



УДК 621.321.592

© 2007

Член-кореспондент НАН України Є. Ф. Венгер, Л. О. Матвеєва,
О. Ю. Колядіна, А. П. Клименко

Вплив внутрішніх механічних напружень і квантово-розмірного ефекту на ефективність сульфідної електронної пасивації GaAs

We have investigated the real and chemically sulfided gallium arsenide surfaces by the electro-reflectance method in the E_0 -spectral region. On the basis of quantitative analysis of the experimental data, the flat band potential, energies of quantized levels, width of a quantum well, and the intrinsic mechanical stresses depending on sulfiding conditions are determined. We have ascertained optimal conditions for the improvement of the electron parameters of the substrate-sulfide film interface on the electron passivation of GaAs.

У напівпровідникових приладах нового покоління основною робочою областю є приповерхневі шари. Порівняно з об'ємом в них відбуваються зміни фізичних властивостей, в першу чергу через наявність поверхневого потенціалу, який може при певних умовах приводити до поверхневого квантування носіїв заряду [1]. Для покращення характеристик електронних приладів застосовується пасивація обірваних зв'язків, які існують на реальній поверхні напівпровідника [2].

Завдяки оптичним і електрофізичним властивостям арсенід галію широко використовується в електронній, оптоелектронній і сенсорній техніці. До найбільш ефективних методів електронної пасивації поверхні напівпровідників A_3B_5 відноситься їх обробка у водних халькогенідних розчинах, в тому числі сульфідна пасивація [3–5]. Для n-типу провідності GaAs процес пасивації прискорюється із збільшенням рівня легування і сповільнюється для р-типу. Тому швидкість утворення пасивуючого покриття на поверхні n-типу значно вища, ніж на поверхні р-типу провідності. З ростом температури обробки, концентрації сірки в розчині і при освітленні межі поділу напівпровідник — електроліт ця швидкість також збільшується [6]. Порівняння ефективності пасивації поверхні GaAs із розчину сульфиду натрію і амонію показало, що ефективність електронної пасивації поверхні арсеніду галію збільшується також із зменшенням діелектричної проникності пасивуючого розчину [6]. В розчинах сульфиду Na_2S вона вища, ніж в розчинах $(NH_4)_2S$.

Проте ефективність електронної пасивації визначається не лише згаданими вище чинниками. Вона, мабуть, залежить також від тривалості обробки, оскільки збільшення товщини

сульфідного покриття може приводити до змін внутрішніх механічних напружень на межі поділу GaAs — пасивуюча плівка, що раніше на враховувалось. Добре відомо, що внутрішні механічні напруження можуть змінювати параметри зонної структури напівпровідника, приводити до виникнення технологічних дефектів на межі поділу, формуючи її електронні властивості [7]. При дослідженні структурної досконалості і електронних параметрів сульфідованої поверхні GaAs крім внутрішніх механічних напружень нами був виявлений також ефект поверхневого квантування носіїв заряду [8]. Метою даної роботи було встановлення впливу внутрішніх механічних напружень і квантово-розмірного ефекту на ефективність електронної пасивації поверхні арсеніду галію.

Досліджувалися зразки n-GaAs (100) з концентрацією електронів $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для зняття природного окислу з реальної поверхні зразки витримувалися протягом 10 хв в травнику $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$, після чого промивалися дистильованою водою і сульфідувалися в насиченому розчині $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при різній тривалості обробки: 5, 10 та 20 хв. Оскільки сульфідкування відбувається в результаті фотоелектрохімічних реакцій, поверхня зразків освітлювалася лампою розжарювання 500 Вт. Після сульфідної обробки зразки знову промивали дистильованою водою і сушили в потоці теплого повітря.

Модуляційна спектроскопія електровідбивання (ЕВ) світла використана для встановлення змін зонної структури на поверхні GaAs, величини внутрішніх механічних напружень і квантово-розмірного ефекту на межі поділу з пасивуючою плівкою. Порівняно з класичною модуляційною спектроскопією має значні переваги з точки зору роздільної здатності і чутливості до змін в енергетичному спектрі напівпровідника під дією зовнішніх чинників [7–9].

