

Эволюция физико-химических свойств поверхности GaSb(100) в растворах сульфида аммония

© М.В. Лебедев¹, Т.В. Львова¹, А.Л. Шахмин², О.В. Рахимова³, П.А. Дементьев¹, И.В. Седова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mleb@triat.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 января 2019 г.

В окончательной редакции 8 февраля 2019 г.

Принята к публикации 12 февраля 2019 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовались различные условия пассивации поверхности GaSb(100) растворами сульфида аммония ((NH₄)₂S) в зависимости от концентрации раствора, растворителя и времени обработки. Было показано, что обработка поверхности GaSb(100) всеми исследуемыми растворами (NH₄)₂S приводит к удалению слоя естественного окисла с поверхности полупроводника и формированию пассивирующего слоя, состоящего из различных сульфидов и оксидов галлия и сурьмы. Наименее шероховатая поверхность (RMS = 0.85 нм) была получена после обработки полупроводника 4%-м водным раствором сульфида аммония в течение 30 мин. При этом соотношение атомных концентраций Ga/Sb на поверхности составляло ~ 2. Также было установлено, что водные растворы сульфида аммония не реагируют с элементарной сурьмой, входящей в состав слоя естественного окисла и являющейся причиной токов утечки и пиннинга уровня Ферми на поверхности GaSb(100). Однако 4%-й раствор (NH₄)₂S в изопропиловом спирте удаляет элементарную сурьму практически полностью, при этом поверхность полупроводника остается стехиометричной при длительности обработки до 13 мин.

Ключевые слова: антимионид галлия, пассивация поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сульфид аммония, влияние растворителя.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47866.9070

1. Введение

Антимионид галлия (GaSb) широко используется в оптоэлектронных приборах инфракрасной области спектра, а также высокочастотных полевых транзисторах [1–3]. В сверхрешетках на основе антимионида галлия возможно детектирование инфракрасного излучения с длинами волн в диапазоне 8–14 мкм благодаря межподзонному поглощению [4–6]. Также в микро- и оптоэлектронике широко используются подложки GaSb, позволяющие получать согласованные по параметру решетки тройные и четверные твердые растворы AlGa(In)As(Sb), ширина запрещенной зоны которых, в зависимости от состава, составляет 0.3–1.58 эВ (что соответствует $\lambda = 0.8–4.3$ мкм) [7].

Поверхность антимионида галлия чрезвычайно химически активна. При выдержке на воздухе на поверхности GaSb формируется оксидный слой, состоящий из смеси оксидов сурьмы и галлия, толщина которого может достигать нескольких нанометров [8,9]. Дефекты поверхности, вызванные изменением шероховатости и стехиометрии, приводят к появлению поверхностных состояний, являющихся центрами поверхностной безызлучательной рекомбинации. Поэтому для оптимизации

характеристик полупроводниковых приборов на основе GaSb разрабатываются различные методы удаления слоя естественного окисла и пассивации поверхности.

Отжиг поверхности в сверхвысоком вакууме не позволяет удалить этот оксидный слой без потери стехиометрии кристалла [10,11]. В этой связи были предложены различные методы обработки водородной [12] и азотной плазмой [13]. Химическая обработка раствором HCl с последующей промывкой изопропиловым спиртом позволяет уменьшить толщину оксидного слоя на поверхности GaSb(100) [10]. Кроме того, в качестве химической обработки использовалось травление буферным раствором HF (смесью NH₄F и HF) [14], а также раствором аммиака [15,16].

Перспективным методом удаления оксидов с поверхности полупроводников A^{III}B^V является химическая пассивация, в результате которой происходит удаление оксидов, а на поверхности формируется слой химически инертного материала. Одним из таких методов является сульфидная пассивация, включающая в себя обработку поверхности полупроводника сульфидными растворами. При этом наиболее часто используются водные растворы сульфида аммония (NH₄)₂S [17,18]. Сульфидная пассивация использовалась и для модифи-

кации поверхности GaSb(100) [19–24], однако обработка водными растворами сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ часто приводила к противоречивым результатам. В частности, сообщалось о формировании слоя сульфидов толщиной в несколько десятков нанометров при обработке концентрированным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ [23,25]. Поэтому в последнее время для обработки поверхности GaSb(100) используют разбавленные водные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ [16,26,27]. В частности, было продемонстрировано, что пассивация поверхности GaSb(100) сильно разбавленным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (с концентрацией 1%) перед нанесением слоя диэлектрика позволила существенно снизить плотность состояний на границе полупроводник/диэлектрик и тем самым оптимизировать электрические характеристики МДП структур (метал–диэлектрик–полупроводник) [26,27].

С другой стороны, спиртовые сульфидные растворы часто демонстрируют более высокую эффективность пассивации, чем водные растворы. Так, например, обработка поверхности GaAs(100) раствором сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в изопропиловом спирте позволила более существенно снизить скорость поверхностной безызлучательной рекомбинации, чем обработка водным раствором сульфида аммония [28]. Растворитель раствора сульфида аммония оказывал также существенное влияние на химический состав и электронные свойства сульфидированных поверхностей *n*-GaP(100) [29] и InSb(100) [30].

Цель данной работы заключается в выяснении оптимальных условий пассивации поверхности GaSb(100) растворами сульфида аммония в зависимости от концентрации раствора, растворителя и времени обработки. Исследования проводились методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кроме того, в процессе химической обработки контролировался водородный показатель (рН) раствора для изучения механизма химических и электронных процессов на границе полупроводник/раствор [24].

2. Методика эксперимента

Для исследований использовались подложки *n*-GaSb(100), легированные теллуром с концентрацией $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Перед сульфидированием поверхность образцов очищалась ацетоном и изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне. Были приготовлены три группы образцов. Первая группа обрабатывалась стандартным водным раствором сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с концентрацией 40–42%, а для обработки второй группы данный раствор разбавлялся водой в соотношении 1:9 так, что концентрация раствора составляла 4%. Таким образом, сравнение образцов первой и второй групп позволяло выявить влияние концентрации серы в водном растворе сульфида

аммония. Третья группа образцов обрабатывалась раствором, в котором в качестве растворителя был выбран изопропиловый спирт ($2-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Для приготовления спиртового раствора сульфида аммония стандартный водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (40–42%) разбавлялся изопропиловым спиртом в соотношении 1:9. В результате концентрация серы в растворах у второй и третьей групп была одинаковой, а сравнение образцов второй и третьей групп было нацелено на выяснение роли растворителя при обработке поверхности GaSb(100).

