворов GaInAsSb скорость растворения существенно замедляется из-за низкой растворимости гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$ в щелочных аммонийных растворах.

Игнорирование разницы в скоростях травления различных твердых растворов может привести к появлению микроступеней на боковой поверхности меза-фотодиода в процессе пассивации, что может неблагоприятно сказаться на вольт-амперных характеристиках приборов.

В заключение хочется отметить, что полученные нами первые результаты по пассивации поверхности многослойных фотодиодных меза-структур на основе *n*-GaSb–*n*-GaInAsSb–*p*-GaAlAsSb свидетельствуют о перспективности использования данного метода. Первые опыты показали снижение обратных темновых токов почти в 10 раз. Однако проблема стабильности таких покрытий, их устойчивости и деградации характеристик пассивированных приборов требует отдельного исследования.

Авторы благодарят доктора Т. Пиотровского (Т. Piotrowski) из Института электронной технологии (Варшава, Польша) за интерес к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] A.M. Green, W.F. Spicer. Vac. Sci. Technol. A, **11**, 1061 (1993).
- [2] V.L. Berkovits, V.N. Bessolov, T.V. L'vova, E.B. Novikov, V.I. Safarov, R.V. Khasieva, B.V. Tsarenkov. J. Appl. Phys., **70**, 3707 (1991).
- [3] T. Ohno, K. Shiraiishi. Phys. Rev. B, **42**, 11 194 (1990).

- [4] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., **51**, 33 (1987).
- [5] A.G. Milnes, A.Y. Polyakov. Sol. St. Electron., **36**, 803 (1993).
- [6] T.K. Paul, D.M. Bose. J. Appl. Phys., **70**, 7387 (1991).
- [7] H. Oigawa, J.F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima. Japan. Appl. Phys., **30**, L322 (1991).
- [8] Yu.A. Kudryavtsev, E.B. Novikov, N.M. Stus, E.A. Chaikina. Sov. Phys. Semicond, **26**, 975 (1992).
- [9] Z.H. Lu, X.H. Feng, B.X. Yang. Appl. Phys. Lett., **62**, 2932 (1993).
- [10] A.Y. Polyakov, M. Stam, A.G. Milnes, A.E. Bochkarev, S.J. Peatron. J. Appl. Phys., **71**, 4411 (1992).
- [11] M.P. Mikhailova, A.N. Titkov. Semicond. Sci. Technol., **9**, 1279 (1994).
- [12] I.A. Andreev, M.A. Afrailov, A.N. Baranov, V.G. Danil'chenko, M.A. Mirsagatov, M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev. Sov. Techn. Phys. Lett., **12**, 542 (1986).
- [13] I.A. Andreev, M.A. Afrailov, A.N. Baranov, M.A. Mirsagatov, M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev. Sov. Techn. Phys. Lett., **14**, 435 (1988).
- [14] I.A. Andreev, M.A. Afrailov, A.N. Baranov, S.G. Konnikov, M.A. Mirsagatov, M.P. Mikhailova, O.V. Salata, V.E. Umansky, G.M. Filaretova, Yu.P. Yakovlev. Sov. Techn. Phys. Lett., **15**, 71 (1989).
- [15] V.L. Berkovits, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, G.A. Shakiashvili, V.P. Ulin, D. Paget. Semiconductors, **28**, 260 (1994).
- [16] J.-W. Seo, T. Koker, S. Agarwala, I. Adesida. Appl. Phys. Lett., **60**, 1114 (1992).
- [17] V.L. Berkovits, A.O. Gusev, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, D. Paget, A.B. Pushnyi, V.P. Ulin. Phys. Low-Dim. Structur., **12**, 293 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Sulfide passivation of GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb photodiode heterostructures

I.A. Andreev, E.V. Kunitsina, V.M. Lantratov,
T.V. L'vova, M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.-Petersburg, Russia

Abstract GaSb and its solid solutions are now widely used in optoelectronic devices for the spectral range $2 \div 5 \mu\text{m}$. Unfortunately, high speed growth of native oxide is a result of high chemical activity of the surface which leads to degradation of device characteristics. We have investigated passivation of GaSb and its quarternary GaInAsSb and GaAlAsSb alloys using Na_2S and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ water solutions. It has been found that these semiconductors are well etched in the used sulfide solutions. We have studied the effect of passivation procedure (type and molarity of solutions, duration of the treatment) on the rate of the etching of these semiconductor materials. Basing our conclusions on the obtained results, we determined optimal technological conditions for the passivation of GaInAsSb/GaAlAsSb photodiode mesa-structures and achieved significant decrease (5–10 times) of dark current.