

СУЛЬФИДНАЯ ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ИНДИЯ

Ю. А. Кудрявцев, Е. Б. Новиков, Н. М. Стусь, Е. И. Чайкина

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

(Получена 12.04.1992. Принята к печати 17.04.1992)

Исследовано влияние сульфидной пассивации на фотолюминесцентные свойства InAs и твердых растворов на его основе в зависимости от ориентации поверхности. С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены химические связи, образующиеся при сульфидировании на поверхности InAs. Оказалось, что на стороне (111) A образуются как In—S-, так и As—S-связи, в то время как на стороне (111) B — только As—S-связи. Показано, что улучшение фотолюминесцентных свойств связано с уменьшением содержания на поверхности оксидов и элементарного мышьяка. Установлено, что после сульфидной обработки плотность поверхностных состояний уменьшается примерно на порядок.

Введение. Арсенид индия и твердые растворы на его основе находят в настоящее время широкое применение при создании оптоэлектронных приборов для спектрального диапазона $2 \div 5$ мкм. Эти приборы используются в различных устройствах, предназначенных для газового анализа. К сожалению, высокая скорость поверхностной рекомбинации, свойственная полупроводникам $A^{III}B^V$, заметно ухудшает многие параметры приборов на основе InAs и не позволяет в полной мере реализовать все возможности этого полупроводника.

В последние годы активно разрабатывается метод сульфидной пассивации, позволяющий заметно улучшить электронное качество поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ [1]. Большинство работ по сульфидированию полупроводников было выполнено на GaAs и InP. В настоящее время авторам известны лишь две работы, посвященные сульфидной обработке InAs [2, 3], в которых были рассмотрены вопросы, касающиеся влияния сульфидирования на высоту потенциального барьера в диодах Шоттки, термической стабильности пассивирующего покрытия, изучена поверхностная структура InAs (100). Однако до сих пор остается неясным вопрос о том, какие именно химические связи, образующиеся на поверхности, обеспечивают улучшение свойств InAs.

Данная работа посвящена изучению влияния сульфидной пассивации на фотолюминесцентные свойства InAs и твердых растворов на его основе в зависимости от ориентации поверхности, а также исследованию химических связей, образующихся на поверхности полупроводника в процессе сульфидирования.

1. Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллических пластинах InAs *n*-типа, ориентированных по плоскостям (100), (110) и (111). Концентрация мелких нескомпенсированных доноров N_D в образцах изменялась в пределах $2 \cdot 10^{16} \div 1 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Кроме того, изучались твердые растворы InAsSbP, выращенные методом жидкофазной эпитаксии: регистрировались спектры фотолюминесценции гетероструктур, представляющих собой подложку *n*-InAs с концентрацией $n = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³, эпитаксиальный слой *n*-InAs толщиной 12 мкм с концентрацией

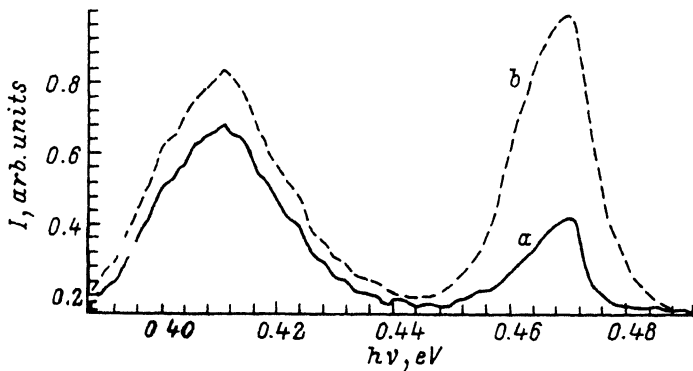


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции гетероструктуры $p\text{-InAsSbP}/n\text{-InAs}/n\text{-InAs}$, снятые до (а) и после (b) сульфидирования. $T = 77$ К.

$n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и эпитаксиальный слой $p\text{-InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{P}_y$ ($x \sim 0.06$, $y \sim 0.12$) толщиной $3 \div 4$ мкм с концентрацией $p \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Непосредственно перед сульфидированием образцы травились в $\text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3$ (1 : 1 : 3) при комнатной температуре в течение 30 с. Сульфидирование проводилось в одноионном водном растворе сульфида натрия. Процедура сульфидирования была аналогична описанной в работе [4].