Реєстрація спектрів ЕВ проводилася на комп'ютеризованому устаткуванні на основі подвійного монохроматора ДМР-4. Для прикладання модулюючої напруги до зразка використана електролітична комірка з 0,1 нормальним розчином хлористого калію в дистильованій воді і платиновим електродом. Вимірювальна схема включала фотопомножувач ФЭУ-62, вузькосмуговий підсилювач, синхронний детектор і дільник змінного ΔR (промодульованого електричним полем) і постійного R сигналів відбитого світла. Частота модуляції електричного поля становила 1,13 кГц, спектральна роздільна здатність 0,003 еВ, порогова чутливість виміру відношення $\Delta R/R$ (диференційне електровідбивання) складала 10^{-5} . Вимірювання проводилися при кімнатній температурі в енергетичній області переходів $\Gamma_{8v} - \Gamma_{6c}$ (E_0 -перехід в центрі зони Бріллюена GaAs). Виміри проведені в слабопольовому режимі, справедливості використання якого визначалася діапазоном лінійної залежності сигналу ЕВ від модулюючої напруги. Енергія переходу (ширина забороненої зони E_g) і феноменологічний параметр розширення спектра Γ , який характеризує сумарне розсіювання збуджених світлом носіїв заряду, розраховувалися триточковим методом [10].

На рис. 1 наведені спектри ЕВ зразків GaAs після різного часу їх сульфідної обробки. В табл. 1 зведені дані, отримані із кількісного аналізу спектрів ЕВ в області E_0 -переходу для різної тривалості сульфідкування GaAs. Тут ΔE_g — зміна ширини забороненої зони;

Таблиця 1. Електронні параметри поверхні GaAs, визначені із спектрів електровідбивання в області E_0 -переходу при різному часі сульфідкування

t , хв	E_0 , еВ	ΔE_0 , еВ	Γ , меВ	τ , 10^{-14} с	μ , $\text{смВ}^{-1} \text{ с}^{-1}$
0	1,451		80	0,82	2000
5	1,437	-0,014	32	2,05	3200
10	1,397	-0,054	36	1,82	3000
20	1,390	-0,061	51	1,29	2400