Изменение водородного показателя раствора в процессе взаимодействия с поверхностью полупроводника отслеживалось при комнатной температуре с помощью стеклянного электрода (Sartorius PP-15, Germany) с точностью ± 0.002 без дополнительного термостатирования. Стеклянный электрод закреплялся на штативе, ~ 20 мл свежеприготовленного сульфидного раствора помещалось в стандартный химический стакан объемом 50 мл. До начала процесса регистрации значений рН раствор находился в контакте со стеклянным электродом в течение 5 мин до стабилизации сигнала электрода. После стабилизации сигнала образец площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ помещался в раствор на дно стакана, и производилась регистрация изменения величины рН раствора в зависимости от времени контакта с полупроводником.

Химический состав и электронные свойства поверхности GaSb(100) до и после обработки сульфидными растворами изучались методом РФЭС. Для этого образцы GaSb удалялись из раствора в заданный момент времени, промывались растворителем (деионизированной водой или изопропиловым спиртом), высушивались в течение нескольких минут на воздухе и загружались в камеру сверхвысокого вакуума (UHV). Измерения спектров РФЭС проводились с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра фирмы SPECS (Германия) при уровне вакуума в камере анализатора $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ мбар с использованием монохроматического источника $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$). Энергии связи основных уровней отсчитывались от уровня Ферми. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по линии золота Au $4f_{7/2}$, энергия связи которой была принята равной 84.00 эВ.

Морфология поверхности образцов анализировалась методом АСМ в атмосферных условиях на отечественном приборе компании NT-MDT (Москва), работающем в полуконтактном режиме с использованием зонда NSG11 с коэффициентом жесткости 5 Н/м и радиусом кривизны кончика иглы зонда 10 нм. Статистическая обработка АСМ топографии проводилась с помощью программы Nova (NT-MDT). Сканирование поверхности каждого образца проводилось в трех различных участках, чтобы определить среднее значение шероховатости. Площадь сканирования составляла 3×3 мкм. Величина среднеквадратичной шероховатости поверхности образцов (RMS) определялась путем усреднения.

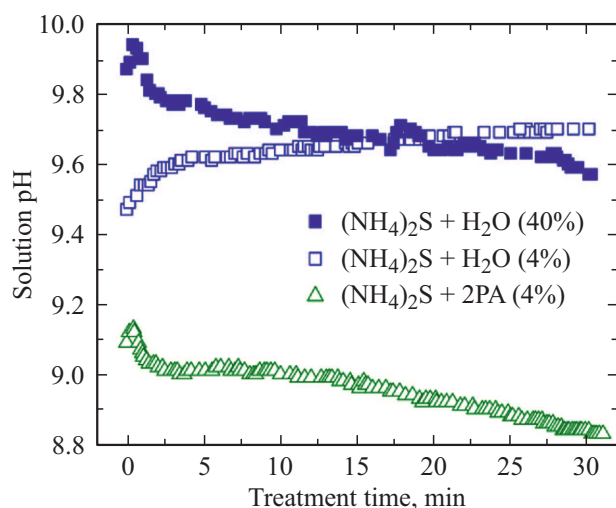


Рис. 1. Зависимость водородного показателя (pH) раствора от времени контакта с поверхностью GaSb(100) для трех сульфидных растворов.

3. Результаты

3.1. Изменение pH сульфидных растворов при взаимодействии с поверхностью GaSb(100)

Очевидно, что проводить непрерывный мониторинг химического состава поверхности *in situ* в процессе пассивации невозможно. Для определения наиболее важных отрезков времени, при которых следует проводить измерения РФЭС, мы отслеживали изменение водородного показателя (pH) сульфидного раствора в процессе взаимодействия с поверхностью полупроводника.

Полученные зависимости значений водородного показателя от времени выдержки исследуемого образца GaSb(100) в трех различных растворах сульфида аммония ((NH₄)₂S) приведены на рис. 1. Во всех трех растворах значение pH > 9, что соответствует щелочной реакции среды. В процессе взаимодействия полупроводника с концентрированным водным раствором и со спиртовым раствором наблюдается отчетливое понижение значений водородного показателя (на ~ 0.3), в то время как при взаимодействии полупроводника с разбавленным водным раствором значение pH монотонно увеличивается.

Начальное значение водородного показателя концентрированного (40%) водного раствора сульфида аммония составляет 9.95. В процессе взаимодействия раствора с поверхностью полупроводника изменение pH характеризуется двумя участками. На первом участке в течение первых 2.5 мин происходит резкое уменьшение величины pH до 9.8–9.78, а на втором — от 3 до 30 мин pH изменяется плавно от 9.78 до 9.57.

При уменьшении на порядок концентрации водного раствора сульфида аммония начальное значение pH составляет 9.47. В течение первых 2.5 мин наблюдается резкий рост величины водородного показателя до ~ 9.6,

затем рост замедляется и происходит плавное увеличение величины pH до значения 9.7 при длительности обработки в течение 30 мин. Следует отметить, что значение pH водных растворов с концентрациями 40% и 4% практически совпадают (9.66) в области времен контакта с полупроводником в течение 13–16 мин.

В случае 4%-го спиртового раствора сульфида аммония наблюдается уменьшение значений водородного показателя pH от величины 9.15. При этом в течение первых 2.5 мин, как и в случае концентрированного водного раствора, происходит резкое уменьшение значения pH до 8.95, которое затем не изменяется в течение последующих 4 мин. На участке от 7 до 30 мин происходит дальнейшее плавное уменьшение pH до 8.85.

На основе полученных данных были выявлены наиболее интересные для исследования методом РФЭС отрезки времен обработки кристаллов: 1–3 мин (период резкого изменения pH), 13–15 мин (время совпадения pH 40% и 4% водных растворов) и 30 мин (как крайний случай длительной обработки).

3.2. РФЭС-исследование сульфидированных поверхностей GaSb(100)

Исходная поверхность GaSb(100) покрыта слоем естественного окисла толщиной около 50 Å, состоящего из смеси оксидов галлия и сурьмы, а также элементарной сурьмы [24]. Подробный анализ соединений кислорода на поверхности антимолида галлия затруднен вследствие перекрытия диапазона энергий связи основного уровня кислорода O 1s и фотоэмиссии основного уровня Sb 3d_{5/2} оксидов сурьмы. Поэтому для оценки содержания кислорода на поверхности GaSb(100) до и после сульфидной обработки использовалась интегральная интенсивность оже-пика кислорода O KL₂₃L₂₃ (рис. 2, a), который при возбуждении источником MgK_α (hν = 1253.6 эВ) располагается в районе энергии связи ~ 743 эВ.