Спектры фотолюминесценции снимались на стандартной автоматизированной установке. Возбуждение неравновесных носителей производилось аргоновым лазером с длиной волны $\lambda = 0.48$ мкм. В качестве приемника излучения использовался охлаждаемый $\text{InAsSbP}/\text{InAs}$ -фотодиод. Измерения производились при температуре жидкого азота.

С целью получения информации о химическом составе поверхности образцы исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Фотоэлектронные спектры снимались на спектрометре Perkin—Elmer PHI 5400 с использованием рентгеновского источника $\text{Mg}-K_\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ эВ) мощностью 300 Вт. Угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла составлял 45° . Для калибровки спектров использовалась линия $\text{C}1s$ с энергией связи 284.6 эВ. Во время измерений остаточное давление газов в камере анализатора составляло $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ Па. Обработка спектров проводилась с использованием стандартного программного обеспечения фирмы Perkin—Elmer.

2. Экспериментальные результаты

а) Фотолюминесценция. Изучалась фотолюминесценция InAs (100), (110), (111)А и (111)В. Спектры фотолюминесценции полупроводника в исходном нессульфидированном, состоянии представляли собой типичные спектры, характерные для указанного уровня легирования: одна линия с энергией максимума $h\nu = 410$ мэВ и полушириной 25 мэВ [5]. После сульфидной обработки изменения формы спектра и смещения максимума интенсивности линии излучения не наблюдалось. В то же время было обнаружено значительное возрастание интенсивности фотолюминесценции. Степень увеличения интенсивности оказалась зависящей от ориентации поверхности InAs . Максимальное увеличение интенсивности фотолюминесценции примерно в десять раз обнаружено на стороне (111)В. На стороне (111)А величина сигнала возрастает примерно в 6 раз. Для ориентации (110) и (100) после сульфидной обработки фотолюминесценция увеличивается в 3 и 8 раз соответственно.

Исходный спектр фотолюминесценции гетероструктуры $\text{InAsSbP}/\text{InAs}$ состоит из двух линий с энергиями максимумов $h\nu = 410$ и 470 мэВ (рис. 1). Высоко-

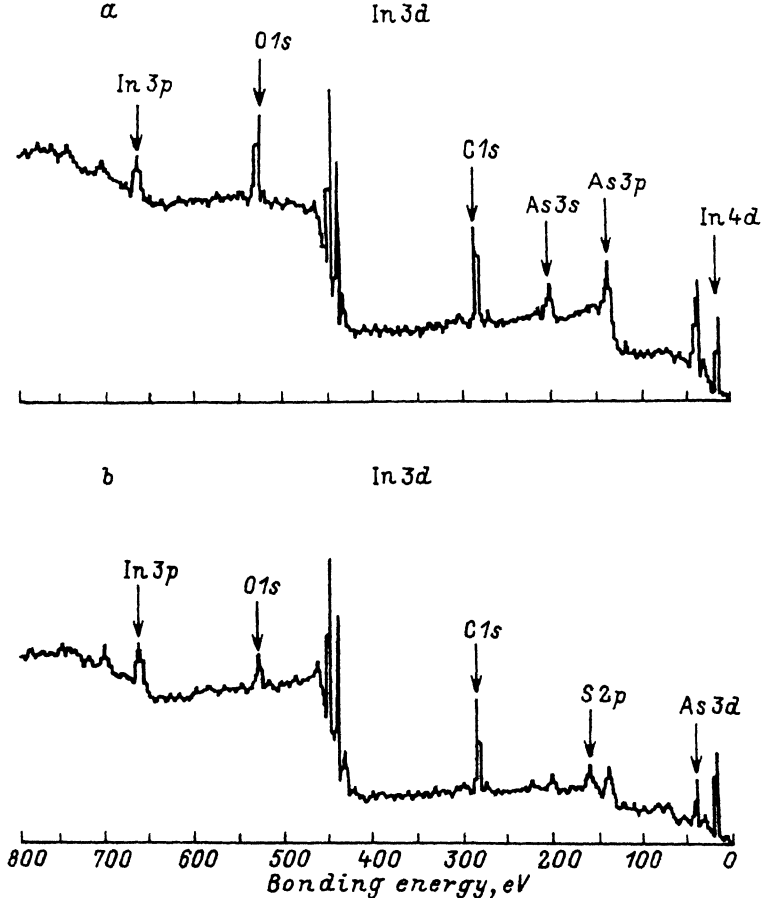


Рис. 2. Обзорные фотоэлектронные спектры InAs (111)A, снятые до (а) и после (б) сульфидирования.