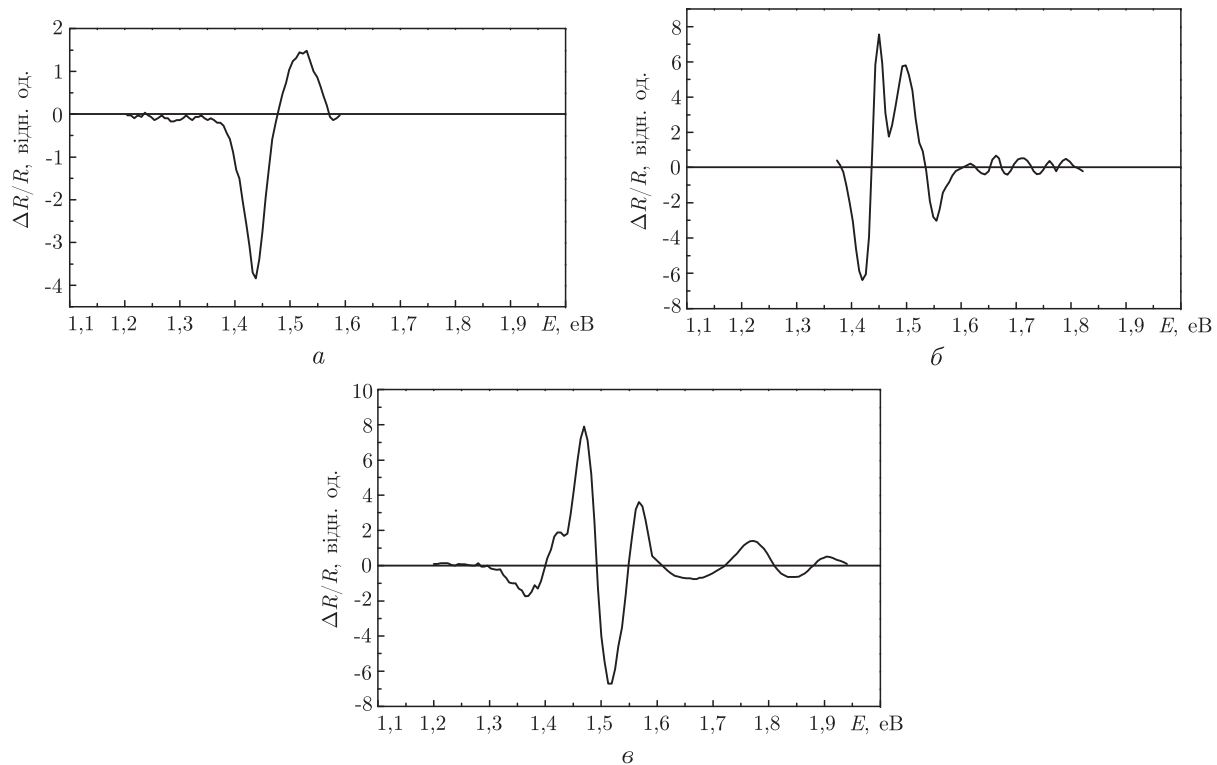


Рис. 1. Спектри електровідбивання поверхні GaAs до (а) і після її сульфідуювання протягом 5 (б) і 20 (в) хв

$\tau = \hbar/\Gamma$ — енергетичний час релаксації збуджених світлом носіїв заряду; $\mu = e\tau/m^*$ — їх рухливість, де e — заряд електрона, а $m^* = 0,057nm_0$ — зведена ефективна маса носіїв заряду в GaAs для E_0 -переходу.

Із даних, наведених в табл. 1, видно, що зміни в ширині забороненої зони зростають при збільшенні часу сульфідуювання t , а параметр розширення має мінімальне значення при $t = 5$ хв, відповідно час енергетичної релаксації і рухливість носіїв заряду досягають максимального значення при даному t .

Авторами [8] було встановлено, що під час сульфідної обробки GaAs в розчині $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ протягом 5 хв на його поверхні утворюється полікристалічна плівка Ga_2S_3 , а на межі поділу з нею виникають внутрішні механічні напруження. Постійна ґратки підкладки $5,6534 \text{ \AA}$ менша, ніж у Ga_2S_3 ($6,028 \text{ \AA}$) [11], тому на її поверхні виникають напруження розтягу. Дійсно, з часом сульфідуювання енергія E_0 -переходу в GaAs зміщується в низькоенергетичну область (див. табл. 1). Це підтверджує наявність на його поверхні розтягуючих механічних напружень. Їх величина P визначалася за зміною енергії переходу ΔE_0 з використанням виразу [12]

$$P = \frac{\Delta E_0(\text{eV})}{10,8 \cdot 10^{-2}(\text{eV}/\text{ГПа})}. \quad (1)$$

На рис. 2 показана залежність внутрішніх механічних напружень від часу сульфідної обробки GaAs. Мінімальне значення P спостерігається після 5-хвилинної обробки ($1,3 \cdot 10^8 \text{ Па}$). При подальшому сульфідуюванні зразка величина напружень зростає до $5,65 \cdot 10^8 \text{ Па}$. При цьому на сульфідованій поверхні зростає також феноменологічний параметр розширення

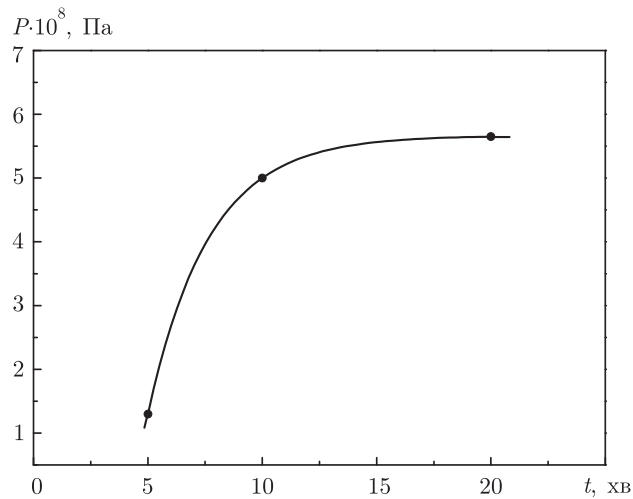


Рис. 2. Залежність внутрішніх механічних напружень на поверхні GaAs від часу сульфідної обробки

спектра Γ від 32 меВ до 51 меВ (див. табл. 1). Це означає підсилення розсіювання збуджених світлом носіїв заряду при наявності на межі поділу механічних напружень, тобто зниження ефективності пасивації (зменшуються рухливість і час енергетичної релаксації носіїв заряду). Проте порівняно з вихідним зразком ($\Gamma = 80$ меВ) сульфідація і в цьому випадку покращує електронні параметри поверхні GaAs (100).