Уже кратковременная обработка (в течение 1.5 мин) в любом из рассматриваемых растворов приводит к существенному снижению содержания кислорода на поверхности полупроводника (рис. 2, a). Одновременно в спектрах фотоэмиссии появляется пик серы S 2s, в то время как пик серы S 2p перекрывается с фотоэмиссией уровня Ga 3s и не может быть выделен. При этом соотношение атомных концентраций Ga/Sb на поверхности полупроводника, определяемое как соотношение интегральных интенсивностей фотоэмиссии основных уровней Ga 3d и Sb 4d с учетом соответствующих сечений фотоионизации [31], остается практически неизменным (рис. 2, b).

Более длительная выдержка поверхности в течение примерно 13 мин в концентрированном или разбавленном водном растворе приводит к уходу сурьмы с поверхности полупроводника (более сильному в концентрированном растворе), в то время как при выдержке поверхности в спиртовом растворе поверхность все еще

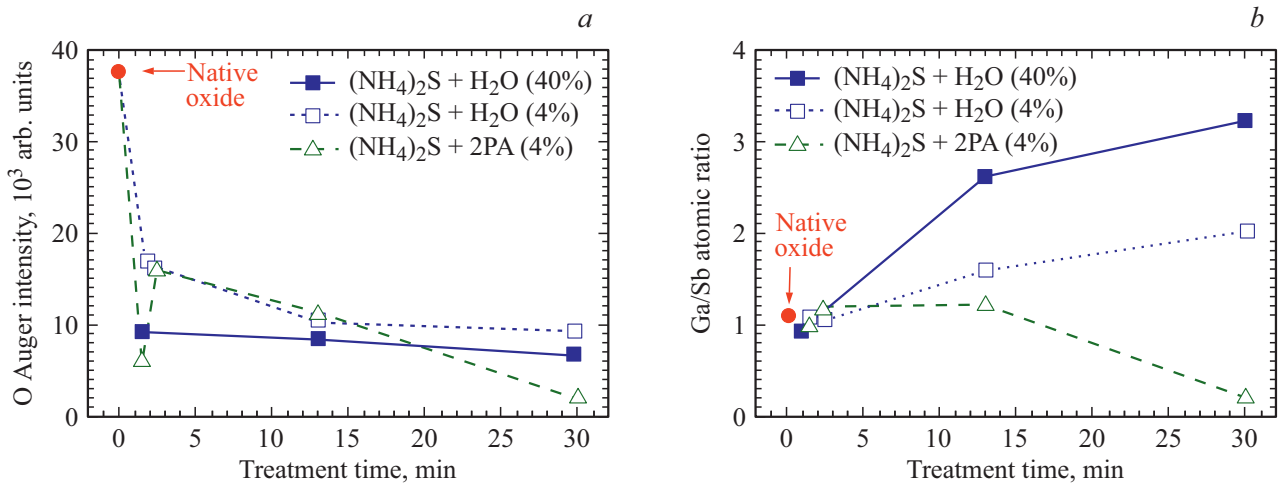


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности оже-пика кислорода (a) и соотношения атомных концентраций Ga/Sb (b) от времени обработки GaSb(100) в различных растворах сульфида аммония. Показаны значения для исходной поверхности, покрытой слоем естественного окисла.

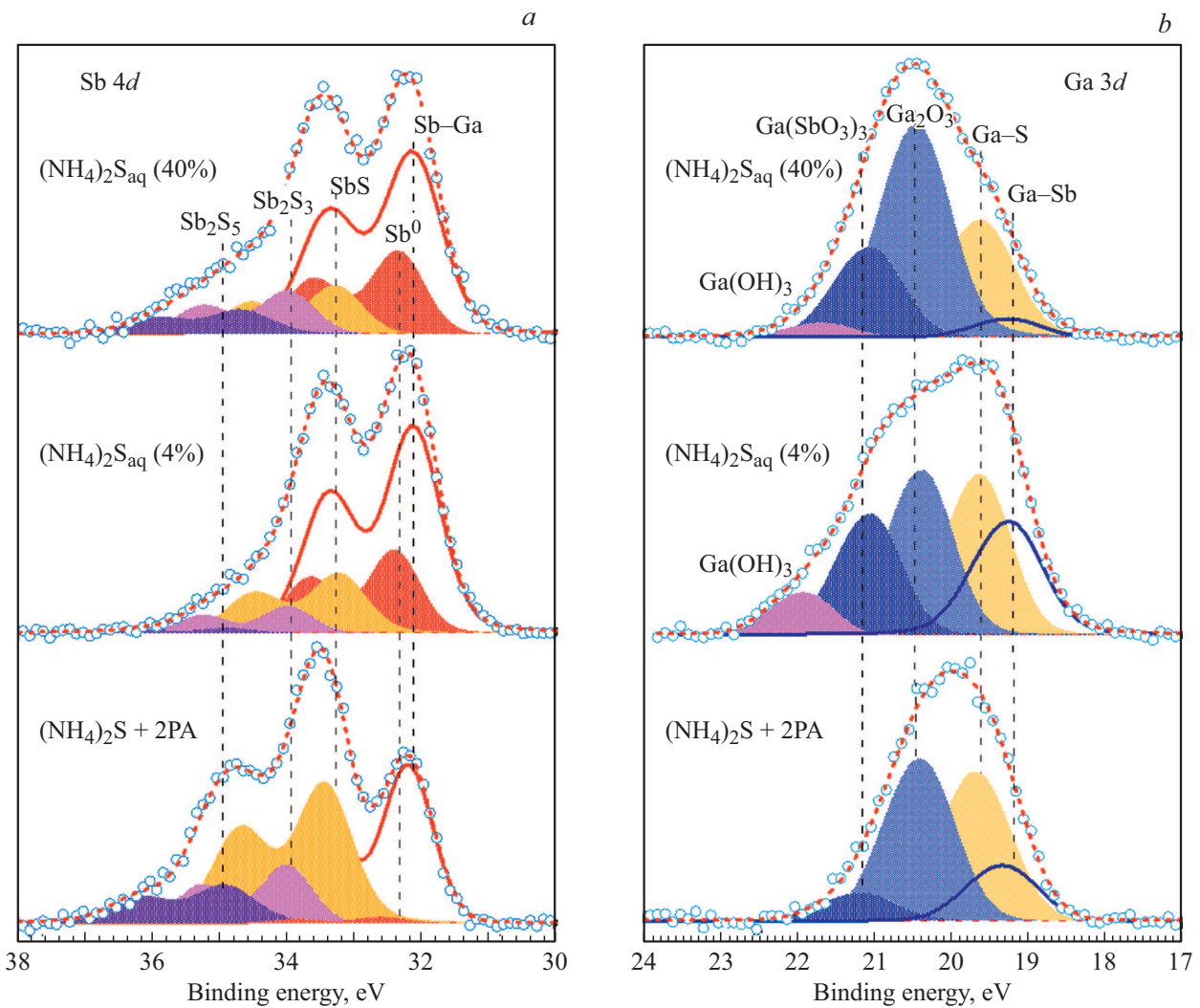


Рис. 3. Разложение спектров остовных уровней Sb 4d (a) и Ga 3d (b) поверхностей GaSb(100), обработанных растворами сульфида аммония в течение 13 мин.