энергетичная часть спектра обусловлена излучением эпитаксиального слоя InAsSbP, в то время как низкоэнергетичная определяется излучением InAs, проходящим через слой твердого раствора, который является в данном случае широкозонным окном. Из рис. 1 видно, что интенсивность линии твердого раствора, которая в исходном спектре была ниже интенсивности излучения эпитаксиального InAs, после сульфидирования существенно увеличивается по сравнению с практически неизменной интенсивностью низкоэнергетичной части спектра.

б) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На рис. 2 представлены обзорные фотоэлектронные спектры поверхности (111)A арсенида индия в области энергий связи $0 \div 800$ эВ, снятые до (а) и после (б) сульфидной обработки. Фотоэлектронные спектры несulfидированного InAs содержат, кроме линий As и In, линию кислорода, наличие которой связано с существованием на поверхности полупроводника слоя естественного окисла. Присутствие углерода на поверхности обусловлено загрязнением образцов, находившихся перед измерениями на воздухе. После сульфидирования в спектре появляется новая линия с энергией связи 161.5 эВ, соответствующая электронной 2р-оболочке атома серы, кроме того, примерно в 1.5 раза уменьшается интенсивность линии O 1s.

Для того, чтобы установить, какие именно химические связи образовывались между серой и InAs в процессе сульфидирования, снимались более подробные

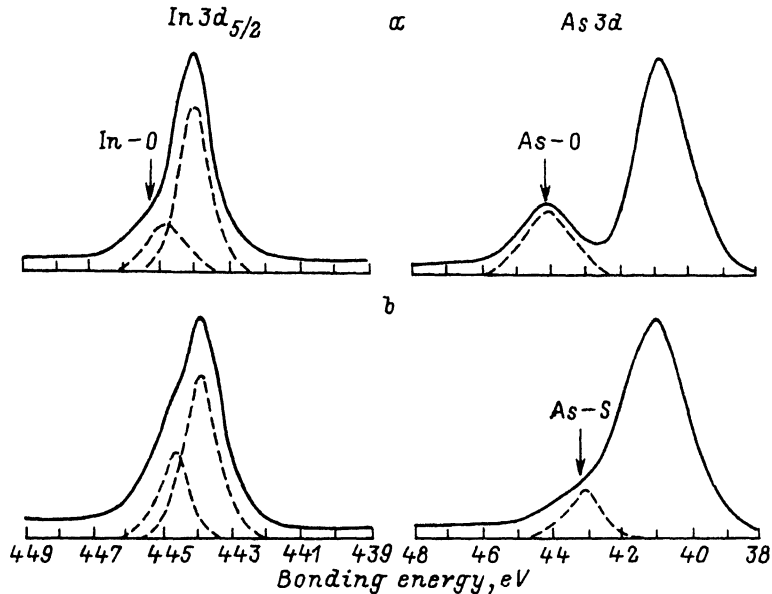


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры с высоким разрешением InAs $3d_{5/2}$ - и As $3d$ -электронов InAs (111)A, снятые до (a) и после (b) сульфидирования.

спектры отдельных электронных оболочек. На рис. 3 представлены фотоэлектронные спектры In $3d_{5/2}$ и As $3d$ электронов с поверхности (111)A. В линии In $3d_{5/2}$ до сульфидирования можно выделить пик, соответствующий окисленному состоянию индия (In^{3+}). После обработки высокоэнергетичное плечо заметно увеличивается, что связано, по-видимому, с образованием на поверхности сульфидов индия.