При електронній пасивації відбувається перенос зарядів між поверхнею напівпровідника і пасивуючим розчином, в результаті чого поверхня GaAs втрачає електрони [13], а поблизу середини його забороненої зони зменшується щільність поверхневих електронних станів [5]. Це приводить як до зменшення розсіювання збуджених світлом носіїв заряду (див. табл. 1), так і до збільшення величини поверхневого потенціалу. Його значення визначалося із залежності інтенсивності піків сигналу ЕВ від прикладеного постійного зміщення. Для поверхні, сульфідованої впродовж 20 хв, така залежність наведена на рис. 3. Напряга, при якій пряма перетинає вісь абсцис, відповідає потенціалу плоских зон з оберненим знаком. Видно, що перетин відбувається при зміщенні 1,34 еВ. Це відповідає поверхневому потенціалу $-1,34$ еВ. Для вихідної поверхні GaAs значення поверхневого потенціалу становило лише $-0,35$ еВ. Збільшення величини від'ємного поверхневого потенціалу зон означає збільшення їх вигину вгору [1].

Саме поверхневий потенціал формує полярність спектрів ЕВ. Для E_0 -переходу, незалежно від часу сульфідної обробки поверхні зразка, низькоенергетична осциляція в спектрі завжди була від'ємною. Внаслідок зростання вигину зон вгору через збіднення поверхні n-GaAs електронами під час сульфидування відбувається збагачення дірками приповерхневого шару GaAs. Воно збільшується з часом обробки і приводить до поверхневого квантування носіїв заряду. Внаслідок наявності двомірних дірок крім переходів електронів між основними зонами мають місце також переходи з участю квантованого рівня в трикутній квантовій ямі. В результаті на сульфідованих поверхнях в спектрах ЕВ (рис. 1, б, в) крім переходу E_0 реєструвався додатковий перехід з більшою енергією і зворотною полярністю (низькоенергетична осциляція додатна). Це перехід між першим квантованим рівнем з енергією ϵ_1 в валентній зоні і зоною провідності. Оскільки в поверхневій квантовій ямі квантується лише один тип носіїв заряду [1], зміна полярності сигналу в додатковому переході під-

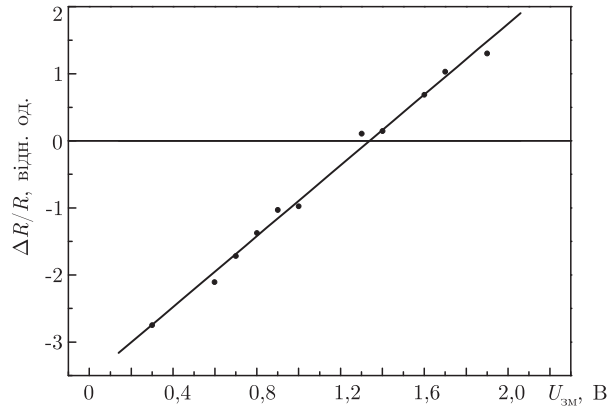


Рис. 3. Залежність максимуму сигналу електровідбивання в GaAs від постійного зміщення при $t = 20$ нс

тверджує поверхневе квантування дірок. Енергія оптичного переходу в квантово-розмірній системі визначається виразом

$$E = E_0 + e_n, \quad (2)$$

де E_0 — енергія міжзонного переходу; n — квантове число.

В табл. 2 зведені електронні параметри, визначені із спектрів ЕВ для $E_0 + e_1$ переходу при різній тривалості сульфідної обробки зразка. Енергія першого квантованого рівня визначалась із виразу (2) за різницею енергій $E_0 + e_1$ і E_0 . На відміну від переходу E_0 , для якого після 5-хвилинної сульфідації поверхні спостерігалися оптимальні значення електронних параметрів (див. табл. 1), для переходу з участю квантованого рівня (див. табл. 2) вони не так сильно змінювались, але також погіршувалися з часом сульфидування. Енергія квантованого рівня при цьому поступово зростала від 74 меВ до 108 меВ. За її значенням була розрахована відповідна ширина трикутної квантової ями L без урахування зміщення зон важких і легких дірок [14]

$$e_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2, \quad (3)$$

де \hbar — постійна Планка; $n = 1$.