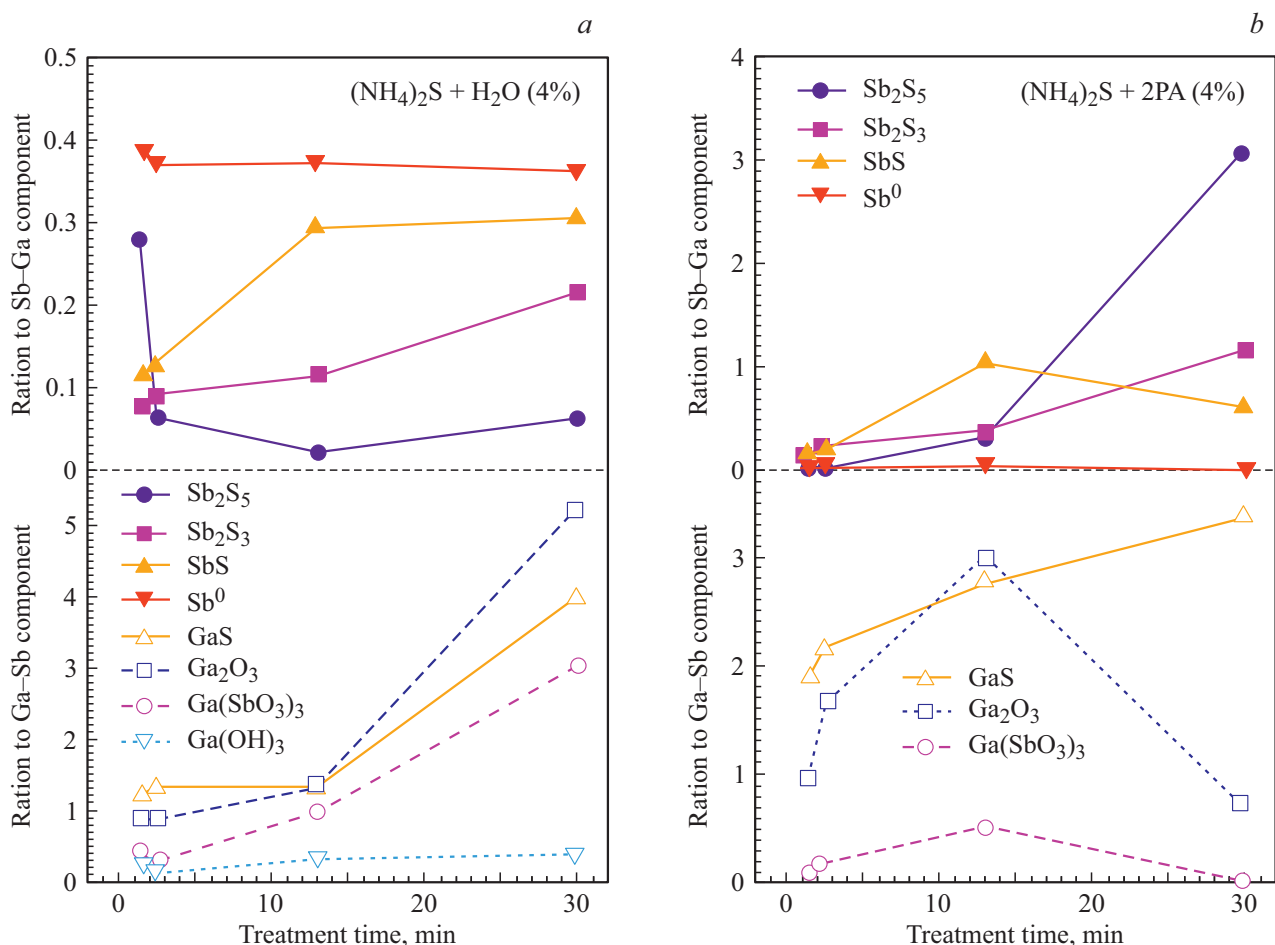


Рис. 4. Отношение интенсивностей поверхностных компонент спектров остовных уровней Sb 4*d* и Ga 3*d* к интенсивности соответствующих объемных компонент Sb–Ga и Ga–Sb на поверхности GaSb(100), обработанной 4%-м водным раствором сульфида аммония (а) и 4%-м спиртовым раствором сульфида аммония (б), в зависимости от времени обработки.

остается стехиометричной (рис. 2, *b*). Типичные спектры остовных уровней Sb 4*d* и Ga 3*d* поверхности GaSb(100) обработанной различными сульфидными растворами в течение 13 мин представлены на рис. 3.

Спектры остовных уровней Sb 4*d* сульфидированных поверхностей GaSb(100) можно разложить на пять компонент (рис. 3, *a*). Помимо компоненты объемной фотоэмиссии Sb–Ga с энергией связи 32.1–32.2 эВ имеются компоненты, сдвинутые в сторону больших энергий связи на 0.25–0.4, 1.1–1.25, 1.8–1.9 и 2.55–2.75 эВ. Первая компонента соответствует фотоэмиссии элементарной сурьмы Sb⁰ на поверхности GaSb [20]. Компоненту с химическим сдвигом 1.1–1.25 эВ можно отождествить с сульфидом сурьмы SbS [30]. Компонента с химическим сдвигом 1.8–1.9 эВ соответствует сульфиду трехвалентной сурьмы Sb₂S₃ [32], в то время как компонента с химическим сдвигом 2.55–2.75 эВ может быть отождествлена с сульфидом пентавалентной сурьмы Sb₂S₅, хотя нельзя исключать, что оксиды трехвалентной сурьмы, оставшиеся после удаления слоя естественного оксида, также вносят вклад в данную компоненту [32].

