

Сравнение эффективности пассивации поверхности GaAs из растворов сульфидов натрия и аммония

© В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев

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

(Поступила в Редакцию 8 апреля 1996 г.

В окончательной редакции 1 августа 1996 г.)

Для выяснения возможности повышения эффективности как химической, так и электронной пассивации исследовались свойства поверхности GaAs, сульфидированной растворами неорганических сульфидов (Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) в различных амфипротонных растворителях (вода, спирты). Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотолюминесценции показано, что эффективность как химической, так и электронной пассивации поверхности GaAs возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости используемого растворителя. Степень этого возрастания в растворах сульфида сильного основания (Na_2S) выше, чем в растворах сульфида слабого основания ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

Повышение эффективности работы приборов требует разработки различных методов пассивации поверхности полупроводников A^3B^5 . С химической точки зрения в задачу пассивации входит удаление слоя естественного окисла и формирование на поверхности полупроводника тонкого защитного покрытия, препятствующего окислению ее в атмосфере. С электронной точки зрения пассивация должна приводить к снижению плотности поверхностных состояний и скорости безызлучательной поверхностной рекомбинации.

В отличие от других способов пассивации поверхности GaAs метод сульфидной пассивации [1], заключающийся в обработке полупроводника в сульфидсодержащих водных растворах, сочетает как химическую, так и электронную пассивацию. С одной стороны, этот метод приводит к удалению окисного слоя с поверхности полупроводника и формированию на ней тонкого (практически моноатомного) сульфидного покрытия. С другой стороны, сульфидная пассивация приводит к заметному снижению плотности поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации, что позволило улучшить характеристики многих полупроводниковых приборов.

При химической пассивации GaAs используемый растворитель должен оказывать существенное влияние на протекание реакции, которая идет с участием ионов. Электронная пассивация поверхности GaAs в существенной степени должна определяться химическими процессами, идущими при сульфидировании. Нами было показано [2,3], что пассивация в спиртовых растворах сульфида натрия обладает существенными преимуществами по сравнению с традиционно используемой сульфидной пассивацией в водных растворах.

В данной работе проводится сравнение эффективности как химической, так и электронной пассивации поверхности GaAs растворами неорганических сульфидов (Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) в различных амфипротонных растворителях.

1. Методика эксперимента

Исследуемые структуры представляли собой слои n -GaAs ($n = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) толщиной $10 \mu\text{m}$, выращенные методом МOCVD на подложке GaAs (100).

Сульфидирование проводилось при освещении лампой накаливания мощностью 200 W путем погружения структуры в раствор на 1 min при комнатной температуре. Использовались, во-первых, насыщенные растворы сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$) в воде и в различных спиртах (этиленгликоле, этаноле, изопропанол, бутаноле и третбутаноле); во-вторых, растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в воде и в различных спиртах. Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в водном растворе была 10% , концентрация же в спиртовых растворах была около 1% (проценты объемные). Содержание серы в растворах приведено в таблице.

Химический состав поверхности GaAs изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры снимались на спектрометре Perkin-Elmer PHI 5400 с использованием рентгеновского излучения $\text{Mg } K_\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) мощностью 300 W . Структуры помещались в вакуумную камеру не позже чем через 10 min после окончания процесса сульфидирования.

Для оценки эффективности электронной пассивации поверхности полупроводника измерялась интенсивность фотолюминесценции в максимуме излучения GaAs при комнатной температуре ($h\nu = 1.412 \text{ eV}$). Фотолюминесценция возбуждалась Хе-лазером ($I = 3.0 \text{ kW/cm}^2$).

2. Результаты

Степень покрытия поверхности GaAs атомами серы, полученная при сульфидировании из разных растворов, оцениваемая согласно [4], представлена в таблице. Спектры линий Ga3d и As3d структур, сульфидированных в различных растворах сульфида натрия, приведены в [3]. Спектры линий Ga3d и As3d

Степень сульфидного покрытия поверхности GaAs, обработанной в различных сульфидных растворах

Состав раствора	Содержание серы в растворе, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Степень сульфидного покрытия поверхности GaAs (в монослоях)
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	0.47
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.35
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.70
$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	0.38
$\text{Na}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	0.73
$\text{Na}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1.00
$\text{Na}_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	1.28
$\text{Na}_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	0.51

структур, сульфидированных в растворах сульфида аммония, были аналогичными.