На рис. 4 наведена залежність між експериментально визначеним положенням першого квантованого рівня і значенням ширини квантової ями, яке було одержано з використанням виразу (3) для різного часу сульфидування. Із рис. 4 видно, що ширина ями зменшується від 9,5 нм до 7,8 нм при збільшенні часу сульфідації зразка. Розсіювання збуджених світлом носіїв заряду на стінках вужчої ями збільшує феноменологічний параметр Γ і відповідно зменшує μ і τ (див. табл. 2).

Таблиця 2. Електронні параметри поверхні GaAs, визначені із спектрів електровідбивання в області $E_0 + e_1$ переходу при різному часі сульфидування

t , нс	$E_0 + e_1$, еВ	e_1 , еВ	Γ_{e_1} , меВ	τ_{e_1} , 10^{-14} с	μ , смВ $^{-1}$ с $^{-1}$
5	1,451	0,074	75	0,88	2200
10	1,486	0,089	78	0,84	2100
20	1,498	0,108	84	0,78	1900

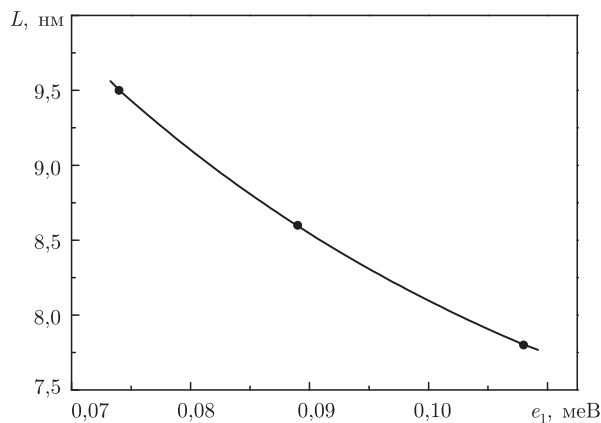


Рис. 4. Зв'язок між шириною поверхневої квантової ями і енергією першого квантованого рівня в сульфідованому зразку

Поява знакозмінних осциляцій у високоенергетичній області спектрів ЕВ сульфідованих зразків (рис. 1, б, в) пов'язана з проявом ефекту Келдиша–Франца в арсенідгалієвій структурі з вбудованим електричним полем [15]. Із залежності

$$m\pi = \varphi + \frac{4}{3} \left(\frac{E_m - E_g}{\hbar\theta} \right)^{3/2}, \quad (4)$$

де m і E_m – порядковий номер екстремуму осциляції і його енергетичне положення; $E_g = E_0 + \epsilon_1$; $\hbar\theta$ – електрооптична енергія; φ – фазовий фактор. Величина $\hbar\theta$ визначалася із нахилу залежності $(4/3\pi)(E_m - E_g)^{3/2}$ від номера осциляції, а фазовий фактор – по перетину даної прямої з віссю абсцис.

Електрооптична енергія визначає польове уширення спектра. Вона пов'язана з поверхневим вбудованим електричним полем F_s [15] таким чином:

$$(\hbar\theta)^3 = \frac{e^2 \hbar^2 F_s^2}{2m^*}. \quad (5)$$

З використанням виразу (5) розраховувалася величина F_s для різних умов сульфидування зразка. Дані, одержані із осциляцій Келдиша–Франца, зведені в табл. 3. Видно, що величина вбудованого електричного поля зростає з часом сульфидування, відповідно зростає електрооптичне уширення спектра. Фазовий фактор φ також змінює своє значення від -1 до $3/4$.