Поскольку спектры остовного уровня Ga 3*d* были бесструктурными (рис. 3, *b*), энергия связи компоненты объемной фотоэмиссии Ga–Sb в разложении задавалась принудительно, так чтобы разность энергий связи объемных компонент Sb–Ga (рис. 3, *a*) и Ga–Sb (рис. 3, *b*) составляла 13.0 эВ, в соответствии со значением, полученным для чистых реконструированных поверхностей GaSb(100) [33,34]. Спектры остовных уровней Ga 3*d* сульфидированных поверхностей GaSb(100) можно разложить на пять компонент (рис. 3, *b*). Кроме компоненты объемной фотоэмиссии Ga–Sb, имеются поверхностные компоненты, сдвинутые в сторону больших энергий связи на 0.35–0.40, 1.1–1.2, 1.80–1.85 и 2.4–2.7 эВ. Компоненту с химическим сдвигом 1.1–1.2 эВ можно сопоставить с остаточными оксидами/субоксидами галлия Ga₂O₃/Ga_xO_y и (или) моногидроксидом галлия GaOH [35], в то время как компонента с химическим сдвигом 0.35–0.40 эВ может быть отождествлена с сульфидами галлия, смешанными, возможно, с небольшим количеством субоксидов галлия типа Ga_xO [24]. Компоненту с химическим сдвигом 1.80–1.85 эВ можно сопоставить с комплексным оксидом антимида галлия

Ga(SbO₃)₃ [23], а компоненту с химическим сдвигом 2.4–2.7 эВ можно отождествить с гидроксидом галлия Ga(OH)₃ [35]. При этом последняя компонента не наблюдалась в спектрах поверхности, обработанной спиртовым раствором сульфида аммония (рис. 3, *b*). Следует отметить, что интерпретация связанных с оксидами галлия компонент спектра остоного уровня Ga 3*d* является довольно сложной задачей [35–37]. При наличии же на поверхности еще и сульфидов ситуация становится еще более запутанной, поскольку компонента с одинаковым химическим сдвигом может быть сопоставлена как с сульфидами, так и с оксидами галлия. Поэтому нельзя исключать того, что компоненты спектра уровня Ga 3*d* могут быть отождествлены не только с указанными оксидами/гидроксидами галлия, но и с сульфидами галлия [23,38].

Компоненты спектров остоных уровней Sb 4*d* и Ga 3*d*, показанные на рис. 3, наблюдаются во всех сульфидированных образцах. При этом в образцах, подвергнутых различной обработке, относительная интенсивность этих компонент различная (рис. 4). В частности, после обработки поверхности водным раствором сульфида аммония наблюдается заметная компонента элементарной сурьмы, причем ее интенсивность относительно объемной компоненты Sb–Ga практически не зависит от времени обработки поверхности сульфидным раствором (рис. 4, *a*). Более того, относительная интенсивность компоненты элементарной сурьмы оказывается такой же, как и на исходной покрытой слоем естественного окисла поверхности GaSb(100) [24], т.е. водный раствор сульфида аммония не реагирует с элементарной сурьмой на поверхности GaSb(100). В то же время при обработке поверхности GaSb(100) спиртовым раствором сульфида аммония интенсивность компоненты элементарной сурьмы пренебрежимо мала (рис. 4, *b*). С другой стороны, при обработке поверхности GaSb(100) водным раствором сульфида аммония интенсивность компоненты Sb₂S₅ быстро падает при увеличении времени обработки (рис. 4, *a*), в то время как при длительной обработке спиртовым раствором сульфида аммония данная компонента становится доминирующей (рис. 4, *b*).

Компоненты разложения спектров остоного уровня Ga 3*d* также ведут себя различным образом при обработке водным или спиртовым раствором сульфида аммония (рис. 4). В частности, состав поверхности GaSb(100), обработанной водным раствором сульфида аммония, остается практически стабильными (наблюдается слабое возрастание оксидов галлия) при времени обработки до 13 мин; при дальнейшей выдержке в растворе наблюдается резкий рост концентрации компонент оксидов/сульфидов галлия (рис. 4, *a*). Напротив, на поверхности GaSb(100), обработанной спиртовым раствором сульфида аммония, при увеличении времени обработки до 13 мин наблюдается рост компонент оксидов/сульфидов галлия, в то время как при дальнейшей выдержке в растворе интенсивность компонент оксидов галлия существенно уменьшается (рис. 4, *b*).

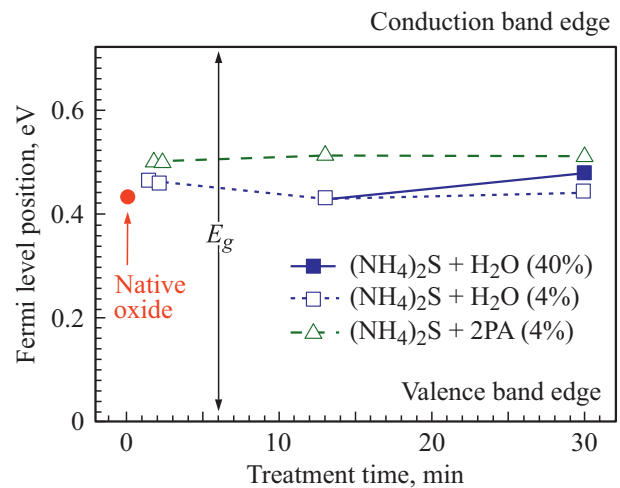


Рис. 5. Положение уровня Ферми на поверхности GaSb(100) относительно краев зон полупроводника в зависимости от времени обработки различными растворами.

Предполагая, что энергия связи объемной компоненты Sb–Ga остоного уровня Sb 4*d* относительно края валентной зоны равна 31.69 ± 0.1 эВ [33], можно построить положение уровня Ферми относительно краев зон полупроводника в зависимости от раствора и времени обработки (рис. 5). Видно, что обработка различными растворами сульфида аммония не приводит к существенному изменению положения уровня Ферми на поверхности GaSb(100), хотя после обработки спиртовым раствором сульфида аммония уровень Ферми сдвигается на ~ 50 – 60 мэВ ближе к краю зоны проводимости.

3.3. АСМ-исследование сульфидированных поверхностей GaSb(100)

Для определения влияния процесса обработки на морфологию поверхности GaSb(100) производились исследования шероховатости поверхности методом АСМ. В качестве числового показателя шероховатости было выбрано среднее квадратичное отклонение высот (RMS) на АСМ-изображении. Исходное значение RMS покрытой слоем естественного окисла поверхности GaSb(100) ~ 1.2 нм. Времена обработки, при которых проводилось измерение шероховатости, совпадали с таковыми для РФЭС-измерений. Значения шероховатости поверхности в зависимости от состава раствора и времени обработки представлены на рис. 6.

