

Положение уровня ферми на поверхности арсенида индия, обработанной в парах серы

© Н.Н. Безрядин, Е.А. Татохин, И.Н. Арсентьев*, А.В. Буданов, А.В. Линник

Воронежская государственная технологическая академия,
394017 Воронеж, Россия

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

(Получена 8 апреля 1999 г. Принята к печати 11 июня 1999 г.)

Изучены особенности кинетики формирования слоев In_2S_3 на подложках из арсенида индия методом гетеровалентного замещения. Выделены и определены энергии активации двух ступеней этого процесса. Из исследования термодинамической работы выхода методом зонда Кельвина зарегистрировано изменение положения уровня Ферми на поверхности InAs после обработки ее в парах серы.

Использование полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ для создания полевых приборов ограничивается высокой плотностью поверхностных электронных состояний (ПЭС), существующих в этих соединениях. Для снижения плотности ПЭС и, соответственно, открепления уровня Ферми находят применение технологии пассивации поверхности $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в халькогенсодержащих средах [1]. В данной работе изучается пассивация поверхности InAs в результате обработки ее в парах серы.

Известно, что при отжиге подложек GaAs и InAs в парах селена или серы в квазизамкнутом объеме на их поверхности образуются тонкие пленки соединений $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ в результате гетеровалентного замещения (ГВЗ) атомов мышьяка в анионной подрешетке подложек на халькоген [2,3]. Основываясь на результатах работы [4], давление паров серы поддерживалось равным $P \simeq 10^{-2}$ Па, а температура подложки (T_s) варьировалась в пределах (453–523) К, времена обработки варьировались в интервале (10–45) мин. Толщины (d) формируемых пленок In_2S_3 определялись эллипсометрически по методике, изложенной в работе [5], и контролировались по изображениям поперечных изломов, полученных в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

В ходе измерений были получены значения толщин пленок In_2S_3 , формируемых при различных величинах T_s при фиксированном времени процесса. По углу наклона разных участков зависимости $d^2 = f(1/kT_s)$, построенной в полулогарифмическом масштабе (рис. 1), представляющего температурную зависимость скорости процесса формирования слоя [6], рассчитаны энергии активации, соответствующие двум ступеням процесса. Они составляли $E_1 = 3.29$ эВ/атом для участка AB и $E_2 = 1.47$ эВ/атом для участка BC . Погрешность оценки энергий активации определялась погрешностью прямых измерений как температуры подложки, так и эллипсометрических измерений и составляла около 10%.

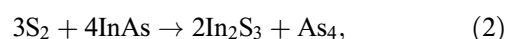
Так как на начальных этапах обработки концентрации исходных продуктов можно считать неограниченными и независимыми от варьирования T_s , а мышьяк, выделяющийся в ходе реакции ГВЗ в виде пара, — отводящимся

из зоны реакции (при этом его влияние на кинетику формирования слоя незначительно), то процесс ГВЗ можно предположительно считать равновесным. Исходя из этого участок AB зависимости $\ln(d^2)$ от $1/kT$ можно описывать уравнением Вант–Гоффа. Поскольку количество образующегося сульфида индия пропорционально толщине формируемого слоя, константу равновесия реакции можно выразить через толщину слоя d . Тогда уравнение Вант–Гоффа будет иметь вид

$$\ln(d^2) = \ln A - \frac{\Delta H}{kT}. \quad (1)$$

где A — коэффициент, зависящий от концентраций исходных продуктов и констант скоростей прямой и обратной реакции при бесконечной температуре; ΔH — энтальпия реакции.

Уравнение реакции ГВЗ в системе InAs-S имеет вид



то есть энтальпия реакции ГВЗ должна соответствовать разности энтальпий сульфида и арсенида индия (энтальпии элементарных серы и мышьяка равны нулю), что составляет в данном случае 3.49 эВ/атом и близко к значению энергии активации E_1 , соответствующей участку AB экспериментальной зависимости $d^2 = f(1/kT)$ (рис. 1). Это позволяет заключить, что на начальных этапах процесс ГВЗ определяется химической эндотермической реакцией, описываемой уравнением (2).

Реакции в гетерогенных системах, как правило, протекают последовательно в несколько стадий, и скорость суммарной реакции определяется скоростью самой медленной ступени [7]. В случае процесса ГВЗ возможны по меньшей мере две стадии:

а) реакция ГВЗ на границе раздела (твердая фаза InAs)–(газообразная сера) (участок AB , рис. 1);

б) диффузия серы через формирующийся слой In_2S_3 .