Для характеристики эффективности процесса формирования сульфидного покрытия оценивалась константа равновесия реакции сульфидирования (рис. 1). Для этого степень покрытия поверхности GaAs атомами серы (т.е. поверхностная концентрация серы в твердой фазе) делилась на концентрацию сульфидов в жидкой фазе. Видно, что с увеличением обратной диэлектрической проницаемости растворителя ($1/\varepsilon$) константа равновесия реакции сульфидирования возрастает экспоненциально как в случае растворов Na_2S , так и в случае растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Однако наклон этой зависимости (в полулогарифмическом масштабе) при пассивации из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ существенно меньше, чем при пассивации из растворов Na_2S .

Эффективность удаления слоя окисла с поверхности GaAs при сульфидировании определялась путем соотнесения степеней покрытия поверхности оксидами Ga и As сульфидированного GaAs к нессульфидированному GaAs, которые определялись из разложения спектров линий Ga3d и As3d. Из рис. 2 видно, что при сульфидировании GaAs как в растворах Na_2S , так и в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эффективность удаления оксидов возрастает по мере уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя. Тем не менее при сульфидировании из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ окислы удаляются несколько хуже.

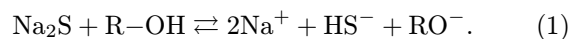
Для сопоставления эффективности химической пассивации поверхности GaAs (формирование сульфидного покрытия и удаление слоя естественного окисла) с эффективностью электронной пассивации поверхностных состояний (снижение скорости поверхностной рекомбинации) проводились фотолюминесцентные исследования. Интенсивность фотолюминесценции GaAs после сульфидирования заметно возрастает (рис. 3), что свидетельствует о существенном снижении скорости поверхностной рекомбинации. Это возрастание тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость используемого растворителя при сульфидировании как из растворов Na_2S , так и из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

При пассивации в водных растворах ($1/\varepsilon \approx 0.012$) интенсивности фотолюминесценции GaAs, сульфидированных из растворов Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, примерно одинаковы (рис. 3). По мере уменьшения ε растворителя эти интенсивности все более различаются.

3. Модельные представления

Для того чтобы объяснить экспериментальные результаты, рассмотрим химические процессы, протекающие в растворах сульфида натрия и сульфида аммония в различных амфипротонных растворителях.

1) Сульфид натрия. Сульфид натрия — это соль сильного основания и слабой кислоты. В растворителях типа R-OH (где R обозначает протон (для воды) или алкильную группу (для одноосновных спиртов)) будет происходить сольволиз Na_2S



Формирование сульфидного покрытия на поверхности GaAs будет осуществляться по реакции типа [5]



При протекании этой реакции большую роль будут играть силы электростатического взаимодействия между сульфид-ионом и полупроводником [6]. Действительно, с одной стороны, атомы GaAs фактически являются ионами. С другой стороны, из-за наличия поверхностных состояний, занятых электронами, обедненной приповерхностной области, а также адсорбированных атомов поверхность обладает дипольным моментом.

В процессе реакции (2) часть электронов уходит с поверхностных состояний на протоны раствора [5], и в результате происходит уменьшение дипольного момента поверхности. В растворах с высоким значением диэлектрической проницаемости (например, в водном) электростатическое взаимодействие будет слабым. По мере уменьшения диэлектрической проницаемости (при использовании спиртов в качестве растворителя) электростатическое взаимодействие между сульфид-ионом и поверхностью полупроводника