Обработка в водных растворах, независимо от концентрации, при малых временах приводила к увеличению RMS до величины 1.5–1.8 нм. Далее в 4%-м водном растворе сульфида аммония происходило постепенное снижение шероховатости вплоть до значения 0.85 нм к 30 мин. На рис. 7 приведено изображение поверхности GaSb(100) после обработки в течение 30 мин в разбавленном водном растворе (NH₄)₂S.

При обработке в концентрированном водном растворе сульфида аммония (40%) шероховатость поверхности

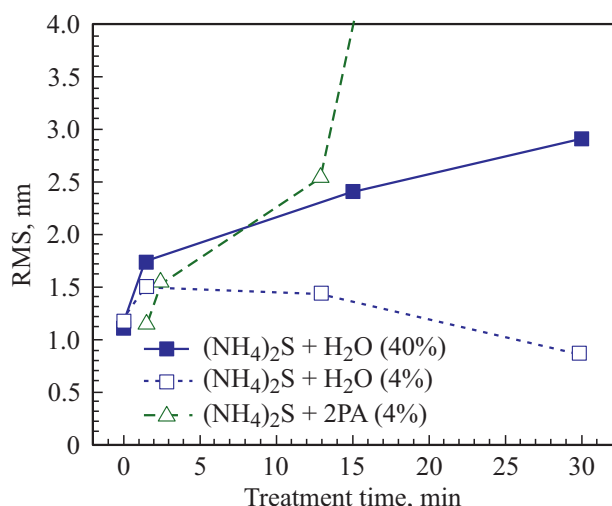


Рис. 6. Зависимость RMS поверхности GaSb(100) от времени обработки в различных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

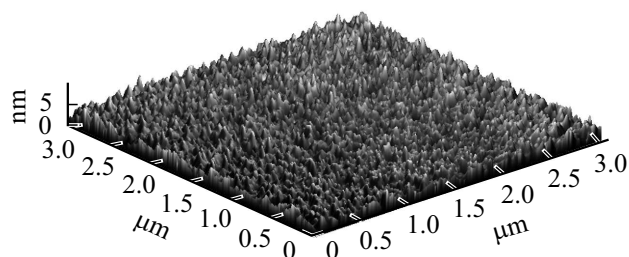


Рис. 7. АСМ изображение поверхности GaSb(100) после обработки в 4%-м водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в течение 30 мин.

продолжала расти и достигала значения 2.9 нм к 30 мин, что почти в 3 раза превышало значение RMS для исходной поверхности GaSb(100), покрытой слоем естественного окисла.

Изменение шероховатости со временем при обработке в спиртовом растворе носит другой характер. Так, в течение первых двух минут RMS меняется незначительно, а затем происходит резкий рост шероховатости

поверхности. К 13 мин ее величина увеличивается в 2 раза относительно исходной, а в дальнейшем происходит полное покрытие поверхности ограниченными объектами с характерными размерами $\sim 300\text{--}700$ нм (рис. 8, *a*). Учитывая соотношение атомных концентраций $\text{Sb}/\text{Ga} \sim 5$ на обработанной спиртовым раствором поверхности в течение 30 мин (рис. 2, *b*), а также химическое состояние поверхностных атомов сурьмы (рис. 8, *b*), можно сделать вывод о том, что данные объекты состоят главным образом из сульфидов сурьмы Sb_2S_5 и Sb_2S_3 .

4. Обсуждение результатов

Данные, полученные методом АСМ, свидетельствуют о том, что наиболее гладкая поверхность GaSb получается при длительной обработке разбавленным водным раствором сульфида аммония с концентрацией 4% (рис. 6, 7). Однако эта наиболее гладкая поверхность не является стехиометричной: соотношение атомных концентраций Ga/Sb на этой поверхности равно 2 (рис. 2, *b*). С другой стороны, хорошая стехиометрия поверхности достигается либо при обработке 4%-м раствором сульфида аммония в изопропиловом спирте в течение не более 13 мин, либо при кратковременной (не более 3 мин) обработке разбавленным (4%) водным раствором сульфида аммония (рис. 2, *b*). При этом составы этих поверхностей в существенной степени различны (рис. 4). В частности, поверхность, обработанная 4%-м водным раствором сульфида аммония, помимо сульфидов сурьмы и галлия, а также остаточных оксидов и гидроксидов галлия, содержит большое количество элементарной сурьмы (рис. 3, *a*, 4, *a*). В случае обработки поверхности спиртовым раствором сульфида аммония количество элементарной сурьмы пренебрежимо мало (рис. 3, *b*, 4, *b*), а гидроксиды галлия полностью отсутствуют (рис. 3, *b*). Следует отметить, что наличие элементарной сурьмы на поверхности может приводить к появлению дополнительных каналов проводимости и, как следствие, к возрастанию паразитных токов утечки [39,40], а также к закреплению (пиннингу) уровня Ферми на границе GaSb/диэлектрик [41].

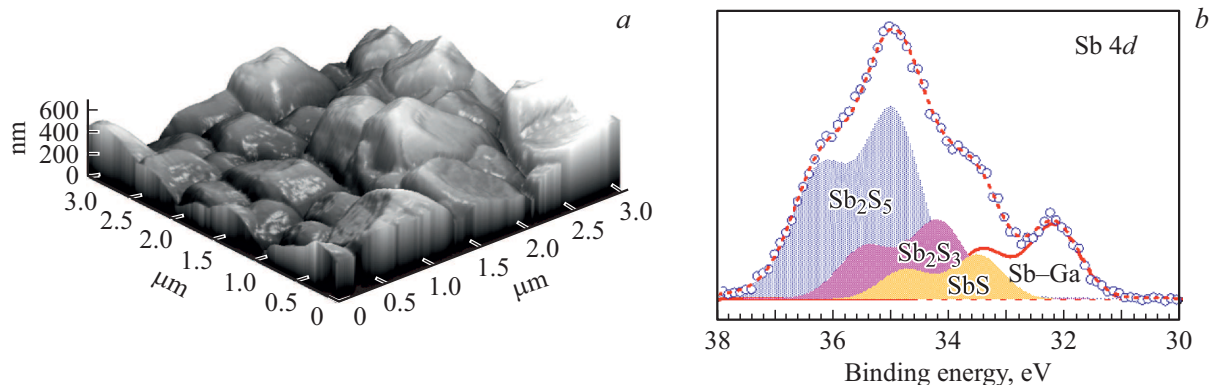


Рис. 8. Морфология (*a*) и спектр остоного уровня $\text{Sb } 4d$ (*b*) поверхности GaSb(100), обработанной спиртовым раствором сульфида аммония в течение 30 мин.