Действительно, как показано в работе [3], начиная с толщин слоя In_2S_3 , больших 500Å , именно диффузия определяет скорость суммарной реакции ГВЗ, т.е. участок BC зависимости $d^2 = f(1/kT)$ (рис. 1) можно описать уравнением Аррениуса, выражающим температурную зависимость коэффициента диффузии. Полученное

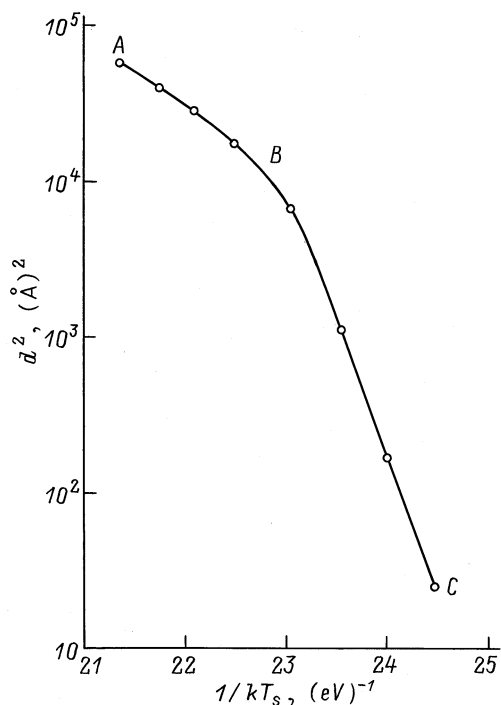


Рис. 1. Зависимость квадрата толщины слоя In_2S_3 , формируемого на поверхности InAs , от температуры подложки.

по наклону этого участка значение энергии активации $E_2 = 1.47$ эВ/атом близко к известному из работы [8] значению энергии активации диффузии серы в In_2S_3 ($E = 1.51$ эВ/атом).

По данным работы [9] известно, что уровень Ферми закреплён на 0.13 эВ выше дна зоны проводимости InAs . В работе [3] факт открепления уровня Ферми доказан из анализа вольт-фарядных ($C-V$) характеристик для гетероструктур типа МДП $\text{Al-In}_2\text{S}_3\text{-InAs}$. Однако при толщинах слоя In_2S_3 , меньших 300 Å, высокий уровень токов утечки не позволяет регистрировать $C-V$ -характеристики гетероструктур этого типа. Поэтому в данной работе изменение уровня Ферми определялось методом зонда Кельвина. Измерение внешней контактной разности потенциалов проводилось с помощью прибора, описанного в работе [10], с вибрирующим электродом из платины. Результатом каждого измерения было определение разности работ выхода платины и поверхности образца.

Из анализа зависимости термодинамической работы выхода образца (χ) от толщины d формируемого слоя In_2S_3 (рис. 2) следует, что без обработки в парах серы, т.е. у подложки, прошедшей только химико-динамическое полирование, уровень Ферми на поверхности InAs действительно закреплён на 0.13 эВ выше дна зоны проводимости. Характер зависимости $\chi(d)$ на начальных этапах обработки, соответствующих образованию плёнок с толщиной до 100 Å, отвечает изменению уровня Ферми от 0.13 эВ выше дна зоны проводимости при $d \approx 0$ нм до значения примерно на 0.08 эВ ниже

дна зоны проводимости при толщинах более 50 Å. Поскольку последнее значение соответствует положению уровня Ферми в объёме используемого арсенида индия при 300 К (марка InAs — ИМЭа-3), можно сделать вывод об откреплении уровня Ферми на поверхности InAs в результате обработки в парах серы. Последующее увеличение толщины формируемого слоя In_2S_3 сопровождается постепенным снижением величины измеряемой термодинамической работы выхода и при значениях $d \approx (30 \div 40)$ нм достигает 4.9 эВ. Это уменьшение термодинамической работы выхода связано с увеличением степени экранирования электрического поля зарядами в формируемом слое сульфида индия. При толщинах слоя, превышающих обобщённую длину экранирования [11,12], измеренные значения χ соответствуют термодинамической работе выхода In_2S_3 .