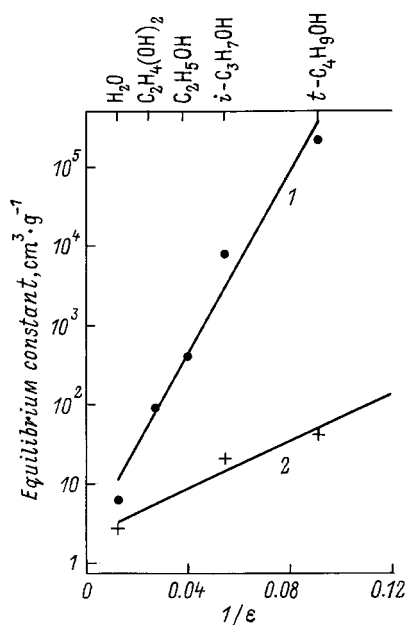


Рис. 1. Зависимость константы равновесия реакции формирования сульфидного покрытия на поверхности GaAs, пассивированной в различных растворах, от диэлектрической проницаемости используемого растворителя. 1 — Na₂S-растворы; 2 — (NH₄)₂S-растворы.

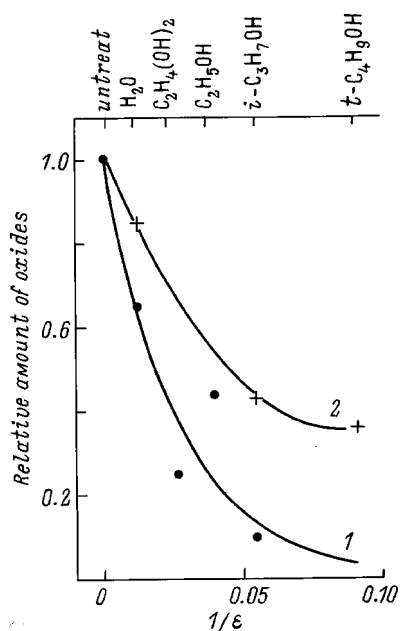
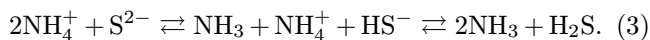


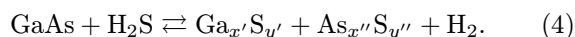
Рис. 2. Зависимость полного количества оксидов, остающихся на поверхности GaAs после сульфидирования в различных растворах по отношению к количеству оксидов нессульфидированного полупроводника, от диэлектрической проницаемости используемого растворителя. Точка с $1/\epsilon = 0$ соответствует количеству оксидов у нессульфидированного полупроводника: 1 — Na₂S-растворы; 2 — (NH₄)₂S-растворы.

усилится, что должно привести к большей эффективности формирования связей серы с поверхностными атомами полупроводника.

2) Сульфид аммония. Сульфид аммония — соль слабого основания и слабой кислоты. В его растворах будут протекать протолитические реакции типа



Формирование сульфидного покрытия может происходить соответственно либо по реакции (2), либо по реакции



Видно, что в реакции (4) растворитель участия не принимает. Кроме того, поскольку в этой реакции не участвуют ионы, то и электростатическое взаимодействие практически не должно оказывать влияния на ее протекание.

В водном растворе (NH₄)₂S доля молекул H₂S в общем количестве сульфидов относительно невелика, поэтому определяющую роль будет играть реакция (2). Уменьшение ϵ растворителя приведет к смещению равновесия в реакции (3) в правую сторону вследствие ассоциации ионов; следовательно, доля молекул H₂S будет возрастать, и все большая роль будет отводиться реакции (4). В результате выигрыш эффективности процесса формирования связей атомов серы с поверхностными атомами полупроводника, который достигается за счет усиления

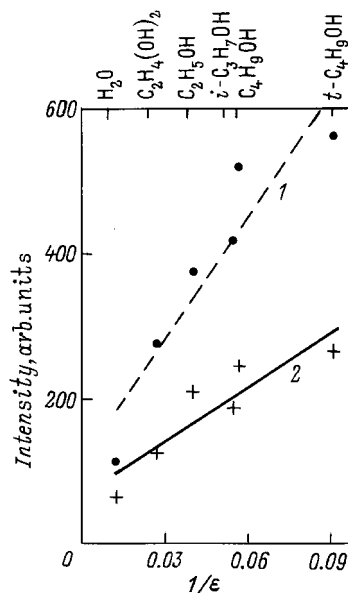


Рис. 3. Интенсивность фотолуминесценции GaAs ($n = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), сульфидированного в различных растворах, в зависимости от диэлектрической проницаемости используемого растворителя. Интенсивность фотолуминесценции нессульфидированного полупроводника принята за единицу: 1 — Na₂S-растворы; 2 — (NH₄)₂S-растворы.