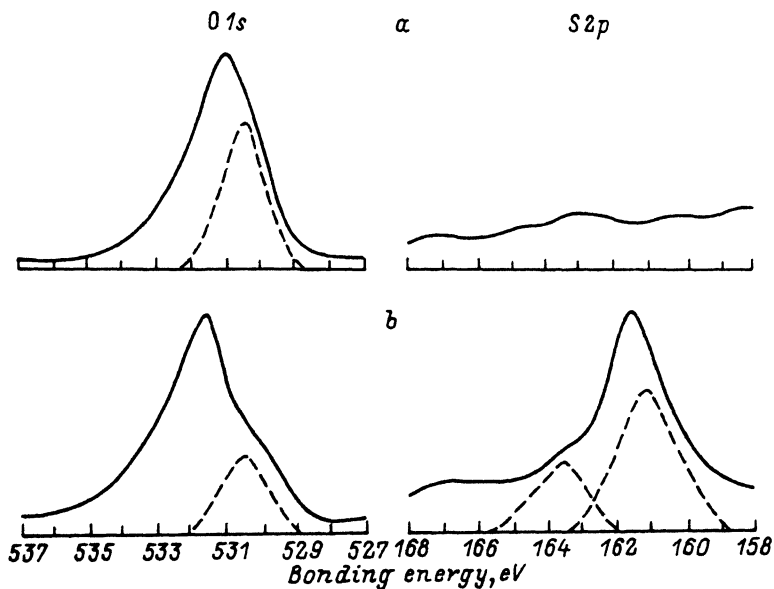


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры с высоким разрешением O $1s$ - и S $2p$ -электронов InAs (111)A и (111)B, снятые до (a) и после (b) сульфидирования.

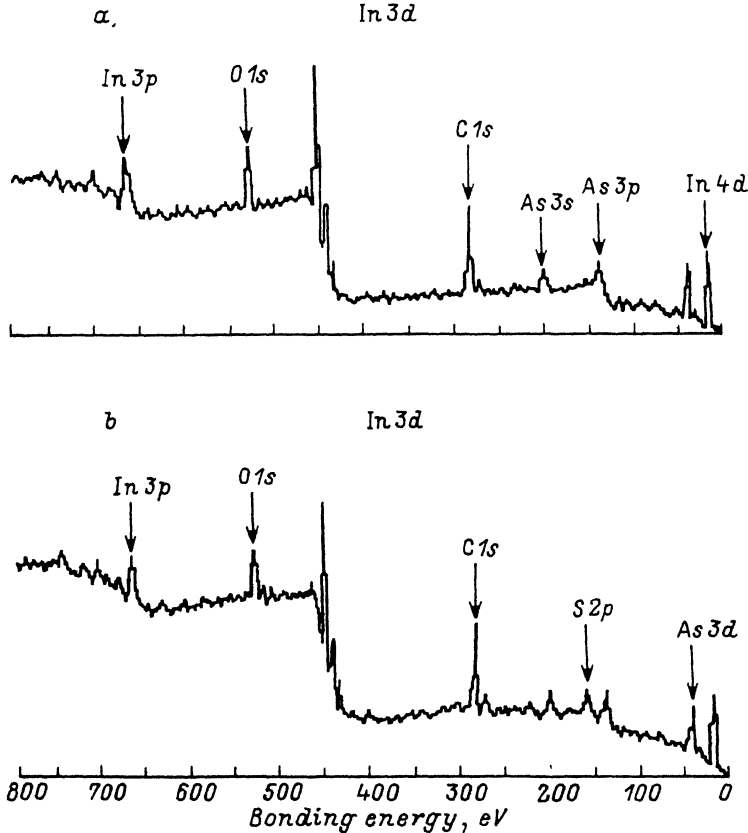


Рис. 5. Обзорные фотоэлектронные спектры InAs (111)B, снятые до (a) и после (b) сульфидирования.

В линии As 3d до обработки ясно различаются два пика: объемный (находящийся в соединении с индием) мышьяк с энергией связи 40.6 эВ и оксид мышьяка (As^{3+}) с энергией связи 44.0 эВ. Отметим, что в состав естественного оксида не входит (по крайней мере в сколь-нибудь заметном количестве) соединение As_2O_5 , характеризующееся энергией связи электронов ~ 46.0 эВ. После сульфидирования спектральная линия с энергией 44.0 эВ не наблюдается, что свидетельствует об исчезновении с поверхности окисного слоя. В то же время появляется линия с энергией ~ 43.0 эВ, соответствующая соединению As_2S_3 .