При увеличении времени взаимодействия антимонида галлия со спиртовым раствором сульфида аммония увеличивается концентрация сульфидов сурьмы на поверхности (рис. 4, *b*), сопровождающаяся изменением степени окисления сурьмы от -3 (GaSb) до $+2$ (SbS), $+3$ (Sb₂S₃) или $+5$ (Sb₂S₅), что свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных реакций (ОВР) на границе полупроводник/раствор [24,42]. ОВР становятся возможными благодаря наличию в растворе положительно заряженных ионов водорода (протонов), образующихся как в процессе диссоциации молекул растворителя [43], так и в процессе сольволиза сульфида аммония. Кроме того, следует отметить, что изопропиловый спирт, как и все другие вещества этого класса органических соединений, способен проявлять как свойства основания, образуя при диссоциации гидроксид-ион (OH⁻), так и слабой кислоты, диссоциируя с образованием протона (H⁺), что, очевидно, и реализуется в спиртовом растворе сульфида аммония. Образовавшиеся протоны не только понижают значение pH раствора (рис. 1), но и проявляют свои окислительные свойства, обеспечивая возможность образования сульфидов сурьмы с различной степенью окисления, при этом восстанавливаясь до молекул H₂. Образующиеся при ОВР гидроксид-ионы [24,39] участвуют в формировании дополнительных оксидов (моногидроксидов) галлия (рис. 4, *b*). Следует отметить, что в интервале времени обработки 3–13 мин pH спиртового раствора меняется слабо (рис. 1), что свидетельствует о равновесии концентрации протонов и OH⁻-групп в растворе.

Процессы, протекающие на границе полупроводник/разбавленный (4%) водный раствор сульфида аммония, идут по иному механизму. По мере увеличения времени взаимодействия происходит увеличение концентрации сульфидов сурьмы SbS и Sb₂S₃, но при резком уменьшении содержания высокоэнергетичной компоненты, обозначенной как Sb₂S₅ (рис. 4, *a*). Трудно ожидать, что столь большое количество сульфида пентавалентной сурьмы образовалось на начальной стадии процесса и поэтому, можно предположить, что наличие в спектрах РФЭС этой компоненты обусловлено остаточными оксидами сурьмы Sb₂O₃/Sb_xO_y [24,32]. Таким образом, формирование сульфидов сурьмы SbS и Sb₂S₃ в разбавленном водном растворе происходит в основном за счет оксидов сурьмы по механизму реакции замещения и не сопровождается процессом переноса электронов, как в случае спиртового раствора. Протекание реакции по механизму замещения также подтверждается ходом кривой временной зависимости pH раствора (рис. 1). Слабое увеличение pH в течение процесса осуществляется, скорее всего, за счет выведения из сферы реакции сульфид-ионов HS⁻, образующихся при гидролизе сульфида аммония и непосредственно участвующих в образовании сульфидов сурьмы при взаимодействии раствора с полупроводником. При этом происходит смещение химического равновесия, приводящее к увеличению концентрации гидроксид-ионов и увеличению водородного показателя среды.

Обработка поверхности GaSb(100) концентрированным водным раствором сульфида аммония (40%) приводит к существенному нарушению стехиометрии поверхности (рис. 2, *b*), и к ухудшению ее морфологии (рис. 6), но не должно приводить к существенной модификации спектра поверхностных состояний GaSb(100) [16,26,27].

5. Заключение

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии были выяснены оптимальные условия пассивации поверхности GaSb(100) растворами сульфида аммония ((NH₄)₂S) в зависимости от концентрации раствора, растворителя и времени обработки. В процессе химической обработки контролировался водородный показатель (pH) раствора. Особое внимание уделялось изменениям стехиометрии и шероховатости поверхности в процессе пассивации. Использовались три различных раствора сульфида аммония: концентрированный (40%) и разбавленный (4%) водные растворы, а также 4%-й раствор сульфида аммония в изопропиловом спирте. Было показано, что при обработке поверхности GaSb во всех исследуемых растворах (NH₄)₂S происходит как удаление слоя естественного оксида с поверхности полупроводника, так и формирование пассивирующего слоя, состоящего из различных сульфидов и оксидов галлия и сурьмы. Наименее шероховатая поверхность (RMS = 0.85 нм) была получена после обработки GaSb(100) водным раствором сульфида аммония с концентрацией 4% в течение 30 мин. При этом соотношение атомных концентраций Ga/Sb на этой поверхности составляло ~ 2. Однако было установлено, что водные растворы сульфида аммония не реагируют с элементарной сурьмой, являющейся причиной токов утечки и пиннинга уровня Ферми на поверхности GaSb(100), в то время как раствор (NH₄)₂S в изопропиловом спирте удаляет элементарную сурьму с поверхности GaSb(100) практически полностью. Поверхность GaSb(100), обработанная спиртовым раствором сульфида аммония в течение не более 13 мин, характеризуется идеальной стехиометрией (Ga/Sb ~ 1), но при этом большей шероховатостью, чем поверхность, обработанная разбавленным водным раствором (NH₄)₂S.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. J. Appl. Phys., **81**, 5821 (1997).
- [2] A. Nainani, T. Irisawa, Z. Yuan. B.R. Bennet, J.B. Boos, Y. Nishi, C.C. Saraswat. IEEE Trans. Electron Dev., **58**, 3407 (2011).