электростатического взаимодействия, существенным образом компенсируется за счет общего снижения роли электростатического взаимодействия из-за возрастания роли реакции (4). Другими словами, замена растворителя на имеющий меньшую диэлектрическую проницаемость должна иметь заметно меньшее влияние на эффективность формирования сульфидного покрытия на поверхности GaAs, чем в случае сульфидирования из растворов сульфида натрия.

Следует отметить, что при пассивации GaAs в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ травление слоя естественного окисла полупроводника должно быть существенно менее эффективным, чем при пассивации в растворах Na_2S , поскольку слабая кислота H_2S или слабые основания NH_4OR менее активны, чем сильные основания NaOR .

Таким образом, при сульфидировании GaAs из растворов Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в амфипротонных растворителях эффективности формирования слоя сульфидов на поверхности и удаления слоя естественного окисла с поверхности полупроводника должны быть наибольшими в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью. Однако при сульфидировании в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ влияние растворителя на эффективность пассивации должно быть существенно меньшим.

4. Обсуждение результатов

Итак, экспериментально установлено, что свойства GaAs, сульфидированного в растворах сульфида натрия, в большей степени зависят от растворителя, чем свойства GaAs, сульфидированного в растворах сульфида аммония. Согласно модели, это можно объяснить различием эффективного заряда сульфидов, находящихся в растворе, так как произведение эффективного заряда сульфидов раствора и заряда поверхностного атома полупроводника пропорционально наклону зависимости константы равновесия от обратной диэлектрической проницаемости, изображенной в полулогарифмическом масштабе. В растворах Na_2S все сульфиды независимо от растворителя будут в виде ионов HS^- (эффективный заряд $1e$), в то время как в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ сульфиды будут находиться как в виде ионов HS^- , так и в виде молекул H_2S , т.е. эффективный заряд будет меньше $1e$, причем по мере уменьшения ϵ растворителя он будет еще уменьшаться из-за возрастания доли молекул H_2S . Поэтому наклон зависимости константы равновесия от $1/\epsilon$ в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ должен быть меньшим, чем наклон этой зависимости в растворах Na_2S .

Отметим, что в отсутствие электростатического взаимодействия ($1/\epsilon \rightarrow 0$) константа равновесия (рис. 1) при сульфидировании как в растворах Na_2S , так и в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ имеет практически одинаковое значение. Это свидетельствует в пользу того, что при больших ϵ в обоих растворах идут реакции в

основном с участием ионов HS^- (реакция (2)). Константа равновесия реакции при $1/\epsilon \rightarrow 0$, по-видимому, характеризует процесс чисто ковалентного (без участия электростатического взаимодействия) формирования сульфидов поверхностных атомов GaAs при адсорбции ионов HS^- .

Таким образом, показано, что с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя возрастает эффективность как химической, так и электронной пассивации поверхности GaAs: увеличивается константа равновесия реакции формирования сульфидного покрытия, уменьшается толщина слоя естественного окисла и повышается интенсивность краевой фотолюминесценции полупроводника. Эти зависимости более ярко выражены в растворах сульфида сильного основания (Na_2S), чем в растворах сульфида слабого основания ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-03-09330) и фондом Volkswagen-Stiftung (ФРГ).

Список литературы

- [1] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1, 33 (1987).
- [2] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. *Письма в ЖТФ* **21**, 1, 46 (1995).
- [3] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. *ФТТ* **38**, 9, 2656 (1996).
- [4] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, V.A. Cowans, Z. Dardas, W.N. Delgass. *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 4, 845 (1989).
- [5] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Е.Б. Новиков. *ФТТ* **35**, 3, 653 (1993).
- [6] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, М.В. Лебедев. *ФТТ* **38**, 2, 563 (1996).