Таким образом, как кратковременные обработки поверхности арсенида индия в парах серы, соответствующие образованию слоев сульфида индия с толщиной много меньше дебаевской длины экранирования и отвечающей туннельной прозрачности слоя (последнее анализировалось сравнением вольт-амперных характеристик контактов металл- InAs до и после обработки), изучаемые в данной работе, так и длительные обработки, сопровождающиеся образованием полуизолирующего слоя In_2S_3 , обеспечивающего формирование гетероструктуры типа МДП на основе системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{-InAs}$ [3], приводят к откреплению уровня Ферми на поверхности арсенида индия, что в рамках известных моделей [13] объясняется снижением плотности ПЭС. Отметим, что с течением времени происходит изменение кинетики роста — от кинетики, ограниченной скоростью реакции на границе раздела, до кинетики, ограниченной диффузией компонентов реакции через формируемый слой In_2S_3 . Это должно приводить к изменению градиента концентрации компонентов реакции по толщине слоя In_2S_3 и, соответственно, к изменению содержания серы и мышьяка у границы раздела. Поскольку уровень Ферми на поверхности InAs оказывается открепленным независимо от толщины сформированного слоя сульфида, можно полагать, что ПЭС InAs не связаны с избытком или недостатком серы или мышьяка у границы

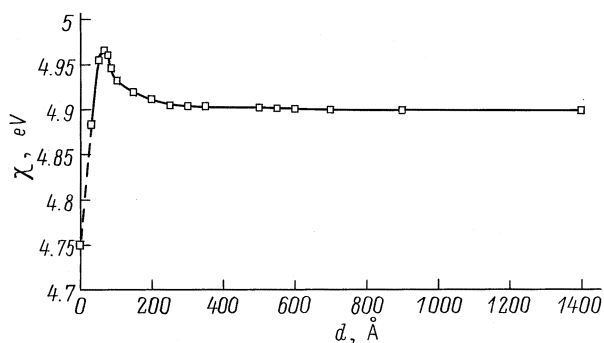


Рис. 2. Зависимость термической работы выхода χ от толщины формируемого слоя In_2S_3 .

раздела. В работе [14] показано, что после обработки арсенида галлия в различных халькогенах на его поверхности формируется слой с кристаллографической ориентацией, отличной от ориентации подложки GaAs. Это объясняется реконструкцией поверхности арсенида галлия в процессе взаимодействия ее с халькогеном. Такое состояние поверхности GaAs стабилизируется сформировавшимся в процессе обработки в халькогене псевдоморфным слоем типа Ga₂Se₃. В результате гетерограница остается реконструированной и после ее формирования. При этом уход электронных состояний из запрещенной зоны на поверхности GaAs объясняется подобно известному механизму для сколотой в вакууме поверхности GaAs [13,14]. Подобное реконструирование наблюдалось и в случае обработок арсенида индия в парах серы при получении гетеровалентным замещением гетероструктур In₂S₃-InAs [4]. Таким образом, открепление уровня Ферми и соответствующее снижение ПЭС на поверхности арсенида индия, обработанной в сере, также может быть связано с перестройкой атомов на его поверхности относительно расположения их в объеме кристалла в процессе взаимодействия с серой.

Список литературы

- [1] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. ФТП, **32**(11), 1281 (1998).
- [2] Б.С. Сысоев, В.Д. Стрыгин, Е.И. Чурсина, Г.И. Котов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **27**(8), 1583 (1991).
- [3] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, А.В. Буданов, Ю.К. Шлык. Микроэлектроника, **19**(6), 591 (1990).
- [4] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, А.В. Буданов, Т.В. Прокопова, Б.Л. Агапов. Неорг. Матер., **31**(7), 891 (1995).
- [5] С.А. Титов, В.Д. Линник, Б.И. Сысоев. ПТЭ, № 4, 125 (1994).
- [6] П. Барре. *Кинетика гетерогенных процессов* (М., Мир, 1976).
- [7] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1973).
- [8] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. (М., Наука, 1975).
- [9] H.U. Vaier, L. Koenders, W. Monch. Sol. St. Commun., **58**(5), 327, (1986).
- [10] И.Ю. Бутусов, В.В. Крячко, И.Е. Лобов, В.В. Котов. Электронная промышленность, № 4–5, 111 (1994).
- [11] Б.И. Сысоев, В.Ф. Сыноров. ФТП, **6**(10), 1856 (1972).
- [12] В.Е. Лашкарев. Изв. АН СССР. Сер физ., **16**(2), 203 (1952).
- [13] W.E. Spicer, J. Lindau, P. Pianetta, P.W. Chye, C.M. Garner. Thin Sol. Films, **56**, 1 (1979).
- [14] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, Б.Л. Агапов, В.Д. Стрыгин. ФТП, **29**(1), 24 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Fermi level disposition on the indium arsenide surface after sulphur vapour treatment

N.N. Bezryadin, E.A. Tathin, I.N. Arsentiev*,
A.V. Budanov, A.V. Linnik

Voronezh State Technology Academy,
394017 Voronezh, Russia

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

Abstract The authors investigated the kinetics of forming the layers of In₂S₃ on the plates made from indium arsenide by the method of heterovalent substitution. The activation energies of two stages of the process were determined. The change of Fermi level position during the InAs treatment in the vapours of sulphur was recorded by the Kelvin probe method.