Таким чином, результати дослідження з використанням модуляційної спектроскопії ЕВ внутрішніх механічних напружень і квантово-розмірного ефекту на межі поділу GaAs – пасивуюча плівка Ga₂S₃ показали, що ефективність електронної пасивації визначається тривалістю сульфідної обробки. Для покращення електронних параметрів поверхні GaAs

Таблиця 3. Електрооптичні параметри сульфідованої поверхні GaAs, визначені із осциляцій Келдиша–Франца

t , хв	$(\hbar\theta)^{3/2}$, 10^{-2} eB ^{3/2}	$\hbar\theta$, meV	F_s , 10^5 В/см	φ , π
5	0,62	34	0,76	-1
10	1,77	68	2,7	0
20	2,7	90	3,2	3/4

оптимальною є сульфідна пасивація впродовж 5 хв. Подальша сульфідна обробка поверхні збільшує внутрішні механічні напруження розтягу, які виникають внаслідок невідповідності сталих ґратки підкладки і пасивуючої плівки Ga₂S₃. Одночасно збільшуються від'ємний поверхневий потенціал, енергія квантованого рівня і вбудоване електричне поле, а ширина квантової ями зменшується. Зростання внутрішніх механічних напружень і звуження поверхневої квантової ями для квантованого рівня погіршує електронні параметри пасивованої поверхні GaAs.

1. *Саченко А. В., Снитко О. В.* Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников. – Киев: Наук. думка, 1984. – 231 с.
2. *Hildenbrant S., Schreiber I., Kircher W., Kuzmenko R.* Optical study of band bending and interface recombination at Sb, S and Se covered gallium arsenide surfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – **63**. – P. 153–157.
3. *Paget D., Kusel A. O., Berkovits V. L.* Sulfide-passivated GaAs(001). II. Electron properties // *Phys. Rev. B.* – 1996. – **53**, No 8. – P. 4615–4622.
4. *Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Лебедев М. В., Zahn D. R.* Химические эффекты при формировании электронной структуры поверхности полупроводников A³B⁵, сульфидированной в растворах // *Физика тв. тела.* – 1999. – **41**, № 5. – С. 875–878.
5. *Венгер Є. Ф., Кирилова С. І., Примаченко В. Є., Чорнобай В. А.* Система поверхневих електронних станів реальної і сульфидованої поверхонь GaAs // *Укр. фіз. журн.* – 2001. – **46**, № 1. – С. 77–82.
6. *Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Лебедев М. В.* Сравнение эффективности пассивации поверхности GaAs из растворов сульфида натрия и сульфида аммония // *Физика и техника полупроводников.* – 1997. – **39**, № 1. – С. 63–66.
7. *Venger E. F., Matveeva L. A.* Optical properties and energy spectrum of Si_xGe_{1-x}/GaAs heterostructures // *Inorganic Materials.* – 1997. – **33**, No 2. – P. 112–115.
8. *Матвеева Л. О., Колядіна О. Ю., Матіюк І. М., Міщук О. М.* Структурна досконалість і електронні параметри сульфидованої поверхні арсеніду галію // *Фізика і хімія тв. тіла.* – 2006. – **7**, № 3. – С. 461–467.
9. *Тягай В. А., Снитко О. В.* Электроотражение света в полупроводниках. – Киев: Наук. думка, 1980. – 302 с.
10. *Aspnes D. E.* Third-derivative modulation spectroscopy with low field electroreflectance // *Surf. Sci.* – 1973. – **37**, No 2. – P. 418–442.
11. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ.* Справочник под ред. Новоселовой А. В. и Лазарева В. Б. – Москва: Мир, 1978. – 339 с.
12. *Goñi A. R., Strössner K., Syassen K., Cardona M.* Pressure dependence of direct and indirect optical absorption in GaAs // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **36**, No 3. – P. 1581–1587.
13. *Лебедев М. В., Новиков С. Б.* Механизм формирования сульфидного пассивирующего покрытия на поверхности полупроводников A³B⁵ // *Физика и техника полупроводников.* – 1993. – **35**, № 3. – С. 653–661.
14. *Ю П., Кардона М.* Основы физики полупроводников. – Москва: Физматгиз, 2002. – 560 с.
15. *Венгер Є. Ф., Генцарь П. О., Матвеева Л. О.* Зв'язок між осциляціями Келдиша–Франца та електронними параметрами в епітаксійних плівках n-GaP та n-GaAs // *Доп. НАН України.* – 2004. – № 5. – С. 81–88.

*Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 12.02.2007