На рис. 4 приведены спектральные линии O 1s- и S 2p-электронов. Форма этих линий практически одинакова для сторон (111)A и (111)B. Анализ спектральных данных показывает, что перед сульфидированием поверхность InAs была покрыта окисным слоем, состоящим из оксидов In и As, толщиной ~ 30 Å. После сульфидной обработки интенсивность линии O 1s уменьшается [на стороне (111)B уменьшение более заметно, чем на стороне (111)A], кроме того, максимум линии кислорода смещается в сторону больших энергий, также показывая, что количество оксидов на поверхности InAs уменьшается. Присутствие остаточного пика O 1s связано в основном с кислородом, физсорбированным на поверхности (например, в виде гидроокисильных групп или окислов углерода). Линия S 2p, проявляющаяся в спектре после обработки, включает в себя как сульфиды (S^{-2}) с энергией $160.5 \div 161.5$ эВ, так и элементарную серу (S^0) 163.5 эВ. Следует отметить, что оксиды серы (S^{+2}), которым соответствуют пики с энергией связи $165 \div 169$ эВ, на поверхности не обнаружены.

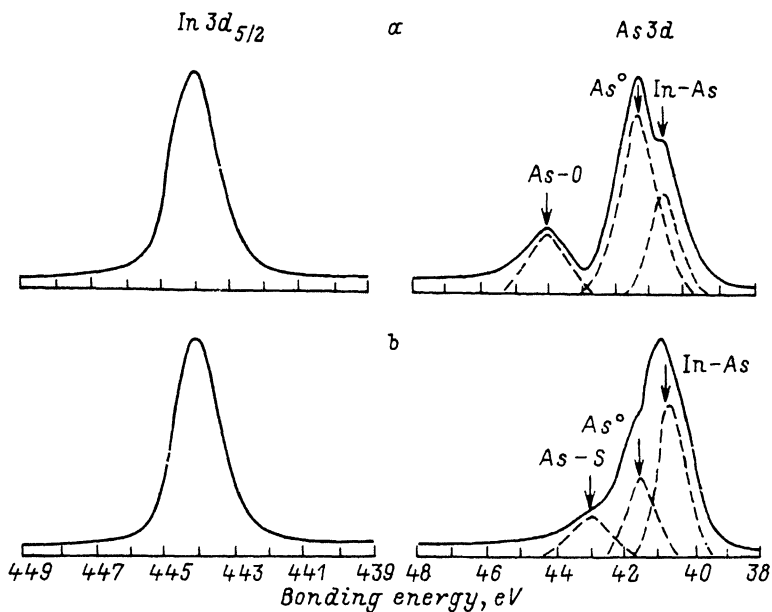


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры с высоким разрешением $\text{InAs } 3d_{5/2}$ - и $\text{As } 2d$ -электронов $\text{InAs } (111)B$, снятые до (а) и после (б) сульфидирования.

На рис. 5 представлены обзорные фотоэлектронные спектры поверхности $\text{InAs } (111)B$. Сравнение спектров исходных, нессульфидированных, поверхностей $(111)A$ и $(111)B$ показывает, что интенсивность линии $\text{As } 3d$ на мышьяковой стороне, т. е. на стороне $(111)B$, значительно выше, чем на индиевой стороне. Однако после сульфидной обработки высота $\text{As } 3d$ пика на стороне $(111)B$ уменьшается в 2 раза, и их интенсивности оказываются одинаковыми. Анализ спектров $\text{As } 3d$ -электронов, снятых с высоким разрешением (рис. 6), показывает, что общее изменение интенсивности связано с уменьшением интенсивности линии с энергией связи 41.3 эВ, соответствующей элементарному мышьяку As^0 . Так же, как и на стороне $(111)A$, на стороне $(111)B$ с поверхности исчезает оксид мышьяка As_2O_3 и появляется сульфид мышьяка As_2S_3 . В то же время в отличие от стороны $(111)A$ форма и интенсивность линии $\text{In } 3d_{5/2}$ на стороне $(111)B$ после сульфидирования не меняются.

Следует отметить, что после сульфидной обработки на поверхности InAs не было обнаружено следов натрия, который присутствовал в пассивирующем растворе. Это означает, что ионы натрия не образуют химических связей с атомами In и/или As и удаляются с поверхности InAs во время промывания полупроводниковой пластины в воде.