- [3] A.W. Dey, B.M. Borg, B. Ganjipour, M. Ek, K.A. Dick, E. Lind, C. Thelander, L.-E. Wernersson. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **34**, 211 (2013).
- [4] H. Mohseni, J. Wojkowski, M. Razeghi, G. Brown, W. Mitchell. *IEEE J. Quant. Electron.*, **35**, 1041 (1999).
- [5] R. Rehm, M. Masur, J. Schmitz, V. Daumer, J. Niemasz, T. Vandervelde, D. DeMeo, W. Luppold, M. Wauro, A. Wörl, F. Rutz, R. Scheibner, J. Ziegler, M. Walther. *Infr. Phys. Technol.*, **59**, 6 (2013).
- [6] A. Rogalski, P. Martyniuk, M. Kopytko. *Appl. Phys. Rev.*, **4**, 031304 (2017).
- [7] H. Xie, J. Piao, J. Katz, W.I. Wang. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3152 (1991).
- [8] G.P. Schwartz. *Thin Sol. Films*, **103**, 3 (1983).
- [9] Y. Mizokawa, O. Komoda, S. Miyase. *Thin Sol. Films*, **156**, 127 (1988).
- [10] Z.Y. Liu, B. Hawkins, T.F. Kuech. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 71 (2003).
- [11] S. McDonnell, B. Brennan, E. Bursa, R.M. Wallace, K. Winkler, P. Baumann. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **32**, 041201 (2014).
- [12] M. Barth, G.B. Rayner, Jr., S. McDonnell, R.M. Wallace, B.R. Bennett, R. Engel-Herbert, S. Datta. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 222103 (2014).
- [13] T. Gotow, S. Fujikawa, H.I. Fujishiro, M. Ogura, W.H. Chang, T. Yasuda, T. Maeda. *AIP Adv.*, **7**, 105117 (2017).
- [14] K. Nishi, M. Yokoyama, H. Yokoyama, T. Hoshi, H. Sugiyama, M. Takenaka, S. Takagi. *Appl. Phys. Express*, **8**, 061203 (2015).
- [15] A. Nainani, Y. Sun, T. Irisawa, Z. Yuan, M. Kobayashi, P. Pianetta, B.R. Bennett, J. Brad Boos, K.C. Saraswat. *J. Appl. Phys.*, **109**, 114908 (2011).
- [16] Y. Lechaux, A.B. Fadjie-Djomkam, M. Pastorek, X. Wallart, S. Bollaert, N. Wichmann. *J. Appl. Phys.*, **124**, 175302 (2018).
- [17] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, M.S. Lundstrom, S.P. Tobin. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2157 (1988).
- [18] J.-F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1331 (1988).
- [19] M. Perotin, P. Coudray, L. Gousskov, H. Luquet, C. Llinares, J.J. Bonnet, L. Soonckindt, B. Lambert. *J. Electron. Mater.*, **23**, 7 (1994).
- [20] Z.Y. Liu, T.F. Kuech, D.A. Saulys. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2587 (2003).
- [21] E.V. Kunitsyna, T.V. Lvova, M.S. Dunaevskii, Ya.V. Terent'ev, A.N. Semenov, V.A. Solov'ev, B.Ya. Meltser, S.V. Ivanov, Yu.P. Yakovlev. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5644 (2010).
- [22] D.M. Murare, N. Eassa, J.H. Neethling, R. Betz, E. Coetsee, H.C. Swart, J.R. Botha, A. Venter. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6753 (2012).
- [23] M.V. Lebedev, E.V. Kunitsyna, W. Calvet, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15996 (2013).
- [24] M.V. Lebedev, T.V. Lvova, I.V. Sedova. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 5760 (2018).
- [25] J.A. Robinson, S.E. Mohney. *J. Appl. Phys.*, **96**, 2684 (2004).
- [26] L. Zhao, Z. Tan, R. Bai, N. Cui, J. Wang, J. Xu. *Appl. Phys. Express*, **6**, 056502 (2013).
- [27] U. Peralagu, I.M. Povey, P. Carolan, J. Lin, R. Contreras-Guerrero, R. Droopad, P.K. Hurley, I.G. Thayne. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 162907 (2014).
- [28] M.V. Lebedev, K. Ikeda, H. Noguchi, Y. Abe, K. Uosaki. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 185 (2013).
- [29] M.V. Lebedev, T. Mayer. *Phys. Status Solidi A*, **211**, 2005 (2014).
- [30] T.V. Lvova, A.L. Shakhmin, I.V. Sedova, M.V. Lebedev. *Appl. Surf. Sci.*, **311**, 300 (2014).
- [31] J.J. Yeah, I. Lindau. *Atomic Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1985).
- [32] D.M. Zhernokletov, H. Dong, B. Brennan, J. Kim, R.M. Wallace. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 04E103 (2012).
- [33] G.E. Franklin, D.H. Rich, A. Samsavar, E.S. Hirschorn, F.M. Leibsle, T. Miller, T.-C. Chiang. *Phys. Rev. B*, **41**, 12619 (1990).
- [34] M.T. Sieger, T. Miller, T.-C. Chiang. *Phys. Rev. B*, **52**, 8256 (1995).
- [35] M. Beerbom, Th. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8503 (2000).
- [36] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry. *Phys. Rev. B*, **49**, 11159 (1994).
- [37] C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J.L. Sullivan. *Appl. Surf. Sci.*, **183**, 126 (2001).
- [38] М.В. Лебедев, Т.В. Львова, С.И. Павлов, И.В. Седова. *ФТП*, **51**, 1138 (2017).
- [39] Z.Y. Liu, D.A. Saulys, T.F. Kuech. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4391 (2004).
- [40] E.A. Plis. *Adv. Electron.*, **2014**, 246769 (2014).
- [41] A. Ali, H.S. Madan, A.P. Kirk, D.A. Zhao, D.A. Mourey, M.K. Hudait, R.M. Wallace, T.N. Jackson, B.R. Bennett, J.B. Boos, S. Datta. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 143502 (2010).
- [42] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, E.B. Novikov, B.V. Tsarenkov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 10 (1993).
- [43] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20421 (2009).

Редактор Г.А. Оганесян

Development of the GaSb(100) surface physical-chemical properties in ammonium sulfide solutions

M.V. Lebedev¹, T.V. Lvova¹, A.L. Shakhmin², O.V. Rakhimova³, P.A. Dementev¹, I.V. Sedova¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“ named after V.I. Ulianov (Lenin), 197376 St. Petersburg, Russia

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy and atomic-force microscopy is used to study different conditions of the GaSb(100) surface passivation with different ammonium sulfide ((NH₄)₂S) solutions depending on concentration, solvent, and time of treatment. It was found that the treatment of GaSb(100) surface with any (NH₄)₂S solution under study results in removal of the native oxide layer from the semiconductor surface and formation of the passivating layer consisting of different gallium and antimony oxides and sulfides. The GaSb(100) surface with the lowest roughness (RMS = 0.85 nm) was obtained after treatment with a 4% aqueous ammonium sulfide solution for 30 min. However, the Ga/Sb atomic ratio at the surface was ~ 2. It was observed that aqueous ammonium sulfide solutions do not react with elemental antimony. The elemental antimony is one of the native oxide layer components that causes leakage current and pinning of the surface Fermi level at the GaSb(100) surface. Besides, the 4% solution of (NH₄)₂S in 2-propanol removes elemental antimony almost completely and the GaSb(100) surface remains stoichiometric if the time of surface treatment does not exceed 13 min.