3. Обсуждение результатов

Исходная поверхность InAs , покрытая слоем естественного окисла, характеризуется высокой плотностью поверхностных состояний, локализованных по энергии внутри зоны проводимости [6], которые пиннируют уровень Ферми. Скорость поверхностной рекомбинации в InAs составляет $\sim 10^5$ см/с [7]. Природа поверхностных состояний до сих пор окончательно не выяснена. В настоящее время существуют две основные модели: единая дефектная модель Спайсера [8], трактующая поверхностные состояния как антиструктурные дефекты и/или вакансии в приповерхностной области, и модель Фриуфа [9], объясняющая пиннинг присутствием на поверхности элементарного мышьяка As^0 . Как антиструктурные

дефекты, так и элементарный мышьяк могут образовываться на поверхности в процессе окисления [8, 10].

Данные фотоэлектронной спектроскопии показывают, что после сульфидной обработки заметно уменьшается содержание на поверхности оксидов и As^0 . Причем если сравнить стороны (111)A и (111)B, то фотолюминесценция в большей степени разгорается именно на той стороне, на которой сильнее понижается концентрация как элементарного мышьяка, так и оксидов, т. е. на стороне (111)B. Таким образом, можно предположить, что сульфидирование приводит к снижению плотности поверхностных состояний, а образующиеся при этом сульфиды индия и мышьяка новых состояний не индуцируют. В этом случае возрастание интенсивности фотолюминесценции будет связано со снижением скорости поверхностной рекомбинации и с увеличением за счет этого доли излучательных межзонных переходов.

Оценим величину изменения плотности поверхностных состояний после сульфидной обработки. Распределение концентрации неосновных носителей по толщине образца с учетом поверхностной рекомбинации описывается следующим выражением [11]:

$$p(x) = \frac{G \exp(-x/L_p)}{D/L_p \exp(-x/L_p) - S},$$

где G — темп генерации электронов и дырок, D — коэффициент биполярной диффузии, S — скорость поверхностной рекомбинации. Считая диффузионную длину $L_p = 5$ мкм, а время жизни $\tau_p = 10^{-8}$ с [7], получаем, что для увеличения интенсивности фотолюминесценции в 5—10 раз плотность поверхностных состояний, участвующих в рекомбинации, должна уменьшиться примерно на порядок.

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать следующее. Сульфидирование поверхности InAs, а также твердых растворов на его основе приводит к существенному улучшению их фотолюминесцентных свойств. Степень возрастания интенсивности фотолюминесценции зависит от ориентации поверхности полупроводника, максимальное увеличение интенсивности наблюдается на поверхности (111)B, а затем, в порядке убывания величины эффекта, на поверхностях (100), (111)A и (110). Сульфидирование поверхности InAs (111) приводит к резкому уменьшению содержания оксидов и появлению на поверхности сульфидов мышьяка: на поверхности (111)A образуются как связи $As-S$, так и $In-S$, а на поверхности (111)B — только связи $As-S$. Наблюдается корреляция между содержанием на поверхности оксидов и элементарного мышьяка и фотолюминесцентными свойствами полупроводника. Сульфидирование приводит к уменьшению примерно на порядок плотности поверхностных состояний, участвующих в рекомбинации.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. Н. Бессолова, М. В. Лебедева и Т. В. Львову за полезные обсуждения, а также выразить искреннюю признательность Б. В. Царенкову за внимание и интерес к этой работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., 51, 33 (1987).
- [2] H. Oigawa, J.-F. Fan, Y. Nannichi et al. Japan J. Appl. Phys., 30, L322 (1991).
- [3] M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa et al. Japan J. Appl. Phys., 30, L786 (1991).
- [4] В. Л. Берковиц, В. Н. Бессолов, Т. В. Львова и др. ФТП, 25, 1406 (1991).
- [5] А. Алабернов, Н. В. Зотова, Д. Н. Наследов и др. ФТП, 4, 1939 (1970).
- [6] M. S. Daw, D. L. Smith. Sol. St. Commun., 37, 205 (1981).
- [7] J. R. Dixon. Phys. Rev., 107, 374 (1957).
- [8] W. E. Spicer, T. Kendelewicz, N. Newman. Appl. Surf. Sci., 33-34, 1009 (1988).

- [9] J. L. Freeouf, J. M. Woodall. Appl. Phys. Lett., 39, 727 (1981).
[10] G. P. Schwartz, G. J. Gualtieri, J. E. Griffiths et al. J. Electrochem. Soc., 127, 2488 (1980)
[11] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов, т. 1, 455. М. (1984).

Редактор: Ю. Н. Михалев
